

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

*“INTERACCIÓN DE DOS PLASMAS DE ABLACIÓN LÁSER
APLICADA AL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE CARBONO”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A :

CITLALI SÁNCHEZ AKÉ

Director de Tesis: Dr. Mayo Villagrán Muniz



MEXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Interacción de dos plasmas de ablación láser aplicada al depósito de películas de carbono

Citlali Sánchez Aké

2007

Agradecimientos

Inicialmente quisiera agradecer a todas las personas que colaboraron de alguna manera en el desarrollo de este trabajo, en particular a los doctores Mayo Villagrán y Martín Sobral por su tutoría durante todos estos años. De igual forma a los doctores José Saniger y Juan Carlos Alonso, integrantes del comité tutorial, por darle seguimiento a esta investigación en todo su desarrollo. A los miembros del jurado de esta tesis: Dr. Enrique Camps, Dr. Fermin Castillo, Dr. Emmanuel Haro, Dra. Alicia Oliver, Dr. Armando Ortiz y Dra. Karen Volke, por sus valiosos comentarios y aportaciones que mejoraron este trabajo. También un agradecimiento a las personas que colaboraron en los análisis de las películas delgadas: Dr. Roberto Sato y Dr. José Guzmán. Agradezco especialmente al Dr. Stephen Muhl por su paciencia, enseñanzas y consejos desde el inicio de este trabajo.

Un enorme y sincero agradecimiento a los estudiantes coautores de bitácora que a su paso por el laboratorio de fotofísica formaron parte de este proyecto. Especialmente a Roberto Sanginés, amigo y colaborador incansable, quien resultó ser un participante indispensable en esta investigación. A Enrique Sterling con quien compartí los inicios de este trabajo. A Paola Ramos, compañera de muchos días de mediciones en el laboratorio. A Camille Lemen por su invaluable participación durante un semestre en la adquisición de datos. También quiero agradecer a los compañeros del laboratorio de fotofísica, doctores y estudiantes, por todo su apoyo y camaradería. En particular al Dr. Tupac García por la aportación de ideas y ayuda en el laboratorio.

Al CONACyT, institución que a través de su programa nacional de becas de posgrado, financió mis estudios de maestría y doctorado.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que me acompañaron en algún momento de mis estudios de doctorado. Especialmente a mi familia por todo su amor y apoyo. A Michelle por su amistad incondicional en todo momento y a los grandes amigos, compañeros en algún periodo o todo el doctorado: Monserrat, Edgar, Doris y Marel. Por último agradezco a Curtis por estar presente todos estos años compartiendo las distintas etapas de este periodo de mi vida.

Índice

Resumen	1
Abstract	3
Introducción	5
1. Teoría y antecedentes de ablación láser para el depósito de películas delgadas	11
1.1 Concepto de plasma	11
1.2 Depósito de películas delgadas por ablación láser	16
1.3 Procesos físicos en ablación láser	19
1.3.1 Expansión de la pluma	19
1.3.2 Depósito del material	23
1.4 Películas delgadas de carbono	23
1.4.1 Depósito de películas delgadas de carbono	27
1.4.2 Mecanismos de depósito de DLC	29
1.5 Depósito por ablación láser con dos haces cruzados (CBPLD)	37
2. Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización	43
2.1 Espectroscopía de emisión	43
2.1.1 Determinación de la temperatura electrónica	44
2.1.2 Determinación de la densidad electrónica	47
2.2 Análisis mediante interferometría	48
2.3 Análisis mediante fotografía de sombras	50
2.4 Elipsometría	52
2.5 Espectroscopía Raman	54

2.5.1	Análisis Raman de películas de carbono	56
2.6	Microscopía electrónica de barrido	59
3.	Técnicas experimentales	61
3.1	Arreglo experimental para la interacción de dos plasmas de ablación	61
3.1.1	Sistema de ablación láser	62
3.1.2	Arreglo experimental: dos plasmas inducidos sobre un blanco	68
3.1.3	Arreglo experimental: dos plasmas inducidos sobre dos blancos perpendiculares	70
3.2	Arreglo experimental para las técnicas de diagnóstico de plasmas	73
3.2.1	Espectroscopía óptica de emisión	73
3.2.2	Interferometría de dos colores	80
3.2.3	Fotografía rápida	84
3.3	Espectroscopía Raman	86
3.4	Estimación de errores	86
4.	Resultados experimentales	87
4.1	Interacción de dos plasmas paralelos	88
4.1.1	Distribución TOF: tiempo de llegada TOA e intensificación	88
4.1.2	Velocidad y energía cinética de los iones	93
4.1.3	Consideraciones de la técnica de dos plasmas de ablación sobre un mismo blanco	96
4.2	Interacción de dos plasmas perpendiculares	97
4.2.1	Control de la energía cinética de las especies	98
4.2.2	Diagnóstico de plasmas	107
4.2.2.1	Interferometría de dos colores: densidad de electrones y de neutros	107
4.2.2.2	Espectroscopía de emisión: densidad y temperatura electrónica	113

4.2.3 Análisis de la distribución TOF en función de la distancia al blanco	125
4.2.4 Fotografía rápida: dinámica del plasma	131
4.2.5 Consideraciones de la configuración CBPLA	139
4.3 Depósito de películas delgadas de carbono	140
4.3.1 Depósito en dirección normal al blanco	141
4.3.2 Depósito a 45° respecto a la superficie del blanco	154
Conclusiones y trabajos futuros	159
Apéndice A: interacción láser-blanco y el inicio del plasma	163
Apéndice B: expansión de la pluma	173
Apéndice C: modelos de crecimiento de películas delgadas	181
Apéndice D: técnicas de depósito de películas delgadas de carbono	183
Apéndice E: efecto salpicadura	187
Apéndice F: espectroscopía de rompimiento inducida por láser	191
Abreviaciones y acrónimos	193
Bibliografía	195
Agradecimientos	205

Resumen

Es un hecho conocido que la incorporación de partículas micrométricas en la superficie de las películas delgadas, también denominada efecto salpicadura, representa un grave problema para la técnica de depósito por ablación láser. Tal dificultad ha sido objeto de diversos análisis y se han propuesto diferentes soluciones, entre las cuales se encuentra la técnica de depósito por ablación láser mediante haces cruzados simultáneos, también conocida como CBPLD por sus siglas en inglés: *cross-beam pulsed-laser deposition*. Esta configuración se propuso con el fin de separar las trayectorias de las partículas pesadas y las especies ligeras en el plasma durante su recorrido hacia el sustrato. La separación selectiva es posible debido a la creación de una región de alta densidad en la zona de intersección de dos plasmas perpendiculares inducidos simultáneamente. Dentro de tal región se producen colisiones que desvían a las especies ligeras, redirigiéndolas hacia el sustrato que se coloca fuera de la trayectoria original de las plumas de ablación; mientras que, las partículas pesadas no son desviadas de su dirección inicial. Mediante este método se han obtenido películas de diversos materiales libres del efecto salpicadura.

En este trabajo se desarrolla una variante de la técnica CBPLD que consiste en modificar el retraso temporal entre los dos plasmas. En este caso, un primer láser se enfoca sobre un blanco generando una pluma y después de un determinado intervalo de tiempo, un láser adicional produce un segundo plasma. De este modo, la segunda pluma se propaga a través de la región de expansión de la primera, lo que ocasiona cambios en las propiedades físicas de ambas. Para establecer la naturaleza de los procesos involucrados en la interacción entre los plasmas, se realizaron diversos análisis mediante espectroscopía de emisión, interferometría de dos colores, fotografía de sombras y fotografía rápida con filtros interferenciales. Estas técnicas se basan en distintos fenómenos físicos y proveen información de parámetros importantes como son: velocidad y energía de las especies, densidad de electrones y neutros (grado de ionización), temperatura del plasma y la dinámica del mismo.

Mediante la configuración CBPLD con retraso entre láseres, este trabajo presenta un método nuevo para controlar la energía cinética de las especies en plasmas de ablación sin sacrificar el grado de ionización del mismo. Este hecho representa una ventaja sobre ablación convencional, en donde la reducción en la velocidad de las especies normalmente se controla disminuyendo la fluencia del láser. Sin embargo, la variación de este último parámetro también modifica la cantidad de especies neutras y/o iones en el plasma.

A partir de los resultados obtenidos mediante el diagnóstico de plasmas, se depositaron películas delgadas de carbono tanto por ablación convencional como por CBPLD con retraso entre láseres. Las muestras se analizaron mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido. En el caso de las películas depositadas por CBPLD se encontró un aumento en la cantidad de enlaces tipo sp^3 en las películas, cuando se incrementa la energía de las especies en el plasma. Además, se determinó que mediante CBPLD con retraso entre láseres es posible producir películas libres del efecto salpicadura.

Abstract

As it is known, a serious problem with pulsed laser deposition (PLD) is the incorporation of micrometric particles onto developing thin films, often called “splashing”. This problem has been the subject of diverse studies and different solutions have been suggested. One of them is the cross-beam pulsed-laser deposition (CBPLD) technique. This configuration was proposed to filter off the particles in the intersection region of two perpendicular plasma plumes from two targets irradiated simultaneously. The plasmas intersection allows the creation of a high pressure collisional zone that redirects the light particles to the substrate, which are moved away from the direct path of the ablation plumes. The slow and heavy micrometer-sized particles traverse the intersection region with little perturbation of their original trajectories. Using this method, smooth films of different materials have been obtained.

In this study, an alternative to CBPLD technique is developed. This consists of varying the time delays between the two laser generated plumes. In this configuration, a laser is focused onto a target generating a highly directed plume. After that, an additional laser produces a second plasma. In this way, the second plume is expanded throughout the first plume region. In order to study the physical processes involved during the plasmas interaction, diverse diagnostic techniques were employed: optical emission spectroscopy, two-color interferometry, shadowgraphy and fast photography using interference filters. These techniques are based on different physical phenomena and provide information about important plasma parameters, such as: density of neutrals and electrons (ionization degree), electron temperature and the dynamics of the observed species.

By using the delayed CBPLD technique, this study presents a novel method for controlling the species kinetic energy in laser induced plasmas without reducing the ionization degree of the plasma plume. This fact improves the conventional PLD technique where the species energy is controlled by varying the laser fluence. However, the variation of this parameter changes the number density of neutrals and/or ions in the plasma.

In light of the plasma diagnostic results obtained, carbon thin films were deposited by delayed CBPLD and conventional PLD techniques. These films were analyzed by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. In the case of the films developed by delayed CBPLD, the sp^3 content in the film enhances when

the species energy was increased in the plasma. In addition, it was found that it is possible to produce thin films free of the splashing effect when delayed CBPLD is used between lasers.

Introducción

Sin duda alguna, la técnica de depósito de películas delgadas por medio de ablación de materiales con láseres pulsados (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) ha mostrado un gran desarrollo en los últimos veinte años, especialmente por las ventajas y potencialidades que ofrece la misma. La técnica consiste básicamente en utilizar un pulso láser de alta potencia como fuente de energía para la extracción de material de un blanco cualquiera, material que posteriormente es depositado sobre un sustrato. El blanco y el sustrato se encuentran dentro de un reactor conectado a un sistema de vacío, mientras que el láser se encuentra fuera del mismo. Esta característica hace que la técnica sea flexible y fácilmente adaptable a otros modos de operación sin las restricciones impuestas por el uso de fuentes de evaporación internas. Las principales ventajas de PLD son la flexibilidad, que el depósito se realiza mediante partículas evaporadas energéticas y que bajo ciertas condiciones el material depositado posee la misma composición química que el blanco (evaporación congruente).

En contraste con la simplicidad del diseño experimental, la interacción entre el láser y el blanco es un fenómeno físico muy complejo. Las descripciones teóricas del mismo requieren la conjunción de varias disciplinas y la combinación de procesos en equilibrio y fuera de equilibrio. El mecanismo que permite la ablación del material depende de las características del láser, así como de las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco. Cuando la radiación láser es absorbida por una superficie sólida, inicialmente la energía electromagnética es convertida en excitación electrónica y después en energía térmica, química e incluso mecánica; como consecuencia se produce evaporación, ablación, excitación, exfoliación y la formación del plasma. Las partículas evaporadas forman una “pluma” compuesta de una mezcla de especies energéticas incluyendo: átomos, moléculas, electrones, iones, cúmulos, partículas sólidas de tamaño micrométrico y glóbulos evaporados. El camino libre medio dentro de la pluma es pequeño de modo que las colisiones aumentan, e inmediatamente después de la radiación láser la pluma se expande rápidamente desde la superficie del blanco formando un flujo hidrodinámico en forma de jet. Posteriormente las partículas que constituyen esta pluma se depositan sobre el sustrato. Debido a la naturaleza del proceso descrito, las propiedades de la película depositada dependen directamente de las características del plasma de ablación.

Una de las dos desventajas más importantes en PLD, es el efecto salpicadura (*splashing*). Éste consiste en la eyección de partículas de tamaño micrométrico desde el blanco que se incorporan a la película delgada. La otra, es la falta de uniformidad en áreas grandes debido a la distribución angular estrecha de la pluma [Cheung, 1994]. El primer método para reducir el *splashing* fue demostrado en 1982 por Gaponov *et al.* [1982]. La técnica se denominó “depósito por ablación láser mediante haces cruzados”, CBPLD por sus siglas en inglés *cross-beam pulsed laser deposition*. La idea de Gaponov consiste en la creación de una zona de alta presión colisional generada por la intersección de dos plumas simultáneas y aproximadamente idénticas de dos diferentes blancos. Si las plumas son suficientemente densas interactúan dinámicamente y una parte de ellas es redirigida. Las partículas micrométricas atraviesan la región de intersección con una pequeña perturbación de sus trayectorias originales, mientras que las especies ligeras pueden ser desviadas incluso en un ángulo de 45°. Así, en cierta forma es posible separar espacialmente las trayectorias de las especies atómicas y las macropartículas. Éste método se ha utilizado posteriormente en distintas configuraciones obteniendo películas de mejor calidad de diferentes materiales, en particular, libres del efecto salpicadura [Pechen *et al.*, 1992]. Por otro lado, algunos grupos de investigación no se han conformado con la aplicación de la técnica CBPLD, sino que han desarrollado trabajos para analizar qué ocurre físicamente durante el proceso de intersección de los plasmas cruzados. Al respecto, se han reportado cambios en la emisión óptica del plasma, cambios en las energías cinéticas de los iones e incluso en el grado de ionización del plasma [Witanachchi *et al.*, 2000; Tselev *et al.*, 2001; Camps *et al.*, 2002]. De este modo, la configuración que inicialmente fue propuesta para la reducción del *splashing* ha generado nuevas propiedades en el plasma y en consecuencia en las características de las películas depositadas por CBPLD.

Por otro lado, la técnica de ablación láser y en particular la configuración CBPLD ha sido aplicada como técnica analítica denominada espectrometría de rompimiento inducido por láser (*Laser induced breakdown spectrometry*, LIBS). Esta técnica consiste en la generación de plasma mediante láseres pulsados enfocados sobre una muestra a ser analizada. El plasma producido se compone de átomos neutros y/o especies cargadas que emiten a longitudes de onda específicas dependiendo de los elementos que constituyen el blanco. Mediante el análisis espectroscópico de la emisión es posible determinar cuantitativamente la presencia de elementos en la muestra [Wang *et al.*, 1996; Onge *et al.*, 1997]. La implementación de los dos plasmas generados con dos láseres sincronizados ha mejorado considerablemente la técnica de LIBS, ya que se ha reportado intensificación en las líneas espectrales de las especies del plasma [Uebbing *et al.*, 1991; Stratis *et al.*, 2000; Stratis *et al.*, 2001].

La configuración CBPLD en sus diversas modificaciones, ya sea para el depósito de películas delgadas o como técnica analítica, ha demostrado poseer muchas ventajas. Sin embargo, durante la interacción de los plasmas se llevan a cabo procesos físicos complejos que no han sido entendidos del todo. En ese sentido esta tesis busca esclarecer la naturaleza de tales procesos y analizar los efectos que generan sobre las propiedades del plasma.

En este trabajo se desarrolla un método alternativo de CBPLD que consiste en modificar el retraso temporal entre los dos plasmas. En esta configuración se produce un primer plasma y después de un intervalo de tiempo definido,¹ se genera un segundo plasma que se expande sobre el primero. Definitivamente los procesos físicos que toman lugar en la interacción de las plumas retrasadas temporalmente son mucho más complejos que en el caso simultáneo. Sin embargo, dado que en los artículos publicados en la literatura se reportan cambios en las características de los plasmas que interactúan simultáneamente, surgió la idea de que induciendo un retraso entre láseres, tales cambios² podrían ser modificados de manera controlada. El objetivo de este trabajo es utilizar la técnica CBPLD con retraso entre láseres para controlar algunas de las propiedades físicas de los plasmas y su aplicación al depósito de películas delgadas de carbono.

Como primera etapa de este trabajo, los plasmas producidos por CBPLD para diferentes retrasos entre láseres se analizan mediante diversas técnicas de diagnóstico: espectroscopía óptica de emisión, interferometría de dos colores, fotografía de sombras y fotografía rápida. Por un lado, las técnicas de interferometría y espectroscopía son particularmente útiles para analizar la expansión de la pluma a distancias cercanas al blanco. En nuestro caso, es de primordial interés conocer qué sucede en esas distancias pequeñas ya que es donde se llevan a cabo los principales procesos de interacción entre los plasmas. Por otro lado, las técnicas fotográficas se han utilizado para caracterizar la expansión de la pluma en vacío o en presencia de una atmósfera de fondo [Geohegan y Puretzky, 1995]. Específicamente en el caso de la interacción entre plasmas, estas técnicas son de gran utilidad para determinar la dinámica de los mismos.

La segunda etapa de este trabajo consiste en la aplicación de CBPLD con retraso entre láseres al depósito de películas de carbono amorfo. Debido a que la energía de los iones durante el crecimiento juega un papel crítico en la formación de dicho material, la posibilidad de controlar esta energía y estudiar las características de las películas crecidas de ese modo, resulta una aplicación inmediata de ablación con

¹ En el rango de ns hasta algunas decenas μ s.

² Grado de ionización, energía cinética de las especies, temperatura y densidad del plasma.

dos láseres. Las películas de carbono depositadas por diferentes técnicas que involucran la presencia de plasmas muestran dos tipos de enlaces en su composición: sp^2 (grafito) y sp^3 (diamante). Si las muestras presentan un porcentaje de enlaces tipo sp^3 mayor al 40%,³ éstas heredan algunas propiedades del diamante como: alta dureza mecánica, químicamente inerte, transparencia óptica y semiconductor con brecha prohibida ancha [Robertson, 2002]. Este tipo de películas son aplicadas como recubrimientos protectores en ventanas ópticas, discos magnéticos de almacenaje, partes de autos, recubrimientos biomédicos y en dispositivos micro-electrónicos (*micro-electronic devices*, MEMs) [Robertson, 2002].

Los modelos que describen la formación de las películas de carbono [Robertson, 2002] afirman que la proporción de enlaces tipo sp^3 en el material está determinada por: la energía de las especies en el plasma, la temperatura del sustrato y la tasa de depósito. Existen diferentes trabajos donde la cantidad de enlaces sp^3 ha sido correlacionada con la energía cinética de las especies. Sin embargo, esos trabajos muestran una diversidad de resultados. Mientras que en algunos de éstos se reporta que la energía cinética óptima es alrededor de ~ 100 eV, otros grupos han encontrado que es posible depositar películas con una cantidad de $sp^3 > 70\%$ con energías tan pequeñas como 30 eV. La mayoría de esos trabajos utilizaron arco catódico (*Filtered cathodic vacuum arc*, FCVA) y depósito de haz de iones (*Mass-separated ion beam deposition*, MSIBD) como técnicas de depósito. Hay algunos artículos de revisión [Lifshitz, 2003a; Lifshitz, 2003b; Robertson, 2002] en donde se muestra esta discrepancia entre los resultados y proveen posibles respuestas. La mayoría de los trabajos mencionados no incluyen resultados de películas depositadas por ablación láser (*Pulsed laser deposition*, PLD).

Para proveer nuevos elementos a la discusión anterior, uno de los objetivos de esta tesis es caracterizar la fracción de enlaces sp^3 en función de la energía de las especies. En ese sentido, como ya se mencionó, se propone el uso de la técnica CBPLD con dos plasmas retrasados temporalmente como método para modificar la energía de las especies en el plasma. Esta técnica posee una ventaja sobre PLD convencional en donde la energía de las especies es controlada modificando la fluencia del láser. Sin embargo, la modificación de ese parámetro afecta también la densidad de átomos neutros y/o iones en el plasma. Por ejemplo, si el valor de la fluencia es muy reducido, la velocidad de las especies es pequeña pero se tendrá un plasma constituido mayoritariamente por átomos neutros. En este trabajo se realiza el depósito de películas delgadas de carbono por la técnica CBPLD bajo diferentes condiciones experimentales. El objetivo es correlacionar las características de las

³ DLC por sus siglas en inglés *diamond-like carbon*, también conocidas como ta-C (*tetrahedral carbon*).

películas con las propiedades físicas del plasma. Para alcanzar esta meta, las películas delgadas son analizadas mediante perfilometría, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.

Esta tesis está dividida en cuatro capítulos:

Capítulo 1: Teoría y antecedentes de ablación láser para el depósito de películas delgadas

Este capítulo introduce el fenómeno de ablación láser y se discuten brevemente los aspectos físicos involucrados tanto en el proceso de expansión del plasma como en el mecanismo de depósito de las películas delgadas. Asimismo, se describen las características de las películas delgadas de carbono y los modelos teóricos de crecimiento. Por último se presentan los antecedentes de la técnica de CBPLD.

Capítulo 2: Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización

El capítulo 2 contiene las bases teóricas en que se sostienen las técnicas de diagnóstico de plasmas tales como: espectroscopía de emisión, interferometría y fotografía de sombras. Además se presentan las técnicas de caracterización de las muestras: elipsometría, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman.

Capítulo 3: Técnicas experimentales

En este capítulo se presentan los arreglos experimentales configurados para la interacción de dos plasmas de ablación, ablación convencional y depósito de películas delgadas. Posteriormente, se describen los arreglos correspondientes a cada una de las técnicas de diagnóstico y la forma de interpretación de los resultados.

Capítulo 4: Resultados experimentales y discusión

En esta sección se reportan los resultados experimentales obtenidos tanto en el diagnóstico de plasmas como en la caracterización del material. Los resultados obtenidos en los dos ámbitos son relacionados y discutidos.

Capítulo 1

Teoría y antecedentes de ablación láser para el depósito de películas delgadas

De manera muy general, el proceso de ablación láser para el depósito de películas delgadas puede dividirse en cuatro etapas [Metev et al., 1989]: interacción láser-blanco, formación del plasma, expansión de la pluma y crecimiento del material. Cada una de estas fases influye en las características del material depositado; en ese sentido, una descripción completa tendría que tomar en cuenta una gran diversidad de variables inmiscuidas a lo largo de todo el proceso, tales como: tipo de material, longitud de onda, duración del pulso láser, densidad de energía, presión y tipo de medio en el cual se expande el plasma, etc.

En este capítulo se describe de manera breve el proceso de ablación. En particular se presentan los modelos más importantes de expansión de los plasmas, tanto en vacío como en presencia de atmósferas de fondo. Por otro lado, se describen los mecanismos de depósito de películas de carbono mediante plasma. Finalmente, en la última sección de este capítulo se describen los antecedentes de la técnica de depósito de películas mediante CBPLD.

1.1 Concepto de plasma

El término plasma se usa para describir una amplia variedad de sustancias macroscópicas neutras que presentan numerosas interacciones entre electrones libres y átomos o moléculas ionizados. Las partículas en un plasma exhiben un comportamiento colectivo debido a la presencia de fuerzas coulombianas de largo alcance (*long-range coulomb forces*), en donde cada partícula cargada en el plasma interactúa simultáneamente con un número considerable de otras partículas cargadas. Sin embargo, no todos los medios que presentan las características mencionadas pueden ser clasificados como plasmas. Para que un conjunto de partículas cargadas y neutras interactuando exhiba el comportamiento de plasma, éste debe satisfacer ciertas condiciones o criterios. En esta sección se presentan tales criterios, así como la definición de algunos conceptos básicos de la física de plasmas.

Un plasma es macroscópicamente neutro en ausencia de condiciones externas. Esto significa que bajo condiciones de equilibrio sin fuerzas externas presentes, en un volumen del plasma, suficientemente largo como para contener un gran número de partículas y suficientemente pequeño comparado con las longitudes características en donde se presentan variaciones de parámetros macroscópicos (como densidad y temperatura), el resultado neto de la carga es igual a cero. En el interior del plasma los campos eléctricos se cancelan unos con otros en regiones microscópicas, de manera que no existe una carga neta diferente de cero en una región macroscópica. La condición de neutralidad eléctrica macroscópica solo puede ocurrir en distancias donde se obtiene un balance entre la energía térmica de las partículas (que tiende a perturbar la neutralidad eléctrica) y la energía potencial electrostática resultante de cualquier separación entre cargas (que tiende a restaurar la neutralidad). Esta distancia es del orden de un parámetro característico del plasma llamado longitud de Debye. En ausencia de fuerzas externas, el plasma no puede perder la neutralidad sobre distancias mayores a esta longitud característica, esto se debe a que las partículas cargadas son libres de moverse para neutralizar cualquier región del espacio que presente un exceso de carga en respuesta a las fuerzas coulombianas de largo alcance que aparecen en el plasma.

La longitud de Debye es un parámetro físico importante para la descripción de un plasma. Ésta puede definirse como la longitud en la cual la influencia del campo eléctrico de una partícula cargada individual (o de una superficie con potencial distinto de cero) es experimentada por otra partícula dentro del plasma. En ese sentido, la longitud de Debye define una frontera que actúa como un escudo (*Debye Shield*) de apantallamiento de los campos electrostáticos dentro de una distancia del orden de la longitud de Debye.⁴ La longitud de Debye λ_D se define como [Bittencourt, 2004]:

⁴ A nivel microscópico el plasma está formado por un conjunto de electrones libres, átomos neutros y átomos en distintos estados de ionización. Imaginemos tener un electrón de prueba situado a una distancia R de uno de los iones. Para valores de R suficientemente pequeños el electrón experimentará el campo electrostático del ión debido a la interacción coulombiana. Los electrones restantes del plasma quedarán fuera de una esfera imaginaria de radio R , centrada en el ión. Teniendo en cuenta la simetría esférica del problema y la distribución aleatoria de las otras partículas, se puede ver que éstas no afectan la interacción. Para valores de R aún mayores, los electrones libres que queden dentro de la esfera imaginaria repelerán al electrón de prueba compensando parcialmente la carga del ión, de manera similar a como lo hacen los electrones orbitales ligados al núcleo. Este efecto, denominado apantallamiento electrónico, hace que el potencial efectivo del ión no sea estrictamente coulombiano.

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}, \quad (1.1)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, e la carga del electrón, n_e la densidad de electrones, k es la constante de Boltzmann y T_e la temperatura electrónica del plasma. Una expresión práctica para el cálculo de λ_D es:

$$\lambda_D [cm] = 743 (T_e [eV] / n_e [cm^{-3}])^{1/2}. \quad (1.2)$$

Como ya se ha mencionado, la longitud de Debye también puede ser considerada como la distancia sobre la cual las fluctuaciones de los potenciales eléctricos pueden aparecer en el plasma, tales variaciones corresponden a una conversión de la energía cinética térmica de las partículas en energía potencial electrostática. Generalmente, la longitud de Debye es muy pequeña. Por ejemplo, para una descarga eléctrica en un gas $\lambda_D = 10^{-4} m$, donde los valores típicos de T_e y n_e son $10^4 K$ y $10^{16} m^{-3}$ respectivamente.

La esfera de Debye se define como una esfera dentro del plasma cuyo radio es igual a λ_D . Cualquier campo electrostático originado fuera de la esfera de Debye es apantallado por las partículas cargadas y no contribuye significativamente al campo eléctrico existente en el centro. Consecuentemente, cada carga en el plasma interacciona colectivamente solo con las cargas que se encuentran dentro de la esfera, y su efecto sobre otras cargas puede ser despreciado. El número de electrones N_D dentro de la esfera de Debye está dado por [Bittencourt, 2004]:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n_e. \quad (1.3)$$

El efecto de escudo o barrera de la esfera de Debye es una característica de todos los plasmas y no ocurre en todos los medios que contienen partículas cargadas. Un requisito necesario para la existencia de un plasma es que las dimensiones físicas del sistema sean muy grandes comparadas con la longitud de Debye. Si L corresponde a la longitud característica del plasma, el primer criterio para la definición de plasma es:

$$L \gg \lambda_D. \quad (1.4)$$

Dado que el efecto de apantallamiento es resultado del comportamiento colectivo dentro de la esfera de Debye, es también necesario que el número de

electrones dentro de la misma sea muy grande. Así, el segundo criterio para la definición de plasma es:

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1, \quad (1.5)$$

en otras palabras, esto significa que la distancia promedio entre electrones debe ser muy pequeña comparada con la longitud de Debye. A pesar de que la condición (1.4) comprende la neutralidad macroscópica del plasma (ya que las fluctuaciones eléctricas sólo pueden ocurrir en distancias del orden de λ_D); algunas veces tal neutralidad es considerada como un tercer criterio de la existencia de un plasma y puede expresarse de la siguiente forma [Bittencourt, 2003]:

$$n_e = \sum_i n_i, \quad (1.6)$$

donde n_i es el número de iones.

Otra propiedad importante del plasma es la estabilidad de la carga neutra macroscópica. Considérese un plasma inicialmente uniforme y supóngase que por medio de algún factor externo, se produce una pequeña separación de carga dentro de él. Si la fuerza externa se remueve instantáneamente, el campo eléctrico interno ocasiona una separación de carga colectiva que acelera a los electrones en un intento por restaurar la neutralidad. Sin embargo, a causa de la inercia, los electrones se mueven más allá de la posición de equilibrio y se produce un campo eléctrico en dirección opuesta. Esta secuencia de movimientos se repite periódicamente con una transformación continua de energía cinética en energía potencial y viceversa, resultando en oscilaciones colectivas rápidas de los electrones alrededor de los iones masivos. A pesar de este proceso, el plasma conserva su carga neutra macroscópica. La frecuencia angular de las oscilaciones colectivas de electrones, también llamada frecuencia de plasma está dada por:

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (1.7)$$

donde m_e es la masa del electrón. Las colisiones entre electrones y partículas neutras tienden a amortiguar esas oscilaciones colectivas y disminuir gradualmente su amplitud. Así las cosas, es necesario que la frecuencia de colisiones entre neutros y electrones (ν_{en}) sea menor que la frecuencia de plasma,

$$v_p = \frac{\omega_p}{2\pi} > v_{en}. \quad (1.8)$$

La ecuación anterior es el cuarto criterio para la existencia de un plasma.

Por otro lado, uno de los conceptos más importantes en física de plasmas es el de equilibrio termodinámico local (ETL). A continuación se presenta una breve descripción de este concepto ya que en algunos de los diagnósticos de plasmas realizados en este trabajo requieren el cumplimiento de la condición de ETL.

El equilibrio termodinámico se verifica si todas las temperaturas de un sistema son idénticas. En el caso de los plasmas de laboratorio esto no es posible, ya que la energía de radiación en la periferia no puede igualar a la del interior. Sin embargo, es posible considerar la condición de ETL en un plasma, la cual desde el punto de vista termodinámico constituye una fuente de temperatura constante en una región específica del mismo, para lo cual es necesario que la velocidad de las especies esté dada por la distribución de Maxwell y la energía de las mismas por la distribución de Boltzmann.

En el caso de un plasma, el ETL se asume cuando los procesos colisionales son dominantes en comparación con otros procesos físicos. En ese sentido, se considera que los procesos de excitación y desexcitación, de los átomos neutros y/o iones, se generan por colisiones. Si la concentración de electrones n_e es alta, la frecuencia de colisiones es elevada y predominan este tipo de procesos. Cabe señalar que el ETL es válido cuando se cumple la siguiente condición sobre la densidad electrónica [Mc Whirter, 1965; Bekefi, 1976; Man, 1998]:

$$n_e \geq 1.4 \times 10^{14} \sqrt{T} (E_m - E_n)^3 \text{ cm}^{-3}, \quad (1.9)$$

donde T es la temperatura del plasma en eV y $E_m - E_n$ es la diferencia de energías entre el estado superior e inferior en eV. La tasa de colisiones en el plasma que generan transiciones de iones o átomos en el estado n al estado n' , está dada por $C_{n'n}$ [Griem, 1997]:

$$C_{n'n} = n_e \int_0^{\infty} v \sigma(v) f(v) dv = n_e \langle v \sigma_{n'n}(v) \rangle, \quad (1.10)$$

donde $\sigma_{n'n}(v)$ es la sección eficaz de colisión, $f(v)$ es la función de distribución de velocidades electrónicas (Maxwell-Boltzmann) y la integral se realiza sobre todas las velocidades. La ec. (1.10) puede aproximarse de la siguiente manera [Griem, 1997]:

$$C_{n'n} = n_e \langle v \sigma_{n'n}(v) \rangle \approx n_e \frac{9 \times 10^{-8}}{z^3} f_{n'n} \left(\frac{z^2 E_H}{\Delta E} \right) \left(\frac{z^2 E_H}{kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \text{ sec}^{-1}, \quad (1.11)$$

donde $f_{n'n}$ es la intensidad del oscilador de la transición, z es el número atómico de la especie, E_H es la energía de ionización del átomo de hidrógeno, ΔE es la diferencia de energía entre los niveles de la transición, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del plasma.

Otro de los conceptos más importantes en la física de plasmas es la frecuencia de colisiones. Ésta se define como:

$$\nu_c = n \sigma_c(v) v, \quad (1.12)$$

donde n es la densidad de partículas en el plasma y $\sigma_c(v)$ es la sección eficaz de colisión de las partículas con velocidad v . Al igual que la frecuencia de colisiones, la longitud de camino libre medio es una cantidad estadística que permite establecer la importancia de los procesos colisionales en el plasma. La longitud de camino libre medio l_c se define como:

$$l_c = \frac{1}{n \sigma_c}. \quad (1.13)$$

1.2 Depósito de películas delgadas por ablación láser

La técnica de ablación láser consiste básicamente en enfocar un haz láser pulsado de alta potencia sobre la superficie de un blanco. Como resultado de la interacción fotónica con el material, se produce un plasma (pluma) que si se encuentra en un medio a baja presión se expande algunos centímetros. Consecuentemente, si se coloca un substrato cerca de la pluma (típicamente paralelo al blanco), sobre éste se depositan las especies eyectadas desde el blanco. La Fig. 1.1 muestra un esquema experimental simplificado para el depósito de materiales por ablación láser.

Debido a la naturaleza del proceso, las características del material depositado dependerán de las propiedades físicas del plasma, que a su vez están determinadas por numerosas variables como: tipo de material que constituye el blanco, longitud de onda y potencia del láser, presión en el medio, temperatura del substrato, etc.

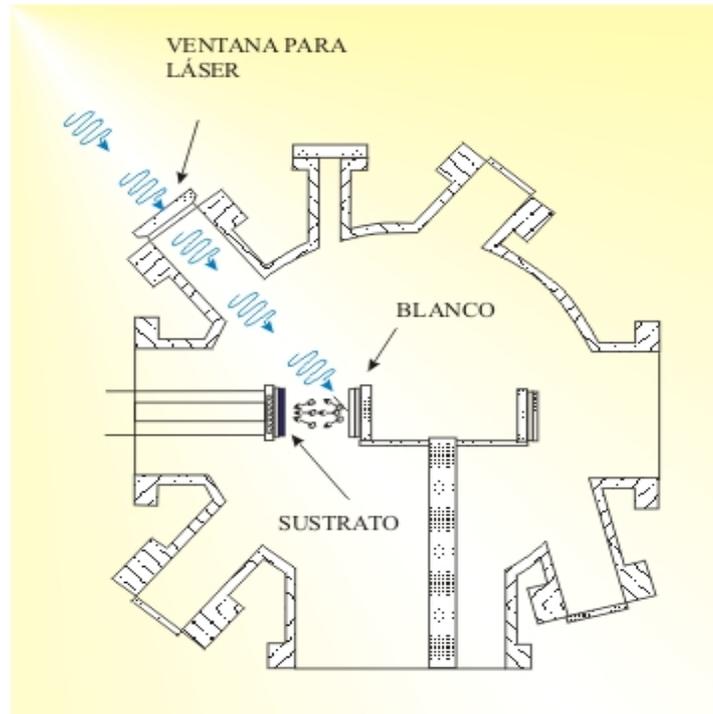


Figura 1.1. Esquema experimental del sistema de depósito por ablación láser.

La presencia de esta gran cantidad de parámetros experimentales resulta en que ambos procesos (ablación y depósito), no estén del todo entendidos. Aunque diversos grupos de investigación han dedicado sus esfuerzos a estudiar los fenómenos físicos ocurridos en las etapas mencionadas anteriormente, aún quedan muchas interrogantes por resolver. A pesar de esto, la técnica depósito por ablación láser con láseres pulsados (*Pulsed laser deposition, PLD*) se ha utilizado para el crecimiento de diversos materiales, principalmente para películas delgadas. En este campo, a continuación se enumeran algunas ventajas de PLD sobre otras técnicas:

- Conservación de la estequiometría. Para ciertos materiales, el proceso PLD permite que bajo ciertas condiciones, la película depositada posea la misma composición del blanco [Cheung y Sankur, 1988].
- Debido a la alta energía cinética de las especies en el plasma, se cuenta con la posibilidad de depósito sobre sustratos a temperatura ambiente.
- Posibilidad de uso de gases reactivos durante el crecimiento. Esto se debe a que en la técnica de ablación no se necesitan haces de electrones o filamentos calientes dentro de la cámara. El hecho de poder utilizar atmósferas reactivas en el proceso, permite que las especies energéticas en la pluma puedan

reaccionar con las moléculas del gas para formar compuestos simples (óxidos, nitruros e hidruros). Estos compuestos permiten crecer películas multicomponentes.

- Gran variedad de materiales a depositar.
- La fuente de energía (láser) se encuentra fuera del sistema de vacío, lo que permite facilidad y flexibilidad del diseño experimental, así como la garantía de limpieza durante el proceso.
- Con esta técnica es posible el crecimiento de sistemas multicapas, utilizando diferentes blancos en el depósito. Asimismo, con PLD puede controlarse con buena precisión el espesor de la película [Venkatesan, 1994], lo que permite producir dichos sistemas.
- Posibilidad de trabajar en conjunto con otras técnicas de crecimiento. Lo que permite la optimización del proceso de depósito y mejorar las propiedades de la película.
- Posibilidad de crecer películas con incrustaciones nanométricas de diferentes componentes.

Por otro lado, la técnica de ablación láser posee desventajas importantes que han dificultado su uso con fines industriales. Entre éstas se encuentran:

- El depósito por PLD está limitado a pequeñas áreas (algunos mm²), en extensiones mayores las películas son inhomogéneas.
- La presencia de gotas y partículas depositadas sobre la película, fenómeno conocido como efecto salpicadura (*splashing*). Estos defectos afectan negativamente su utilización en aplicaciones específicas electrónicas y ópticas.
- Daño en la composición, estructura y topografía del blanco durante el proceso de ablación, lo que dificulta la reproducibilidad.

Las ventajas de PLD se han aprovechado para el crecimiento de múltiples materiales. En la actualidad, las películas depositadas con PLD pueden ser: superconductores de alta temperatura crítica (BiSrCaCuO, YBaCuO), materiales magnéticos (BaFeO, γ -FeO, ZnFeO), ferroeléctricos (PbZr_xTi_(1-x), BaTiO₃, PbTiO₃, LiNbO₃), materiales ópticos (BSO, LiNbO, LiTaO), semiconductores (GaAs), metales (Au, Al, Cu, Co, Pt, Ti), materiales polímeros (PMMA, PPS), recubrimientos de materiales biocompatibles (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, TiO₂), carbono con estructura tipo diamante, materiales tribológicos (MoS₂, WS₂, TiO₂, PbO, TiC) y materiales nanocristalinos, entre otros.

1.3 Procesos físicos en ablación láser

De manera muy general, el proceso de PLD, puede dividirse en cuatro etapas [Metev y Meteva, 1989]:

1. La interacción del haz láser con el material del blanco.
2. Interacción del material expulsado con el haz láser incidente, resultando de ello la formación del plasma (pluma).
3. Expansión de la pluma (transporte de material del blanco hacia el sustrato).
4. Interacción del plasma con el sustrato y el depósito del material sobre el mismo.

Las dos primeras etapas comienzan con la incidencia del haz láser y continúan a lo largo de la duración del pulso. La primera, genera la expulsión de capas superficiales del blanco; este material eyectado interacciona con el haz incidente (etapa 2) modificando la intensidad de la radiación que alcanza la superficie del objetivo. De este modo, las fases 1 y 2 están fuertemente ligadas y normalmente se describen de manera acoplada. Éstas resultan ser las fases más complicadas y en las que se cuenta con menos herramientas para su diagnóstico. Por tal razón, la mayoría de los estudios sobre esta interacción son trabajos de índole teórico. Como ya se ha mencionado, ambas etapas dependen de numerosos parámetros de modo que se han desarrollado diversos modelos que describen el proceso para materiales particulares bajo condiciones experimentales específicas, en donde se contemplan diversos fenómenos físicos involucrados.⁵

Las siguientes etapas (3 y 4) inician cuando el pulso termina. Para esta parte del proceso se cuenta con diversas técnicas de diagnóstico de plasmas y varios modelos de nucleación y crecimiento de películas delgadas. En las secciones siguientes (Secc. 1.3.1 y 1.3.2) se describe la expansión de la pluma tanto en vacío como en presencia de atmósferas, así como el modelo de depósito de películas delgadas de carbono.

1.3.1 Expansión de la pluma

La expansión de plasmas inducidos con láser se ha estudiado mediante diferentes técnicas experimentales e incluso ha sido modelada teóricamente. Los primeros experimentos fueron desarrollados tanto en expansión en vacío [Linlor, 1963] como en atmósferas de fondo [Bobin et al., 1968]. Desde ese entonces, se encontró que la

⁵ Véase el apéndice A para una descripción detallada de los procesos de interacción láser-blanco y el inicio del plasma (etapas 1 y 2) .

pluma es altamente direccional expandiéndose en dirección normal a la superficie del blanco. Investigaciones posteriores fueron dirigidas a correlacionar la velocidad de las especies con la temperatura en la superficie del blanco [Cowin et al., 1978; Namiki et al., 1985]. El trabajo de Kelly *et. al.* [1988] fue pionero en explicar algunos fenómenos observados experimentalmente mediante la formación de una región gaseosa altamente colisional cerca de la superficie de blanco. Esta última es conocida como la capa de Knudsen (*Knudsen layer*), la cual es la región de vapor donde las partículas tienden a alcanzar el equilibrio y desarrollar un centro de masa común con una velocidad de flujo con dirección normal al blanco. Ésta es igual a la velocidad del sonido en la capa de Knudsen y depende de la temperatura de la misma [Kelly et al., 1988]. Dos posibilidades existen para el flujo de partículas una vez que salen de dicha capa. Si no hay colisiones, ocurrirá una expansión libre, mientras que si las colisiones perduran tomará lugar una expansión adiabática [Kelly et al., 1988]. En la mayor parte de los casos, dependiendo de las condiciones en las cuales se realice el experimento, el proceso de PLD muestra una expansión adiabática.

La expansión de la pluma depende principalmente de sus dimensiones iniciales y de la presión del gas de fondo contenido en el reactor donde se realiza el proceso de ablación. Cuando la presión en el gas de fondo es baja ($< 10^{-4}$ Torr) ocurre un proceso de aceleración en la expansión inicial, después de esta fase, la velocidad de la pluma permanece prácticamente constante.⁶

En presencia de una atmósfera de fondo, el proceso de expansión es definitivamente más complicado que bajo condiciones de vacío. Las partículas del plasma interactúan con las moléculas del gas, dando lugar a diversos procesos físicos y químicos tales como: desaceleración, termalización de las especies ablacionadas (*ablated species*), difusión, recombinación, formación de ondas de choque y formación de agregados [Bulgakov et al., 1995; Geohegan 1995; Bulgakov et al., 1998; Harilal et al., 1998; Harilal et al., 2002b]. En consecuencia, el espectro de emisión, la temperatura electrónica y la densidad del plasma son parámetros que se ven significativamente influenciados por la atmósfera de fondo. Por otro lado, existen otros parámetros que también son afectados de manera indirecta como: el tamaño de foco generado por el láser [Mason et al., 2001] y la cantidad de material vaporizado por la incidencia de la radiación [Russo et al., 1996]. Debido a la gran afectación que experimenta el plasma al expandirse a través de una atmósfera y su importancia en el depósito de películas delgadas, formación de nanopartículas y agregados, se han desarrollado diversos modelos que describen la interacción de la pluma con el gas presente.⁷

⁶ Véase apéndice B.1 para una descripción de los modelos de expansión de la pluma en vacío.

⁷ Véase apéndice B.2 para una descripción de la expansión de la pluma en atmósferas de fondo.

En general, el aumento de la presión de fondo durante los experimentos de PLD resulta en los siguientes efectos: (i) incremento en la fluorescencia de las especies debido a las colisiones tanto en el frente de expansión como dentro de la pluma misma, (ii) cambio en la estructura de la frontera de la pluma, resultando en un frente afilado, indicativo de la presencia de un frente de onda, (iii) reducción de la velocidad de las especies del plasma en comparación con expansión en vacío, resultando en (iv) confinamiento espacial de la pluma. Dependiendo de la presión del gas de fondo, puede observarse que la pluma se separa en dos componentes (*plume splitting*). En términos generales, esta separación se atribuye a la existencia de una componente energética del plasma que a su paso por el gas de fondo experimenta pocas o ninguna colisión, de modo que su energía cinética no se ve afectada. La otra componente es aquella que sí interacciona con las partículas del gas y como consecuencia se desacelera. La separación espacial de estas componentes se ha observado experimentalmente en diferentes plasmas y diversos tipos de atmósferas. Sin embargo, en términos de una explicación teórica el fenómeno no está del todo claro.

Tanto la reducción de la velocidad del plasma como la separación de la pluma en dos componentes, son parámetros relacionados con la aparición de una onda de choque y de un frente de contacto. Una onda de choque es una perturbación supersónica que se propaga a través de un medio cualquiera, donde la región que dicha onda deja a su paso y aquella que se encuentra delante de la misma, están en diferentes estados termodinámicos. En nuestro caso, la perturbación es provocada por el impacto súbito de la expansión del plasma a través de una atmósfera homogénea. Así, la onda de choque es una “frontera viajera” que genera cambios abruptos en el medio en que se expande, separando claramente dos regiones: el gas no perturbado delante de la onda y el gas ya afectado a su paso. En otras palabras, el frente de la onda —o frente de contacto— establece la frontera entre el gas no perturbado y el plasma en expansión.

Uno de los modelos utilizados para describir la expansión de plumas de ablación en presencia de gases es el de Sedov y Taylor (S-T) [Sedov, 1959; Zel'dovich y Raizer, 1966]. En éste se aporta una solución para el problema del comportamiento de una onda de choque generada por una fuerte explosión, una onda esférica. En el caso de ablación láser, una fuente altamente energética se concentra sobre la superficie de un blanco de manera que provoca una fuerte explosión. Asimismo, la expansión del plasma se lleva a cabo dentro de una atmósfera homogénea. Tales condiciones satisfacen las suposiciones básicas consideradas por Sedov [Sedov, 1959]: (i) una gran energía E_0 es liberada instantáneamente desde un volumen muy pequeño (despreciable), (ii) la masa liberada m_s por la fuente de energía es

insignificante comparada con la masa del gas de fondo en que viaja la onda de choque y (iii) la presión detrás de la onda de choque es mucho mayor que la del gas sin perturbar.

En el modelo de S-T el movimiento de un frente de la onda esférico $r(t)$ a través de un gas de fondo, es gobernado por la siguiente ecuación [Zel'dovich y Raizer, 1966]:

$$r(t) = \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5}, \quad (1.14)$$

donde E_0 es la energía liberada por la explosión, ρ_0 es la densidad inicial del gas sin perturbar, t es tiempo a partir de la explosión (en nuestro caso el tiempo desde el inicio del plasma) y ξ_0 es una constante que depende de las capacidades caloríficas del medio. La aplicación de este modelo ha permitido describir la expansión de plasmas inducidos por láser [Gupta et al., 1991; Geohegan et al., 1995; Gonzalo et al., 1997; Jeong et al., 1998; Misra et al., 1999; Harilal et al., 2002a; Harilal et al., 2003; Sharma et al., 2005].

El modelo de la onda de choque describe la expansión de la pluma hasta tiempos relativamente largos (del orden de μs), pero no explica la desaceleración de las especies a altas presiones. En ese sentido, el “*drag model*” o modelo de arrastre se aplica para describir la expansión del plasma [Geohegan, 1992; Geohegan, 1994; Kerdja et al., 1996; Gonzalo et al., 1997; Angleraud et al., 1999; Acquaviva et al., 2002; Harilal et al., 2002a; Harilal et al., 2003]. Debido a la alta densidad del gas de fondo a presiones altas, los átomos del gas ejercen una fuerza sobre la pluma proporcional a la velocidad de expansión. Dicho de otro modo, los productos expulsados por la ablación son considerados como un ensamble que experimenta una fuerza viscosa proporcional a su velocidad. La ecuación de movimiento que describe esta dinámica es de la forma $dv/dt = -\beta v$, donde v es la velocidad de expansión de la pluma y β es el coeficiente de frenado (*stopping coefficient*). La solución de esta ecuación está dada por:

$$r = r_0(1 - e^{-\beta t}), \quad (1.15)$$

donde $r_0 = v_0 / \beta$ es la distancia de frenado (distancia a la cual la pluma alcanza reposo) y v_0 es la velocidad inicial. El modelo de arrastre predice que la pluma eventualmente alcanza el reposo debido a la resistencia que ejercen las partículas del gas de fondo, mientras que el modelo de la onda de choque –en donde se desprecia

la viscosidad- predice una propagación continua donde $r \propto t^{2/5}$. Experimentalmente, los plasmas producidos por ablación láser muestran una trayectoria de expansión que puede ser descrita por una composición de esos dos modelos. La intersección de estos comportamientos ocurre cuando la frontera de la pluma –con velocidad reducida debido a la viscosidad del medio- toma una forma estable con estructura de onda [Geohegan, 1994].

1.3.2 Depósito del material

Para explicar el proceso de nucleación y crecimiento de películas delgadas por PLD, típicamente la descripción se separa en tres modelos diferentes [Horwitz et al., 1994]: (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 y crecimiento de islas tridimensionales (Stranski-Krastinov).⁸ La selección de alguno de estos modelos de crecimiento para un sistema película-substrato determinado depende de: (a) las condiciones termodinámicas relacionadas con las energías de superficie tanto de la película como del substrato, (b) la energía en la interfase película-substrato. Por otro lado, dado que cada material prosee características distintas, la aplicación de estos modelos también depende del tipo de película a depositar. Por ejemplo, en el caso de películas de carbono amorfo el modelo de crecimiento más aceptado es el propuesto por Robertson [2002], en donde las condiciones para la formación de la capa delgada dependen de la energía cinética de las especies, la temperatura del substrato y la tasa de depósito. El modelo de crecimiento específico para este material es descrito en la sección correspondiente a las películas de carbono (Secc. 1.4.1).

1.4 Películas delgadas de carbono

El sexto elemento de la tabla periódica, el carbono, ha demostrado ser uno de los más fascinantes elementos de la naturaleza [Ball, 1998]. Es único en el sentido en que cambios simples en sus enlaces locales dan lugar a una diversidad de materiales como el diamante, grafito, nanotubos de carbono, fulerenos, carbono amorfo y carbono nanoestructurado. Los materiales mencionados poseen un amplio rango de propiedades mecánicas, electrónicas y electroquímicas, además de una gama extensa de posibles aplicaciones [Robertson, 1986; Dresselhaus et al., 1996]. Las dos formas

⁸ Véase el apéndice C para una descripción breve de los tres modelos mencionados.

crystalinas del carbono, a saber, el grafito (hexágonos) y el diamante (fcc), han sido conocidas y usadas durante siglos, mientras que el carbono amorfo con enlaces preferenciales tipo diamante, conocido como DLC por sus siglas en inglés *diamond like-carbon* DLC, fue producido por primera vez en 1971 por Aisenberg y Chabot [1971], quienes obtuvieron películas de carbono con estructura predominantemente amorfa pero con propiedades de diamante natural.

El carbono como diamante es una forma metaestable del carbono amorfo que contiene una cantidad significativa de enlaces sp^3 . Éste posee alta dureza mecánica, es químicamente inerte, posee transparencia óptica y es un semiconductor con brecha prohibida ancha [Robertson, 2002]. Las películas delgadas de DLC son aplicadas como recubrimientos protectores en ventanas ópticas, discos magnéticos de almacenaje, partes de autos, recubrimientos biomédicos y en dispositivos microelectrónicos (*micro-electronic devices*, MEMs) [Robertson, 2002].

La configuración del estado base del carbono es $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, lo que sugiere que uno de estos átomos solamente es capaz de formar dos enlaces. La tetravalencia del carbono se alcanza permitiendo la promoción, es decir, la excitación de un electrón a un orbital de más alta energía. Aunque la promoción del electrón requiere una inversión de energía. En carbono, la promoción de un electrón $2s$ a un orbital $2p$ permite una configuración $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, con cuatro electrones no apareados en orbitales separados. De ahí que el carbono pueda formar una gran variedad de estructuras cristalinas y desordenadas que pueden existir en tres hibridaciones: sp^1 , sp^2 y sp^3 (ver Fig. 1.2).

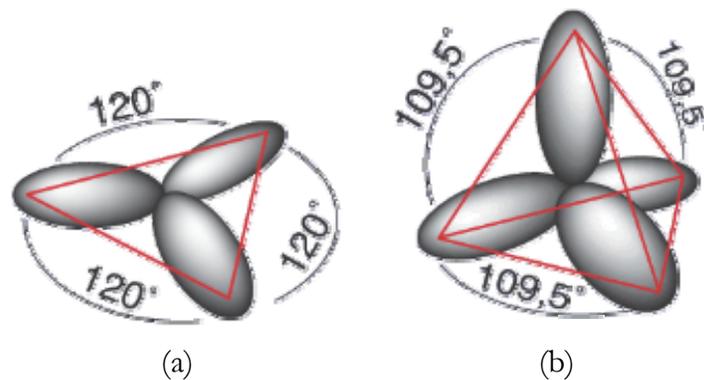


Figura 1.2. Hibridaciones del carbono: (a) sp^2 , (b) sp^3 .

En la configuración del diamante, cada átomo de carbono posee cuatro electrones de valencia y cada uno está asignado en forma de tetraedro a un orbital direccional sp^3 generando un fuerte enlace tipo σ con un átomo adyacente. En la configuración de grafito, tres de los cuatro electrones de valencia se colocan en una estructura trigonal con orbitales direccionales sp^2 , formando enlaces tipo σ en un plano. El cuarto electrón yace en un orbital $p\pi$ que es perpendicular al plano definido por los enlaces σ .

Este orbital π forma un enlace débil tipo π con uno o más átomos vecinos. Finalmente, en la configuración sp^1 , dos de los cuatro electrones de valencia forman orbitales tipo σ orientados a lo largo del eje $\pm x$; los otros dos electrones forman orbitales tipo π orientados en las direcciones y y z .

Hay varios tipos de películas de carbono amorfo, dependiendo de la fracción de enlaces sp^3 y de la cantidad de hidrógeno que contienen; una clasificación de éstas, acorde con Jacob y Moller [Jacob et al., 1993] se presenta en la figura 1.3.

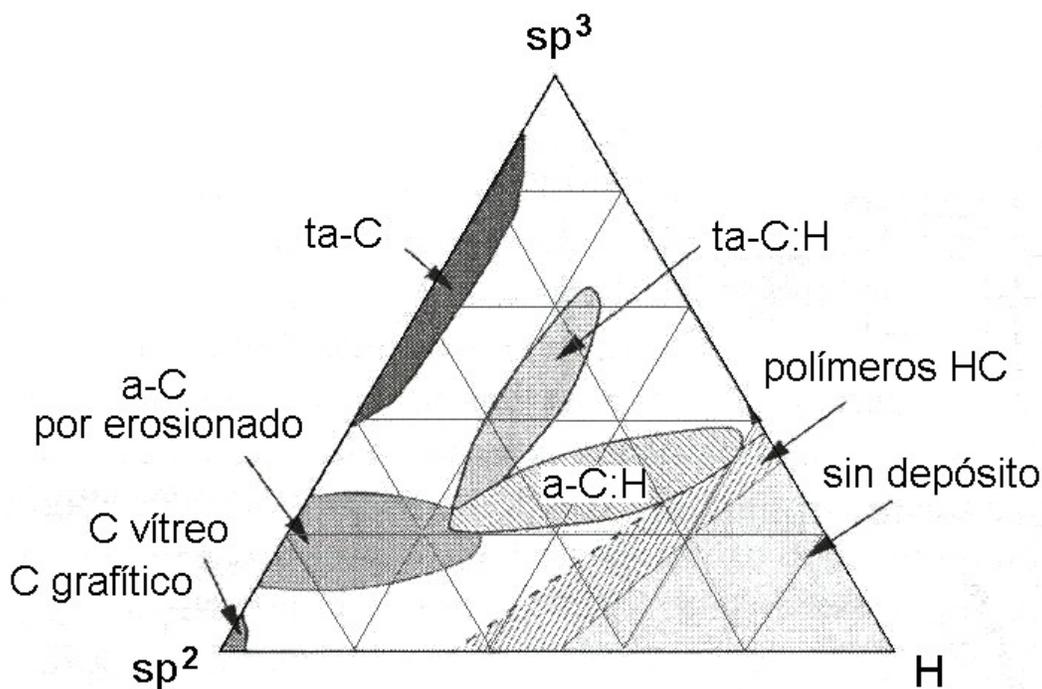


Figura 1.3. Diagrama de fases ternario de enlaces en películas de carbono.

Puede observarse en la esquina inferior izquierda (ver Fig 1.3) que existen diferentes formas de carbono amorfo (a-C) de tipo grafitico, tales como: el hollín, el carbón vegetal, el carbono vítreo y el a-C evaporado. Los dos hidrocarburos polímeros, polietileno (CH₂)_n y poliacetileno (CH)_n, se sitúan en una franja cerca de la esquina derecha del triángulo, más allá de la cual no se pueden formar redes con conexiones entre átomos de carbono (C-C).

Si la fracción de enlaces sp³ alcanza una mayor proporción con respecto a los sp², generalmente se habla de carbono amorfo tetraédrico (*tetrahedral carbon*, ta-C), ocurriendo lo contrario en el caso de a-C. Así, las películas de carbono libres de hidrógeno que presentan un contenido de enlaces tipo sp³ > 40% son conocidas en la literatura como: carbono tetraédrico (ta-C) o carbono como diamante DLC. De acuerdo con esto, en el presente trabajo se utilizará la notación ta-C y DLC indistintamente. Por otro lado, en la parte interior del triángulo (Fig. 1.3) se localizan tanto el carbono amorfo como el tetraédrico pero ahora con la incorporación de hidrógeno, es decir, carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) y carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H).

Las propiedades físicas extremas del diamante se derivan de sus enlaces fuertes y altamente direccionales tipo σ . El diamante posee una ancha brecha prohibida de 5.5 eV, el mayor módulo de *bulk* de cualquier sólido, la mayor densidad atómica y las mayores velocidades de electrones y huecos de cualquier semiconductor [Angus y Hayman, 1988]. El grafito posee fuertes enlaces tipo σ en una misma capa y enlaces débiles tipo Van der Waals entre capas. Un único plano de grafito constituye un semiconductor con brecha prohibido de cero y en tres dimensiones es un material anisotrópico. Por otro lado, las películas de ta-C poseen algunas propiedades similares a las del diamante, tales como dureza, módulo de elasticidad y es químicamente inerte.

	Diamante	Grafito	a-C	ta-C	a-C:H	ta-C:H
Enlaces sp ³ (%)	100	0	10 – 50	40 – 90	20 – 80	20 – 80
Hidrógeno (%)	0	0	< 1	< 1	20 – 60	25 – 35
Densidad (g/cm ³)	3.515	2.267	2 – 2.3	2.7 – 3.2	1 – 2.2	2.2 – 2.4
Brecha óptica (eV)	5.45	0	0.4 – 1	1.5 – 3	0.8 – 4	1.7 – 2.2
Dureza (GPa)	120	-	2 – 5	30 – 130	5 – 20	~ 60

Tabla 1.1. Propiedades de diferentes formas del carbono.

Sin embargo, esas propiedades son adquiridas en películas delgadas desordenadas isotrópicamente sin presencia de grano en su frontera. Además es mucho más barato producirlas que las películas de diamante. Una comparación entre las propiedades de grafito, diamante, DLC y varias formas del carbono se presenta en la tabla 1.1 [Robertson, 2002].

1.4.1 Depósito de películas delgadas de carbono

Existen diversas técnicas para depositar películas delgadas de carbono, la característica que éstas comparten es que las capas delgadas se forman a partir de flujo de carbono o carbono hidrogenado [Robertson, 2002]. El impacto de estos átomos y/o iones sobre la película en crecimiento es lo que induce la formación de enlaces sp^3 mediante un proceso físico que se detallará en una sección posterior (Secc. 1.4.2). Las técnicas de depósito utilizadas comúnmente para películas de carbono son: espurreo (*sputtering*), depósito mediante haz de iones de masas selectas (*Mass Selected Ion Beam Deposition*, MSIBD), arco catódico (*cathodic arc*) y su modificación de arco catódico filtrado en vacío (*Filtered cathodic vacuum arc*, FCVA), depósito químico de vapor asistido por plasma (*plasma enhanced chemical vapour deposition*, PECVD) y PLD.⁹

Mediante la técnica de ablación láser se han depositado películas de carbono amorfo con estructura tetraédrica (ta-C) con características similares a aquellas depositadas por FCVA y MSIBD [Siegal et al., 1998; Merkulov et al., 1998]. Además, con PLD se han realizado diversos experimentos con el fin de relacionar las propiedades físicas del plasma con las características de la película depositada. Al respecto, los autores Voevodin y Donley [1996a] realizaron un resumen muy completo de los avances de la producción de DLC por ablación láser. En el presente trabajo se mencionarán algunos aspectos importantes al respecto.

La técnica de PLD sobre blancos de grafito se ha utilizado para producir películas de carbono libre de hidrógeno desde la década de 1980 [Sato et al., 1987; Krishnaswamy et al., 1989; Voevodin et al., 1996b]. Desde entonces se observó que la formación de ta-C muestra una dependencia crítica respecto a las características de la pluma, en particular con la energía cinética de las especies. Esta dependencia impulsó la implementación de numerosas modificaciones en la configuración básica de depósito. Inicialmente, Sato *et al.* [1987] aplicaron un voltaje negativo sobre el sustrato con la intención de acelerar los iones para mejorar las películas. Por otro

⁹ Consúltese el apéndice D para una breve descripción de las técnicas de depósito enlistadas.

lado, Wagal *et al.* [1988], utilizaron una caja de Faraday, en la cual una de sus caras consistía en una reja polarizada. Con este tipo de arreglo es posible extraer y acelerar los iones del plasma para el depósito. Con el fin de manipular la pluma y aumentar el grado de ionización, Krishnaswamy *et al.* [1989], colocaron un electrodo en forma de anillo entre el blanco de grafito y el sustrato. Este arreglo fue retomado y mejorado unos años más tarde por Pappas *et al.* [1992], resultando en el depósito de películas de DLC con un alto porcentaje de sp^3 (estimado por medio de EELS). Casi en paralelo, Collins *et al.* [1989] implementaron una serie de electrodos con el fin de generar una descarga para incrementar el grado de ionización. Fue así como diferentes configuraciones de PLD fueron desarrolladas hasta que finalmente fue demostrado que con el uso de longitudes de onda cortas y altas fluencias se producían películas de calidad similar a aquellas depositadas aplicando voltaje en el sustrato y/o introduciendo descargas [Voevodin *et al.*, 1996a]. Esto fue encontrado por Xiong *et al.* [1993] y Germain *et al.* [1994], quienes fueron de los primeros en utilizar láseres de excímero para el depósito de DLC. Después de su aportación, se volvió común en los laboratorios de investigación el uso de las longitudes de onda: 193 nm, 248 nm y 308nm.

Otro parámetro importante en el depósito es la temperatura del sustrato; diferentes grupos experimentales han depositado películas en un rango de temperaturas desde -198°C hasta $+400^{\circ}\text{C}$. Sin embargo se han obtenido mejores muestras para temperaturas relativamente bajas por lo cual la temperatura que se utiliza actualmente está en el rango de $20 - 75^{\circ}\text{C}$ [Voevodin *et al.*, 1996a].

Un resumen del desarrollo de distintas condiciones en PLD para el depósito de DLC puede presentarse de la siguiente manera [Voevodin *et al.*, 1996a]:

- a) Longitud de onda del láser: se ha observado que películas de mejor calidad se producen con longitudes de onda cortas.
- b) Fluencia o densidad de energía del láser [energía / (área tiempo)]. Respecto a este parámetro, una amplia gama de resultados sin acuerdo entre los mismos han sido reportados en la literatura; esto puede deberse al uso de diferentes tipos de láser (longitud de onda) y la dificultad de medir el tamaño del spot al enfocar el láser. La solución a este problema fue sugerida por Merkulov *et al.* [1998], quienes propusieron relacionar las características de las películas no con la fluencia del láser incidente, sino con la energía cinética de las especies presentes en el plasma. Este último parámetro comúnmente es modificado con la variación de la fluencia y es posible determinarlo con gran precisión. En relación a la energía cinética de los

iones de carbono ha sido determinado que las películas con alto porcentaje de enlaces sp^3 son depositadas con plasmas principalmente constituidos por C^+ con energía cinética ~ 100 eV.

- c) Temperatura del sustrato. Actualmente el depósito de DLC se realiza comúnmente a temperatura ambiente. Sin embargo, varios autores han reportado una influencia positiva al elevar la temperatura del sustrato cuando se trata del crecimiento de DLC en presencia de hidrógeno.

A partir de los parámetros mencionados, se ha reportado en la literatura el depósito de películas de ta-C de alta calidad. Por ejemplo, Cuomo *et al.* [1991] y Pappas *et al.* [1992] estimaron un porcentaje de sp^3 en el rango de 70 - 85% dependiendo del sustrato utilizado. Incluso, Xiong *et al.* [1993] reportaron una fracción de sp^3 de hasta 95%, porcentaje determinado por EELS.

1.4.2 Mecanismos de depósito de DLC

El proceso de depósito de películas de DLC no está aún entendido en su totalidad. Actualmente existen datos experimentales controversiales e incluso contradictorios que generan grandes dificultades al tratar de modelar el crecimiento de DLC. Esto se debe en gran parte a la diversidad entre los sistemas de depósito y las técnicas de caracterización. Los modelos de crecimiento de películas delgadas normalmente describen el depósito del material –ya sea en islas o en monocapas- sobre la superficie del sustrato. Aunque se han realizado esfuerzos por aplicarlos al crecimiento en DLC, éstos han fracasado. En contraste, el modelo de sub-implantación sugerido por Lifshitz [2003], en donde las especies se implantan en el sustrato a poca profundidad, generó un mejor entendimiento de los depósitos realizados mediante las técnicas MSIBD [Hakorvita *et al.*, 1995; Lifshitz, 1996; Lifshitz, 1999] y FCVA [McKenzie, 1991; Fallon *et al.*, 1993; Lossy *et al.*, 1995; Xu *et al.*, 1996]. Diversas investigaciones del proceso de depósito, acopladas con modelos semi-analíticos, simulaciones Monte-Carlo y de dinámica molecular, han facilitado la elucidación de los procesos involucrados en el crecimiento de películas de DLC [Lifshitz, 2003].

La formación de películas de DLC mediante alguna de las técnicas de depósito, así como el modelo de crecimiento de éstas comienza por el bombardeo de proyectiles energéticos (iones y especies neutras) sobre la superficie del sustrato. Cuando éstos penetran en el sustrato, pierden energía y finalmente son frenados mediante alguno de los siguientes mecanismos: *i*) desplazamientos atómicos, *ii*)

excitaciones fonónicas y *iii*) excitaciones electrónicas. Los desplazamientos atómicos ocurren cuando la energía del proyectil es mayor a la energía de desplazamiento (E_d) de los átomos del sustrato (en el caso de grafito $E_d \sim 20$ eV). En este punto existen varias posibilidades: que tanto el proyectil primario como el átomo desplazado permanezcan dentro del sustrato, que los átomos desplazados reciban suficiente energía y momento para iniciar un proceso de espurreo o, que el proyectil inicial sea retrodispersado (*backscattered*) escapando del blanco. En el caso de carbono, Lifshitz [2003a] realizó un cálculo por medio de simulación Monte-Carlo, donde se afirma que para especies de carbono con energía cinética en el rango de 10 eV – 10 keV, la longitud de penetración de las especies en el sustrato es 3 - 300 Å. Por supuesto, la cantidad de especies “implantadas” dependerá también de la cantidad de especies retrodispersadas y de aquellas que experimentan un proceso de espurreo. Así, se puede definir la eficiencia de depósito (*deposition efficiency*, DE) en función del coeficiente de retrodispersión (*backscattering coefficient*, BS) y la producción de espurreo (*sputtering yield*, SY), como $DE = 1 - BS - SY$; para que exista depósito es necesario que $DE > 0$.

A partir de la idea de sub-implantación, Lifshitz *et al.* [1990] propusieron que la acumulación de sitios sp^3 se debía al desplazamiento preferencial de sitios tipo sp^2 . Esta idea fue modelada detalladamente por Moller [1991]. Partiendo de que los átomos sp^2 y sp^3 podían ser desplazados a cierta tasa hacia sitios intersticiales. Así, la fracción de sitios sp^3 se incrementa si existe un desplazamiento preferencial de átomos sp^2 . Esto surgió de estimaciones tempranas en donde se creía que el umbral de desplazamiento del grafito y el diamante eran 25 y 80 eV, respectivamente. Sin embargo, a partir de medidas experimentales más recientes, se determinó que el umbral de desplazamiento del grafito (35 eV) y el del diamante (37-47 eV) son similares de modo que la idea de desplazamiento preferencial es incorrecta [Robertson, 2002].

Actualmente, hay dos mecanismos predominantes en la literatura para la explicación de la formación de enlaces sp^3 [Lifshitz 2003]: (*i*) penetración de las especies de C en posiciones sub-superficiales generando un aumento en la densidad o formación de esfuerzos, lo que deriva en un incremento de enlaces sp^3 , (*ii*) supresión del fenómeno conocido como “*thermal spike*”, el cual consiste en fusión y enfriamiento local debido a una liberación de calor inmediata, que permite una transformación a la fase sp^3 a alta presión y alta temperatura. El mecanismo de penetración relacionado con la formación de sp^3 ha sido explicado con dos variantes: (a) el modelo de aumento en la densidad propuesto por Robertson y (b) aumento en los esfuerzos, propuesto por Davis y McKenzie. El aumento en la densidad ocurre gradualmente dada la incorporación de C y requiere una reducida tasa de liberación

de especies. La formación de enlaces sp^3 por este mecanismo es un proceso no térmico de ajuste de los enlaces locales debido a la densidad. El modelo que relaciona los esfuerzos con la formación de sp^3 implica alta temperatura que se alcanza por el exceso de energía de las colisiones en cascada (“*thermal spike*”). Así, el fenómeno de *thermal spike* tiene que estar presente si los enlaces sp^3 se forman por esfuerzos, pero no es necesario si el proceso se debe a la densificación. El debate entre el modelo de esfuerzos y el de densidad aún está en discusión. El segundo mecanismo sugerido para la formación de sp^3 , esto es la supresión del “*thermal spike*” ocurre localmente por las colisiones y requiere una región de alta temperatura. Hasta ahora, los datos experimentales existentes son fácilmente explicados por el primer mecanismo (penetración), sin necesidad de incluir el *thermal spike*. Por esa razón, a continuación solamente se explicará brevemente en qué consisten los modelos de Robertson y Davies-McKenzie, dejando de lado los otros modelos propuestos.

Robertson [Robertson, 1993; 1994; 2002] propuso que el mecanismo de sub-implantación genera un incremento metaestable en la densidad, el cual tiende a causar que un enlace local cambie a la configuración sp^3 . Diversas simulaciones analíticas y numéricas han demostrado que la idea de sub-implantación es correcta o al menos que puede modelar los resultados experimentales. El problema sin resolver aún está en los detalles del proceso de relajación que suprimen los enlaces sp^3 a altas energías de los iones y a altas temperaturas de depósito. En este modelo, se consideran especies atómicas incidentes en el sustrato que poseen una energía en el rango de 10-1000 eV; bajo esa condición, los iones de carbono pueden penetrar algunos nm y pierden su energía por una serie larga de colisiones elásticas con los átomos del blanco (frenado nuclear). Estas colisiones pueden ser simplificadas al considerar que solamente hay colisiones binarias que ocurren como una secuencia de pares colisionales independientes.

El proceso de penetración de las especies depende de la energía de incidencia. Cuando la energía de los iones es muy pequeña, éstos no pueden penetrar la superficie debido a que ésta es como una pared impenetrable de esferas en contacto. Si se sigue aumentando la energía de los iones, en algún momento éstos podrán atravesar los intersticios y penetrar la superficie del sustrato. A esta energía particular se le llama energía umbral E_p , que a su vez depende de la energía de desplazamiento E_d y la energía de ligadura E_B (*binding energy*). La energía umbral de desplazamiento es la mínima energía que necesita un ión para desplazar un átomo de un sitio de enlace para generar una vacancia permanente. Por otro lado, la superficie de cualquier sólido actúa como una barrera de potencial atractivo de altura E_B , la energía de ligadura, esto aumenta la energía cinética de un ión cuando éste penetra la superficie. Entonces, el umbral de penetración para iones libres es:

$$E_p \propto E_d - E_B \quad (1.16)$$

energía que en el caso de carbono ~ 32 eV.

Ahora bien, consideremos que un flujo de iones de carbono inciden sobre un blanco de carbono amorfo (el substrato). Si la energía de los iones es < 32 eV, los átomos de carbono no tienen suficiente energía para penetrar la superficie de modo que se genera un crecimiento superficial de islas que contiene casi 100% de enlaces tipo sp^2 . Si $E > E_p$, los iones tienen la probabilidad de penetrar la superficie y colocarse en un sitio intersticial. Este hecho incrementará la densidad local haciendo que el enlace local se “amolde” en el átomo acorde con la nueva densidad. Suponiendo que el blanco es de carbono amorfo, los átomos incidentes y los del blanco son equivalentes. En resumen, este modelo asume que bajo las condiciones de crecimiento de una película delgada -bombardeo de iones altamente energéticos-, habrá lugar para hibridaciones atómicas. Éstas ajustarán los cambios en la densidad local, generando mayoría de enlaces sp^2 si la densidad es baja ó mayoría de sp^3 si la densidad es alta. Aumentando la energía de los iones incidentes más allá del umbral, la longitud de penetración también aumenta. Una parte de esa energía es usada para penetrar el sólido y otra fracción del $\sim 30\%$ se disipa en desplazamientos atómicos; el resto de la energía es disipada en forma de calor. El proceso completo de relajamiento es caracterizado por tres diferentes escalas de tiempo: (a) el estado colisional de 10^{-13} s, (b) el estado térmico de 10^{-12} s, y (c) el estado de relajación de hasta 10^{-10} s, donde hay procesos de difusión, interacciones químicas y transformaciones de fase. Los procesos (b) y/o (c) suprimen el exceso de densidad causando la disminución de enlaces sp^3 .

El proceso considerado por Robertson se muestra en la Fig. 1.4 [Robertson, 2002], donde un flujo ϕ de iones incide sobre una superficie. Una fracción f de esos iones penetra la superficie, la otra fracción, $(1-f)\phi$ está constituida de iones y átomos no energéticos, los cuales se posan sobre la superficie.

Por otro lado, algunos de los iones que lograron penetrar serán llevados nuevamente a la superficie por mecanismos de relajación. Entonces, en un momento dado, la fracción de iones n que permanecen en sitios intersticiales es $n = f\phi - \beta n$, donde β es una constante. Despejando n obtenemos:

$$n = \frac{f\phi}{1 + \beta}, \quad (1.17)$$

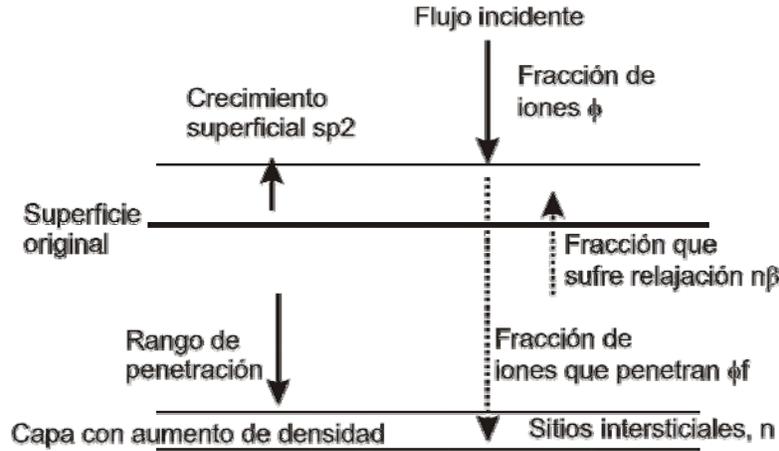


Figura 1.4. Diagrama del aumento de la densidad por sub-implantación. Una fracción de los iones incidentes penetra la película permitiendo el aumento en la densidad.

donde E_i es la energía de los iones incidentes y E_0 es la energía de activación de difusión. Cabe mencionar que para realizar este cálculo, Robertson utilizó simulaciones numéricas y asumió que el mecanismo de relajación es debido al *thermal spike*, una descripción detallada de este cálculo puede encontrarse en [Robertson, 2002].

De este modo, una fracción n del flujo incidente permanecerá sub-implantado dentro de la película y una fracción $1-n$ quedará en la superficie formando enlaces sp^2 . La fracción sub-implantada provocará un aumento en la densidad ρ de:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{n}{n-1} = \frac{f\phi}{1-f\phi+\beta}, \quad (1.18)$$

donde ρ es la densidad de carbonos tipo sp^2 y $\Delta\rho$ es el incremento en la densidad. La penetración de iones puede ocurrir mediante dos mecanismos: penetración directa o penetración secundaria (*knock-on penetration*). En esta última, un átomo de la superficie del blanco puede ser empujado por un ión del flujo externo y penetrar en el blanco. Además tomando en cuenta parte el proceso de relajación, Robertson estimó el parámetro β . Así, la densidad y la correspondiente fracción de enlaces sp^2 puede ser descrita por:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{f\phi}{1-f\phi+0.016(E_i/E_0)^{5/3}}. \quad (1.19)$$

El proceso de sub-implantación de especies de carbono en diferentes sustratos puede describirse de forma general en la siguiente secuencia [Lifshitz, 2003]: (i) penetración de las especies de C en la superficie del sustrato, (ii) aumento en la densidad local o incorporación de esfuerzos, según el modelo de Robertson ó Davis-McKenzie (iii) espurreo y dilución de los átomos del blanco hasta que las capas superficiales estén constituidas de C, (iv) crecimiento de capas de C con el bombardeo sucesivo. La cantidad de enlaces sp^3 en la película en crecimiento dependerá de tres parámetros importantes: la energía de los iones incidentes, la temperatura del sustrato y la tasa de depósito.

La energía de los iones es un parámetro crucial en la formación de DLC, ésta puede clasificarse en cuatro regiones [Lifshitz, 2003]: (i) depósito superficial, en el cual como ya se ha mencionado la energía de las especies no es suficiente para penetrar en el sustrato y como consecuencia se tiene un crecimiento mayoritariamente de sp^2 ; (ii) depósito de ta-C en donde se tiene $sp^3 > 70\%$; (iii) crecimiento de a-C con una significativa fracción de sp^3 que disminuye al aumentar la energía de los iones incidentes; (iv) depósito de películas con estructura de grafito. Esta clasificación puede explicarse de la siguiente manera, en la región (ii) el aumento en la densidad ó el aumento en los esfuerzos generan los enlaces sp^3 . Para este rango de energías, la liberación de especies y los procesos de relajación no son suficientes para reducir la fracción de sp^3 por debajo del alto porcentaje mencionado, obviamente esta es la región óptima para el depósito de DLC. En la región (iii), al aumentar la energía incidente, tanto la componente disipada a lo largo de la trayectoria de los iones (por ionización y excitaciones fonónicas), así como el desplazamiento de átomos y vacancias, se incrementan reduciendo la cantidad de enlaces sp^3 . Sin embargo, en esta región las películas todavía tienen un contenido reducido de sp^3 (incluso hasta el 30%). Solamente en la región (iv) el desplazamiento de los iones es tan grande, que éstos son trasladados hasta la superficie del blanco, eliminando completamente el proceso de densificación, generándose así una película completamente de grafito $\sim 100\%$ de sp^2 . La figura 1.5 muestra la cantidad de enlaces sp^3 en función de la energía de los iones en películas depositadas por diferentes técnicas [Lifshitz, 2003]. De la figura puede notarse que el rango de energía óptima reportado difiere entre autores. Aunque todavía no existe un modelo que pueda aclarar estas discrepancias totalmente, se cree que las diferencias se deben a que el depósito es una función complicada que también depende de la temperatura del sustrato y de la tasa de depósito, además de que en la figura se muestran películas crecidas mediante dos técnicas, pero sobre todo no están explicados totalmente los mecanismos de relajación que reducen los enlaces sp^3 . El modelo de Robertson puede ajustar los datos de Fallon y los de McKenzie mostrados en la Fig. 1.5, pero no puede ajustar los otros que se muestran en la misma.

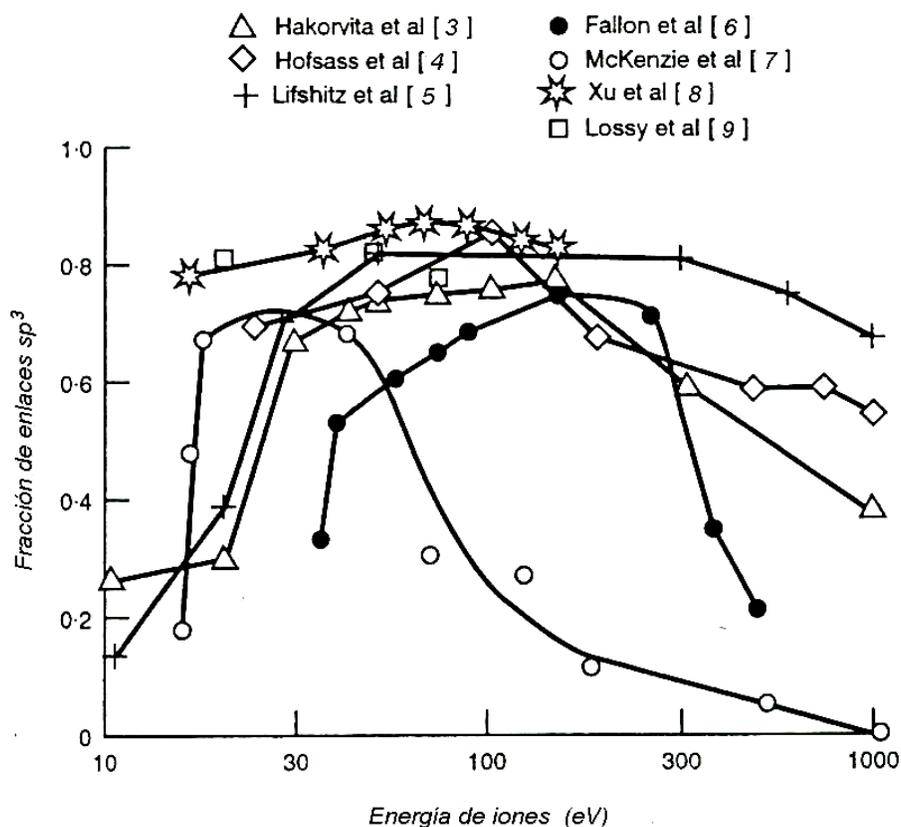


Figura 1.5. Fracción de enlaces sp^3 en función de la energía de iones de C, en películas de ta-C depositadas a temperatura ambiente por diferentes grupos de investigación. Películas depositadas por FCVA: McKenzie [1991], Fallon *et al.* [1993], Lossy *et al.* [1995] y Xu *et al.* [1993]. Películas depositadas por MSIBD: Lifshitz [1996; 1999], Hofsass *et al.* [1998] y Hakovirta *et al.* [1995].

Hasta ahora se ha asumido que la temperatura del sustrato es baja de modo que la movilidad térmica de las especies incidentes de C también es pequeña. Bajo esta suposición, si $E > E_p$ las especies penetran en el blanco y se lleva a cabo el aumento en la densidad local.

Sin embargo, el rango de penetración de las especies es muy pequeño, 5 y 25 Å para especies con 100 y 1000 eV, respectivamente [Lifshitz, 2003]. Para estos rangos de penetración tan reducidos (5 y 25 Å), la migración térmica hacia la superficie puede eliminar las especies de sus posiciones sub-superficiales, descartando el aumento de la densidad y eliminando los enlaces sp^3 . Al respecto se ha reportado que existe una transición entre películas ricas en sp^3 a películas ricas en sp^2 cuando la

temperatura de sustrato T_s excede una temperatura crítica $T_c \sim 150^\circ \text{C}$ para energías de 120 eV [Lifshitz, 2003]. Lo más complicado es que T_c a su vez es función de la energía del flujo incidente E y de la tasa de depósito, convirtiendo el proceso en algo muy complejo. En el caso de crecimiento por MSIBD, en el cual la tasa de depósito es baja, se ha observado un incremento de T_c con E . Esto puede ser explicado de la siguiente forma: al incrementarse la energía incidente también aumenta el rango de penetración de C, de modo que las especies necesitan recorrer una trayectoria mayor para alcanzar la superficie. Inversamente, en el caso altas tasas de depósito se ha reportado una tendencia contraria, esto es, que T_c decrece con E . Esto puede deberse a que para altas tasas de depósito y energías adecuadamente grandes, la energía entregada al sustrato por el bombardeo de las especies puede ser suficientemente alta para incrementar la temperatura del mismo y así, afectar T_c .

Para ser más precisos, la incorporación de C en sitios sub-superficiales dN / dt se determina por un equilibrio entre el flujo incidente (tasa de depósito) y el flujo “saliente” (migración térmica hacia la superficie). La temperatura de transición T_c para películas ricas de sp^2 puede ser estimada cuando $dN / dt = 0$. Entonces T_c debe incrementarse con la tasa de depósito Φ tanto como ésta sea suficiente para no afectar T_s por calentamiento. Es así como la fracción de sp^3 en una película resulta ser una complicada función de la energía de los iones, la temperatura del sustrato y la tasa de depósito, parámetros que a su vez están interrelacionados entre sí.

Una propuesta diferente a los modelos de Robertson y Davis-McKenzie, fue la de Koponen *et al.* [1995], quien consideró el crecimiento como un proceso termodinámico para la formación de una fase metaestable (diamante) bajo condiciones de alta temperatura y presión asociadas con el *thermal spike*. La flexibilidad de los parámetros que utiliza en su modelo permite un mejor ajuste en los datos experimentales mostrados en la figura 1.5 para depósito por MSIBD. Sin embargo, el autor no aporta una explicación con bases físicas para las consideraciones en su desarrollo [Lifshitz, 2003]. En este modelo, otra vez, asumir que la relajación de la densidad se debe al fenómeno de *thermal spike*, es cuestionable. Otro modelo es el propuesto por Marton *et al.* [1998] para interacciones de flujos de baja energía con superficies. El modelo posee versiones estática y dinámica para considerar la penetración, el daño causado por colisiones y difusión y ha sido exitosamente aplicado a diversos sistemas [Lifshitz, 2003]. La debilidad del modelo radica en la necesidad de definir una función de los parámetros de depósito basada en los resultados experimentales obtenidos y no en una descripción física de los procesos involucrados.

Los modelos basados en simulaciones Monte-Carlo (MC) consideran la interacción del flujo de iones con el sustrato como un estado de colisiones únicamente binarias [Lifshitz, 2003]. Hofsass *et al.* [1998] presentaron un modelo de *thermal spike* cilíndrico en donde se identifican correctamente algunos de los errores en los modelos de Robertson, Davies y Koponen. Sin embargo, no parece ser correcta su explicación de la evolución de sp^3 en función de la energía de los iones [Lifshitz, 2003]. Por otro lado, las simulaciones de dinámica molecular (MD) estudian la incorporación de proyectiles energéticos de carbono en la superficie de un blanco, utilizando las ecuaciones de movimiento de Newton. La gran desventaja de estos métodos es que consumen mucho tiempo dependiendo de los parámetros que se involucren. Por ejemplo, Lifshitz [2003] afirmó que una simulación de una secuencia completa de depósito ($\sim 10^{17}$ – 10^{18} átomos/cm²) con las computadoras disponibles podría tardar hasta 10 años, lo que hace completamente imprácticas estas simulaciones.

1.5 Depósito por ablación láser con dos haces cruzados (CBPLD)

Esta última sección del capítulo presente concierne a la discusión de los experimentos reportados en la literatura en donde se aplican dos haces láser en el proceso de ablación. La técnica también conocida como CBPLD por sus siglas en inglés: *cross-beam pulsed-laser deposition*, es implementada en dos configuraciones básicas [Gupta, 1994]; en una de ellas un único haz láser es dividido en dos para generar ablación simultánea, mientras que en la otra se utilizan dos láseres distintos que pueden separarse temporalmente. Ciertamente, este tipo de experimentos aumenta la complejidad del proceso de depósito, sin embargo hay algunas razones importantes para el uso de estas configuraciones. La aplicación clave de esta técnica ha sido proveer una solución para el problema del efecto salpicadura en las películas.¹⁰ La incorporación de partículas en el material es un serio problema que ha sido considerado como el mayor obstáculo para la introducción de PLD a escalas industriales [Gupta, 1994].

El primer método para reducir el *splashing* fue demostrado por Gaponov *et al.* [1982] al implementar la técnica de depósito con dos láseres cruzados, CBPLD. La idea de Gaponov consiste en la creación de una zona de alta presión colisional por la intersección de dos plumas sincronizadas y aproximadamente idénticas provenientes de dos blancos distintos.

¹⁰ Véase el Apéndice E para una explicación detallada del efecto salpicadura (*splashing*) en películas delgadas.

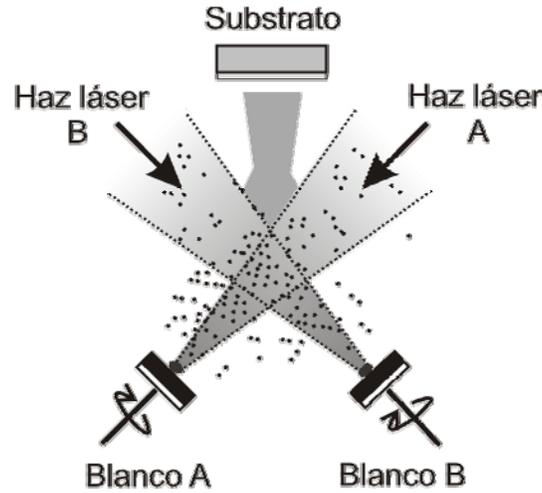


Figura 1.6. Esquema de la configuración de CBPLD.

La Fig. 1.6 muestra un esquema de la configuración CBPLD. Si las plumas son suficientemente densas interactúan dinámicamente y serán desviadas. Bajo esta geometría, las especies pueden ser redirigidas al sustrato que está colocado fuera de la trayectoria original de las plumas de ablación. Por otro lado, las partículas pesadas atraviesan la región de intersección experimentando solamente una pequeña perturbación de sus trayectorias originales y no alcanzan el sustrato. De esta forma es posible separar espacialmente las trayectorias de especies ligeras y macropartículas. Usando esta técnica, Pechen *et al.* [1992] y Strikovsky *et al.* [1993] depositaron películas de YBCO esencialmente libres de partículas al utilizar dos láseres sincronizados de Nd:YAG ($1.06 \mu\text{m}$). Este es un resultado sorprendente dado que las películas de este material depositadas por la técnica convencional de PLD muestran una superficie con alta presencia de partículas micrométricas.

Aunque se ha logrado depositar películas libres de *splashing* a partir de la propuesta de Gaponov, los procesos físicos que se llevan a cabo durante la interacción no han sido del todo entendidos debido a la complejidad de los mismos. Una de las investigaciones más completas del estudio de esta interacción fue realizada por Tselev *et al.* [1999a; 1999b; 2001]. En esta serie de artículos, se realizan análisis de plasmas por espectroscopía óptica y sondas electrostáticas colectoras de iones en diferentes regiones de la interacción entre plasmas. Basándose en las ideas de Gaponov, Tselev *et al.* utilizan una configuración CBPLD con dos láseres sincronizados simultáneos Nd:YALO₃, 1079 nm (ver Fig. 1.6). La única diferencia en el trabajo mencionado consiste en la introducción de un diafragma frente al sustrato que reduce casi completamente la presencia de partículas en la película. En este

experimento ocurre lo mismo que en el de Gaponov; a causa de los pulsos cortos, la densidad de especies atómicas y moleculares en la pluma es muy alta y la longitud de camino libre medio es corta. Para masas comparables y las constricciones impuestas por la conservación de momento y energía, las especies dispersadas viajarán a lo largo de nuevas direcciones bisecando las dos trayectorias iniciales. Por otro lado, la probabilidad de colisión entre dos partículas de tamaño micrométrico es despreciable por su baja densidad. Las colisiones entre partículas y especies atómicas/moleculares son frecuentes. En este caso, debido a su diferencia de masas, las colisiones no pueden alterar la trayectoria de partículas pesadas. En esta aproximación, un sustrato puede ser colocado a lo largo de la línea que bisecta a las dos plumas, detrás de un colimador que es usado para filtrar las especies dispersadas. Los resultados de los trabajos de Tselev muestran que se pueden producir películas prácticamente libres del efecto salpicadura sin una considerable pérdida de material ablacionado. También fue reportado que en el proceso CBPLD, el promedio de las energías cinéticas de los iones se reduce de 2 a 3 veces relativo a PLD convencional. Asimismo, reportan que el grado de ionización del plasma aumenta hasta en un 70%. El aumento en la ionización es explicado debido a la ionización de átomos neutros en dos pasos [Tselev et al., 2001]: (1) dos átomos son excitados por colisiones con electrones en la región de alta densidad de la pluma, (2) ocurre un intercambio entre átomos excitados por medio de un fotón virtual, la energía liberada por uno de los átomos que pasa al estado base es entregada a un segundo átomo con su subsecuente ionización, es decir:



donde A son las especies en estado base, A^* corresponde al estado excitado y A^+ representa las especies una vez ionizadas. Por otro lado, los valores reducidos de la energía cinética se explican como resultado del filtrado de especies altamente energéticas en la región de intersección de los plasmas.

Otro trabajo dedicado al estudio de la configuración de CBPLD fue realizado por Camps *et al.* [2002]. En ese trabajo un láser Nd:YAG emitiendo a 1064 nm se divide en dos haces que se enfocan sobre dos blancos de grafito a 90° uno respecto del otro. Como resultado de la interacción de los dos plasmas, se observaron cambios en las energías cinéticas de los iones de C, C⁺ y C⁺⁺. A distancias cercanas a los blancos, las velocidades de los iones aumentan en comparación a aquellos producidos por un solo plasma, por otro lado, a distancias lejanas (> 3 cm) las velocidades son similares en ambas configuraciones. Además, los autores realizaron una secuencia de fotografías rápidas de la evolución de los plasmas donde se observan cambios en la

emisión de los plasmas que podrían ser explicados por un proceso de recombinación de iones. Bajo esta configuración, se depositaron películas de DLC que mostraron reducción en el *splashing* así como un cambio en la estructura del material depositado debido a los cambios en la energía de las especies en el plasma.

Una modificación a la propuesta de Gaponov fue desarrollada por Koren *et al.* [1990], donde un segundo láser (KrF, 248 nm) es empleado para vaporizar las partículas de la pluma cuando éstas ya se encuentran en movimiento producidas por el primer láser (Nd:YAG, 1064 nm). Para lograr esto, el segundo láser no es dirigido al blanco, pero pasa muy cerca y paralelo a él de modo que penetra en la región de interacción del primer láser con el blanco. Para maximizar la probabilidad de intercepción y destrucción de las partículas micrométricas es crítico el tiempo de retraso entre láseres y la posición del segundo láser. Se han reportado películas de buena calidad superficial y composición producidas por esta configuración [Eryu *et al.*, 1991; György *et al.*, 2004].

En un experimento diseñado para estudiar la perturbación de atmósferas inertes durante el paso de partículas micrométricas producidas en PLD y su efecto en las películas delgadas, Gupta *et al.* [1990] crecieron películas de YBCO en presencia de O₂ usando dos láseres sincronizados con retraso temporal. Los fragmentos ablacionados por el primer láser inducen la formación de una onda de choque no estacionaria en el O₂, detrás de la onda de choque queda una atmósfera fuera de equilibrio que puede interactuar con el segundo láser. Como resultado se obtuvieron películas que muestran un decremento en la temperatura de transición que es análogo a las películas crecidas a bajas presiones. Además las películas mostraron una considerable reducción en la densidad de partículas. Estos resultados son consecuencia de la interacción de los frentes de onda generados por los pulsos sucesivos [Gupta, 1994].

En otro experimento, diseñado para probar la influencia de los tiempos de llegada de las especies de la pluma en el depósito, dos láseres sincronizados fueron utilizados para la síntesis de películas de YBCO por ablación de dos blancos separados [Hussey y Gupta, 1992]. Los láseres utilizados fueron Nd:YAG emitiendo a 355 nm y KrF emitiendo a 248 nm. En esta configuración, los autores utilizaron dos blancos diferentes, YBa₂O_x y CuO colocados en un arreglo triangular con el sustrato, los blancos fueron colocados de modo que los vectores normales al centro intersecaran el punto donde fue colocado el sustrato. Fueron obtenidas películas de YBCO de alta calidad, sin embargo, no se encontró diferencia en las películas crecidas con diferentes retrasos entre láseres.

Una variante de la configuración de dos láseres sincronizados fue introducida por Witanachchi et al. [1995a; 1995b; 2000] y Mukherjee et al. [1999; 2002a; 2002b]. Esta técnica consta del acoplamiento de dos láseres sincronizados (CO₂ y KrF) sobre un mismo blanco. La peculiaridad de esta configuración consiste en que la duración del pulso láser de CO₂ es de 500 ns ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) y el correspondiente al láser de KrF es de 20 ns ($\lambda = 248 \text{ nm}$), estas características permiten superponer temporalmente los pulsos láser. En particular, los autores realizaron depósitos de Y₂O₃ encontrando que el *splashing* era reducido casi totalmente. Asimismo, realizaron depósitos de carbono encontrando mayor concentración de enlaces tipo sp³ (diamante). Para ambos materiales, encontraron aumentos en el grado de ionización del plasma así como de las energías cinéticas de las especies, en comparación con PLD con un solo láser. La explicación de estos fenómenos es que el láser de CO₂ (que alcanza primero el blanco), calienta el blanco y cuando llega el láser KrF se encuentra con material fundido reduciendo así la cantidad de partículas micrométricas eyectadas. Asimismo, el pulso del CO₂ es absorbido por la pluma generada por el KrF por medio del mecanismo de *bremstrahlung* inverso, de modo que aumenta el grado de ionización y la velocidad de las especies.

Por otro lado, externo al campo de depósito de películas delgadas, la configuración de haces cruzados se ha utilizado en la técnica de espectroscopía de rompimiento inducida por láser (*Laser-induced breakdown spectrometry*, LIBS).¹¹ Ésta consiste en el análisis cuantitativo de elementos que constituyen un material mediante el análisis de la emisión del plasma de ablación. Dada la naturaleza de LIBS se busca aumentar la intensidad de emisión de las especies eyectadas del blanco y es precisamente con ese fin que se ha implementado el uso de dos haces láser. Al respecto, se ha reportado que la intensidad de emisión del plasma aumenta, facilitando el análisis de elementos en la muestra [Noll et al., 2004]. Aunque esta aplicación no tiene nada que ver con el depósito de películas delgadas, el uso de dos haces láser para mejorar la sensibilidad de la técnica LIBS ha motivado el análisis de los resultados de esta Tesis desde el punto de vista de la intensidad de emisión.

¹¹ Consúltense el Apéndice F en donde se muestran las distintas configuraciones de interacción entre plasmas aplicadas a LIBS.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización

Como se mencionó en el capítulo 1, un plasma se define como un gas parcial o totalmente ionizado en donde ocurren una gran cantidad de fenómenos relacionados con la aparición de campos eléctricos, el movimiento de las cargas dentro de éste, colisiones entre partículas, etc. Por esta razón, la caracterización completa de un plasma requiere de la implementación de diversas técnicas, ya que cada una de ellas aporta información sobre un aspecto particular. Los diagnósticos generalmente se dividen en dos categorías principales: (i) métodos de contacto y (ii) métodos de no-contacto. En este trabajo, las técnicas utilizadas fueron únicamente de no-contacto: espectroscopía óptica de emisión, fotografía rápida e interferometría de dos colores. Mediante los métodos mencionados y bajo ciertas condiciones, es posible determinar el tipo de especies y su energía cinética más probable, la temperatura, la densidad electrónica y de neutros, así como la dinámica del plasma.

Por otro lado, las propiedades de las películas delgadas de carbono dependen del tipo de enlaces presentes en la misma, sp^2 y sp^3 . Al respecto, el método de análisis utilizado en este trabajo es espectroscopía Raman, técnica que proporciona información sobre la proporción de los tipos de enlaces en la muestra. En adición, para analizar la morfología superficial de las películas depositadas por CBPLD, se utilizaron las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización, tanto para el análisis de plasmas como de películas delgadas, que fueron utilizadas en este trabajo.

2.1 Espectroscopía de emisión

La espectroscopía óptica de emisión es un diagnóstico frecuentemente utilizado en PLD, esto se debe a que la pluma de ablación emite mucha luz y se extiende algunos centímetros desde el blanco. Esta técnica es usualmente utilizada para identificar las especies en el plasma. Sin embargo, con espectros resueltos en tiempo y espacio, se puede determinar adicionalmente la distribución de tiempo de vuelo (TOF) de las

especies presentes. El espectro de emisión es muy intenso durante los tiempos iniciales de la expansión debido a la radiación de frenado de los electrones libres (*bremsstrahlung*). Esta radiación es generada por la rápida deceleración de electrones en la vecindad de un átomo o de un ión, es continua a través de todo el visible y se puede observar en algunos milímetros desde la superficie del blanco. Para distancias mayores, la pluma exhibe una gran cantidad de líneas atómicas, iónicas y moleculares.

2.1.1 Determinación de la temperatura electrónica

El análisis por espectroscopía óptica de emisión de un plasma permite, bajo ciertas condiciones, determinar la temperatura electrónica del mismo. En esta sección se aportan de manera resumida los principios teóricos y el método [Griem, 1964; Bekefi, 1976; Griem, 1997; Root, 1989; Thorne et al., 1999] para alcanzar ese fin.

La condición de ETL es necesaria para poder realizar el cálculo de la temperatura electrónica.¹² Los procesos físicos que toman lugar en un plasma cuando se produce la emisión pueden ser agrupados en dos categorías: ionización y excitación causadas por colisiones y por procesos radiativos. Bajo la condición de ETL se considera que los procesos colisionales son más importantes que los radiativos, es decir, un estado excitado podría tener mayor probabilidad de ser desexcitado por medio de una colisión, que a través de un proceso radiativo.

La excitación y relajación de átomos a través de colisiones están representadas por el proceso: $A + e^- + \Delta E \Leftrightarrow A^* + e^-$, donde ΔE es la energía cinética transferida hacia o desde el electrón y A^* representa la especie en el estado excitado. Naturalmente, la sección eficaz para estas transiciones depende de la velocidad v del electrón. La tasa de colisiones en el plasma $C_{n'n}$ [Griem, 1997] que generan transiciones de iones o átomos en el estado n al estado n' , está dada en la ec. (1.10), que se reescribe aquí por comodidad del lector:

$$C_{n'n} = n_e \int_0^{\infty} v \sigma(v) f(v) dv = n_e \langle v \sigma_{n'n}(v) \rangle, \quad (2.1)$$

donde $\sigma_{n'n}(v)$ es la sección eficaz de colisión, $f(v)$ es la función de distribución de velocidades electrónicas (Maxwell-Boltzmann) y la integral se realiza sobre todas las velocidades.

¹² Véase el capítulo 1 sección 1.1 en donde se describen las condiciones de equilibrio termodinámico local.

Entonces, las tasas colisionales para las transiciones están dadas por:

$$\begin{aligned} C_{mn} &= n_e \langle v \sigma_{mn}(v) \rangle \rightarrow \text{excitación} \\ C_{nm} &= n_e \langle v \sigma_{nm}(v) \rangle \rightarrow \text{desexcitación} \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde m y n son los estados inicial y final, respectivamente.

En equilibrio termodinámico cada proceso debe balancearse por su inverso exacto, en otras palabras, el número de colisiones de excitación y desexcitación deben ser iguales:

$$N_m C_{nm} = N_n C_{mn}, \quad (2.3)$$

donde N_m y N_n son las densidades en el nivel inferior y superior respectivamente.

Por otro lado, al considerar un sistema en equilibrio térmico, éste puede considerarse un ensamble canónico: es decir, un sistema que únicamente intercambia energía con los alrededores, manteniendo su volumen constante dado que el número de átomos de la misma especie N permanece fijo. Entonces, la densidad de especies en el estado n está dada por:

$$n = \frac{N_n}{N} = \frac{\exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right]}{\sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right]} = \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z(T)}, \quad (2.4)$$

donde $\beta = 1 / kT$, $Z(T)$ es la función de partición, E_n es la energía del estado n , T la temperatura y k la constante del Boltzmann. Cuando un sistema posee estados degenerados, es decir, que existen varios estados con la misma energía, es necesario introducir los pesos estadísticos g_n que indican el número de tales estados. Entonces la proporción entre las densidades de especies en los diferentes estados de energía E_n y E_m empleando las ecs. 2.3 y 2.4 es:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{C_{nm}}{C_{mn}} = \frac{g_n \exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right]}{g_m \exp\left[-\frac{E_m}{kT}\right]} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left[-\frac{E_n - E_m}{kT}\right]. \quad (2.5)$$

El numerador y el denominador de la ecuación anterior son llamados “factores de Boltzmann” asociados a los niveles de energía E_n y E_m .

Otra condición necesaria para realizar el cálculo de la temperatura electrónica del plasma es que éste sea ópticamente delgado. Una línea de emisión cumple dicha condición si los fotones emitidos en cualquier punto del plasma alcanzan al detector con una probabilidad despreciable de absorción en la columna del mismo. En otras palabras, se pide que la atenuación de la luz que atraviesa un medio gaseoso (el plasma) desde el interior del mismo hasta el punto de observación sea muy pequeña. Lo cual es equivalente a pedir que el camino libre medio de los fotones sea mucho mayor que las dimensiones del plasma. La absorción de una transición entre los niveles i y k , puede ser estimada por [Griem, 1964; Thorne, 1999]: $\kappa_{ik}(\lambda_0) = 8.85 \times 10^{-13} n_i f_{ik} \lambda_0^2 L_{ik}(\lambda_0)$, donde κ_{ik} es el coeficiente de absorción en cm^{-1} , f_{ik} es la intensidad del oscilador de absorción (*absortion oscillator strength*), λ_0 es la longitud de onda central en cm, n_i es la densidad de población del nivel de energía menor en cm^{-3} y $L_{ik}(\lambda_0) = 1/\pi\Delta\lambda$ es el perfil Lorentziano normalizado en la longitud de onda central, donde $\Delta\lambda$ es el FWHM.

La intensidad de emisión de una fuente ópticamente delgada es:

$$I = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{nm} N_m, \quad (2.6)$$

donde A_{nm} es la probabilidad de transición entre los niveles m y n , N_m es la densidad de átomos en el nivel superior y ω es la frecuencia angular de la radiación emitida. Combinando las Ecs. (2.5) y (2.6) se obtiene una expresión para la temperatura del plasma:

$$-\frac{E_1 - E_2}{kT} = \ln \left[\frac{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}{I_2 \lambda_2 A_1 g_1} \right], \quad (2.7)$$

donde E_i es la energía del nivel superior de cada transición con $i = 1, 2$, I_i es la intensidad de la línea de emisión, λ_i la longitud de onda, A_i la probabilidad de transición, g_i la degeneración del nivel superior, T la temperatura y k la constante de Boltzmann. Los subíndices se refieren a dos transiciones -líneas espectrales- diferentes. Los parámetros E_i , A_i , g_i para cada λ_i , involucrados en la Ec. (2.7) pueden encontrarse en bases de datos, la intensidad de las líneas espectrales I_i se mide directamente de los resultados experimentales. Así es posible determinar la temperatura del plasma. Si se cuenta con un espectro resuelto en tiempo, se puede

obtener la evolución de la temperatura en la pluma mientras que ésta se encuentre en ETL.

2.1.2 Determinación de la densidad electrónica

Existen diversas técnicas de diagnóstico utilizadas para la determinación de la densidad electrónica [Harilal et al., 1997], entre éstas se encuentran: espectroscopía óptica [Griem, 1964; 1974], sondas de Langmuir [Huddelstone et al., 1965; Lowndes et al., 1996], interferometría con láser o con microondas [Heald et al., 1965] y esparcimiento Thomson [Van der Saden et al., 1992]. La técnica de *scattering* Thompson es probablemente la más directa y la que requiere menores consideraciones teóricas, mientras que la espectroscopía es la más simple en cuanto al arreglo instrumental.

La técnica de espectroscopía para determinar la densidad electrónica se basa en la medición del ensachamiento Stark de las líneas espectrales. Para este método solamente es necesario conocer la forma y ancho de las líneas de emisión de un átomo aislado o un átomo una vez ionizado [Griem, 1964; Thorne et al., 1999; Bekefi, 1976]. Para la estimación de la densidad electrónica, el ensanchamiento Stark de líneas se mide de espectros obtenidos con espectrógrafos de alta resolución. Hay tres mecanismos que contribuyen significativamente al ancho de las líneas observadas en plasmas de ablación [Harilal et al., 1997]: ensanchamiento Doppler, ensachamiento por resonancia por presión y el ensanchamiento Stark. El ensachamiento Doppler se debe a un corrimiento aparente en la longitud de onda ocasionado por el movimiento térmico de los átomos emisores. El observador ve una gama de corrimientos correspondientes a una gama de velocidades, lo que es equivalente a un ensachamiento de la línea espectral:

$$\Delta\lambda = \lambda v_x / c, \quad (2.8)$$

donde λ es la longitud de onda de emisión, v_x la velocidad de las especies.

El ensachamiento por resonancia por presión se debe a la interacción entre átomos idénticos pero en diferentes estados de excitación, de los cuales uno se encuentra en el estado base. El ensanchamiento Stark de las líneas espectrales en plasmas se debe a colisiones con especies cargadas, resultando en un ensachamiento de la línea y un corrimiento en el pico de la longitud de onda. El ancho a la altura

media (*Full width half maximum*, FWHM) de las líneas afectadas por este mecanismo está relacionado con la densidad electrónica por la siguiente expresión [Griem, 1964]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4}\left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right]W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right), \quad (2.9)$$

donde W es el parámetro de impacto electrónico, A es el parámetro de ensachamiento por impacto iónico, ambos son independientes de la densidad pero están en función de la temperatura. n_e es la densidad electrónica en el plasma, el ancho se mide en Å y la densidad en cm^{-3} , N_D es el número de partículas en la esfera de Debye.¹³

El primer término de la Ec. (2.9) representa el ensanchamiento debido a la contribución electrónica y el segundo es el factor de corrección por los iones. Además, la ecuación anterior se aplica para líneas de átomos neutros, para que sea adecuada para iones, es necesario reemplazar el coeficiente 3/4 por 6/5.

Por último, es importante mencionar el ensanchamiento instrumental de las líneas espectrales. Éste aparece cuando la luz debe pasar por diversos componentes ópticos en los cuales sufre dispersión, difracción, etc. La magnitud del ancho de línea depende de los componentes del experimento y generalmente se determina empleando lámparas espectroscópicas a baja presión o una fuente con ancho espectral conocido.

2.2 Análisis mediante interferometría

La técnica de interferometría se utiliza para determinar las densidades de electrones y especies neutras en el plasma. En este método normalmente se emplea un interferómetro de tipo Mach-Zehnder como el que se muestra en la Fig. 2.1. Éste es un interferómetro de división de amplitud, en el cual las dos trayectorias se separan mediante dos divisores de haz y dos espejos totalmente reflejantes.

Para realizar el experimento, uno de los caminos se hace pasar a través del plasma, lo que producirá una alteración en la diferencia de caminos ópticos, resultando en un cambio en el patrón de franjas.

¹³ Véase el capítulo 1, sección 1.1, donde se define la longitud de Debye.

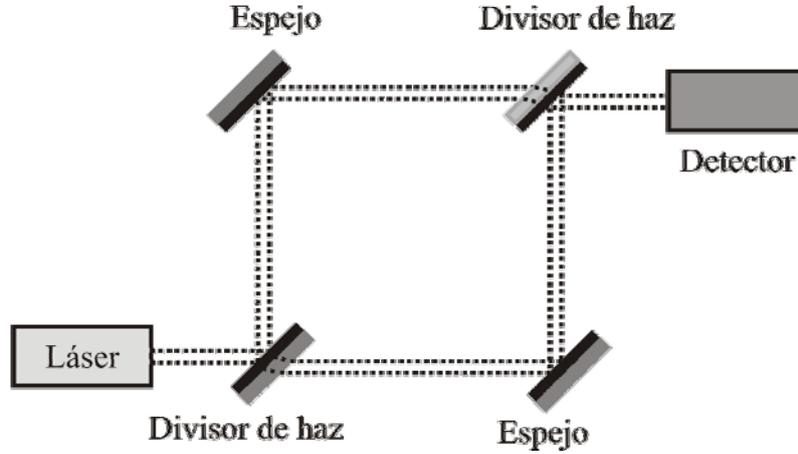


Figura 2.1. Interferómetro de Mach-Zehnder

Como se sabe, la irradiancia total a la salida del interferómetro [Hetch, 2000] es:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\phi, \quad (2.10)$$

donde I_1 e I_2 son las intensidades individuales de cada brazo del interferómetro y $\Delta\phi$ es la diferencia de fase resultante de una discrepancia en la longitud de camino óptico recorrido por cada una de las ondas que interfieren. A su vez, la diferencia en la longitud de camino óptico en el interferómetro depende del índice de refracción. Entonces, el desfase entre dos ondas interferentes es:

$$\Delta\phi = k\Lambda = \frac{2\pi}{\lambda} L(\eta - 1), \quad (2.11)$$

donde $k = 2\pi/\lambda$ es la magnitud del vector de onda, Λ es la diferencia en la longitud de camino óptico, L es la longitud de un brazo del interferómetro y η es el índice de refracción del medio diferente al aire (plasma en nuestro caso).

En el caso de un plasma $(\eta - 1)_{plasma} = (\eta - 1)_{elec} - (\eta - 1)_{atom}$, el primer término del lado derecho corresponde a la contribución de los electrones y el segundo a la contribución de los átomos en el estado base [Born et al., 1980; Jackson, 1975]. Los índices de refracción anteriores dependen de la densidad de electrones y de especies neutras, resultando que la diferencia de fase de la Ec. (2.11) puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} L(\alpha_0 n_n + \alpha_e n_e), \quad (2.12)$$

donde α_0 es la polarizabilidad de neutros, α_e la polarizabilidad de los electrones libres, n_e y n_n son las densidades de electrones y neutros, respectivamente. La Ec. (2.12) muestra que para determinar n_e y n_n , conociendo todos los demás parámetros (λ y L experimentales, α_i de tablas), es necesario resolver dos ecuaciones simultáneas para dos longitudes de onda; de ahí que el nombre de la técnica es interferometría de dos colores.

2.3 Análisis mediante fotografía de sombras

En el estudio de plasmas, para determinar el comportamiento de los mismos es conveniente utilizar métodos de diagnóstico que no perturben el sistema. Experimentalmente, la dinámica y la expansión del plasma han sido estudiadas por varias técnicas. Entre ellas existen varios mecanismos de fotografía resuelta en tiempo incluyendo los arreglos como Schlieren e interferometría.

Las medidas de índice de refracción en cualquier medio usualmente se basan en alguna forma de interferometría. Como ya se mencionó, un interferómetro es cualquier arreglo en el cual dos o más ondas producen interferencia por la adición coherente de campos eléctricos. La intensidad que se observa depende si los campos interfieren constructiva o destructivamente. Las técnicas Schlieren y la fotografía de sombras (*shadowgraphy*) son derivadas de la interferometría convencional.

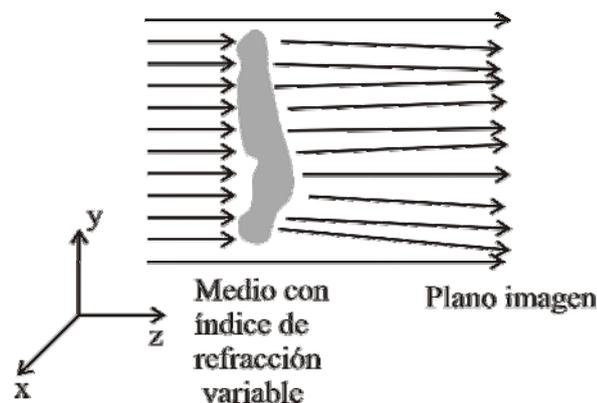


Figura 2.2. La imagen de fotografía por sombras del plasma es consecuencia de la desviación del haz láser expandido.

La diferencia entre el método Schlieren y la fotografía de sombras es que el primero es sensible a la primera derivada espacial del índice de refracción mientras que la fotografía de sombras depende únicamente de la segunda derivada [Hutchinson, 1987]. La fotografía de sombras utiliza la desviación de un haz láser expandido al pasar por una región que sufre un cambio en su índice de refracción. El principio bajo el cual funciona esta técnica se muestra en la Fig. 2.2.

Las variaciones de intensidad en la imagen ocurren porque los rayos son desviados un ángulo θ el cual varía a través de la región en donde se expande el plasma. El efecto va a suscitar que la energía electromagnética que debió pasar por un punto y en el espacio, se desvíe al punto $y' = y+L$. Si imaginamos que el haz expandido está compuesto de muchos rayos independientes, cada uno de éstos es desviado un ángulo:

$$\theta = \frac{d}{dy} \int \eta dl, \quad (2.13)$$

donde η es el índice de refracción, dy es la diferencial en la dirección de la desviación. El mismo efecto ocurre en la dirección ortogonal dentro del plasma “ x ” (ver Fig. 2.2). Por el rayo incidente en la posición (x,y) , se desvía a una posición (x',y') en el plano detector:

$$(x', y') = \left(x + L \frac{d}{dx} \left[\int \eta dl \right], y + L \frac{d}{dy} \left[\int \eta dl \right] \right), \quad (2.14)$$

Si el rayo incidente posee intensidad uniforme I_i , entonces la intensidad detectada I_d estará dada por:

$$I_d dx' dy' = I_i dx dy, \quad (2.15)$$

de modo que:

$$\frac{I_i}{I_d} = 1 + L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] \left(\int \eta dl \right), \quad (2.16)$$

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

$$\frac{\Delta I_i}{I} = L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] \left(\int \eta dl \right). \quad (2.17)$$

De la Ec. (2.16) puede observarse que, como se estableció previamente, el cambio en la intensidad en la imagen es proporcional a la segunda derivada del índice de refracción. Esta técnica es una excelente herramienta para la caracterización de plasmas o de cualquier medio que sufra un cambio en su índice de refracción.

2.4 Elipsometría

La elipsometría es una técnica precisa para medir el espesor y el índice de refracción de películas delgadas transparentes sobre superficies sólidas. Se basa en la determinación de los cambios en el estado de polarización que sufre un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por dos ángulos (α y β) que proporciona el elipsómetro y que están relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción).

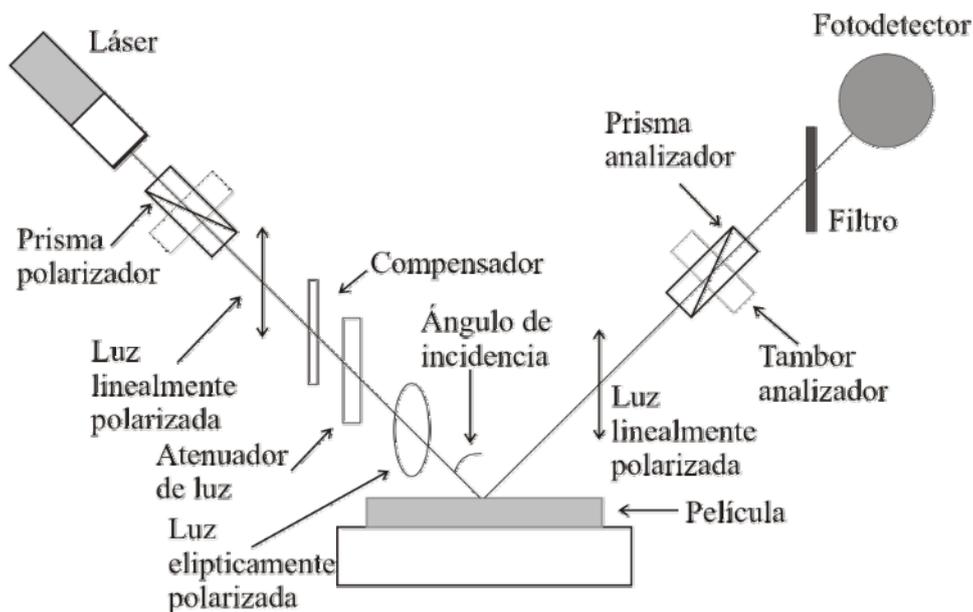


Figura 2.3. Esquema de un elipsómetro.

La Fig. 2.3 muestra los componentes principales de un elipsómetro, cuyo funcionamiento es básicamente como sigue: un haz láser (usualmente He-Ne emitiendo en 632.8 nm) sirve como fuente de luz. Dicho haz puede estar linealmente polarizado o no polarizado, según el modelo del láser. En el caso de que el haz de luz sea no polarizado, éste se hace incidir sobre un polarizador lineal (prisma de calcita) y posteriormente por un compensador de cuarto de onda, para convertir la luz linealmente polarizada en elípticamente polarizada. Después del compensador, se coloca la muestra a ser estudiada. Ésta debe tener un área pequeña plana pulida que refleje la luz incidente.

El haz reflejado pasa a través de un segundo prisma de calcita que funciona como analizador del estado de polarización. Tanto el polarizador como el analizador están montados sobre tambores graduados que pueden ser rotados independientemente. Un filtro contiguo al analizador bloquea todas las longitudes de onda excepto la del láser. Finalmente, el fotodetector produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad del haz reflejado. El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito considerando las componentes paralela y perpendicular del campo eléctrico al plano de incidencia. En el caso de una onda plana monocromática, estas componentes se expresan para la onda incidente como:

$$\begin{aligned} E_p(t) &= E_p \exp[i(\omega t - kz + \alpha_p)] \\ E_s(t) &= E_s \exp[i(\omega t - kz + \alpha_s)], \end{aligned} \quad (2.18)$$

donde E_p y E_s son las amplitudes del campo en dirección paralela y perpendicular al plano de incidencia, α_i son las fases correspondientes. \hat{x} es la dirección de propagación de la onda, ω la frecuencia angular y k el número de propagación. Si la diferencia de fase entre componentes ($\alpha = \alpha_p - \alpha_s$) es 0 o un múltiplo de 2π , el haz está linealmente polarizado, en cualquier otro caso, está elípticamente polarizado.

Cuando la luz polarizada se refleja por la muestra, se produce un cambio tanto en la fase como en la amplitud de las componentes de la onda plana incidente. Las componentes de la onda reflejada se denotan por:

$$\begin{aligned} R_p(t) &= R_p \exp[i(\omega t - kz + \beta_p)] \\ R_s(t) &= R_s \exp[i(\omega t - kz + \beta_s)], \end{aligned} \quad (2.19)$$

donde R_i y β_i corresponden a la amplitud y fase de las componentes de la onda reflejada, con $i = p, s$. Los coeficientes de reflexión ρ_s y ρ_p se definen como:

$$\rho_m = (R_m / E_m) \exp[i(\beta_m - \alpha_m)]. \quad (2.20)$$

Las diferencias de fase $\beta_m - \alpha_m$ no se miden directamente, sin embargo, sí puede medirse la razón entre los coeficientes de reflexión:

$$\rho_p / \rho_s = (R_p / R_s) (E_p / E_s)^{-1} \exp[i(\beta - \alpha)], \quad (2.21)$$

donde $\beta = \beta_p - \beta_s$ y $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ son las diferencias de fase entre las componentes antes y después de la reflexión. Por otro lado, se define: $\Delta = \beta - \alpha$, $\tan \Psi = (R_p / R_s) / (E_p / E_s)$ y $P = \rho_p / \rho_s$. La ecuación 2.20 puede escribirse como:

$$P = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (2.22)$$

Mediante la ec. (2.21) puede determinarse el índice de refracción y el espesor de la película, ya que se mide directamente el cambio en la amplitud relativa ($\tan \Psi$) y el cambio de fase relativa (Δ) entre las dos componentes del campo eléctrico producidos por la reflexión. Estos dos parámetros son funciones del espesor de la película, las características ópticas de la muestra y el substrato, de la longitud de onda incidente y del ángulo de incidencia. Las mediciones se realizan haciendo incidir un haz láser de longitud y polarización conocidas. El ángulo de incidencia normalmente es igual a 70° , ya que en general se ha observado que esta condición ofrece la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la película.

2.5 Espectroscopía Raman

Cuando un haz de luz de cierta frecuencia determinada incide sobre un material, ocurren diferentes fenómenos: reflexión, transmisión y absorción. El análisis de la luz transmitida o absorbida, en función de su frecuencia, constituyen el fundamento de las espectroscopías de absorción en las zonas del espectro visible, ultravioleta e infrarrojo. Sin embargo, también pueden ocurrir otros procesos en los cuales, una pequeña fracción de la luz incidente, mediante interacción con el medio, “abandona su trayectoria original” y se esparce en todas direcciones; a este proceso se le conoce como esparcimiento (*scattering*).

La luz esparcida por la muestra, a su vez, presenta tres características diferentes:

- 1) Esparcimiento Rayleigh: la luz esparcida conserva la frecuencia de la luz incidente (*scattering* elástico).

- 2) Esparcimiento Raman tipo Stokes (*scattering* inelástico). En este proceso, la luz esparcida posee diferente frecuencia que la luz incidente, esto se debe a que la luz cede energía al medio. La luz esparcida inelásticamente habrá modificado su frecuencia un valor que corresponderá exactamente a diferencias entre los niveles de energía del medio.
- 3) Esparcimiento Raman antistokes (*scattering* inelástico). La luz esparcida toma energía del medio. Típicamente, la frecuencia de la radiación incidente es entre 5 a 15 veces mayor que la correspondiente a la diferencia de energía entre niveles de la muestra.

Debido a que el cambio en la frecuencia de la luz esparcida depende de la diferencia de energía entre niveles de la muestra, la dispersión Raman brinda información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis constituye la espectroscopía Raman. A diferencia de las espectroscopías de absorción, en este caso no es necesario que la radiación incidente sea resonante con el medio, es decir que su energía coincida con alguna diferencia de energía entre niveles del mismo. Si esto ocurre por añadidura, el fenómeno de dispersión es resonante y se denomina espectroscopía Raman resonante.

Aunque es posible observar en el espectro Raman bandas debidas a transiciones de diferente naturaleza, esta técnica se usa principalmente para obtener información acerca de la vibración molecular. También se pueden obtener parámetros del espectro rotacional de algunas moléculas e incluso, en casos como el de las moléculas diatómicas homonucleares que carecen de momento dipolar, el efecto Raman brinda la única posibilidad para observar de manera directa el espectro de rotación pura. No obstante, en cuanto la molécula empieza a ser moderadamente pesada, la técnica Raman pierde su eficacia para el estudio del espectro rotacional, debido a que las bandas correspondientes se enciman con la banda del esparcimiento Rayleigh.

Una molécula constituida de N átomos tiene $3N$ grados de libertad, de los cuales $3N-6$ corresponden a la vibración molecular, 3 a la rotación y 3 a la traslación. Entonces se tienen $3N-6$ modos normales de vibración en las moléculas. No debe interpretarse que la molécula sólo puede vibrar según estos modos normales, lo que ocurre es que cualquier movimiento vibracional molecular puede expresarse como la combinación lineal de estos modos normales.

Ahora bien, supongamos que una molécula vibra siguiendo una coordenada normal con una frecuencia ν_i . Si aplicamos un campo eléctrico a la molécula, como por ejemplo radiación electromagnética de frecuencia ν_0 , oscila también el valor de la

polarizabilidad de la molécula (que depende de la distribución de las cargas en la misma). Esto provoca que la radiación reemitida tenga una frecuencia $\nu_0 + \nu_i$, $\nu_0 - \nu_i$, $\nu_0 + 2\nu_i$, $\nu_0 - 2\nu_i$, etc., donde ν_i es la frecuencia de uno de los modos normales de vibración.

La radiación emitida a frecuencia $\nu_0 - \nu_i$, $\nu_0 - 2\nu_i$, etc., es decir, a menor frecuencia que la de excitación se llama “Raman stokes” y la emitida a frecuencias $\nu_0 + \nu_i$, $\nu_0 + 2\nu_i$, etc., es la “Raman antistokes”. Si se consideran todas las coordenadas normales moleculares se puede prever la emisión de radiación a frecuencias $\nu_0 \pm \nu_i$, $\nu_0 \pm n\nu_i$, etc., donde ν_i indica la frecuencia de vibración de cada uno de los $3N-6$ modos normales. La aparición o no de tales frecuencias depende de varios factores: a) reglas de selección relacionadas con la simetría molecular, b) sección de dispersión correspondiente a cada banda (intensidad radiada en cada frecuencia) y c) población de los niveles de vibración de partida de la transición correspondiente en las condiciones de temperatura a que se realice el espectro.

2.5.1 Análisis Raman de películas de carbono

El diamante, ya sea natural o sinterizado, muestra un pico característico en el espectro Raman alrededor de 1332 cm^{-1} ; la presencia de éste se debe a la simetría denotada como T_{2g} . Por otro lado, el espectro Raman del grafito presenta dos picos, el primero llamado G -por “grafito”- aparece entre $1580-1600 \text{ cm}^{-1}$ y es producido por la simetría E_{2g} y la vibración elástica de cualquier par de sitios sp^2 . También existe un segundo pico Raman debido a E_{2g} que aparece a 42 cm^{-1} como consecuencia de vibraciones interplanares. El otro pico, llamado D -por “desorden”- aparece alrededor de 1350 cm^{-1} y se debe a la simetría A_{1g} y a la vibración de anillos aromáticos de sp^2 . Un hecho significativo es que ambos picos D y G, en diferente intensidad, posición y ancho, continúan dominando el espectro Raman de nanocristales y carbono amorfo, aunque éstos no posean un gran “orden” de grafito [Ferrari y Robertson, 2000].

El principal interés de utilizar la técnica Raman en DLC es para determinar la proporción de enlaces sp^2/sp^3 , objetivo que no resulta ser trivial. La razón es que la espectroscopía Raman en el rango del visible, es entre 50-230 veces más sensible, para detectar enlaces sp^2 que sp^3 , debido a que los fotones en esas longitudes de onda excitan preferencialmente los estados π . Precisamente por eso el espectro Raman visible depende fundamentalmente del ordenamiento de los sitios con enlaces sp^2 y solo mide indirectamente la proporción de enlaces sp^3 [Ferrari y Robertson, 2000]. Dada una perfecta e infinita extensión de grafito, se deben considerar la posible

presencia de los siguientes defectos: desorden de los ángulos de enlaces, desorden de la longitud de enlaces e hibridación. Así las cosas, el espectro Raman dependerá de [Ferrari y Robertson, 2000; Robertson, 2002]:

- agregados o cúmulos de la fase sp^2
- Desorden en los enlaces
- Presencia de sp^2 en anillos o cadenas
- La proporción de sp^2/sp^3

Estos factores actúan como fuerzas competitivas sobre la forma del espectro Raman, de modo que no es posible determinar directamente proporción de enlaces sp^3 . Considerando los diversos factores que afectan la forma y posición de los picos D y G, enlistados anteriormente, la Fig. 2.4 muestra esquemáticamente el espectro Raman del carbono [Ferrari y Robertson, 2000]. Empíricamente, el espectro Raman visible muestra los dos picos prominentes mostrados en la Fig. 2.4 y no existe en principio, una razón para escoger una función particular para ajustar dicho espectro. El ajuste más simple consiste en dos curvas Lorentzianas o dos Gaussianas. Sin embargo, el tipo de ajuste más utilizado fue sugerido por Ferrari y Robertson, quienes propusieron el uso de una función Breit-Wigner-Fano (BWF) para el pico G y una función Lorentziana para el pico D.

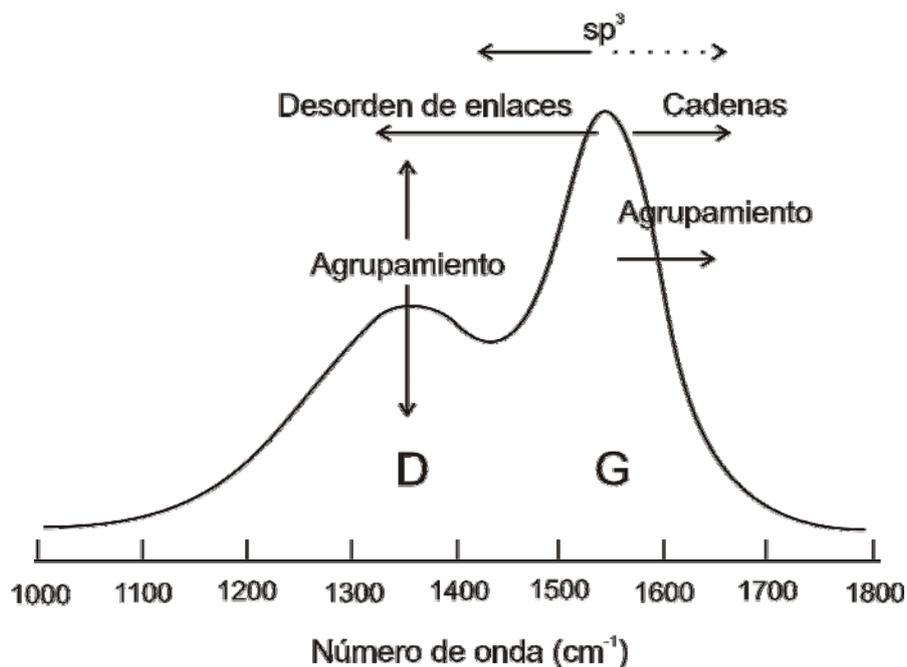


Figura 2.4. Esquema del espectro Raman del carbono.

La curva BWF está dada por:

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1 + 2(\omega - \omega_0) / Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0) / \Gamma]^2}, \quad (2.23)$$

donde I_0 es la intensidad del pico, ω_0 es la posición del pico, Γ es el FWHM y Q^{-1} es el coeficiente de acoplamiento ó sesgo (*skewness coefficient*). Para una función simétrica Lorentziana, $Q = \infty$.

Un modelo de interpretación del espectro Raman para carbono fue sugerido por Ferrari y Robertson en donde se define una “*trayectoria de amorfización*” que va desde grafito hasta un material que cuenta con 100% de enlaces sp^3 (ver Fig. 2.5).

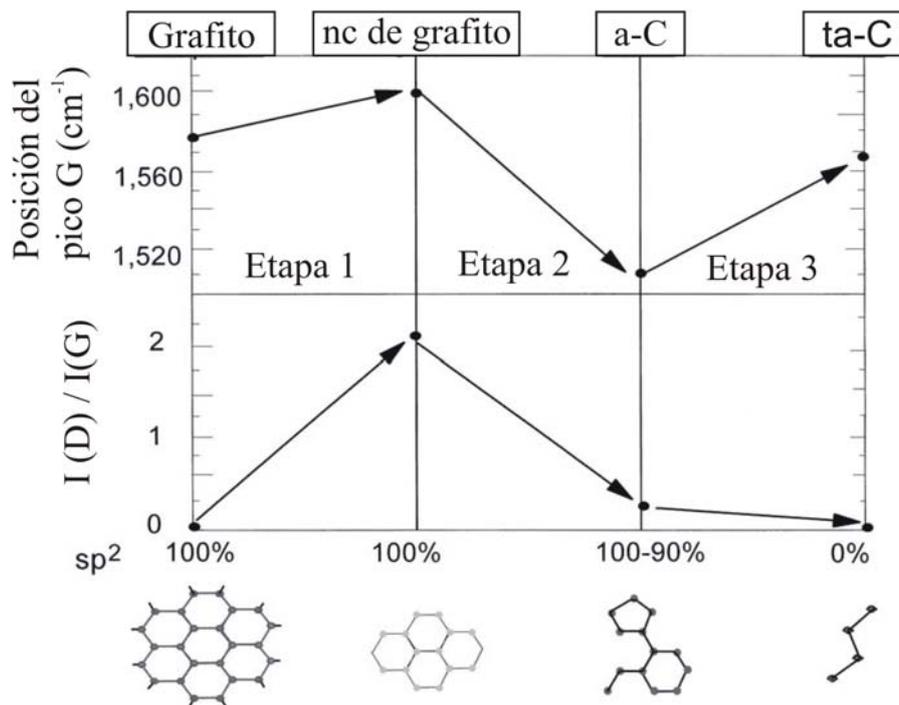


Figura 2.5. Trayectoria de amorfización para la interpretación del espectro Raman del carbono. nc: nanocristales, a-C: carbono amorfo, ta-C: carbono tetraédral (“*tetrahedral carbon*”).

Como se muestra en la figura 2.5, esta trayectoria está dividida en tres regiones [Robertson, 2002; Ferrari et al., 2000; Ferrari, 2002]: (1) grafito \rightarrow nanocristales de grafito (nc de grafito) , (2) nc de grafito \rightarrow a-C (carbono amorfo) con $\sim 20\%$ de enlaces sp^3 ; (3) a-C \rightarrow ta-C (“*tetrabedral carbon*”) con $\sim 100\%$ de enlaces sp^3 . En esas tres regiones se explica el comportamiento para dos parámetros en el espectro Raman en función de la cantidad de enlaces sp^3 . Tales parámetros son: la razón entre las intensidades de los picos D y G [$I(D) / I(G)$] y el corrimiento en la posición del pico G. Esta forma de interpretar el espectro Raman ha sido comparada con resultados de otras técnicas de caracterización como EELS y se ha encontrado un buen acuerdo respecto a la proporción de enlaces sp^3 .

Como ya se ha mencionado, los fotones en la longitud de onda visible (comúnmente 514 ó 488 nm) excitan mayoritariamente los sitios tipo sp^2 , dificultando el análisis de las muestras de carbono. Esto se debe a que la radiación visible no excita los estados σ , éstos necesitan mayor energía para ser excitados. La espectroscopia Raman UV –a 244 nm- con fotones de gran energía (5.1eV) pueden excitar ambos estados característicos de DLC: π y σ . Lo cual permite observar directamente la presencia de sitios sp^3 .

Con radiación UV un nuevo pico aparece, éste es llamado T y se encuentra entre 1050-1100 cm^{-1} . Este número de onda corresponde a la densidad de estados vibracional promedio de los enlaces σ [Ferrari y Robertson, 2001]. El análisis del espectro Raman UV involucra el estudio de tres parámetros: la posición del pico T, la posición del pico G y la razón de intensidades entre los picos T y G [Gilkes et al., 2000].

2.6 Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido ó SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*, utiliza electrones en vez de luz para formar una imagen. Esta característica le confiere muchas ventajas sobre un microscopio óptico común. Los equipos SEM producen imágenes de alta resolución, alta magnificación y es relativamente fácil preparar las muestras para este análisis, estas características hacen de esta técnica una herramienta muy utilizada para el estudio de la morfología de diversos materiales. La resolución con una muestra ideal es alrededor de 5 nm, longitud correspondiente al diámetro del haz de electrones. Sin embargo, la resolución en el SEM depende mucho de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento.

El haz de electrones en los equipos SEM proviene de un filamento que funciona como cátodo y puede ser de distintos materiales. El más común de ellos es tungsteno y tiene forma de anillo. Un voltaje es aplicado sobre dicho anillo, provocando su calentamiento. El ánodo, que es positivo respecto al filamento, constituye una poderosa fuente de atracción que acelera los electrones. El haz de electrones es enfocado mediante un sistema de lentes y es desviado por un campo magnético; ambos procesos necesarios para la incidencia sobre la muestra. Al conjunto constituido por la fuente de electrones y el sistema de enfoque, comúnmente se le llama “la columna” ya que éste se encuentra normalmente en un tubo vertical.

Cuando un sistema SEM está en funcionamiento, la columna debe ser sometida a vacío. Hay varias razones para esto; si la muestra se encuentra en un medio con gas, el haz de electrones no podrá ser generado. Además, la presencia de gases podría provocar una reacción con la fuente de electrones, quemándola o provocar ionización en el haz, lo que produciría descargas e inestabilidades en el haz. Existen dos tipos básicos de SEM: el SEM regular en donde se requiere que la muestra sea conductora o ésta se recubre de un material conductor, y el llamado “*environmental SEM*” en donde se pueden examinar muestras no conductoras sin necesidad de recubrirlas. Las imágenes obtenidas por el SEM son resultado de la interacción del haz de electrones con la muestras. La dispersión del haz dentro del blanco es provocada por colisiones entre el haz primario mientras pierde su energía. Cada colisión de suficiente energía puede, en principio, resultar en la emisión de un electrón de la muestra. Si la superficie de la muestra no es muy suave, el contraste debido al relieve superficial permite el estudio de la morfología del material. Esto se debe a que la eficiencia de electrones primarios y secundarios depende tanto del ángulo de incidencia, así como del ángulo de colección de los electrones emitidos.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

Como se mencionó en el capítulo 1, existen diversas configuraciones que involucran la interacción de dos plasmas inducidos con láser. En el presente trabajo se utilizaron dos láseres sincronizados para inducir dos plasmas en los siguientes arreglos: *i)* sobre un mismo blanco, *ii)* sobre dos blancos perpendiculares. En ambos casos, un primer plasma es producido y un tiempo determinado después se induce el segundo plasma. Si el tiempo ocurrido entre la generación de los plasmas es pequeño (cientos de nanosegundos o algunos microsegundos) el segundo plasma se expande “sobre” el primero. En otras palabras, la segunda pluma se extenderá a través de una región compuesta de iones y/o neutros y/o partículas micrométricas pertenecientes al primer plasma. De este modo, las propiedades físicas de la segunda pluma se verán afectadas como consecuencia de la interacción entre plasmas. Los efectos sobre estas propiedades físicas dependerán de variables experimentales que pueden modificarse con facilidad, tales como la densidad de energía de los pulsos, la intersección espacial y el retraso temporal entre los láseres. Por otro lado, los efectos generados por la interacción de las plumas pueden determinarse con técnicas de diagnóstico establecidas como son: espectroscopía de emisión, fotografía rápida e interferometría.

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales desarrolladas, tanto para la generación de los plasmas como para su diagnóstico. Inicialmente se proporcionará una breve descripción de cada uno de los elementos del equipo utilizados. Posteriormente se describirá detalladamente los arreglos experimentales dispuestos para la interacción de dos plasmas de ablación, así como para cada una de las técnicas de diagnóstico. Por último se aportarán los aspectos experimentales del depósito de películas delgadas.

3.1 Arreglo experimental para la interacción de dos plasmas de ablación

El arreglo experimental para la producción de plasmas de ablación y el depósito de películas delgadas es relativamente sencillo. Básicamente éste puede separarse en tres

componentes: *i*) cámara de ablación, *ii*) sistema de vacío, *iii*) fuente de energía (láseres pulsados). Por otro lado, los experimentos de diagnóstico requieren de una gran variedad de elementos. En esta sección se describirá cada uno de ellos.

3.1.1 Sistema de ablación láser

Cámara de ablación

No existe un estándar de reactor para ablación láser, los grupos de investigación diseñan sus cámaras con el número de entradas y las características requeridas. Lo que sí es general, es que se construyen de acero inoxidable ya que se requiere alto vacío al momento de hacer el depósito. Básicamente, los reactores de ablación constan de los siguientes componentes:

- Porta blanco: Normalmente sobre esta pieza se pueden colocar muestras pequeñas (de unos cuantos centímetros cuadrados) y debe ser conectado a un motor especial para vacío con el fin de rotar la muestra para irradiar una superficie mayor y evitar el deterioro de la misma.
- Porta substrato: Éste debe poseer facilidad de movimiento para cambiar la distancia al blanco y la posición que ocupa respecto a éste. Algunos depósitos requieren que el substrato se encuentre a cierta temperatura, por lo cual éste se conecta a un horno.
- Ventanas de cuarzo para permitir la entrada del láser de alta potencia que irradiará el blanco. También se utilizan para realizar monitoreo *in situ*, ya sea del plasma, de la onda de choque o de la propia película en formación. A través de las ventanas, el plasma puede estudiarse por la técnica de espectroscopía, interferometría, fotografía, etc.
- Entrada para gases que permite trabajar en atmósferas reactivas de manera controlada. Cabe aclarar que en este trabajo los experimentos se desarrollaron en vacío.
- Salidas y conexiones hacia el sistema de vacío.

El reactor utilizado en este trabajo consta de siete entradas de tapas intercambiables que permiten conectar el sistema de vacío, los medidores de presión y los atravesadores para porta substratos y porta blancos. Además cuenta con ventanas de cuarzo y vidrio utilizadas para incidencia de los láseres y los experimentos de diagnóstico.

Sistema de vacío

La Fig. 3.1 muestra un esquema del sistema de bombeo utilizado. Éste consta de una bomba mecánica o rotatoria con la cual se extraen la mayor parte de las partículas dentro del reactor (desde presión atmosférica hasta $\sim 5 \times 10^{-3}$ Torr), seguida por una bomba difusora con la cual se logran vacíos más altos (hasta 1×10^{-6} Torr).

La bomba mecánica opera bajo un funcionamiento sencillo, simplemente se trata de un motor eléctrico que remueve el gas aspirándolo y eyectándolo hacia el exterior. Este tipo de aparatos requieren de aceite para lubricar los rotores. La difusora consta de una resistencia que es calentada para evaporar un aceite contenido dentro de la bomba, de este modo, el vapor asciende y atrapa las partículas residuales de gas. El vapor de aceite se condensa en las paredes dado que éstas son enfriadas mediante un sistema de refrigeración que emplea circulación de agua. Así, las partículas residuales son conducidas hasta el fondo de la difusora donde son extraídas con la bomba mecánica.

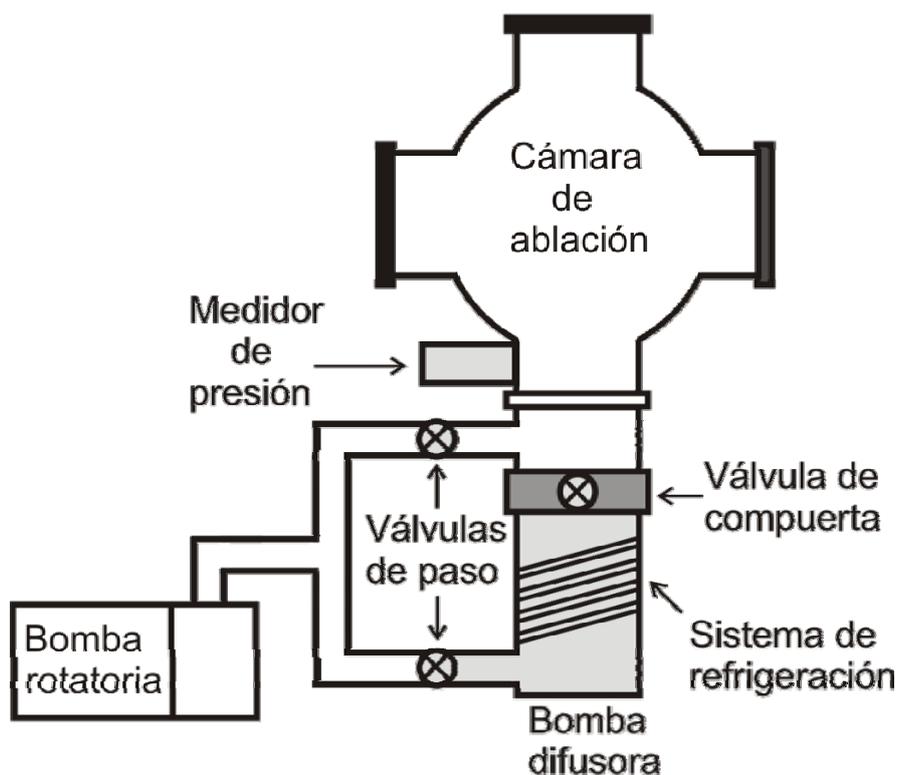


Figura 3.1. Esquema del sistema de vacío para alcanzar presiones de 5×10^{-6} Torr.

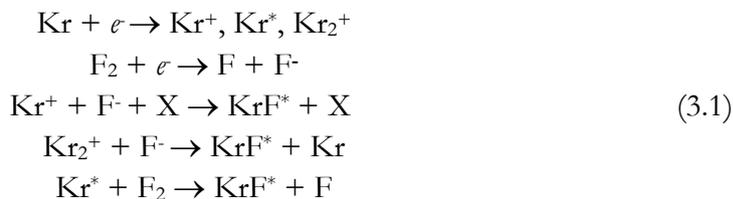
Para determinar la presión dentro del reactor de ablación se utilizaron dos medidores: tipo *pirani* y cátodo frío. El detector *pirani* consiste en un filamento calentado eléctricamente cuya resistencia será proporcional a su temperatura, dicha resistencia se mide con un circuito simple calibrado con respecto a nitrógeno. A presión atmosférica, las moléculas del medio chocan con el filamento removiendo parte de su energía térmica. Al disminuir la presión, se reduce el número de moléculas de gas, reduciendo los choques con el filamento y por ende aumentando su temperatura. De este modo, a partir de la conductividad térmica de un gas, se puede determinar su presión. Cabe mencionar que este tipo de detectores son útiles para presiones en el rango de 1×10^{-3} hasta 1000 Torr.

En términos simples, el detector de cátodo frío mide una corriente iónica producida por una descarga. Los electrones desprendidos del cátodo siguen una trayectoria tipo espiral hacia el ánodo debido al campo magnético. El movimiento en espiral da lugar a que la trayectoria de los electrones sea mayor que la distancia entre electrodos. Como consecuencia, aumenta la posibilidad de colisiones con las moléculas del medio lo que da lugar a una mayor corriente iónica y de este modo es posible mantener la descarga catódica a presiones más bajas.

Láseres pulsados

La técnica de ablación consiste básicamente en utilizar un pulso láser de alta potencia como fuente de energía para la extracción de material de un blanco cualquiera. El proceso es consecuencia de la interacción de fotones altamente energéticos con los átomos del blanco, mismo que naturalmente dependerá del tipo de material y las características del láser. Actualmente una gran diversidad de fuentes láser son utilizadas para el depósito de películas delgadas, comúnmente se emplean láseres de longitud de onda corta (UV) o aquellos que emiten en longitudes largas (IR), tales como los láseres de excímero y Nd: Itrio-Aluminio-Granate (YAG), respectivamente. En general, el rango de longitudes de onda de los láseres utilizados en PLD se encuentra entre 200-400 nm [Green et al., 1994]. Sin embargo, también pueden utilizarse longitudes de onda en el IR. El criterio de selección de la longitud de onda depende del material al cual se aplicará la técnica. Muchos materiales muestran mayor absorción en longitudes de onda cortas dentro del intervalo mencionado y la profundidad de penetración en el blanco se reduce [Green et al., 1994; Bäuerle, 2000]. Esto es favorable porque capas muy delgadas de la superficie del blanco son removidas. Además, la fuerte absorción a longitudes de onda cortas también resulta en un decremento de los umbrales de ablación.

Los láseres excímeros son fuentes de energía ideales para la producción de películas delgadas. Esto se debe a sus altas energías fotónicas (longitud de onda corta) y sus pulsos cortos (típicamente de 30 a 40 ns). Las energías altas de los fotones incidentes permiten la disociación directa de muchas moléculas y una fuerte absorción óptica en muchos sólidos. Los láseres de excímero toman su nombre de la combinación de las palabras “excitado” y “dímero” ya que su medio activo está constituido de moléculas diatómicas que solamente existen en niveles electrónicos excitados. La emisión en este tipo de láseres toma lugar debido a la transición entre un nivel electrónico superior y un estado base repulsivo o débil que se disocia rápidamente (en el orden de un periodo vibracional de $\sim 10^{-13}$ s). La alta tasa entre el tiempo de vida del estado excitado y el tiempo de vida del estado base, hacen del excímero un medio activo ideal para el láser ya que la inversión de población es fácil de alcanzar. Los excímeros más importantes son gases haluros como F_2 , ArF , KrF , $XeCl$ y XeF , con los que se operan láseres que emiten en el UV en distintas líneas espectrales entre 157 y 351 nm. Las moléculas excímero son formadas en mezclas gaseosas de sus componentes (por ejemplo Kr , F , He y Ne en el caso del láser de KrF). La energía es bombeada a la mezcla de gas a través de excitación tipo avalancha provocada por una descarga eléctrica de alto voltaje, generando especies excitadas (electrónicas y/o iónicas) que reaccionan químicamente y producen las moléculas excímero. Los detalles de la cinética y las reacciones químicas que permiten la formación de los excímeros son complejos y pueden consistir de varios pasos. Algunas de las reacciones más importantes son las siguientes [Green et al., 1994]:



donde * denota las especies electrónicamente excitadas y X denota un tercer cuerpo (He , Ne). Una vez que el excímero se ha formado, éste decaerá por emisión espontánea y/o procesos colisionales dando a la molécula un tiempo de vida de ~ 2.5 ns. Para conseguir energías de algunos cientos de mJ por cada pulso láser se requiere una densidad de población de excímeros del orden de 10^{15} cm^{-3} . Así, para lograr la emisión del láser la formación de especies iónicas y precursores excitados debe ser suficientemente rápida para producir excímeros a una tasa de $10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Debido a que los excímeros son estabilizados por un tercer cuerpo, la cinética involucrada en producirlos requiere presiones totales en el rango de 2 a 4 atmósferas en el volumen de la descarga. Además se requieren densidades electrónicas del orden de 10^{15} cm^{-3} y temperaturas electrónicas de aproximadamente 12000 K. Estos parámetros

determinan el voltaje de la descarga que típicamente se encuentran en el rango de 20-45 kV.

Una gran cantidad de trabajos desarrollados en PLD utilizan láseres de Nd:YAG como fuente de energía para el depósito. Este tipo de láseres son de estado sólido donde los iones de neodimio sirven como medio activo y constituyen impurezas en una barra de granate de aluminio e itrio ($Y_3Al_5O_{12}$), la cual tiene bandas de absorción en intervalos de 570 a 600 nm, 730 a 760 nm, 790 a 820 nm, y 860 a 890 nm. Los iones de neodimio son excitados ópticamente por una lámpara de descarga (*flashlamp*) de gas Xenón. Estos láseres operan en modo pulsado mediante un sistema que permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar (*Q-Switch*) permitiendo obtener potencias de salida mayores y pulsos muy cortos. Este interruptor (*switch*) puede ser un elemento electro-óptico llamado *celda de Pockels*, que es un obturador electró-óptico de alta velocidad. Éste permanece “cerrado” mientras la lámpara excita el medio activo, y cuando se alcanza la mayor inversión de población, se abre, entregando un pulso de nanosegundos de duración, y alta potencia de salida.

La línea fundamental de emisión de los láseres de Nd:YAG ocurre a 1064 nm. Utilizando un cristal no lineal es posible duplicar la frecuencia correspondiente a la longitud de onda fundamental, es decir que este tipo de láser puede emitir también en 532 nm. Para producir luz ultravioleta, se utiliza otro cristal que duplica la frecuencia otra vez, como resultado se tiene emisión en 355 o 266 nm, con eficiencias de ~ 20% respecto a la emisión fundamental.

En este trabajo se utilizaron varios láseres: un excímero y tres láseres Nd:YAG. La razón del uso de tal diversidad fue investigar si la interacción entre plasmas depende de la longitud de onda que los induce. Los láseres de Nd:YAG utilizados (Continuum Surelite I, Continuum Surelite III y Quantel Brilliant B) emiten pulsos de 7 ns de duración y una frecuencia máxima de 10 Hz. Estos modelos poseen un modo de operación de acceso directo al disparo (*Direct Access Triggering, DAT*) el cual es utilizado cuando se requiere sincronizar el láser con otros dispositivos, además dicho sistema permite el disparo independiente de la lámpara de bombeo y el *Q-switch*. Adicionalmente se utilizó un láser de excímero (Lambda Physik, COMPex 102) con medio activo de KrF emitiendo a 248 nm. La energía máxima de salida es de 350 mJ, la duración de pulsos es de 30 ns (FWHM) y la frecuencia máxima es de 20 Hz. Además este láser ofrece la posibilidad de ser disparado externamente por medio de una señal rectangular tipo TTL, lo cual será útil para sincronizar los plasmas.

Sincronía entre láseres

El objetivo de esta investigación es determinar los procesos físicos ocurridos durante la interacción de dos plasmas de ablación sincronizados así como el uso de esta técnica para el depósito de películas delgadas. Para alcanzar esta meta, uno de los aspectos experimentales de gran importancia es la sincronía temporal entre los láseres.

La Fig. 3.2 muestra el esquema utilizado para sincronizar los láseres. Esta configuración consta de dos generadores de pulsos con retraso variable GR1 y GR2 (Delay Generator DG535, Stanford Research Instruments) para enviar las señales de disparo a ambos láseres. Este tipo de generadores cuentan con 2 salidas BNC que entregan señales tipo TTL, mismas que pueden ser retrasadas una con respecto a otra en un rango de 0-999 s con una resolución de 5 ps. Asimismo, ambos generadores poseen la opción de ser disparados externamente. En nuestro caso, el GR1 funcionó como generador de señales “patrón” (disparado internamente).

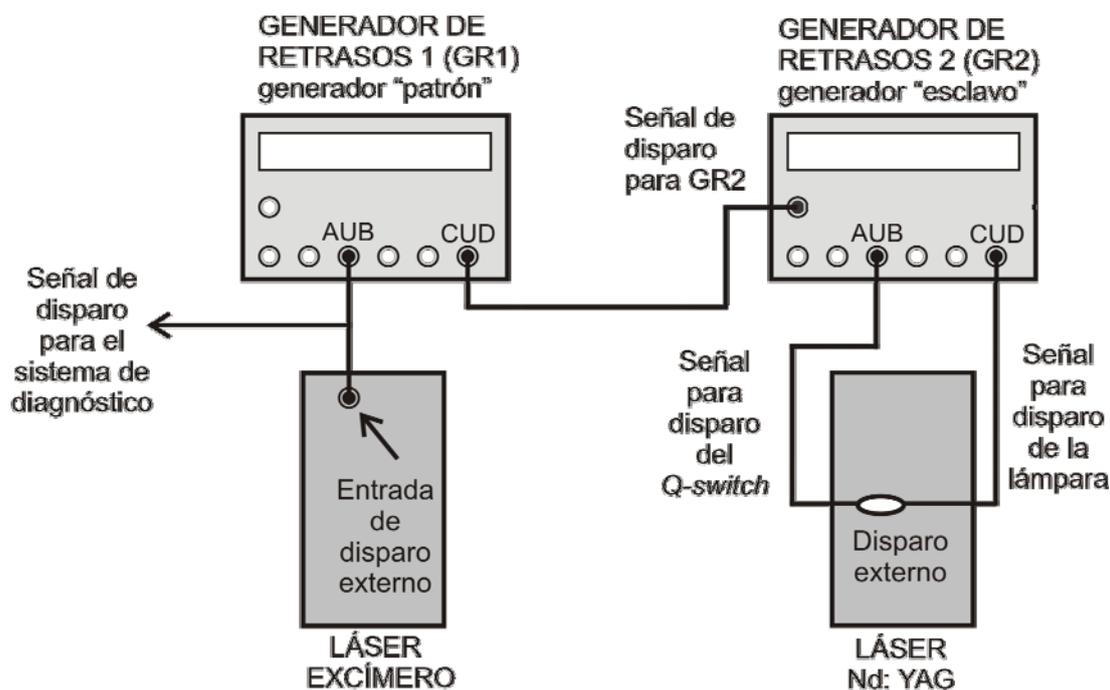


Figura 3.2. Sistema utilizado para la sincronía de los láseres.

Las señales de salida fueron utilizadas para disparar el láser de excímero —que posee una entrada de acceso para disparo externo—, el otro generador de retraso (GR2) y el sistema de diagnóstico que se describirá posteriormente. Así, el GR2 es “*esclavo*” (disparado externamente) y es utilizado para disparar el láser Nd:YAG, una señal es utilizada para disparar la lámpara de excitación y la otra para el *Q-switch*.

De este modo, al modificar los retrasos entre las señales provenientes del GR1 y del GR2, los láseres pueden retrasarse uno con respecto al otro cualquier valor deseado desde 0 hasta el orden de milisegundos (con una imprecisión de ~ 1 ns para la configuración mostrada en la figura). Es importante señalar que cada uno de los láseres utilizados tiene un “*retraso interno de disparo*”, esto es, el tiempo que toma desde que recibe la señal de disparo hasta la emisión. Este tiempo es diferente en cada modelo y debe ser tomado en cuenta para la sincronía.

Cabe mencionar que el esquema presentado en la Fig. 3.2 es un ejemplo de cómo sincronizar los láseres, hay diversas configuraciones que dependen de los modelos de los láseres y el experimento que quiera realizarse. Por otro lado, la luz emitida de los láseres fue detectada por dos fotodiodos de respuesta rápida (tiempo de respuesta ~ 1 ns). Las señales correspondientes se colectaron en dos canales de un osciloscopio (Tektronix 500MHz, 520 D) con el fin de observar los perfiles de emisión de ambos láseres de forma independiente. De este modo, es posible medir directamente el retraso temporal entre pulsos, así como determinar el ancho de los mismos.

3.1.2 Arreglo experimental: dos plasmas inducidos sobre un blanco

El primer objetivo durante el desarrollo de esta investigación fue estudiar la interacción de dos plasmas retrasados temporalmente producidos sobre un mismo blanco. La razón por la cual se seleccionó esta configuración es por su simplicidad en comparación con otras posibles modificaciones. La Fig. 3.3 muestra el esquema experimental, en este arreglo, los láseres son enfocados sobre un blanco de modo que la dirección de expansión coincide en ambos plasmas.

Los experimentos se llevaron a cabo dentro de la cámara de vacío descrita anteriormente [ver Figura 3.3(a)] a una presión de 5×10^{-6} Torr. Se utilizaron dos láseres de Nd:YAG: uno de ellos (láser 1) emitiendo en 532 nm (Quantel Brilliant B) y el otro (láser 2) en 1064 nm (Continuum Surelite I), ambos operando a 10 Hz y con ancho de pulso de 7 ns.

Interacción de dos plasmas
con la misma dirección de propagación

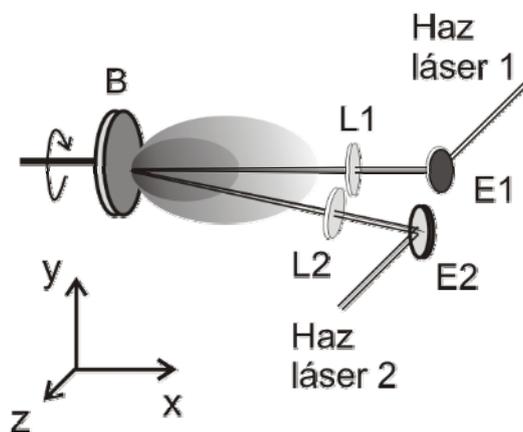
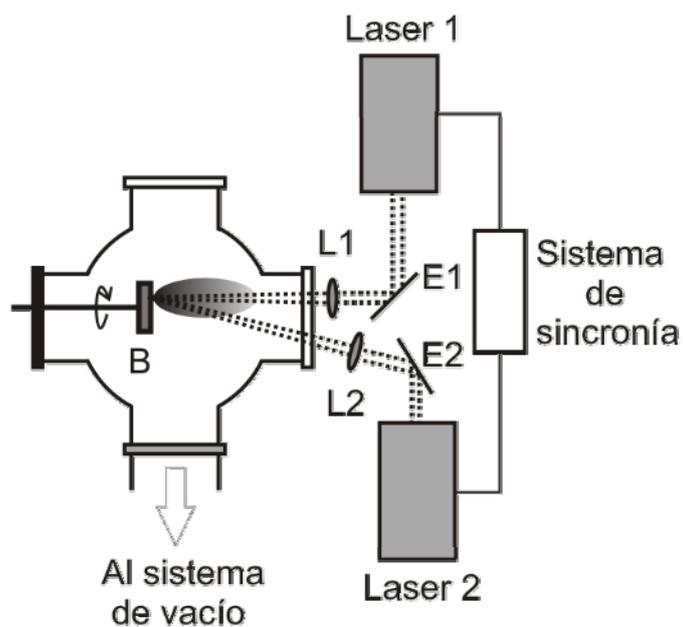


Figura 3.3. (a) Configuración experimental utilizada para generar dos plasmas colineales retrasados temporalmente sobre un único blanco. (b) Diagrama en 3D de la intersección espacial de los plasmas. E1 y E2: espejos, L1 y L2: lentes, B: blanco.

Como ya se ha mencionado, el motivo de utilizar dos longitudes de onda distintas consiste en verificar si la interacción entre plasmas depende de la longitud de onda con la que éstos se inducen. En ese sentido al invertir el orden de salida de los láseres es posible verificar tal posibilidad.

Los láseres se sincronizaron mediante dos generadores de retraso y se enfocaron sobre un único blanco rotatorio de grafito mediante dos lentes planoconvexas de 30 cm de distancia focal. La separación entre los puntos focales fue ~ 0.5 mm y el diámetro de los spots fue de ~ 500 μm . Ambos parámetros se determinaron haciendo incidir los láseres sobre placas de aluminio y posteriormente observando los cráteres en un microscopio metalográfico de reflexión directa (Versamet-2, Union 7342).

La Fig. 3.3(b) muestra un esquema de la intersección de los plasmas: el láser 1 genera la primera pluma y un tiempo después (en el rango de nanosegundos hasta microsegundos) el láser 2 induce el segundo plasma que se expande a través del primero. La modificación del tiempo entre plasmas provocará diferentes efectos en los procesos físicos de la segunda pluma, mismos que serán analizados mediante diversas técnicas que se describirán en una sección posterior. La desventaja de esta configuración (un blanco) es que la dirección de expansión de ambos plasmas es la misma. Si se quiere depositar una película delgada y se coloca el substrato frente del blanco, éste será alcanzado por las especies del primer plasma (no afectadas por la interacción) y las especies del segundo plasma (afectadas por la interacción). Así, no será posible distinguir diferencias en las características de las películas delgadas por las especies afectadas y no-afectadas. Por la razón expuesta la configuración de dos plasmas inducidos en un único blanco es interesante desde el punto de vista de la física básica, así como para la aplicación de la técnica a LIBS. Sin embargo, esta configuración no es interesante desde el punto de vista práctico del depósito de películas delgadas. Al respecto, una modificación a este arreglo es propuesta en la siguiente sección.

3.1.3 Arreglo experimental: dos plasmas inducidos sobre dos blancos perpendiculares

En esta configuración los plasmas de ablación se generan sobre dos blancos de grafito colocados perpendicularmente. El arreglo experimental correspondiente se muestra en la Fig. 3.4, en donde se utilizan dos láseres pulsados sincronizados.

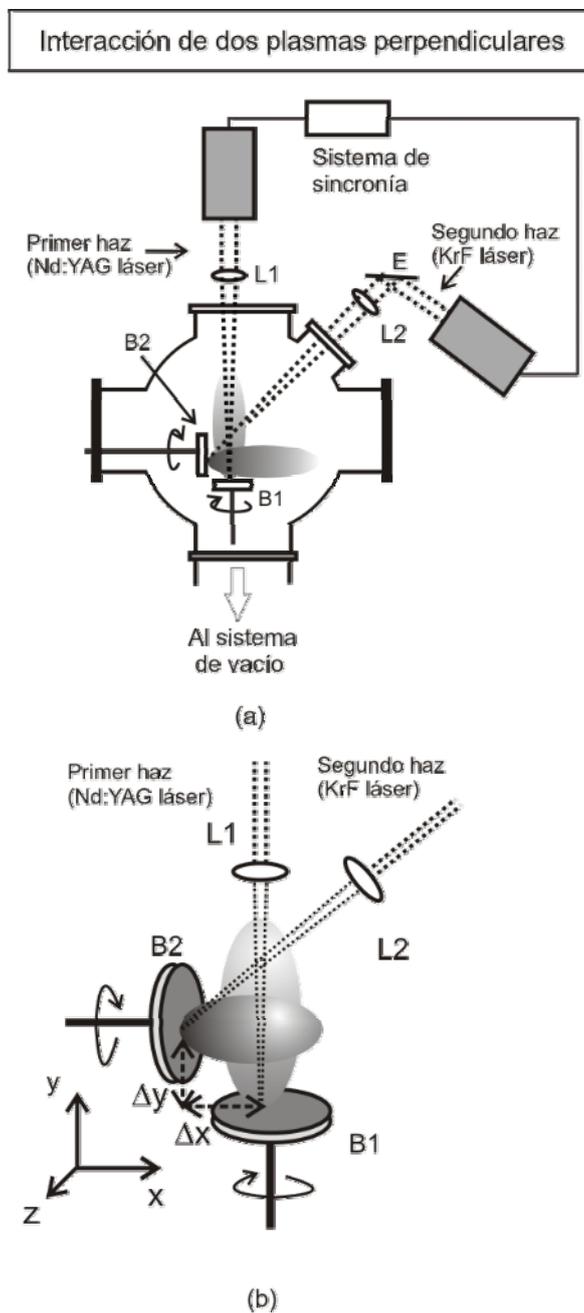


Figura 3.4. (a) Configuración experimental utilizada para generar dos plasmas retrasados temporalmente sobre dos blancos perpendiculares. (b) Diagrama en 3D de la intersección espacial de los plasmas. E: espejo, L1 y L2: lentes, B1 y B2: blancos.

El primero, es un Nd:YAG (Continuum, Surelite III) emitiendo a 1064 nm con duración de pulso de 5 ns. El segundo es un láser de excímero KrF (Lambda Physik, COMPex 102) operando a 248 nm y con duración de pulso de 30 ns. La selección del láser de excímero para esta parte de la investigación se debe a que los artículos publicados en la literatura reportan que con láseres de este tipo (emitiendo en UV) se depositan películas de mejor calidad [Voevodin y Donley, 2006a]. En ese sentido, la intención es utilizar dicho láser para los depósitos de ablación convencional. En el caso de CBPLD la idea es que el láser de excímero induzca segundo plasma (afectado por la interacción con el primero) para así comparar la expansión de éste con el plasma sencillo. Por otro lado, como primer láser se seleccionó el Nd: YAG dado que éste puede proporcionar varias longitudes de onda de salida: 1064 nm como línea fundamental, 532 o 266 nm mediante el uso de cristales no lineales. Así, si el primer láser posee la posibilidad de modificar la longitud de onda es posible realizar un estudio de la importancia de tal parámetro en la interacción entre plasmas.

Ambos láseres fueron enfocados con lentes plano convexas de 30 cm de distancia focal sobre los blancos B1 y B2. Para reducir el desgaste de los mismos, éstos se colocan sobre dos motores rotatorios dispuestos dentro de la cámara de ablación, cuyo interior permanece a una presión de 5×10^{-6} Torr. Como se muestra en la figura 3.4(b) los puntos focales se encuentran en el plano xy , las direcciones de expansión son: el eje y para el primer plasma (inducido por el láser Nd:YAG) y el eje x para el segundo (inducido por el láser de KrF).

Por otro lado, con el fin de estudiar el grado de afectación en los plasmas, la distancia entre los puntos focales se varió tanto en Δx como en Δy [ver Fig. 3.4(b)]. La razón es que los cambios en las propiedades físicas de los plasmas debido a la interacción dependerán, naturalmente, de la intersección espacial entre éstos. La configuración sobre dos blancos perpendiculares fue implementada con el fin de aplicar los efectos de las propiedades físicas del segundo plasma en el depósito de películas delgadas. En este arreglo, el primer láser incide sobre el blanco 1 (B1) generando una pluma direccional; el segundo láser es enfocado sobre el blanco 2 (B2), de modo tal que el segundo plasma se expande a través de la región del primero. En dependencia al retraso temporal entre láseres, el segundo plasma se encontrará con una región de diferente densidad. Por ejemplo, si el retraso entre láseres es de algunas decenas de nanosegundos, el segundo plasma se encontrará con una región densa poblada de iones y electrones. En contraste, si el tiempo es de decenas de microsegundos el segundo plasma se expandirá a través de una región de especies que no emiten y/o partículas micrométricas. De acuerdo con el retraso entre láseres se llevarán a cabo diferentes procesos físicos sobre la segunda pluma. Si se

coloca un sustrato en frente a B2, éste será alcanzado por las especies afectadas del segundo plasma. De este modo es posible relacionar los efectos de la interacción de dos plasmas sincronizados con las propiedades de una película delgada.

3.2 Arreglo experimental para las técnicas de diagnóstico de plasmas

Uno de los objetivos de esta investigación es determinar los mecanismos físicos involucrados durante la interacción de dos plasmas retrasados temporalmente, a fin de depositar películas de DLC. Desgraciadamente, la observación directa de estos procesos no es nada fácil, de modo que la mayoría de las técnicas de caracterización de plasmas solamente aportan información de los cambios en las propiedades físicas (velocidad, temperatura, grado de ionización, etc) y no necesariamente de los mecanismos que generan tales modificaciones. Por esta razón, con el fin de obtener la mayor cantidad de información es necesario aplicar una gran diversidad de técnicas de diagnóstico. En esta sección se describirán los arreglos experimentales para las diferentes técnicas de análisis utilizadas en este trabajo.

3.2.1 Espectroscopía óptica de emisión

La técnica de espectroscopía óptica de emisión es una herramienta poderosa para el diagnóstico de plasmas ya que con ésta es posible determinar: el tipo de especies emisoras en el plasma y su velocidad más probable. También es posible determinar, bajo ciertas condiciones, la temperatura y densidad electrónica del plasma.

La Fig. 3.5 muestra el arreglo utilizado para la detección de la emisión de los plasmas, el caso de ablación en un blanco en (a) y ablación en dos blancos en (b). En ambos, la luz fue colectada sobre el eje x -señalado con una línea blanca en la figura-, mediante un sistema colector de luz (SCL) montado sobre una mesa móvil con libertad en Δx . EL sistema está constituido por dos lentes para dirigir la luz emitida de un punto hacia la fibra óptica.

Con este arreglo, la luz emitida es separada en longitudes de onda mediante un espectrógrafo (Acton Research, SpectraPro 500i) de 0.5 m, el cual posee tres rejillas de difracción distintas: 150, 1200 y 2400 líneas mm^{-1} .

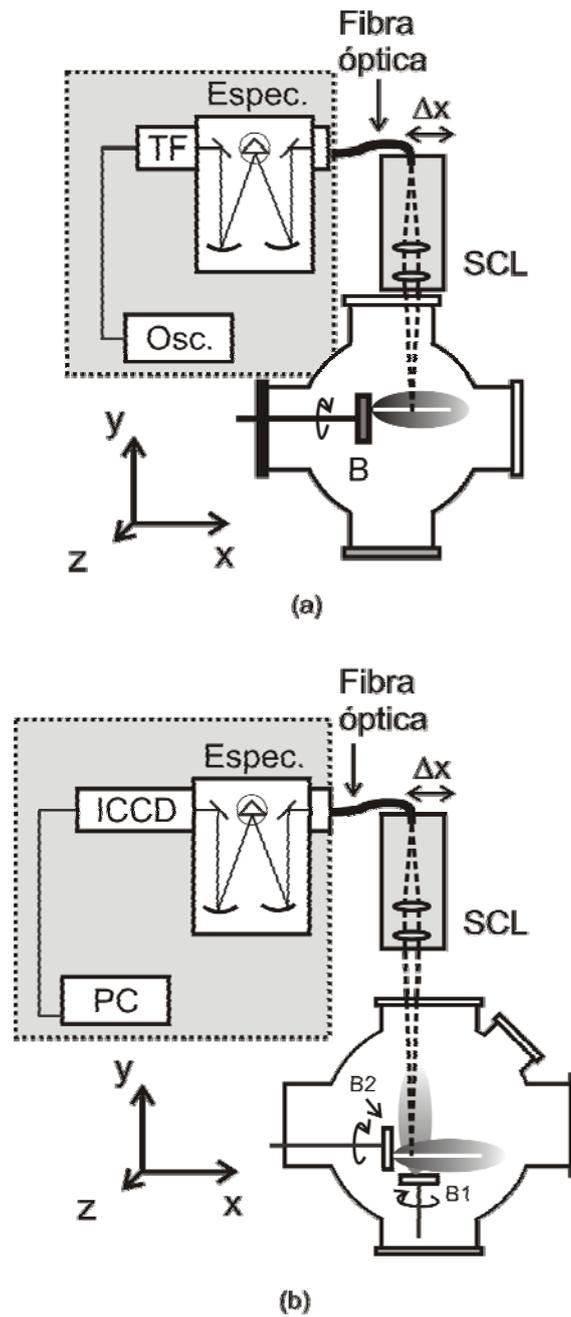


Figura 3.5. Esquema del arreglo experimental utilizado para la detección de espectroscopía de emisión de dos plasmas inducidos sobre un blanco (a) y en dos blancos (b). En ambos casos, la línea blanca muestra la trayectoria analizada. B1 y B2: blancos, SCL: sistema colector de luz, Espec.: espectrógrafo, TF: tubo fotomultiplicador, Osc: osciloscopio.

En este punto hay dos posibilidades para realizar el análisis: (i) mediante un tubo fotomultiplicador y un osciloscopio como se muestra en la figura 3.5(a) y (ii) con una cámara CCD intensificada (*Intensified Charged Coupled Device*, ICCD) conectada a una PC como se muestra en la Fig. 3.5(b). Cabe señalar que las dos configuraciones mencionadas fueron utilizadas en ambos experimentos (un blanco y dos blancos perpendiculares).

El análisis del plasma por medio de fotomultiplicador y osciloscopio es sumamente útil cuando se quiere determinar la distribución de tiempo de vuelo (*Time of Flight*, TOF) de las especies del plasma. En esta configuración, la emisión de una longitud de onda específica emergente del espectrógrafo es multiplicada en un tubo fotomultiplicador. Básicamente, éste es un tubo de vidrio al vacío que alberga un ánodo y un dínodo. Los fotones incidentes golpean el fotocátodo y se producen fotoelectrones que son multiplicados por un proceso de emisión secundaria.

El multiplicador de electrones consiste en una serie de electrodos (dínodos) que están dispuestos en una geometría tal que se produce un efecto cascada. Cuando los electrones alcanzan el ánodo, la acumulación de carga resulta en una diferencia de potencial que entrega un pulso e indica la detección del fotón por el fotocátodo. La amplificación puede ser de hasta 10^8 veces, lo cual permite observar especies del plasma que emiten débilmente. En esta configuración, la señal del tubo fotomultiplicador fue detectada mediante un osciloscopio disparado con la luz del primer pulso láser mediante un fotodiodo. De este modo, la intensidad de luz emitida para una longitud de onda específica puede analizarse en función del tiempo. En otras palabras, mediante este arreglo puede obtenerse la distribución TOF de las especies emisoras en diferentes distancias x desde la superficie del blanco (sobre el eje x). La ventaja de este método radica en su sencillez y bajo costo.

La otra configuración utilizada para el análisis espectroscópico del plasma consta de una cámara ICCD. Este dispositivo permite la obtención de imágenes y espectros con alto grado de amplificación y resolución, y más importante aún, la posibilidad de resolverlos temporalmente hasta con 2 ns de precisión.

En este trabajo se empleó una ICCD (Pinceton Instruments, PI-MAX: 1024UV), la cual captura imágenes de 1024 x 1024 píxeles, con un tamaño de 13 μm por píxel. El funcionamiento de estas cámaras de manera muy básica se explica a continuación. Un fotón incide en el fotocátodo y se genera un fotoelectrón, el cual es acelerado hacia la superficie de una placa microcanal y es multiplicado por colisiones en las paredes de éste. Al salir, éstos golpean una placa de fósforo que convierte los electrones en luz visible, que a su vez es capturada por un arreglo de fibras ópticas acopladas a un detector de estado sólido (CCD). La cámara ICCD acoplada al

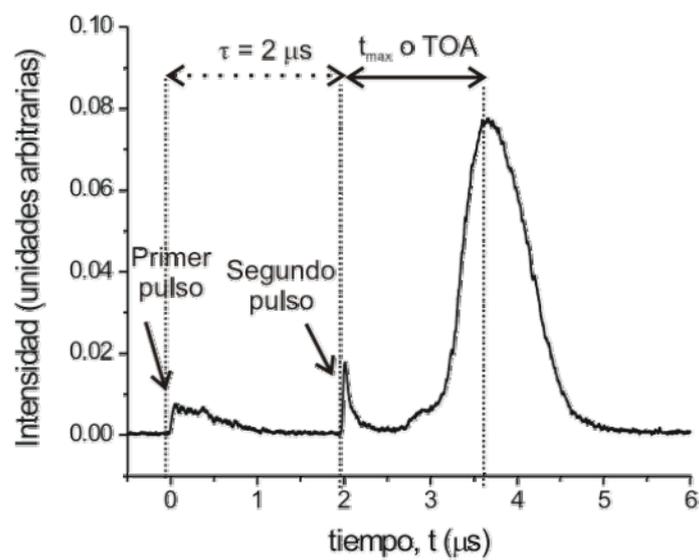
espectrógrafo fue utilizada para determinar el tipo de especies emitentes en el plasma, ya que ésta permite observar el espectro completo (de 300 a 700 nm) en una sola imagen. Por otro lado, dado que la cámara cuenta con la opción de disparo externo, ésta fue disparada mediante una señal TTL proveniente del sistema de sincronía (DG2, ver figura 3.2); de este modo es posible realizar mediciones en distintos tiempos de la evolución de los plasmas. Diversos espectros resueltos en tiempo para longitudes de onda específicas fueron adquiridos con el fin de determinar la temperatura y densidad electrónica del plasma.

Distribución de tiempo de vuelo (*Time of Flight*, TOF)

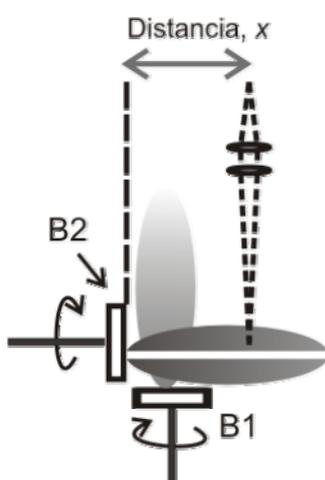
La forma más sencilla de observar la distribución de tiempo de vuelo (TOF) de las especies del plasma es por medio del arreglo experimental mostrado en la Figura 3.5(a). En éste, la luz emitida del plasma se separa en longitudes de onda con un espectrógrafo, posteriormente es amplificada con un fotomultiplicador y finalmente, su evolución temporal es analizada en un osciloscopio.

La figura 3.6(a) muestra una distribución TOF típica, ésta corresponde a la longitud de onda 426.7 nm (C II) y fue adquirida a $x = 4$ cm desde la superficie de B2 en la configuración de 2 blancos perpendiculares [ver figura 3.6(b)]. Como puede observarse en la figura, en el inicio de ambos plasmas está presente la emisión continua *bremsstrahlung* y la distribución de emisión de la especie. Se debe recordar que la emisión captada no corresponde a un solo ión viajero que decae en el punto de observación, sino que se trata de una distribución, un fenómeno colectivo.

El tiempo de llegada t_{max} o también llamado TOA (por sus siglas en inglés: *time of arrival*), se define como el máximo absoluto de la distribución TOF medido a partir del inicio del plasma. Al adquirir la distribución TOF a diferentes distancias “ x ” de la superficie del blanco, es posible obtener un cálculo simple de la velocidad más probable de la especie. Se dice que la velocidad es la más probable debido a que para su cálculo se toma en cuenta el t_{max} , que corresponde al tiempo de llegada al punto de observación de la mayoría de las especies, sin embargo no todas se desplazan con la misma velocidad.



(a)



(b)

Figura 3.6. (a) Distribución TOF adquirida de la emisión de C II (426.7 nm) en la configuración de dos blancos perpendiculares para un retraso entre láseres de $2 \mu\text{s}$. (b) Esquema de la configuración del experimento.

Temperatura y densidad electrónica

En la Fig. 3.7 se muestra un ejemplo de la evolución temporal de un espectro de emisión obtenido mediante la cámara ICCD, tomado a una distancia $x = 1.5$ cm desde la superficie del blanco B2. El eje z corresponde al tiempo, donde cada línea representa un espectro adquirido en un intervalo de tiempo de 40 ns. La primera línea corresponde a la emisión continua *bremstrahlung*. A partir de este tipo de espectros también puede obtenerse la distribución TOF de cada línea como el perfil de la evolución temporal de cada longitud de onda de emisión. El análisis de cada uno de los espectros resueltos en tiempo, permitirá determinar la evolución de la temperatura y densidad electrónica, siempre y cuando se cumplan las condiciones de ETL y el ensachamiento de las líneas se deba al efecto Stark (ver Secc. 2.1). Los parámetros requeridos para el cálculo de la temperatura y densidad son: (i) la intensidad de cada línea espectral y (ii) el ancho a la mitad del máximo.

Para determinar estos valores, cada una de las líneas espectrales debe ser ajustada matemáticamente. En nuestro caso, el ajuste se realizó con el programa *Microcal Origin*[®], como se muestra en la figura 3.8.

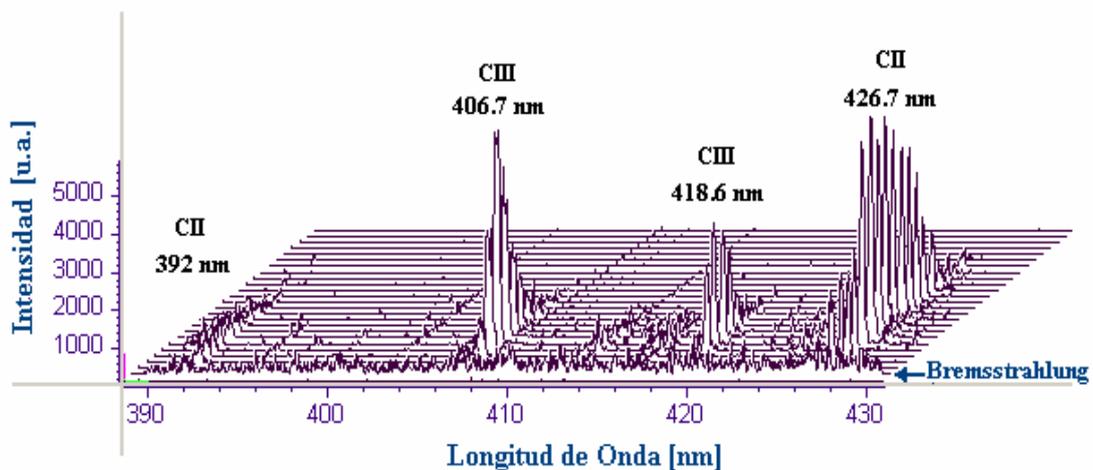


Figura 3.7. Evolución temporal de los espectros obtenidos con la cámara ICCD. El eje z corresponde al tiempo, donde el tiempo de exposición de cada espectro es de 40 ns.

Como puede observarse en figura 3.8, el perfil de la línea de emisión puede ajustarse muy bien mediante una función lorentziana, cuya forma matemática es:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, \quad (3.2)$$

donde w : FWHM, A : Área, x_c : centro del pico, y_0 : línea base de la función. Para realizar estos ajustes primero se estableció una línea base al espectro.

Posteriormente se realizó la substracción del ensanchamiento instrumental que también posee un perfil de Lorentz. Éste fue medido simplemente observando la emisión de lámparas espectrales de baja presión, de las cuales se conoce perfectamente el ancho de las líneas. Así, comparando el ancho medido a través del sistema de detección y comparándolo con el ancho conocido, es posible determinar directamente el ensanchamiento instrumental. Entonces, el ensanchamiento real $\Delta\lambda_R$ de una línea de emisión está dado por:

$$\Delta\lambda_R = \Delta\lambda_{OBS} - \Delta\lambda_I, \quad (3.3)$$

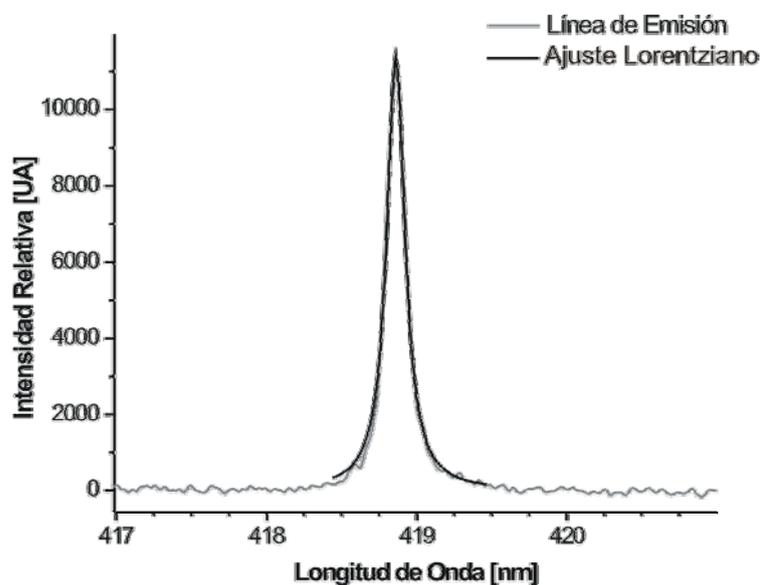


Figura 3.8. Perfil de una línea de emisión de C II (418.69 nm) ajustado por una curva lorentziana.

donde $\Delta\lambda_{OBS}$: ancho medido y $\Delta\lambda_I$: ancho instrumental. De este modo, al realizar los ajustes matemáticos de cada línea espectral para cada tiempo, puede determinarse el ancho y la intensidad, parámetros necesarios para calcular la densidad electrónica y temperatura, respectivamente.

3.2.2 Interferometría de dos colores

La técnica de interferometría está basada en la medición de la refractividad óptica de la pluma y se utilizó para determinar las densidades electrónica y de neutros en el plasma. En este trabajo, el interferómetro utilizado fue de tipo Mach-Zehnder, en donde uno de los brazos atraviesa el plasma, mientras que el otro permanece afuera del reactor de vacío. La Fig. 3.9 muestra el esquema experimental utilizado; como fuentes para el interferómetro se utilizaron dos láseres de diagnóstico que emiten en el visible de manera continua y a baja potencia.

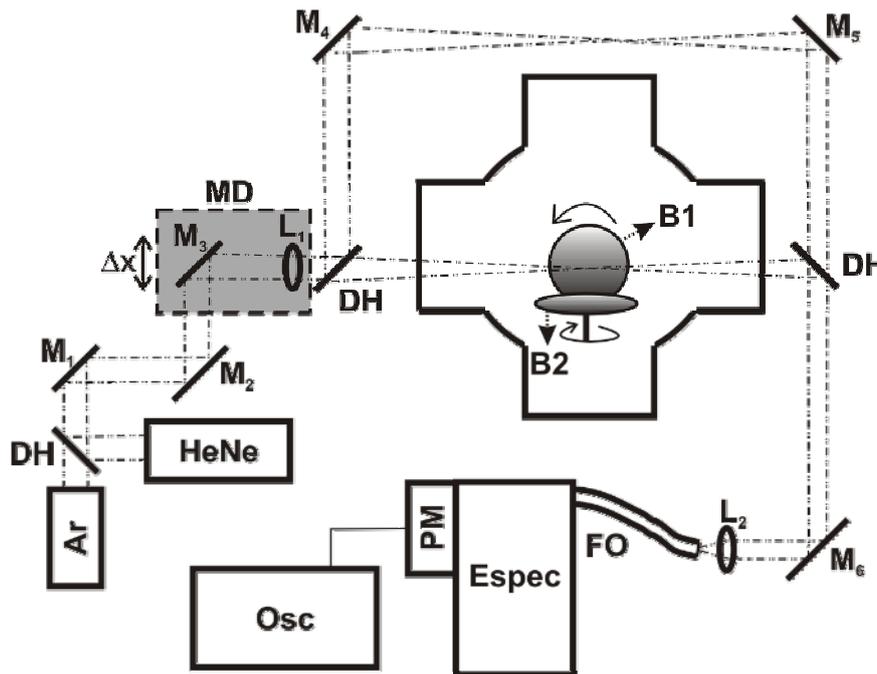


Figura 3.9. Esquema experimental para realizar el experimento de Interferometría de Dos Colores. DH: Divisor de Haz, L: Lente, M: Espejo, MD: Mesa de Desplazamiento, B: Blancos, FO: Fibra Óptica, Espec: Espectrógrafo, PM: Fotomultiplicador, Osc: Osciloscopio. El pulso emitido por el láser de Nd: YAG incide perpendicularmente a la página.

Uno de ellos tiene como medio activo gas Ar (LaserPhysics, Reliant 150M), con potencia máxima de salida de 150 mW y emite en cinco longitudes de onda diferentes (457.93, 476.49, 487.99, 501.00 y 514.43 nm). El otro láser empleado fue un He-Ne (JDS Uniphase, 1125 P) con potencia de salida de 10 mW emitiendo a 632.8 nm. Las longitudes de onda utilizadas para el diagnóstico fueron 632.8 nm (del He-Ne) y 457.9 nm (del Ar). Ambos haces de diagnóstico conforman el interferómetro Mach-Zehnder y se alinean a la entrada del mismo mediante un divisor de cubo. El brazo que pasa por el plasma fue enfocado mediante una lente para mejorar la resolución espacial de la medición [David, 1967; Murphy et al., 1997], ya que la lente L_1 enfoca los haces hasta en un diámetro de 25 μm . Además, este sistema de enfoque fue colocado sobre una mesa de desplazamiento micrométrico para realizar en análisis espacial en la dirección perpendicular al blanco B2. Las longitudes de onda se separan mediante un espectrógrafo acoplado a un tubo fotomultiplicador, sistema colocado a la salida del interferómetro.

El interferómetro Mach-Zehnder, constituido por dos espejos y dos divisores de haz, se alineó de tal forma que a la salida del mismo se tiene la franja cero de interferencia, esta condición se alcanza cuando la longitud de camino óptico en ambos brazos es igual. Esta franja se concentra mediante una lente plano-convexa sobre el extremo de una fibra óptica, la cual está acoplada al sistema espectrógrafo-fotomultiplicador. Los cambios temporales en el patrón de interferencia debido al paso del plasma se registran mediante un osciloscopio que adquiere la señal emergente del fotomultiplicador. El osciloscopio es disparado externamente con una señal proveniente del sistema de sincronía de los láseres, de modo que se adquiere la evolución completa de ambos plasmas. Así, es posible detectar el corrimiento de las franjas de interferencia debido a al cambio del índice de refracción provocado por el paso del plasma.

Un parámetro indispensable para poder determinar las densidades electrónica y de neutros es la longitud del camino óptico L . Este parámetro corresponde a la longitud de intersección entre el plasma en expansión y el haz de diagnóstico en un momento dado. La forma de obtener esta medida es por medio de la técnica de fotografía de sombras, en donde como su nombre lo indica, se obtiene una fotografía de la “sombra” del plasma con lo cual pueden determinarse sus dimensiones. El arreglo experimental empleado para la fotografía de sombras se muestra en la figura 3.10. En éste, se utiliza el láser de Ar ($\lambda = 457.9$ nm) como fuente de iluminación. La imagen es captada por la cámara ICCD, la cual es disparada externamente con una señal proveniente del sistema de sincronía de los láseres.

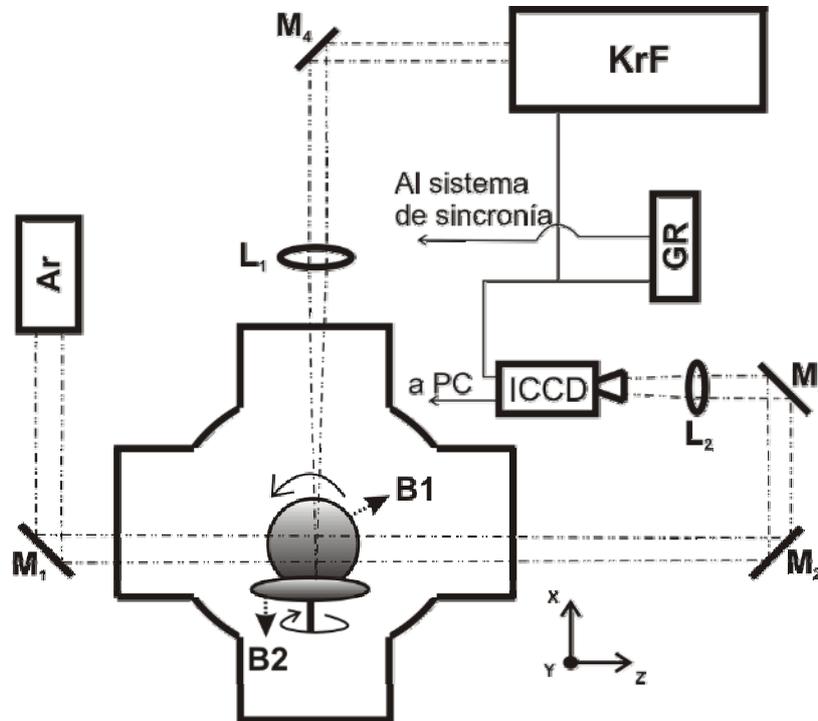


Figura 3.10. Esquema experimental para obtener las fotografías de sombras y a partir de éstas encontrar la longitud L del plasma. M: Espejo, L: Lente, B: Blancos, GR: Generador de Pulsos con Retraso Variable, PC: Computadora.

Con tal configuración es posible adquirir imágenes desde el comienzo del plasma en cualquier momento de la evolución, hasta que la pluma sale del campo de visión (~ 200 ns). El procedimiento para obtener los valores de las densidades del plasma consiste en el análisis de la variación del patrón de franjas de interferencia debida al cambio en el índice de refracción. Este análisis se realiza mediante las señales adquiridas en el osciloscopio, un ejemplo se muestra en la figura 3.11.

En la Fig. 3.11, el tiempo cero está definido al inicio del segundo plasma y la señal inicia cuando la pluma alcanza la distancia al haz de prueba, en ese momento inicia el cambio en el índice de refracción. La pluma va atravesando el haz de prueba y en un momento dado éste es alcanzado por la parte de más densa del plasma; es en ese punto que ocurre el máximo cambio de índice de refracción y por tanto el cambio máximo en la señal observada en el osciloscopio. Como la pluma sigue avanzando, la densidad disminuye hasta que finalmente el plasma sale completamente del haz de prueba.

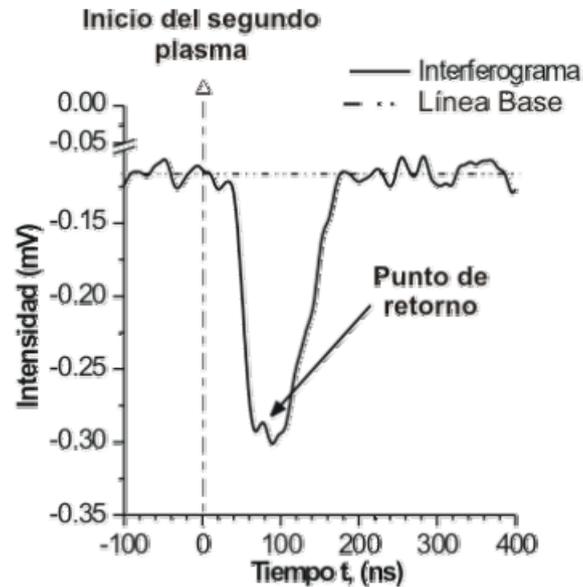


Figura 3.11. Interferograma típico tomado de la traza del osciloscopio. Este ejemplo fue adquirido con una longitud de onda del haz de prueba de 632.8 nm a una distancia de 0.5 mm de la superficie del blanco B2.

En el interferograma, esto resulta en una disminución de la intensidad de la señal hasta que regresa al valor inicial. Al punto de mayor cambio en la densidad y por tanto en la señal se le llama “punto de retorno” (*reversal point*) (ver Fig. 3.11). Ahora bien, para realizar el cálculo de las densidades en el plasma es necesario determinar el corrimiento de fase de los haces que interfieren. Sin embargo, de la señal del osciloscopio se puede medir de manera directa solamente la diferencia en intensidad.

A continuación se describirá el método para obtener el corrimiento de fase. La irradiancia de dos ondas planas interferentes $I(t)$, está dada por la Ec. (2.10), que describimos aquí por comodidad del lector:

$$I(t) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \phi(t), \quad (3.4)$$

donde I_i es la irradiancia del brazo i del interferómetro y ϕ es el corrimiento de fase entre los haces. La irradiancia inicial $I(0)$ se puede medir directamente definiendo una línea base para la gráfica (ver Fig. 3.11) y usando la Ec. 3.4, se determina la diferencia de fase inicial $\phi(0)$. Por otro lado, previamente se miden las irradiancias I_i

de cada uno de los brazos del interferómetro. Así, siguiendo el mismo procedimiento, para un tiempo dado t , la diferencia de fase $\phi(0)$ puede ser calculada. Resultando que el corrimiento de fase desde el tiempo 0 hasta t , es:

$$\Delta\phi(t) = |\phi(t) - \phi(0)|. \quad (3.5)$$

Las mediciones de $\Delta\phi$ se realizaron promediando 5 repeticiones por longitud de onda en cada experimento. El análisis fue realizado para el intervalo de distancia de 0.5 a 1.5 mm desde la superficie del blanco B2; para distancias más grandes, el ruido de la señal aumenta considerablemente. Una vez determinado el corrimiento de fase para cada tiempo y longitud de onda, se resuelve el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \Delta\phi_1(t)\lambda_1 &= 2\pi L[\alpha_0(\lambda_1)n_0(t) - \alpha_{e1}(\lambda_1)n_e(t)] \\ \Delta\phi_2(t)\lambda_2 &= 2\pi L[\alpha_0(\lambda_2)n_0(t) - \alpha_{e2}(\lambda_2)n_e(t)] \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde $\alpha_0(\omega) \cong 6.08 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_{e1} = 1.8 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ y $\alpha_{e2} = 9.4 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ para los átomos de carbono [Sanginés et al., 2006]. Los valores λ_i corresponden a las longitudes de onda de los láseres, L es la longitud de camino óptico determinado por fotografía de sombras y n_0 , n_e corresponden a la densidad de neutros y electrónica, respectivamente.

3.2.3 Fotografía rápida

La técnica de fotografía rápida es una herramienta muy útil para el análisis de la dinámica de los plasmas. Esta técnica ha sido utilizada para expansión de plasmas inmersos en atmósferas de fondo y en campos magnéticos. En particular, en esta investigación, la fotografía rápida resulta el único modo de observar la dinámica gaseosa que tiene lugar por la interacción entre los plasmas.

La posición de la cámara ICCD durante los experimentos se muestra en la figura 3.12, la cámara está enfocada para adquirir una imagen en el plano xy que contiene los puntos focales de las lentes L_1 y L_2 .

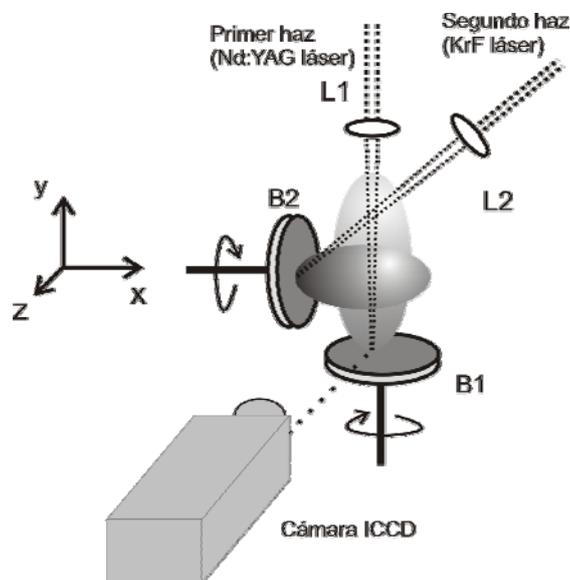


Figura 3.12. Configuración para el análisis por fotografía rápida de la interacción de los plasmas. La cámara ICCD está enfocada sobre el plano xy que contiene los puntos focales de las lentes L_1 y L_2 .

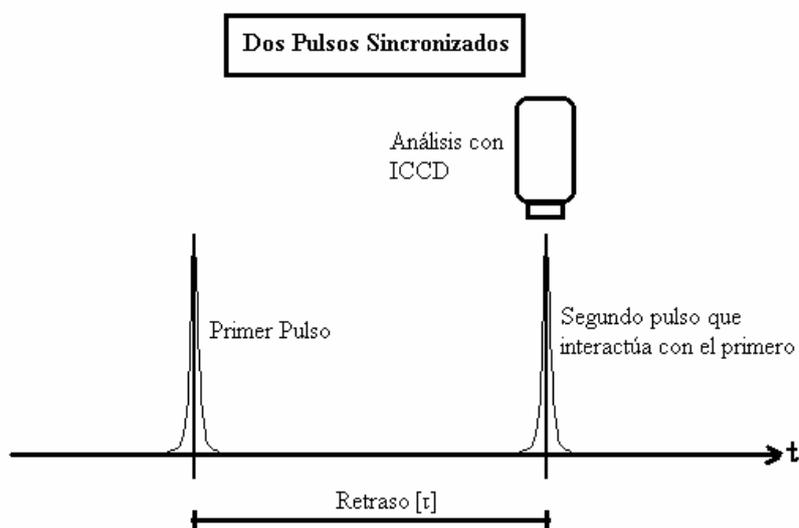


Figura 3.13. Esquema del estudio del plasma inducido en la configuración de dos plasmas retrasados por medio de fotografía rápida. La cámara ICCD es disparada externamente de modo que puede adquirir fotografías en cualquier momento de la evolución temporal de los plasmas.

El disparo de cámara proviene del sistema de sincronía de los láseres de tal modo que pueden adquirirse imágenes del primer o segundo plasma, la figura 3.13 muestra un diagrama esquemático de la sincronía temporal. El tiempo de exposición de las fotografías fue variado desde 2 ns hasta cientos de ns, esto en dependencia al momento de la evolución del plasma que quiere ser observado.

3.3 Espectroscopía Raman

Para la caracterización de las películas de carbono se utilizó un equipo de espectroscopía Raman (Almega XR Dispersive Raman, Nicolette) equipado con un microscopio óptico (Olympus BX52). Se utilizó un objetivo de microscopio x 10 (N.A. = 0.25) para enfocar el haz láser sobre la muestra (con un diámetro del área efectiva de $\sim 3 \mu\text{m}$) y para coleccionar la luz dispersada en una configuración de 180° . La dispersión fue coleccionada por una cámara CCD a una temperatura de -50°C . El espectrómetro cuenta con una rejilla (2400 líneas / mm) para resolver la radiación dispersada. La abertura del monocromador se mantuvo constante a $25 \mu\text{m}$, para obtener una resolución mayor a 2cm^{-1} . Los espectros Raman se acumularon por 20 segundos y para cada adquisición se coleccionaron 5 exposiciones. La fuente de excitación en este equipo es un láser Nd:YVO₄ emitiendo a 532 nm, en nuestro caso incidiendo sobre la muestra con una potencia de $\sim 8 \text{mW}$.

3.4 Estimación de errores

La tabla 3.1 contiene de manera resumida los errores asociados a las mediciones utilizadas a lo largo de este trabajo.

Cantidad	Símbolo	Unidades	\pm Error
Distancia de observación desde la superficie del blanco	x	cm	0.05 cm
Dimensiones del spot	x_0, y_0	μm	$5 \mu\text{m}$
Retraso entre láseres	τ	ns	5 ns
Tiempo de arribo	TOA	μs	$0.05 \mu\text{s}$
Intensidad de líneas espectrales	I	arbitrarias	5 %
Tiempo correspondiente al "reversal point"	-	ns	10 ns
Longitud del plasma	L	mm	0.05 mm
Líneas de emisión	λ	nm	0.05 nm

Tabla 3.1. Error asociado a las mediciones experimentales.

Capítulo 4

Resultados experimentales

Los resultados experimentales obtenidos del análisis de la interacción de dos plasmas retrasados son presentados en este capítulo. El arreglo experimental y el método de interpretar los resultados para cada una de las técnicas de diagnóstico han sido descritos anteriormente. El capítulo está dividido en dos secciones principales que contienen los resultados para la configuración de dos plasmas retrasados temporalmente generados sobre un único blanco y sobre dos blancos perpendiculares. El primer paso es determinar el efecto sobre la energía cinética de las especies -provocado por la interacción de los plasmas- en las dos configuraciones utilizadas. Tanto la velocidad como la intensidad de emisión de las especies son determinadas mediante el análisis de las distribuciones TOF. La interacción entre plasmas cuando éstos poseen la misma dirección de propagación, es un proceso más simple que cuando poseen direcciones perpendiculares. Sin embargo, esta última configuración posee la posibilidad de aplicación para el depósito de películas delgadas, como fue discutido en el capítulo 3 (Secc. 3.1.3). Para las condiciones experimentales en donde la afectación de la energía cinética es mayor, las densidades de neutros y de electrones son determinadas por interferometría de dos colores. La temperatura y densidad electrónica son determinadas por la técnica de espectroscopía de emisión. Por último en cuanto al diagnóstico de plasmas, los resultados obtenidos mediante fotografía rápida son utilizados para determinar el tipo de especies dominantes en el plasma y comparar la expansión con los modelos de propagación de plasmas en presencia de atmósferas.

Los experimentos de ablación y depósito de películas de carbono son realizados para comparar algunos parámetros físicos de la pluma con las características de las películas. El análisis del material se realiza mediante espectroscopía Raman, elipsometría y microscopía electrónica de barrido. La velocidad de las especies es correlacionada con la razón de enlaces sp^2 y sp^3 presentes en las películas. Se analiza la morfología superficial de las películas depositadas en distintas posiciones respecto a los blancos y para diferentes retrasos entre láseres.

4.1 Interacción de dos plasmas paralelos

En el capítulo anterior se describió el arreglo experimental para generar dos plasmas retrasados temporalmente sobre un único blanco (ver figura 3.3). Es importante señalar que esta configuración se implementó por que los procesos físicos que tienen lugar durante la interacción entre plasmas son más sencillos, ya que éstos poseen la misma dirección de propagación. También es de suma importancia aclarar, que los resultados presentes en este capítulo mostrarán una comparación entre las características de un plasma generado por ablación convencional (un solo láser) y un plasma que interactúa con una pluma inducida un tiempo anterior. En la configuración de dos plasmas el proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: un primer plasma es generado sobre el blanco de carbono; en algún momento durante la expansión de ese primer plasma, se induce la segunda pluma sobre el mismo blanco, de modo que ésta se propagará en la región de expansión del primero. A esta expansión del segundo plasma sobre el primero es lo que llamamos “interacción” entre plasmas. En adelante nos referiremos a los plasmas sincronizados como: “el primer plasma” y el “segundo plasma” y el retraso entre ellos será denotado por τ . Para verificar la influencia de la longitud de onda de los láseres durante la interacción entre plasmas se utilizaron dos configuraciones: (1) láser 1 emitiendo en IR y láser 2 en verde, (2) láser 1 emitiendo en verde y láser 2 en IR. Se encontró que los efectos provocados por la interacción de los plasmas¹⁴ son similares independientemente del orden en que los plasmas se produzcan. En ese sentido solamente se presentan los resultados de una configuración: primer plasma producido por un láser Nd:YAG emitiendo en 1064 nm (IR) y el segundo plasma por otro Nd:YAG emitiendo en 532 nm (verde), para ver más detalles consultar la sección 3.1.4, figura 3.3. En resumen, los resultados presentados a continuación corresponden a un plasma inducido por ablación convencional (por la radiación verde), comparados con los resultados del segundo plasma (también inducido por la radiación verde) que interactúa con el primer plasma (inducido con radiación infrarroja).

4.1.1 Distribución TOF: tiempo de llegada TOA e intensificación

La distribución de tiempo de vuelo de una especie determinada puede obtenerse directamente de la señal del sistema osciloscopio-fotomultiplicador-espectrógrafo ó, del perfil dibujado al adquirir una serie de espectros resueltos en tiempo con el sistema ICCD-espectrógrafo. Sin importar el método de adquisición, la distribución

¹⁴ Como en todo el desarrollo de este trabajo el segundo plasma se compara con el plasma por ablación convencional (un solo láser).

TOF proporciona información de dos parámetros importantes: (a) la velocidad más probable por medio de la medición del TOA o t_{max} (ver sección 3.2.1), (b) densidad de especies emisoras por medio de la medición de la intensidad relativa. Para ver detalles de la técnica experimental, adquisición e interpretación de resultados, consultar la sección 3.2.1. La Fig. 4.1 muestra una distribución TOF de C II (426.7 nm), adquirida a una distancia $x = 3.5$ cm desde la superficie del blanco. El retraso entre láseres es de $\tau = 2.5$ μ s, la fluencia de los láseres es de 12 y 8 J/cm² para la radiación IR y verde, respectivamente y el diámetro de los spots corresponde a ~ 500 μ m para ambos haces.

Hay varios máximos en la Fig. 4.1, dos de ellos corresponden a la emisión *bremsstrahlung* y están presentes en todo el rango espectral adquirido (de 400 a 900 nm). Estos picos aparecen al inicio de cada plasma, siempre en la misma posición, independientemente de la distancia del punto de observación al blanco.

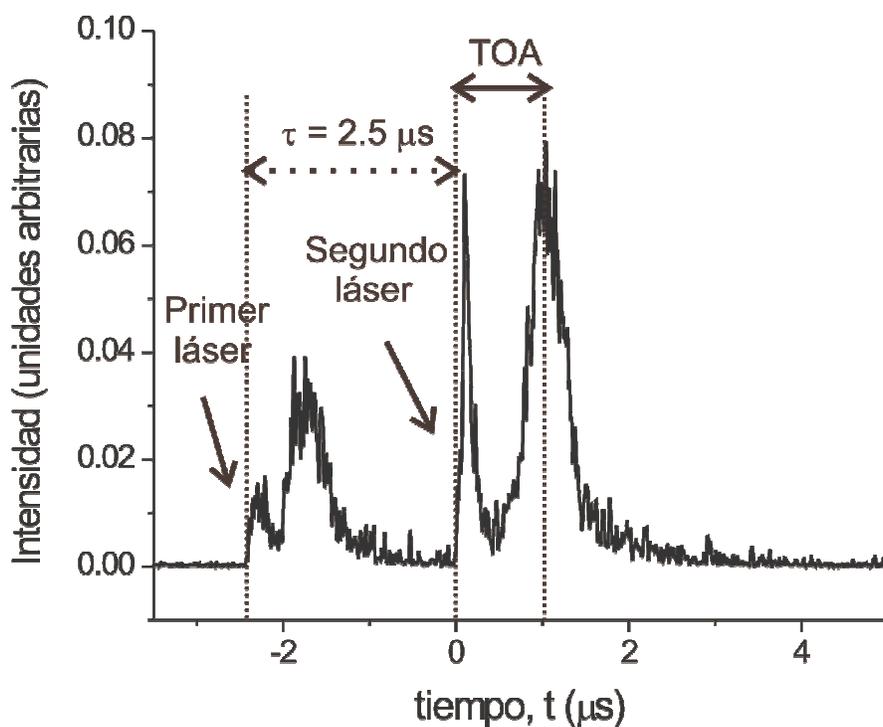


Figura 4.1. Distribución TOF de C II (carbono una vez ionizado, $\lambda = 426.7$ nm) en función del tiempo, a una distancia de 3.5 cm desde la superficie del blanco. El retraso entre láseres es de $\tau = 2.5$ μ s. El tiempo de llegada (TOA) se mide desde el inicio del segundo plasma.

Como puede notarse de la gráfica 4.1, la separación entre ellos corresponde al retraso τ entre láseres. Los máximos que aparecen después de las emisiones del *bremsstrahlung*, corresponden a la emisión de C II ($\lambda = 426.7$ nm) debido al primer y segundo plasma.

El tiempo en el cual la intensidad es máxima, está relacionado con el tiempo al cual la mayoría de los iones C II que emiten pasan a través del punto de observación, éste es denominado tiempo de llegada (TOA por sus siglas en inglés *Time of arrival*) o t_{max} . Como se muestra en la Fig. 4.1, la medida del TOA del segundo plasma se toma a partir del inicio del mismo, ignorando el retraso entre láseres. Esto se debe a que se quiere comparar el valor del TOA respecto al experimento utilizando un solo láser.

La figura 4.2 (bajo las mismas condiciones experimentales de fluencia y diámetro de spots que en la figura 4.1) muestra el TOA de los iones C II (426.7 nm) del segundo plasma para diferentes valores del retraso entre láseres y para dos distancias del punto de observación al blanco.

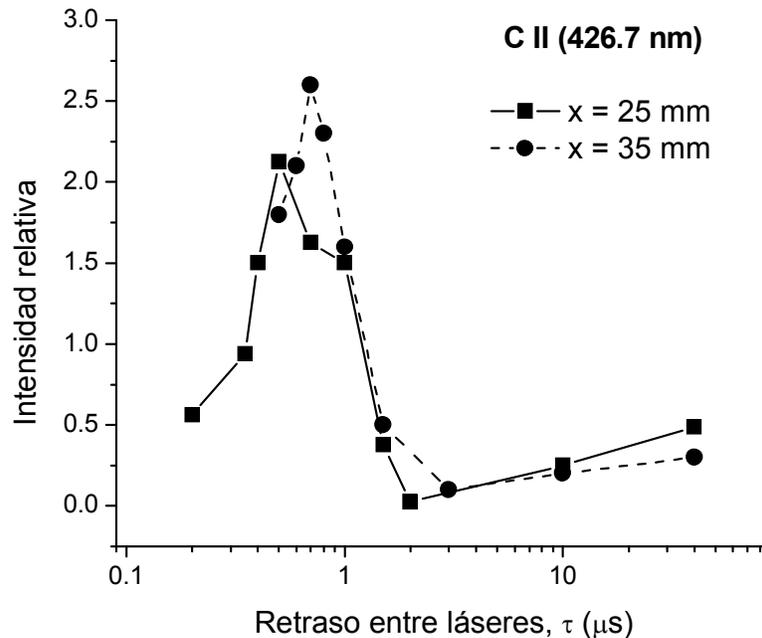


Figura 4.2. Tiempo de llegada TOA de los iones C II (426.7 nm) del segundo plasma en función del retraso entre láseres, para dos distancias desde el punto de observación a la superficie del blanco.

Las curvas mostradas en la Fig. 4.2 muestran que el máximo en el tiempo de llegada ocurre para un retraso entre láseres $\tau \sim 1 \mu\text{s}$. Después de ese valor, la curva decrece rápidamente y después tiende al valor del TOA del experimento de un plasma por ablación convencional. En otras palabras, bajo estas condiciones experimentales, para retrasos cercanos a $1 \mu\text{s}$, se observa que los iones C II son más lentos ya que les toma más tiempo alcanzar el punto de observación. Este resultado, es una evidencia física directa de que existe una fuerte dependencia de la velocidad de los iones con el retraso entre láseres.

Otro parámetro importante de la distribución TOF es su intensidad (área bajo la curva) ya que ésta se encuentra relacionada directamente con la cantidad de especies emisoras. Para determinar el cambio de la intensidad de emisión, el retraso entre láseres τ se varió desde la escala de nanosegundos hasta los microsegundos. La Fig. 4.3 muestra la intensificación de la emisión de C II (426.7 nm) del segundo plasma en función de τ , para dos distancias desde la superficie del blanco (las condiciones experimentales corresponden a las de la Fig. 4.1).

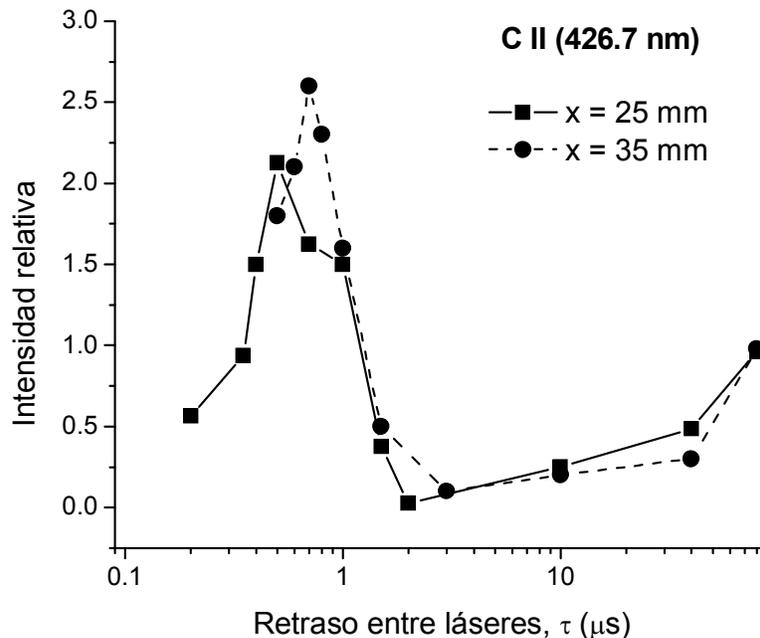


Figura 4.3. Gráfica de la intensidad relativa de emisión [I_{max} (segundo plasma) / I_{max} (plasma sencillo)] en función del retraso entre láseres para dos distancias de observación. Las intensidades máximas corresponden a la línea espectral C II ($\lambda = 426.7 \text{ nm}$).

En la figura (4.3), el eje y representa la razón de intensidades máximas de la emisión del segundo plasma (en el experimento de dos plasmas) entre la emisión del plasma convencional. Dicho de otro modo:

$$\text{Intensidad relativa} = I_{max} (\text{segundo plasma}) / I_{max} (\text{plasma sencillo}). \quad (4.1)$$

La curva (Fig. 4.3) muestra que la mayor intensificación ocurre cuando $\tau \sim 700$ ns. Después de este valor, la intensidad relativa disminuye rápidamente resultando en un des-intensificación de la línea en $\tau \sim 1.5$ μ s. Para valores mayores, la curva crece lentamente aproximándose a la unidad, lo cual corresponde a un comportamiento igual al experimento con un solo láser. Otro punto importante que debe notarse de la gráfica de la figura 4.3, es que el valor de τ en donde se observa mayor intensificación se incrementa con la distancia del punto de observación al blanco.

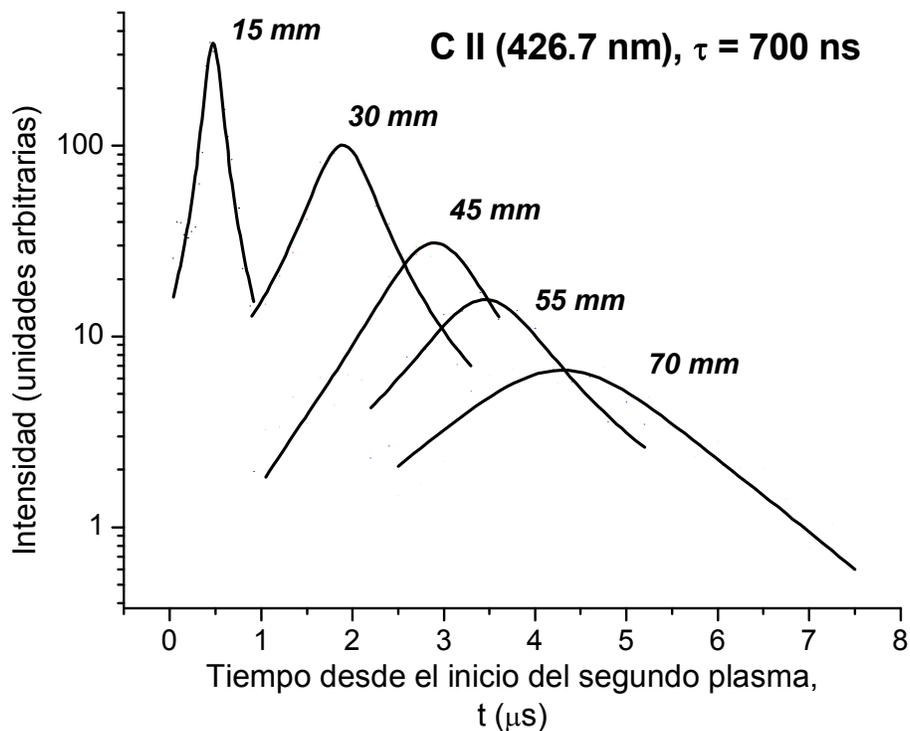


Figura 4.4. Distribuciones de tiempo de vuelo de C II ($\lambda = 426.7$ nm) del segundo plasma para diferentes distancias del punto de observación al blanco, el retraso entre láseres es de 700 ns.

La luz emitida se analizó a diferentes distancias ($1.5 \text{ cm} < x < 7 \text{ cm}$) desde la superficie del blanco a lo largo del eje de expansión del plasma (ver figura 3.5). La figura 4.4 muestra una serie de distribuciones TOF del segundo plasma para $\tau = 700 \text{ ns}$. En la figura, cada una de las curvas ha sido suavizada y se le ha extraído el pico correspondiente al *bremsstrahlung*. Asimismo, cada curva corresponde a diferentes distancias respecto al blanco, siendo 7 cm la mayor de éstas donde se alcanza el límite de la ventana de cuarzo utilizada en el reactor de vacío. El máximo de la distribución se desplaza hacia tiempos más largos a medida de que la distancia de observación se incrementa. Como es de esperarse, la intensidad de la luz disminuye a medida que se aleja el sistema colector de la superficie del blanco. Aunque en la figura este decaimiento parece lineal, esto se debe a la escala logarítmica en el eje y . En realidad el decaimiento en la intensidad es una exponencial decreciente.

Hasta este punto es claro que la interacción entre plasmas afecta la velocidad de las especies y la cantidad de especies emisoras en el plasma. Por otro lado, resulta interesante analizar qué ocurre cuando la separación entre los puntos focales (spots) se modifica. Al respecto, se determinó que la intensificación de líneas espectrales ocurre cuando la distancia entre spots (cuyo diámetro corresponde a $\sim 500 \mu\text{m}$) es menor a 1 mm. Sin embargo, para distancias entre spots aún mayores a 1 mm sí se observaron cambios en la velocidad de las especies. En contraste con la intensificación mostrada por las líneas de C II, la emisión de C III (carbono dos veces ionizado) en los experimentos de dos plasmas mostraron una notable desintensificación cerca del blanco y no fue posible observarlos a distancias mayores a $x = 3 \text{ cm}$. Esto podría deberse a procesos de recombinación que ocurren cuando los iones del segundo plasma interactúan con el primer plasma, recombinándose los iones C III formando C II y C I (carbono neutro).

4.1.2 Velocidad y energía cinética de los iones

Para determinar la energía cinética de los iones, las distribuciones TOF se adquirieron a diferentes distancias desde la superficie del blanco (ver figura 4.4). Como ya se ha mencionado, el tiempo que corresponde a la emisión máxima es llamado tiempo de llegada (TOA) y es el tiempo al cual la mayoría de los iones emitentes pasa a través del punto de observación. De este modo, la distancia al blanco x en función del TOA permite calcular la velocidad más probable de los iones. Las gráficas x vs TOA se muestran en la figura 4.5. Las condiciones experimentales son las mismas que las correspondientes a las figuras anteriores, esto es: diámetro de los spots $\sim 500 \mu\text{m}$ y fluencia de los láseres de 12 y 8 J/cm² para la radiación IR y verde respectivamente.

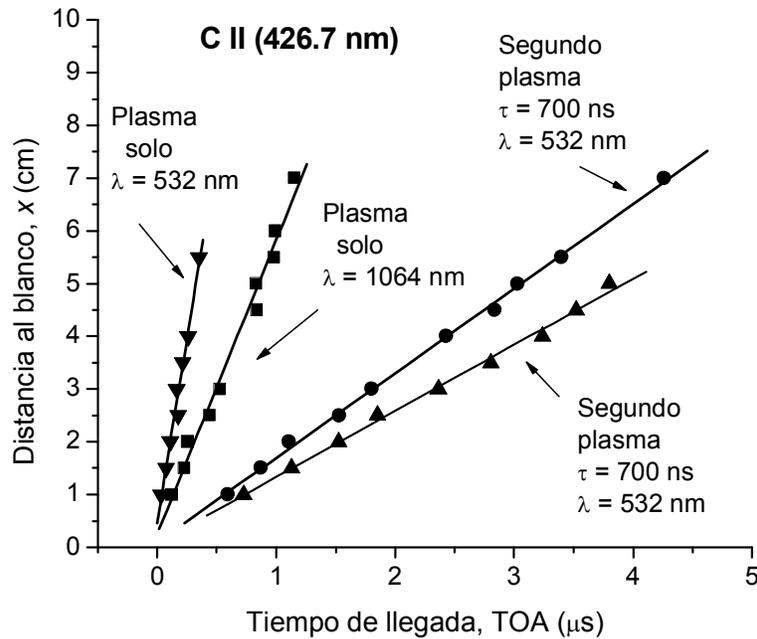


Figura 4.5. Ajuste lineal de las gráficas: distancia al blanco x vs. tiempo de llegada de las especies de C II (426.7 nm). Las gráficas corresponden a los experimentos de plasmas individuales (ablación convencional: un solo láser) inducidos con dos longitudes de onda distintas y a la emisión del segundo plasma para dos diferentes retrasos entre láseres. La pendiente de las rectas corresponde al valor de la velocidad más probable del ión C II.

Las curvas de la figura 4.5 corresponden a la emisión de C II (426.7 nm): en los experimentos de plasmas individuales (producidos por ablación convencional: un solo láser) y en el segundo plasma para retrasos entre láseres de 700 ns y 1.5 μs . Todas las curvas muestran un comportamiento lineal y la pendiente de éstas corresponde a la velocidad más probable de los iones C II. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente es posible calcular la velocidad de las especies para diferentes valores de τ . A partir del valor de la velocidad, se puede calcular la energía cinética de los iones. El cálculo se realiza utilizando la expresión conocida:

$$E_K = \frac{1}{2} m v^2, \quad (4.2)$$

donde $m = m_A / N_A = 1.99 \times 10^{-26} \text{ Kg}$ es la masa de un átomo de carbono (la masa del electrón faltante es despreciable respecto al ión), $m_A = 12 \text{ g / mol}$ corresponde a la masa atómica y $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ es el número de Avogadro.

	Velocidad más probable (km/s)	Energía cinética más probable (eV)
Un solo láser, $\lambda = 1064$ nm	46 ± 3	131 ± 10
Un solo láser, $\lambda = 532$ nm	71 ± 12	313 ± 35
Dos láseres, $\tau = 700$ ns	15 ± 2	14 ± 1
Dos láseres, $\tau = 1.5$ μ s	14 ± 1	12 ± 1
Dos láseres, $\tau = 40$ μ s	42 ± 3	110 ± 10

Tabla 4.1. Velocidad y energía cinética más probable de los iones C II (426.7 nm) correspondientes a los experimentos: plasma simple (un solo láser) y dos plasmas sincronizados. En el experimento de dos plasmas se analiza la luz emitida por la segunda pluma (inducida por la radiación verde) que ha interactuado con el primer plasma.

La tabla 4.1 muestra una comparación entre la velocidad y energía cinética más probable de los iones C II (426.7 nm). Los valores mostrados corresponden a la emisión del plasma producidos por ablación convencional (un solo láser) y a la del segundo plasma para dos retrasos entre láseres. Los retrasos son aquellos en donde se observó la mayor y menor intensificación de las líneas. Como puede notarse de la tabla, los valores de velocidad en los experimentos de plasma simple son muy diferentes, esto se debe a que los mecanismos de excitación en el blanco son diferentes para distintas longitudes de onda.¹⁵

Para los resultados de la tabla 4.1, los valores de la fluencia son de 12 y 8 J/cm² para la radiación IR y verde, respectivamente. En el caso de dos plasmas, como en los resultados anteriores, el análisis de la luz emitida corresponde al segundo plasma (inducido por $\lambda = 532$ nm) que interactúa con el primero generado previamente (inducido por $\lambda = 1064$ nm). Los valores de velocidad y energía cinética más probables para los retrasos entre láseres donde se observa máxima y mínima intensificación, son menores que el caso de los plasmas producidos por ablación convencional. Sin embargo, al incrementar el retraso entre láseres, los valores de la velocidad y energía aumentan aproximándose al comportamiento de un plasma simple.

¹⁵ Véase el Apéndice A en donde se detallan los mecanismos de interacción láser-blanco.

4.1.3 Consideraciones de la técnica de dos plasmas de ablación sobre un mismo blanco

La interacción de dos plasmas de ablación retrasados temporalmente inducidos sobre un mismo blanco se ha analizado mediante espectroscopía de emisión. En esta configuración experimental los plasmas están sobrepuestos, poseen la misma dirección de propagación y se producen con un tiempo de retraso τ en el rango de 0 – 80 μ s. El segundo plasma se propaga en la región donde fue inducida la primera pluma que dependiendo del valor de τ se encuentra en un momento distinto de expansión.

Los resultados mostrados indican que para ciertos valores de τ , existe una intensificación en las líneas de emisión de C II del segundo plasma de hasta 2.5 veces en comparación con la emisión de un plasma producido por ablación convencional. Contrariamente, los iones de C III muestran una clara des-intensificación que podría deberse a las colisiones entre plasmas que resultan en recombinación de iones. El resultado más importante de esta sección es que la interacción de las plumas resulta en la posibilidad de modificar la velocidad de las especies en el segundo plasma, simplemente variando el retraso entre láseres. Una posible explicación de la evidencia experimental presentada es pensar que el proceso es de tipo colisional: cuando el retraso entre láseres es pequeño (pocos cientos de ns) el primer plasma se ha expandido algunos centímetros de modo tal que el segundo plasma se propaga a través de una región densa llena de iones y/o átomos que “frenan” las especies del segundo plasma. Por esa razón observamos que la velocidad y energía más probables son reducidas. Por otro lado, cuando el retraso entre láseres es ~ 800 ns, los efectos sobre el segundo plasma son más notables. Aunque para este valor de τ , el primer plasma se ha expandido considerablemente y en consecuencia ha disminuido la densidad en la zona de interacción, es probable que los efectos observados se deban a que precisamente la región de intersección de los plasmas es mayor. Finalmente, para valores grandes de τ (mayores a 20 μ s), las partículas remanentes del primer plasma no son suficientes como para causar algún efecto sobre la segunda pluma. Esto nos lleva a pensar que el grado de interacción está regido por un compromiso entre la densidad –del primer plasma- y la región espacial de intersección.

Por otro lado, es importante tomar en cuenta otro posible proceso mediante el cual se ven afectadas las especies del segundo plasma, éste es el aumento en la temperatura del blanco debido a la incidencia del primer láser. Cuando el primer haz llega a la superficie del blanco, éste se calienta modificando las propiedades ópticas

del mismo.¹⁶ Tales modificaciones podrían generar cambios en la velocidad y densidad de las especies del segundo plasma. De hecho, se observó que para distancias entre spots mayores a 1 mm ya no hay intensificación en la emisión del segundo plasma, sin embargo, aún existen diferencias entre las velocidades de las mismas. Para eliminar esta posibilidad, es necesario que los dos haces láser incidan sobre dos blancos distintos.

Con los resultados experimentales expuestos en esta sección, se ha mostrado que la interacción entre plasmas provoca cambios en la segunda pluma. Naturalmente, la idea de este trabajo es aplicar dichos cambios en las propiedades del plasma para el depósito de películas delgadas. Sin embargo, la configuración experimental de dos plasmas inducidos sobre un mismo blanco no es útil para dicho fin; la razón es que ambos plasmas poseen la misma dirección de propagación. Así, al colocar un sustrato en una posición determinada –normalmente en dirección perpendicular a la superficie del blanco–, sobre éste se depositarían tanto las especies no-afectadas del primer plasma, como las afectadas del segundo. De este modo no sería posible distinguir los efectos sobre el material depositado, provocados por los cambios en el segundo plasma. Al respecto se ha propuesto que la interacción sea entre dos plasmas con diferente dirección de propagación. Los resultados del análisis de plasmas en la configuración mencionada se presentan en la siguiente sección.

4.2 Interacción de dos plasmas perpendiculares

En esta sección se presentan los resultados del experimento de ablación láser sobre dos blancos perpendiculares de carbono, así como la discusión de los mismos. El arreglo experimental utilizado para esta configuración fue descrito en el Capítulo 3 (Secc. 3.1.3). Como se muestra en la figura 3.4, el primer láser (Nd:YAG, $\lambda = 1064$ nm) incide sobre el blanco 1 (B1) generando una pluma direccional; el segundo láser (excímero, $\lambda = 248$ nm) se enfoca sobre el blanco 2 (B2), de modo tal que el segundo plasma se expande a través de la región del primero. En dependencia con el retraso entre láseres τ , se llevan a cabo diferentes procesos físicos sobre la segunda pluma. Como segundo láser se eligió un excímero dado que los artículos publicados en la literatura reportan que las películas de carbono de mejor calidad se depositan con longitudes de onda cortas [Voevodin et al., 1996a]. Así, un sustrato colocado frente a B2 será alcanzado mayoritariamente por las especies afectadas del segundo plasma (producido por el láser de excímero). De este modo es posible depositar películas delgadas con una pluma cuyas características han sido afectadas por la interacción

¹⁶ Ver el apéndice A, en donde se explican algunos mecanismos de la interacción láser-blanco.

con el plasma previo. El primer plasma fue producido por un láser de Nd:YAG, los experimentos se desarrollaron utilizando la línea fundamental de emisión 1064 nm y el tercer armónico 266 nm. Al analizar los efectos de la interacción entre plasmas se encontró que éstos son independientes de la longitud de onda utilizada para inducir el primer plasma. Por esa razón en esta sección únicamente se presentan los resultados para el primer láser emitiendo en 1064 nm.

Los análisis se realizaron con el fin de comparar las características de:

- i. Un plasma producido por ablación convencional, esto es, por un solo láser (excímero que incide en B2, $\lambda = 248$ nm).
- ii. Un plasma producido por el mismo láser de excímero (enfocado sobre B2), pero que interacciona con la pluma perpendicular inducida un tiempo τ antes, producida por el láser Nd:YAG (que incide en B1), $\lambda = 1064$ nm.

En adelante nos referiremos al caso (i) como “plasma simple” o “plasma convencional”; y al caso (ii) como “segundo plasma”, “segunda pluma” ó “plasma por CBPLA”.

La evolución temporal de los plasmas se analizó mediante diversas técnicas experimentales con el fin de determinar no solamente los efectos de la interacción, sino la naturaleza de la misma. En esta sección (4.2) se muestran los resultados obtenidos mediante el estudio de la distribución TOF, interferometría de dos colores, espectroscopía de emisión y fotografía rápida.

4.2.1 Control de la energía cinética de las especies

La evolución temporal de las líneas espectrales en los plasmas de carbono se analizó a diferentes distancias sobre la normal a la superficie del blanco B2 [ver figuras 3.4 y 3.5(b)]. Los espectros de la pluma se adquirieron desde 300 hasta 700 nm para el plasma de ablación convencional para una fluencia del láser de excímero de 10 J/cm² correspondiente a un spot de 1.7 x 0.5 mm². Las líneas observadas fueron: carbono neutro C I (477.17, 493.2 y 656.8 nm), carbono una vez ionizado C II (358.17, 387.6, 392.06, 392.21, 426.7, 513.3, 657.8 y 678.7 nm) y carbono dos veces ionizado C III (406.89, 418.69, 432.55, 437.9, 440.57, 432.55, 444.31 y 678.67 nm). Cabe señalar que en los espectros adquiridos no se observaron especies moleculares. El análisis de la distribución TOF se realizó para las líneas más intensas, éstas corresponden a C I (493.2 y 656.8 nm), C II (426.7 nm) y C III (406.89 y 464.7 nm).

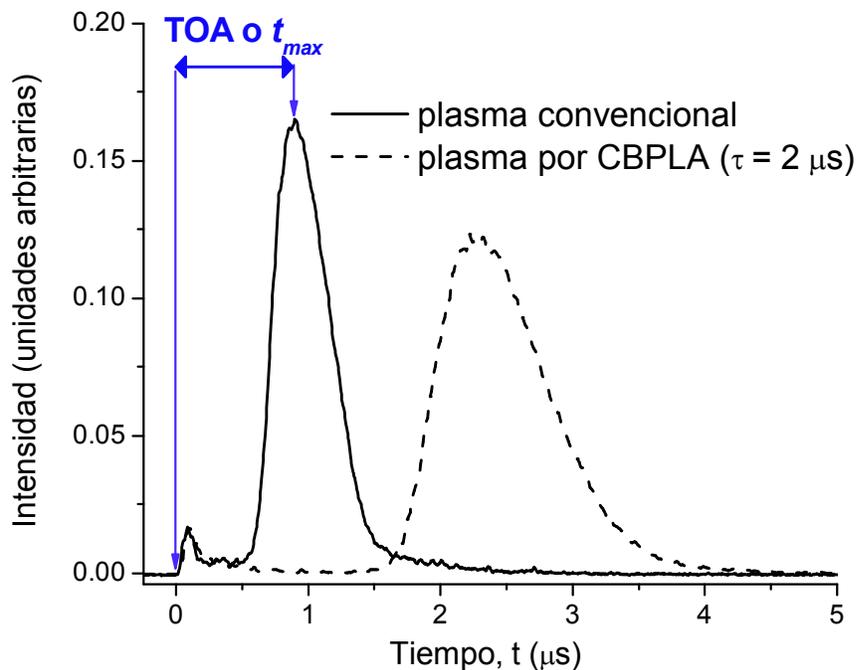


Figura 4.6 Distribuciones TOF del ión C II (426.7 nm) adquiridas a una distancia de 4 cm desde la superficie del blanco. Las curvas corresponden a los experimentos de plasma convencional y CBPLA para $\tau = 2 \mu\text{s}$.

La figura 4.6 muestra un ejemplo de dos curvas TOF correspondientes a la emisión de C II (426.7 nm) para el experimento de plasma convencional y el segundo plasma en CBPLA cuando $\tau = 2 \mu\text{s}$. La fluencia del láser de excímero se mantuvo constante a 10 J/cm^2 para un spot de $1.7 \times 0.5 \text{ mm}^2$, mientras que la del láser de Nd:YAG fue 8 J/cm^2 para un spot de $\sim 500 \mu\text{m}$ de diámetro. Ambas gráficas fueron adquiridas a 4 cm de distancia entre el colector de luz y la superficie del blanco B2. El tiempo cero corresponde al inicio de la luz emitida por el láser de excímero, el cual induce al plasma simple y la segunda pluma en la configuración CBPLA; en adelante el tiempo cero será definido del mismo modo. Como es típico en este tipo de curvas, el primer pico en cada una de ellas corresponde a la emisión *bremstrahlung*. Como ya se ha mencionado, el tiempo (TOA o t_{max}) al cual se tiene la máxima intensidad, puede ser relacionado con el tiempo al cual la mayoría de las especies que emiten pasan a través del punto de observación. De la figura 4.6 puede notarse que el TOA en el caso de CBPLA es mayor que en ablación convencional, lo que significa que las especies tardan más tiempo en alcanzar el punto de observación; en otras palabras: son más lentas. Otros parámetros importantes de las distribuciones TOF mostradas

en la Fig. 4.6 son el área bajo la curva y el FWHM, más adelante se discutirá al respecto, por ahora se analizará el tiempo de arribo.

La figura 4.7 muestra el tiempo de llegada de las especies emisoras (C I-III) del segundo plasma en la configuración CBPLA en función del retraso entre láseres τ . Los datos se adquirieron bajo las mismas condiciones experimentales (fluencia) de la Fig. 4.6.

Los datos de la figura 4.7 se adquirieron a 4 cm de distancia a la superficie de B2, la distancia entre puntos focales fue de 8 mm, calculada como la hipotenusa del triángulo cuyos catetos son Δx y Δy (ver Fig. 3.4). Las curvas muestran que el mayor TOA ocurre cuando el retraso entre láseres $\sim 2 \mu\text{s}$ y que éste decrece lentamente para retrasos mayores. Este comportamiento indica –igual que en el experimento de un solo blanco, sección 4.1- que la interacción entre los plasmas es un compromiso entre la densidad y el volumen del primer plasma.

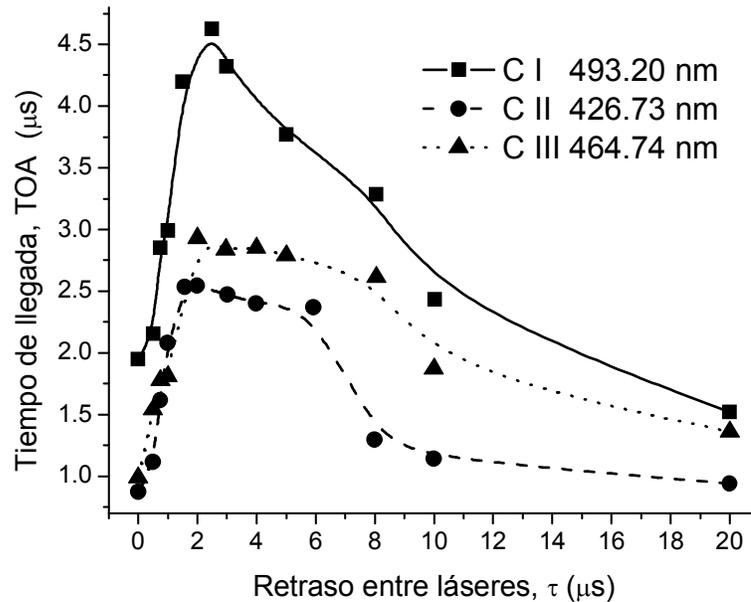


Figura 4.7 Tiempo de llegada TOA de las especies C I-III del segundo plasma en la configuración CBPLA en función de τ . Los datos se adquirieron a 4 cm de distancia a la superficie el blanco 2. Las fluencias de los láseres corresponden a 10 y 8 J/cm² para el excímero y Nd:YAG, respectivamente.

A partir de las distribuciones TOF es posible determinar la velocidad y energía cinética más probables para cada especie (ver Secc. 3.2.1). Al graficar la distancia punto de observación-blanco B2 (en un rango de 2-7 cm) *vs.* tiempo de llegada se obtuvo un ajuste lineal; siendo la pendiente de estas curvas la velocidad más probable de cada especie. La tabla 4.2 muestra una comparación entre las velocidades y energías cinéticas obtenidas correspondientes a los experimentos de ablación convencional y segundo plasma en CBPLA. El cálculo de la energía cinética se realizó utilizando la expresión mostrada en la Ec. 4.2.

El contenido de la tabla 4.2 muestra que para la configuración de ablación convencional las especies con mayor ionización poseen mayor velocidad que los neutros. Esto se debe a que, en el régimen de ablación, los electrones abandonan la superficie del blanco más rápido y con mayor facilidad que los iones o especies neutras, provocando un movimiento colectivo en los iones, generando un campo espacialmente cargado. Así, las fuerzas coulombianas de atracción entre los iones y los electrones que casi escapan de la frontera de la pluma producen un campo que tiende a acelerar a los iones de acuerdo con su carga eléctrica [Geohegan, 1994].

	C I 493.20 nm		C II 426.73 nm		C III 464.74 nm	
	Velocidad (Km/s)	Energía (eV)	Velocidad (Km/s)	Energía (eV)	Velocidad (Km/s)	Energía (eV)
Plasma convencional	31 ± 3	61 ± 7	38 ± 4	90 ± 10	44 ± 4	118 ± 12
CBPLA, τ = 0 s	30 ± 3	56 ± 6	44 ± 5	119 ± 12	40 ± 4	99 ± 11
CBPLA, τ = 1 μs	20 ± 2	24 ± 4	28 ± 3	50 ± 5	27 ± 3	45 ± 5
CBPLA, τ = 2 μs	18 ± 2	20 ± 2	25 ± 3	39 ± 4	23 ± 2	34 ± 4
CBPLA, τ = 4 μs	16 ± 2	17 ± 2	27 ± 3	45 ± 4	14 ± 1	12 ± 2
CBPLA, τ = 10 μs	24 ± 3	35 ± 3	40 ± 4	97 ± 10	25 ± 3	39 ± 4
CBPLA, τ = 20 μs	27 ± 3	46 ± 4	40 ± 4	99 ± 10	30 ± 3	56 ± 6
CBPLA, τ = 40 μs	32 ± 3	63 ± 7	40 ± 4	100 ± 11	38 ± 4	92 ± 9

Tabla 4.2 Velocidad y energía cinética más probable de las especies de un plasma convencional y la segunda plasma en CBPLA.

De acuerdo con lo anterior, se esperaría que la velocidad de C III sea el doble que la de C II. Sin embargo, acorde con otros trabajos experimentales [Diamant et al., 1999], nuestros resultados solamente muestran un pequeño incremento en la velocidad de C III comparado con C II. Esto se explica dado que el mecanismo de expansión responsable de las energías cinéticas de las especies eyectadas, depende de una competencia entre los modelos de aceleración por campos eléctricos así como de una expansión adiabática [Geohegan, 1994].

Al examinar la tabla 4.2, puede observarse que en los experimentos de CBPLA, la velocidad de las especies puede ser controlada mediante el incremento del retraso entre láseres. Por otro lado, para valores de $\tau > 4 \mu\text{s}$, la velocidad de los iones C III es menor que la correspondiente a C I-II; este hecho es contrastante a la discusión anterior en donde se estableció que la velocidad aumenta con el número de ionización cuando se trata de ablación convencional. Una posibilidad es que la velocidad reducida de los iones C III sea resultado de procesos colisionales durante la interacción entre plasmas, que promuevan la ionización de especies neutras en C III. Eso explicaría porque las especies de carbono dos veces ionizado poseen velocidades aún menores que los neutros. Estos últimos, durante su recorrido hacia el sustrato, podrían sufrir colisiones que les arrancarían dos electrones y que a su vez, reducirían su velocidad. Un argumento a favor de esta posible explicación de la velocidad del carbono dos veces ionizado, es la reducción del número de especies C I y el aumento de C III. Para comparar el número de especies emisoras entre las configuraciones de ablación convencional y el segundo plasma en CBPLD, definimos el “área relativa” como la razón de áreas bajo la curva de las distribuciones TOF en ambos experimentos:

$$\text{Área relativa} = A_{TOF}(\text{segundo plasma}) / A_{TOF}(\text{plasma simple}). \quad (4.3)$$

La figura 4.8 muestra el área relativa *vs* el retraso entre láseres, los datos fueron adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales que la Fig. 4.6. La curva correspondiente a los neutros es menor a la unidad para todos los valores de τ , lo que confirma que en la configuración CBPLA la cantidad de especies neutras que emiten es menor que en ablación convencional. La cantidad de carbono una vez ionizado es mayor en CBPLA para retrasos menores a $\sim 3 \mu\text{s}$; después de ese valor, el área relativa es menor a la unidad, aproximándose al comportamiento de plasma convencional al incrementar el retraso entre plasmas. Por otro lado, la cantidad de especies C III es mayor en la configuración CBPLA para todos los valores de τ . En resumen, la interacción entre plasmas resulta en el aumento del número de iones y la reducción de neutros.

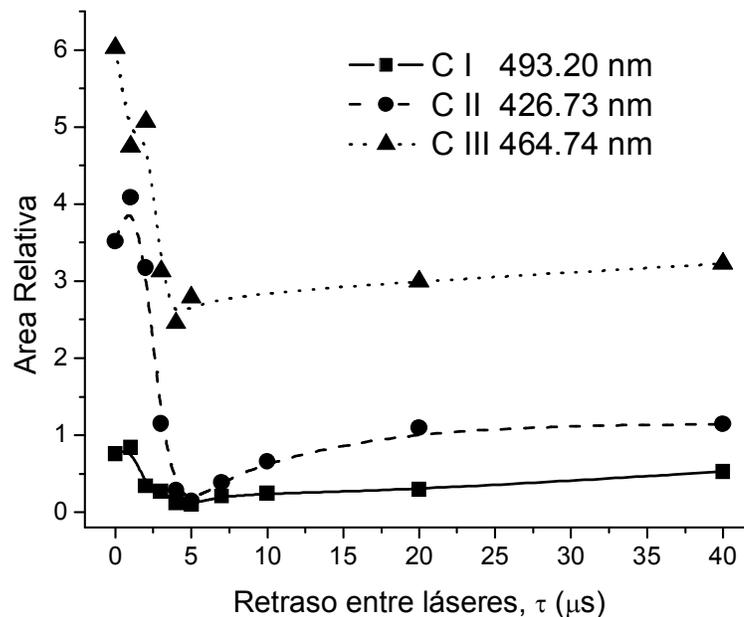


Figura 4.8. Razón de las áreas bajo las curvas TOF de los experimentos de plasma convencional y la segunda pluma en CBPLA, en función del retraso entre láseres.

Cuando el área relativa es igual a la unidad significa que el área de las distribuciones TOF es igual en el caso del segundo plasma en la configuración CBPLA y el plasma convencional. De la Fig. 4.8 puede observarse que para $\tau = 40$ μs la intensidad relativa de C II es igual a la unidad, sin embargo, en el caso de C I y C III no ocurre lo mismo. Este hecho significa que aún para retrasos ~ 40 μs existe cierto grado de interacción entre los plasmas. Ciertamente, para retrasos tan grandes el primer plasma se ha expandido considerablemente de modo que no se esperaría este resultado. Una posibilidad es que el efecto de aumento en la emisión se deba a la interacción con las partículas grandes y pesadas que salen del primer blanco.

La reducción del número de especies de C I y el aumento de C III en los experimentos de dos plasmas cruzados, apuntan a que la interacción entre éstos promueve la ionización de especies neutras —en particular a C III—. Sin embargo, con las técnicas de diagnóstico utilizadas en este trabajo, es imposible distinguir completamente de dónde provienen las especies lentas de C III observadas en CBPLA. Es decir, no es posible diferenciar si las especies pertenecen al primer o al

segundo plasma. Como es bien conocido, la técnica de espectroscopía de emisión solamente es útil para observar las especies en estado excitado que emiten un fotón al regresar al estado base. Por otro lado, también es un hecho conocido que no todas las especies en el plasma de ablación se encuentran emitiendo, en particular si la expansión lleva algunos microsegundos. Entonces, hasta ahora puede intuirse que el aumento en el número de C III en CBPLA es originado por las colisiones. Un escenario es que esos choques ocasionen la excitación y/o ionización de especies remanentes que no emiten del primer plasma. El segundo escenario es que las colisiones exciten y/o ionicen átomos neutros del segundo plasma. Dado que ambos blancos son de carbono, las líneas de emisión coinciden y no es posible determinar de dónde provienen las especies emisoras que aparecen en CBPLA.

El método adecuado para verificar de dónde provienen las especies emisoras es la técnica de fluorescencia inducida por láser (*Laser induced fluorescence*, LIF). El procedimiento de LIF consiste en la excitación de especies que no emiten a partir de su iluminación con un láser cuya longitud de onda se puede sintonizar. No obstante, dada la complejidad de la técnica y la limitación del tiempo para la realización de este trabajo, tal configuración no fue implementada. Otra posibilidad para distinguir las especies que provienen de cada blanco, es que éstos sean de diferente material. Sin embargo, al modificar tal parámetro, las condiciones del experimento cambiarían de tal modo –simplemente por la diferencia de masas entre especies-, que no necesariamente los resultados serían comparables con el experimento de grafito-grafito. Para darnos una idea de los efectos con materiales distintos, se realizaron algunos diagnósticos de plasmas inducidos sobre dos blancos perpendiculares: uno de grafito y el otro de aluminio. Tales experimentos se realizaron bajo condiciones particulares, los resultados serán detallados en la Secc. 4.2.3.

Una forma alternativa para modificar el tiempo de llegada -y por tanto la velocidad de las especies en la segunda pluma- consiste en modificar la fluencia del láser que induce el primer plasma. Al incrementar la fluencia del láser inicial, aumentará la densidad y velocidad de expansión del primer plasma. Así, para un retraso τ fijo, al expandirse la segunda pluma, ésta experimentará efectos distintos en dependencia a la fluencia del primer pulso. La figura 4.9 ilustra el tiempo de llegada de las especies de la segunda pluma en función de la fluencia del primer láser. En este experimento se mantuvo fija la fluencia del láser de excímero (segundo láser) en un valor de 10 J/cm^2 correspondiente a un spot de $1.7 \times 0.5 \text{ mm}^2$, mientras que la fluencia del primer láser fue variada modificando la energía del mismo. Cabe señalar que el tamaño del spot cambia al aumentar o disminuir la energía del láser, en ese sentido, para calcular la fluencia del primer láser fue necesario medir el diámetro del spot para cada caso. Los datos se adquirieron para $\tau = 1 \text{ }\mu\text{s}$ a 4 cm desde la superficie

del B2. Las curvas muestran que el tiempo de arribo de las especies C I y C II, aumenta con la energía del primer láser. Los valores para C III no fueron incluidos en la gráfica; la razón es que para la mayoría de los valores de τ , la intensidad de emisión se reduce mucho al mismo tiempo que la distribución de tiempo de vuelo se hace tan ancha (incluso hasta 2 μs), que es difícil determinar un valor máximo preciso. Sin embargo, se observó que el TOA de los iones C III también se incrementa.

A partir de los resultados mostrados en la Fig. 4.9 es posible afirmar que el aumento en la densidad del primer plasma constituye un procedimiento para reducir de manera controlada la energía de las especies en CBPLA. Sin embargo, cuando la densidad de energía del primer láser aumenta ($> 13 \text{ J/cm}^2$), la intensidad de las líneas espectrales para todas las especies observadas disminuyó y el FWHM se incrementó considerablemente. Ambos parámetros: intensidad y ancho de las líneas, revelan importante información del plasma. Como ya se ha mencionado, el primero está relacionado con la cantidad de especies emisoras.

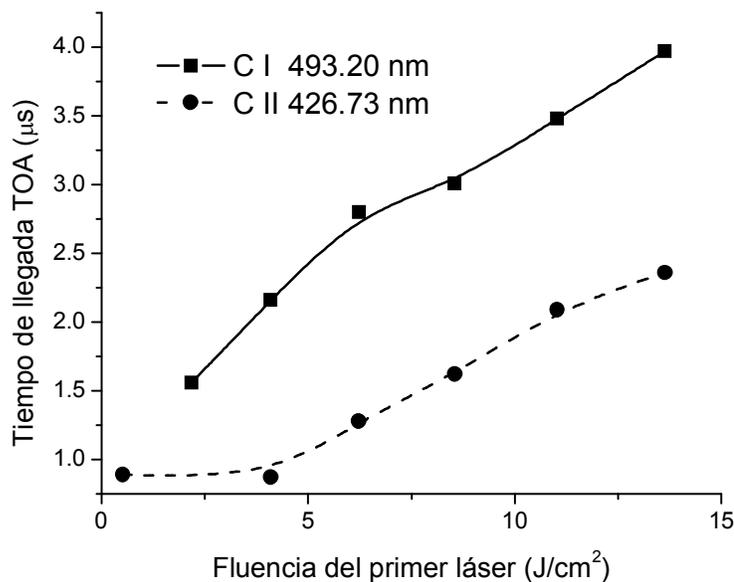


Figura 4.9 Tiempo de llegada TOA de las especies (C I-II) del segundo plasma en función de la fluencia del láser (Nd:YAG) que induce el primer plasma. Los experimentos se realizaron para un retraso fijo entre láseres $\tau = 1 \mu\text{s}$, analizando la emisión a 4 cm desde la superficie de B2. La fluencia del segundo láser (excímero) se mantuvo constante a 10 J/cm^2 .

Por otro lado, el FWHM es una medida del ancho de la distribución TOF, el cual está directamente relacionado con el ancho de la distribución de velocidades. El ensanchamiento del FWHM podría deberse al aumento de colisiones que a su vez corresponde al aumento en la cantidad de especies del primer plasma.

El incremento en el tiempo de arribo en el segundo plasma al aumentar la fluencia del primer láser podría ser una consecuencia del aumento en la densidad de la primera pluma. Sin embargo, para establecer si los procesos colisionales son los responsables de este efecto (el cambio en la velocidad de las especies) es necesario realizar otro tipo de diagnósticos que aporten información sobre la frecuencia de colisiones en el plasma. Al respecto, las siguientes secciones (4.2.2 - 4.2.4) se concentran en el análisis del segundo plasma para aquellos valores de τ en donde se observó la mayor afectación, *i.e.* la menor velocidad de las especies.

En el escenario de que los procesos colisionales dominen en la interacción entre plasmas, al aumentar la densidad de partículas en el primer plasma un mayor número de colisiones tendrá lugar resultando en la reducción de la velocidad de las especies del segundo. Este comportamiento indica que la interacción entre plasmas es un compromiso entre la densidad y el volumen del primer plasma. Para valores de τ pequeños, la primera pluma es densa pero poco extendida de modo que aunque la interacción es fuerte, ésta tiene lugar en una región pequeña. Para valores de $\tau \sim 2 \mu\text{s}$, la primera pluma se extiende de modo que la región de traslape aumenta afectando la energía cinética de las especies del segundo plasma.

El aumento en el FWHM de la distribución de energías de las especies es un factor inconveniente para el depósito de películas delgadas de diversos materiales. Mientras éste sea más estrecho el crecimiento será más controlado. Por esa razón, el método de control de velocidades mediante la variación de la energía del primer láser, no será utilizado para el depósito de materiales.

En resumen, en esta sección se han presentado dos métodos para controlar la energía cinética de las especies en plasmas de ablación. Uno de ellos es mediante la variación de la fluencia del primer láser; sin embargo, en el régimen de altas fluencias el ancho de la distribución de velocidades aumenta considerablemente. Alternativamente, las velocidades pueden ser controladas por la modificación del retraso entre láseres en la configuración de CBPLA. En tal arreglo, la cantidad de especies neutras es menor que la observada en ablación convencional; contrariamente, se observó un aumento en la cantidad de iones.

4.2.2 Diagnóstico de plasmas

Las características de los plasmas de ablación se analizaron mediante una gran diversidad de técnicas. En nuestro caso, es de primordial interés determinar la evolución de la densidad del plasma con el fin de establecer los mecanismos de interacción en la configuración CBPLA. Entre las técnicas típicas para determinar la densidad, se encuentran: interferometría, espectroscopía de emisión y sondas electrostáticas. Cada una de las anteriores se basa en diferentes procesos físicos y por esa razón son aplicables para diferentes condiciones. En particular, el método de interferometría es útil para determinar las densidades de neutros y electrones a distancias muy cercanas al blanco (desde la superficie hasta algunos mm). Con espectroscopía de emisión es posible determinar tanto la densidad como la temperatura electrónica a distancias intermedias (mm hasta ~ 1 cm). Mientras que por medio de sondas electrostáticas se puede determinar la densidad de especies a distancias donde típicamente se coloca el sustrato (algunos cm). En nuestro caso, es de suma importancia investigar si la interacción entre plasmas toma lugar a distancias muy cercanas a la superficie del blanco, por lo cual el primer diagnóstico de densidad se realizó por medio de interferometría. Mediante esta técnica se determinó la evolución temporal de las densidades a dos distancias del blanco, $x = 0.5$ y 1.5 mm. Con otros métodos tales como espectroscopía y sondas de Langmuir es imposible realizar el análisis a esas dimensiones. En el primer caso, debido a la emisión intensa del *bremstrahlung* cerca del blanco y en el segundo caso a los efectos que la misma sonda induce. Para determinar densidad y temperatura electrónica a distancias mayores que aquellas estudiadas por interferometría, se implementó la técnica de espectroscopía de emisión. Mediante esta última se estudiaron las propiedades del plasma mencionadas en el rango de $0.2 \text{ cm} < x < 2.0 \text{ cm}$. Por otro lado, para determinar la densidad del plasma a distancias del orden de cm, es conveniente utilizar sondas electrostáticas. En nuestro caso, como trabajo a futuro se planea implementar sondas de Langmuir para tal fin.

4.2.2.1 Interferometría de dos colores: densidad de electrones y de neutros

La determinación de la densidad mediante interferometría se basa en la medida del cambio de fase entre dos longitudes ópticas, donde una de ellas atraviesa el plasma de ablación. En nuestro caso, un interferómetro de tipo Mach-Zehnder fue utilizado y el cambio en la intensidad para determinar la diferencia de fase fue detectada mediante un osciloscopio. Los fundamentos teóricos de la técnica, así como los detalles experimentales se describen en las secciones 2.2 y 3.2.2 respectivamente.

Como ya se ha mencionado, para la obtención de las densidades de electrones y de neutros es necesario resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}\Delta\phi_1(t)\lambda_1 &= 2\pi L[\alpha_0(\lambda_1)n_0(t) - \alpha_{e1}(\lambda_1)n_e(t)] \\ \Delta\phi_2(t)\lambda_2 &= 2\pi L[\alpha_0(\lambda_2)n_0(t) - \alpha_{e2}(\lambda_2)n_e(t)]\end{aligned}\quad (4.4)$$

donde $\Delta\phi$ es el corrimiento de fase, λ_i la longitud de onda de iluminación, L la longitud de camino óptico del medio, $\alpha_0(\omega) \cong 6.08 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_{e1} = 1.8 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ y $\alpha_{e2} = 9.4 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ son los valores de la polarizabilidad especies neutras y electrones, respectivamente [Sanginés et al., 2006]. n_0 , n_e corresponden a la densidad de neutros y electrónica, respectivamente. Mediante la solución simultánea de las ecuaciones es posible determinar n_0 y n_e para un tiempo determinado t .

La longitud de camino óptico del medio L es, en nuestro caso, la extensión del plasma que como sabemos es diferente para cada tiempo. El método para determinar L en función de t es por medio de fotografía de sombras (ver Secc. 2.3 y 3.2.2).

La figura 4.10 muestra una secuencia de fotografías de la expansión de: (i) plasma convencional en la columna izquierda y (ii) segundo plasma para un retraso entre láseres de 2 μs en la columna derecha. La fluencia de los láseres se fijó en 10 y 8 J/cm^2 para el excímero y Nd:YAG respectivamente. Se debe recordar que en todos los experimentos, el tiempo cero está definido con la emisión del láser de excímero, mismo que induce el plasma simple y el segundo plasma en la configuración CBPLA. Suponiendo que el plasma posee simetría axial respecto a la normal al blanco [Singh y Narayan, 1990], la longitud L corresponde a la extensión del plasma a lo largo de una recta paralela a la superficie del blanco. En las fotografías únicamente se muestra la superficie del blanco B2, en donde se induce el plasma simple y el segundo plasma en CBPLA –plumas a las cuales se les determinará la densidad-, el blanco B1 no aparece. Puede notarse en la Fig. 4.10 que el valor de L no varía significativamente en el transcurso del tiempo en el rango de 0 – 180 ns. Asimismo, la “sombra” de la pluma solamente es visible hasta $t \sim 200$ ns, valor para el cual la expansión en la dirección de propagación –eje x - alcanza 2 mm desde la superficie del blanco. Para distancias mayores, la densidad del plasma no es suficiente para provocar un cambio en el índice refracción que pueda detectarse bajo nuestras condiciones experimentales.

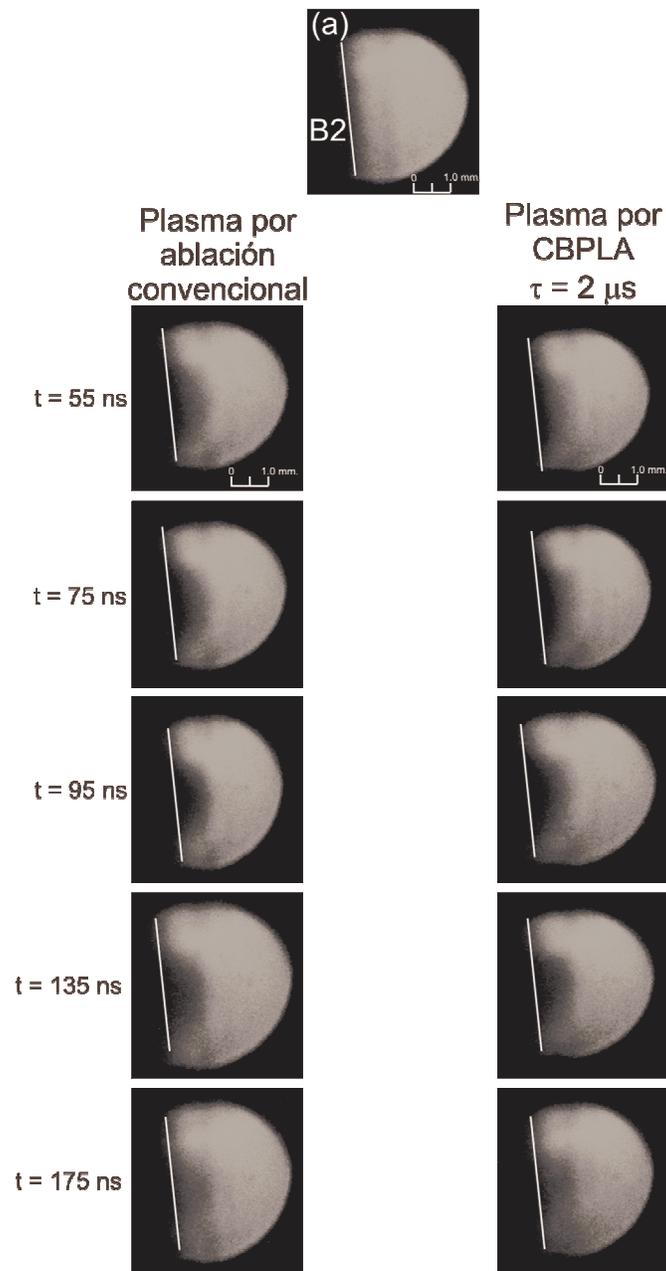


Figura 4.10. Secuencia de fotografías de sombras para el análisis de la evolución de la longitud del plasma en función del tiempo. Los experimentos corresponden a: plasma convencional (columna izquierda) y segundo plasma en la configuración CBPLA para $\tau = 2 \mu\text{s}$ (columna derecha). La fotografía superior (a) muestra únicamente la superficie del blanco B2 e indica las longitudes de interés.

Las medidas de interferometría se realizaron a dos distancias x de la superficie del blanco B2: 0.5 y 1.5 mm. Para tales valores de x , la longitud del plasma L resultó ser de 0.5 y 0.4 mm respectivamente, para ambos experimentos. Dichas longitudes permanecieron constantes en el rango de tiempo $t = 30 - 180$ ns. Una vez obtenido el valor de L , el único parámetro faltante para resolver el sistema de ecuaciones (4.4) es el corrimiento en la fase $\Delta\phi$ para cada longitud de onda. Tal medida se obtiene a partir de la cuantificación de la intensidad de luz en la salida del interferómetro, los detalles para tal fin se han descrito en la Secc. 3.2.2. Los cambios en la fase $\Delta\phi$, para $x = 0.5$ mm se midieron en el rango de tiempo $t = 25 - 170$ ns, mientras que para $x = 1.5$ mm en el rango de $t = 40 - 165$ ns. Estos intervalos de tiempo se escogieron para obtener un cálculo confiable de las densidades, en referencia a la relación señal-ruido de los interferogramas adquiridos con el osciloscopio (ver Fig. 3.11).

La figura 4.11 muestra la densidad electrónica n_e en función del tiempo de los siguientes experimentos: (i) plasma convencional, (ii) segundo plasma para un retraso entre láseres de 2 μ s. Los valores de τ seleccionados, corresponden a aquellos en donde se observó la menor velocidad en las especies del segundo plasma (ver Tabla 4.2).

En el caso de la Fig. 4.11(a), la distancia de análisis corresponde a $x = 0.5$ mm, mientras que en la Fig. 4.11(b) es $x = 1.5$ mm. En la totalidad de las curvas, cada punto corresponde a un promedio de 5 mediciones independientes. De modo que la incertidumbre en cada valor corresponde a la desviación estándar del promedio, siendo ésta menor al 30 % en todos los casos. Para la distancia $x = 0.5$ mm, las densidades iniciales y finales son similares con valores $\sim 4.0 (\pm 1.0) \times 10^{17}$ cm^{-3} , mientras que el valor máximo de n_e alcanza $1.3 (\pm 0.1) \times 10^{18}$ cm^{-3} a $t = 74$ ns.

La densidad electrónica en $x = 1.5$ mm muestra un comportamiento similar; los valores mínimos son de $2.0 (\pm 0.5) \times 10^{17}$ y $3.2 (\pm 1.0) \times 10^{17}$ cm^{-3} en los experimentos de plasma simple y CBPLA respectivamente. El valor máximo corresponde a $1.5 (\pm 0.3) \times 10^{18}$ cm^{-3} en $t = 84$ ns. Debe notarse de las gráficas, que para ambas distancias, en los tres experimentos los valores de la densidad electrónica en todo el intervalo de tiempo son prácticamente iguales (dentro del error). Esto significa que el número de electrones a un tiempo dado es igual en el plasma generado por ablación convencional y en el segundo plasma en la configuración CBPLA.

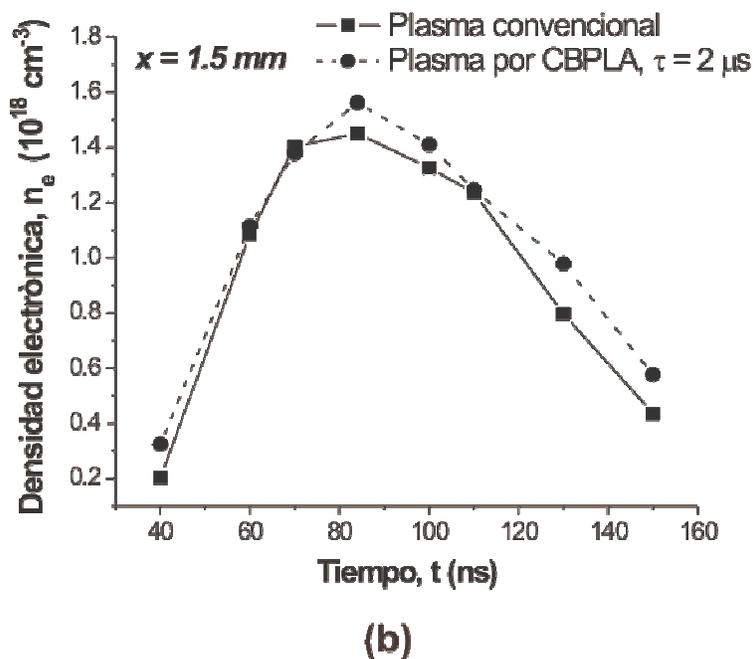
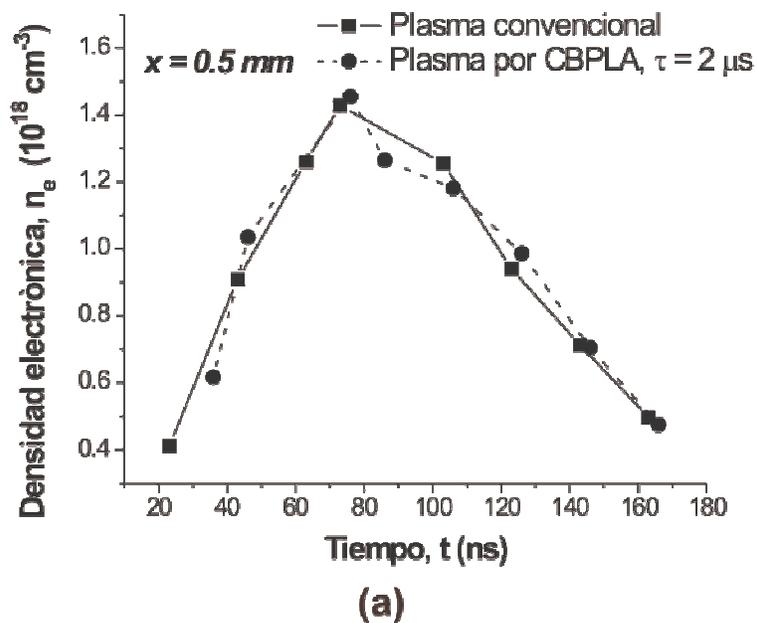
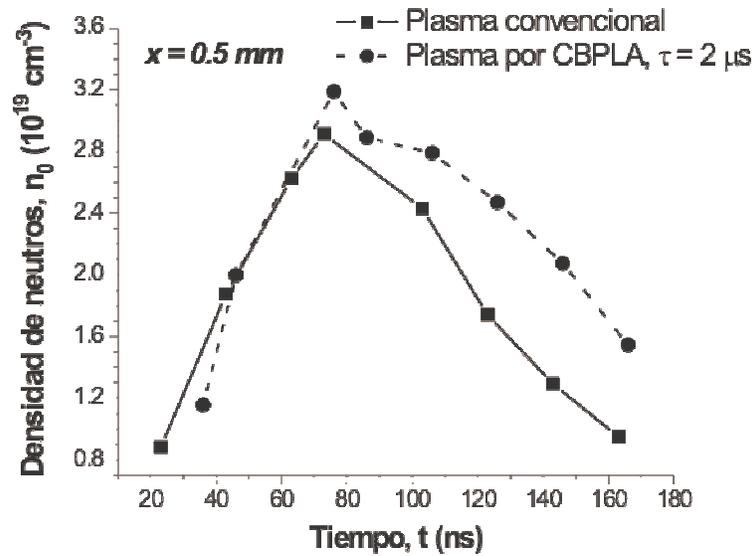
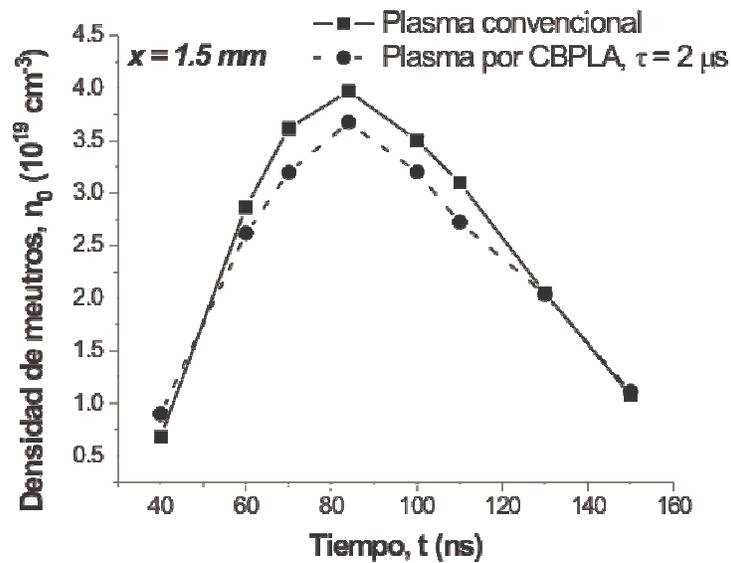


Figura 4.11. Evolución temporal de la densidad electrónica medida a dos distancias del blanco B2: a) 0.5 mm y b) 1.5 mm. Los experimentos corresponden a: (i) plasma convencional, (ii) segundo plasma para un retraso entre láseres $\tau = 2 \mu\text{s}$.



(a)



(b)

Figura 4.12. Evolução temporal de la densidad de neutros a dos distancias del blanco B2: a) 0.5 mm y b) 1.5 mm. Los experimentos corresponden a: (i) plasma convencional, (ii) segundo plasma para un retraso entre láseres de $\tau = 2 \mu\text{s}$.

De forma análoga a la obtención de la densidad de electrónica, al resolver el sistema de ecuaciones contenido en la Ec. 4.4. es posible determinar la evolución de la densidad de neutros n_0 . La Fig. 4.12 muestra la cantidad de neutros en: a) $x = 0.5$ mm y b) $x = 1.5$ mm de distancia a la superficie del blanco B2. Las curvas representan los valores encontrados en los dos experimentos: (i) plasma convencional, (ii) segundo plasma cuando $\tau = 2 \mu\text{s}$, correspondientes a la densidad electrónica mostrada en la Fig. 4.11. Para $x = 0.5$ mm [Fig. 4.12(a)], la densidad de neutros inicial es de $8.8 (\pm 0.6) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, mientras que el valor máximo es $3.0 (\pm 0.2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y es alcanzado en $t = 74$ ns. También puede notarse que para los tiempo finales, el experimento de $\tau = 2 \mu\text{s}$ muestra algunas discrepancias con los demás resultados. Sin embargo, tales diferencias se encuentran dentro del error experimental, de modo que es posible asumir que las densidades son comparables. En el caso de $x = 1.5$ mm [Fig. 4.12(b)], las densidades inicial y máxima corresponden a $6.8 (\pm 2.0) \times 10^{18}$ y $3.7 (\pm 0.7) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente.

Los valores encontrados en ambas densidades coinciden con otros resultados reportados en la literatura [David, 1967; Murphy et al.,1997], en donde se analizan plasmas de ablación sobre un blanco de grafito mediante la misma técnica. Por otro lado, al comparar la cantidad de electrones y especies neutras, se encuentra que el grado de ionización del plasma es $\sim 5\%$.

Los resultados obtenidos mediante interferometría revelan que la densidad – electrónica y de neutros- en el plasma producido por ablación convencional y en el segundo plasma en CBPLD, son comparables y pueden considerarse iguales (dentro de la incertidumbre experimental). Esto significa que en la configuración CBPLA, la interacción entre los plasmas no tiene lugar en las distancias estudiadas ($x \leq 1.5$ mm). En otras palabras: la presencia del primer plasma no produce efectos sobre la segunda pluma en expansión. Entonces, la reducción en la velocidad de las especies del segundo plasma ocurre a distancias mayores.

4.2.2.2 Espectroscopía de emisión: densidad y temperatura electrónica

Para poder establecer a qué distancia ocurre la interacción entre plasmas y el inicio de los efectos sobre la segunda pluma, fue necesario recurrir a una técnica que permitiera analizar las características del plasma a distancias mayores que aquellas analizadas por interferometría. Por otro lado, a sabiendas de que el efecto dado en la reducción de la velocidad es visible a distancias > 2 cm; la región de estudio quedó acotada en el rango de $0.2 \text{ cm} < x < 2.0 \text{ cm}$, longitud en la cual puede utilizarse espectroscopía de emisión.

La técnica de espectroscopía de emisión es probablemente la más simple desde el punto de vista experimental para determinar la densidad electrónica de un plasma [Harilal et al., 1997]. Este método se basa en la cuantificación del ensachamiento Stark de las líneas espectrales, y es útil cuando se trata de densidades en el rango de $10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Griem, 1974]. Asimismo, la temperatura electrónica es otro importante parámetro del plasma que puede ser determinado por espectroscopía de emisión de diferentes maneras: (i) mediante la proporción de intensidades de líneas espectrales, (ii) la proporción entre la intensidad de las líneas y el espectro continuo, y (iii) por la forma del espectro continuo [Griem, 1964].

Para comparar las características entre el plasma convencional y la segunda pluma en CBPLD, se obtuvieron las densidades y temperaturas en función del tiempo por medio de espectroscopía. La densidad fue determinada a partir de la medición del ensachamiento Stark y la temperatura por la proporción de intensidad entre líneas espectrales de especies en el mismo estado de ionización. Los detalles de la técnica, así como los fundamentos físicos y el método para la obtención de las mediciones, pueden ser consultados en las secciones 2.1 y 3.2.1.

Como ya se ha mencionado, la temperatura electrónica se obtiene a partir de la proporción de intensidades entre pares de líneas espectrales, mientras que la densidad requiere de una medida precisa del ancho de las mismas. El criterio para seleccionar las longitudes de emisión útiles debe tomar en cuenta:

- a) La separación entre los niveles superiores de energía de cada transición, ya que mientras mayor sea la diferencia entre éstos, aumenta la exactitud del cálculo.
- b) La posición de la línea de emisión en el espectro, ya que una gran parte de las líneas observadas son superposiciones de varias transiciones (de diferentes estados de ionización y/o nivel superior de energía). Al respecto, es necesario que la línea a analizar se encuentre aislada, al menos en el rango de resolución del sistema de detección.

Para la selección de líneas se realizó un estudio en la región 390 - 750 nm. La tabla 4.3 muestra las transiciones empleadas, así como sus respectivos parámetros [Ralchenko et al., 2005], para el cálculo de la temperatura y la densidad electrónica del plasma.

Línea	λ [nm]	A_k [10^8 s $^{-1}$]	E_k [eV]	g_k
1	391.90	0.636	19.49454	2
2	392.07	1.27	19.49454	2
3	515.11	0.416	23.11607	4
4	564.81	0.197	22.898762	4
5	566.25	0.293	22.898762	4
6	657.81	0.363	16.333122	4
7	658.29	0.362	16.331739	2
8	723.13	0.352	18.045808	4
9	723.64	0.422	18.045986	6

Tabla 4.3. Transiciones correspondientes a las especies C II utilizadas para el cálculo de la temperatura y densidad del plasma. λ : longitud de onda, A_k : probabilidad de transición, E_k : energía del nivel superior, g_k : degeneración del nivel superior de la transición.

La evolución temporal de las líneas enlistadas en la Tabla 4.3, se analizó mediante la cámara ICCD disparada desde el sistema de sincronía entre láseres (ver Secc. 3.2.1). La sensibilidad en este tipo de cámaras es distinta según la región del espectro electromagnético que incide en el aparato. Dado que para el cálculo de la temperatura electrónica se requiere comparar intensidades de líneas espectrales, fue necesario calibrar la respuesta del sistema espectrógrafo-cámara en intensidad con respecto a la longitud de onda. Para ese tipo de calibraciones se utilizan fuentes de alta precisión con espectros conocidos. En nuestro caso, una lámpara de Xe de 150 W (Ealing, 0525) fue empleada para tal fin.

La figura 4.13 muestra un ejemplo representativo de los espectros resueltos en tiempo en el caso de ablación convencional y el segundo plasma en la configuración CBPLA para un retraso entre láseres de 2 μ s. Las fluencias utilizadas corresponden a 10 y 8 J/cm 2 para el láser de excímero y Nd:YAG respectivamente. Los spots fueron de 1.7 x 0.5 mm 2 en el caso del excímero y un diámetro de 500 μ m en el caso del Nd:YAG. Cabe señalar que estas condiciones experimentales se mantuvieron fijas en todos los experimentos de espectroscopía. A partir de este tipo de gráficas, la intensidad de las líneas espectrales para cada tiempo, puede medirse directamente, tomando en cuenta la corrección en la intensidad descrita anteriormente.

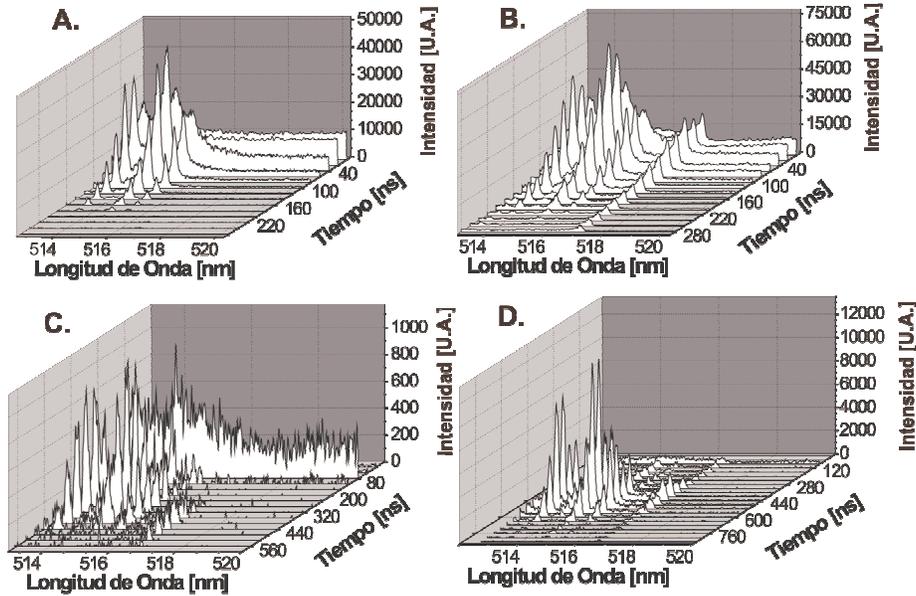


Figura 4.13. Evolución temporal del espectro de emisión del plasma de ablación de carbono inducido por ablación convencional y por CBPLA con un tiempo de retraso de 2 μs entre láseres. Los espectros fueron captados a diferentes distancias del blanco B2 en la dirección normal a éste. A. Plasma convencional a 3 mm, B. Segundo plasma a 3 mm, C. Plasma convencional a 10 mm, D. Segundo plasma a 10 mm.

Bajo las condiciones de equilibrio termodinámico local en el plasma, así como que éste sea ópticamente delgado, es posible determinar la temperatura electrónica T del plasma (ver Secc. 2.1.1). La expresión que relaciona T con los parámetros de las líneas espectrales es la siguiente:

$$-\frac{E_1 - E_2}{kT} = \ln \left[\frac{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}{I_2 \lambda_2 A_1 g_1} \right], \quad (4.5)$$

donde E_i es la energía del nivel superior, I_i es la intensidad de la línea de emisión, λ_i la longitud de onda, A_i la probabilidad de transición, g_i la degeneración del nivel superior y k la constante de Boltzmann. Los subíndices se refieren a dos transiciones -líneas espectrales- diferentes. Los parámetros E_i , A_i , g_i para cada longitud de onda utilizada en este trabajo se muestran en la Tabla 4.3., mientras que la intensidad de las líneas fue medida directamente de los espectros.

La Ec. 4.5 es una relación lineal con la temperatura, a la curva correspondiente se le llama “gráfico de Boltzmann” y la temperatura se obtiene al calcular la pendiente:

$$m(t) = -\frac{1}{kT(t)} \quad (4.6)$$

Cada punto en el gráfico de Boltzmann es el resultado de comparar un par de líneas espectrales. Para obtener mayor precisión en el cálculo de la temperatura se emplearon todas las combinaciones de pares de las transiciones enumeradas en la Tabla 4.3.

La Fig. 4.14 muestra el gráfico de Boltzmann correspondiente a la emisión del plasma por ablación convencional al tiempo $t = 100$ ns, para $x = 3$ mm. Las contribuciones del error del valor de la temperatura provienen de los parámetros E_i , A_i , g_i obtenidos de tablas [Ralchenko et al., 2005], los cuales poseen una incertidumbre del 10 %. Además, se debe tomar en cuenta el error asociado al ajuste del perfil Lorentziano de las líneas espectrales, el cual es menor al 3%. Por último, el propio ajuste lineal en los gráficos de Boltzmann genera un error que tiene como valor máximo un 10%.

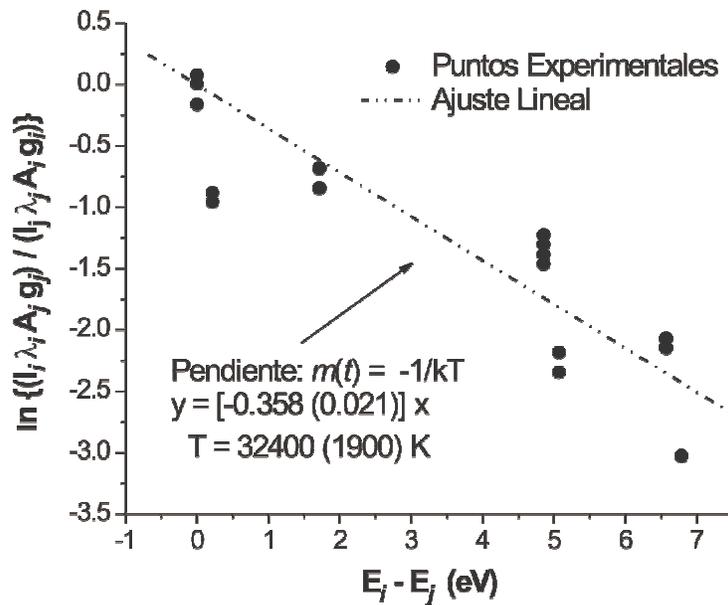


Figura 4.14. Gráfico de Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma. Los puntos corresponden a la emisión del plasma por ablación convencional a 3 mm de la superficie del blanco B2 y a $t = 100$ ns.

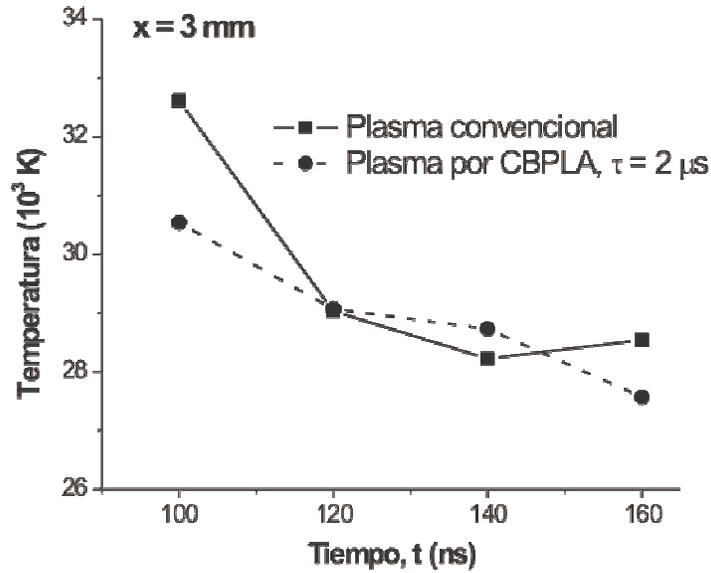
En suma, las contribuciones importantes de la incertidumbre del valor de la temperatura provienen de los parámetros consultados en tablas y del ajuste lineal de los gráficos de Boltzmann, resultando en $\sim 15\%$, para tener mejor claridad en la presentación de los resultados, se omitirán las barras de error en las gráficas.

La figura 4.15 muestra la evolución de la temperatura electrónica en el plasma por ablación convencional y la segunda pluma en la configuración CBPLA para un retraso entre láseres de $2\ \mu\text{s}$. Las gráficas corresponden a dos distancias de observación respecto a la superficie del blanco B2: (a) 3 mm y (b) 10 mm.

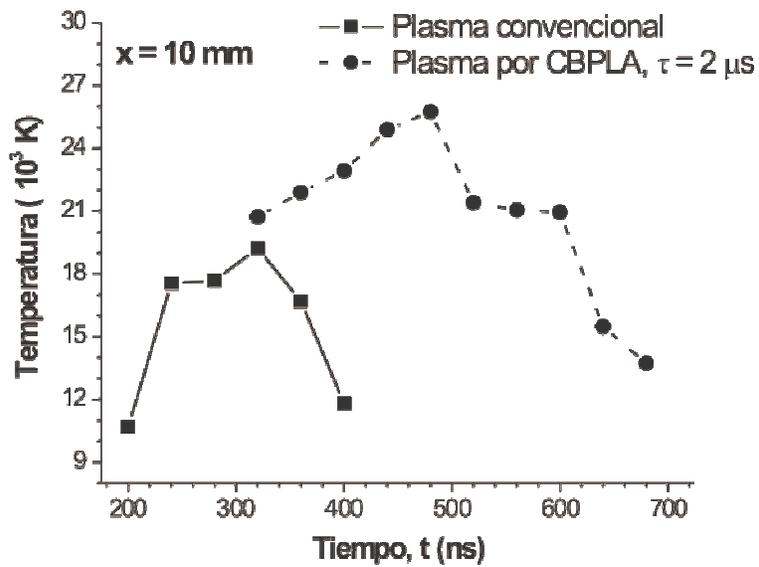
En la Fig. 4.15(a), en el primer caso ($x = 3\ \text{mm}$), el cálculo de T a tiempos menores a 60 ns resulta imposible debido a la radiación *brehmsstrahlung* que se presenta en los momentos iniciales de la expansión del plasma. Por otro lado, la condición de que el plasma se encuentre en equilibrio termodinámico local y sea ópticamente delgado (sin efectos de auto-absorción), en nuestro caso, se cumple cuando $t \geq 100\ \text{ns}$. La verificación de tales condiciones normalmente se realizan posteriormente ya que es necesario conocer el valor de la densidad de electrones; y su vez para calcular esta última, es necesario conocer la temperatura (ver secciones 2.1.1 y 2.1.2).

Para la distancia de observación más cercana al blanco [Fig. 4.15(a)], dentro del error experimental (15%), la temperatura posee los mismos valores en los dos experimentos mostrados. Esto indica que la interacción entre plasmas aún no tiene lugar o bien que los efectos son tan pequeños que no son detectables.

En contraste con lo anterior, la temperatura en $x = 10\ \text{mm}$ muestra un comportamiento muy distinto que el observado en $x = 3\ \text{mm}$. En cada una de las curvas de la Fig. 4.15(b) la temperatura comienza con un valor determinado que se incrementa con el tiempo hasta alcanzar su valor máximo y posteriormente decrece. Esto se debe a que el punto de observación inicialmente es alcanzado por la periferia de la pluma que posee una T menor que el centro de la misma. La temperatura máxima se detecta al tiempo t en el cual la región más densa de la pluma pasa a través del punto de análisis; debe recordarse que el tiempo de arribo es aquel en donde la mayoría de las especies emisoras atraviesan el punto de observación. De este modo, la temperatura máxima se alcanza cuando $t = \text{TOA}$. Dado que las especies son más lentas en la configuración de CBPLA, los máximos de T en las curvas correspondientes, aparecen más tarde que el máximo en el plasma convencional. El TOA de la parte más caliente de la pluma en el experimento de CBPLA con $\tau = 2\ \mu\text{s}$, es mayor en un 50% al tiempo de arribo del plasma simple. El valor máximo de $T \sim 18 (\pm 2) \times 10^3\ \text{K}$ y es alcanzado cuando $t = 320 (\pm 20)\ \text{ns}$ en el plasma simple.



(a)



(b)

Figura 4.15. Comparación de la evolución temporal de la temperatura electrónica en un plasma inducido por ablación convencional y la segunda pluma en la configuración CBPLA para un retraso entre láseres de 2 μs. Los datos corresponden a dos distancias de observación desde la superficie del blanco B2: (a) 3 mm y (b) 10 mm.

Por otro lado, el valor máximo de T en la configuración CBPLA cuando el retraso entre láseres es de $2 \mu\text{s}$ es $\sim 26 (\pm 4) \times 10^3 \text{ K}$, alcanzado cuando $t = 480 (\pm 20) \text{ ns}$. En adición, se observó una intensificación en las líneas de emisión en el experimento de CBPLA, gracias a esto fue posible observar las transiciones en un periodo más largo de tiempo.

De los resultados de la temperatura mostrados en la Fig. 4.15, es posible concluir que a la distancia más cercana al blanco $x = 3 \text{ mm}$ [Fig. 4.15(a)], la segunda pluma en la configuración de CBPLA, aún no ha sido afectada por la presencia del primer plasma. Sin embargo, a $x = 10 \text{ mm}$ [Fig. 4.15(b)], visiblemente en el segundo plasma se presentan efectos como el aumento en la temperatura y el incremento en el tiempo de llegada.

Por otro lado, para determinar la densidad electrónica, el mecanismo dominante que genera el ancho de las líneas de emisión, debe ser el efecto Stark. Como ya se ha mencionado (ver Secc. 2.1.2), hay tres mecanismos principales que contribuyen significativamente en el ancho de las líneas en plasmas de ablación [Harilal et al., 1997]: ensanchamiento Doppler, ensanchamiento por resonancia por presión y ensanchamiento Stark.

En esta investigación se determinó que la velocidad de expansión de los iones C II se encuentra en el orden de 10^6 cm s^{-1} (ver Secc. 4.2.1), resultado que coincide con otros trabajos reportados en la literatura [Harilal et al., 1997]. Para tal orden de magnitud de la velocidad de C II, la contribución en el ancho por el efecto Doppler es $\sim 0.013 \text{ nm}$, de modo que este mecanismo puede ignorarse. Por otro lado, se ha reportado [Griem, 1964; Pellerin et al., 1997; Harilal et al., 1997] que el ensanchamiento por resonancia por presión se presenta con magnitud reducida en los iones C II y que puede ser despreciado. Así las cosas, el efecto Stark es el mecanismo responsable del ensanchamiento de las líneas. La medición del ancho de las líneas se realiza directamente de los espectros resueltos en tiempo de la emisión de los plasmas. Al realizar el ajuste de perfil Lorentziano de las transiciones, debe tomarse en cuenta el ensanchamiento instrumental, el cual bajo nuestras condiciones experimentales es de 0.02 nm . Para establecer el ensanchamiento Stark real de las líneas, es necesario que la contribución instrumental sea sustraída del ancho medido, como se indica en la Ec. 3.3. La densidad electrónica del plasma se calculó para varias distancias desde la superficie del blanco B2 ($3 \text{ mm} < x < 10 \text{ mm}$). Para $x = 3 \text{ mm}$ se obtuvieron ensanchamientos en el rango de $6 - 10 \text{ \AA}$ para las líneas estudiadas. En el caso de $x = 10 \text{ mm}$, los ensanchamientos observados estuvieron en el rango de $1 - 2 \text{ \AA}$. Tales resultados coinciden con otros reportados en la literatura para plasmas de ablación de carbono [Harilal et al., 1997].

Los detalles experimentales y teóricos para la determinación de la densidad por medio de espectroscopía se muestran en las Secc. 2.1.2 y 3.2.1. Para calcular la densidad de electrones en cada tiempo, basta con resolver de forma numérica la Ec. 2.9, que viene dada por:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4}\left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right]W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (4.7)$$

donde $\Delta\lambda_{1/2}$ es el FWHM de la línea de emisión, W es el parámetro de impacto electrónico, A es el parámetro de ensachamiento por impacto iónico, N_D es el número de partículas en la esfera de Debye, n_e es la densidad electrónica en el plasma, el ancho se mide en angstroms y la densidad en cm^{-3} . Los parámetros W y A dependen de la temperatura del plasma que fue calculada en la sección anterior. La tabla 4.4 contiene las líneas de C II (657.8, 658.2, 723.1 y 723.6 nm) utilizadas para el cálculo de la densidad y sus respectivos valores de W y A . Cabe señalar que no se utilizaron más transiciones debido a que no fue posible encontrar sus parámetros respectivos en función de la temperatura.

La densidad electrónica del plasma se calculó con cada una de las transiciones enlistadas en la Tabla 4.4 y se obtuvo un promedio de éstas. El error del cálculo de n_e proviene de dos fuentes: (i) 20 - 30% asociado al ajuste Lorentziano de las líneas espectrales para la aproximación del FWHM, (ii) 10% debido a la desviación estándar por el promedio del cálculo de la densidad obtenida para cada transición.

Transiciones de C II				
	657.8 nm		723.1 nm	
	658.2 nm		723.6 nm	
Temperatura (K)	W	A	W	A
2,500	0.00626	0.029	0.00354	0.01
5,000	0.00823	0.024	0.00623	0.006
10,000	0.0116	0.018	0.0103	0.004
20,000	0.0162	0.014	0.0156	0.003
40,000	0.0209	0.012	0.0211	0.003
80,000	0.0241	0.011	0.0255	0.002

Tabla 4.4. Parámetros de impacto iónico A e impacto electrónico W de las líneas de C II: 657.8, 658.2, 723.1 y 723.6 nm. Datos obtenidos de Griem [1964].

La figura 4.16 muestra la densidad electrónica del plasma en función del tiempo a dos distancias x , respecto a la superficie del blanco B2. Las curvas corresponden al experimento de plasma simple, y a la segunda pluma en la configuración CBPLA para un retraso entre láseres de 2 μs . Como en todos los resultados presentados en este trabajo, el tiempo cero se mide con respecto al haz del láser de excímero, que produce el plasma convencional y la segunda pluma en CBPLA.

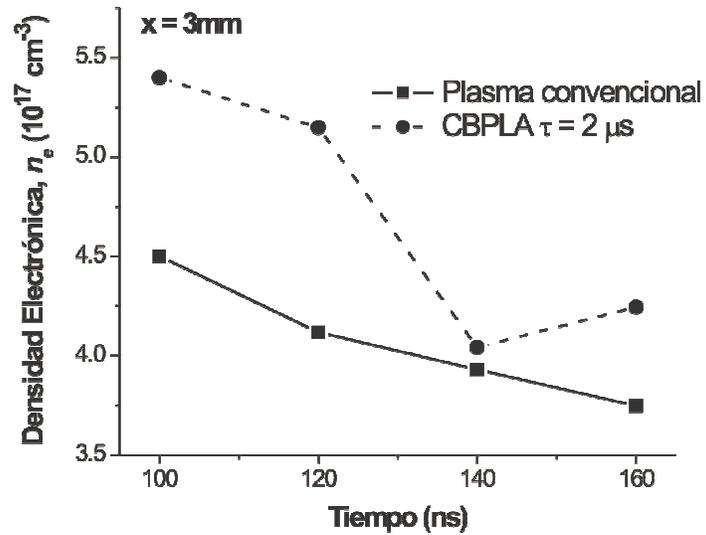
Los datos de la Fig. 4.16(a) fueron adquiridos a $x = 3$ mm. Al igual que la temperatura, n_e muestra un comportamiento decreciente, indicando que en el intervalo de tiempo analizado (100 – 160 ns), el plasma ya ha alcanzado su máxima densidad. Los valores iniciales ($t = 100$ ns) de n_e son: $4.6 (\pm 0.4) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en el plasma convencional, $5.4 (\pm 0.5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en la segunda pluma en CBPLA para $\tau = 2$ μs respectivamente. Esto indica que la densidad de electrones es mayor en la configuración CBPLA que en un plasma simple.

A 10 mm de distancia del blanco B2 [Fig. 4.16(b)], la evolución de n_e exhibe un comportamiento similar a la temperatura electrónica. El máximo de la densidad es alcanzado, aproximadamente, al mismo tiempo que la temperatura máxima [ver Fig. 4.15(b)]. En ambas distancias de análisis, dentro del error experimental, el valor de la densidad de electrones es $\sim 20\%$ mayor en la configuración de dos haces cruzados, que en el plasma por ablación convencional.

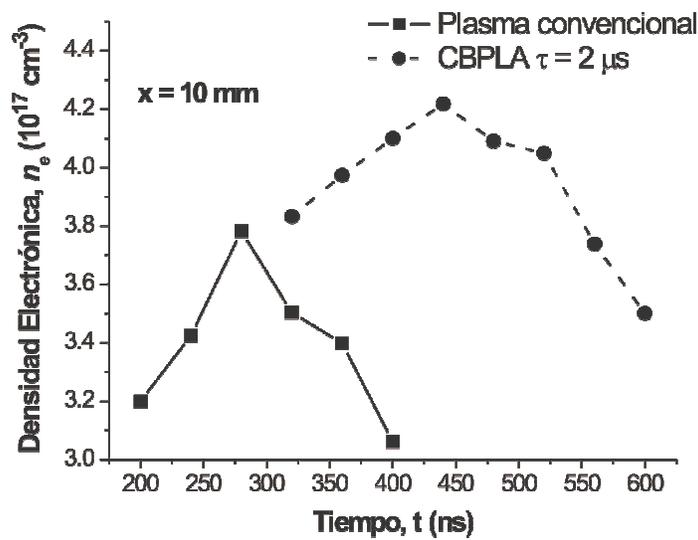
Finalmente, es necesario describir la verificación de las condiciones teóricas necesarias para el cálculo de los parámetros del plasma contenidos en esta sección. Por un lado, los valores de la temperatura electrónica fueron obtenidos asumiendo las condiciones de equilibrio termodinámico local y que el plasma es ópticamente delgado. La condición de equilibrio termodinámico local se cumple (ver Secc. 1.1), si la densidad de partículas es suficientemente alta, de modo tal que los procesos colisionales sean los mecanismos dominantes que provocan la des-excitación en el plasma [Griem, 1964]. Como ya se ha mencionado, un criterio necesario y suficiente para el ETL está dado por [Bekefi, 1976]:

$$n_e \geq 1.4 \times 10^{14} T_e^{1/2} (\Delta E_{ki})^3 \quad (4.8)$$

donde n_e es la densidad de electrones y está dada en cm^{-3} , T_e es la temperatura electrónica en eV y ΔE_{ki} es la diferencia de energías entre los niveles superior e inferior en eV.



(a)



(b)

Figura 4.16. Densidad electrónica en función del tiempo del plasma de ablación convencional y la segunda pluma en CBPLA ($\tau = 2 \mu\text{s}$). Los datos de las curvas corresponden a dos distancias desde la superficie del blanco B2: (a) $x = 3 \text{ mm}$ y (b) $x = 10 \text{ mm}$.

En nuestro caso, al aplicar este criterio al caso menos favorable, el cual corresponde a la transición $\lambda = 391.90$ nm con $\Delta E_{ki} = 3.1628$ eV y $T_e \sim 32\,000$ K; el límite inferior de n_e es 7.4×10^{15} cm⁻³. Los demás valores de n_e son mayores que tal límite, de modo que resulta válido asumir ETL en los intervalos de tiempo y distancia analizados.

El segundo factor a considerar para el cálculo de la temperatura es la absorción de radiación dentro del plasma, circunstancia conocida como “opacidad de la pluma” o plasma ópticamente delgado. Como ya mencionamos (ver Secc. 2.1.1), la absorción de una transición caracterizada por los niveles i y k , puede ser estimada por [Griem, 1964; Thorne et al., 1999]:

$$\kappa_{ik}(\lambda_0) = 8.85 \times 10^{-13} n_i f_{ik} \lambda_0^2 L_{ik}(\lambda_0) \quad (4.9)$$

donde κ_{ik} es el coeficiente de absorción en cm⁻¹, f_{ik} es la intensidad de oscilador de absorción (*absortion oscillator strength*), λ_0 es la longitud de onda central en cm, n_i es la densidad de población del nivel de energía menor en cm⁻³ y $L_{ik}(\lambda_0) = 1/\pi\Delta\lambda$ es el perfil Lorentziano normalizado en la longitud de onda central, donde $\Delta\lambda$ es el FWHM. Los valores de la función de partición necesarios para los cálculos de n_i y la magnitud de los osciladores fueron obtenidos en bases de datos [Ralchenko et al., 2005]. Para resolver la ecuación (4.9), se consideró que el plasma es cuasi-neutral y se aproximó $n \approx n_e$, siendo n la densidad total de C II. Además, la densidad de población estimada del nivel inferior fue $\sim 10^{14}$ cm⁻³ para todas las transiciones utilizadas. Mediante los parámetros anteriores, la auto-absorción estimada resultó menor al 5%, por lo cual puede despreciarse bajo las condiciones experimentales utilizadas es este trabajo.

Los resultados obtenidos por medio de espectroscopía indican que, en el rango de distancias de análisis ($3 \text{ mm} \leq x \leq 10 \text{ mm}$), sí existe una interacción entre los plasmas. Como consecuencia, dicha interacción genera el incremento de la densidad y temperatura electrónica en la segunda pluma. Además, tal incremento parece aumentar con la distancia al blanco, siendo más notables los efectos en $x = 10$ mm que en la distancia más cercana. Esta evidencia sugiere que la interacción entre plasmas es de tipo colisional y no eléctrica. Para verificar tal suposición se calculó la frecuencia de colisiones para el caso de mayor interacción entre plasmas ($\tau = 2 \mu\text{s}$) a partir de los resultados obtenidos tanto por interferometría como espectroscopía.

Como se mencionó en el capítulo 1 (Secc. 1.1), la tasa de colisiones en el plasma que generan transiciones de iones o átomos en el estado n al estado n' , está dada por $C_{n'n}$ [Griem, 1997]:

$$C_{n'n} = n_e \langle v \sigma_{n'n}(v) \rangle \approx n_e \frac{9 \times 10^{-8}}{z^3} f_{n'n} \left(\frac{z^2 E_H}{\Delta E} \right) \left(\frac{z^2 E_H}{kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \text{ sec}^{-1}, \quad (4.10)$$

donde $\sigma_{n'n}(v)$ es la sección eficaz de colisión, $f_{n'n}$ es la intensidad del oscilador de la transición, z es el número atómico de la especie, E_H es la energía de ionización del átomo de hidrógeno, ΔE es la diferencia de energía entre los niveles de la transición, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura electrónica del plasma. A partir de la Ec (4.10) se realizaron los cálculos de la sección eficaz de colisión para el segundo plasma en la configuración CBPLA ($\tau = 2 \mu\text{s}$) a 10 mm de la superficie del blanco B2. Para realizar tal cálculo se utilizaron los siguientes valores: $z = 6$, $E_H = 13.59 \text{ eV}$ y $k = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$. Los valores $f_{n'n}$ y ΔE dependen de la transición para la que se realiza el cálculo y fueron obtenidos de tablas [Ralchenko et al., 2005]. El valor de la temperatura del plasma se tomó de los resultados de espectroscopía para la distancia de 10 mm, siendo $T_e = 26000 \text{ K}$. La velocidad tomó de los resultados de espectroscopía (ver Secc. 4.3.2), siendo igual a 22000 km/s para C II y 13000 para C I. La densidad total de especies se calculó extrapolando los datos obtenidos por interferometría en donde se obtuvieron las densidades de iones y especies neutras. Los cálculos se realizaron para distintas transiciones y en el caso menos favorable se obtuvo una sección eficaz de colisión de $2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^2$, este resultado es consistente con otros reportados en la literatura en el caso de plasmas de carbono [Wang et al., 1997]. A partir de ese dato se calculó la frecuencia de colisión y la longitud de camino libre medio, resolviendo las ecuaciones (1.12) y (1.13), encontrando en el caso menos favorable, una frecuencia de colisiones de $\sim 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ y una longitud de camino libre medio de $\sim 0.01 \text{ mm}$. Estos datos apoyan fuertemente la hipótesis de que la interacción entre plasmas es de tipo colisional.

4.2.3 Análisis de la distribución TOF en función de la distancia al blanco

Los análisis de plasmas por espectroscopía e interferometría (ver sección 4.2.2) revelaron que los efectos sobre la segunda pluma en la configuración de CBPLA tienen lugar cuando la distancia al blanco B2 (x) es mayor a 1.5 mm. Además se encontró, que tales efectos aumentan en magnitud al incrementar x . En ese sentido, fue necesario analizar el comportamiento de las especies de la segunda pluma

mediante un cuidadoso estudio de la emisión en función de la distancia al blanco. Para tal fin, las condiciones experimentales se fijaron a partir de los experimentos previos, seleccionando aquellas en donde se observó la mayor afectación de los plasmas. Tales condiciones corresponden al retraso entre láseres $\tau = 2 \mu\text{s}$ y a las fluencias de $10 \text{ J}/\text{cm}^2$ para el excímero y $8 \text{ J}/\text{cm}^2$ para el Nd:YAG. La distancia entre puntos de ablación fue $\sim 4 \text{ mm}$, calculada como la hipotenusa del triángulo cuyos catetos son Δx y Δy (ver Fig. 3.4).

El diagnóstico de plasmas en función de la distancia consistió en la adquisición de la distribución de tiempo de vuelo de las especies emitentes. Como en todos los resultados en este trabajo, el objetivo radica en comparar el comportamiento del plasma por ablación convencional -inducido con el láser de excímero- con la segunda pluma en la configuración CBPLA -inducida con el mismo excímero, pero que interacciona con el plasma previo-. Las líneas espectrales seleccionadas para tal estudio fueron: 493.20 nm (C I), 426.73 nm (C II) y 464.74 nm (C III). La luz emitida del plasma fue colectada en la dirección normal a la superficie del blanco B2 (ver Fig. 3.5), en $x \geq 1 \text{ cm}$, para evitar la contribución de la emisión *bremstrahlung*. Como ha sido detallado en la Secc. 3.2.1, para una distancia determinada x , la distribución TOF de una línea de emisión seleccionada puede obtenerse directamente de la señal del tubo fotomultiplicador acoplado al osciloscopio.

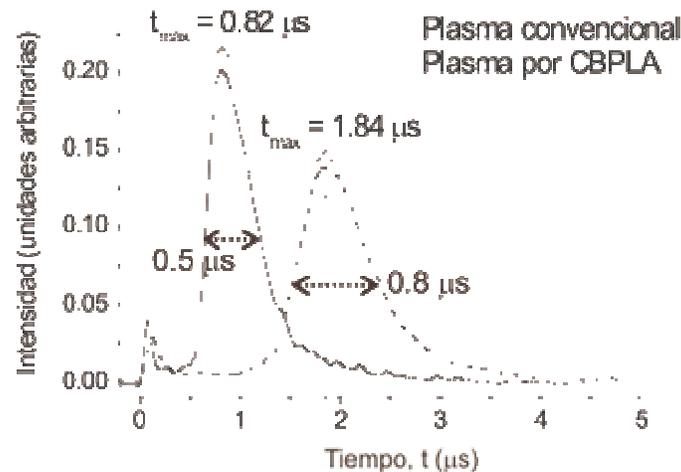


Figura 4.17. Distribución TOF de la línea de emisión 426.73 nm (C II) a 4.5 cm de distancia de la superficie del blanco B2. Las curvas corresponden al experimento de ablación convencional y al segundo plasma en la configuración CBPLA para $\tau = 2 \mu\text{s}$. Las flechas dobles indican el ancho a la altura media (FWHM) de ambas distribuciones.

La Fig. 4.17 muestra un par de distribuciones TOF del ión C II, obtenidas directamente del osciloscopio. Las curvas se adquirieron en $x = 4.5$ cm y corresponden al experimento de plasma simple y a la segunda pluma en CBPLA para $\tau = 2 \mu\text{s}$. Una vez más, el tiempo cero corresponde a la emisión del láser de excímero, el cual induce el plasma simple y la segunda pluma en CBPLA. Debe notarse que la emisión del primer plasma en CBPLA, no se ve en el gráfico, ya que éste aparece en $t = -2 \mu\text{s}$.

Como ya se ha mencionado, el primer pico en ambas curvas es parte de la emisión *bremstrahlung*. El segundo pico corresponde a la emisión de C II y es precisamente la distribución de tiempo de vuelo. Puede notarse de las gráficas que en el experimento de CBPLA, la distribución TOF es más ancha comparada con la del plasma por ablación convencional. En el caso de la emisión de C II a 4.5 cm del blanco (Fig. 4.17), el FWHM fue 0.5 y 0.8 μs para plasma simple y CBPLA, respectivamente. La distribución TOF está directamente relacionada con la distribución de velocidades de las especies. El ensanchamiento de éstas en CBPLA apunta que el proceso de interacción entre plasmas es de tipo colisional.

El tiempo de llegada (t_{max} o TOA) en el cual la intensidad alcanza su máximo valor, corresponde al tiempo en el cual la mayor parte de las especies emisoras atraviesan en punto de observación. De este modo, la distancia al blanco x en función de t_{max} permite determinar la velocidad más probable de cada transición estudiada. La dependencia de la coordenada x con el tiempo de arribo t_{max} para el experimento de plasma simple, se reporta en la Fig. 4.18. (a) corresponde a las gráficas de los tres tipos de especies, las cuales muestran un comportamiento lineal. Las velocidades calculadas fueron: 27 (± 4) km/s para C I, 46 (± 2) km/s para C II y 56 (± 2) km/s para C III, correspondientes a las energías de 45, 131 y 195 eV, respectivamente.

Por otro lado, toda la luz emitida por el plasma, también llamada “luz integrada”, puede ser colectada directamente sin utilizar un espectrógrafo. Al realizar una comparación del t_{max} de las especies emitentes (C I-III) y la luz integrada emitida por el plasma, es posible determinar cual es la especie dominante en el mismo. La velocidad más probable correspondiente a la luz integrada emitida por el plasma [ver Fig. 4.18(b)] fue 46 km/s, valor que coincide con el obtenido para C II. Esto indica que las especies de carbono una vez ionizado dominan la emisión del plasma, en otras palabras, que la pluma está constituida mayoritariamente de C II.

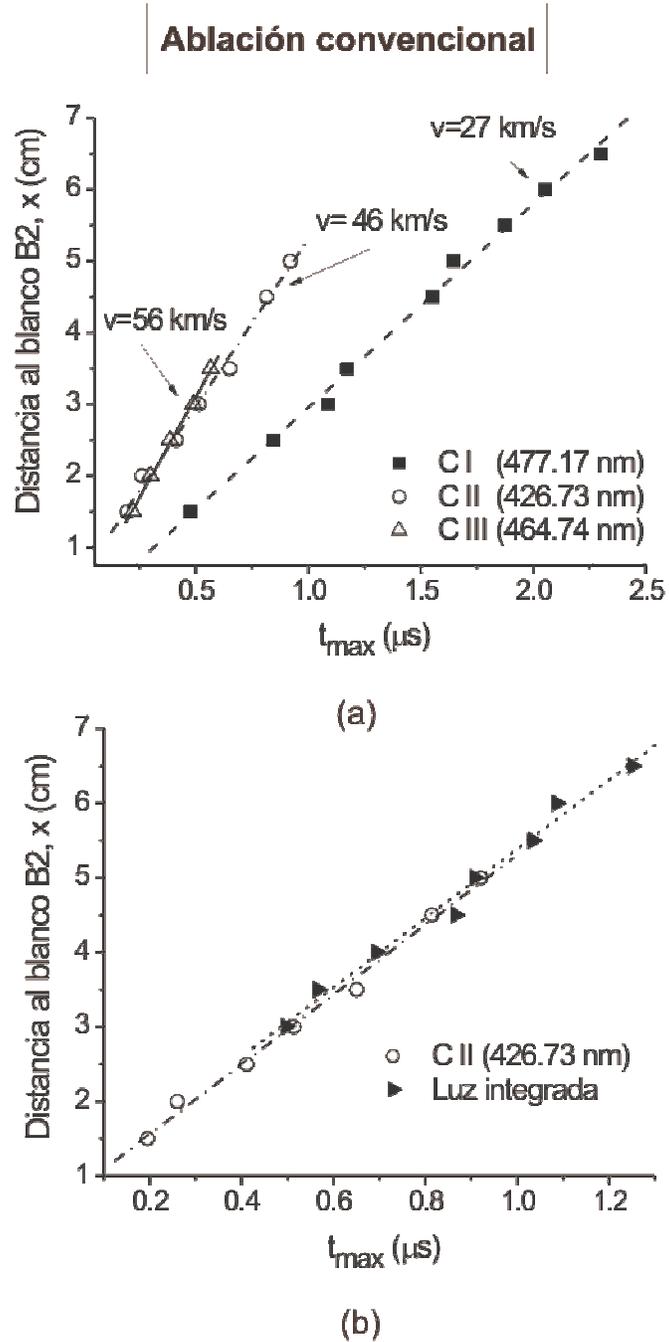
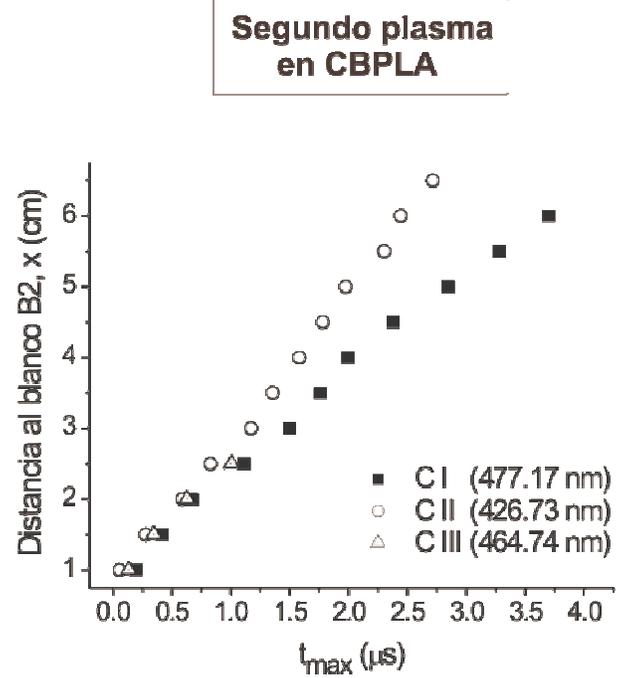


Figura 4.18. Gráfico de x vs t_{max} correspondiente a la emisión del plasma generado por ablación convencional. (a) líneas de emisión de C I-III, (b) comparación entre la emisión de C II y la luz integrada emitida por el plasma. Las líneas muestran el ajuste lineal utilizado para calcular las velocidades.

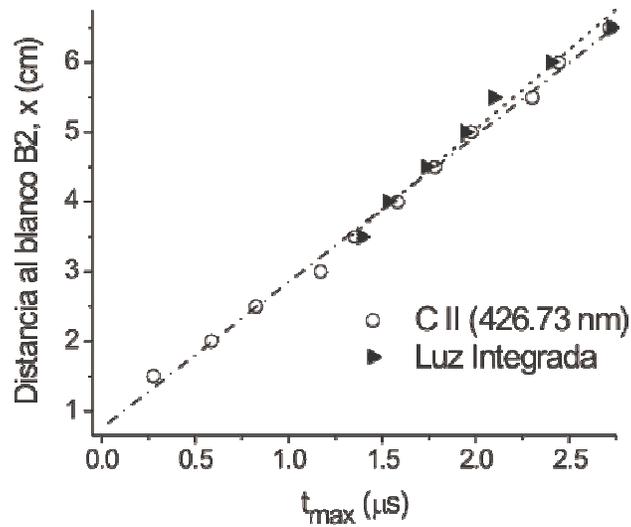
La Fig. 4.19 muestra el gráfico de x vs t_{max} de la emisión de la segunda pluma de la configuración CBPLA para $\tau = 2 \mu s$. (a) corresponde a la emisión de C I-III y (b) a la luz integrada. En la figura 4.19(a), para valores de x menores a ~ 2 cm, la velocidad de las especies parece disminuir. Sin embargo, para distancias mayores, x muestra un comportamiento lineal en función de t_{max} . Las velocidades calculadas al ajustar linealmente la parte recta de las curvas fueron: 13 km/s para C I y 22 km/s para C II, correspondiendo a las energías de: 10.5 y 30 eV, respectivamente. La Fig. 4.19(b) muestra el comportamiento de x en función de t_{max} de la emisión de C II y de la luz integrada emitida por el plasma. Para esta última, solamente se muestran los valores de $x > 3.5$ cm, dado que la emisión *bremstrahlung* domina para distancias menores. Dado que las velocidades de C II y la luz integrada son iguales, es posible afirmar, al igual que en el experimento de plasma convencional [ver Fig. 4.18(b)], que la especie dominante durante la expansión es C II.

De la comparación de las gráficas de las figuras 4.18 y 4.19 es posible llegar a las siguientes conclusiones: (i) la velocidad de las especies en CBPLA es menor hasta en un 50% que en el plasma convencional, (ii) el proceso de alentamiento ocurre en distancias cercanas a la superficie del blanco, $x < 2.5$ cm, (iii) tanto el plasma simple como la segunda pluma están constituidos mayoritariamente por C II. Precisamente en estas características radica la ventaja de la técnica de CBPLA sobre ablación convencional. En esta última, si se quisiera reducir la velocidad de las especies en un 50%, el método más recurrido sería reducir la fluencia del láser incidente. Sin embargo, al disminuir tal parámetro también decrece la cantidad de especies ionizadas, hasta el punto tal que el plasma podría estar constituido principalmente por especies neutras. En contraste, mediante la configuración CBPLA es posible reducir la velocidad de las especies sin sacrificar la presencia de iones. Estas características de CBPLA podrían ser utilizadas fructuosamente para el depósito de materiales que requieren la presencia de iones con energías desde 30 eV.

El hecho de que el alentamiento de las especies tenga lugar en el intervalo $0.2 \text{ cm} < x < 2.5 \text{ cm}$ se debe a que la segunda pluma expande a través de la región con partículas remanentes del primer plasma. Bajo las condiciones experimentales de la Fig. 4.19(a), para distancias menores a ~ 2.5 cm, la densidad de partículas remanentes del primer plasma provoca colisiones que producen la reducción de la velocidad de las especies del segundo. Sin embargo, más allá de esta región la densidad es demasiado baja como para causar un efecto sobre la segunda pluma. Tanto el tamaño de la región de reducción de velocidad como la magnitud del efecto sobre el segundo plasma, dependen de dos parámetros: (i) la densidad de partículas y (ii) la longitud de expansión del primer plasma. Ambos, relacionados directamente con el retraso entre láseres y con la distancia entre spots.



(a)



(b)

Figura 4.19. Distancia a la superficie del blanco B2 en función de t_{\max} correspondiente a la emisión del segundo plasma en la configuración CBPLA para el retraso entre láseres de $2 \mu\text{s}$. (a) emisión de C I-III, (b) comparación entre la emisión de C II y la luz integrada.

Por otro lado en la configuración de CBPLA, mediante el mismo método de adquisición del TOA para diferentes distancias, se encontró que el primer plasma se expande con una velocidad constante de ~ 40 km/s. Para un retraso entre láseres de $\tau = 2$ μ s, cuando el segundo plasma inicia, las especies emisoras del primero han viajado en promedio, alrededor de 8 cm –en dirección normal a la superficie del blanco B1-. En ese caso, la segunda pluma interactúa con las partículas remanentes que no emiten del primer plasma. Tales especies no pueden ser observadas mediante espectroscopía de emisión, de manera que por medio de esta técnica no es posible distinguir el tipo de partículas presentes (iones y/o neutros).

Una posibilidad es que la interacción entre plasmas provoque la excitación de tales partículas –las del primer plasma- y sean precisamente éstas, las que observamos con una velocidad pequeña. En resumen, en la configuración CBPLA no es posible discriminar entre las contribuciones de emisión del primer y segundo plasma. Para explorar tal problema, el blanco de grafito B1 fue reemplazado por aluminio. Con este nuevo arreglo, para distinguir las especies emisoras provenientes de cada plasma, se seleccionaron las líneas espectrales de carbono que no estuvieran cerca de las de aluminio. Al analizar el tiempo de vuelo de las especies de carbono en la dirección normal al blanco B2, se encontró que la velocidad de éstas es reducida hasta en un 50%. En adición, al realizar la comparación de áreas de las distribuciones TOF, se observó un incremento en la cantidad de C II en el plasma por CBPLA. Estos resultados demuestran que, incluso con blancos de materiales distintos, la colisión entre plasmas genera la reducción de velocidades y la ionización y/o excitación de las especies de la segunda pluma.

4.2.4 Fotografía rápida: dinámica del plasma

La dinámica de la interacción entre plasmas en el arreglo de dos haces cruzados se analizó mediante fotografía rápida. Las imágenes en dos dimensiones de los plasmas proveen una visión completa tanto de la expansión de las plumas individuales como de su interacción. Tales imágenes fueron adquiridas mediante una cámara ICCD colocada perpendicularmente a la dirección de expansión de ambos plasmas; así, el plano xy de observación contiene los puntos focales de los dos haces (ver Fig. 3.12). Las fotografías se capturaron a diferentes tiempos de la evolución de los plasmas; el tiempo de exposición fue variado en el rango de 2 – 200 ns. Los detalles del arreglo experimental se muestran en la Secc. 3.2.3.

La Fig. 4.20(a) muestra una serie de fotografías típicas de la expansión de la pluma por ablación convencional a diferentes tiempos t desde el inicio de la misma. El plasma fue producido por el láser de excímero a una densidad de energía fija de 10 J/cm^2 . En la Fig. 4.20(b) se ilustra la expansión de las plumas en la configuración CBPLA. El primer plasma es generado por el láser Nd:YAG a 8 J/cm^2 que incide sobre B1, el segundo plasma por el láser de excímero a 10 J/cm^2 que incide sobre B2. El retraso entre láseres es de $2 \mu\text{s}$, en las imágenes el tiempo cero corresponde al inicio del segundo plasma. La geometría de ambas configuraciones se muestra en la parte superior de cada columna (a) y (b). Las fotografías fueron adquiridas en vacío ($5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$), el tiempo de exposición fue variado para cada imagen y corresponde al 1% de t . Cada cuadro constituye un promedio de 10 pulsos láser; la inestabilidad de sincronía (*timing jitter*) entre la cámara y el sistema de sincronía de los láseres es menor a 1 ns .

En el caso de ablación convencional [Fig. 4.20(a)], dado que la potencia del láser excede el umbral de ablación, éste evapora y ioniza el material creando una pluma por encima de la superficie del material (ver Secc. 1.2.1). Inicialmente los átomos y los iones colisionan dentro de la capa de Knudsen, la cual constituye una región de alta densidad cercana a la superficie del blanco en donde se genera la expansión altamente direccional perpendicular al blanco (ver Secc 1.2.3). Los iones en la pluma en expansión pueden ser acelerados a una energía mayor de 100 eV [Harilal et al., 2002a]. Generalmente a altas fluencias, la evaporación es tan rápida que se produce una interacción con el propio haz láser que incrementa el proceso de ionización mediante diferentes mecanismos según la longitud de onda incidente (ver Secc 1.2.2).

La emisión del plasma comienza en la superficie del blanco tan pronto como el haz de fotones alcanza dicho plano y con el tiempo se separa en dos componentes. Una de ellas es casi estacionaria y permanece cerca de la superficie del blanco incluso para $t = 1.5 \mu\text{s}$. Esta emisión corresponde a las colisiones de las partículas eyectadas dentro de la pluma a alta presión en la expansión inicial, resultando en la capa de Knudsen en donde el material en movimiento se detiene y/o regresado a la superficie del blanco [Kelly, 1990; Pietsch, 1996]. La otra componente se expande rápidamente con el transcurso del tiempo en dirección normal a la superficie del blanco. A tiempos tempranos, la pluma parece ser esférica; sin embargo, después de $\sim 500 \text{ ns}$, ésta pierde su simetría debido a la presencia del blanco B1. A pesar de tal deformación en la pluma, la dirección de propagación de mayor velocidad continúa siendo la normal al blanco B2 y tal velocidad posee el mismo valor si se retira el blanco B1.

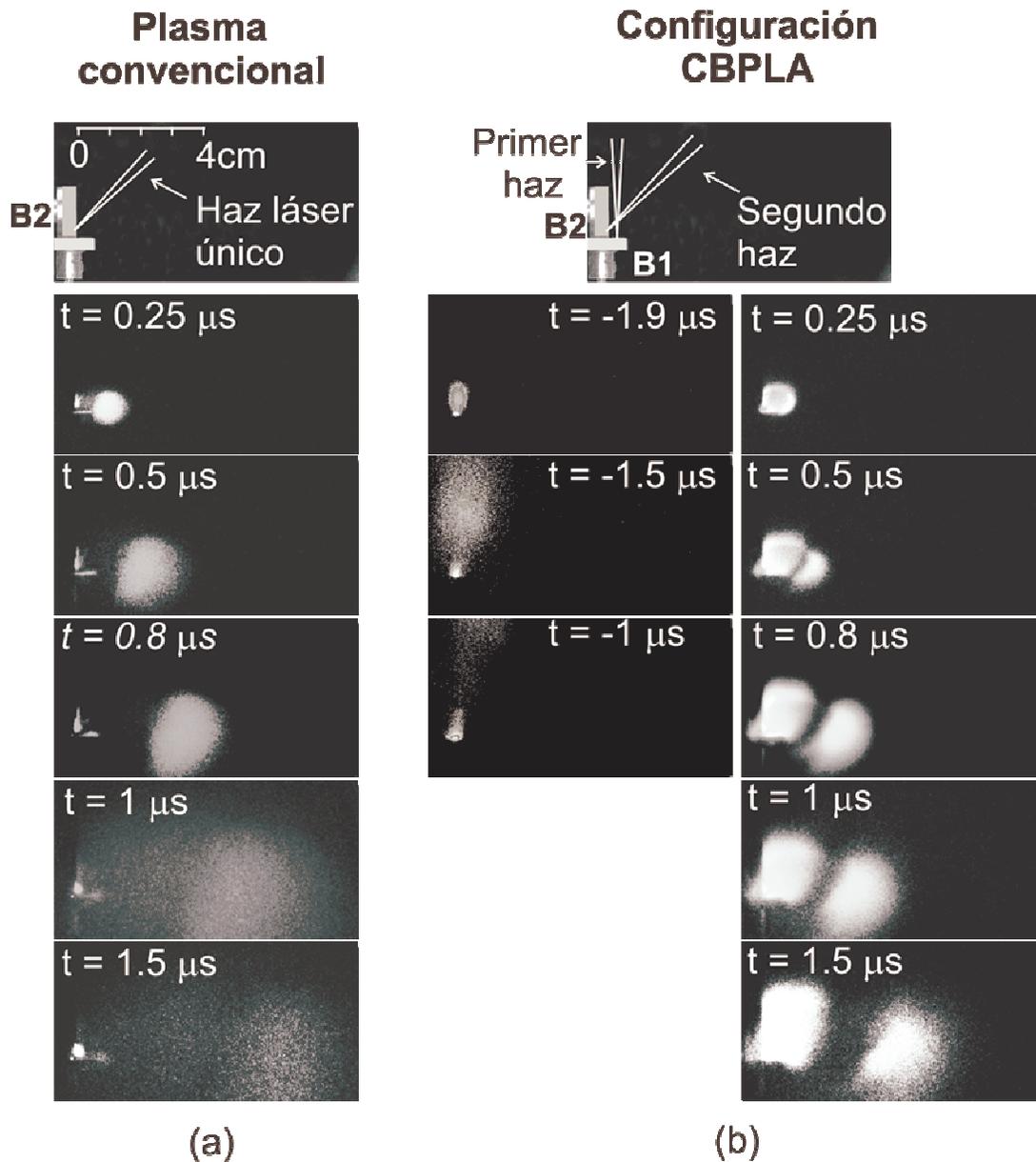


Figura 4.20. Fotografías de la emisión visible: (a) del plasma por ablación convencional y (b) de los plasmas en la configuración CBPLA para un retraso entre láseres $\tau = 2 \mu\text{s}$. La geometría de ambos experimentos se muestra en la parte superior de las columnas. El tiempo cero está definido con la emisión del haz del láser de excímero, el cual produce el plasma convencional y la segunda pluma en CBPLA.

En el caso de CBPLA [Fig. 4.20(b)], el primer plasma es inducido por el láser Nd:YAG a $t = -2 \mu\text{s}$ y se expande libremente con un comportamiento igual al descrito anteriormente para el plasma convencional. Cuando se produce la segunda pluma (en $t = 0$ s), la parte emitente del primer plasma se ha desplazado en promedio ~ 8 cm en dirección perpendicular a la superficie de B1. El segundo plasma, que se expande a través de la región constituida por las especies remanentes no-emitentes del primero, se muestra en la columna derecha. Cuando $t = 200$ ns, la pluma se separa en la parte estacionaria en la superficie del blanco (capa de Knudsen) y la componente en expansión. Sin embargo, a $t \geq 500$ ns, puede observarse que la pluma en expansión a su vez se separa en una componente que se mueve en la dirección normal a la superficie del blanco B2 y otra que se extiende muy lentamente y casi permanece en la región de los blancos. Tal emisión lenta puede deberse a la excitación de las especies debido a colisiones con las partículas remanentes. La fracción en expansión no tiene una forma simétrica debido a la presencia del blanco B1; además puede observarse para $t \geq 500$ ns, un claro aumento en la intensidad de emisión comparado con el plasma convencional. Las imágenes pueden ser utilizadas para crear gráficas de la posición de la pluma en expansión en función del tiempo.

La figura 4.21 muestra el perfil de intensidad de la emisión a lo largo de la dirección normal a B2. Tales perfiles se adquirieron de las imágenes en $t = 500$ ns para el plasma convencional y la segunda pluma en CBPLA.

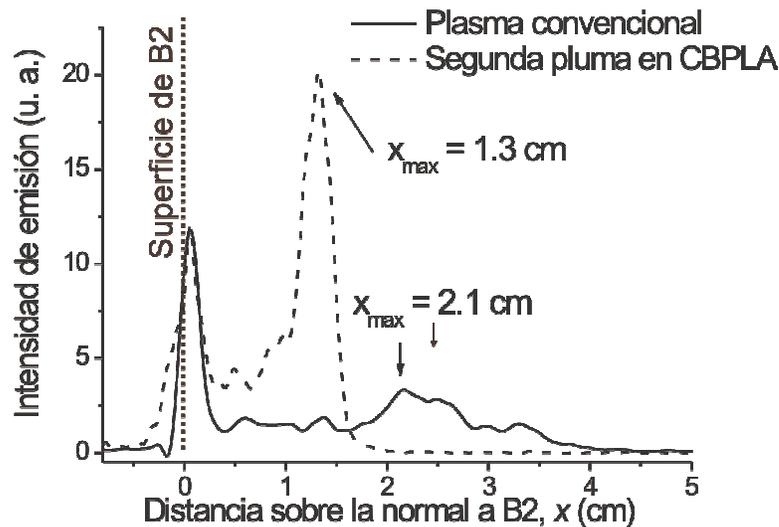
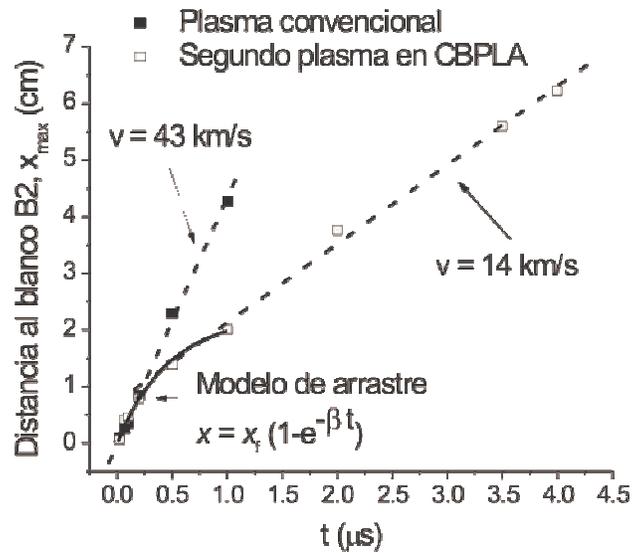


Figura 4.21. Perfil de la intensidad de emisión a lo largo de la normal al blanco B2 a $t = 500$ ns, para los experimentos de ablación convencional y el segundo plasma en la configuración CBPLA.

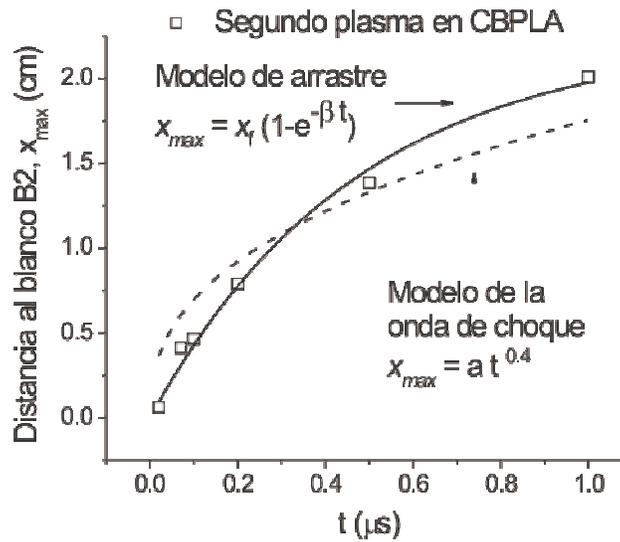
De la Fig. 4.21, puede notarse que hay dos máximos en ambas curvas, el primero se ubica en $x \sim 0.2$ cm y corresponde a la emisión estacionaria que permanece cercana a la superficie del blanco. El segundo máximo corresponde a la emisión de la pluma en expansión x_{max} y se recorre a distancias más grandes al incrementarse el tiempo. La intensidad de emisión de la segunda pluma en CBPLA es mayor que en el plasma convencional.

Los valores de x_{max} en función del tiempo para ambos experimentos se muestran en la Fig. 4.22. Los datos claramente muestran que el plasma por ablación convencional experimenta una expansión libre, en donde $x_{max} \propto t$; la regresión lineal para el ajuste de los datos experimentales resulta en una velocidad de 43 km/s. El gráfico correspondiente al segundo plasma en CBPLA muestra que la velocidad de expansión de dicha pluma decrece para $t \leq 1$ μ s. Para tiempos mayores la velocidad permanece constante, donde se ha calculado una velocidad de 14 km/s. En la Fig. 4.22(b), se muestra un acercamiento de la gráfica correspondiente a CBPLA para t menor a 1 μ s. La curva ha sido ajustada por dos modelos de expansión en atmósferas de fondo: (i) modelo de la onda de choque $x_{max} = a t^{0.4}$ con $a = 1.76 \pm 0.16$ cm μ s^{-0.4} (línea punteada), y (ii) el modelo de arrastre $x_{max} = x_f [1 - \exp(-\beta t)]$ con $x_f = 2.37 \pm 0.19$ cm y $\beta = 1.96 \pm 0.31$ μ s⁻¹ (línea sólida). Los detalles de los modelos de expansión se presentaron en la Secc. 1.3.1.

El modelo de la expansión de la onda de choque [Sedov, 1959; Zel'dovich y Raizer, 1966] ha sido utilizado para describir el desplazamiento del frente luminoso de plumas generadas por ablación láser en presencia de un gas de fondo [Gupta et al., 1991; Geohegan, 1992; Gonzalo et al., 1997; Jeong et al., 1998; Misra et al., 1999; Harilal et al., 2002a; 2003; Sharma et al., 2005]. Dicho modelo se desarrolló para describir la propagación de una onda de choque provocada por la liberación de energía E de una explosión, a través de un gas de fondo con densidad ρ_0 . La propagación del frente de la onda en el gas obedece la siguiente relación: $x = \xi_0 (E/\rho_0)^{1/5} t^{2/5}$, donde ξ_0 es una constante. En el caso de la segunda pluma en CBPLA, el ajuste mediante este modelo no describe el comportamiento de la misma. Ajustes de la forma $x = at^n$ sugieren que exponentes > 0.4 mejoran la aproximación a los datos experimentales, de hecho para $n \sim 0.58$ se encontró el mayor acercamiento. Tal valor de n coincide con el encontrado por otro grupo experimental [Geohegan et al., 1995], que analiza un plasma de ablación de YBCO que se expande en una atmósfera de oxígeno a 100 mTorr. Dicho ajuste ($n \sim 0.58$) no se muestra en la figura para dar mayor claridad a la misma.



(a)



(b)

Figura 4.22. Gráficas x_{max} vs t de la emisión de la pluma a lo largo de la normal al blanco B2, obtenidas a partir de las imágenes mostradas en la Fig. 4.20. (a) expansión del plasma convencional y del segundo plasma en CBPLA para $\tau = 2 \mu\text{s}$, (b) ajuste mediante dos modelos de expansión (onda de choque y modelo de arrastre) del desplazamiento de la segunda pluma en CBPLA.

El modelo de arrastre o *drag force model* [línea sólida en la Fig. 4.22(b)], constituye un mejor ajuste para la expansión de la segunda pluma en CBPLA. Éste también ha sido utilizado para describir el desplazamiento de plasmas de ablación a través de atmósferas de fondo [Geohegan, 1994; Kerdja et al., 1996; Gonzalo et al., 1997; Angleraud et al., 1999; Acquaviva et al., 2002; Harilal, 2002b]. El modelo considera a los productos eyectados del blanco como un ensamble que experimenta una fuerza viscosa proporcional a su velocidad a través del gas. El desplazamiento de la pluma se describe como:

$$x = x_f [1 - \exp(-\beta t)], \quad (4.10)$$

donde β es el coeficiente de alentamiento, $x_f = v_0 / \beta$ es la distancia en la cual la pluma alcanza el reposo y v_0 es la velocidad inicial de la misma. En nuestro caso, los datos experimentales del segundo plasma en CBPLA, coinciden con el ajuste por el modelo de arrastre. Este hecho, revela que para $\tau = 2 \mu\text{s}$, la segunda pluma se desplaza de manera similar a una expansión en una atmósfera de fondo. En nuestro caso, tal atmósfera está constituida por las partículas remanentes del primer plasma. Ahora bien, el modelo de arrastre predice que la pluma en expansión alcanzará el reposo por la resistencia ejercida por las partículas presentes. En nuestro caso, la segunda pluma solamente reduce su velocidad –acorde con el modelo–, y nunca alcanza el reposo. Esto se debe a que la segunda pluma abandona la región donde se encuentran las partículas remanentes antes de alcanzar la distancia de reposo, la cual de acuerdo al ajuste es $x_f = 2.37 \pm 0.19 \text{ cm}$. Para distancias mayores, la densidad de partículas del primer plasma no es suficiente como para provocar un efecto en la velocidad de la segunda pluma que de acuerdo con el ajuste lineal es de 14 km/s. La extensión de la región en la cual la segunda pluma reduce su velocidad, puede determinarse a partir del modelo de arrastre. La velocidad de la pluma se obtiene al derivar con respecto al tiempo la Ec. 4.10. Utilizando los valores encontrados de x_f , β y la velocidad de la parte lineal $v = 14 \text{ km/s}$, se determinó que el tiempo de interacción entre plasmas corresponde a $t = 612 \pm 50 \text{ ns}$. Al sustituir tal valor del tiempo en la Ec. 4.10, resulta que la región en donde la segunda pluma reduce su velocidad por la interacción con las partículas, va desde la superficie del blanco B2 hasta $x = 1.7 \pm 0.3 \text{ cm}$. Este resultado coincide con el valor medido experimentalmente de la región de alentamiento de la pluma [ver Fig. 4.22(b)], validando la aplicación del modelo de arrastre en la configuración CBPLA.

Por otro lado, para analizar la dinámica de las diferentes especies durante la interacción de los plasmas se adquirieron fotografías mediante la cámara ICCD acoplada a filtros de diferentes longitudes de onda (ver Fig. 4.23).

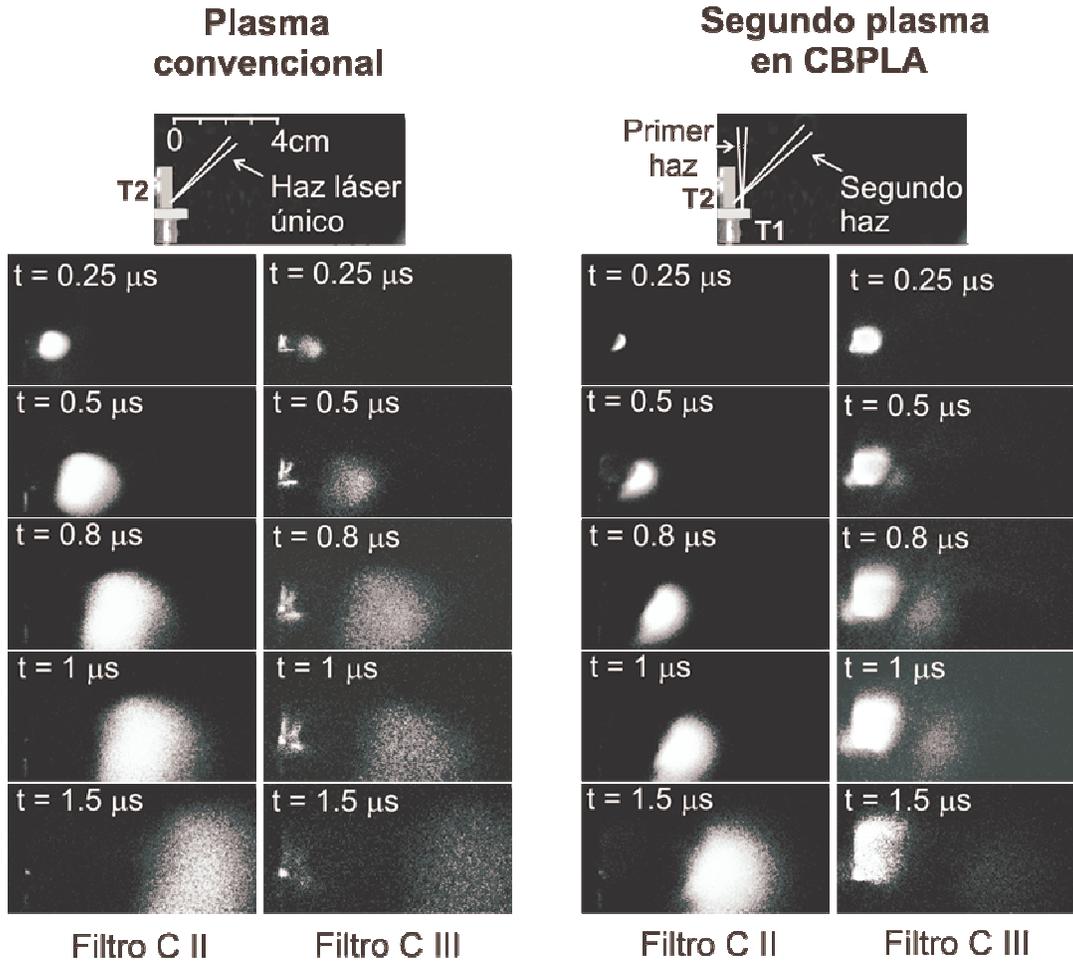


Figura 4.23. Fotografías de la emisión de C II y C III, del plasma por ablación convencional, y del segundo plasma en la configuración CBPLA para un retraso entre láseres $\tau = 2 \mu\text{s}$. Los filtros utilizados transmiten en 426.7 ± 1.5 y 460.0 ± 5 nm, para el análisis de C II y C III, respectivamente. La geometría de ambos experimentos se muestra en la parte superior de ambos bloques. El tiempo cero está definido con la emisión del haz del láser de excímero, el cual produce el plasma convencional y la segunda pluma en CBPLA.

Los filtros utilizados poseen un pico de transmisión en 493.0 ± 5 , 426.7 ± 1.5 y 460.0 ± 5 nm para observar las líneas de C I (493.2 nm), C II (426.7 nm) y C III (464.74 nm), respectivamente. La Fig. 4.23 muestra las fotografías correspondientes a la emisión de C II y C III, del plasma convencional y del segundo plasma en CBPLA. Las imágenes adquiridas con el filtro para C I no son mostradas en la figura debido a que, bajo nuestras condiciones experimentales, la intensidad de emisión de carbono neutro es demasiado débil en comparación con las otras especies. Al igual que en la

Fig. 4.20, el tiempo cero está definido como en el inicio del plasma convencional y de la segunda pluma.

De la figura 4.23, puede notarse que la velocidad de las especies C II y C III es menor en CBPLA comparada con el plasma simple. Además, es claro que en la configuración de dos haces cruzados, la especie dominante que avanza en dirección normal a la superficie del blanco es C II. Tal característica constituye, como ya se ha mencionado, una ventaja de la técnica CBPLA sobre ablación convencional. Ya que en esta última, la reducción de la velocidad de las especies en el plasma normalmente se realiza disminuyendo la energía del láser incidente; lo que puede ocasionar una reducción en el número de especies iónicas. Por otro lado, resulta interesante que en CBPLA, la emisión de C III parece permanecer en la región de los blancos. Este hecho puede deberse a procesos de ionización promovidos por la colisión entre plasmas; sin embargo, será necesario realizar más análisis para detallar tales procesos.

4.2.5 Consideraciones de la configuración CBPLA

La comparación entre un plasma de ablación convencional y la segunda pluma en la configuración CBPLA se realizó mediante diversas técnicas de diagnóstico. En esta configuración de haces cruzados, la segunda pluma se expande a través del primer plasma, el cual ha sido inducido cierto tiempo antes (τ) y se extiende en dirección perpendicular al segundo plasma. Tal geometría permite que al colocar un substrato en la dirección de propagación del segundo plasma, para que las especies pertenecientes a éste contribuyan mayoritariamente en el depósito de películas delgadas.

Mediante la configuración CBPLA se han presentado dos métodos para controlar la energía cinética de las especies en la segunda pluma. Uno de ellos es mediante la variación de la fluencia del primer láser; dado que al incrementarse ésta, también aumenta la densidad de partículas del primer plasma. Sin embargo, en el régimen de altas fluencias el ancho de la distribución de velocidades aumenta considerablemente; condición que no es benéfica en el depósito de muchos materiales.

Alternativamente, las velocidades en el segundo plasma pueden ser controladas por la modificación del retraso entre láseres en la configuración de CBPLA. En tal arreglo, la cantidad de especies neutras es menor que la observada en ablación convencional; y de manera contraria, se observó un aumento en la cantidad de iones. Tales resultados se observaron tanto en dos plasmas de ablación de

carbono, como en dos plasmas de distinto material (carbono-aluminio). El hecho de que la velocidad de las especies pueda ser controlada sin disminuir la cantidad de especies ionizadas constituye una ventaja de CBPLA sobre ablación convencional. En esta última, típicamente el control de las energías de las especies se realiza mediante la variación de la energía del láser incidente. Sin embargo, la alteración de tal parámetro también modifica la cantidad de neutros y/o iones.

Por otro lado, dada la evidencia experimental (ajuste mediante el modelo de arrastre y el la frecuencia de colisiones en el plasma) es posible afirmar que la afectación sobre la segunda pluma se debe a las colisiones con las partículas remanentes del primer plasma. Este último puede considerarse como una atmósfera de fondo durante la expansión del plasma. No obstante, por la geometría de la configuración CBPLA, las especies del primer plasma casi no participan en el depósito de la película delgada; condición que no necesariamente se cumple cuando se realiza el crecimiento en presencia de un gas de fondo.

4.3 Depósito de películas delgadas de carbono

En la sección anterior (Secc. 4.2) se compararon las características de un plasma producido por ablación convencional y la segunda pluma en la configuración CBPLA para diferentes retrasos entre láseres. Los análisis se realizaron mediante diversas técnicas de diagnóstico que permitieron determinar diferentes propiedades de ambos plasmas. Tales análisis revelaron que en la configuración CBPLA, al expandirse la segunda pluma a través del primer plasma, ocurren procesos colisionales que ocasionan diversos efectos en el segundo plasma: aumento en la temperatura y densidad electrónica, aumento en la intensidad de emisión de los iones y reducción en la velocidad de las especies. Como ya se ha mencionado, las características señaladas de la segunda pluma en CBPLA constituyen una ventaja sobre ablación convencional. La principal, radica en la posibilidad de reducir la energía cinética de las especies en el plasma (incluso hasta ~ 10 eV), sin sacrificar el grado de ionización del mismo. Esto puede llevarse a cabo mediante otro tipo de configuraciones como el uso de filtros y/o campos eléctricos y magnéticos; sin embargo la implementación de éstos puede ser complicada desde el punto de vista experimental.

Uno de los principales objetivos de este trabajo es aplicar las características del segundo plasma en la configuración CBPLA para el depósito de películas delgadas. El material seleccionado para este fin es el carbono, ya que las propiedades de las películas delgadas de este elemento dependen fuertemente de la energía de las especies durante el depósito. De igual manera que en el diagnóstico de plasmas, en la

etapa de depósito se realizó una comparación entre las películas crecidas por ablación convencional y por la segunda pluma en CBPLD para diferentes retrasos entre láseres. Dado que los cambios más notables en la energía de las especies en CBPLA se observaron en la dirección normal a la superficie del blanco B2, ésta constituyó una primera posición de colocación del sustrato. Por otro lado, debido a que la técnica CBPLD surgió como una alternativa para reducir el efecto salpicadura, por medio de depósitos a 45° de la superficie del blanco; en este trabajo también se implementó tal configuración. En esta sección se presentan los resultados de los análisis de las muestras crecidas en las dos condiciones mencionadas (dirección normal al blanco y a 45°).

El depósito de películas delgadas de carbono se realizó mediante el plasma por ablación convencional y la segunda pluma en la configuración de dos haces cruzados (CBPLA). Éstas se depositaron sobre sustratos de silicio (100) de $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$, los cuales fueron sometidos a un proceso de limpieza mediante baño ultrasónico en metanol y lavado con alcohol y acetona. Asimismo, todos los crecimientos se realizaron a una presión constante en la cámara de ablación de 5×10^{-6} Torr y a temperatura ambiente.

4.3.1 Depósito en dirección normal al blanco

La Fig. 4.24 muestra el arreglo experimental utilizado para el depósito por ablación convencional. En esta configuración, el plasma fue generado al enfocar el láser de excímero, incidiendo a 45° sobre la superficie del blanco B2. Tal condición no es crucial, ya que sin importar el ángulo de incidencia, la pluma siempre se expande en dirección perpendicular a la superficie del blanco [Mukherjee et al., 2002a]. Para reducir el daño en el blanco de grafito, éste se colocó sobre un motor rotatorio. Como se muestra en la figura, típicamente como en ablación convencional, el sustrato se colocó en dirección normal a la superficie del blanco B2 (dirección x).

Inicialmente, con el fin de encontrar las condiciones experimentales adecuadas para depositar las películas de carbono por ablación convencional, se modificaron diferentes parámetros. Éstos fueron: (i) densidad de energía del láser de excímero en el rango de $5 - 25 \text{ J/cm}^2$ (para spot de $1.8 \times 0.5 \text{ mm}^2$), (ii) distancia blanco-sustrato x , en el rango de $3 - 15 \text{ cm}$ y (iii) número de pulsos entre $8\,000 - 24\,000$.

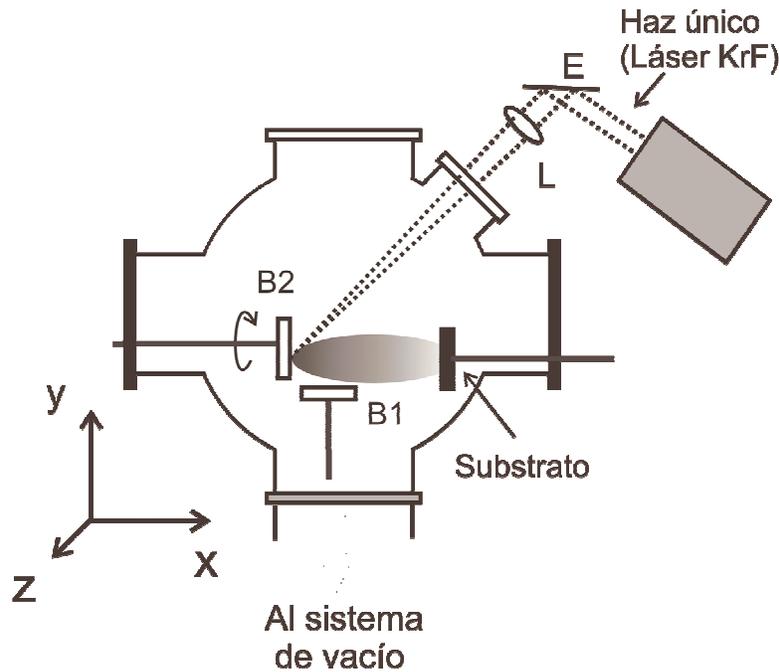


Figura 4.24. Arreglo experimental utilizado para el depósito de películas de carbono mediante ablación convencional. E: espejo, L: lente, B1 y B2: blancos rotatorios.

La Fig. 4.25 muestra algunas imágenes adquiridas mediante un microscopio óptico de dos películas de carbono crecidas por ablación convencional. Ambas muestras fueron depositadas por 12 000 pulsos, la fluencia del láser de excímero se fijó a 12 J/cm^2 , operando a una frecuencia de 5 Hz. En la figura, (a) y (b) corresponden a las imágenes de la película depositada a una distancia blanco-substrato de $x = 7 \text{ cm}$ (ver Fig. 4.24). Las fotografías (c) y (d) corresponden a la película depositada a $x = 11 \text{ cm}$. Las imágenes de la columna izquierda fueron adquiridas utilizando un objetivo de microscopio 10X y la columna derecha con un objetivo de 50X. Como puede observarse de las fotografías, la morfología de las películas depende críticamente de la distancia entre el blanco y el sustrato. A distancias cercanas, la superficie de la capa muestra irregularidades y la presencia de estructuras que han sido reportadas por otros autores [Diamant et al., 1999]. En general se observó que las películas con este tipo de morfología, presentaron mala adherencia al sustrato desprendiéndose simplemente por contacto. Por otro lado, la película crecida a $x = 11 \text{ cm}$ [ver Fig. 4.25(c)-(d)], presenta una superficie regular. Cabe señalar que las muestras con esta morfología regular, presentaron mejor adherencia al sustrato, al grado que no fue posible retirarlas del sustrato con una limpieza simple con alcohol.

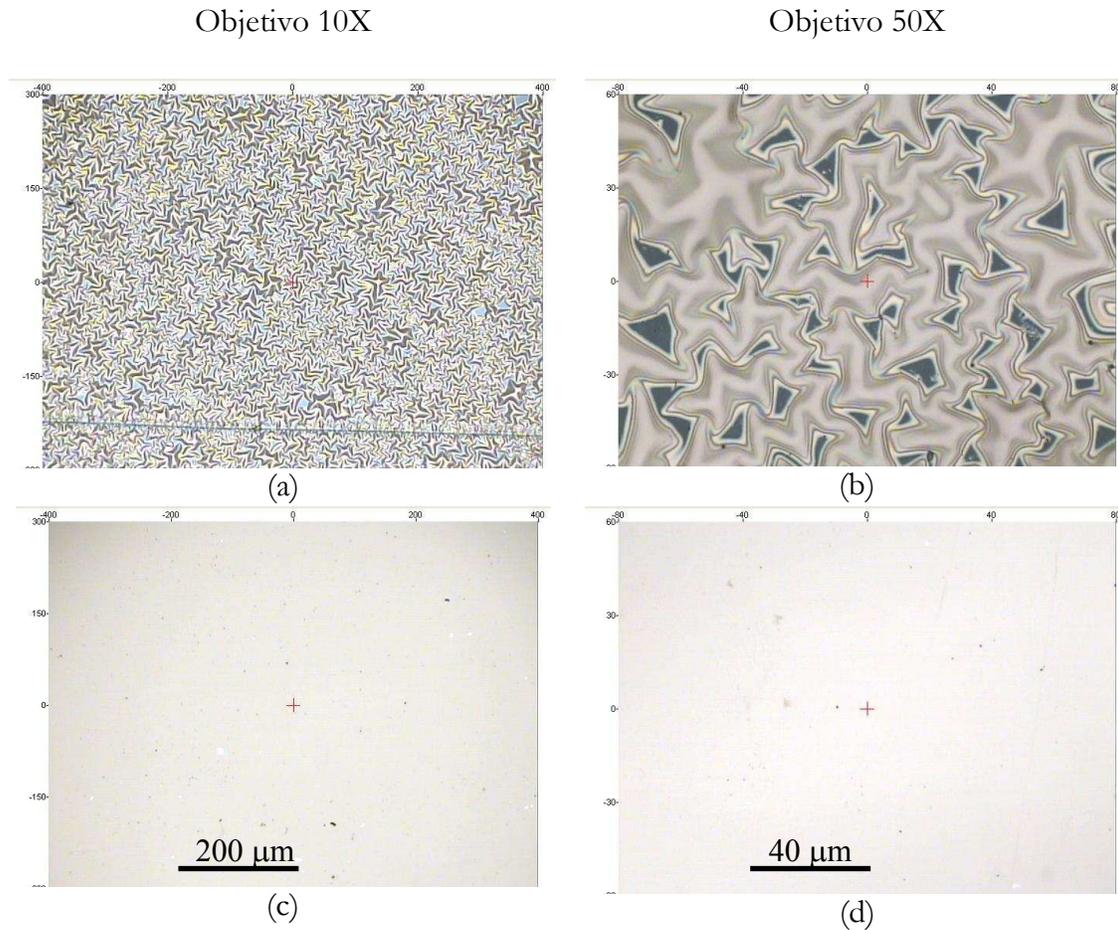


Figura 4.25. Imágenes de microscopía óptica a dos magnificaciones distintas de la morfología de dos películas depositadas por ablación convencional (un solo plasma). Ambas muestras fueron crecidas con 12 000 pulsos a una densidad de energía de 12 J cm^{-2} . (a) y (b) corresponden a la película depositada a 7 cm de distancia entre el blanco B2 y el sustrato, (c) y (d) corresponden a $x = 11 \text{ cm}$ de distancia.

La morfología superficial de las películas obtenidas mediante ablación convencional (crecidas en dirección normal al blanco B2), también se analizó mediante SEM. La Fig. 4.26 muestra una película depositada en una distancia blanco-sustrato de $x = 9 \text{ cm}$, fluencia de 12 J/cm^2 . Una alta densidad de partículas presentes en la superficie de las películas es claramente visible en la imagen. Diversas muestras fueron depositadas con fluencias en el rango de $8 - 16 \text{ J/cm}^2$ y variando la distancia entre el blanco y el sustrato $9 \text{ cm} \leq x \leq 11 \text{ cm}$.

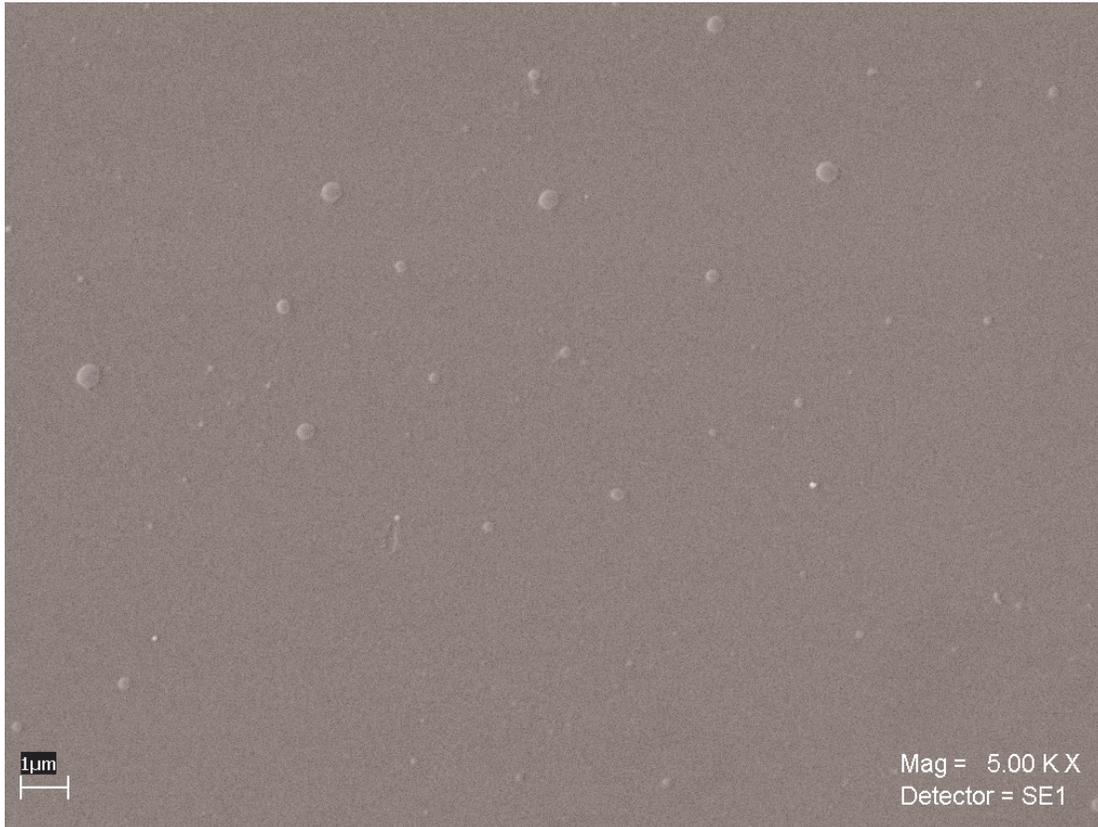


Figura 4.26. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de una película delgada de carbono depositada por ablación convencional en dirección normal a la superficie del blanco B2, bajo las siguientes condiciones: $x = 9$ cm, fluencia de 12 J/cm^2 .

En todos los casos se observó una concentración de gotas en la superficie de las películas similar a la Fig. 4.26. Las partículas grandes pueden tener un tamaño de hasta $\sim 0.5 \mu\text{m}$, e incluso, pueden superponerse unas con otras. En ese sentido, resulta difícil medir la densidad de las partículas con la precisión satisfactoria de un estudio sistemático. En general, las películas crecidas para diferentes valores de x mostraron que la adherencia al sustrato de las mismas mejora al aumentar la distancia entre el blanco-sustrato (manteniendo fijas las demás condiciones experimentales). Las películas más uniformes se depositaron en distancias $x \geq 9$ cm. Sin embargo, se encontró que para posiciones del sustrato en $x > 13$ cm, la tasa de depósito es muy reducida, por ejemplo para crecer una película de ~ 20 nm fueron necesarios $\sim 20\,000$ pulsos. Por otro lado, se determinó que para densidades de energía del láser en el rango de $8\text{-}16 \text{ J cm}^{-2}$ se encuentran las mejores condiciones de depósito en el sentido que éstas presentaron mejor adherencia al sustrato. Para

fluencias menores a ese rango la tasa de crecimiento es muy reducida, mientras que para valores mayores, la superficie de las muestras es rugosa y se desprende fácilmente. Una vez que se determinó el intervalo de distancias blanco-substrato y fluencias del láser de excímero, en donde se obtuvieron películas con mejor adherencia y lisas por medio de ablación convencional; se depositaron muestras mediante la técnica de CBPLD para diferentes retrasos entre láseres utilizando los mismos parámetros de distancia y fluencia del láser de excímero.

Dado que la configuración CBPLD permite el control de la velocidad de las especies en el plasma, ésta fue aplicada al depósito de películas delgadas para diferentes valores de τ . La fluencia de ambos láseres se mantuvo fija, en: 12 y 16 J cm⁻² para el Nd:YAG y excímero, respectivamente. La frecuencia de ambos láseres se mantuvo constante en un valor de 5 Hz para todos los experimentos. La distancia entre puntos focales, medida como la hipotenusa del triángulo cuyos catetos son Δx y Δy (ver Fig. 3.4), también se mantuvo fija en un valor de ~ 4 mm. Todas las condiciones anteriores se seleccionaron de acuerdo a los experimentos previos, ya que en éstas se encontró la mayor magnitud de interacción entre plasmas. Por otro lado, el número de pulsos por depósito también fue variado en un rango desde 8 000 – 24 000 pulsos. La figura 4.27 muestra el esquema experimental utilizado para el depósito por medio de la técnica de CBPLD. En esta configuración, los plasmas de ablación retrasados un tiempo τ , se generan sobre dos blancos de grafito colocados perpendicularmente.

Al igual que en los experimentos para el diagnóstico de plasmas, el primero es producido por el láser Nd:YAG, emitiendo a 1064 nm con duración de pulso de 5 ns, incidiendo perpendicularmente sobre la superficie de B1. El segundo plasma es generado por el láser de excímero KrF, operando a 248 nm y con duración de pulso de 30 ns, incidiendo sobre B2 en un ángulo de 45° con respecto a la normal al blanco. Ambos láseres fueron enfocados con lentes plano convexas de 30 cm de distancia focal. Para reducir el desgaste de los blancos, éstos se colocan sobre dos motores rotatorios dispuestos dentro de la cámara de ablación.

Como se muestra en la Fig. 4.27, el substrato se colocó en dirección normal a la superficie del blanco B2 (dirección x). Acorde con los resultados mostrados en la Secc. 4.2, son precisamente las especies que se propagan en esta dirección, las que han sufrido más cambios en su energía cinética en dependencia con el retraso entre láseres. Además, como también se demostró en la sección anterior, estas especies son mayoritariamente carbonos una vez ionizados (C II).

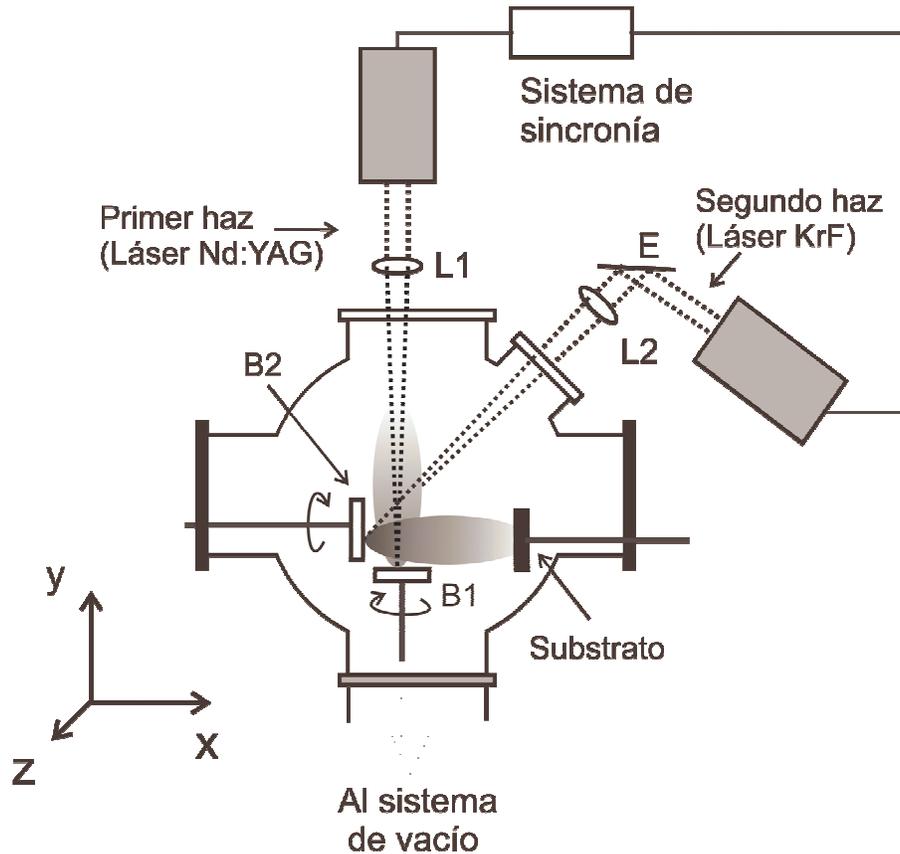


Figura 4.27. Configuración experimental utilizada para el depósito de películas delgadas mediante la técnica de CBPLD. E: espejo, L1 y L2: lentes, B1 y B2: blancos rotatorios.

Con el fin de determinar las condiciones experimentales óptimas de crecimiento, las películas fueron depositadas a diferentes distancias sobre el eje x , en el rango de 3 - 15 cm. Para la posición del sustrato sobre el eje x , las especies del segundo plasma intervienen mayoritariamente en el depósito del material.

La Fig. 4.28 ilustra la morfología superficial observada desde un microscopio óptico de dos muestras depositadas con 12 000 pulsos, a 11 cm del blanco a dos diferentes retrasos entre plasmas: (a) $\tau = 2 \mu\text{s}$, y (b) $\tau = 5 \mu\text{s}$. La fluencia de los láseres fue de 12 y 16 J/cm^2 para el Nd:YAG y excímero, respectivamente. El espesor de las películas fue medido por elipsometría, resultando 32.6 y 32.0 nm para (a) y (b), respectivamente.

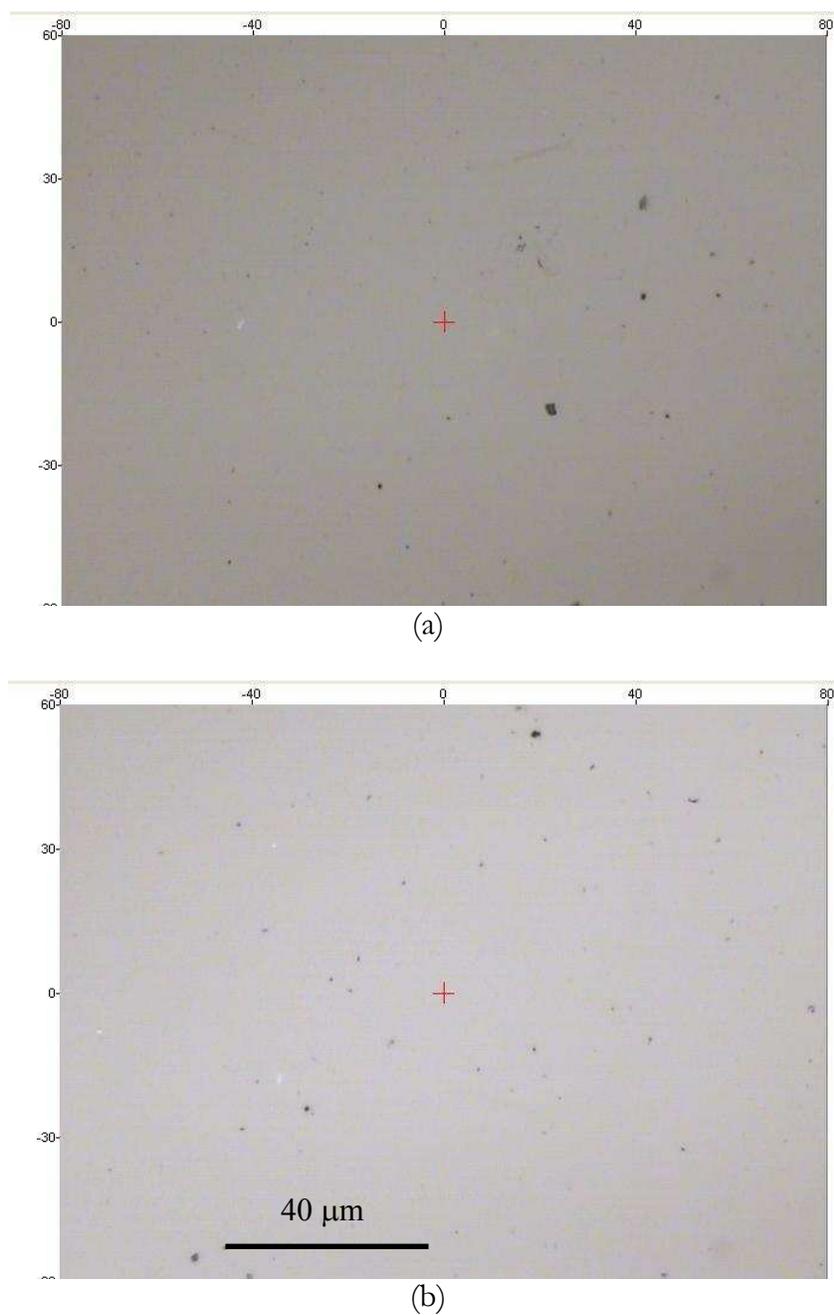


Figura 4.28. Imágenes de microscopía óptica de dos películas depositadas por la técnica CBPLD. Ambas muestras fueron crecidas con 12 000 a 11 cm de distancia blanco-substrato, con retraso entre láseres de: (a) $\tau = 2 \mu\text{s}$, y (b) $\tau = 5 \mu\text{s}$. Para tales retrasos entre láseres, la energía cinética de los iones C II corresponde a 68 y 110 eV, para (a) y (b) respectivamente.

Con el fin de relacionar las características del plasma con las propiedades de la película, durante todos los depósitos se llevaron a cabo análisis de espectroscopía de emisión. Mediante esta técnica, se obtuvo la distribución de tiempo de vuelo con la que se determina la velocidad más probable de las especies. Las velocidades medidas para el ión C II ($\lambda = 426.7$ nm) fueron: 33 km/s para (a) y 42 km/s para (b) con energías cinéticas correspondientes a 68 y 110 eV, respectivamente. Como puede notarse de la Fig 4.28, no existe una diferencia observable en la morfología de las películas –al menos en esta magnificación–, ambas poseen superficies uniformes con la presencia de algunos defectos.

Dado que la morfología superficial de las películas depositadas mediante la técnica de CBPLD para diferentes valores de τ no mostraron diferencias observables por microscopía óptica, fue necesario utilizar otras técnicas más sensibles. La figura 4.29 muestra una imagen adquirida mediante microscopía electrónica de barrido, de la película depositada por CBPLD con $\tau = 5$ μ s. Tal muestra fue depositada con 12 000 pulsos, a 11 cm de distancia blanco-substrato y corresponde a la fotografía de microscopía óptica expuesta en la Fig. 4.28(b). Al igual que las películas crecidas por ablación convencional en dirección normal al blanco B2 (ver Fig. 4.26), la superficie de la muestra depositada por CBPLD también presenta el efecto salpicadura. En general se observaron gotas en la superficie de todas las muestras independientemente del retraso entre láseres.

Al comparar la morfología superficial de las muestras depositadas en dirección normal a la superficie del blanco B2, tanto por ablación convencional como por CBPLD para diferentes valores de τ , encontramos superficies similares: ambas presentan el efecto salpicadura. Este resultado indica que la interacción entre plasmas no genera desviación de las partículas pesadas contenidas en la segunda pluma. Tal hecho no es sorprendente ya que coincide con otros trabajos en donde solamente se reporta la desviación de especies ligeras [Gaponov et al., 1981; Gupta, 1994; Harilal et al., 1998].

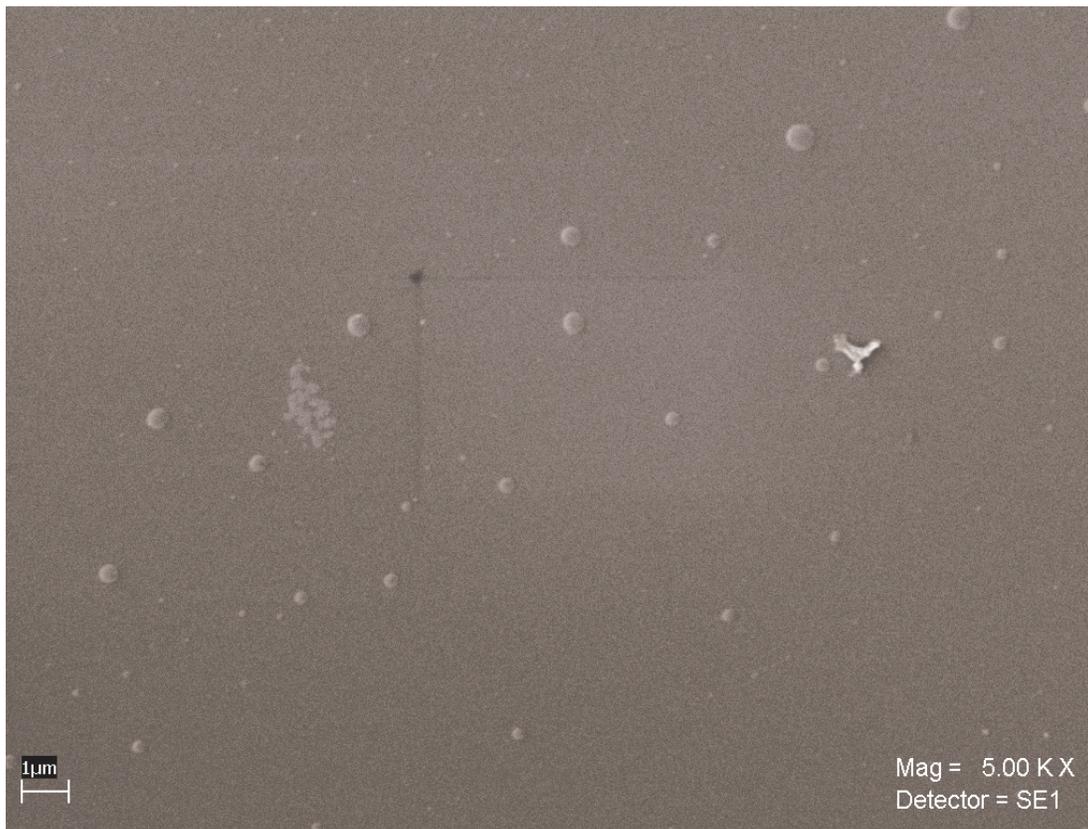


Figura 4.29. Imagen de SEM de la superficie de una película delgada de carbono depositada por CBPLD para $\tau = 5 \mu\text{s}$. La muestra fue depositada en dirección normal a la superficie del blanco B2, $x = 11 \text{ cm}$ y corresponde a la imagen mostrada en 4.28(b).

Por otro lado, como ya se ha discutido en este trabajo, los modelos de crecimiento de películas de DLC señalan que la cantidad de enlaces sp^3 depende directamente de: la energía cinética (EC) de las especies, la temperatura del sustrato y la tasa de depósito (ver Secc. 1.4). Al respecto, existen diversos trabajos en la literatura en donde las características de las películas de DLC (incluyendo la fracción de sp^3), son correlacionadas con la EC de las especies [Merkulov et al., 1998; Robertson, 2002; Lifshitz, 2003a]. Dichos trabajos presentan una gran diversidad de resultados; mientras algunos de ellos reportan que la energía cinética óptima es $\sim 100 \text{ eV}$, otros grupos han encontrado que es posible depositar películas con una cantidad de $\text{sp}^3 > 70\%$ con EC alrededor de 30 eV (ver Fig. 1.5). En relación a esto, hay algunos artículos de revisión [Robertson, 2002; Lifshitz 2003a; 2003b], en donde se

muestra tal discrepancia y se aportan posibles respuestas; sin embargo, el problema aún continúa en discusión. Cabe señalar que en la mayoría de esos trabajos se emplean las técnicas de FCVA y MSIBD para el depósito de DLC y que solamente en una pequeña cantidad se utiliza ablación láser.

En el caso de PLD, en la mayor parte de las investigaciones reportadas las propiedades de las películas de ta-C se han correlacionado con la longitud de onda y la densidad de energía del láser. Sin embargo, la fluencia es un parámetro difícil de determinar exactamente, debido al gran error en la medición del tamaño del spot en el blanco y el perfil no uniforme del haz láser [Merkulov et al., 1998]. Esto dificulta la comparación de resultados experimentales entre diferentes laboratorios. En contraste, el análisis *in situ* de la distribución TOF -ya sea por espectroscopía o sondas-, provee información que puede ser comparada entre diversos grupos experimentales. A este respecto, algunos grupos han optado por analizar las características de DLC en función de la energía cinética de las especies en el plasma. La modificación de tal parámetro, normalmente se lleva a cabo mediante la variación de la densidad de energía del láser [Voevodin et al., 1995; Merkulov et al., 1998; Olea-Cardozo et al., 2003]. Sin embargo, la alteración de la fluencia a su vez puede cambiar el porcentaje de iones y/o neutros presentes en el plasma. Por ejemplo, Merkulov *et al.* [1998] realizan depósitos de películas de carbono con energía de iones en un rango de 25 – 225 eV; tal energía es controlada mediante la variación de la energía del láser incidente. Por otro lado, se sabe que diversos parámetros como: masa ablacionada por pulso, grado de ionización y temperatura de la pluma, también se modifican con la fluencia [Bulgakov y Bulgakova, 1995]. Por lo tanto, un estudio apropiado de las características de la película en función de la energía cinética de las especies, debe contemplar la densidad del plasma y un análisis de las especies presentes. Olea-Cardozo *et al.* [2003] realizaron un estudio detallado de películas de carbono en función de la energía de las especies manteniendo constante la densidad del plasma. El manejo de tales condiciones es posible modificando la fluencia del láser –para controlar la velocidad- y variando la distancia blanco-substrato –para controlar la densidad del plasma-. Los autores encontraron que, en el rango estudiado, las mejores películas son depositadas con energías de iones ~ 120 eV y densidad de partículas $\sim 0.2 \times 10^{13}$ cm⁻³. El trabajo citado [Olea-Cardozo et al., 2003], es el estudio más detallado encontrado en la literatura en el que se analizan las películas de carbono depositadas por PLD en función de las propiedades del plasma (energía y densidad); no obstante, éste no contempla un análisis del tipo de especies dominantes en el plasma.

Para proveer de nuevos elementos a la discusión anterior, uno de los objetivos principales de este trabajo es caracterizar la proporción de enlaces sp³ en

función de la energía de los iones mediante la técnica CBPLD. En nuestro caso, debido a los tiempos acotados para el desarrollo de esta investigación, no se determinó la densidad del plasma a diferentes distancias de depósito. Sin embargo, en la configuración CBPLD, se ha mostrado a partir de los análisis de fotografía rápida con filtros, que las especies que alcanzan el sustrato cuando éste se coloca en dirección perpendicular al blanco B2 son mayoritariamente C II. Entonces, si se realiza una serie de depósitos mediante la técnica CBPLD, manteniendo las condiciones experimentales fijas con excepción del retraso entre láseres, es posible determinar la fracción de enlaces sp^3 en función de la velocidad del ión C II, sin pagar el precio de la reducción numérica de éstos. Para comparar su proporción de enlaces sp^2/sp^3 de las películas depositadas bajo diferentes retrasos entre láseres, fueron analizadas por espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica no-destructiva, comúnmente utilizada para la caracterización de carbono en forma cristalina, amorfa y en nanocristales [Ferrari y Robertson, 2000]. Una descripción detallada de la aplicación de esta técnica al análisis de películas de carbono, se presenta en la Secc. 2.5.1.

El espectro Raman del diamante consta de un pico en 1332 cm^{-1} [Knight y White, 1989]. Mientras que el espectro del grafito en desorden muestra dos picos característicos: (*i*) G ubicado alrededor de $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ y (*ii*) D $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ [Ferrari y Robertson, 2000]. El hecho inusual es que, los picos G y D (los cuales varían en intensidad, posición y ancho), dominan en el espectro Raman tanto de los nanocristales como en el carbono amorfo, incluso en aquellos que no poseen ningún orden.

Por otro lado, se sabe que la propiedad de mayor interés en las películas de DLC es el contenido de enlaces sp^3 [Robertson, 1994]. Tal característica normalmente se mide mediante técnicas como resonancia nuclear magnética o EELS, empero, estas técnicas son destructivas y consumen mucho tiempo. El esparcimiento Raman es comúnmente utilizado para determinar la razón sp^2/sp^3 en DLC. En particular, la espectroscopía Raman visible es 50-230 veces más sensible a los sitios sp^2 que a los sp^3 , lo que provoca que ésta no sea útil para cuantificar de manera directa la composición de la muestra. No obstante, dicha técnica es ampliamente utilizada en DLC, ya que puede resultar muy útil para aportar una comparación de la proporción de enlaces en una serie de muestras.

En nuestro caso, las películas obtenidas mediante ablación convencional y CBPLD se analizaron mediante espectroscopía Raman visible ($\lambda = 532\text{ nm}$). Los espectros se interpretaron en términos del modelo propuesto por Ferrari y Robertson

[2000] (ver Secc. 2.5.1). Básicamente, este modelo estudia la variación de los picos característicos D y G del carbono amorfo. El modo G corresponde a la vibración “*bond-stretching*” de los enlaces de un par de sitios sp^2 y ocurre independientemente de si éstos están arreglados como cadenas o anillos aromáticos. El modo D es la vibración de los anillos hexagonales aromáticos (*breathing vibration*), asociados al desorden de la estructura. Los espectros Raman obtenidos fueron ajustados con una función Breit-Wigner-Fano sumada a una lorentziana para obtener la razón de intensidades I_D / I_G y la posición del pico G. Tales parámetros se analizaron de acuerdo con la trayectoria de amorfización (ver Fig. 2.5), con el fin de comparar la razón de enlaces sp^2/sp^3 en las muestras.

La Fig. 4.30 muestra un conjunto de espectros Raman adquiridos en longitud de onda visible ($\lambda = 532$ nm), de diferentes muestras de carbono depositadas con la configuración de CBPLD para diferentes retrasos entre láseres: (a) $\tau = 10 \mu s$, (b) $\tau = 5 \mu s$ y (c) $\tau = 1 \mu s$. Las películas fueron depositadas en $x = 13$ cm, con 12 000 pulsos, con una frecuencia de 5 Hz y densidad de potencia de 12 y 18 J/cm² en los láseres Nd:YAG y excímero, respectivamente.

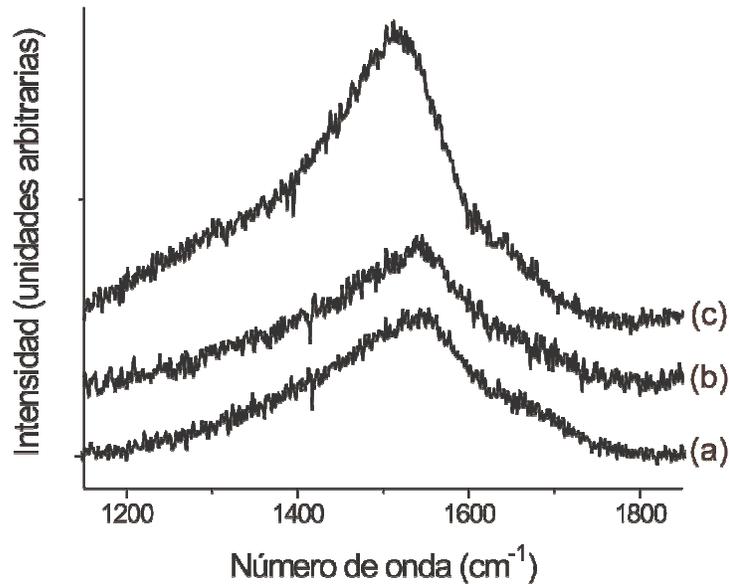


Figura 4.30. Espectros Raman visible ($\lambda = 532$ nm), de las películas de carbono depositadas por la técnica de CBPLD a diferentes retrasos entre láseres: (a) $\tau = 10 \mu s$, (b) $\tau = 5 \mu s$ y (c) $\tau = 1 \mu s$. Los valores de τ corresponden a las energías cinéticas de los iones C II de 95, 60 y 35 eV para (a), (b) y (c), respectivamente.

El espesor de las películas se determinó por elipsometría resultando 56, 45 y 70 nm para las películas depositadas por (a) $\tau = 10 \mu\text{s}$, (b) $\tau = 5 \mu\text{s}$ y (c) $\tau = 1 \mu\text{s}$, respectivamente. Para esos valores del retraso entre láseres, la velocidad más probable de los iones C II ($\lambda = 426.7 \text{ nm}$) fue determinada mediante el análisis de la distribución de tiempo de vuelo. Las velocidades calculadas fueron: (a) 39 km/s, (b) 31 km/s y (c) 24 km/s, correspondientes a las energías cinéticas más probables: 95, 60 y 35 eV, respectivamente.

De los espectros Raman obtenidos, se calculó la razón I_D / I_G y la posición del pico G mediante el ajuste de las curvas: Breit-Wigner-Fano + Lorentziana. La figura 4.31 muestra el comportamiento de tales cantidades en el caso de las películas depositadas por CBPLA a diferentes retrasos entre láseres. De la figura puede observarse que al aumentar la EC de los iones, la razón $I(D)/I(G)$ tiende a decrecer, mientras que la posición del pico G tiende a desplazarse hacia valores mayores.

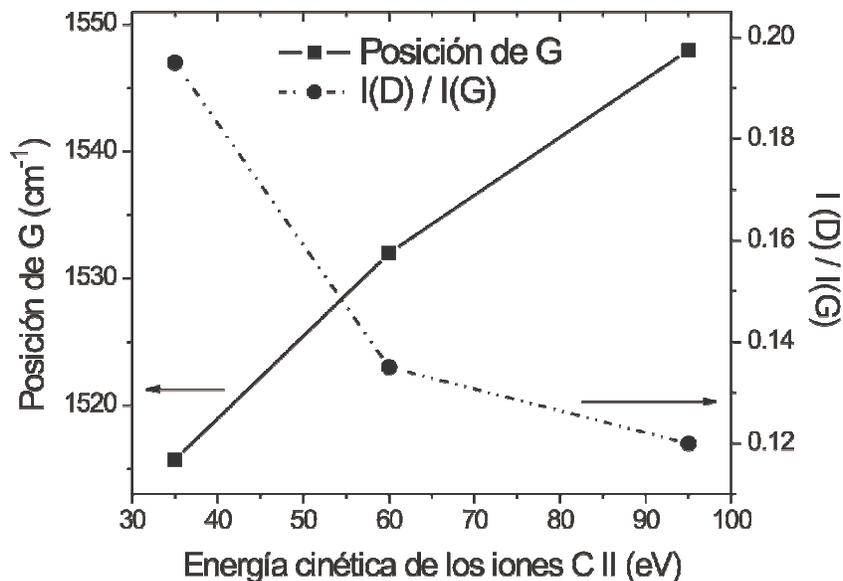


Figura 4.31. Posición del pico G del espectro Raman y razón de áreas bajo la curva $I(D) / I(G)$, en función de la energía cinética más probable de los iones de C II. Las películas analizadas se depositaron mediante la configuración de CBPLD a diferentes retrasos entre láseres: $\tau = 10 \mu\text{s}$, $5 \mu\text{s}$ y $1 \mu\text{s}$. Los valores de τ corresponden a las energías cinéticas de los iones C II de 95, 60 y 35 eV.

En otras palabras, para energías cinéticas de los iones C II en el rango 35-95 eV; al incrementarse ésta también aumenta el contenido de sp^3 en la película. Este resultado coincide con otros trabajos de películas de carbono depositadas por ablación convencional [Merkulov et al., 1998; Olea-Cardozo et al., 2003], por FCVA [Fallon et al., 1993] y por MSIBD [Hakorvita et al., 1995].

4.3.2 Depósito a 45° respecto a la superficie del blanco

Como fue mencionado en el capítulo 1 (Secc. 1.5), la técnica de CBPLD surgió como una alternativa para reducir el efecto salpicadura en las películas delgadas [Gaponov et al., 1981]. A diferencia de la configuración propuesta en este trabajo, el experimento inicial de haces cruzados utilizaba dos plasmas perpendiculares idénticos producidos al mismo tiempo (esto es, con $\tau = 0$). Bajo esta geometría, se demostró que las especies pueden ser redirigidas al sustrato que es colocado fuera de la trayectoria original de las plumas de ablación. Por otro lado, las partículas pesadas atraviesan la región de intersección experimentando solamente una pequeña perturbación de sus trayectorias originales y no alcanzan el sustrato. De esta forma es posible separar espacialmente las trayectorias de especies ligeras y partículas micrométricas, gracias a que la alta densidad en la región de interacción entre plasmas desvía los átomos y/o neutros. De modo que colocando el sustrato a 45° de las normales a los blancos, es posible evitar el arribo de las partículas pesadas.

En nuestro caso, como en todo el desarrollo de este trabajo, se realizó una comparación entre las muestras depositadas por ablación convencional y por CBPLD para diferentes retrasos entre láseres. La geometría del experimento para el depósito a 45° se muestra en la Fig. 4.32.

Las películas crecidas por ablación convencional (un solo plasma generado sobre el blanco B2) colocando el sustrato a 45° de la normal a la superficie del blanco B2, mostraron una reducción en el efecto salpicadura comparadas con aquellas crecidas en dirección normal. Sin embargo, dada la posición del sustrato (a 45°), la tasa de depósito es muy reducida y el espesor de las muestras es irregular. Tal característica en el espesor se debe a que la densidad de especies en el plasma se reduce al aumentar el ángulo con respecto a la normal a la superficie del blanco, de hecho éste muestra una distribución angular del tipo $\cos^n \theta$, donde θ es ángulo medido con respecto a la normal a la superficie del blanco [Saenger, 1994]. En este sentido, las muestras depositadas por PLD convencional a 45° del blanco no son útiles para muchas aplicaciones en donde se requiere espesor constante.

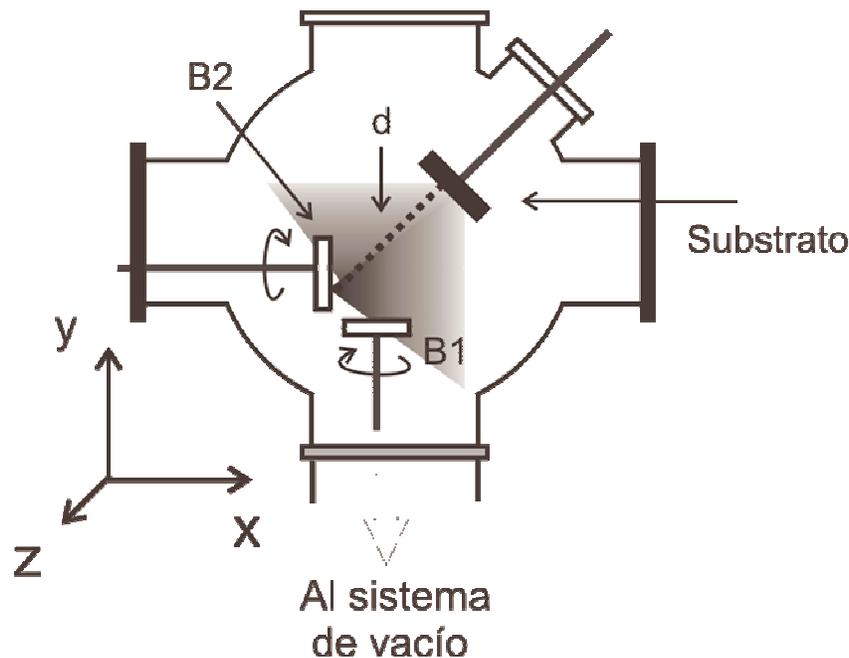
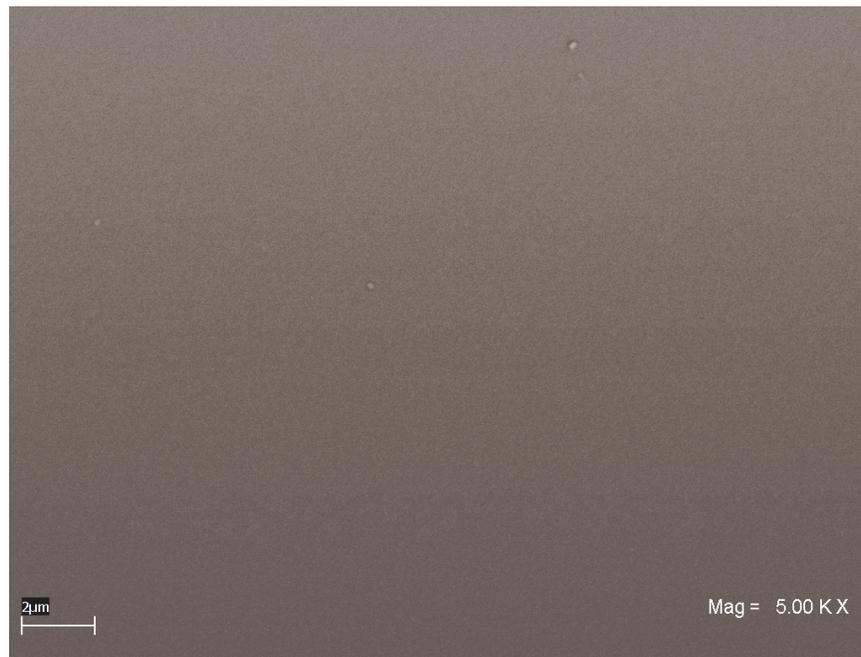


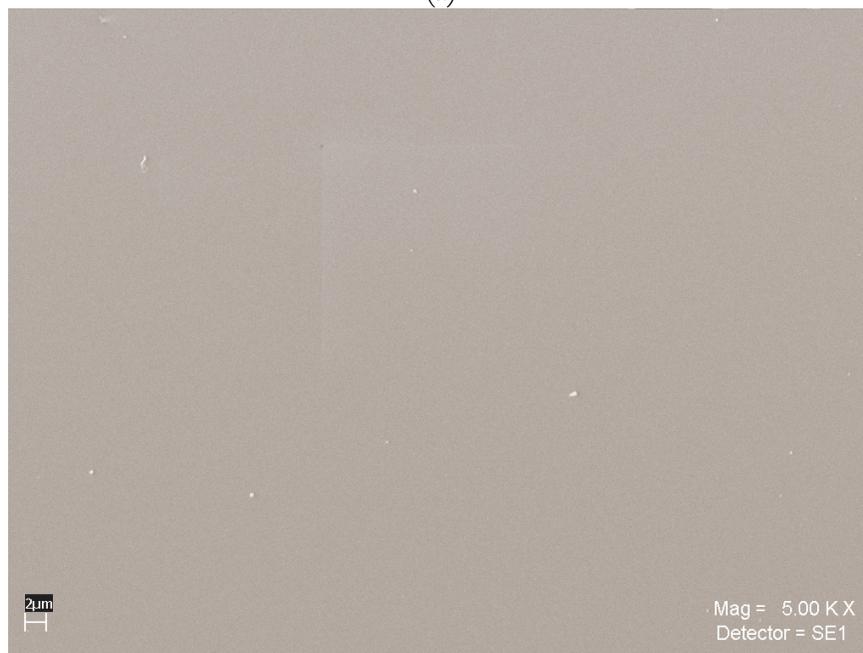
Figura 4.31. Configuración experimental utilizada para el depósito de películas delgadas mediante la técnica de CBPLD, colocando el sustrato a 45° respecto a la normal de los blancos. B1 y B2: blancos rotatorios. d : distancia blanco B2-sustrato.

Por otro lado, las películas depositadas por la técnica CBPLD también fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Los crecimientos se realizaron colocando el sustrato a 45° respecto a la normal de los blancos y variando el retraso entre láseres τ en un rango desde 250 ns hasta 10 μ s (ver figura 4.32). Las muestras se depositaron variando la distancia d entre el punto focal en el blanco B2 y el sustrato (línea negra punteada), en el rango de $3 \text{ cm} \leq d \leq 9 \text{ cm}$. El valor de la fluencia se fijó en 12 J/cm^2 para ambos láseres y el número de pulsos fue 12 000. La morfología superficial de las muestras depositadas por CBPLD para diferentes retrasos entre láseres, también fue analizada por microscopía electrónica de barrido.

La figura 4.32 muestra las imágenes de dos películas depositadas por CBPLD para dos retrasos entre láseres (a) $\tau = 2 \mu$ s y (b) $\tau = 5 \mu$ s; en ambos casos $d = 5 \text{ cm}$. El espesor medido por elipsometría corresponde a 53 y 56 nm para (a) y (b), respectivamente. Las imágenes revelan que en el caso de CBPLD para diferentes retrasos entre láseres, la superficie de las películas está prácticamente libre de partículas de tamaño de micras; lo que muestra la utilidad de esta técnica para reducir el efecto salpicadura.



(a)



(b)

Figura 4.32. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de películas delgadas de carbono depositadas CBPLD a 45° respecto a la normal al blanco B2. (a) $\tau = 2 \mu\text{s}$ y (b) $\tau = 5 \mu\text{s}$. En ambos casos $d = 5 \text{ cm}$.

Para valores de $\tau < 10 \mu\text{s}$ se observó un espesor regular en las muestras (por perfilometría). Esto significa que las especies son redirigidas en dirección al sustrato (a 45°), de manera similar a lo observado en CBPLD original (sin retraso entre láseres). Cabe señalar, que la zona de intersección de los plasmas es menos densa al aumentar el valor de τ , de modo que también disminuye el número de especies desviadas. Sin embargo, dado que el espesor de las muestras crecidas con $\tau < 10 \mu\text{s}$, es constante, es posible afirmar que en este rango de τ , la densidad es suficiente para provocar cambios en la trayectoria de los iones. Sin embargo, éstos no fueron cuantificados en este trabajo, debido a que la emisión óptica en la dirección de 45° es muy débil. Para detectar la cantidad de especies desviadas, será necesario contar con otras técnicas de diagnóstico. Por otro lado, cabe señalar que los espectros Raman de las películas depositadas por CBPLD a 45° del blanco mostraron gran similitud, sin importar el retraso entre láseres. Tal resultado indica que la velocidad de las especies que se propagan en esa dirección, no muestra cambios considerables con la modificación de τ .

Conclusiones y trabajos futuros

En este trabajo se ha implementado la técnica de ablación con dos láseres pulsados retrasados temporalmente tanto para su aplicación en el depósito de películas delgadas, así como para el análisis de los procesos físicos ocurridos durante la interacción entre plasmas. En esta sección se presenta un resumen de los resultados principales de esta tesis y la consideración de algunos aspectos que podrían ser analizados en investigaciones futuras.

Aportaciones a PLD

Durante el desarrollo de este trabajo, se implementaron dos configuraciones que involucran la interacción de dos plumas de ablación sincronizadas. Inicialmente se analizaron dos plasmas con la misma dirección de propagación (inducidos sobre un mismo blanco). Por otro lado, se estudió la interacción de dos plasmas perpendiculares (inducidos sobre dos blancos). En ambos casos, un primer plasma de ablación es generado, y en algún momento durante la expansión de ese primer plasma se induce la segunda pluma, de modo que ésta se propaga en la región de expansión del primero.

Se demostró que ambas configuraciones constituyen un nuevo método para controlar la energía cinética de las especies en plasmas de ablación, mediante dos procedimientos alternativos:

- 1) Modificando la fluencia del láser que produce el primer plasma, parámetro que altera la densidad del mismo.
- 2) Mediante la variación del retraso entre plasmas.

El segundo procedimiento mencionado constituye la principal aportación de este trabajo a PLD, ya que se ofrece un nuevo método para reducir la energía cinética de las especies en el plasma (incluso hasta ~ 10 eV) sin sacrificar el grado de ionización del mismo. Tal resultado se presentó tanto en plasmas de carbono en la configuración de dos blancos perpendiculares, como en dos plumas de distinto material (carbono-aluminio).

La técnica CBPLD con retraso entre láseres se aplicó al depósito de películas delgadas de carbono. Se utilizaron dos posiciones distintas para el sustrato respecto

a la superficie del blanco B2: (i) en la dirección normal, (ii) a 45°. En el caso (i) se encontró que cuando la energía de los iones C II se incrementa en el rango 35-95 eV, aumenta el contenido de sp³ en la película. Mientras que en el caso (ii) se determinó que mediante CBPLD con retraso entre láseres es posible producir películas libres del efecto salpicadura.

Aportaciones al entendimiento de la interacción entre plasmas

Las propiedades de las películas depositadas por ablación dependen directamente de las características de la pluma. En ese sentido, en el presente trabajo se utilizaron diversas técnicas de diagnóstico con el fin de determinar los procesos físicos que ocurren en la interacción entre plasmas en la configuración CBPLA. Mediante interferometría se mostró, que a distancias cercanas al blanco (hasta 1.5 mm), las densidades electrónica y de neutros son similares en los experimentos de plasma convencional y CBPLA. Esto hecho revela que los efectos observados en la segunda pluma en CBPLA aún no toman lugar en la etapa temprana de la expansión. A distancias mayores (en el rango de 3 a 10 mm), por medio de espectroscopía de emisión se encontró que la temperatura y la densidad de electrones son mayores en la segunda pluma en CBPLA comparadas con las correspondientes al plasma convencional. Además, se observó que tales efectos se incrementan con la distancia al blanco. Por otro lado, el estudio de la dinámica de los plasmas mediante la técnica de fotografía rápida permitió la comparación de los datos experimentales con dos modelos de expansión de plasmas. Se encontró que el modelo de arrastre resulta una descripción adecuada del comportamiento de la segunda pluma en CBPLA. Así, es posible concluir que los efectos presentes en ésta se deben a las colisiones con las partículas remanentes del primer plasma, las cuales pueden considerarse como un gas a cierta presión presente durante la expansión de la segunda pluma.

Perspectivas y trabajos futuros

Una de las aplicaciones más interesantes de la técnica utilizada en este trabajo, es el depósito mediante CBPLD con retraso entre láseres utilizando dos blancos de distinto material. Tal configuración ya se ha reportado en la literatura con láseres simultáneos,¹⁷ sin embargo, como se ha mostrado en esta tesis, el retraso entre éstos provoca diversos efectos en las plumas de ablación que podrían ser aprovechados

¹⁷ Véase el Capítulo 1, sección 1.4 para una descripción detallada de los trabajos de CBPLD reportados en la literatura.

durante el depósito. Una posibilidad es el crecimiento de películas magnéticas, las cuales se producen al dopar cierto tipo de materiales, otra alternativa es el depósito de sistemas multicapas.

En cuanto al análisis de plasmas, se propone utilizar la técnica de fluorescencia inducida con láser para determinar el tipo de especies presentes y el mecanismo de excitación y/o ionización durante la interacción entre las plumas. Esto explicaría muchas interrogantes que aún quedan por resolver, ya que hasta este punto no está claro por qué aumenta la intensidad de emisión de las líneas espectrales en la región cercana a los blancos. Por otro lado, con el fin de completar la correlación entre las características del plasma y las películas depositadas, se pretende construir sondas de Langmuir para determinar la densidad de la pluma cuando ésta alcanza el sustrato.

Apéndice A

Interacción láser-blanco y el inicio del plasma

El proceso de ablación con láseres pulsados (*Pulsed-laser ablation*, PLA) ha sido analizado bajo la perspectiva de diferentes modelos físicos tales como: térmico, mecánico, fotofísico, fotoquímico y de defectos. Estos modelos tratan de describir el proceso con el predominio de alguno de ellos. Por esta razón, cada uno permite solamente el análisis de materiales particulares depositados dentro de un rango limitado de parámetros. Una descripción más general requiere de la consideración simultánea de diferentes mecanismos de interacción y el acoplamiento entre ellos.

La Fig. A.1 ilustra esquemáticamente los fenómenos involucrados en ablación [Bäuerle, 2000]. Éstos pueden describirse desde el punto vista térmico (*ablación térmica*, trayectoria izquierda), por rompimiento directo de enlaces (*ablación fotoquímica*, trayectoria derecha) o como una combinación de ambos (*ablación fotofísica*, trayectoria intermedia). El proceso comienza con la excitación del material debido a los fotones incidentes. Si la energía de excitación es instantáneamente transformada en calor, el incremento en la temperatura ocasionará cambios en las propiedades ópticas del material y en la energía absorbida. Este acoplamiento entre el campo térmico y las propiedades ópticas es indicado en la figura por una doble flecha. El aumento en la temperatura puede resultar en la ablación (térmica) del material, vaporizándolo sin necesariamente pasar por fusión de la superficie.

La fusión del material sigue otra trayectoria (flecha punteada) que igualmente puede resultar en ablación. El incremento en la temperatura también puede inducir esfuerzos que resultan en ablación tipo explosión y/o la eyección de partículas grandes. A su vez, estos esfuerzos cambian las propiedades ópticas del material y en consecuencia influyen en el incremento de la temperatura.

Otro tipo de retroalimentación en el proceso está relacionado con los defectos térmicamente inducidos. Todas las variantes mencionadas son consecuencia del cambio de temperatura en el material, por ende este proceso se conoce como *ablación térmica*.

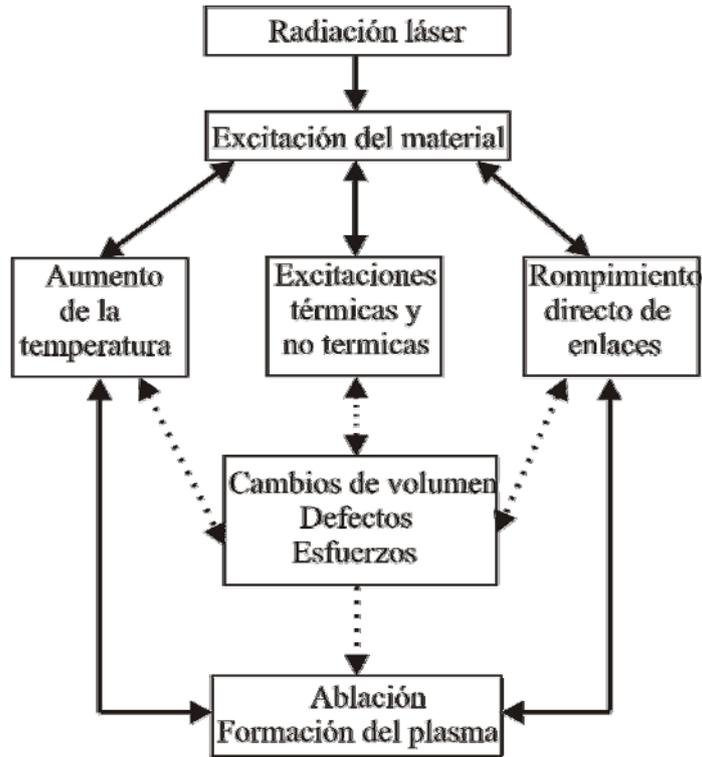


Figura A.1. Fenómenos involucrados en el proceso de ablación láser: procesos térmicos y fotoquímicos.

Si la energía de los fotones es suficientemente alta, la excitación debida a la radiación láser puede resultar en un rompimiento directo de enlaces. Como consecuencia, átomos, moléculas, agregados (*clusters*) pueden ser removidos de la superficie. Este fenómeno puede inducir indirectamente (flecha punteada) defectos y/o esfuerzos que resultan en ablación de carácter mecánico. Ambas trayectorias directa e indirecta, pueden darse sin cambios en la temperatura de la superficie, por esta razón este mecanismo es llamado *ablación fotoquímica*.

La *ablación fotoquímica* debe ser descrita como un proceso en el cual los mecanismos térmicos y no-térmicos contribuyen a la tasa de ablación. Un ejemplo podría ser un sistema en el cual el tiempo de vida de las especies electrónicamente excitadas o de enlaces rotos es suficientemente largo tal que las especies puedan ser expulsadas de la superficie antes de que la energía de excitación sea disipada en calor. El proceso de expulsión de material se incrementa por el aumento en la temperatura. Los defectos, esfuerzos y cambios en el volumen generados por procesos térmicos y

no-térmicos pueden influir en el proceso de ablación por medio de retroalimentación explicada en el esquema (Fig. A.1).

En un modelo simplificado, los procesos más importantes en ablación con láseres pulsados están relacionados con la excitación óptica y los mecanismos de disipación de energía [Bäuerle, 2000]. La Fig. A.2 muestra un esquema donde, en materiales aislantes o semiconductores S_0, S_1, S_2, \dots , representan las bandas de energía. Por ejemplo, S_0 corresponden a la banda más alta de valencia y S_1 a la menor banda de conducción, D_1, D_2, \dots , son estados electrónicos debidos a defectos en el material (enlaces rotos, fragmentos moleculares, etc.). Entre esos diferentes estados, hay transiciones radiativas (líneas rectas) y transiciones no-radiativas (líneas oscilantes). La luz infrarroja excita electrones en la banda de conducción de metales y semiconductores (dentro de la misma banda); asimismo produce vibraciones en semiconductores y aislantes. En este caso, el calentamiento del material debido a la energía de excitación es en general tan rápido que el láser puede ser considerado como una fuente de calor. En contraste, con luz ultravioleta pueden inducirse transiciones entre bandas $S_0 \rightarrow S_1, S_0 \rightarrow S_2, \dots$, o excitar estados debidos a defectos D_1, D_2, \dots . La excitación de estados D_i (o su degeneración) es de particular importancia cuando la energía del fotón es más pequeña que la brecha energética entre bandas, *i.e.*, $h\nu < E_g$.

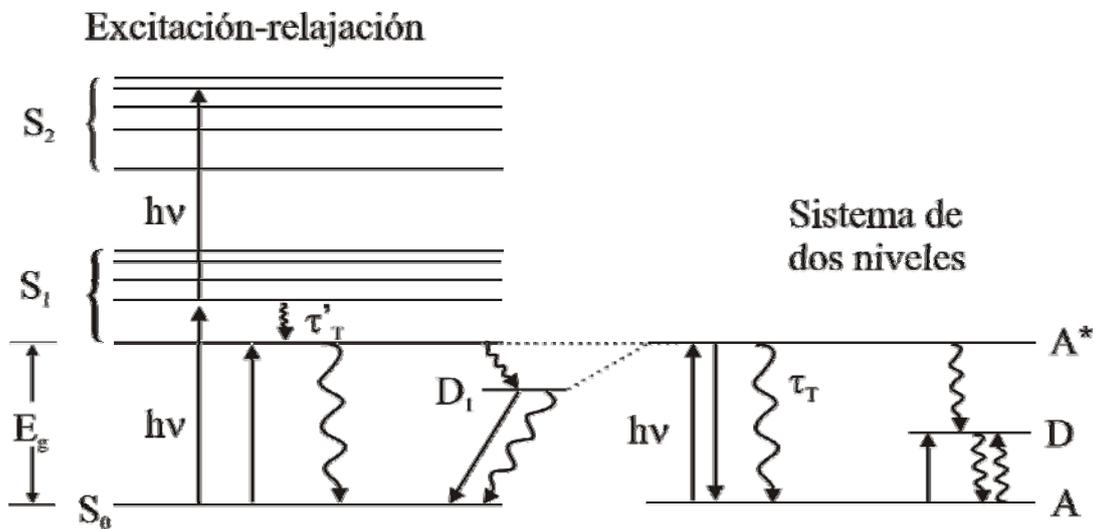


Figura A.2. Esquema de tres niveles en la excitación del material por ablación láser. Estado base: A, estado excitado: A^* , estados debidos a defectos en el material: D. Las flechas rectas son transiciones radiativas, las líneas oscilantes son no radiativas.

Las transiciones no radiativas entre diferentes bandas o estados de defectos deberán caracterizarse por los tiempos de relajación térmicos τ_T , mientras que las transiciones dentro de la misma banda por tiempos menores al tiempo de relajación térmico del material, i.e. por $\tau'_T \ll \tau_T$. La columna derecha de la Fig. A.2 muestra un esquema simplificado de dos niveles, donde A es el estado base y A* es el estado excitado, por ejemplo la banda de valencia y la de conducción, respectivamente. D representa los estados debidos a la presencia de defectos y son estados que pueden ser electrónica o térmicamente excitados durante la radiación láser. La excitación vibracional o electrónica de estos niveles disminuirá la energía de enlace de las especies de modo que éstas serán expulsadas de la superficie. De manera simplificada, la excitación y relajación son descritas por transiciones electrónicas radiativas $A \rightarrow A^*$, transiciones no radiativas $A^* \rightarrow A$ transiciones electrónicas y/o vibracionales como $A, A^* \rightarrow D$.

Dentro de este modelo [Bäuerle, 2000], se asume que el material removido es dominado por la expulsión de las especies en los estados A, A* y D. Las tasa de ablación es determinada por las energías de activación ΔE_i ($i = A, A^*, D$), las cuales pueden considerarse como la mínima energía necesaria para arrancar del material a la especie, y por el aumento local de temperatura, la cual es controlada por la tasa de excitación y el tiempo de relajación térmico τ_T . Si las especies en A, A* y D son expulsadas de la superficie ($z = 0$) de forma independiente, la velocidad de ablación total puede ser descrita en términos de una función f que depende de la densidad normalizada de especies:

$$v = f(N_A^*, N_{A^*}^*, N_D^*) \approx v_A N_A^*(0) + v_{A^*} N_{A^*}^*(0) + v_D N_D^*(0), \quad (\text{A.1})$$

donde, $v_i = v_i^0 \exp[-\varepsilon_i / T(0)]$ son las tasas constantes de liberación activadas térmicamente. Los coeficientes v_i^0 son proporcionales a las frecuencias vibracionales, el término $\varepsilon_i = \Delta E_i / k_B$ (k_B constante de Boltzmann), $T(0)$ es la temperatura en la superficie, $N_i^* = N_i / N$ es la densidad normalizada de especies i , $N = N_A + N_{A^*} + N_D$ es la densidad total de estados electrónicos ópticamente activados, estados debidos a defectos, estados de superficie (*surface states*), etc. N_D depende fuertemente de la temperatura, el número de pulsos láser, esfuerzos, etc. En general $N \ll N_i$, donde N_i es la densidad total de especies en el sólido. Para las energías de activación, se asume que ΔE_{A^*} y ΔE_D son significativamente menores que ΔE_A , también se asume que $N_D(0)$ no depende de la excitación y descomposición del material.

En ablación puramente térmica el segundo término de la Ec. A.1 puede ser despreciado. En el caso de una fuerte absorción del material, la excitación óptica

resulta en material calentado y la ablación toma lugar por la excitación de A y/o D. Un proceso puramente fotoquímico requiere grandes tiempos de relajación τ_T y bajas energías de activación $\epsilon_{A^*} \approx 0$ y/o $\epsilon_D \approx 0$. Entonces, se puede ignorar el primer término de la Ec. A.1, en este caso, la ablación es dominada por la liberación de especies excitadas A^* y/o especies relacionadas a estados generados por defectos.

Los procesos (térmicos y no-térmicos) predominantes durante el fenómeno de ablación dependerán principalmente del material del cual está constituido el blanco, la longitud de onda y la duración del pulso del haz incidente. Por ejemplo, en el caso de pulsos de nanosegundos (10^{-9} s) se presentan ambos procesos: *ablación térmica* y *ablación fotoquímica*. Dada la duración del pulso, los procesos térmicos ejercen una influencia importante en el material. Por otro lado, aún cuando estos pulsos son cortos, hay suficiente tiempo para que la radiación incidente interactúe con el plasma, causando absorción parcial del pulso [Bäuerle, 2000]. En el caso de pulsos ultracortos, los efectos de disipación térmica son reducidos en gran medida en el caso de picosegundos (10^{-12} s) y completamente despreciados en el caso de femtosegundos (10^{-15} s). En ambos casos entran en juego otros procesos que pueden ser: absorción óptica no lineal, efectos fuera de equilibrio de excitaciones vibracionales, decaimiento en avalancha, ionización multifotón y fenómenos de calentamiento supercrítico. Estos efectos de carácter no lineal promueven excitación energética altamente localizada [Bäuerle, 2000].

Sin importar cuál es el mecanismo dominante que obedece la interacción láser-blanco, la velocidad de ablación muestra un comportamiento específico que se muestra esquemáticamente en la Fig. A.3 [Bäuerle, 2000].

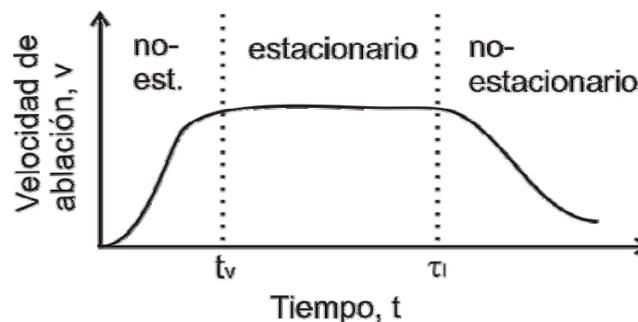


Figura A.3. Dependencia temporal de la velocidad de ablación.

Con el inicio de la interacción láser-blanco la velocidad de ablación aumenta hasta alcanzar un valor constante en un tiempo t_v . Las condiciones estacionarias ocurren durante un intervalo de tiempo $\tau_1 - t_v$. Para $t > \tau_1$ el pulso láser ha terminado o bien el material expulsado por el blanco reduce la intensidad de radiación incidente. A pesar de esto, la energía (térmica) almacenada cerca de la superficie durante el pulso del láser es tan alta que el proceso de ablación continúa en $t > \tau_1$. La temperatura en la superficie del blanco (T_b) durante el proceso de ablación experimenta varios cambios. Al comienzo del pulso del láser T_b se incrementa hasta alcanzar dentro de un tiempo t_v un valor casi constante estacionario T_{st} . Después del pulso láser, i.e., con $t > \tau_1$, T_b decrece rápidamente. Cada una de estas etapas contribuye a la remoción de material.

El espesor de la capa removida en cada pulso puede ser tentativamente dividido en diferentes términos:

$$\Delta h = \int_0^{\infty} v(t) dt \approx \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3, \quad (\text{A.2})$$

donde Δh_1 corresponde a $t < t_v$, Δh_2 es el espesor expulsado ablacionado dentro del régimen estacionario (cuando la temperatura es constante) y Δh_3 es el espesor expulsado después de la reducción en la temperatura (cuando termina el pulso láser).

Inicialmente, el material (átomos, moléculas, iones, electrones y agregados) que emerge de la superficie del blanco, posee una energía cinética distinta de cero [Bäuerle, 2000]. Las especies expulsadas experimentan múltiples colisiones que uniformizan localmente la temperatura (*thermalization*). Este fenómeno ocurre en una delgada capa del orden de algunas longitudes de camino libre medio de las especies - típicamente algunas micras desde la superficie- y se denomina capa de Knudsen (*Knudsen layer*). Los gradientes de temperatura y presión en la dirección normal al blanco son considerablemente mayores a aquellos en dirección lateral, generando una pluma que se expande con dirección normal a la superficie. De este modo, las especies expulsadas de la superficie generan un gradiente de presión hacia el substrato (*recoil pressure*). A la expansión del plasma antecede una perturbación que se propaga supersónicamente en el medio denominada onda de choque [Bäuerle, 2000]. Ésta comienza en el punto donde es concentrado el haz láser incidente. El proceso es lo suficientemente rápido para que el gas que la onda de choque deja atrás en su paso, posea una presión más alta que la del medio inicial. La velocidad de la onda de choque depende de la presión del gas en el que se lleva a cabo el proceso, la energía

entregada al blanco y otros parámetros involucrados. Detrás de la onda de choque viene la pluma en expansión que absorberá y esparcirá la radiación láser incidente.

Por otro lado, no es fácil definir una frontera absoluta entre la etapa de interacción láser-blanco y la etapa de interacción material expulsado-láser incidente. Dada la naturaleza del proceso de ablación, la eyección de especies comienza cuando aún el pulso incidente no ha terminado. Así, el material expulsado es afectado por la radiación láser y a su vez, la radiación es absorbida por el plasma, afectando la intensidad de luz que llega al blanco. Para zanjar esta dificultad, la literatura comúnmente se refiere a la etapa de interacción entre las especies expulsadas y el pulso incidente cuando la densidad del plasma es $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [Singh y Narayan, 1990] de modo tal que la luz incidente se absorbe en la pluma parcialmente ionizada de manera que muy poca radiación llega al blanco.

El coeficiente de absorción del plasma dependerá del grado de ionización $\xi = n_e/n_a$ donde n_e es la densidad de electrones y n_a es la densidad de átomos o moléculas. Para pequeños grados de ionización, típicamente $\xi \leq 10^{-2}$, el coeficiente de absorción puede ser derivado de la teoría de Drude [Bäuerle, 2000], determinando principalmente el término de amortiguamiento por las colisiones entre electrones y moléculas/átomos neutros. Para altas ionizaciones en el rango de $10^{-2} < \xi < 0.3$ se puede aplicar la ecuación de Kramers-Unsöld [Bäuerle, 2000], en particular cuando la radiación incidente es UV. Para $\xi=1$, el mecanismo predominante de ionización es el *bremsstrahlung* inverso. Este proceso consiste en ionización y aumento de energía cinética de los mismos debido a que se absorben algunos fotones de la radiación incidente. Cuando la radiación utilizada es IR, la ionización puede describirse por la teoría de Drude. En este régimen el coeficiente de absorción está descrito por α_D :

$$\alpha_D \approx \frac{\omega_p \omega_c}{c \omega^2} \propto \frac{n_e n_v}{\omega^2} \propto \lambda^2, \quad (\text{A.3})$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma, ω_c es la frecuencia de colisiones, c es la velocidad de la luz, n_v es la densidad de especies en el vapor (plasma), n_e es la densidad de electrones, ω y λ corresponden a la frecuencia angular y longitud de onda de la luz incidente, respectivamente. La frecuencia de plasma está relacionada con la densidad de electrones:

$$\omega_p = \frac{4\pi n_e e^2}{m_e}, \quad (\text{A.4})$$

donde m_e y e son la masa y la carga del electrón, respectivamente. La frecuencia de colisiones $\omega_c \approx \sigma_{ev} v_e n_e$, donde σ_{ev} es la sección eficaz de colisión y v_e es la velocidad de los electrones. En el caso de pequeños grados de ionización, las colisiones en el plasma se dan principalmente entre electrones y átomos o moléculas neutros, por esto la frecuencia de colisión es proporcional a la densidad de especies en el vapor n_p . Cuando la densidad de electrones $n_e > 10^{-3} n_p$, el aumento de la temperatura del plasma es dominado por colisiones entre iones y electrones.

Cuando los parámetros del láser (fluencia y longitud de onda) generan un gran número de átomos o moléculas excitadas N_a^* , la fotoionización de átomos o moléculas excitadas se convierte en un parámetro importante. En este régimen, el coeficiente de absorción α_{KU} puede ser descrito por la ecuación de Kramers-Unsöld [Bäuerle, 2000]:

$$\alpha_{KU} \approx 2.43 \times 10^2 \lambda^3 p \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_p}\right) - 1 \right] \times \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_p}\right), \quad (\text{A.5})$$

donde T_p es la temperatura del plasma y p la presión en la pluma, λ es la longitud de onda del láser. Este coeficiente incluye las interacciones de *bremsstrahlung* inverso (*Inverse bremsstrahlung*) [Hsu et al., 1986].

Cuando $\xi \approx 1$ y la frecuencia angular de la radiación láser $\omega > \omega_p$, el mecanismo dominante de absorción es el *bremsstrahlung* inverso que involucra la absorción de un fotón por un electrón libre. Este coeficiente de absorción α_{IB} puede ser descrito por:

$$\alpha_{IB} \approx 1.37 \times 10^{-35} \lambda^3 \frac{Z^2 n_i n_e}{T_p^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_p}\right) \right], \quad (\text{A.6})$$

aquí, λ está en μm , Z es la carga promedio de los iones, n_i es la densidad de iones y \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π . En esta aproximación se asume que existe equilibrio termodinámico local (ETL), en otras palabras, se considera que las temperaturas entre iones y electrones son iguales. Esto es posible si los procesos colisionales son más importantes que los radiativos, es decir que un estado excitado podría tener mayor probabilidad de ser desexcitado por medio de una colisión, que a través de un proceso radiativo. Si la concentración de electrones es alta, la frecuencia de colisiones es elevada. Esto puede ocurrir en regiones pequeñas pero no es válido para todo el volumen del plasma. Así las cosas, en condiciones de ETL se puede

considerar que $T_p = T_i = T_e$. Además, en ETL, el producto $n_i n_e$ puede ser obtenido de la ecuación de Saha [Bäuerle, 2000]:

$$\frac{n_e n_{m+1}}{n_m} = 2 \frac{g_{m+1}}{g_m} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_p}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{m+1}}{k_B T_p}\right), \quad (\text{A.7})$$

donde n_m es la densidad de iones m veces ionizados, g_m es el peso estadístico para estos iones en su estado base y I_{m+1} es el potencial de ionización de un ión m veces ionizado en su estado base.

En particular, para $\xi \approx 1$, $n_i n_e \approx n_i^2$. Es importante notar que el coeficiente de absorción debido al *bremstrahlung* inverso puede ser aplicado a situaciones fuera de equilibrio [Hsu et al., 1986]. La Ec. A.6 muestra que el coeficiente de absorción del plasma es proporcional a n_i . Entonces, el plasma absorbe la radiación láser incidente solamente a distancias cercanas a la superficie del blanco donde la densidad de partículas cargadas es muy alta. En esta ecuación se ha asumido que la frecuencia del plasma es menor que la frecuencia de la luz láser, de otro modo la radiación podría ser reflejada por el plasma [Singh y Narayan, 1990]. Para longitudes de onda típicas en los láseres de excímero (por ejemplo $\lambda = 308$ nm), la frecuencia del láser es 9.7×10^{14} s⁻¹. Para la misma frecuencia de plasma, la densidad crítica de electrones corresponde a $\sim 1 \times 10^{22}$ cm⁻³. Este valor elevado de la densidad de electrones significa que la reflexión del plasma puede considerarse insignificante en plasmas producidos con láseres de excímero [Singh y Narayan, 1990].

Apéndice B

Expansión de la pluma

El entendimiento de la expansión del plasma en PLD es de suma importancia. Debido a que el plasma es el que “hace el trabajo” de depositar el material, las características de la película dependerán fuertemente de esta parte del proceso. Al respecto, se han desarrollado diversos modelos para describir la expansión [Bulgakov et al., 1995; Leboeuf et al., 1996; Jeong, et al., 1998]. La mayoría de ellos utilizan una aproximación dinámica y describen el comportamiento tanto espacial como temporal de algunos parámetros macroscópicos del plasma, tales como: densidad, temperatura y velocidad de expansión. La alta concentración de partículas en este tipo de plasmas permite utilizar la dinámica de gases para su descripción. Además, la expansión de la pluma se ha descrito por medio de modelos hidrodinámicos y mediante simulaciones Monte Carlo [Itina et al., 2003]. En este apéndice se presentará brevemente el modelo isoentrópico desarrollado por Anisimov [Anisimov et al., 1996] y el modelo isotérmico de Singh y Narayan [1990], ambos para condiciones de vacío. En adición, se describirán y compararán concisamente diversos modelos de expansión del plasma con atmósferas de fondo.

B.1 Expansión en vacío

Los modelos más citados en la literatura de la expansión del plasma en vacío fueron propuestos por Anisimov et al. [1996] y Sing y Narayan [1999]. Ambos consideran la expansión adiabática de un pequeño volumen de gas caliente en vacío. Las dimensiones de este gas corresponden al volumen del material expulsado por el haz láser cuando éste ha concluido (pulsos de nanosegundos). Si se considera que la expansión del plasma inicia cuando el pulso láser termina, en este punto se ha generado un plasma denso (10^{19} - 10^{20} cm^{-3}) con dimensiones iniciales X_0 , Y_0 y Z_0 . Donde X_0 y Y_0 corresponden a las dimensiones del haz láser enfocado (*spot*) y Z_0 es la dirección de propagación de la pluma del orden de decenas de micras. La expansión puede considerarse adiabática ya que en adelante durante el proceso no hay nuevas contribuciones de masa y energía. El modelo de Anisimov considera que la expansión del plasma es isoentrópica, lo cual esencialmente significa que no hay conducción de calor entre diferentes regiones de la pluma. Por otro lado, el modelo

propuesto por Singh y Narayan asume que la pluma es isotérmica inicialmente y durante todo el proceso de expansión.

En el modelo isoentrópico de Anisimov et al. [1996], la expansión del plasma en vacío se representa como un proceso adiabático reversible en donde la entropía es constante (no hay transferencia de energía calorífica con los alrededores). El plasma es considerado una nube de vapor de una componente y se describe utilizando una solución particular de las ecuaciones de dinámica de gases, las cuales son aplicadas para describir fluidos en expansión. Se asume que el tiempo de formación de la nube de vapor es mucho menor que el tiempo en que ocurre la expansión y que el área del haz láser enfocado posee una forma elíptica con semiejes X_0 y Y_0 . La expansión es modelada en los 3 ejes cartesianos como una elipse cuyos semiejes son inicialmente X_0 , Y_0 y $Z_0 \approx c_s \tau_p$, donde τ_p es la duración del pulso láser y c_s es la velocidad del sonido en el material vaporizado que está dada por:

$$c_s = [\gamma(\gamma - 1)\varepsilon]^{1/2}, \quad (\text{B.1})$$

donde $\varepsilon = E_p / M_p$, E_p es la energía de la pluma y M_p su masa. En la ecuación, $\gamma = C_p / C_v$ es la razón de calores específicos en el plasma, para un gas monoatómico a temperatura ambiente $\gamma = 5/3$, mientras que para especies ionizadas no monoatómicas su valor es menor. En particular, para plasmas inducidos con láser, se ha reportado que el valor de γ se encuentra en el rango de 1.1-1.4 [Anisimov et al., 1996].

Este modelo depende únicamente de parámetros geométricos, X_0 , Y_0 y Z_0 que corresponde a la dimensión inicial del plasma. El parámetro Z_0 está relacionado con las propiedades físicas del plasma a través de γ . Para una expansión repentina de un gas en vacío, la velocidad del frente en expansión v_f es lineal y está relacionada con la velocidad del sonido como se muestra en la siguiente expresión [Hansen et al., 1999]:

$$v_f = 2(\gamma - 1)^{-1} c_s. \quad (\text{B.2})$$

En el marco del modelo isoentrópico, también es posible determinar la distribución del flujo de los iones en el plasma a partir de la solución de las ecuaciones de dinámica de gases. La deducción de dichas ecuaciones puede encontrarse en el artículo de Anisimov et al. [1996] y la descripción detallada de la solución de las mismas en el de Hansen et al. [1999].

Por otro lado, como ya se ha mencionado, entre los modelos de ablación láser en vacío más citados en la literatura se encuentra el propuesto por Singh y Narayan [1999]. Donde el proceso de PLA se divide en las siguientes etapas: *i*) interacción del haz láser con el material, resultando en evaporación de capas superficiales, *ii*) interacción del material eyectado con el haz láser incidente, resultando en la formación y expansión inicial isotérmica del plasma, *iii*) expansión adiabática de la pluma.

De acuerdo con este modelo, una vez terminado el pulso láser (de duración de nanosegundos) se ha generado un plasma con densidad de partículas del orden de 10^{19} - 10^{20} cm⁻³. En estas condiciones, no habrá más partículas evaporadas que puedan ser agregadas al plasma. De este modo, ocurrirá una expansión adiabática donde la temperatura puede ser relacionada con las dimensiones de la pluma de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$T[X(t)Y(t)Z(t)]^{\gamma-1} = const, \quad (B.3)$$

donde γ es la razón de capacidades caloríficas del plasma a presión y volumen constantes. $X(t)$, $Y(t)$ y $Z(t)$ son las dimensiones de la pluma en expansión en las tres direcciones ortogonales y corresponden a la distancia en la cual la densidad del plasma decrece un 60.65% respecto a su valor máximo. La energía térmica es convertida en energía cinética de modo que el plasma adquiere una velocidad de expansión alta. La expresión para la velocidad aportada por los autores [Singh y Narayan, 1999], es:

$$\vec{v}(x, y, z, t) = \frac{x}{X} \frac{dX}{dt} \hat{i} + \frac{y}{Y} \frac{dY}{dt} \hat{j} + \frac{z}{Z} \frac{dZ}{dt} \hat{k}, \quad (B.4)$$

donde dX/dt , dY/dt y dZ/dt corresponden a la velocidad de expansión del frente de la pluma en X , Y , Z , respectivamente. Dado que las dimensiones iniciales transversales del plasma (X_0 y Y_0) son más grandes que la dimensión perpendicular (Z_0), éste será acelerado en mayor medida sobre el eje z , por lo que la expansión de la pluma es fuertemente direccional.

Diversos grupos de investigación han comparado sus resultados experimentales con los modelos aquí presentados [Anisimov et al., 1996; Sing et al., 1999], probando ser herramientas útiles para el entendimiento y la interpretación del proceso de ablación láser.

B.2 Expansión en atmósferas de fondo

La expansión de plasmas de ablación a través de atmósferas de fondo es un tema que ha recibido gran atención. Esto se debe a su importancia en el depósito de películas delgadas [Geohegan, 1994], formación y crecimiento de nanopartículas [Geohegan et al., 1998], producción de agregados (*clusters*) [Kroto et al., 1985], etc. En adición, este tipo de estudios son muy importantes para modelar diversos procesos concernientes a la física espacial, física de plasmas e hidrodinámica. En particular, se han desarrollado diversos modelos dentro del campo de ablación láser cuando la expansión del plasma se lleva a cabo a través de un gas. Wood et al. [1998] explicaron el proceso a partir de una teoría simple en donde la distribución de las especies dentro de la pluma depende de su energía cinética después de ser esparcidas por colisiones elásticas con el gas de fondo. Sushmita *et. al.* [2001] reportaron resultados similares al utilizar simulaciones Monte Carlo basadas en un modelo colisional. En el desarrollo de un modelo para describir la expansión, Bulgakov et al. [1995], relacionaron la división de la pluma con oscilaciones que ocurren en el plasma como ondas de choque secundarias que viajan a través del mismo.

Un modelo comúnmente aplicado a la expansión de plasmas de ablación en presencia de atmósferas de fondo es el modelo de la onda de choque. Como fue mencionado en el capítulo 1, tal fenómeno es definido como una perturbación supersónica que se propaga a través de un medio, que a su paso genera cambios abruptos en el medio en que se expande. La formación de las ondas de choque se ha estudiado extensivamente. Normalmente, su propagación como función del tiempo se separa en tres secciones [Stauter et al., 1997]. La primera es llamada “región de masa” y el comportamiento de la onda se describe por el modelo de Freiwald-Axford [1975]. En este caso la onda de choque es plana y el modelo es válido dentro de una distancia del orden del diámetro de haz láser incidente. La segunda región, llamada “región de la onda de choque” está descrita por el modelo de Sedov-Taylor [Sedov, 1959; Zel'dovich y Raizer, 1966]. Este dominio es válido únicamente cuando la presión del medio que se encuentra atrás de la onda de choque es mucho más grande que la presión del medio de adelante. Por último, la tercera región es llamada “dominio de transición acústica” y es descrito por el modelo de Landau o el de Jones [Stauter et al., 1997], esta descripción es adecuada para estudiar la onda de choque en regiones lejanas al blanco, esto es cuando la presión detrás de la onda de choque es comparable con la presión de la región de enfrente.

En esta sección, se mostrará la solución otorgada por Sedov y Taylor (S-T) para el problema del comportamiento de una onda de choque generada por una

fuerte explosión. Este modelo ha sido aplicado para describir la expansión de plasmas inducidos por láser [Gupta et al., 1991; Geohegan et al., 1995; Gonzalo et al., 1997; Jeong et al., 1998; Misra et al., 1999; Harilal et al., 2002a; Harilal et al., 2003; Sharma et al., 2005]. La justificación para tal aplicación se entiende mediante el análisis de las suposiciones básicas consideradas por Sedov [Sedov, 1959] en su teoría de ondas de choque generadas por una fuerte explosión. Tales condiciones ya han sido mencionadas en el capítulo 1, éstas se enuncian aquí para comodidad del lector: (i) una gran energía E_0 se libera instantáneamente desde un volumen muy pequeño (despreciable), (ii) la masa m_s liberada por la fuente de energía es insignificante comparada con la masa del gas de fondo en que viaja la onda de choque y (iii) la presión detrás de la onda de choque es mucho mayor que la del gas sin perturbar. En el modelo de S-T, primero se considera un gas perfecto con calor específico constante y densidad ρ_0 , donde una energía E_0 se libera en un volumen pequeño en comparación a las dimensiones del gas. Esta energía es entregada durante un intervalo corto de tiempo. La onda de choque que se propaga a través del gas comienza en el punto donde la energía fue depositada. El inicio del proceso debe considerarse desde el estado en el cual la onda ha avanzado en el gas una distancia extremadamente grande en comparación con las dimensiones de la región en la cual la energía fue originalmente entregada –en el caso de ablación, el tamaño del foco es de unos cuantos μm -. Asimismo el estado inicial se considera cuando la masa del gas que ha sido puesta en movimiento por la explosión, es más grande que la masa de los productos de la explosión –en el caso de ablación, de las especies emergentes-. Con estas consideraciones, la energía entregada puede asumirse instantánea con un alto grado de precisión. También puede asegurarse que bajo estos supuestos, el proceso es suficientemente rápido para que el frente de onda sea muy intenso de tal modo que la presión inicial del gas es pequeña en comparación con la presión del medio que la onda deja a su paso.

Como primera aproximación el material ablacionado será ignorado y se considerará solamente la propagación de la onda de choque. Entonces, ésta puede ser descrita por el modelo de la explosión fuerte. En este caso, el movimiento del gas está determinado por dos parámetros, la energía de la explosión E_0 y la densidad inicial ρ_0 . El movimiento será una función de una combinación particular de la coordenada r -distancia desde el centro de la explosión- y el tiempo t . La única combinación de los parámetros E_0 y ρ_0 , que contienen solo longitud y tiempo es la razón entre ellos, es decir, $[E_0/\rho_0] = [\text{cm}^5 \text{s}^{-2}]$.

Entonces, el movimiento de un frente de la onda esférico $r(t)$ a través de un gas de fondo, es gobernado por la siguiente ecuación [Zel'dovich y Raizer, 1966]:

$$r(t) = \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5}, \quad (\text{B.5})$$

donde t es tiempo a partir del inicio del plasma y ξ_0 es una constante que depende de las capacidades caloríficas del medio:

$$\xi_0 = 1.08 \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{2/5}. \quad (\text{B.6})$$

La velocidad de propagación de la onda de choque se obtiene al derivar la Ec. (B.5) con respecto al tiempo:

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{2}{5} \frac{r}{t} = \xi_0 \frac{2}{5} \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{-3/5} = \frac{2}{5} \xi_0^{5/2} \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{1/2} r^{-3/2}. \quad (\text{B.7})$$

Ahora bien, a partir de la Ec. (B.5), puede obtenerse el tiempo de tránsito de la onda de choque [Sedov, 1959], el cual es el tiempo que tarda la onda de choque en viajar una distancia r desde el punto donde fue entregada la energía —en el caso de ablación, la distancia desde la superficie del blanco—. El tiempo de tránsito $t(r)$ es representado por la siguiente expresión:

$$t(r) = r^{(n+2)/2} \left(\frac{\alpha E_0}{\rho_0} \right)^{-1/2}, \quad (\text{B.8})$$

donde α es una constante -1.175 para explosión esférica-, y el valor de n es 3, 2 y 1 para ondas en propagación esféricas, cilíndricas y planas, respectivamente. La Ec. (B.8) se puede reescribir en términos de la energía depositada en la explosión como:

$$E_0 = \frac{\rho_0}{\alpha} \frac{r_s^{(n+2)}}{[t(r_s)]^2}. \quad (\text{B.9})$$

Durante el proceso de ablación láser, la energía entregada al blanco genera diferentes procesos (calentamiento del blanco, eyección de partículas, etc.) y solamente una pequeña parte de dicha energía genera la onda de choque. De modo

que la energía E_0 de las ecuaciones anteriores, es la energía correspondiente a la onda de choque y no a la energía total entregada por el láser incidente. Por esto, la Ec. (B.9) es la expresión utilizada para estimar la energía de la onda choque. Específicamente, tanto la distancia r recorrida por la onda de choque y el tiempo $t(r)$, son parámetros medidos experimentalmente. Así, la energía de la onda de choque se puede determinar directamente sustituyendo los valores en la Ec. (B.8).

El desarrollo anterior ignora el material expulsado del blanco y considera solamente la propagación de la onda de choque. Sin embargo, una descripción apropiada requiere de la consideración simultánea de la onda de choque y el material expulsado que forma el plasma. En principio, la propagación de la pluma es similar a una expansión en vacío. En este caso la densidad de masa de la pluma es comparable con la densidad de masa de lo que viene detrás de la onda de choque. Sin embargo, durante la expansión de la pluma, el gas del medio inicial es comprimido y acelerado. Estos cambios reducen la aceleración de las especies debido a la conservación de la energía. La desaceleración comienza cerca del frente de contacto, donde las especies colisionan con las moléculas del gas sin perturbar; entonces algunas especies son “reflejadas”. Como consecuencia de estos procesos, la pluma se comprime cerca de su frontera lo que genera una especie de onda interna que se propaga hacia adentro. Así, la onda de choque es en realidad una composición de dos ondas: una externa, que se propaga hacia fuera donde la región que tiene al frente posee una densidad mucho menor que en el frente; y otra interna que se propaga hacia el interior de la pluma. Por esto, el plasma con mayor ionización viene a cierta distancia detrás de la onda de choque. Por lo tanto, es una buena aproximación considerar la expansión de la onda de choque sin tomar en cuenta las especies ablacionadas [Bäuerle, 2000].

Apéndice C

Modelos de crecimiento de películas delgadas

En esta sección se describen de manera resumida los modelos principales de crecimiento de películas delgadas:

i. Modelo de Volver-Weber:

La formación (nucleación) de películas delgadas por agregados de átomos involucra varios procesos. La tasa de átomos que alcanzan la superficie del 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 experimentar un proceso de difusión, pueden encontrar otros átomos móviles o pueden ser reevaporados. El balance entre el crecimiento y los procesos de disolución para un agregado dado será gobernado por la energía libre total del agregado, relativa a la energía total de los átomos individuales. Para un agregado de átomos suficientemente grande, éste puede ser tratado como un sólido continuo. En este caso, la energía libre del agregado ΔG se puede describir como:

$$\Delta G = a_1 r^2 \Gamma_{c-v} + a_2 r^2 \Gamma_{s-c} + a_2 r^2 \Gamma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G_V, \quad (C.1)$$

donde r es el radio del agregado, Γ 's son las energías de interfaces. Los subíndices c , s y v se refieren al agregado (*cluster*), sustrato y vapor, respectivamente. ΔG_V es el cambio en la energía libre debido a la diferencia en el volumen en la condensación del agregado, y los coeficientes a_i son constantes que dependen de la forma del núcleo. Si para un agregado de tamaño dado, el cambio de la energía libre respecto a los átomos individuales es positivo, el agregado no será estable y se contraerá. Si el cambio en la energía es negativo, el agregado será estable y crecerá. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que hay un intercambio de átomos entre el agregado y la superficie del sustrato. Dado este fenómeno, la siguiente condición es necesaria y suficiente para que se favorezca el crecimiento en tres dimensiones [Horwitz et al., 1994]:

$$a_1 \Gamma_{c-v} + a_2 \Gamma_{s-c} > a_2 \Gamma_{s-v}. \quad (C.2)$$

Esta desigualdad se cumple cuando hay un crecimiento tridimensional en forma de agregados.

ii. Modelo de Frank-van der Merwe:

Si la desigualdad mostrada en la ecuación (C.2) no se cumple, el crecimiento de la película será en monocapas. En un modelo simplificado de agregados formados por esferas, la condición para el crecimiento de monocapas llenas puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\frac{\Gamma_{s-v}}{\Gamma_{c-v}} - \frac{\Gamma_{c-s}}{\Gamma_{c-v}} \geq 1 \quad (C.3)$$

En el caso de una película depositada sobre una superficie limpia del mismo material, $\Gamma_{c-s} = 0$ y $\Gamma_{c-v} = \Gamma_{s-v}$ de modo que la condición (C.3) se satisface. Para depósitos en sustratos de otro material, el crecimiento de monocapas será promovido por enlaces fuertes entre el sustrato y la película, baja energía de superficie de la película y alta energía de superficie del sustrato.

iii. Modelo de Stranski-Krastinov:

Este modo de formación ha sido observado en una gran diversidad de sistemas. Básicamente, los átomos de la película inicialmente forman monocapas completas, y subsecuentemente crecen agregados en tres dimensiones sobre las mismas; típicamente después de que han crecido de 1 a 5 monocapas. La característica más obvia que puede causar el crecimiento de agregados sobre las monocapas es un incremento de los esfuerzos en la red, esfuerzos inducidos por el aumento en el ancho de la capa superficial.

Apéndice D

Técnicas de depósito de películas delgadas de carbono

Las primeras películas de DLC fueron depositadas por Aisenberg y Chabot [1971] mediante la técnica de haz de iones (*ion beam deposition*); en ese experimento los iones de carbono se generan por espurreo (*sputtering*) de electrodos de carbono inmersos en un plasma de argón. En esta técnica, se aplica un voltaje para extraer los iones y dirigirlos al sustrato. Alternativamente, se utiliza comúnmente una fuente de iones tipo “*Kaufman*”, donde los electrones provenientes de un cátodo termoiónico son usados con un campo magnético axial para generar el plasma. Las especies cargadas positivamente pueden entonces ser extraídas de la fuente mediante la aplicación de un voltaje en el electrodo y así ser dirigidas hacia el sustrato. En ambos casos, la razón de flujo de iones y neutros es baja en el rango de 2-10%. Además las fuentes de iones funcionan mejor a altas energías de iones en el rango de 100-1000 eV [Robertson, 2002].

Una modificación del método de depósito mediante haz de iones es la técnica de haz de iones de masas selectas (*Mass Selected Ion Beam Deposition*, MSIBD). Con esta técnica es posible el depósito de especies una vez ionizadas; esto se logra haciendo pasar el haz de iones a través de un analizador magnético de masas. El analizador está diseñado para filtrar especies neutras, agregados, fragmentos de grafito y otras especies no deseadas como impurezas en el haz. De este modo se permite que solamente las especies C^+ alcancen el sustrato. Películas de DLC producidas por MSIBD se han caracterizado utilizando la técnica de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS), mostrando una alta fracción de enlaces sp^3 [Kulik et al., 1994; Wei et al., 2000]. Entre las grandes ventajas de MSIB están: la posibilidad de controlar el tipo de especies y la energía de éstas y el filtrado de especies neutras. Entre las desventajas se encuentra la bajísima tasa de depósito del orden de 0.001 \AA s^{-1} y el alto costo y tamaño del aparato.

Otro de los procedimientos de depósito para producir DLC es la técnica de espurreo (*sputtering*), ésta es probablemente la más común en procesos industriales [Robertson, 2002]. Diversas variantes de *sputtering* han sido utilizadas para producir

DLC ya sea libre de hidrógeno o hidrogenado, dependiendo de la atmósfera y el material utilizado. El proceso de *sputtering* consiste en la erosión de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. En la técnica de *sputtering* de haz de iones usualmente se utiliza un haz de iones de argón Ar^+ con energías típicas de 1 keV para el espurreo de un blanco de grafito. Así, las especies de carbono expulsadas se condensan en la superficie del sustrato. Dado el bajo rendimiento de carbono espurreado es preferible utilizar la técnica de *magnetron sputtering* para elevar la tasa de depósito. En esta configuración se colocan imanes detrás del blanco para generar un trayecto de forma espiral en los electrones y así, aumentar su recorrido y acrecentar el grado de ionización del plasma. Esta técnica es principalmente usada para producir recubrimientos de DLC a escalas industriales porque esta ofrece un proceso controlado y versátil y puede utilizarse para recubrir áreas grandes. La principal desventaja radica en el hecho de que las películas con mayor dureza se forman bajo condiciones de poca potencia y baja presión de fondo, condiciones en que la tasa de depósito se ve considerablemente reducida [Wei et al., 2000].

Una de las técnicas para producir DLC en varios laboratorios experimentales es la de arco catódico (*cathodic arc*). Este método ha mostrado ser adecuado para depositar películas de carbono de alta resistencia sobre áreas grandes [Wei et al., 2000]. El arco es iniciado en alto vacío por una descarga generada entre un pequeño cátodo de carbono y un electrodo en forma de punta que hace contacto intermitentemente. Como consecuencia, un plasma energético de alta densidad de iones (hasta 10^{13} cm^{-3}) es formado. La descarga es de bajo voltaje y alta corriente (10^6 - 10^8 A cm^{-2}), provocando una violenta emisión del material sólido del cátodo. En este proceso se expulsan diferentes tipos de especies, pero también se observa la expulsión de partículas grandes. Para solucionar este problema se implementó la técnica conocida como arco catódico filtrado en vacío (*Filtered cathodic vacuum arc*, FCVA). Ésta consiste en el uso de un conducto magnético toroidal que funciona como filtro de especies neutras y partículas macroscópicas. Cuando se trata de un cátodo de carbono, el material emitido está constituido principalmente iones de C^+ con energías cinéticas de una energía promedio de 10-30 eV, dependiendo de la corriente aplicada [Chhowalla et al., 1997; Wei et al., 2000]. Las principales ventajas de FCVA son: la posibilidad de producir plasmas altamente ionizados con especies energéticas, que los iones poseen una distribución de energías estrecha, que la tasa de depósito es alta (hasta 1 nm s^{-1}) y que en general la técnica es de bajo costo comparada con otros métodos de depósito. Entre las desventajas de FCVA es que no siempre el proceso de filtrado es suficiente para evitar la llegada de partículas al sustrato. Además, el spot en el cátodo es inestable lo que provoca poca reproducibilidad en el sistema.

La técnica de depósito químico de vapor asistido por plasma (*plasma enhanced chemical vapour deposition*, PECVD) es probablemente el método más utilizado en los laboratorios experimentales para producir películas de DLC hidrogenado [Wei et al., 2000; Robertson, 2002]. Éste consiste en el depósito por plasma de una fuente de carbono hidrogenado sobre un sustrato cargado negativamente. Debido a que la presente Tesis está centrada en DLC libre de hidrógeno, los detalles de esta técnica no serán discutidos.

Apéndice E

Efecto salpicadura

Una descripción adecuada del depósito de películas delgadas por ablación láser debe mencionar las dos principales desventajas de PLD: el efecto salpicadura (*splashing*) que consiste en la eyección de partículas de tamaño micrométrico desde el blanco que se incorporan a la película delgada; y la falta de uniformidad en áreas grandes debido a la estrechez de la distribución angular de la pluma [Cheung, 1994]. Para hacer posible el depósito en superficies grandes se han propuesto distintas soluciones de tipo ingenieril, en donde el láser o el sustrato son desplazados mecánicamente. El *splashing*, sin embargo, es un problema intrínseco de la técnica que es mucho más difícil de resolver. Este efecto es particularmente problemático en dispositivos electrónicos de películas de semiconductores y en películas para aplicaciones ópticas, donde la presencia de partículas puede inducir la formación de defectos y centros de dispersión.

El fenómeno *splashing* fue observado desde el primer experimento de PLD y ha sido repetidamente discutido desde entonces [Cheung, 1994]. Este fenómeno ocurre en muchos materiales excepto en aquellos con alta presión de vapor a temperaturas mucho más bajas que la de fusión, blancos densos y cristales simples (algunos óxidos) y blancos con alta conductividad térmica. Existen tres mecanismos que permiten el depósito de partículas sobre los sustratos. Para un material dado, el *splashing* puede ser causado por cualquiera o por combinaciones de esos mecanismos [Cheung, 1994].

i. Superficie interna hirviendo (*subsurface boiling*):

Este fenómeno, también conocido como “*splashing verdadero*”, ocurre si el tiempo requerido para transferir la energía del láser en calor es menor al tiempo necesario para evaporar una capa superficial durante un pulso. Bajo esta condición, la capa interna (*subsurface layer*) es calentada antes de que la superficie misma haya alcanzado la fase vapor. Este proceso expulsa partículas sólidas micrométricas hacia el sustrato. Esto puede suceder en cualquier material, especialmente en aquellos con bajos puntos de fusión y ebullición. Para este fenómeno de superficie hirviendo, el efecto salpicadura decrece con la densidad del láser a expensas de la disminución de la tasa de depósito. Se ha estimado [Schwarz et al.,

1969], que la máxima densidad de potencia láser D_{\max} que una superficie sólida puede absorber sin causar este tipo de *splashing* es:

$$D_{\max} = L\rho H_{ev} / \tau_T, \quad (\text{E.1})$$

donde τ_T es el tiempo de relajación, L es el rango de penetración de la superficie de la intensidad de la luz dentro del sólido de densidad de masa ρ y H_{ev} es el calor de evaporación. El parámetro L está relacionado con la conductividad eléctrica (σ) y la permeabilidad relativa del material (K_m):

$$L = \frac{252}{(\sigma\omega K_m)^{1/2}}, \quad (\text{E.2})$$

donde ω es la frecuencia angular de la radiación incidente. El *splashing* causado por el fenómeno de superficie hirviendo no ocurre comúnmente en materiales dieléctricos, pero puede tener lugar en ablación de blancos metálicos.

- ii. Expulsión de la capa líquida por la presión regresada por la onda de choque (*expulsion of the liquid layer by the shock wave recoil pressure*):

A diferencia del mecanismo anterior en donde la fuerza que causa la expulsión de gotas líquidas se genera desde el material, aquí la fuerza proviene desde arriba de la capa líquida debido a la presión ejercida por la onda de choque generada por la expansión. Como consecuencia se forman partículas sólidas micrométricas indistinguibles del “*splashing verdadero*”. Este fenómeno también puede reducirse con la densidad de la potencia del láser.

- iii. Exfoliación:

El material eyectado por el blanco puede contener partículas sólidas al azar. La tasa de eyección y el tamaño de las partículas dependen de la densidad de potencia así como de la morfología de la superficie del blanco. En algunos materiales (cerámicas) la superficie es erosionada por ablación láser formando microestructuras en forma de aguja de algunos micrones; estas estructuras apuntan hacia la dirección del láser produciendo un efecto de sombra. Mecánicamente éstas son frágiles y se pueden romper por la onda térmica inducida durante la irradiación. Este proceso ha sido denominado “exfoliación” por Kelly et al. [1985]. Las estructuras desprendidas son acarreadas hacia el sustrato por la expansión rápida de la pluma y se condensan sobre la película.

De los tres procesos mencionados anteriormente solamente la expulsión líquida y la exfoliación son fuentes significativas de *splashing*. El fenómeno de superficie interna hirviendo no ocurre en la mayoría de los materiales dieléctricos de interés porque la densidad de potencia del láser utilizada típicamente en PLD es menor al umbral de este proceso. Durante las últimas 3 décadas se han realizado numerosos esfuerzos para mejorar la morfología de las películas delgadas, reduciendo e incluso eliminando completamente el efecto salpicadura. La primera técnica para eliminar este efecto consistió en el uso de filtros mecánicos de velocidad. Este dispositivo se coloca entre el blanco y el sustrato, permitiendo el paso de especies a altas velocidades y remueve las partículas lentas. La eficiencia de los filtros para eliminar las partículas provenientes del blanco depende su frecuencia rotacional; por ejemplo un filtro utilizado para PLD gira hasta 10 000 revoluciones por minuto. Sin embargo, este método es poco práctico ya que su uso requiere de un compromiso dado que al aumentar el número de revoluciones también se reduce considerablemente la tasa de depósito.

Debido a la naturaleza de los procesos que causan el *splashing*, es conveniente que el blanco posea una alta densidad y una superficie suave y lisa. Una posibilidad es calentar el blanco justo sobre el punto de fusión. A esa temperatura la evaporación térmica es aún despreciable y de este modo la superficie del blanco se mantiene suave durante el proceso de ablación, eliminando completamente el salpicado debido a exfoliación. Además, la presión regresada por la onda de choque es amortiguada por la viscosidad del líquido, eliminando el salpicado debido a tal mecanismo. Desafortunadamente solo un puñado de materiales satisfacen estas condiciones termodinámicas.

Otra de las técnicas para reducir el efecto salpicadura es cambiar la posición del blanco, colocándolo fuera del eje normal a la superficie del mismo. Usando esta técnica se han depositado películas libres de partículas; empero existen varias desventajas de este método. Primero, esta configuración solamente es útil cuando el depósito se lleva a cabo en presencia de un gas de fondo que permite la difusión y el esparcimiento de las especies del plasma. Segundo, la tasa de depósito es muy lenta. Finalmente las especies atómicas y moleculares que alcanzan el sustrato han pasado por un proceso de equilibrio térmico debido a las colisiones, condición que no siempre es conveniente.

Existen otros métodos que han resultado más efectivos para la reducción del *splashing*; éstos se fundamentan en manipular la pluma para modificar la geometría entre el plasma y el sustrato. El primer método para reducir el efecto salpicadura fue implementado por Gapanov y colaboradores [Gapanov et al., 1982]. La configuración propuesta consiste en la intersección de dos plumas sincronizadas

generadas por un láser pulsado que incide sobre un blanco. Debido a la corta duración de los pulsos láser, la densidad de especies moleculares y atómicas en la pluma es muy alta y las colisiones aumentan dado que la longitud de camino libre medio es corta. Debido a las colisiones entre especies de masa comparable, éstas son esparcidas en la dirección de la bisectriz de las dos trayectorias iniciales. Por otro lado, la probabilidad de que se generen colisiones entre dos partículas de tamaño micrométrico es despreciable debido a que la densidad de éstas es pequeña. Aunque las colisiones entre partículas micrométricas y especies atómicas/moleculares son frecuentes, estas colisiones no alteran la trayectoria original de las partículas pesadas debido a la diferencia de masa entre éstas. Así, si el sustrato se coloca en la bisectriz de los ejes de las dos plumas solamente las especies ligeras dispersadas serán depositadas. A esta configuración se le conoce como depósito con dos láseres cruzados (*cross-beam pulsed laser deposition*, CBPLD). Ésta es una solución elegante para evitar el arribo de partículas micrométricas al sustrato, sin embargo ésta ha sido aplicada en escasos materiales. La razón es que los procesos físicos durante la intersección entre los plasmas son muy complejos y no están del todo entendidos. Es a partir de este punto que surge uno de los objetivos principales de esta Tesis, que consiste en determinar los fenómenos físicos que se llevan a cabo durante la interacción de dos plasmas de ablación sincronizados.

Otro método propuesto por Gaponov para reducir el efecto salpicadura [Gaponov et al., 1994], fue hacer incidir la pluma sobre una pantalla caliente. Así, las partículas pesadas eran transmitidas a través de la pantalla, mientras que las especies atómicas y moleculares eran reflejadas debido a reevaporación. Esta configuración demostró su efectividad en reducir el depósito de partículas sobre el sustrato, sin embargo, es poco práctica debido a que la presencia de la pantalla caliente puede introducir contaminación y limitar el uso de gases reactivos. Otra de las técnicas implementadas fue propuesta por Murakami *et. al.* [Cheung, 1994], donde las partículas eran removidas por la intersección de la pluma con un flujo pulsado de oxígeno o con un segundo láser pulsado. El inicio del flujo de oxígeno o el del segundo pulso láser era sincronizado con el proceso de ablación para “empujar” las partículas fuera de la trayectoria hacia el sustrato. La eficiencia de esta técnica radica en la sincronía entre el plasma y el flujo, su principal desventaja es la introducción de oxígeno en el reactor de vacío. Por último, otra configuración utilizada para reducir el *splashing* es la introducción de campos eléctricos y magnéticos para redirigir los iones de la pluma.

Apéndice F

Espectroscopía de rompimiento inducida por láser

Una de las aplicaciones más importantes de la configuración de dos haces láser, es la espectroscopía de rompimiento inducida por láser (*Laser-induced breakdown spectrometry*, LIBS). Esta técnica consiste en generar un plasma mediante el enfoque de un láser pulsado sobre un material cualquiera –incluso líquidos y gases–. Si se analiza el espectro de emisión del plasma, es posible determinar los elementos componentes del material. Debido a la naturaleza de la técnica, se busca aumentar la intensidad de emisión de las especies para determinar la presencia de componentes de bajo porcentaje.

Una propuesta para mejorar la sensibilidad de la técnica es la implementación de dos haces láser. La figura F.1 muestra las diferentes configuraciones utilizadas en LIBS [Noll et al., 2004] con dos haces láser. Las flechas señalan la dirección de propagación de los pulsos láser y los números muestran la secuencia temporal. En el caso colineal ambos pulsos poseen el mismo eje de propagación y son dirigidos perpendicularmente a la superficie del blanco.

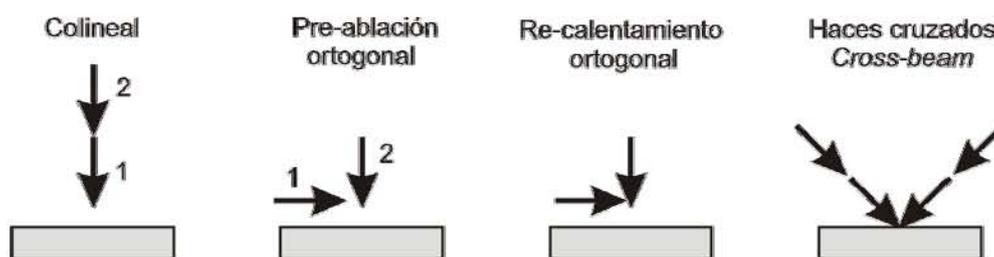


Figura F.1. Configuraciones con dos haces láser para LIBS. Las flechas indican la dirección de propagación de los pulsos láser. Los números 1, 2 muestran la secuencia temporal.

En los casos ortogonales de pre-ablación y re-calentamiento, un láser es dirigido ortogonalmente a la superficie del blanco, mientras que el otro es paralelo a dicha superficie. Lo único que cambia en estas configuraciones es la secuencia temporal de los pulsos. En la configuración de haces cruzados (*cross-beam*), típicamente un solo haz láser es dividido en dos secciones idénticas que irradian el blanco formando ángulos de 45°. Por supuesto, los procesos físicos que ocurren en estas configuraciones son complejos y dependen de una gran diversidad de parámetros experimentales como la longitud de onda y duración temporal de los láseres, el retraso temporal entre éstos, la geometría del experimento, etc. A pesar de esta dificultad, las técnicas de LIBS con dos haces láser han demostrado un incremento en la masa ablacionada y un aumento en el volumen del plasma. Ambas características favorecen la intensificación de la emisión, así como su tiempo de duración [Noll et al., 2004].

Abreviaciones y acrónimos

a-C	Carbono amorfo (<i>amorphous carbon</i>)
BS	Coeficiente de retrodispersión (<i>backscattering coefficient</i>)
BWF	Breit-Wigner-Fano
CBPLA	Ablación con haces cruzados por láseres pulsados (<i>Cross-beam pulsed laser ablation</i>)
CBPLD	Depósito con haces cruzados por láseres pulsados (<i>Cross-beam Pulsed Laser Deposition</i>)
DE	Eficiencia de depósito (<i>Deposition Efficiency</i>)
DLC	Carbono como diamante (<i>Diamond-Like Carbon</i>)
EC	Energía cinética
EELS	Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
ETL	Equilibrio termodinámico local
FCVA	Arco catódico filtrado en vacío (<i>Filtered Cathodic Vacuum Arc</i>)
FWHM	Ancho a la altura media (<i>Full Width at Half Maximum</i>)

LIBS	Espectroscopia de rompimiento inducida con láser (<i>Laser Induced Breakdown Spectrometry</i>)
LIF	Fluorescencia inducida por láser (<i>Laser Induced Fluorescence</i>)
MEMS	Dispositivos micro-electrónicos (<i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i>)
MSIBD	Depósito con haces de iones separados por masa (<i>Mass-Separated Ion Beam Deposition</i>)
PECVD	Depósito de vapor químico asistido por plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i>)
PLA	Ablación con láser pulsado (<i>Pulsed-Laser Ablation</i>)
PLD	Depósito con láseres pulsados (<i>Pulsed-Laser Deposition</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
ta-C	Carbono tetraédrico (<i>Tetrahedral Carbon</i>)
TOA <i>t_{max}</i>	Tiempo de llegada (<i>Time of Arrival</i>)
KU	Kramers-Unsöld
IB	<i>Bremsstrahlung</i> inverso (<i>Inverse Bremsstrahlung</i>)

Bibliografía

- Acquaviva S., M.L. De Giorgi, Appl. Surf. Sci. **186**, 329 (2002)
- Aisenberg S., R. Chabot, J. Appl. Phys. **42**, 2953 (1971)
- Angleraud B, J. Auberton, A. Catheriont, Eur. Phys. J. AP **5**, 303 (1999)
- Angus J.C., C.C Hayman, Science. **241**, 913 (1988)
- Anisimov S.I., B.S. Luk'yanchuck, A. Luches, Appl. Surf. Sci. **96-98**, 24 (1996)
- Ball P., Nature, 391 (1998)
- Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry*. 3a. edición (Springer-Verlag, Alemania, 2000).
- Bekefi G. *Principles of Laser Plasmas*. (John Wiley and Sons, USA, 1976)
- Bittencourt J.A. *Fundamentals of plasma physics*. 3a. edición (Springer, Nueva York, 2004)
- Bobin, J.L., Y.A. Durand, P.P. Langer, J. App. Phys. **39**, 4184 (1968).
- Born M., E. Wolf. *Principles of Optics*. 6a. edición (Pergamon Press, UK, 1980)
- Bulgakov A.V., N.M. Bulgakova, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1710 (1995).
- Bulgakov, A.V., N.M. Bulgakova, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 693 (1998).
- Camps E., L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. Fernández-Guasti. Appl. Surf. Sci. **197-198**, 239 (2002).
- Cheung J.T. En: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Ed. por D.B. Chrisey, G.K. Hubler (Wiley, New York 1994) p. 1.

- Cheung J., A. Sankur. *Solid State and Mater Sci.* **15**, 1 (1988).
- Chhowalla M., J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, J. Appl. Phys. **81**, 139 (1997)
- Collins C.B., F. Davanloo, E.M. Juengerman, W.R. Osborn, D.R. Jander, Appl. Phys. Lett. **54**, 216 (1989)
- Cowin J.P., D.J. Auerbach, C. Becker, Appl. Surf. Sci. **78**, 545 (1978).
- Cuomo J.J, D.L. Pappas, J. Bruley, J.P. Doyle, K.L. Saenger, J. Appl. Phys. **70**, 1706 (1991)
- David C. D. Appl. Phys. Lett. **11**, 394 (1967)
- Diamant R, E. Jimenez, E. Haro-Poniatowski, L. Ponce, M. Fernandez-Guasti, J.C. Alonso, *Diam. Rel. Mat.* **8**, 1277 (1999)
- Dresselhaus M.S., G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, New York, 1996)
- Eryu O., H. Chiba, K. Murakami, K. Masuda. *Rev. Laser Eng.* **19**, 254(1991)
- Fallon P.J., V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen, *Phys. Rev. B.* **48**, 4877 (1993)
- Ferrari A. C. y J. Robertson. *Phys. Rev. B.* **61** (20), 14095 (2000)
- Ferrari A. C. y J. Robertson. *Phys. Rev. B.* **64**, 75414 (2001)
- Ferrari A. C. *Diamond and Related Materials.* **11**, 1053 (2002)
- Freiwald D.A., R.A. Oxford, J. Appl. Phys. **46**, 1171 (1975).
- Gaponov S.V., A.A. Gudkov, B.M. Luskin, V.I. Luchin, N.N. Salashchenko, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **26**, 598 (1981).
- Gaponov S. V., A.A. Gudkov, A.A. Fraerman. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **27** (9), 1130 (1982)

- Geohegan D. B., Appl. Phys. Lett. **60** (22), 2732 (1992).
- Geohegan D.B. En: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Ed. por D.B. Chrisey y G.K. Hubler (Wiley, New York, 1994). p 115.
- Geohegan D.B., A.A. Puretzky, Appl. Phys. Lett., **67** (2), 197 (1995).
- Geohegan D.B., A.A. Puretzky, G. Duscher, S.J. Pennycook, Appl. Phys. Lett. **73**, 438 (1998).
- Germain C., C. Girault, R. Gisbert, J. Aubreton, A. Catherinot, Diamond Rel. Mater. **3**, 598 (1994)
- Gilkes K.W.R., S. Praver, K.W. Nugent, I. Robertson, H.S. Sands, Y. Lifshitz, Z. Shi, J. Appl. Phys. **87**, 7283 (2000)
- Gonzalo J., C.N. Afonso, I. Madariaga, J. Appl. Phys. **81**, 951 (1997)
- Green S.M., A. Piqué, K.S. Harshavardhan, J.S. Bernstein, En: *Pulsed laser deposition of thin films*. Ed. por: D. B. Chrisey y G. K. Hubler. (Wiley, New York, 1994)
- Griem H.R. *Plasma spectroscopy*, (Mc Graw Hill, USA, 1964)
- Griem H.R. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. (Academic Press, USA, (1974)
- Griem H.R. *Principles of Plasma Spectroscopy*. (Cambridge University Press, UK, 1997)
- Gupta A., B.W. Hussey, A. Kussmaul, A. Segmüller, Appl. Phys. Lett. **57**, 2365 (1990)
- Gupta A., B. Braren, K.G. Casey, Appl. Phys. Lett., **59** (11), 1302 (1991)
- Gupta A. En: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Ed. por: D.B. Chrisey, G.K. Hubler (Wiley, New York, 1994) p. 265
- György E., I.N. Mihailescu, M. Kompitsas, A. Giannoudakos, Thin Solid Films, **446**, 178 (2004)
- Hakorvita M., J. Salo, R. Lappalainen, A. Antilla, Phys. Lett. A. **205**, 287 (1995)

- Hansen T.N. J. Schou, J.G. Lunney, Appl. Phys. A, **A69**, 601 (1999)
- Harilal S.S., C.V. Bindhu, C. Riju, V.P.N. Nampoory, C.P.G. Vallabhan, J. Appl. Phys. **82** (5), 2140 (1997)
- Harilal, S.S., C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoory, C.P.G. Vallabhan, Appl. Phys. Lett. **72**, 167 (1998).
- Harilal, S.S. C.V. Bindhu, M S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris. J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 2935 (2002a).
- Harilal S.S., Appl. Surf. Sci. **172**, 103 (2002b)
- Harilal S.S., C.V. Bindhu, M.S. Tillack, J. Appl. Phys. **93** (5), 2380 (2003)
- Heald M.A., C.B. Wharton, *Plasma Diagnostic with Microwaves* (Wiley, New York, 1965)
- Hecht E. *Óptica*, 3ª edición, trad. R. Dal Col (Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000)
- Hofsass H., H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning, Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process. **66** (2), 153 (1998)
- Horwitz J.S., J.A. Sprague, En: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Ed. por D.B. Chrisey, G.K. Hubler (Wiley, New York 1994) p. 229
- Hsu L.S., R. Rujkorakarn, J.R. Sites, C.Y. She. J. Appl. Phys. **59**, 3475 (1986).
- Huddelstone R. H., S.L. Leonard, *Plasma Diagnostic Techniques* (Academic, London, 1965)
- Hussey B.W., A. Gupta. J. Appl. Phys. **72** (1), 287 (1992)
- Hutchinson I. H. *Principles of plasma diagnostics*, (Cambridge University Press, New York USA. 1987)
- Itina T.E., J. Herman, P. Delaporte, M. Sentis, Appl. Surf. Sci. **208-209**, 27 (2003)

- Jackson J.D. *Classical Electrodynamics*, 2a. edición (John Wiley and Sons, USA, 1975)
- Jacob W., W. Moller, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1771 (1993)
- Jeong, S. H., R. Greif, R.E. Russo, *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, 177 (1998).
- Kelly R, J.J. Cuomo, P.A. Leary, J.E. Rothenberg, B.E. Braren, C.F. Aliotta, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B9*, 329 (1985)
- Kelly, R. and R. W. Dreyfus, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, B32, p. 341 (1988)
- Kelly R. J. *Chem. Phys.* **92**, 5047 (1990)
- Kerdja T., S. Abdelli, D. Ghobrini, S. Malek, *J. Appl. Phys.* **80** (9), 5365 (1996)
- Knight D.S., W.B. White, *J. Mate. Res.* **4**, 385 (1989)
- Koponen I., M. Hakovirta, Lappalainen. *J. Appl. Phys.* **78**, 5837 (1995)
- Koren G., R.J. Baseman, A. Gupta, M.I. Lutwyche, y R.B. Laibowitz. *Appl. Phys. Lett.* **56** (21), 2144 (1990)
- Krishnaswamy J., A. Rengan, J. Narayan, K. Vedom, McHorgue. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2455 (1989)
- Kroto H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature (London)* **318**, 162 (1985).
- Kulik J., Y. Lifshitz, G.D. Lempert, J.W. Rabalais, D.J. Marton, *J. Appl. Phys.* **76**, 5063 (1994)
- Leboeuf J.N., K.R. Chen, J.M. Donato, *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 14 (1996)
- Lifshitz Y., S.R. Kasi, J.W. Rabalis, W. Eckstein, *Phys. Rev. B.* **41**, 10468 (1990)
- Lifshitz Y. *Diam. Relat. Mater.* **3-5**, 388 (1996)
- Lifshitz Y. *Diam. Relat. Mater.* **8**, 1659 (1999)

- Lifshitz Y. En: *Properties of Amorphous Carbon*. Ed. por S.R.P. Silva. (IEE, INSPEC, London, United Kingdom, 2003a)
- Lifshitz Y., *Diam. Rel. Mat.* **12**, 130 (2003b)
- Linlor V.I., *Phys. Rev. Lett.* **12**, 383 (1963)
- Lossy R., D.L. Pappas, R.A. Roy, J.P. Doyle, J.J. Cuomo, J. Bruely, *J. Appl. Phys.* **77** (9), 4850 (1995)
- Lowndes D.H., D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, C.M. Rouleau, *Science* **273**, 898 (1996)
- Man B.Y. *Appl. Phys. B.* **67**, 241 (1998)
- Marton D., K.J. Boyd, J.W. Rabalis, Y. Lifshitz, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **16** (2), 463 (1998)
- Mason P.R.D., A.J.G. Mank, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **16**, 1381 (2001).
- Mc Whirter R.W.P. *Plasma Diagnostic Techniques*. Editado por R.H. Hudleston, S.L. Leonard. (Academic Press, USA, 1965)
- McKenzie D.R., *Diam. Relat. Mater.* **1**, 51 (1991)
- Merkulov V.I., D.H. Lowndes, G.E. Jellison, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, *Appl. Phys. Lett.* **73** (18), 2591 (1998)
- Metev S., K. Meteva. *Appl. Surf. Sci.* **43**, 412 (1989)
- Misra A., A. Mitra, R.K. Thareja, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 929 (1999)
- Moller W. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2391 (1991)
- Mukherjee P., S. Chen, y S. Witanachchi. *Appl. Phys. Lett.* **74** (11), 1546 (1999)
- Mukherjee P., S. Chen, J.B. Cuff, y S. Witanachchi. *J. Appl. Phys.* **91** (4), 1828 (2002a)

- Mukherjee, S. Chen, J.B. Cuff, y S. Witanachchi. *J. Appl. Phys.* **91** (4), 1837 (2002b)
- Murphy M., C. Glasheen, F. A. Moscatelli and T. D. Donnelly. *Phys. Rev. A*, **55**, R2543 (1997)
- Namiki, A., T. Kawai, Y. Yasuda, *Japanese Journal of Applied Physics.* **24**, 270 (1985)
- Noll R., R. Sattmann, S. Volker, S. Winkelmann, *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 419 (2004)
- Onge L.S.T., M. Sabsabi, P. Cielo, *J. Anal. Atomic Spec.* **12**, 997 (1997)
- Olea-Cardozo O., E. Camps, L. Escobar-Alarcón, S. Muhl, S.E. Rodil, M.A. Camacho López, E. Haro-Poniatowski, *Thin Solid Films*, **433**, 27 (2003)
- Pappas D.L., K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu, R.W. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, 5675 (1992)
- Pechen E.V., S.I. Krsnosvobodsev, G. Kessler, A. Ritcher, M. Panzer, O. Grossman, A. Tereisak, *Phys. Status Solidi A.* **131**, 179 (1992)
- Pellerin S., K. Musiol, J. Chapelle, *J. Quant. Radiat. Transfer.* **57**, 377 (1997)
- Pietsch W. *J. Appl. Phys.* **79**, 1250 (1996)
- Ralchenko Yu., F.C. Jou, D.E. Kelleher, A.E. Kramida, A. Musgrove, J. Reader, W.L. Wiese and K. Olsen. *NIST Atomic Spectra Database*, (version 3.0.2, 2005). [En línea]. Disponible en: <http://physics.nist.gov/asd3>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Robertson J., *Adv. Phys.* **35**, 317 (1986)
- Robertson J. *Diam. Rel. Mater* **2**, 984 (1993)
- Robertson J. *Diam. Rel. Mater.* **3**, 361 (1994)
- Robertson J., *Materials Science and Engineering*, **R 32**, 129 (2002)

- Root R.G. En: *Laser Induced Plasmas and Applications*. Ed. por L.J. Radziemsky, D.A. Cramers. (Marcell Dekker, USA, 1989)
- Russo R.E., X.L.L. Mao, M. Cactano, M. Shannon, Appl. Surf. Sci. **96**, 144 (1996)
- Saenger K.L. En: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Ed. por D.B. Chrisey y G.K. Hubler (Wiley, New York, 1994). p 199
- Sánchez Aké C., H. Sobral, E. Sterling, M. Villagrán Muniz, Appl. Phys. A **79**, 1345 (2004)
- Sánchez Aké C., R. Sanginés de Castro, H. Sobral, M. Villagrán Muniz. J. Appl. Phys. **100**, 053305 (2006)
- Sanginés de Castro R., H. Sobral, C. Sánchez Aké, M. Villagrán-Muniz, Phys. Lett. A, **357**, 351 (2006)
- Sato T., S. Furuno, S. Iguchi, M. Hanabusa, Jap. J. Appl. Phys. **26**, L1487 (1987)
- Schwarz H, H.A. Tourtellotte, J. Vac. Sci. Technol. **6**, 373 (1969)
- Sedov L.I. *Similarity and dimensional methods in mechanics* (New York , Academic Press, 1959)
- Sharma A.K., R.K. Thareja, Appl. Surf. Sci. **243**, 68 (2005)
- Siegal M.P., J.C. Barbour, P.N. Provencio, D.R. Tallant, T.A. Friedmann, Appl. Phys. Lett. **73**, 759 (1998)
- Singh R. K., J. Nayaran. Phys. Rev. B. **41**, 8843 (1990).
- Stauter C., P. Gerad, J. Fontaine, T. Engel, Appl. Surf. Sci. **109-110**, 524 (1997).
- Stratis D.N., K.L. Eland, S. Michael Angel. Appl. Spectrosc. **54** (9), 1270 (2000).
- Stratis D.N., K.L. Eland, S. Michael Angel. Appl. Spectrosc. **55** (10), 1297 (2001).
- Strikovskiy M.D., E.B. Klyuenkov, S.V. Gaponov, J. Schubert, C.A. Copetti, Appl. Phys. Lett. **63**, 1146 (1993)

- Sushmita R.F., R.K. Thareja, Appl. Surf. Sci. **177**, 15 (2001)
- Thorne A., U. Litzén, S. Johansson. *Spectrophysics*. (Springer- Verlag, Germany, 1999)
- Tselev A., A. Gorbunov, W. Pompe, Appl. Phys. A **69**, 353(1999a)
- Tselev A., A. Gorbunov, W. Pompe, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 12(1999b)
- Tselev A., A. Gorbunov, W. Pompe. Rev. Sci. Instrum. **72** (6), 2665 (2001).
- Uebbing J., J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax: Appl. Spectrosc. **45** (9), 1419 (1991).
- Van der Saden M.C.M., J.M. De Regt, G.M. Janssen, J.A.M. Van der Mullen, D.C. Schram, B. Van der Sijde, Rev. Sci. Instrum. **63**, 3369 (1992)
- Venkatesan T. En: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Ed. por D. B. Chrisey y G. K. Hubler (Wiley, New York 1994), p. 313
- Voevodin A.A., S.J.P. Laube, S.D. Walck, J.S. Solomon, M.S. Donley, J.S. Zabinski, Appl. Phys. Lett. **78**, 4123 (1995)
- Voevodin A.A., M.S. Donley, Surf. Coat. Tech. **82**, 199 (1996a)
- Voevodin A.A., S.D. Walck, J.S. Solomon, P.J. John, D.C. Ingram, M. Donley, S. Zabinski. J. Vac. Sci. Technol. A. **14A**, 1927 (1996b)
- Wagal S.S., E.M. Juengerman, C.B. Collins, Appl. Phys. Lett. **53**, 187 (1988)
- Wang J., V.H.S. Kwong, Rev. Sci. Instrum. **68** (10), 3712 (1997)
- Wang X.T., B.Y. Man, G.T. Wang, Z. Zhao, Y. Liao, B.Z. Xu, Y.Y. Xia, L.M. Mei, X.Y. Hu, J. Appl. Phys. **80** (3), 1783 (1996).
- Wei Q., J. Narayan, International Materials Reviews, **45** (4), 133 (2000)
- Weiler M., S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Appl. Phys Lett. **64**, 2797 (1994).

Witanachchi S., K. Ahmed, P. Sakthivel, P. Mukherjee, Appl. Phys. Lett. **66** (12), 1469 (1995a)

Witanachchi S. y P. Mukherjee, J. Vac. Sci. Tech. **12** (2), 4474 (1995b)

Witanachchi S., A.M Miyama, P. Mukherjee, Mater. Res. Soc. **617**, J3.6.1-6 (2000).

Wood R.F., J.N. Leboeuf, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, K.R. Chen. Phys. Rev. B. **58** (3), 1533 (1998)

Xiong F., Y.Y. Wang, V. Leppert, R.P.H. Chang, J. Mater. Res. **8**, 2265 (1993)

Xu S., B.K. Tay, H.S. Tan, S.R.P. Silva, W.I. Milne, J. Appl. Phys. **79** (9), 7234 (1996)