



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Influencia de la densidad de energía en el depósito de
películas delgadas de ZnO por ablación láser

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Andrés Arturo Yáñez Guzmán

TUTOR

Dra. Citlali Sánchez Aké

U





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.

INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE ENERGÍA EN EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS
DE ZNO POR ABLACIÓN LÁSER

*A mis padres por su apoyo y amor
a Héctor y Gaby por su alegría y afecto
a Nuria por estar siempre a mi lado*

Agradecimientos

En primer lugar a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Ciencias y al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por permitirme realizar mis estudios dentro de sus instalaciones.

A mis padres, mis hermanos y a Nuria por su apoyo y amor a lo largo de mi vida.

A la Dra. Citlali Sánchez Aké por guiarme a lo largo de mis últimos semestres, por el apoyo académico y personal que me brindó en cada etapa no podría estarle más agradecido. Al Dr. Tupak García Fernández por sus aportes de ideas y apoyo en la realización de esta tesis. Al Dr. Jose Luis Benitez por su ayuda en los experimentos y a la Dra. Osmary Depablos Rivera por la ayuda en la discusión de esta tesis. Al personal del laboratorio de Fotofísica del CCADET por su apoyo, en especial al Dr. Mayo Villagran Muniz y a la Dra. María Beatriz de la Mora Mojica. Y a los sinodales de este trabajo por sus comentarios e ideas aportados.

A mis compañeros del laboratorio: Oscar, Artemisa, Ulises y a Alberto por el apoyo en la realización de los experimentos. A mis compañeros de la facultad: Rafael, Josue, Daniela, Francisco, Diego que hicieron muy llevadera la licenciatura. Personalmente, a mis primas y mi tía por ayudarme en todo momento.

A la M. en C. Adriana Tejeda por los análisis de rayos X en el IIM, al Dr. Rogelio Mendoza y Estefania Avila por los análisis de perfilometría en la UACM, al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones para el estudio XPS, al Proyecto 278094 CONACyT-CNR apoyado por el FONCICYT y al laboratorio LUCE del CCADET.

A la DGAPA por haberme otorgado la beca PAPIIT mediante el proyecto 1G100415. Al CCADET por haberme otorgado la beca para la realización de esta tesis.

Resumen

El óxido de Zinc (ZnO) es un material cristalino que posee propiedades ópticas, semiconductoras, piezoelectricas y optoelectrónicas[1] [2] adecuadas para ser utilizadas en la fabricación de dispositivos electrónicos, ópticos y acústicos [3].

Entre las distintas técnicas de obtención de películas de ZnO se encuentra la ablación láser (PLD por sus siglas en inglés *Pulsed Laser Deposition*). Se conoce que las propiedades de las películas delgadas sintetizadas por ablación láser dependen del plasma de ablación, también conocido como *pluma* ya que éste provee el flujo de material necesario para el crecimiento[4]. Diversos estudios en el crecimiento de películas de óxidos reportan las diferencias en el plasma y películas al modificar las condiciones del experimento: temperatura, presión, fluencia, etc. Sin embargo, un gran número de artículos indican únicamente el valor de la fluencia empleada en el depósito sin especificar la energía del pulso láser y el área del spot del haz. En particular, se ha observado que el área del spot del haz láser afecta la dinámica de expansión de la pluma de ablación [5] y la tasa de ablación [6], más aun, este parámetro puede cambiar las características de las películas depositadas.

Para estudiar este fenómeno se depositaron películas delgadas de ZnO por ablación láser a una fluencia de $2 \frac{J}{cm^2}$ en 4 condiciones distintas de energía y área. Se modificó la energía del pulso láser desde 25 mJ hasta 86 mJ y el área del spot del haz desde $1.24 mm^2$ hasta $4.42 mm^2$ manteniendo la fluencia constante. Cada depósito se realizó a $400^\circ C$ de temperatura, bajo una atmósfera de 1 mTorr de Oxígeno y 24000 pulsos del láser de Nd:YAG.

Durante cada depósito se realizó el estudio espectroscopía de emisión óptica resuelta en el tiempo del plasma generado en la ablación. Para las películas obtenidas se realizaron los estudios de espesor por perfilometría, cristalinidad por difracción de rayos X, transmitancia y composición química por XPS (espectroscopía por emisión de fotoelectrones).

La velocidad de los átomos neutros de Zinc y Oxígeno y los iones de Zinc se determinó en función de la distancia a lo largo del eje normal a la superficie del blanco. La composición, estructura cristalina y propiedades ópticas de las películas fueron comparadas con los parámetros del plasma. Los resultados demostraron que la composición de las películas, espesor y propiedades ópticas dependen de variar la energía y el área del spot incluso para fluencias fijas.

Índice general

Resumen	I
Lista de figuras	V
Lista de tablas	VII
Introducción	1
Fundamentos y antecedentes	3
0.1. Depósito por ablación láser	3
0.1.1. Interacción láser blanco	4
0.1.2. Formación del plasma	5
0.1.3. Transporte de material hacia el sustrato	7
0.1.4. Crecimiento de la película	8
0.2. Óxido de Zinc (ZnO)	10
0.2.1. Películas delgadas de ZnO depositadas por ablación láser	12
0.3. Técnicas de caracterización	12
0.3.1. Difracción de rayos X	13
0.3.2. Propiedades ópticas	16
0.3.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	18
0.3.4. Espectroscopía de emisión	20
Desarrollo experimental	23
0.4. Sistema de vacío	23
0.5. Preparación de las muestras	25
0.6. Láser	26
0.7. Depósito	26
0.8. Caracterización del plasma por espectroscopia	27
Resultados	29
0.9. Perfilometría	29
0.10. Difracción de rayos X	29
0.11. Transmitancia: UV-Vis	35
0.12. XPS	37
0.13. Espectroscopía de emisión del plasma	41

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
Conclusiones	49
Apéndices	51
0.14. Incertidumbres	51
0.14.1. Desarrollo experimental	51
0.14.2. Resultados	51

Índice de figuras

1.	Modelos del crecimiento de las películas depositadas por PLD [4]	9
2.	Estructura de la wurtzita hexagonal	11
3.	Superposición de ondas.	14
4.	Difracción de rayos X por los planos de átomos A-A' y B-B'	15
5.	Esquema de un difractor: A) Fuente de emisión de RX, B) Muestra a analizar, C) Detector	16
6.	Patrón de difracción ejemplo, obtenido de: [7].	16
7.	Intensidades de los rayos incidente, reflejado, absorbido, transmitido y dispersado.	17
8.	Esquema básico de un instrumento para medir el espectro XPS	19
9.	Espectro obtenido por XPS	20
10.	Esquema básico del estudio de espectroscopía de emisión	20
11.	Evolución del tiempo en la radiación emitida por el plasma	22
12.	Sistema de vacío utilizado para el depósito: A) Conexión a bomba mecánica, B) Bomba turbomolecular, C) Compuerta, D) Sistema de inyección de gases, E) Ventana para recolectar luz, F) Horno, G) Ventana donde entre el haz láser.	24
13.	Vista superior de la cámara: A) Ventana, B) Motores, C) Horno	25
14.	Ajuste del área del spot al desplazar la lente	26
15.	Arreglo experimental para coleccionar luz del plasma.	28
16.	Gráfica de espesor vs energía utilizada	30
17.	Espectro de XDR de ZnO y resultados obtenidos	31
18.	Patrón de difracción obtenido y línea de referencia en $2\theta = 34,4^\circ$	32
19.	Altura del pico del patrón de difracción de la dirección (0 0 2) en función de la energía	33
20.	Ancho a la altura media (FWHM) del pico de difracción de dirección (0 0 2)	34
21.	Altura del pico principal de difracción vs espesor	35
22.	Resultados para la transmitancia	35
23.	Análisis de transmitancia de 500 nm hasta 600 nm	36
24.	Transmitancia promedio de 500 a 600 nm vs espesor de las películas	36
25.	Espectro de XPS obtenido al analizar el blanco de ZnO.	38

26.	Espectro de XPS obtenido al analizar la muestra depositada con la condición A (25 mJ)	39
27.	Espectro de XPS obtenido al analizar la muestra depositada con la condición D (86 mJ)	40
28.	Porcentaje de Zinc presente en función de la energía medidos con la técnica de XPS	41
29.	Espectroscopía de emisión óptica resuelta en el tiempo del plasma de ZnO en la región de 466 a 484 nm para la condición A (25 mJ) a 1 cm del blanco.	42
30.	Espectroscopía de emisión óptica resuelta en el tiempo del plasma de ZnO en la región de 466 a 484 nm para la condición D (86 mJ) a 1 cm del blanco.	43
31.	Intensidad en función del tiempo a 1 cm de distancia para la longitud de onda de 481.06 nm en todas las condiciones.	44
32.	Intensidad en función del tiempo a 1 cm de distancia para la longitud de onda de 492.37 nm en todas las condiciones.	45
33.	Intensidad en función del tiempo a 1 cm de distancia para la longitud de onda de 777.11 nm en todas las condiciones	46
34.	Velocidad de las especies de Zn I, Zn II y O I.	47

Índice de tablas

1.	Energía utilizada y área del spot en cada condición y depósito	27
2.	Condiciones de los depósitos de ZnO	27
3.	Espesor promedio para cada condición	29
4.	Composición de Zn y O mediante el análisis de XPS	40
5.	Velocidades para las diversas especies a partir de la longitud de onda analizada	46
6.	Velocidades para las diversas especies a partir de la longitud de onda analizada	47

Introducción

A finales del siglo XX la investigación en optoelectrónica se enfocó en el crecimiento y control de la conductividad de cristales semiconductores, con el objetivo de mejorar la eficiencia y costo en la fabricación de LED's y láseres. Materiales como el SiC o ZnSe fueron desplazados en su uso comercial por los nitritos, debido a su bajo costo de producción [1]. Dentro de la investigación en nuevos materiales se encontró gran versatilidad en el óxido de Zinc (ZnO). El incremento en el uso del óxido de Zinc se debe a sus propiedades ópticas y electrónicas, así como al progreso en la fabricación de nanoestructuras basadas en este material. Los avances en la investigación del ZnO permitieron la creación y desarrollo de microLED's y diodos láser, cuya aplicación inmediata fueron los dispositivos de almacenamiento de alta capacidad y los discos *bluray* [2]. Además de las aplicaciones a largo plazo tales como: paneles y pantallas, iluminación, impresoras de alta resolución, consolas de videojuego, biofotónica, etc, [1] y finalmente alcanzó gran importancia como electrodo conductor transparente en celdas solares[8] [9]. De manera adicional se ha observado que el óxido de Zinc tiene el potencial para sustituir al GaN para la siguiente generación en la fabricación de LED's blancos [2].

El óxido de zinc (ZnO) es un material cristalino que posee propiedades ópticas, semiconductoras, piezoelectricas, electrónicas y optoelectrónicas. Es un compuesto semiconductor y óxido cerámico formado por Zn ($Z = 30$) y por el O ($Z=8$). Posee una brecha de energía del gap de 3.37 eV a 300 K, es decir en el rango del UV, la cual es de especial importancia en las aplicaciones del ZnO como material transparente.

Las películas delgadas de ZnO se ha usado en dispositivos electrónicos tales como sensores y transductores, en dispositivos acústicos de alta frecuencia y en dispositivos ópticos como guías de onda [3]. En la síntesis de películas se han utilizado las técnicas de *sputtering*, crecimiento epitaxial por haces moleculares (molecular beam epitaxy), depósito químico y físico por vapor [10], depósito pulsado de electrones y ablación con láser pulsado.[3].

El depósito por ablación láser o PLD por sus siglas en inglés (*pulsed laser deposition*) consiste, de manera general, en hacer incidir un pulso de láser de alta potencia sobre un blanco para evaporar y extraer material de su superficie, formar un plasma y depositar el material extraído sobre un sustrato. La técnica presenta gran versatilidad por ejemplo, puede realizarse con diferentes atmósferas o se puede modificar la temperatura del sustrato [11] [12]. El PLD se ha usado con gran éxito en el depósito de diversos óxidos además del

ZnO. [13] Dentro de las variables a controlar en la técnica de ablación láser destacan la longitud de onda del láser, el número de pulsos y la *fluencia* o también conocida como *densidad de energía*, que se define como el cociente de la energía del pulso láser entre el área del spot.

La importancia de esta investigación se debe a que recientemente ha surgido un gran interés en el crecimiento de películas delgadas de ZnO de alta calidad como material transparente en el visible, semiconductor de tipo n [14] y material cristalino. Para la técnica de depósito de películas por PLD se ha observado [15] [12] que al modificar ciertas variables como la fluencia, temperatura o presión de oxígeno han cambiado las propiedades de las películas ya sea en los picos del patrón de difracción, cantidad de zinc u oxígeno presente o sus propiedades ópticas como la transmitancia. [12] [15]. Sin embargo, no se ha reportado en la literatura que sucede con estas propiedades al modificar las variables involucradas con la fluencia pero manteniendo esta constante, mas aún, en múltiples artículos se reporta el valor de la fluencia sin mencionar el valor de energía y área del spot. Lo anterior motiva la presente investigación ya que se ha demostrado que variar el área del spot del haz influye directamente en las propiedades de las películas. [5].

El presente trabajo demuestra que al modificar las variables de área del spot y energía del pulso láser, a densidad de energía o fluencia constante, se modifican diversas propiedades en las películas delgadas depositadas y del plasma de ablación de ZnO.

Fundamentos y antecedentes

0.1. Depósito por ablación láser

A partir del descubrimiento del láser la industria tuvo una revolución en diversas áreas, tales como; metalurgia, tecnología medica, electrónica, ciencia de materiales, etc. Entre las diversas aplicaciones del láser se encuentra el depósito por ablación láser pulsado, (PLD por sus siglas en inglés *Pulsed Laser Deposition*, la cual es una técnica utilizada para el crecimiento de películas delgadas de diversos materiales [4].

La tecnica de PLD, utilizada por primera vez en 1965 [16], consiste en usar un láser de alta potencia como fuente de energía externa para vaporizar material de un blanco y depositar una película delgada sobre sustrato. Tanto el blanco como el sustrato están localizados en una cámara de vacío, donde se puede agregar una atmósfera gaseosa.

De manera general el proceso se desarrolla en cuatro etapas: Interacción láser-blanco, formación del plasma, expansión de la pluma y crecimiento del material. Cada uno de estos procesos influye en el depósito del material ya que para cada etapa existen diversas variables

La técnica de PLD posee las siguientes ventajas [17] [18]:

- Interacción del material con atmósferas de fondo, estos compuestos permiten el crecimiento de películas multicomponentes
- Variedad de materiales a depositar.
- La fuente de energía (láser) se encuentra fuera del sistema de vacío, de esta manera se garantiza la limpieza en el procesos y se permite facilidad en el montaje experimental.
- Es posible el crecimiento de películas multicapas.
- Es posible controlar, con alta precisión, el espesor de la película depositada
- Posibilidad de conjuntar diversas técnicas de crecimiento, con el objetivo de optimizar el depósito y mejorar ciertas propiedades de las películas.
- Posibilidad de crecer películas con incrustaciones nanométricas

- Debido a la alta energía cinética que adquieren las especies es posible realizar depósitos a temperatura ambiente

Sin embargo la técnica posee también desventajas que han frenado su uso a escalas mayores, las cuales son [17] [19]:

- El depósito puede ser no estequiométrico
- Se ha limitado su uso a áreas pequeñas
- Dificultad para el crecimiento de películas uniformes
- Incorporación de partículas externas también conocido como *splashing*
- No existe un modelo que explique al 100 % todo el fenómeno y de esta manera mejorar su estudio

Se ha utilizado el depósito por ablación láser para el crecimiento de múltiples materiales, como es el caso de: superconductores de alta temperatura crítica, materiales magnéticos, ferroeléctricos, semiconductores, materiales ópticos, recubrimientos de materiales biocompatibles, metales y materiales nanocristalinos. [20].

0.1.1. Interacción láser blanco

Después del descubrimiento del láser se encontró que la interacción del láser con la materia era extremadamente compleja, por lo que, para su estudio se han elaborado diversos modelos para explicar la dinámica de la interacción de la luz con un sólido. La luz proveniente del láser incide sobre el blanco y al interactuar con el material ocurren los siguientes casos:

- Parte de la luz se transmite por el medio I_T
- Parte se absorbe I_A
- Parte se refleja I_R

Más adelante se profundizará en la intensidad transmitida I_T e intensidad reflejada I_R . En el caso de la técnica de PLD la energía del haz del láser es la implicada en el proceso de evaporación y expulsión de las partículas, por lo que, se considera que gran parte de la radiación incidente se absorbe.

El mecanismo de absorción por parte del blanco es un proceso que depende de diversas variables: estructura del material, longitud de onda, intensidad, ángulo de incidencia y tiempo de interacción del láser [11].

Se ha concluido que existen 3 tipos de absorción durante el proceso [4]:

- Absorción por los electrones y fonones en la red

- Absorción por los portadores de carga en la superficie
- Absorción por el plasma producido después de la ablación

Si el material es metálico predomina la absorción de los portadores de carga, si el material es dieléctrico la cantidad de portadores de carga es mucho menor y la absorción, por debajo de la banda prohibida, ocurre en la red mientras que si el material es un semiconductor la absorción se realiza por la red y por los portadores de carga [4].

Dentro de las variables del láser se pueden establecer rangos de intensidad de la luz en los que suceden diversos fenómenos al interactuar con un sólido. En particular, se debe tener en cuenta que cuando sobre un material inciden haces con intensidades del orden de $10^7 \frac{W}{cm^2}$, comparables con los campos eléctricos atómicos, ocurren efectos adicionales no lineales [1]. En un rango de $10^9-10^{12} W/cm^2$ se puede obtener la evaporación del material y propiamente ablación, sin embargo el rango o intervalo de ablación no sólo depende de la potencia del láser o energía entregada por el haz sino también del área del spot del haz. Por lo que se ha definido la *fluencia* como la razón de energía por unidad de área, la cual se usa como una variable dentro del proceso de PLD.

$$F = \frac{E}{A} \quad (1)$$

Esta cantidad se reporta comúnmente en $\frac{J}{cm^2}$. La fluencia juega un papel clave en el depósito por ablación láser ya que modifica la cantidad de material extraído o la velocidad de las partículas del plasma. Generalmente en la literatura suele indicarse el valor de la fluencia sin mencionar los valores de energía o área, sin embargo se ha demostrado que el área del spot del haz influye notoriamente en las características del depósito.

La luz incidente es una onda electromagnética con longitud de onda y frecuencia asociadas. La energía de los fotones está dada por la ecuación 2:

$$E = h\nu \quad (2)$$

La energía entregada por el haz láser se utiliza para aumentar la energía cinética de los átomos o excitar a los átomos del materia dependiendo del valor de 2.

Las partículas con la suficiente energía pueden moverse y en determinado momento salir eyectadas del blanco con una velocidad y energía cinética que serán fundamentales para el depósito. A medida que se expulsan se forma el plasma de ablación que será discutido en la siguiente sección.

0.1.2. Formación del plasma

Macroscopicamente la fluencia juega un papel clave para la formación del plasma, ya que gracias a la energía del láser se pueden expulsar las partículas del blanco. En particular, existen dos regímenes en el proceso de ablación; el que incluye la formación del plasma y

propriadamente la ablación y en el que se incluye sólo la interacción del láser con el blanco. El primer caso se puede obtener a un valor alto de energía, dependiendo de todas las variables antes mencionadas, mientras que el segundo caso puede ocurrir en un rango determinado de bajas energías.

La cinemática del plasma incluye la excitación e ionización y recombinación de los átomos del material y la transferencia de energía de los electrones a los átomos y especies neutras. Basicamente [4] [21], el proceso se puede dividir en dos partes: evaporación del blanco y formación del plasma y expansión del plasma en el vacío.

El proceso de formación del plasma comienza con una respuesta térmica del blanco a la irradiación, en este caso se tomará el modelo descrito en [4]. De manera general, a pequeños valores de fluencia, el ciclo térmico básico inducido por el pulso láser se da en cuatro etapas:

- El pulso láser es absorbido, comienza la fusión y evaporación en la superficie del material.
- En una región cercana a la superficie también existe fusión y puede existir evaporación.
- La fusión en la región se detiene y comienza una *resolidificación*.
- Se completa la solidificación, el siguiente pulso interactúa con alguna porción o todo el material resolidificado.

A valores de fluencia elevados la temperatura de vapor es lo suficientemente alta para producir ionización de las especies de ablación tal que el vapor comienza a absorber la radiación incidente dando lugar a un rompimiento de vapor y la formación del plasma, en este caso la densidad y temperatura del plasma producido por la ablación puede ser tan alta que se forma un escudo alrededor blanco. El proceso de ablación está altamente influenciado por el acoplamiento del láser y el plasma y la dinámica del plasma. Para un gas en equilibrio termodinámico local la ecuación de Saha, que relaciona el grado de ionización con la temperatura y presión, es:

$$\frac{n_i}{n_n} = A \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} e^{-\frac{U_i}{kT}} \quad (3)$$

Donde n_i y n_n es el número de especies iónicas y neutras respectivamente, generalmente en cm^{-3} T es la temperatura A es una constante y U_i es el primer potencial de ionización. De esta manera, el grado de ionización:

$$\frac{n_i}{n_n + n_i} \quad (4)$$

Depende de la temperatura del plasma, que a su vez se relaciona con la energía cinética y velocidad de las especies involucradas.

De manera adicional, se ha demostrado [4] que la energía térmica o cinética de las especies del plasma puede modificar las propiedades de las películas de la siguiente manera:

- La energía térmica de las partículas es mucho menor que la energía de disociación de las moléculas del material del blanco. Este régimen se obtiene con pulsos largos y valores bajos de fluencia. Estas condiciones son adecuadas para el crecimiento de películas estequiométricas de multicomponentes con alta energía de disociación por ejemplo los óxidos.
- La energía térmica de las partículas es del orden de la energía de disociación. En este caso el blanco es parcial o completamente disociado y la energía de disociación es cedida a la superficie del sustrato en el proceso de unión de los átomos a moléculas. Este régimen es válido para materiales semiconductores policomponentes, de manera adicional se obtiene una alta movilidad en la superficie del sustrato.
- La energía cinética de las partículas es del orden de la energía de la formación de defectos (20 eV). La irradiación de cristales monocristalinos con partículas de esta energía produce una red de vacancias que son centros de cristalización. Este proceso permite el crecimiento epitaxial de películas a moderada movilidad de los átomos en la superficie, esto es, a bajas temperaturas comparadas con otros métodos. Lo anterior permite preparar estructuras multicapas que poseen propiedades eléctricas y ópticas.
- A altas fluencias el plasma de ablación contiene a una cantidad importante de especies altamente energéticas (100-2000eV). Los iones con esta energía producen a una capa superficial delgada de vacancias, las cuales se recombinan en el sustrato

0.1.3. Transporte de material hacia el sustrato

La interacción del haz láser con el blanco da origen a un conjunto de especies que son eyectadas del material, generalmente a este ensemble de partículas se le llama pluma de ablación. La manera más simple de aproximar a la pluma es una mezcla de átomos ionizados y neutros, los iones generalmente representan un 5 % del total de átomos [22], lo cual es válido para fluencias relativamente bajas, este valor puede modificarse como se discutió en la sección anterior. La aproximación mencionada es útil para estudiar la interacción entre las partículas de la pluma y las del gas de fondo, así como la expansión de la pluma en general.

Las partículas de la pluma poseen diversas propiedades químicas, mecánicas y eléctricas así como los parámetros con que son expulsadas desde el blanco, una característica común es que casi todas las especies son expulsadas con una velocidad inicial perpendicular al blanco, si no hay interacción alguna la pluma deberá expandirse siempre perpendicular al blanco. Sin embargo existen diversas interacciones y fuerzas durante el proceso de ablación que influyen en el comportamiento de la pluma, primero se debe tomar en cuenta que las partículas no son idénticas y no tienen la misma velocidad, carga o momento tras la expulsión del blanco, más aún si la velocidad se mantiene perpendicular al blanco estás

partículas viajarán en diferentes direcciones, pues el blanco es no-uniforme en su superficie. El pequeño volumen de ablación origina interacción entre las partículas de la pluma. Estas interacciones producen, por lo general, una expansión de la pluma en todas direcciones.

Considerando que las partículas poseen masa, se estima la energía cinética de las especies a partir de:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (5)$$

Se ha observado que la técnica de PLD provee películas con una correcta estequiometría promedio sin embargo diferentes mediciones [4] han demostrado que existe una dependencia de la estequiometría de las películas con el ángulo θ del depósito, lo anterior representa un serio problema para películas en las cuales la estequiometría es crítica. Afortunadamente se han obtenido de manera ocasional películas con una estequiometría uniformemente usando ciertos rangos (pequeños) de ángulos alrededor del eje del depósito.

Si tomamos como validas las mediciones acerca de las distribuciones angulares se puede afirmar que una variación angular en la composición de la película implica que los diferentes componentes de la pluma tienen diferentes distribuciones angulares [4]. Las diferentes distribuciones angulares de los componentes de la pluma pueden ser asociadas con diferencias en las especies como carga (iones o especies neutras o masa (especies ligeras o pesadas), por ejemplo se ha observado que los iones y las especies neutras en la pluma tienen distintas distribuciones angulares, generalmente la distribución de los iones positivos se adelanta bruscamente con respecto a la distribución de las especies neutras, ya que los iones son más ligeros que los átomos neutros.

0.1.4. Crecimiento de la película

Desde el punto de vista de la ablación el sustrato representa un obstáculo en el que las partículas eyectadas colisionan inelásticamente. Durante la interacción de las especies con el sustrato algunas de ellas son reflejadas mientras que otras se pegan a la superficie, la película se forma al depositarse más y más partículas en el sustrato. Se ha reportado [23] que la probabilidad de las partículas para depositarse es del 25 %, valor que puede ser modificado por variables tales como el control de la velocidad de las partículas incidentes, la morfología del sustrato y la movilidad de las especies en la superficie, la cual se relaciona con la temperatura del sustrato y la presión ambiente. Además al controlar la movilidad de las especies en la superficie de depósito (mediante la temperatura del sustrato) se puede depositar, teóricamente, cualquier morfología en forma de capa. Al controlar la temperatura de la superficie y la movilidad de las especies se permite manejar las propiedades estructurales de la película que a su vez determinan las propiedades mecánicas, eléctricas o magnéticas de las películas.

Se ha sugerido teóricamente que las propiedades estructurales y ópticas de las películas depositadas por PLD se derivan, además de lo mencionado anteriormente, del hecho que el

vapor está sobresaturado ($\sim 10^5 J/mol$), de que el vapor posee un alto grado de ionización ($\sim 50\%$) y de la alta energía cinética promedio de las especies [24].

Dentro de la teoría del crecimiento de la película es conveniente separar la discusión en tres modelos [4] [25]:

- Crecimiento tridimensional en *islas* (Volmer-Weber)
- Crecimiento bidimensional de monocapas (Frank-van der Merwe)
- Crecimiento bidimensional de monocapas e islas (Strasnski Krastinov)

Esquemáticamente los modelos se muestran en la figura 1:

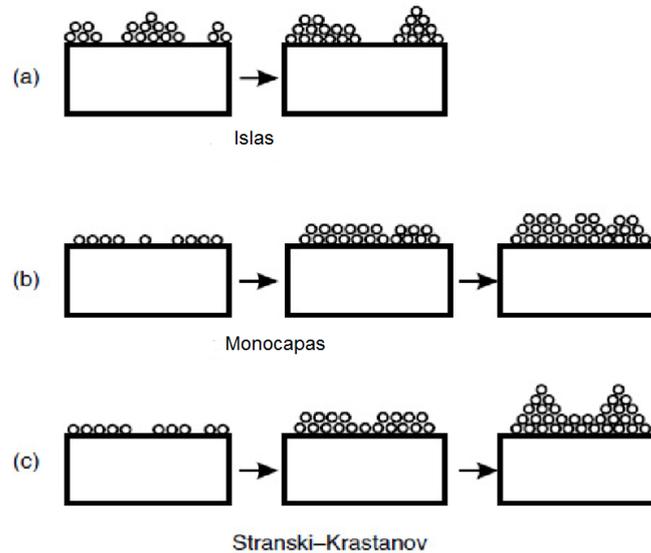


Figura 1: Modelos del crecimiento de las películas depositadas por PLD [4]

De manera general el modelo SK puede explicarse considerando la figura 1 asumiendo que hay una red incompatible entre la película depositada y el sustrato. La red de la película intenta ajustarse al sustrato a expensas de una deformación energética elástica. La transición de una capa a un crecimiento en isla ocurre cuando el grado espacial del campo de tensión elástica excede el rango de las fuerzas adhesión dentro del material depositado.

Se ha reportado que los efectos de los parámetros de la ablación tienen una relación con la microestructura y desarrollo de las películas depositadas [26] y se pueden organizar en tres categorías:

- **Primarias** La longitud de onda del láser, la densidad de potencia del láser o la tasa de repetición del láser que a su vez afectan en la termodinámica del proceso, definen si hay evaporación o no. También afecta la proporción entre especies neutras y las

especies iónicas en el plasma. Lo anterior causa efectos en la microestructura de la película.

- **Secundarias** La temperatura del sustrato y la presión de fondo de oxígeno afectan la movilidad de de las especies en la superficie del sustrato y el contenido de oxígeno de la película que a su vez influyen en la formación de microestructuras metaestables y en el control de la estructura.
- **Terciarias** La distancia del blanco sustrato que afecta el espesor de las películas

ref 4 El incremento de la presión de oxígeno y la temperatura del sustrato favorece la orientación cristalina dando como resultado el crecimiento de cristales altamente orientados. Sólo la familia de picos (0 0) indica un crecimiento preferencial en la dirección *c*.

La ablación por nano segundos da como resultado películas altamente orientadas, en el caso so de la ablacion por femto segundos esta compuesto por cristales de Estas diferencias pueden ser explicadas por la presencia de especies altamente energéticas formadas por la ablación de nanosegundos y femto segundos los cuales generan defectos.

Se han realizado diversos estudios acerca el efecto del tamaño del spot del haz manteniendo la fluencia fija. Se ha determinado que lo perfiles de espesor se vuelven mas puntiagudos cuando incremente el tamaño del spot. Este comportamiento contrasta con en el dado

Además existen cambios morfológicos debidos a variaciones en la fluencia del láser, como se mencionó anteriormente por arriba del límite de ablación la fluencia afecta la tasa de depósito instantáneo y el grado de sobresaturación del vapor. Chang [27] examinó la morfología de la superficie de películas de YBCO de 200 nm modificando la tasa de depósito promedio. El modelo usado para la descripción corresponde al dado por Volmer Weber, al mantener la fluencia constante y modificar la tasa de repetición se observo que las películas depositadas con una tasa de repetición baja presentaron comportamiento amorfo, mientras que la depositadas a una alta tasa de repetición presentaron granos orientados en la dirección *c*. Chang concluyó que para un óptimo arribo del material y crecimiento de la película, tanto en cristalinidad como en cantidad de material depositado y una superficie *suave* se puede lograr incrementando la tasa de evaporación del blanco controlando la fluencia.

0.2. Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de Zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor y óxido cerámico formado por Zn ($Z = 30$), que es un elemento del grupo IIb, y por el O ($Z=8$), que es un elemento del grupo VIa. El Zinc, configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$, y el Oxígeno $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ forman un enlace iónico y debido a la diferencia de electronegatividades entre los cationes Zn^{2+} y los aniones O^{2-} se produce uno de los compuestos más iónicos en su clase.

La energía del gap es de 3.37 eV a 300 K, es decir en el rango del UV, la cual es de especial importancia en las aplicaciones del ZnO como material transparente. [3]

Estructura cristalina La estructura cristalina natural del ZnO, descubierta en 1914 por difracción de rayos X, es la wurtzita hexagonal mostrada en la figura 2. A condiciones ambiente tiene como constantes de red: $a = 3,2496 \text{ \AA}$ y $c = 5,2042 \text{ \AA}$. Además el óxido de Zinc posee dos estructuras más: zinc blenda (esfarelita) y la ccc (cúbica centrada en las caras) [?]

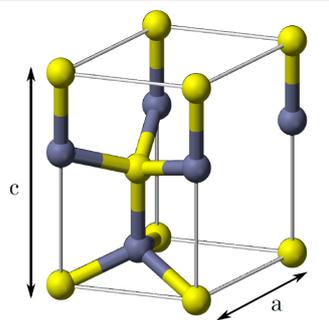


Figura 2: Estructura de la wurtzita hexagonal

Los átomos de Zinc están rodeados por los átomos de oxígeno en una configuración tetraédrica. A lo largo de eje c la distancia entre el Zinc y el Oxígeno es relativamente pequeña (0.190 nm) comparada con la distancia para los otros tres átomos de Oxígenos vecinos (0.198 nm) lo que origina una simetría polar en esta dirección. A su vez la densidad del ZnO es de $675 \frac{g}{cm^3}$.

La estructura hexagonal de wurtzita se caracteriza por dos subredes se caracteriza por dos subredes de interconexión de Zn^{2+} y O^{2-} , de manera que cada ion Zn está rodeado por tetraedros de iones de O, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica da lugar a la simetría polar a lo largo de los ejes hexagonales. Esta polaridad es responsable de varias de las propiedades 17 del ZnO, incluyendo la piezoelectricidad y la polarización espontánea, y es también un factor clave en el crecimiento del cristal, el grabado y la generación de defectos

Adicional a la fase wurtzita, también se sabe que el ZnO cristaliza en las estructuras cúbica zincblenda y sal de roca (NaCl), que se ilustran en la figura 2. La estructura zincblenda ZnO es estable sólo para el crecimiento en las estructuras cúbicas, mientras que la estructura sal de roca es una fase metaestable formada a alta presión 10 GPa, y no puede ser estabilizada epitaxialmente

La posible aplicación en diversas industrias se debe a algunas de las propiedades del Óxido de Zinc [3]:

- Alta transparencia en el visible y cerca del infrarrojo
- Propiedades ferromagnéticas

- Posibilidad para preparar películas altamente dopadas, con una densidad electrónica de $n > 10^{20} \text{cm}^{-3}$ y poca resistividad ($< 10^{-3}$)
- Buenos contactos para activar semiconductores
- En general bajo costo de material, no tóxico y relativamente abundante

0.2.1. Películas delgadas de ZnO depositadas por ablación láser

Existen múltiples métodos para el depósito de películas delgadas de Óxido de Zinc, destacan [22]: *sputtering*, pulverización catódica, depósito químico en fase de vapor (chemical vapor deposition), depósito físico de vapor (vapor deposition), depósito por haces moleculares (molecular beam epitaxy), epitaxia en fase híbrida (Hydride vapor-phase epitaxy) y depósito por láser pulsado (pulsed laser deposition).

En particular la técnica de depósito por ablación láser se ha usado satisfactoriamente en el crecimiento de diversos óxidos [22], en el caso del ZnO la presencia del gas incrementa sustancialmente la cantidad de dopantes, otra de las ventajas en el crecimiento de películas de ZnO por PLD es el crecimiento de películas de alta calidad a temperaturas relativamente bajas del sustrato en comparación con otras técnicas [14]. Se ha demostrado que usando láseres de Nd:YAG y KrF es posible el crecimiento de películas con alta transparencia y con valores del ancho a la altura media (*Full width at half-maximum FWHM*) pequeños en comparación con otras técnicas.

Las ventajas de las películas de ZnO depositadas por esta técnica son las siguientes:

- Alta cristalinidad: presenta diversos picos en el patrón de difracción
- Alta transparencia y excelentes propiedades ópticas: índice de refracción y energía del gap.
- Incorporación de dopantes

Como se mencionó anteriormente una de las desventajas de esta técnica es que la película puede no formarse de manera estequiométrica debido a la evaporación del blanco y a los coeficientes de incorporación de los cationes y aniones, en este caso se utiliza atmósfera de fondo de oxígeno para controlar la relación II/IV durante el crecimiento. Respecto a la desventaja del área de crecimiento se han implementado mejoras en los aparatos de la técnica y se han creado películas de ZnO de mayor superficie [1]. Además de la incorporación de dopantes, incluso materiales tipo p.

0.3. Técnicas de caracterización

Durante la creación de un material es de gran importancia estudiar la relación entre la estructura de un material y sus propiedades, de esto dependen todas las aplicaciones que pueda tener. Resaltan las técnicas para observar propiedades estructurales y morfológicas:

difracción por rayos X, perfilometría y espectroscopía por emisión de fotoelectrones de rayos X así como propiedades ópticas: transmitancia.

0.3.1. Difracción de rayos X

Actualmente gran parte de los conocimientos sobre la estructura cristalina de diversos materiales se deben a los estudios de *difracción de rayos X* (XDR por sus siglas en inglés: *X-Ray Diffraction* la cual permite identificar las fases cristalinas presentes y las diferentes propiedades estructurales: orientación preferencial, parámetro de red, etc.

Estructura cristalina de los sólidos Se puede definir un material cristalino como aquel que posee un orden a largo alcance; los átomos se sitúan de manera periódica en sitios específicos a lo largo de muchas distancias atómicas.

Para estudiar un cristal es conveniente dividirlo en pequeñas celdas periódicas, llamadas celdas unitarias, estas estructuras generalmente son paralelepípedos o prismas que representan la simetría del cristal, de esta manera el cristal completo puede representarse desplazando en cantidades discretas la celda unitaria a lo largo de los ejes. La celda unitaria representa la estructura fundamental del cristal y define la estructura cristalina con su geometría y ubicación de los átomos en ella.

Es conveniente especificar algún plano de átomos particular o alguna dirección cristalográfica, para hacerlo se ha establecido un sistema de 3 enteros o índices, estos valores se determinan basándose en un sistema de coordenadas cuyo origen está situado en un vértice de la celda unitaria y cuyos ejes x, y, z coinciden con las aristas de la celda unitaria.

Difracción de rayos X La difracción es, de manera general, la existencia de relaciones de fase entre dos o más ondas [28] [7]. Se dice que ocurre una difracción cuando una onda encuentra una serie de obstáculos, separados regularmente, que son capaces de dispersar a la onda y están separados por distancias comparables a la longitud de onda de la onda incidente. La difracción también es consecuencia de las relaciones entre fases específicas establecidas entre dos o más ondas dispersadas por los obstáculos.

Para analizar el fenómeno considerense las ondas 1 y 2 de la figura 3, con la misma longitud de onda y en fase en O-O'. Mientras que las ondas experimentan una dispersión al recorrer diferentes caminos, la relación entre las fases de las ondas dispersadas depende de la longitud del camino recorrido por ambas. En la figura se aprecia que estas ondas dispersadas continúan en fase, se dice que interfieren constructivamente cuando se suman las amplitudes como se observa en el inciso a), mientras que en el inciso b) la diferencia entre las longitudes de los caminos después de la dispersión es un número impar de semilongitudes de onda. Las ondas dispersadas no están en fase y se obtiene una interferencia destructiva.

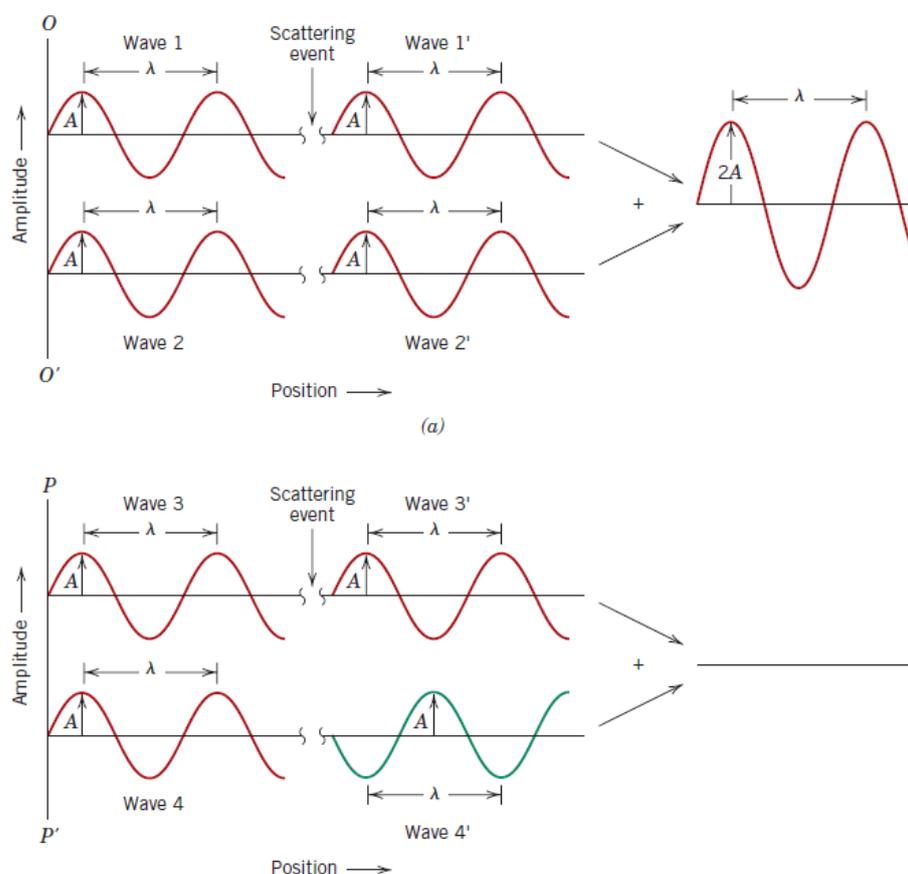


Figura 3: Superposición de ondas.

Si se considera un haz de radiación electromagnética en forma de rayos X, los cuales poseen alta energía y una longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos, que incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto.

Con el objetivo de conocer las condiciones necesarias para que ocurra una difracción véase la figura 4. En la figura se consideran dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que poseen los mismos índices de Miller h, k, l y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Si se considera un haz paralelo, monocromático, y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ que incide a un ángulo θ en estos dos planos entonces dos rayos de este haz (1) y (2) en la figura son dispersados por los átomos P Y Q. La interferencia será constructiva, según el ángulo θ , para los rayos 1' y 2' si las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' ($SQ + QT$) equivalen a un número entero n de longitud de onda.

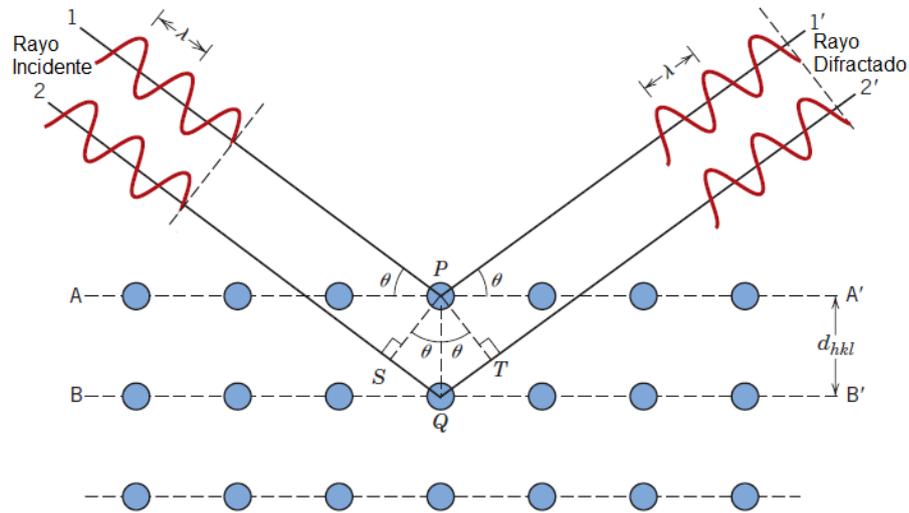


Figura 4: Difracción de rayos X por los planos de átomos A-A' y B-B'

La primera condición de difracción es:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (6)$$

O de acuerdo con la figura:

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (7)$$

La ecuación anterior se conoce como **Ley de Bragg** donde n representa el orden de difracción y puede tomar cualquier valor entero. De esta manera la ecuación relaciona la longitud de onda de los rayos X incidentes y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si la Ley de Bragg no se cumple entonces se tiene interferencia destructiva y el campo del haz difractado es de baja intensidad.

Técnicas de difracción Para realizar el estudio de difracción de rayos X se utiliza un difractómetro, figura 5, la muestra B gira alrededor de un eje O y sobre la muestra inciden rayos X generados por la fuente A, el detector C recibe la señal de los rayos difractados. La muestra y el contador se acoplan de tal manera que una rotación θ de la muestra representa un giro de 2θ del detector.

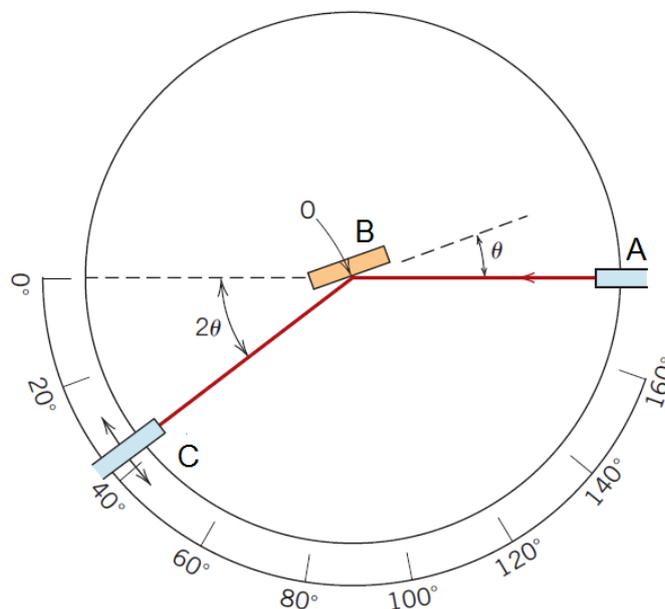


Figura 5: Esquema de un difractómetro: A) Fuente de emisión de RX, B) Muestra a analizar, C) Detector

El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado se registra en función de 2θ denominado *ángulo de difracción*, en la figura 6 se muestra un ejemplo de un patrón de difracción [7]. Los picos de alta intensidad aparecen cuando algún conjunto de planos cristalográficos cumple con la condición de difracción de Bragg. Estos picos de la figura corresponden a índices de planos.

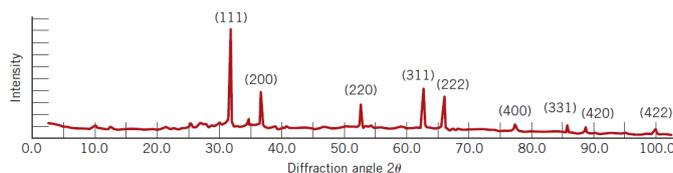


Figura 6: Patrón de difracción ejemplo, obtenido de: [7].

Como se mencionó anteriormente una de las aplicaciones del estudio de difracción de rayos X es la determinación de estructuras cristalinas. El tamaño y la geometría de la celda unidad se deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción [7] [28] y la disposición y cantidad de átomos en la celda se deduce de la intensidad de estos picos.

0.3.2. Propiedades ópticas

Dentro de la síntesis de películas delgadas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos destacan las propiedades ópticas asociadas a dicho material, tales como: transmi-

tancia, absorción, dispersión, reflexión, etc.

Como se mencionó anteriormente cuando la luz pasa de un medio a otro pueden ocurrir varios fenómenos:

- Parte de la luz se transmite por el medio I_T
- Parte se absorbe I_A
- Parte se refleja I_R

Si se observa la figura 7, I_0 representa la intensidad del rayo incidente, mientras que I_R , I_A , I_T e I_S representa la intensidad del rayo reflejado, absorbido, transmitido y dispersado.

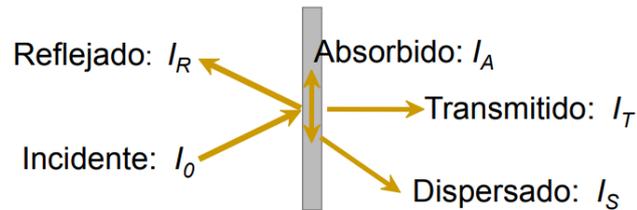


Figura 7: Intensidades de los rayos incidente, reflejado, absorbido, transmitido y dispersado.

De manera adicional, se debe cumplir que:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (8)$$

Si se definen las cantidades: $T = \frac{I_T}{I_0}$, $A = \frac{I_A}{I_0}$ y $R = \frac{I_R}{I_0}$ la ecuación 8 es equivalente a:

$$T + A + R = 1 \quad (9)$$

Considerando lo anterior los materiales se pueden clasificar en:

- Transparentes: Transmiten la mayor parte de la luz y tienen poca absorción y reflexión.
- Traslúcidos: La luz se transmite difusamente y es dispersada en el interior del materia.
- Opacos: No permiten la transmisión de luz.

Interacciones atómicas y electrónicas

Los fenómenos ópticos que ocurren en los materiales involucran interacciones entre la radiación electromagnética y los átomos, iones y electrones. Una de las interacciones más importantes es la transición de energía de los electrones.

Se debe considerar que la luz incidente es una onda electromagnética con una longitud de onda asociada y por ello el comportamiento para diversos rangos del espectro electromagnético es distinto. Al incidir luz con determinada energía a partir de:

$$E = h\nu \quad (10)$$

El material puede absorber la luz por lo que a determinada frecuencia y energía los electrones pueden pasar a un estado de mayor energía.

Absorción

La componente x del campo eléctrico asociado a una onda monocromática de frecuencia ω propagándose a lo largo del eje x con una velocidad v está dada por:

$$E(x, t) = E_0 e^{i(\omega((t-x)/v))} \quad (11)$$

Considerando que la velocidad de propagación en un material se relaciona con la velocidad de propagación en el vacío por medio del índice de refracción n : $n_c = n - ik$, la ecuación 11 se convierte en:

$$E(x, t) = E_0 e^{i(\omega((t-n_c x)/v))} = E_0 e^{i(\omega((t-nx/c))} e^{-k\omega x/c} \quad (12)$$

Se puede observar, de la ecuación anterior que la intensidad del campo eléctrico de la radiación electromagnética decae exponencialmente con la distancia recorrida dentro del material. Si ahora se considera **Ley de Beer-Lambert**:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (13)$$

Entonces el coeficiente de extinción, relacionando las ecuaciones 12 y 13, es:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (14)$$

En el caso de materiales con aplicaciones ópticas la transmitancia y absorbancia determinan la utilidad y uso del material. Relacionado a la sección anterior un material que absorbe la luz incidente se puede utilizar como blanco en la técnica de PLD.

Transmitancia

0.3.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es usada para conocer la composición química en la superficie de una muestra. La base de de la técnica es el efecto fotoeléctrico:

Si se considera un fotón con energía $E = h\nu$ que incide sobre un metal, cuyos electrones están ligados al átomo por una energía de ligadura, el fotón podrá transferir su energía al electrón. Si la energía del fotón es mayor que la energía que liga al electrón con el átomo

entonces el electrón será arrancado del átomo con una energía cinética E_c , de esta manera la energía cinética está dada por la ecuación:

$$E_c = h\nu - \Phi \quad (15)$$

Con Φ denominada *función de trabajo* del material y es la energía mínima para extraer a un electrón de un átomo del material, a los electrones emitidos se les llama *fotoelectrones*. En principio las energías de las líneas fotoelectrónicas están bien definidas en términos de la energía de ligadura o *binding energy* E_b entonces la ecuación 15 se convierte en:

$$E_c = h\nu - \Phi - E_b \quad (16)$$

El mecanismo básico de un instrumento de XPS se ilustra en la figura 8. Al incidir un haz de rayos X los fotones poseen una energía específica que se utiliza para excitar los estados electrónicos de los átomos debajo de la superficie de la muestra, dado que los electrones del *core* de un átomo en estado sólido están cuantizados el espectro de energía tiene picos de resonancia característicos de la estructura electrónica para los átomos en la superficie de la muestra. Mientras que los rayos X pueden penetrar profundamente dentro de la muestra, la profundidad de escape de los electrones expulsados es limitada, esto es, para energía cercanas a los 1400 eV los electrones de profundidades mayores a los 10 nm tienen una menor probabilidad de dejar la superficie sin sufrir una pérdida de energía y por lo tanto contribuyen más a la señal de fondo que a los picos primarios.

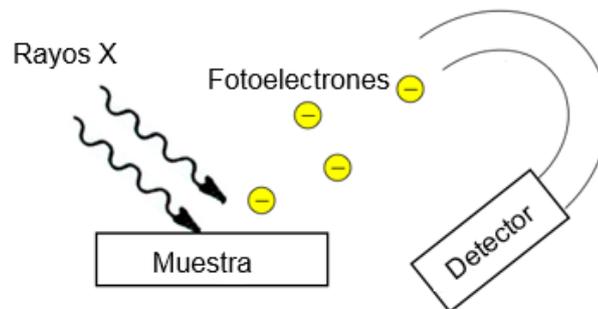


Figura 8: Esquema básico de un instrumento para medir el espectro XPS

El espectro de XPS está formado por la gráfica de intensidad de los fotoelectrones emitidos en función de la energía cinética o energía de ligadura. Un espectro de XPS se muestra en la figura 9 Las líneas se forman midiendo la energía cinética de los electrones arrancados y la energía de los rayos X incidentes, así como la ecuación 16 se puede obtener la energía de ligadura que depende de cada átomo que se estudia. [29]

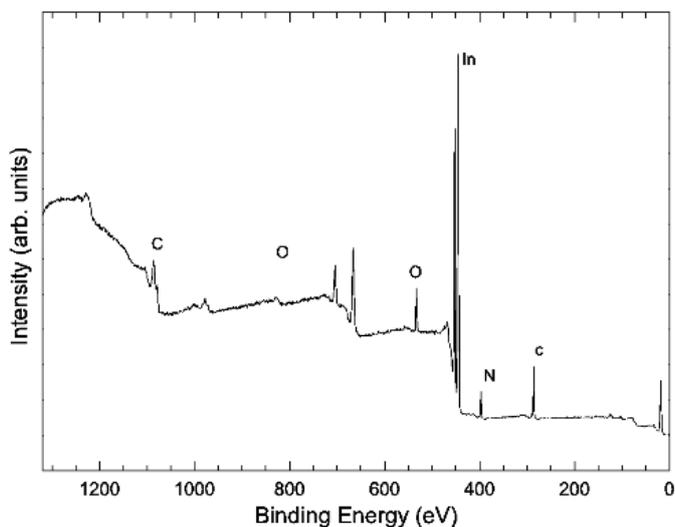


Figura 9: Espectro obtenido por XPS

0.3.4. Espectroscopía de emisión

La técnica de espectroscopía óptica de emisión es un estudio frecuentemente utilizado ya que el plasma emite una gran cantidad de luz durante el proceso de ablación, la técnica se utiliza para determinar las especies en el plasma así como su velocidad más probable y bajo ciertas condiciones, la temperatura y densidad electrónica [17].

El dispositivo básico para el estudio espectroscopico se muestra en la figura 10 [30]:

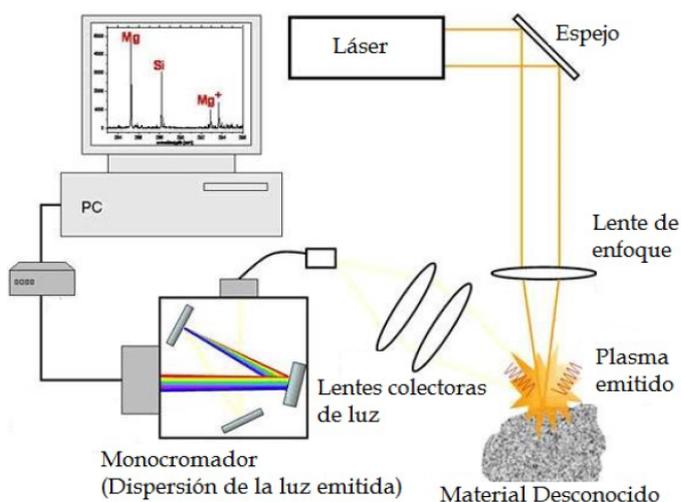


Figura 10: Esquema básico del estudio de espectroscopía de emisión

Tomando en cuenta el proceso de ablación y creación del plasma entonces la técnica se divide en las siguientes etapas:

1. Vaporización de la muestra: Al enfocar el pulso láser sobre la muestra ocurre la interacción fotón-átomo, de esta manera se generan iones y electrones libres.
2. Excitación de los átomos: En el periodo entre la duración del pulso y las interacciones el campo eléctrico asociado al láser acelera a los electrones y provoca una avalancha de ionización cuando colisionan con otros átomos. Las colisiones y el haz láser excitan a los átomos de la muestra, al desexcitarse se libera energía en forma de radiación electromagnética con longitudes de onda λ características de cada elemento presente en la muestra.
3. Detección de la radiación emitida: El arreglo experimental consiste de una serie de lentes, fibra óptica etc, que conducen la luz emitida por el plasma a algún detector, el cual es capaz de separar la luz recibida en sus componentes y captar diferentes frecuencias de luz.
4. Estudio espectroscópico: El detector manda la información hacia algún equipo capaz de graficar el espectro emitido por el plasma. Se identifican las principales líneas y los elementos asociados.

La intensidad de las líneas de emisión depende de varios factores tales como [30]: concentración de los elementos en la muestra, tipo de muestra, medio donde se lleva a cabo la ablación y características del plasma generado que a su vez depende del haz láser: energía, longitud de onda, ancho temporal, fluencia, etc. El estudio espectroscópico posee diversas ventajas tales como:

- Detección de todo tipo de elementos
- Capaz de caracterizar cualquier tipo de muestra ya sean sólidos, líquidos o gases.
- Estudio *in situ* y lo suficientemente rápido para realizar mediciones en tiempo real
- Movilidad del arreglo experimental

Evolución del plasma en el tiempo Durante los primeros 100 ns de vida del plasma la radiación emitida consiste en un espectro continuo de alta intensidad, se le conoce como radiación de frenado o "*bremsstrahlung*". El origen de esta radiación es la aceleración de las cargas eléctricas así como el efecto Stark que causa un ensanchamiento en los niveles de energía de un átomo en presencia de un campo eléctrico, en este caso asociado al pulso láser [31]. La radiación Bremsstrahlung resulta en una brecha continua de radiación que se extiende a través del espectro visible y produce la región de blanco caliente de la pluma en los primeros mm de la expansión. Después de este tiempo pero aun en las etapas iniciales de la vida del plasma el espectro de emisión obtenido en esta fase revela líneas correspondientes a los átomos e iones así como el continuo Bremsstrahlung.

Posteriormente se detecta el espectro de emisión atómico propio de los componentes de la pluma, sin embargo se debe considerar que cada línea de emisión evoluciona temporalmente de manera distinta, por lo que el estudio espectroscópico se realiza resuelto en el tiempo [30].

Durante el estudio se asocian dos tiempos que resultan importantes para el análisis:

- Tiempo de retraso t_d
- Tiempo de obturación t_w

La figura 11 indica los tipos de radiación involucrados y los parámetros t_d y t_w . El tiempo de disparo se sincroniza con el disparo del pulso láser y activa el tiempo de obturación, durante el cual se obtiene el espectro de emisión.

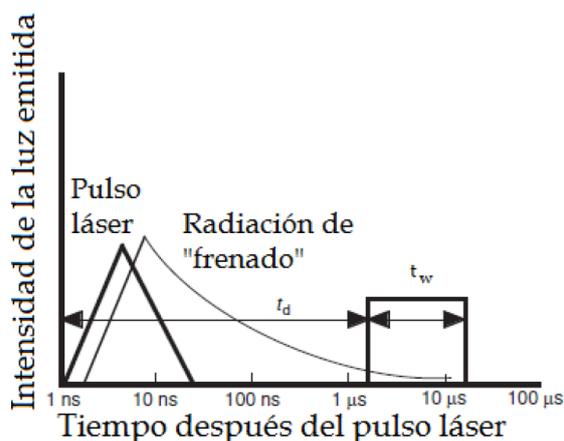


Figura 11: Evolución del tiempo en la radiación emitida por el plasma

Se debe tomar en cuenta que las intensidades espectrales cambian dramáticamente con el tiempo y la distancia, ya que la intensidad y las líneas de emisión de los iones desaparecen rápidamente al enfriarse el plasma [32]. Si se observa el movimiento del espectro en función de la distancia se puede obtener información del tiempo de vuelo de las especies en la región de observación. Se debe enfatizar que la mayoría de las líneas espectrales observadas i.e. transiciones atómicas tienen una vida de 10 ns, por lo que la emisión espectroscópica revela los resultados de un evento de colisión que ocurre dentro de 10 ns de la observación de la emisión.

Un aspecto importante en la evolución temporal de plasmas inducidos por láser es la presión del medio en donde ocurre la expansión. En el caso de películas delgadas el rango de trabajo es de 10^{-3} a 10^{-6} Torr, dependiendo del material que se está depositando. En particular, para presiones bajas (10^{-5} - 10^{-6}), las especies del plasma pueden alcanzar velocidades del orden de decenas de km/s, por lo que la emisión solamente puede observarse algunos microsegundos.

Desarrollo experimental

Como se mencionó en el capítulo anterior en la técnica de depósito por ablación láser se requiere energía obtenida de un pulso láser de alta potencia para extraer material de un blanco, formar un plasma y depositarlo en otro material para formar una película. Debido a la complejidad del proceso en cada etapa están involucrados diversos instrumentos, aparatos y materiales que permiten la realización de la ablación y depósito. Se pueden destacar tres secciones de gran importancia: las muestras, blanco y sustrato, la cámara o sistema de vacío donde se realiza la ablación y el láser.

0.4. Sistema de vacío

El depósito de cualquier material se debe realizar en una atmósfera limpia para evitar que las muestras se contaminen, por esta razón el experimento se realizó en una cámara de acero inoxidable equipada con 2 bombas de vacío: una mecánica (Alcatel 2005SD), que permite disminuir la presión al orden de 10^{-3} Torr y otra turbo-molecular (Alcatel 5010), que puede disminuir la presión dentro de la cámara hasta el orden de 10^{-7} Torr. La presión se controla disminuyendo o aumentando las revoluciones de la bomba turbo-molecular o con la apertura de una compuerta o *gate* que se encuentra entre la bomba turbomolecular y la cámara. La presión se cuantifica por medio de un medidor de presión (Lesker 979 Series) conformado por un medidor tipo pirani y por un sensor de vacío tipo cátodo frío (*vease apéndice B*). En la figura 12 se observa la conexión a la bomba mecánica (A), la bomba turbo-molecular (B), gate o compuerta (C) y el medidor de presión (H).

La cámara cuenta con ventanas donde entra el haz del láser y donde se puede coleccionar luz para el estudio de espectroscopía, figura 12 (G) y (E), respectivamente. El sistema también permite la inyección de tres gases: Oxígeno (O_2), Nitrógeno (N_2) y Argón (Ar) a través del sistema de gases (MKS Instruments 647C), que permite controlar el paso y flujo de los mismos, y una tubería por donde se inyectan los gases tal como se aprecia en la figura 12 (D).

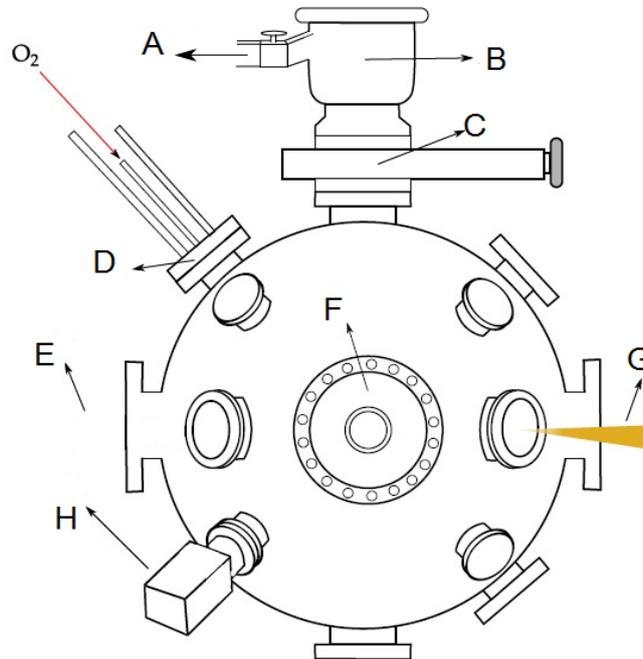


Figura 12: Sistema de vacío utilizado para el depósito: A) Conexión a bomba mecánica, B) Bomba turbomolecular, C) Compuerta, D) Sistema de inyección de gases, E) Ventana para recolectar luz, F) Horno, G) Ventana donde entre el haz láser.

La cámara está equipada con un horno (Aja International-SHQ15A) y una placa que permite la colocación de los sustratos, así como un porta-blancos fijado a un motor (Mdrive 23) como se muestra en la figura 13, que permite el movimiento del blanco.

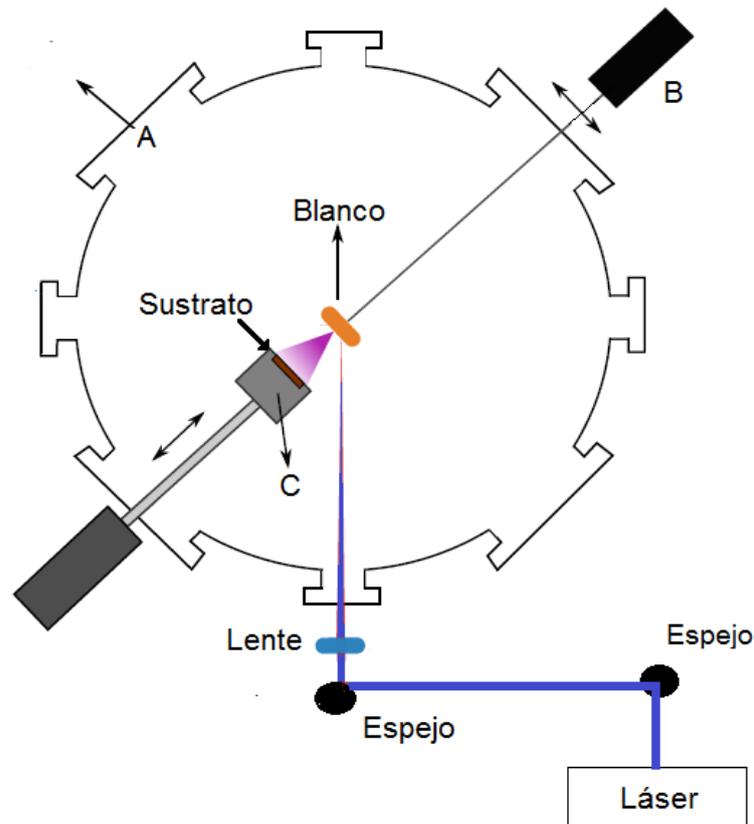


Figura 13: Vista superior de la cámara: A) Ventana, B) Motores, C) Horno

0.5. Preparación de las muestras

Se utilizaron dos muestras en el experimento: el blanco, material ablacionado, y el sustrato, material donde se deposita el plasma y se forma la película, ambos materiales deben ser tratados y limpiados de manera diferente.

El blanco usado está hecho de Óxido de Zinc al 99%, fabricado por la empresa (Kurt J. Lesker) y tiene una forma cilíndrica con 7 mm de espesor y 1.5 cm de radio. El blanco se limpió con acetona y alcohol y se colocó en una base dentro de la cámara de vacío, la base está colocada para moverse usando motores con movimiento en los ejes x y y como se muestra en la figura 13.

Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de vidrio (Corning) los cuales se cortaron en secciones rectangulares de 2 cm x 1.5 cm aproximadamente. Las muestras se limpiaron usando un tratamiento de 15 minutos sumergidas en acetona y 10 minutos en etanol dentro de un baño ultrasónico (Branson-1510), posteriormente se secaron y se guardaron en un recipiente limpio antes de colocarlos dentro de la cámara.

Los sustratos se colocaron dentro de la cámara y se fijaron a la superficie metálica del horno que se muestra en la figura 13. En cada sustrato se colocó un fragmento de una oblea de silicio para realizar la medición del espesor posteriormente.

0.6. Láser

La energía necesaria para la ablación del blanco se obtuvo del pulso de un haz láser de alta potencia. En este caso se utilizó el láser (EKSPLA N300) que corresponde a un láser de Neodimio YAG (Nd:YAG), el cual es un láser de estado sólido y donde los iones de neodimio funcionan como medio activo y constituyen impurezas en una barra de granate de aluminio e itrio ($Y_3Al_5O_{12}$)[17].

La línea de emisión fundamental de los láseres de Nd:YAG corresponde a los 1064 nm, si se usa un cristal no lineal que duplica la frecuencia es posible emitir 532 nm. Con una suma de frecuencias es posible obtener 355 nm.

Para el presente experimento se utilizó la emisión a 355 nm con una duración de pulso de 6 ns y una entrega máxima de energía de 150 mJ ($\pm 3\%$) la energía se midió con un medidor de energía y se varió por medio de un atenuador. El láser se disparó externamente usando una señal rectangular y por medio de un generador de señales (BNC-575), el cual fue controlado por una interfaz en MATLAB. La interfaz también permitió sincronizar el disparo de la cámara ICCD para el estudio espectroscópico (*vease caracterización del plasma*).

Se utilizaron 2 espejos los cuales reflejan esta longitud de onda y una lente de cuarzo con distancia focal de 50 cm como se muestra en la figura 14 para modificar el área del spot al desplazar esta lente como se indica en la figura 14.

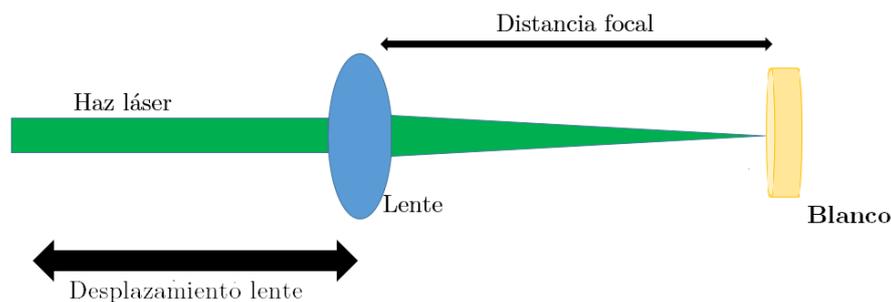


Figura 14: Ajuste del área del spot al desplazar la lente

0.7. Depósito

Antes de comenzar con el depósito se realizaron disparos sobre un papel fotosensible para determinar el diámetro y área del spot del haz láser usando una escala y capturando

una fotografía. La fotografía se analizó con el software *Image J* y *Camview*, una vez determinada el área se calculó mediante la ecuación 1 la energía necesaria para cada depósito, ambos valores se muestran en la tabla 1.

Condición	Energía (mJ)	Área (mm^2)	Fluencia ($\frac{J}{cm^2}$)
A	25.8 ± 0.4	1.24 ± 0.19	2.074 ± 0.041
B	37.8 ± 0.7	1.86 ± 0.21	2.034 ± 0.043
C	66.7 ± 1.1	3.33 ± 0.32	2.005 ± 0.054
D	88.8 ± 0.9	4.44 ± 0.37	1.998 ± 0.061

Tabla 1: Energía utilizada y área del spot en cada condición y depósito

En cada uno de los depósitos el proceso comenzó al realizar vacío por medio de la bomba mecánica hasta alcanzar presiones del orden de Torr, posteriormente se encendió la bomba turbomolecular y el horno, fijando la temperatura a $T=400$ ° C, una vez que se alcanzó la presión de 1×10^{-6} Torr se inyectó oxígeno para establecer una atmósfera de 1×10^{-3} Torr.

Las condiciones fijas para cada depósito se resumen en la tabla 2:

Temperatura del sustrato (° C)	400
Presión O ₂ (mTorr)	1
Número de pulsos	24000
Longitud de onda (nm)	355
Distancia blanco-sustrato (cm)	4.5

Tabla 2: Condiciones de los depósitos de ZnO

El depósito se realizó durante 40 minutos (24000 pulsos) y simultáneamente se realizó el estudio de espectroscopia de emisión del plasma. Al terminar el tiempo se dejó enfriar el sistema durante 2 horas y se retiraron las películas de la cámara.

0.8. Caracterización del plasma por espectroscopia

El sistema que permitió capturar y analizar el espectro de emisión del plasma consistió en un colector de luz formado por dos lentes de 50 y 10 cm de distancia focal unidos a una fibra óptica que permitió llevar la luz colectada a un monocromador (Princeton Instruments Acton SP2500), las líneas de emisión fueron detectadas por medio de la cámara (ICCD PI MAX-2). El control de ambos instrumentos se realizó por medio de una computadora y con el software *WinSpec 32*, el cual permitió ajustar el tiempo de retraso t_d después del disparo láser desde 100 ns a 5 μs y el tiempo de obturación t_w a 200 ns, respectivamente. El arreglo experimental se muestra en la figura 15.

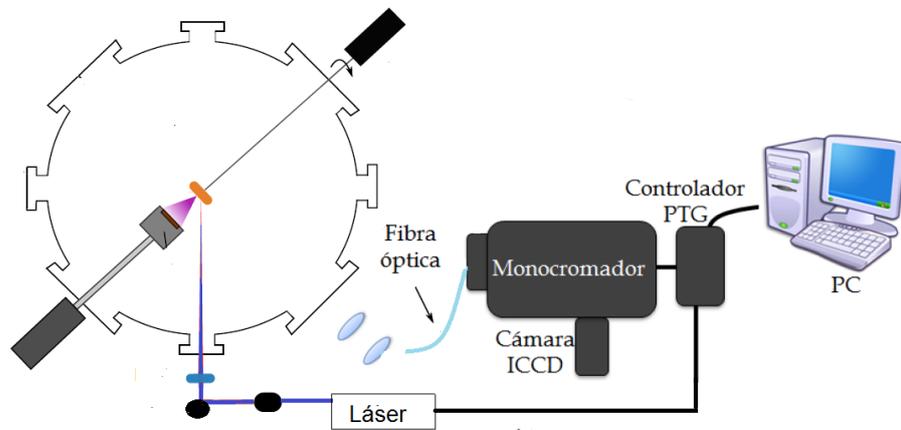


Figura 15: Arreglo experimental para colectar luz del plasma.

Se analizaron tres regiones con longitudes de onda centrales de: 475 nm, 491 nm y 777 nm en cada condición de energía/área. Para cada región se obtuvo el espectro de emisión óptica resuelto en el tiempo desde 100 ns hasta 3000, 4000 y 5000 ns a distintas distancias respecto al blanco en dirección normal a la superficie: 0.5 cm, 1 cm, 2 cm y 3 cm.

Resultados

0.9. Perfilometría

En la técnica de perfilometría el objetivo es la medición del espesor de las películas delgadas. De manera general una punta fina se mueve sobre la película y traza la topografía. Los movimientos mecánicos de la punta se convierten en señales eléctricas.

El espesor de las muestras se midió en 3 regiones distintas con el perfilometro (KLA Tencor P-7). La tabla 3 muestra los datos promediados así como el error asociado para cada condición. La figura 16 muestra la gráfica de los valores mencionados en función de la energía utilizada.

Condición	Espesor (μm)	
A	0.183	± 0.031
B	0.247	± 0.038
C	0.392	± 0.038
D	0.431	± 0.034

Tabla 3: Espesor promedio para cada condición

Se puede observar que el espesor de cada película aumenta a medida que se incrementa la energía y el área, manteniendo la fluencia constante. Lo anterior se puede explicar considerando que la cantidad de material eyectado desde el blanco depende del área del spot. Los resultados obtenidos indican que a mayores áreas se provocan mayor expulsión de material. El aumento de energía puede incrementar la cantidad de masa ablacionada, y por lo tanto el espesor. De manera adicional se observa que el punto correspondiente a la condición D es sublineal y no se encuentra en la línea recta de los 3 puntos restantes, lo anterior se puede explicar considerando un efecto de re-sputtering, ya que en este caso existe una mayor energía

0.10. Difracción de rayos X

Para identificar la fase de una muestra se compara el archivo del patrón de difracción obtenido con el de la base de datos del Centro Internacional de Datos de difracción, estos

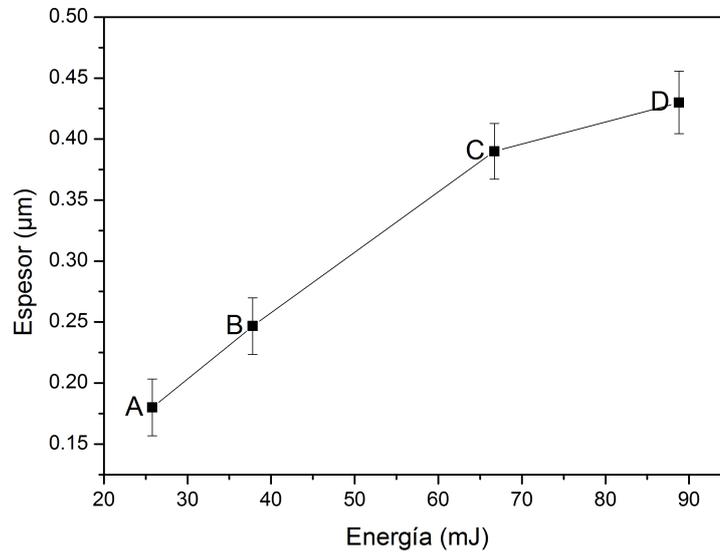


Figura 16: Gráfica de espesor vs energía utilizada

archivos contienen información sobre la intensidades relativas de la muestra pulverizada.

Con el objetivo de analizar la estructura de las muestras obtenidas se realizaron los estudios de difracción con rayos X desde un ángulo de $2\theta = 20^\circ$ hasta $2\theta = 80^\circ$. Los resultados se pueden observar en las figuras 17 y 18, de manera adicional la figura 17 muestra el espectro de Óxido de Zinc [33].

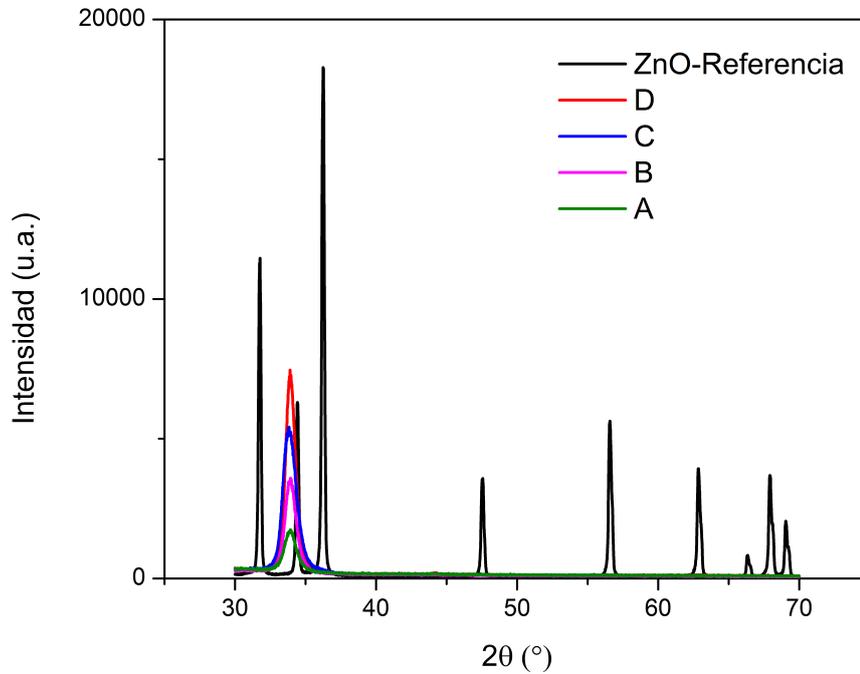


Figura 17: Espectro de XDR de ZnO y resultados obtenidos

Uno de los picos de difracción del ZnO se encuentra ubicado en $2\theta = 34,4^\circ$ y corresponde a la dirección (0 0 2) [14]. Lo anterior es consistente con lo reportado en la literatura ya que se han observado los picos de difracción correspondientes a los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) en películas de ZnO depositadas por PLD REF 2. Además se ha observado que la mayor intensidad corresponde al pico del plano (0 0 2).

La presencia de un solo pico de difracción se puede explicar argumentando que en el caso de películas delgadas el plasma se deposita sobre el sustrato. Por lo que, el crecimiento está limitado a la superficie del material o de otra manera es un crecimiento confinado mientras que en polvos se observa un crecimiento aleatorio y no hay crecimiento preferencial.

De manera adicional se ha reportado REF 2 que la orientación en la dirección c resulta del crecimiento facilitado a lo largo del eje c, debido a la mayor densidad atómica encontrada a lo largo del plano (0 0 2). También se ha observado REF 2 que la orientación preferencial en el eje aumenta ligeramente a medida que aumenta el espesor de la película, de manera que los resultados anteriores son consistentes con lo reportado en la literatura.

A partir de la gráfica de la figura 17 no se puede concluir, inmediatamente, que las muestras obtenidas corresponden al ZnO debido a la presencia de un sólo pico sin embargo

se ha reportado que Lo anterior corresponde a lo obtenido en diversas películas depositadas por ablación láser [3]. [28] incluso a diversas temperaturas las películas poseen crecimiento cristalino orientado en esta dirección lo que demuestra que el crecimiento texturizado no depende directamente de la temperatura i.e. mayor energía para formar enlaces.

En este sentido se ha observado REF que los cristales tienen a crecer en los planos de menor energía superficial, sin embargo, como se mencionó en la sección 2, la estructura más estable del ZnO corresponde a la wurtzita hexagonal, que posee en sus planos (0 0 1) la menor energía superficial. De esta manera el crecimiento en esta dirección se justifica para las películas de ZnO obtenidas.

En la figura 18 se muestra el pico del patrón de difracción para las muestras.

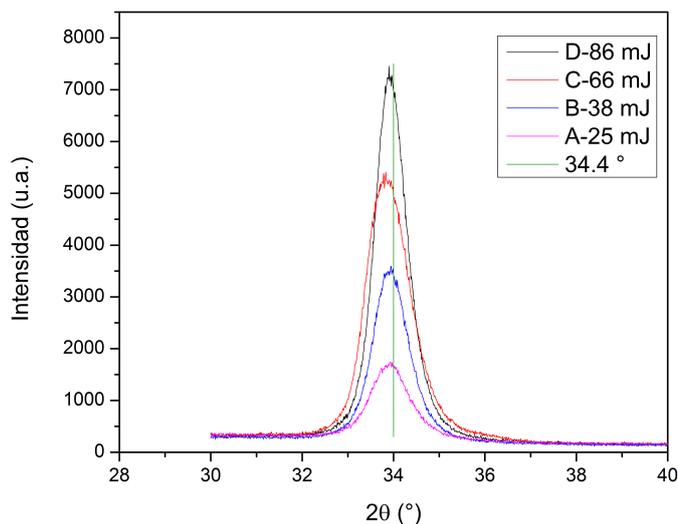


Figura 18: Patrón de difracción obtenido y línea de referencia en $2\theta = 34,4^\circ$

Se ha observado que la intensidad relativa de los picos en el patrón de difracción depende de la temperatura, lo que indica una mayor energía para formar el cristal. Se cree que la orientación preferencial es causada por la minimización de las fuerzas de estrés internas y la energía de superficie.

Debido a que los cristales reales no son perfectos, cada grado está sujeto a deformaciones homogéneas e inhomogéneas. Las deformaciones homogéneas, también conocidas como macrodeformaciones, dan lugar a cambios en las distancias interplanares lo que origina un corrimiento en el pico de difracción lo que explica que el pico no se encuentre exactamente en $2\theta = 34,4^\circ$. Por otro lado las deformaciones inhomogéneas o microdeformaciones tienen su efecto en un ensanchamiento del pico de difracción. El tamaño de grano también con-

tribuye al ensanchamiento del patrón de difracción.

Sin embargo se ha reportado [3] que la intensidad del pico y el ancho a la altura media presentan variaciones relacionadas con la temperatura del sustrato y con la presión de oxígeno. Los resultados obtenidos en el presente trabajo demuestran que existen variaciones en la intensidad del pico de difracción al modificar las variables de energía/área manteniendo la fluencia constante.

La figura 19 muestra la gráfica de la altura del pico de difracción ubicado en $2\theta = 34,4^\circ$ en función de las condiciones usadas. Se observa que la muestra depositada a menor energía, 25 mJ, presenta una menor altura en su pico de difracción, mientras que la muestra depositada a mayor energía, 86 mJ, presenta la mayor altura en su pico de difracción.

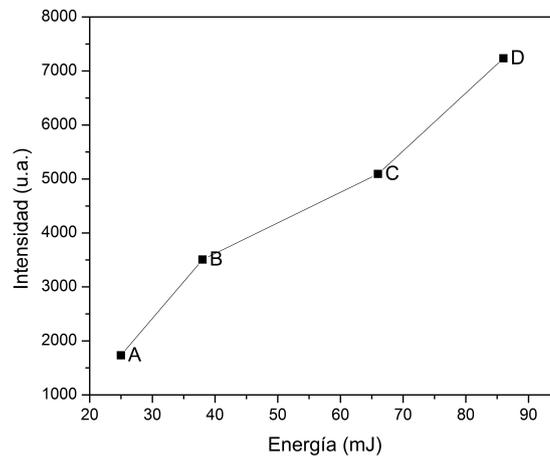


Figura 19: Altura del pico del patrón de difracción de la dirección (0 0 2) en función de la energía

Uno de los análisis más importantes es el grado de cristalinidad de las muestras [10], que se puede obtener analizando el *ancho a la altura media* (FWHM por sus siglas en inglés *Full-Half Width Maximum*). La figura 20 muestra el ancho a la altura media para cada muestra, se observa que no hay linealidad y la muestra con menor ancho corresponde a la depositada con la condición D: 86 mJ.

En esa figura, se observan picos de difracción anchos, debido al tamaño pequeño de los cristalitos, consecuencia de las condiciones de preparación de la muestra, tales como método de síntesis y procesos posteriores de tratamiento, los cuales pueden incluir temperatura y tiempo de horneado que sin duda favorecen el crecimiento del tamaño de cristal.

cuando el valor de FWHM es grande el tamaño de cristal es pequeño y viceversa. Para esta película la energía cinética de las especies es mayor como se verá mas adelante en la sección 4.5.

Se ha observado que las películas más delgadas muestran un decrecimiento en el FWHM al incrementar la temperatura del sustrato. [10] [9]. Los resultados anteriores muestran que a mayor condición de área/energía se obtiene un menor FWHM para el pico de difracción correspondiente a la dirección (0 0 2).

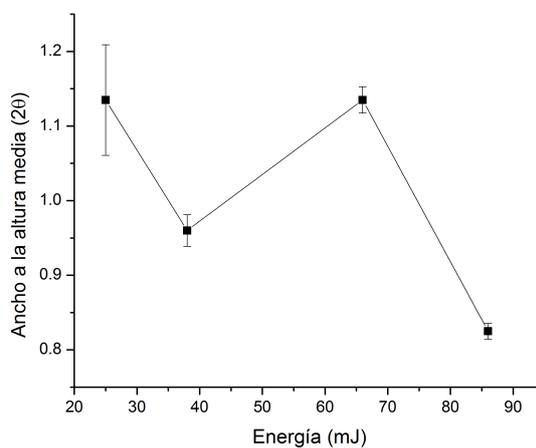


Figura 20: Ancho a la altura media (FWHM) del pico de difracción de dirección (0 0 2)

En la gráfica de la figura 21 se observa el comportamiento de la altura del pico de difracción de la dirección (0 0 2) en función del espesor obtenido en la sección anterior. Se observa un crecimiento de la altura al incrementar el espesor, esto se debe a que a mayor espesor existe una mayor cantidad de material por lo que una mayor cantidad de planos participan en el proceso de interferencia dando una intensidad del pico de difracción mucho mayor.

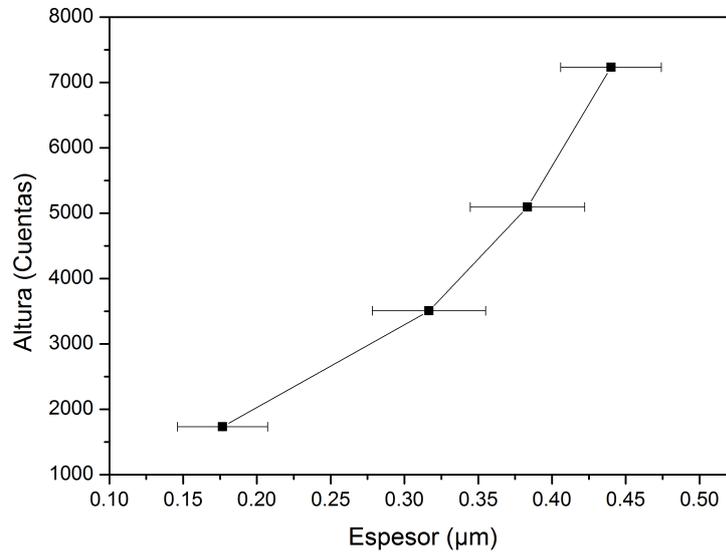


Figura 21: Altura del pico principal de difracción vs espesor

0.11. Transmitancia: UV-Vis

Los estudios de transmitancia se realizaron con el equipo UV-VIS-NIR CARY 5000. La gráfica 22 muestra el espectro de transmitancia para cada condición de energía/área desde 800 nm hasta 350 nm.

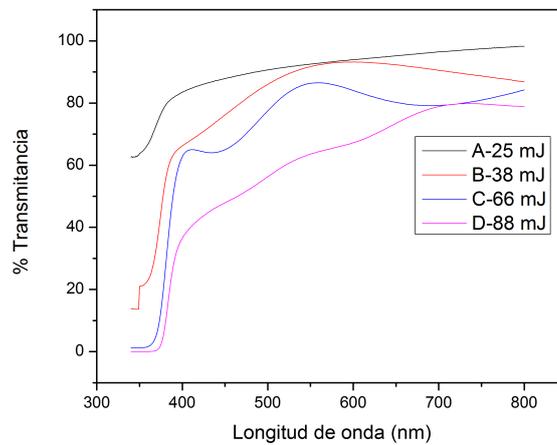


Figura 22: Resultados para la transmitancia

La gráfica de la figura 23 muestra el valor de la transmitancia promedio en un rango del espectro visible: 500 nm a 600 nm. Se muestra el porcentaje de transmitancia en función de la condición de área/energía usada.

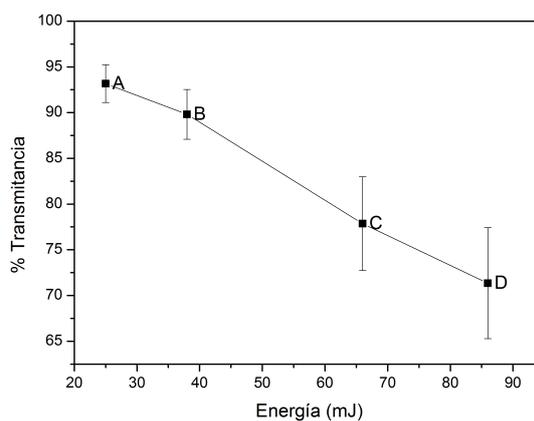


Figura 23: Análisis de transmitancia de 500 nm hasta 600 nm

En la gráfica de la figura 24 se muestra el valor de la transmitancia promedio en el rango de 500 a 600 nm en función del espesor de las películas, se observa que la transmitancia disminuye al incrementar el espesor.

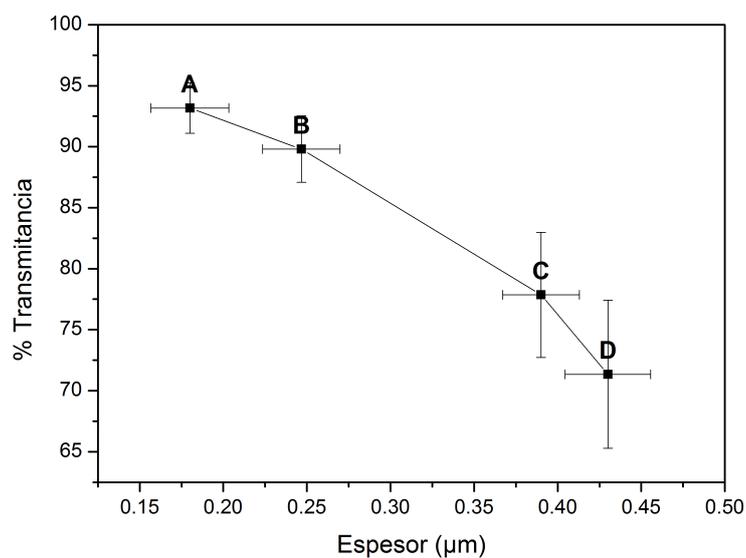


Figura 24: Transmitancia promedio de 500 a 600 nm vs espesor de las películas

Adicionalmente se puede afirmar que las películas depositadas a menor energía y área poseen menos defectos superficiales ya que un alto grado de transmitancia en la región del visible indica que la película posee menos defectos superficiales y mejor cristalinidad [34].

Lo anterior se puede explicar considerando que la absorción óptica en el límite o borde de absorción corresponde a la transición de la banda de valencia a la banda de conducción mientras que la absorción en el rango del visible está relacionada con algunos niveles de energía locales originados por defectos intrínsecos en las películas [34]. Se ha concluido de algunos resultados [34] [35] que la transmitancia en la región del visible incrementa con la temperatura del sustrato y la presión de oxígeno, sin embargo como se menciona en el capítulo 2 estas variables se relacionan con la movilidad de las especies en la superficie del sustrato. Sin embargo en el presente trabajo podemos afirmar que la transmitancia se ve afectada por la variación de la relación entre energía y área, que indirectamente tiene que ver con la velocidad de las especies, tal como se menciona en el capítulo 2 y como se demostrará más adelante.

Cabe mencionar que las películas que se depositan por PLD pueden tener cristalinidad incluso a temperaturas bajas, lo que le da a la técnica una ventaja en comparación con otras y esto se debe a la alta energía de las partículas de la pluma [34]. El análisis de transmitancia de las películas de ZnO cobra importancia al considerar el uso del ZnO en dispositivos ópticos. Se debe mencionar que a partir del análisis de transmitancia es posible obtener el valor de la banda prohibida de este material, sin embargo en el presente trabajo se buscan las principales diferencias entre las películas y plasma al modificar el área y la energía, por lo que, en este caso es suficiente comparar los espectros de transmitancia para cada muestra.

0.12. XPS

Las muestras se analizaron con el equipo en tres regiones distintas, las figuras 25,26 y 27 muestran los espectros obtenidos al realizar el estudio para el blanco ocupado en la ablación, la película depositada con la condición A y la película depositada con la condición D.

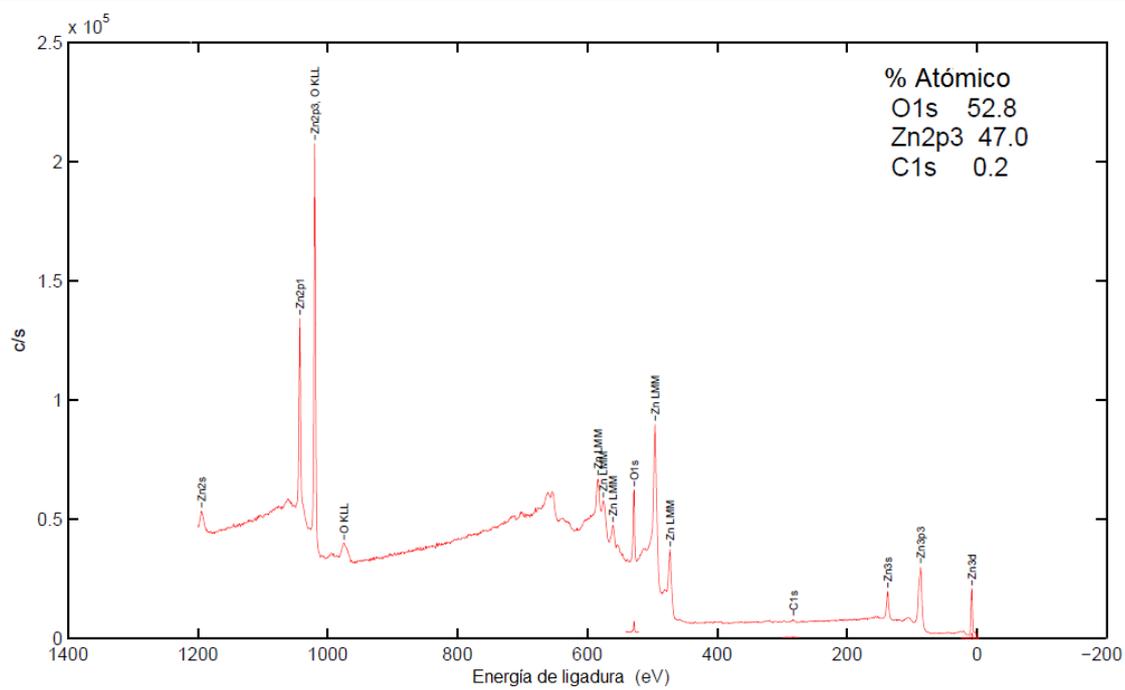


Figura 25: Espectro de XPS obtenido al analizar el blanco de ZnO.

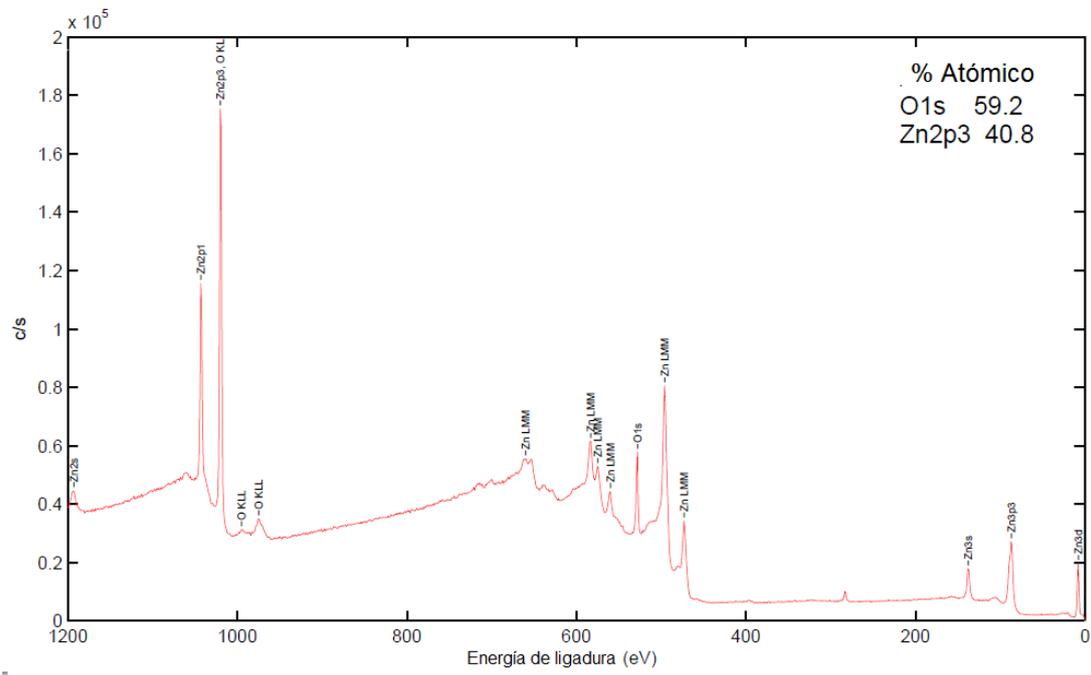


Figura 26: Espectro de XPS obtenido al analizar la muestra depositada con la condición A (25 mJ)

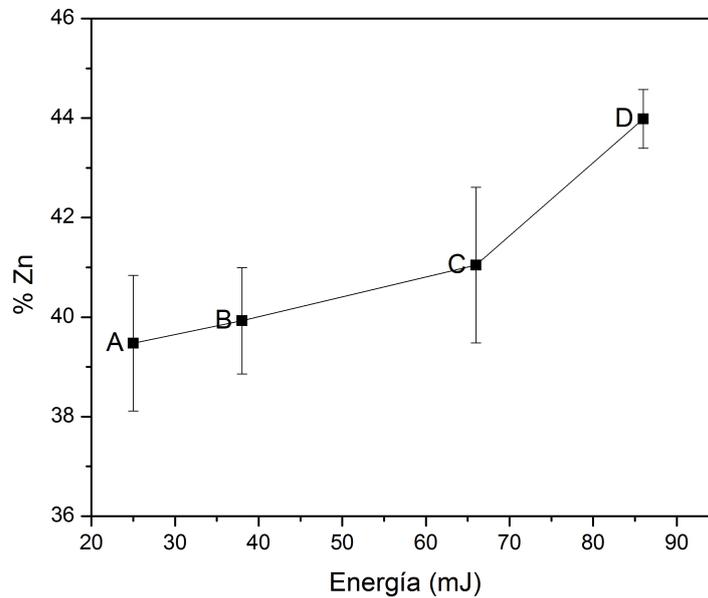


Figura 28: Porcentaje de Zinc presente en función de la energía medidos con la técnica de XPS

Se observa que existe un incremento en el porcentaje de Zn en las muestras depositadas con las condiciones C y D que corresponden a los valores de energía altos y áreas mayores, por lo tanto mayor valor de energía implica menor contenido de oxígeno y esto se debe a que puede ocurrir *re-sputtering* debido a la alta energía de los iones.

0.13. Espectroscopía de emisión del plasma

Se analizaron 3 regiones distintas centradas en 472 nm, 491 nm y 777 nm. Las gráficas de las figuras 29 y 30 muestran los espectros obtenidos a 1 cm de distancia en la región centrada en 472 nm y con ambas condiciones extremas: A (25 mJ) y D (86 mJ).

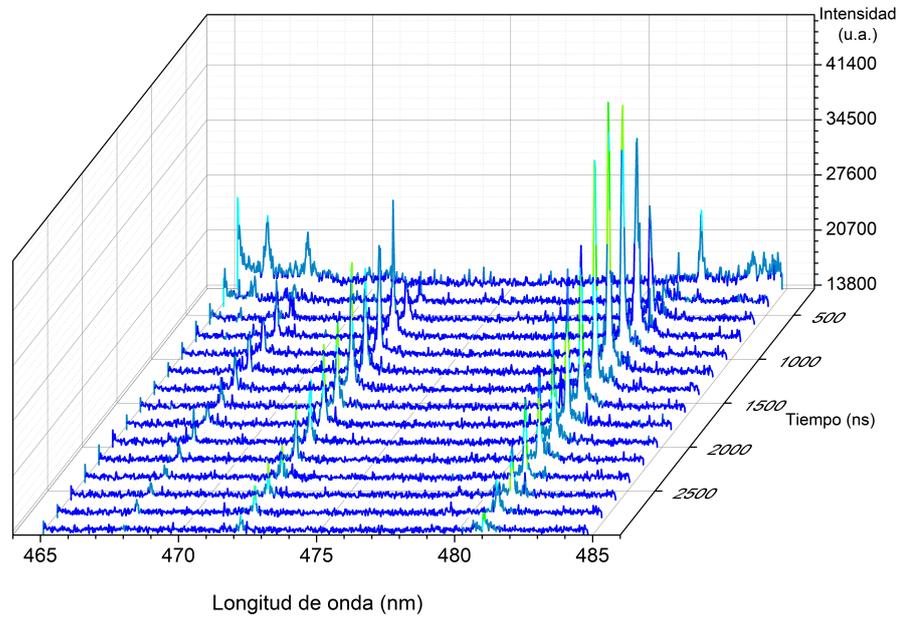


Figura 29: Espectroscopía de emisión óptica resuelta en el tiempo del plasma de ZnO en la región de 466 a 484 nm para la condición A (25 mJ) a 1 cm del blanco.

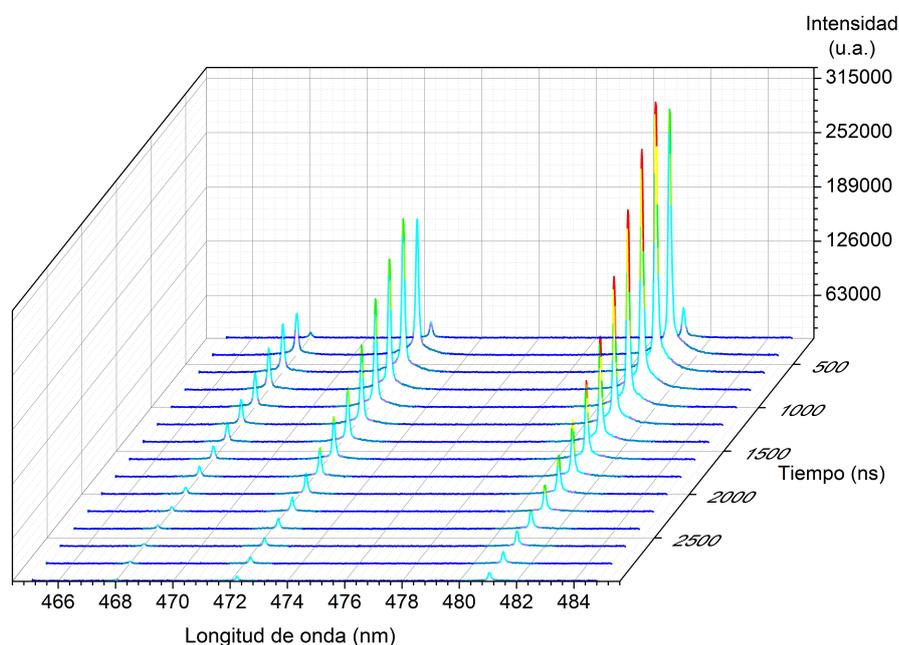


Figura 30: Espectroscopía de emisión óptica resuelta en el tiempo del plasma de ZnO en la región de 466 a 484 nm para la condición D (86 mJ) a 1 cm del blanco.

En la gráfica de la figura 29 que muestra el espectro con la condición A: 25 mJ se observa la presencia de ruido, mientras que en la gráfica 30 se observa un espectro con mayor intensidad y mejor definido, esto se debe a que existe una mayor cantidad de luz colectada pues las especies tienen una mayor energía recibida del pulso láser. Además se puede observar que existen 3 longitudes de onda que destacan: 468 nm, 472 nm y 481 nm que corresponden al Zn I o Zinc neutro. Se destaca que la línea más intensa para ser encontrada alrededor de 481 nm lo que coincide con estudios de la pluma en ablación láser con ZnO reportados en [36] [37]. Con el objetivo de obtener la velocidad de las especies de Zn I se analizó la longitud de onda de 481.06 nm.

En la gráfica de la figura 31 se observa el comportamiento de la intensidad en función del tiempo para la longitud de onda de 481.06 nm correspondiente a Zn I. Se observa que la condición A para energía baja y área pequeña alcanza su máximo tiempo después que la condición D. Lo anterior se puede explicar considerando que en la condición D de mayor energía/área las especies de Zn I reciben mayor energía del pulso láser y poseen mayor energía cinética al salir del blanco y por lo tanto mayor velocidad.

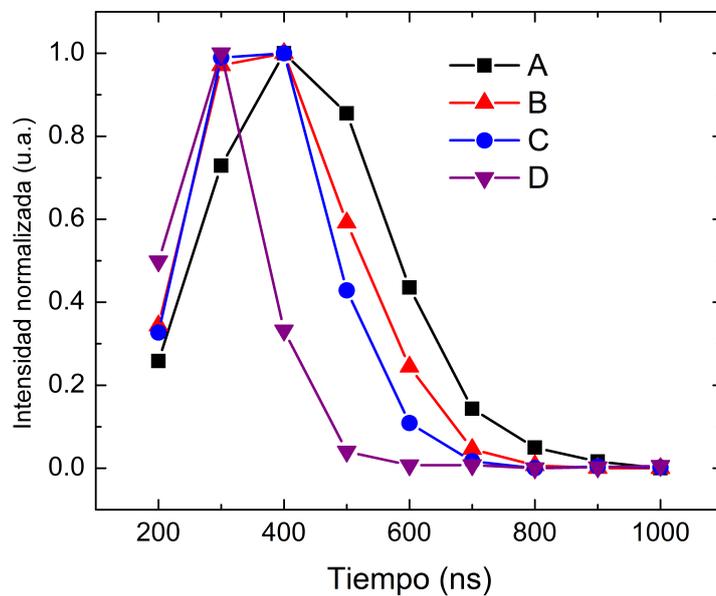


Figura 31: Intensidad en función del tiempo a 1 cm de distancia para la longitud de onda de 481.06 nm en todas las condiciones.

En la gráfica de la figura 32 se observa el comportamiento de la intensidad en función del tiempo para la longitud de onda de 492.37 nm correspondiente a ion Zinc (Zn II). El comportamiento es similar a lo observado en la figura 31.

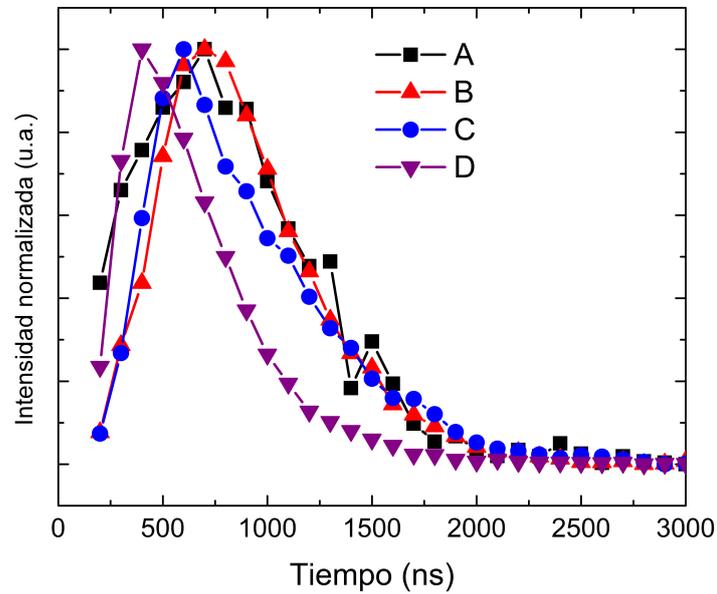


Figura 32: Intensidad en función del tiempo a 1 cm de distancia para la longitud de onda de 492.37 nm en todas las condiciones.

En la gráfica de la figura 33 se observa el comportamiento de la intensidad en función del tiempo para la longitud de onda de 777.11 nm correspondiente al Oxígeno neutro [36]. El comportamiento es similar a lo observado en la figuras 31 y 32. A partir de las tres gráficas se puede observar que las especies incrementaron su velocidad al incrementar la relación energía/área. Lo anterior se justifica en la sección siguiente.

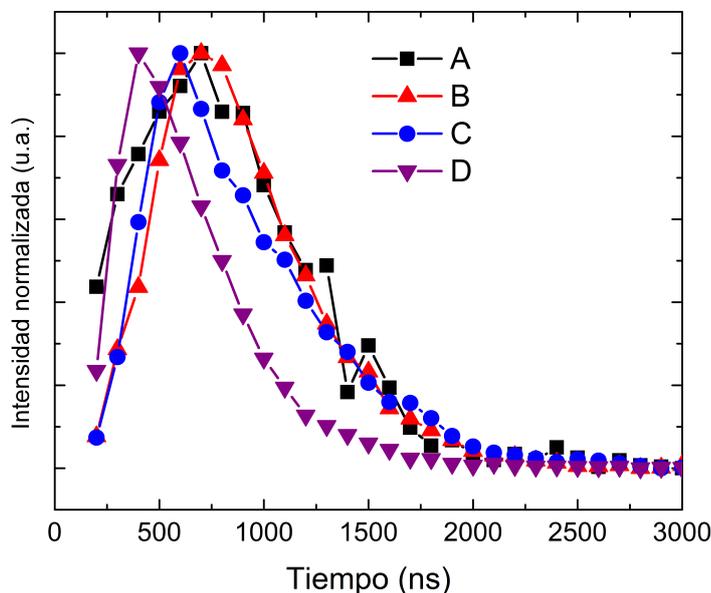


Figura 33: Intensidad en función del tiempo a 1 cm de distancia para la longitud de onda de 777.11 nm en todas las condiciones

Finalmente los archivos fueron procesados usando origin para obtener la variación del pico máximo en función de la distancia y el tiempo, usando un ajuste lineal se obtuvieron los siguientes datos para la velocidad de las especies de Zinc neutro, ión de Zinc y Oxígeno neutro. Los resultados se muestran en la tabla 5:

	Zn I (481.06 nm)	Zn II (492.37 nm)	O (777.332 nm)
Condición	Velocidad ($\frac{km}{s}$)	Velocidad ($\frac{km}{s}$)	Velocidad ($\frac{km}{s}$)
A	6.5 ± 0.7	24.1 ± 0.6	16.3 ± 1.4
B	15.3 ± 1.0	29.8 ± 2.6	20.0 ± 1.6
C	17.1 ± 1.1	33.3 ± 1.5	20.7 ± 1.8
D	18.3 ± 1.3	34.6 ± 3.0	23.4 ± 3.0

Tabla 5: Velocidades para las diversas especies a partir de la longitud de onda analizada

Los valores obtenidos son parecidos a los reportados en [36] por lo que el experimento es consistente con la literatura.

La gráfica de la figura 34 muestra las velocidades de las especies de Zn I, Zn II y O I. Se observa un comportamiento similar en los tres casos por lo que al incrementar la relación energía/área se incrementa la velocidad de las especies, lo anterior indica que al modificar la relación de las variables involucradas en la fluencia pero manteniendo esta constante

se modifican las propiedades del plasma pueden cambiar las propiedades de las películas depositadas.

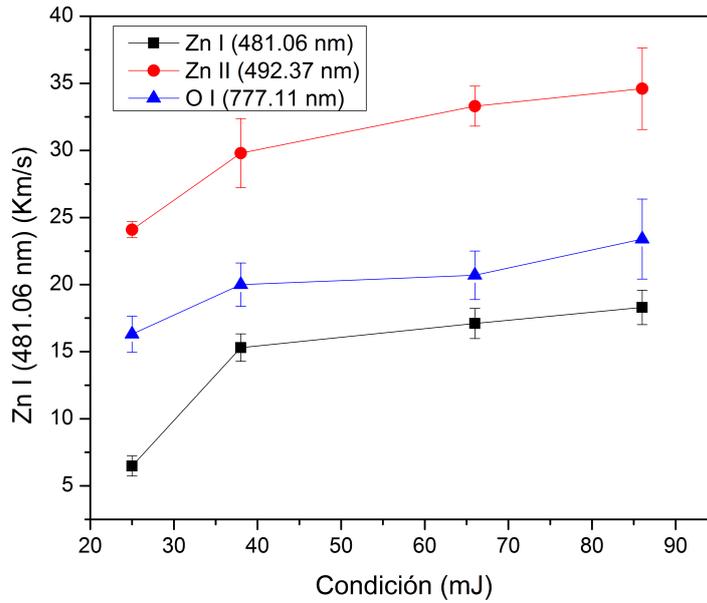


Figura 34: Velocidad de las especies de Zn I, Zn II y O I.

Usando los valores de la gráfica 5 y la ecuación 5 es posible obtener la energía cinética de las especies, que se muestra en la tabla 6:

	Zn I (481.06 nm)	Zn II (492.37 nm)	O (777.332 nm)
Condición	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)
A	6.5 ± 0.7	24.1 ± 0.6	16.3 ± 1.4
B	15.3 ± 1.0	29.8 ± 2.6	20.0 ± 1.6
C	17.1 ± 1.1	33.3 ± 1.5	20.7 ± 1.8
D	18.3 ± 1.3	34.6 ± 3.0	23.4 ± 3.0

Tabla 6: Velocidades para las diversas especies a partir de la longitud de onda analizada

Considerando la tabla 6 se puede concluir que las películas depositadas con la máxima condición de área y energía son las de mayor velocidad y energía cinética. Mientras que las de menor energía cinética y velocidad corresponden a las depositadas con la condición más baja de energía/área.

Dado que la energía cinética depende del cuadrado de la velocidad un incremento en

la velocidad implica especies mucho más energéticas y de esta manera se pueden explicar diversos fenómenos.

Conclusiones

En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de óxido de Zinc (ZnO) por medio de la técnica de ablación con láser pulsado (PLD). Durante el desarrollo del trabajo se modificaron los valores de energía del pulso láser y el área del spot manteniendo una fluencia constante. Se realizó el estudio de espectroscopía de emisión óptica del plasma de ablación y los estudios de perfilometría, difracción por rayos X, transmitancia y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) a las películas obtenidas.

Considerando que en la técnica de PLD intervienen diversas variables y parámetros, se considera a la fluencia como una de las más importantes pues controla la energía de las especies como se demostró en el capítulo 4. Dado que en la literatura se reporta generalmente el valor de la fluencia sin identificar el área y la energía utilizadas es de gran importancia estudiar el impacto de modificar estas cantidades tanto en la pluma de ablación como en las películas depositadas. Se observó que a pesar de mantener fijo el valor de la fluencia: 2 J/cm^2 las propiedades de las películas y del plasma de ablación fueron afectadas por la relación entre la energía del pulso láser y el área del spot del haz.

A propósito el presente trabajo aporta información sobre el comportamiento del plasma al modificar estas variables. Las velocidades de las especies de Zinc neutro (Zn I) y Zn II así como las de Oxígeno neutro (O I) obtenidas por el análisis de espectroscopía de emisión atómica mostraron un incremento al incrementar la relación área/energía, de igual manera se demostró que la energía cinética de las especies incrementó al aumentar el valor de ambas variables.

Se observó que a pesar de mantener fijo el valor de la fluencia: 2 J/cm^2 las propiedades de las películas y del plasma de ablación fueron afectadas por la relación entre la energía del pulso láser y el área del spot del haz.

Las películas depositadas poseen la estructura de la wurtzita con el pico de difracción en $2\theta = 34,4^\circ$ correspondiente a la dirección (0 0 2). Lo anterior corresponde con películas depositadas con esta técnica reportadas en múltiples referencias.

La película depositada con la condición de 25 mJ y 0.19 mm^2 presentó la menor altura en el pico de difracción correspondiente a la dirección *c*, el mayor porcentaje de transmitancia y el menor porcentaje en contenido de Zn. En referencia al plasma correspondiente a esta película se observó que las especies de Zn I, Zn II y O I tuvieron la menor velocidad

de las cuatro condiciones depositadas. Mientras que la película depositada con la condición de 86 mJ de energía y 0.37 mm^2 de área presentó el mayor espesor, porcentaje de Zn y altura en el pico de difracción pero el menor porcentaje de transmitancia.

Las velocidades de las especies de Zinc neutro (Zn I) y Zn II así como las de Oxígeno neutro (O I) obtenidas por el análisis de espectroscopía de emisión atómica mostraron un incremento al incrementar la relación área/energía.

El hecho de permite conocer la influencia de las variables en el proceso de obtención de películas delgadas

Lo anterior permitirá tener un mayor control y conocimiento de la técnica.

Apéndices

0.14. Incertidumbres

0.14.1. Desarrollo experimental

La tabla 1 muestra los valores de energía, área y fluencia utilizados en el depósito. Las incertidumbres asociadas a cada valor se obtuvieron la siguiente manera.

En el cálculo del área se usó la incertidumbre estándar combinada:

$$U_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (17)$$

En este caso:

$$U_c(A) = 2\pi r u(r) \quad (18)$$

Donde r es el radio utilizado y $u(r)$ es la incertidumbre asociada al radio (0.05 mm) que corresponde a una incertidumbre tipo B asociada la mitad de la mínima escala en el proceso de medición.

En el cálculo de la fluencia se utilizó la incertidumbre estándar combinada dada por la ecuación 17. Y que se convierte en:

$$U_c(F) = \sqrt{\left(\frac{1}{A}\right)^2 u^2(E) + \left(-\frac{E}{A^2}\right)^2 u^2(A)} \quad (19)$$

Con $u(E)$ la incertidumbre asociada al medidor de energía (tipo B) y $u(A)$ la incertidumbre estándar combinada asociada al área.

0.14.2. Resultados

Fluencia

En el cálculo del área se debe usar la incertidumbre estándar combinada:

$$U_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (20)$$

Perfilometria

Tabla 3 se asoció la incertidumbre tipo A correspondiente a la desviación experimental de la media.

Bibliografía

- [1] M.S.R. Rao and T. Okada. *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*. Springer India, 2013.
- [2] C.F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [3] C. Jagadish and S.J. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. Elsevier Science, 2011.
- [4] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, 1994.
- [5] SS Harilal. Influence of spot size on propagation dynamics of laser-produced tin plasma. *Journal of Applied Physics*, 102(12):123306, 2007.
- [6] ME Shaheen, JE Gagnon, and BJ Fryer. Excimer laser ablation of aluminum: influence of spot size on ablation rate. *Laser Physics*, 26(11):116102, 2016.
- [7] W.D. Callister and D.G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition: Ninth Edition*. Wiley, 2013.
- [8] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [9] Ji Nan Zeng, Juay Kiang Low, Zhong Min Ren, Thomas Liew, and Yong Feng Lu. Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of zno films prepared by pulsed laser deposition. *Applied surface science*, 197:362–367, 2002.
- [10] Peng Zhan, Zhengcao Li, and Zhengjun Zhang. Preparation of highly textured zno thin films by pulsed electron deposition. *Materials Transactions*, 52(9):1764–1767, 2011.
- [11] Carlos Zandalazini. Generación de películas delgadas mediante ablación láser. *Facultad de Matemática, Astronomía y Física*, Doctor:164, 2012.
- [12] YR Ryu, S Zhu, JD Budai, Holalkere R Chandrasekhar, Paul F Miceli, and HW White. Optical and structural properties of zno films deposited on gaas by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 88(1):201–204, 2000.

- [13] Shunichi Hayamizu, Hitoshi Tabata, Hidekazu Tanaka, and Tomoji Kawai. Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition. *Journal of applied physics*, 80(2):787–791, 1996.
- [14] VI Craciun, J Elders, JGE Gardeniers, and Ian W Boyd. Characteristics of high quality zno thin films deposited by pulsed laser deposition. *Applied physics letters*, 65(23):2963–2965, 1994.
- [15] BJ Jin, SHs Bae, SY Lee, and S Im. Effects of native defects on optical and electrical properties of zno prepared by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 71(1):301–305, 2000.
- [16] Howard M Smith and AF Turner. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Applied Optics*, 4(1):147–148, 1965.
- [17] Sánchez Aké Citlali. *Tesis: Interacción de dos plasmas de ablación láser aplicada al depósito de películas de carbono*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [18] Ezra Garza. Pulsed laser deposition of thin film heterostructures. 2011.
- [19] Ma. Del Rocío Camacho. *Depósito de películas delgadas de ZnO: Mn mediante la interacción de dos plasmas producidos por láser*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [20] Jeffrey T Cheung, Haluk Sankur, and T Chang. Applications of pulsed laser deposition to optics. *Optics and Photonics News*, 3(6):24–27, 1992.
- [21] Eddie Margarita Listrange López Guerrero Longsworth. *Tesis: Análisis de Películas Delgadas de ZnO Producidas por Pulverización Catódica con Magnetron de Radiofrecuencias*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [22] M. Stafe, A. Marcu, and N. Puscas. *Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [23] A Marcu, C Grigoriu, and K Yatsui. Particles interaction with obstacles in a pulsed laser deposition system. *Applied surface science*, 248(1):466–469, 2005.
- [24] S Metev and K Meteva. Nucleation and growth of laser-plasma deposited thin films. *Applied Surface Science*, 43(1-4):402–408, 1989.
- [25] J. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [26] MG Norton and CB Carter. On the optimization of the laser ablation process for the deposition of yba 2 cu 3 o 7-d thin films. *Physica C: Superconductivity*, 172(1):47–56, 1990.
- [27] CC Chang, XD Wu, R Ramesh, XX Xi, TS Ravi, T Venkatesan, DM Hwang, RE Muenchausen, S Foltyn, and NS Nogar. Origin of surface roughness for c-axis oriented y-ba-cu-o superconducting films. *Applied physics letters*, 57(17):1814–1816, 1990.

- [28] B.D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley, 1967.
- [29] J.W. Robinson, E.M.S. Frame, and G.M. Frame. *Undergraduate Instrumental Analysis, Sixth Edition*. Taylor and Francis, 2004.
- [30] González Miranda Oscar. *Tesis: Estudio espectroscópico de gotas usando plasmas inducidos con láser*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [31] E. Haug and W. Nakel. *The Elementary Process of Bremsstrahlung*. World Scientific, 2004.
- [32] C Girault, D Damiani, J Aubreton, and A Catherinot. Time-resolved spectroscopic study of the krf laser-induced plasma plume created above an ybaco superconducting target. *Applied physics letters*, 55(2):182–184, 1989.
- [33] H.E. Swanson and United States. National Bureau of Standards. *Standard x-ray diffraction powder patterns*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1981.
- [34] Jun-Liang Zhao, Xiao-Min Li, Ji-Ming Bian, Wei-Dong Yu, and Xiang-Dong Gao. Structural, optical and electrical properties of zno films grown by pulsed laser deposition (pld). *Journal of Crystal Growth*, 276(3):507–512, 2005.
- [35] SJ Pearton, DP Norton, K Ip, YW Heo, and T Steiner. Recent advances in processing of zno. *Journal of Vacuum Science And Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 22(3):932–948, 2004.
- [36] Frederik Claeysens, Andrew Cheesman, Simon J Henley, and Michael NR Ashfold. Studies of the plume accompanying pulsed ultraviolet laser ablation of zinc oxide. *Journal of applied physics*, 92(11):6886–6894, 2002.
- [37] KJ Saji, NV Joshy, and MK Jayaraj. Optical emission spectroscopic studies on laser ablated zinc oxide plasma. *Journal of applied physics*, 100(4):043302, 2006.