



Ciencia e Ingeniería  
de Materiales

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS  
DE ALEACIÓN DE NiMnSn POR ABLACIÓN LÁSER”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA  
MIGUEL ANGEL VALVERDE ALVA

TUTOR: Dr. TUPAK ERNESTO GARCÍA FERNÁNDEZ

MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **Agradecimientos**

Agradezco a los doctores Tupak García Fernández, Mayo Villagrán Muniz y Guillermo Santana Rodríguez, integrantes del comité tutorial, por la asesoría brindada durante estos años. De igual forma un agradecimiento a los doctores José Luis Sánchez Llamazares y Jaime Santoyo Salazar por sus opiniones, y por el apoyo que me brindaron, junto con los maestros Gladis Judith Labrada Delgado y Rogelio Fragoso Soriano, con las técnicas de caracterización para las películas delgadas.

Agradezco al CONACyT y al ICyTDF, por el financiamiento a mis estudios de posgrado.

Agradezco también el apoyo brindado en el marco de los proyectos:

UACM - ICyTDF, “Desarrollo de espectrómetro óptico y de sistema de reconocimiento de patrones”, ICyTDF “Desarrollo de tecnologías ópticas para el estudio superficial de materiales”. “CONACyT, núm. 82634, Interacción de dos plasmas inducidos por láser y su aplicación al depósito de películas dopadas”, “UNAM-PAPIT. Num: IN113709, Diagnóstico de plasmas inducidos por láser para el depósito de películas delgadas” y “DGAPA IN11#4009”.

Agradezco el apoyo de mi familia y amigos del posgrado por los momentos compartidos y el apoyo brindado.

## ÍNDICE

Resumen .....	4
Presentación del contenido.....	6
Objetivos .....	7
<b>1 El depósito de películas delgadas por láser pulsado (PLD) y aleaciones de NiMnSn .....</b>	<b>8</b>
1.1 La técnica del depósito por láser pulsado (PLD).....	8
1.2 Dinámica de expansión de la pluma de ablación .....	10
1.3 Crecimiento de las películas delgadas .....	13
1.4 Aleaciones con memoria de forma (SMA) .....	15
1.4.1 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma .....	18
1.5 Superparamagnetismo .....	22
<b>2 Sistema experimental .....</b>	<b>24</b>
2.1 Sistema experimental para la obtención de las películas delgadas .....	25
2.1.1 Técnicas de análisis de las películas delgadas.....	27
2.2 Sistema experimental para la obtención de fotografías de la dinámica de expansión de la pluma de ablación. ....	28
2.2.1 Técnicas de análisis para la pluma de ablación.....	30
<b>3 Análisis de las películas delgadas y del blanco de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> .....</b>	<b>35</b>
3.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies del blanco de Ni <sub>50</sub> Mn <sub>37</sub> Sn <sub>13</sub> y de las películas delgadas.....	35
3.2 Análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las superficies de las películas delgadas.....	40
3.3 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) para un corte transversal de las películas delgadas .....	44
3.4 Análisis de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIDRX) de las películas delgadas.....	48
3.5 Análisis de microscopía de fuerza magnética (MFM) de las películas delgadas .....	51
3.6 Análisis magnético de las películas delgadas .....	53
<b>4 Análisis de la pluma producida durante el proceso de ablación .....</b>	<b>54</b>

4.1	Análisis de fotografía rápida de la pluma .....	55
4.2	Modelos para la expansión de la pluma de ablación del blanco de Ni <sub>50</sub> Mn <sub>37</sub> Sn <sub>13</sub> .....	58
4.3	Análisis de intensidad vs tiempo de la pluma .....	65
4.4	Análisis de correlación de la intensidad de emisión de la pluma .....	71
4.4.1	Análisis de correlación temporal en función del pixel .....	72
4.4.2	Análisis de correlación espacial como función del tiempo .....	77
5	Conclusiones.....	80
	Glosario.....	82
	Referencias .....	83

## Resumen

En este trabajo se presenta la obtención de películas delgadas de un blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  mediante la técnica del depósito por láser pulsado.

Se presenta el análisis de la intensidad de emisión y del coeficiente de correlación para las series de fotografías obtenidas de la expansión de la pluma como técnica nueva para el estudio de plasmas obtenidos mediante ablación láser.

Se obtuvieron 9 películas delgadas teniendo como variables la presión y el campo magnético producido por un imán permanente circular, sobre el cual se fijó el sustrato de silicio cristalino. La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 3 cm, se utilizó un láser *Nd: YAG* con fuente de excitación emitiendo pulsos láser con una longitud de onda de 1064 nm a una frecuencia de 10 Hz durante 30 minutos.

Se realizaron análisis de microscopia de fuerza atómica (*AFM*), microscopia electrónica de barrido (*SEM*), difracción de rayos X en la configuración de haz rasante (*GIDRX*), microscopia de fuerza magnética (*MFM*) y análisis magnético para estudiar las características morfológicas y magnéticas de las películas delgadas. Los análisis de *AFM* y *SEM* muestran que las películas delgadas crecidas a vacío ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) son más lisas y compactas en comparación con las películas crecidas en presiones controladas de argón (0.2 y 0.4 Torr), las cuales son más rugosas y presentan columnas colindantes de agregados de nanopartículas. Para un determinado valor de presión, el efecto del campo magnético (para 0, 0.2 y 0.4 Teslas) sobre las características morfológicas y magnéticas de las películas no es apreciable. Para los 9 depósitos se encontró un tamaño de nanopartícula similar que varía en el rango de 5.8 y 8.5 nm. Las pruebas de *MFM* también muestran un tamaño de dominio magnético similar para las películas delgadas, que varía en el rango de 7.3 y 9.7 nm. El hecho de haber encontrado un tamaño de nanopartícula similar al tamaño de dominio magnético indica que se obtuvo monodominios magnéticos, los cuales por las dimensiones halladas se trataría de superparamagnetismo. Se realizaron curvas de magnetización para las películas delgadas, las cuales no muestran un ancho de

histéresis, lo cual apoya la idea de que se obtuvieron películas delgadas conformadas por nanopartículas superparamagnéticas.

Se obtuvieron 9 series de fotografías teniendo nuevamente como variables el campo magnético (0, 0.2 y 0.4 Teslas) y la presión (vacío de  $1 \times 10^{-5}$ , así también 0.2 y 0.4 Torr de argón), esto con la finalidad de relacionar las características morfológicas de las películas delgadas con la dinámica de expansión de la pluma de ablación. Se encontró que la expansión de la pluma en vacío es libre y rápida en comparación con la expansión de la pluma en argón, la cual es confinada y desacelerada debido a las colisiones de las especies ablacionadas con los átomos de argón. Se utilizó los modelos de arrastre y de onda de choque para describir la expansión de la pluma a través del argón. Las curvas de intensidad en función del tiempo para la expansión de la pluma muestran que la expansión de la pluma en argón emite más luz en comparación con la expansión de la pluma en vacío. Se presenta el análisis de correlación cruzada temporal en función del pixel, el cual nos permiten identificar las zonas de mayor y/o menor similitud entre 2 series de fotografías. Se presenta curvas del coeficiente de correlación en función del tiempo obtenidas al comparar las 9 series de fotografías obtenidas de la expansión de la pluma en diversas condiciones de campo magnético y presión. Se encontró una dependencia entre las curvas de correlación y la presión.

En este trabajo se encontró que las características morfológicas de las películas obtenidas en vacío se diferencian con las características de las películas crecidas en presiones de argón (0.2 y 0.4 Torr). También se encontró diferencias en la dinámica de expansión de la pluma de ablación que se expande en vacío en comparación con la dinámica de la pluma que se expande en argón. Estos resultados indican que posiblemente los cambios en la dinámica de expansión de la pluma de ablación estén relacionados directamente con los cambios obtenidos para la morfología de las películas delgadas.

## Presentación del contenido

El trabajo que se presenta trata de la obtención y caracterización de películas delgadas por ablación láser a partir de un blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ . Según las referencias consultadas ha sido en nuestro grupo de trabajo donde por primera vez se obtienen películas delgadas de este material por la técnica de depósito por láser pulsado. También en este trabajo se analiza la pluma de ablación que se crea durante el proceso de depósito de estas películas y se relaciona la evolución de la pluma con las características de las películas delgadas. Al mismo tiempo en el trabajo se propone el uso de nuevos parámetros y métodos que permitan caracterizar la pluma de ablación.

En el capítulo 1, “El depósito de películas delgadas por láser pulsado (*PLD*) y aleaciones de  $\text{NiMnSn}$ ”, se presenta una introducción al estado del arte de los temas que se tratan en esta tesis.

En el capítulo 2, “Sistema experimental”, se presentan los equipos y las técnicas utilizadas para la obtención y caracterización de las películas delgadas y para el análisis la pluma de ablación láser.

En el capítulo 3, “Análisis de las películas delgadas y del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ”, se presenta los análisis de microscopía electrónica de barrido (*SEM*), microscopía de fuerza atómica (*AFM*), microscopía de fuerza magnética (*MFM*) y los análisis de magnetización de las películas delgadas.

En el capítulo 4, “Análisis de la pluma producida durante el proceso de ablación”, se presenta y discute los resultados del análisis de las series de fotografías rápidas de la evolución de la pluma. Se propone el uso de parámetros y métodos, para caracterizar la evolución de la pluma bajo diferentes condiciones.

En el capítulo 5, se presenta las conclusiones de esta tesis.



## **Objetivos**

### **Objetivo general**

- Obtención y caracterización de películas delgadas de un blanco de aleación de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  por medio de la técnica de depósito por láser pulsado, bajo diferentes condiciones de presión y de campo magnético. Analizar la dinámica de expansión de la pluma de ablación y relacionar estos resultados con las características de las películas delgadas.

### **Objetivos particulares**

- Analizar el efecto de la presión y del campo magnético en las características morfológicas, estructurales y magnéticas de las películas delgadas.
- Utilizar parámetros y métodos matemáticos que permitan ampliar la información que se puede obtener del análisis de fotografía rápida de la pluma de ablación bajo diferentes condiciones de presión y campo magnético. Relacionar estos resultados con las características de las películas delgadas.

# **1 El depósito de películas delgadas por láser pulsado (PLD) y aleaciones de NiMnSn**

La ablación láser es un procedimiento que se usa para extraer material de un sólido (algunas veces puede ser líquido) mediante un pulso láser. EL pulso láser intenso incide en el material, los fotones incidentes son absorbidos por los electrones, los cuales transfieren su energía a la red por emisión de fonones. Se produce una evaporación en la superficie del blanco. En las etapas iniciales de la evaporación, las especies (átomos, iones, electrones) arrancadas interactúan con el pulso láser produciéndose una alta ionización, lo que da lugar a la formación de una pluma de ablación láser.

El proceso de ablación se puede dividir en etapas como: la interacción del pulso láser con la materia, la formación del plasma, expansión del plasma y el depósito de las películas delgadas. Todas estas etapas están relacionadas. La etapa final es la formación de la película delgada y/o nanopartículas, cuyas características dependen de las etapas anteriores. Se han encontrado diferentes morfologías para las películas delgadas variando la presión de depósito [1-4].

Recientemente se ha estudiado la aleación de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  como cinta, formada por la técnica de enfriamiento rápido [5] y  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ , en películas delgadas crecidas por la técnica de erosión catódica (sputtering) [6], encontrándose propiedades ferromagnéticas que presentan el efecto de memoria de forma.

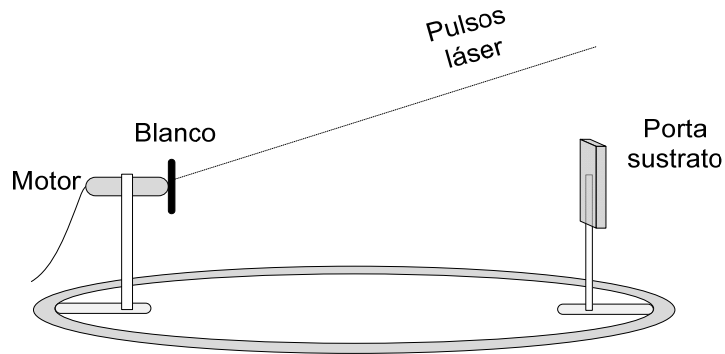
En esta sección se presenta el estado del arte de la ablación láser, los modelos más usados para la dinámica de expansión de la pluma de ablación, el crecimiento de películas y características del material utilizado como blanco.

## **1.1 La técnica del depósito por láser pulsado (PLD)**

La técnica del depósito por láser pulsado (PLD) consiste en la ablación de material de un blanco mediante un láser pulsado, el cual posteriormente se deposita sobre un sustrato. El blanco se coloca en el interior de una cámara de depósito, la cual se encuentra conectada a varios componentes como: un sistema de vacío, un sistema controlador de flujo de gas y medidores de presión. Algunas veces se

instalan hornos en el interior de la cámara de depósito con la finalidad de poder controlar diferentes temperaturas para el sustrato. El láser se ubica fuera de la cámara de depósito. Justamente el hecho de que la fuente de excitación sea externa constituye una de las grandes ventajas del depósito por láser pulsado.

En la Figura 1 se presenta una configuración común entre el blanco y el sustrato utilizado en el *PLD*.



**Figura 1. Configuración típica del depósito por láser pulsado.**

Entre las principales ventajas del depósito por láser pulsado se encuentran:

- La fuente de excitación, el láser, se coloca externamente de la cámara de depósito, lo que permite flexibilidad para el montaje experimental.
- Es posible que la estequiometría de las películas delgadas sea muy similar a la del blanco.
- Se puede depositar una amplia gama de materiales.
- Se puede introducir hornos en la cámara de depósito, lo que permite realizar depósitos a diferentes temperaturas para el sustrato.
- Se puede trabajar con presiones controladas de diferentes gases como: Ar, He, O<sub>2</sub>, etc.
- Se puede trabajar en conjunto con otras técnicas de depósito.

Entre las principales desventajas de la técnica se menciona:

- Se obtiene áreas pequeñas de homogeneidad para las películas delgadas.
- El depósito de partículas con unas dimensiones micrométricas y submicrométricas (efecto salpicadura).

Las características del material depositado por ablación láser dependen de las características de la pluma de ablación, la cual depende de varios parámetros como son: la potencia y longitud de onda del láser, la presión, la temperatura del sustrato, distancia entre el blanco y el sustrato, etc. [7-9]

## **1.2 Dinámica de expansión de la pluma de ablación**

Durante el proceso de ablación se extrae material de la superficie de un blanco (sólido ó líquidos), mediante la irradiación con pulsos de láser. Una vez que el pulso láser incide en el blanco, este empieza a aumentar su temperatura local a razones del orden de  $10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ , dando lugar a la ablación del material. Durante la extracción se da la interacción del pulso láser con el material ablacionado, lo que conlleva a una alta ionización. En las etapas iniciales de la expansión, la presión en el interior del material ablacionado es del orden de  $10^6 \text{ Pa}$ , la cual es mucho mayor en comparación con la presión del gas presente en la cámara de depósito. También se tiene una alta densidad ( $10^{19} \text{ átomos/cm}^3$ ) y colisiones fuertes (camino libre medio aproximadamente de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ). Al término del pulso laser cesa la extracción del material y se tiene una pluma de ablación la cual se expande hacia delante y lateralmente [10, 11].

La dinámica de expansión de la pluma de ablación se ve afectada por la presión. Para presiones en el rango de vacío menores a  $1 \text{ Pa}$  ( $7.5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) se tiene una expansión libre para la pluma, la cual se ha estudiado teóricamente como una expansión adiabática de una nube de gas ionizada [12]. Básicamente la expansión de la pluma se debe a gradientes de presión en la misma. Esta experimenta una aceleración dominante en la dirección normal a la superficie del blanco, razón por la cual rápidamente se elonga en esta dirección. Conforme la pluma incrementa en tamaño la aceleración decae asintóticamente y rápidamente el frente de la pluma alcanza una velocidad constante. Una conversión rápida de energía térmica a energía cinética da lugar a velocidades altas para la pluma, del orden de  $10^4$  a  $10^6 \text{ cm/s}$  [13].

La expansión de la pluma de ablación en presencia de atmosferas es un proceso más complejo. Las especies ablacionadas colisionan con los átomos y/o moléculas de la atmosfera. Estos choques dan lugar a la desaceleración, termalización de las especies, formación de ondas de choque, reacciones químicas y la formación de nanopartículas en el interior de la pluma [14-27].

Tradicionalmente se han empleado los modelos de arrastre y de onda de choque para la expansión del frente de la pluma de ablación en atmosferas. Estos modelos han permitido describir la expansión de plasmas inducidos por láser [8, 20, 28, 33, 34].

El modelo de arrastre es considerado para etapas iniciales de la expansión. Las especies ablacionadas se consideran como un ensamble que experimenta una fuerza de viscosidad, la cual es proporcional a su velocidad promedio a través del gas [10, 35]. La ecuación correspondiente es:

**Ecuación 1**

$$\frac{dv}{dt} + \beta v = 0$$

Donde:  $v$  es la rapidez de la pluma y  $\beta$  es el coeficiente de frenado.

La solución es:

**Ecuación 2**

$$d(t) = d_{st}(1 - e^{-\beta t})$$

La distancia de frenado,  $d_{st}$ , es la distancia en la cual la pluma de ablación se detiene debido a la fuerza de arrastre. La rapidez inicial de la pluma se puede hallar por la relación:

**Ecuación 3**

$$v_0 = \beta d_{st}$$

En 1950 Sir Geoffrey Taylor [36, 37] analizó las fotografías de la primera explosión de una bomba atómica que tuvo lugar en Nuevo México – Estados Unidos de

América, la cual se consideró como una explosión intensa que dio lugar a la formación de una onda de choque. Taylor propuso una ecuación para la expansión de la onda de choque esférica, la cual fue planteada de la siguiente manera:

**Ecuación 4**

$$d = s(\gamma)(E_0/\rho)^{1/5} \cdot t^{2/5}$$

Donde: d es distancia recorrida por la onda de choque, t es el tiempo, s ( $\gamma$ ) es una constante que depende de las capacidades caloríficas del medio,  $E_0$  es la energía liberada en la explosión y  $\rho$  es la densidad del medio.

Zel'dovich y Raizer en 1969 [38] plantearon la misma ecuación. El modelo de onda de choque ha sido empleado para describir exitosamente la propagación de la pluma de ablación a través de un gas [29, 31, 34]. EL modelo de onda de choque aplicado a la ablación láser realizado en atmosferas debe cumplir con tres suposiciones: (i) Una gran energía  $E_0$  es liberada instantáneamente en una volumen muy pequeño, (ii) la masa ablacionada es menor en comparación con la masa arrastrada del gas, (iii) la presión en el interior de la pluma es mayor en comparación con la presión del gas. Debido a estas suposiciones la onda de choque sólo es apreciable en un intervalo de distancia, "D", definido por:

**Ecuación 5**

$$\left(\frac{3M_p}{4\pi\rho_0}\right)^{\frac{1}{3}} \ll D \ll \left(\frac{E_0}{P_0}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Donde:  $M_p$  es la masa de la pluma,  $\rho_0$  es la densidad del gas,  $P_0$  es la presión del gas,  $E_0$  es la energía liberada por el pulso láser.

Considerando una energía incidente para el pulso láser (E) se puede obtener la eficiencia (e) del proceso,  $e = E_0/E$  [34].

Para la expansión de la pluma a través de un gas se pueden identificar 3 etapas [21], las cuales son: (i) Expansión libre de la pluma.- Etapa que se da en los primeros nanosegundos de la expansión, en esta etapa la expansión de la pluma es similar a la que se obtendría en vacío. (ii) Colisiones.- Es la etapa en la que se

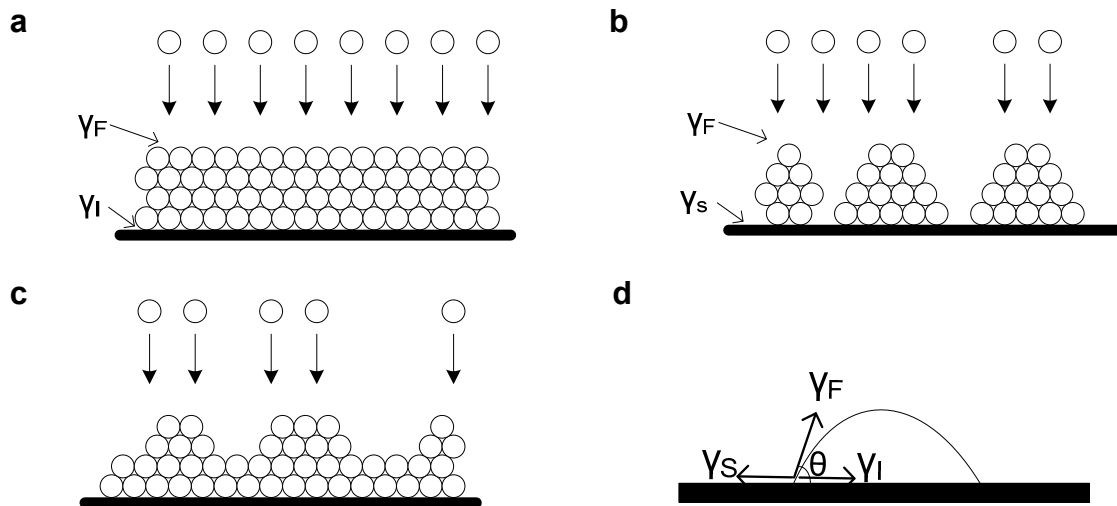
producen colisiones entre las especies ablacionadas con los átomos y/o moléculas del gas. Estas colisiones dan lugar a la formación de una onda de choque y división de la pluma. En el régimen de colisión habrá especies que no interaccionaran con los átomos del gas ó experimentarían pocas colisiones. Estas especies se separarían de las demás, dando lugar a una división en la pluma de ablación en especies rápidas y especies lentas [20, 39]. (iii) Termalización.- Etapa en la que se tiene una pluma confinada debido a las colisiones. Para cierta distancia empieza la difusión de las especies ablacionadas a través del gas.

### **1.3 Crecimiento de las películas delgadas**

La formación de películas delgadas por agregados de átomos involucra varios procesos como: adsorción de los átomos, nucleación y crecimiento de islas, difusión de los átomos o islas y desorción de átomos.

Se considera tres modos primarios de crecimiento para películas delgadas que son: Capa por capa (Frank Van der Merwe), isla en 3 dimensiones (Volmer Weber), capa más islas (Stranski - Krastanov). El crecimiento de capa por capa se da cuando la fuerza de enlace entre los átomos de la película es menor en comparación con la fuerza de enlace entre los átomos y el sustrato. Como resultado primero se tiene una capa completa y luego empieza a formarse la capa siguiente, es un crecimiento estrictamente bidimensional. El crecimiento por islas corresponde cuando el enlace entre los átomos de la película es mayor en comparación con la fuerza de enlace entre los átomos y el sustrato, dando lugar a la nucleación y crecimiento de islas sobre el sustrato. El crecimiento de capa más isla representa un caso intermedio entre los dos mecanismos anteriores, ya que después del crecimiento de varias capas de átomos tiene lugar el crecimiento de islas tridimensionales [40].

En la Figura 2 se presenta los modos primarios para el crecimiento de películas delgadas.



**Figura 2. Representación de los modos de crecimiento de película delgada, a) capa por capa (Frank - Van der Merwe), b) islas tridimensionales (Volmer - Weber), c) capa más isla (Stranski - Krastanov), d) representación de las tensiones superficiales en el sistema isla – sustrato [40, 41].**

Los procesos de nucleación y crecimiento de islas juegan un rol importante en el crecimiento epitaxial sobre una superficie plana, ambos procesos suceden en fluctuaciones del equilibrio termodinámico y afectan la morfología final de las películas delgadas. Desde un enfoque termodinámico para el crecimiento de películas cerca del equilibrio, el balance entre los valores de tensión superficial entre la película  $\gamma_F$ , el sustrato  $\gamma_S$  y la interface  $\gamma_I$ , es usado para determinar la morfología de la película [41].

En la Figura 2d se presenta las tensiones superficiales (la cual también se puede interpretar como fuerza por unidad de longitud) para el sistema isla - sustrato, en el equilibrio se cumple  $\gamma_S = \gamma_F \cdot \cos(\theta) + \gamma_I$ . Según los valores de tensión superficial se puede tener los diferentes modos de crecimiento. Para el crecimiento de capa por capa ( $\theta = 0$ ) se cumple la relación  $\gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_I$ , para el crecimiento por islas ( $\theta > 0$ ) se tiene  $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_I$ , y el crecimiento de capa más isla es un caso intermedio, ya que inicialmente se cumple la relación para el crecimiento por capas y después de cierto espesor se cumple la relación para el crecimiento de islas tridimensionales.



Los materiales nanocristalinos son materiales que tienen regiones o granos ordenados cristalográficamente del orden de nanómetros. Diferentes tamaños de grano, morfología y composición pueden ser obtenidas controlando los parámetros de depósito. Cuando se tiene pequeñas dimensiones (del orden de nanómetros) del ordenamiento cristalográfico, un volumen significativo de la microestructura está compuesto por interfaces, lo cual implicaría propiedades diferentes en comparación con las propiedades en bulto para ese material. Los materiales nanocristalinos se pueden clasificar dependiendo del número de dimensiones en la cual el material tiene escalas de nanómetros [42]. Se tiene películas delgadas, filamentos y materiales nanoestructurados equiaxialmente (las tres dimensiones son del orden de nanómetros). Cambios en las propiedades magnéticas de materiales ferromagnéticos en la escala de nanómetros puede ser atribuido al pequeño volumen, lo cual implicaría monodominios magnéticos [43].

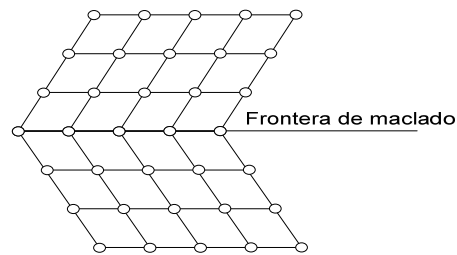
#### **1.4 Aleaciones con memoria de forma (SMA)**

Las aleaciones con memoria de forma, SMA por sus siglas en inglés (Shape memory alloy), son aleaciones metálicas que presentan el efecto de memoria de forma. El efecto de memoria de forma se refiere a la capacidad del material de “recordar” su forma original. Una vez que el material se deforma en su fase martensítica a bajas temperaturas, permanecerá deformado a menos que sea calentado y recupere la fase austenita (las palabras austenita y martensita son usualmente usadas para describir diferentes variantes de acero, pero también pueden ser asociadas a diferentes estructuras cristalinas). La fase austenita de estos materiales se presenta como una estructura cúbica de mayor simetría en comparación con la fase martensítica.

La transformación de austenita a martensita puede explicarse mediante la deformación de la red cristalina y la cizalladura invariante de la red. La deformación de la red cristalina consiste en los movimientos atómicos necesarios para producir una nueva estructura a partir de la antigua y la cizalladura invariante de la red es un paso de acomodación, ya que la martensita formada en el paso anterior es de diferente forma y volumen a la austenita circundante. La cizalladura

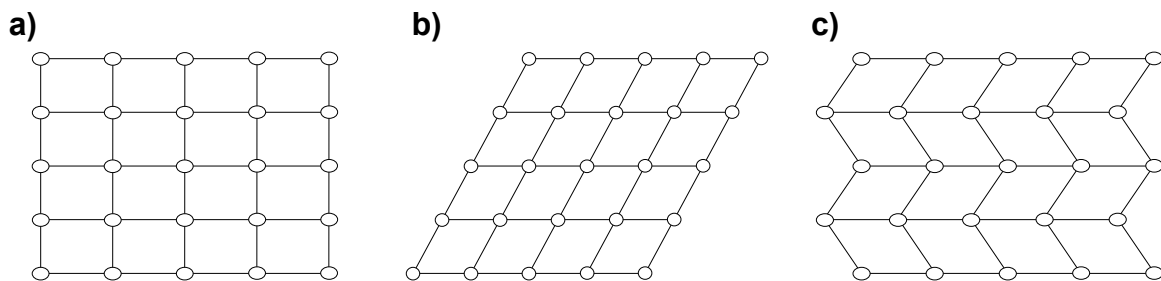
invariante de la red se realiza por el mecanismo de maclado, el cual puede acomodar cambios de forma en modo reversible [44].

En Figura 3 se observa una frontera de maclado, el cual es un plano especular. Los átomos situados en la frontera “ven” el mismo número y tipos de enlaces en todas direcciones.



**Figura 3. Vista de una frontera de maclado**

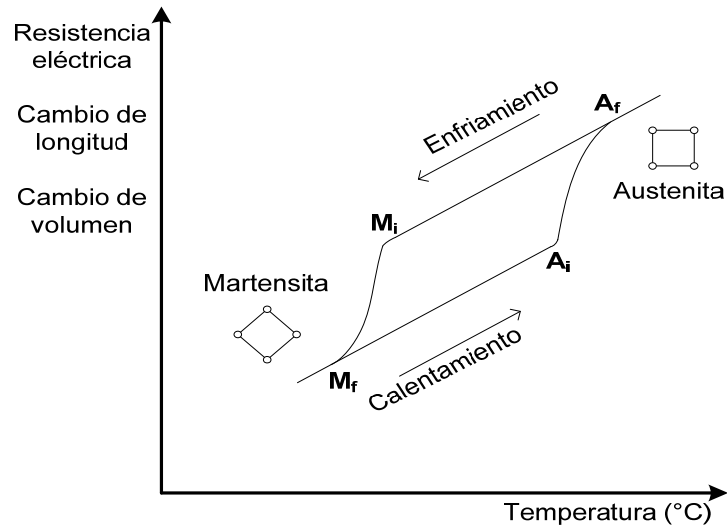
En la Figura 4 se muestra en dos dimensiones la transformación de austenita a martensita mediante los pasos deformación de la red cristalina seguido por el acomodo mediante el desplazamiento de las fronteras de maclado.



**Figura 4. Transformación de austenita a martensita en 2 dimensiones. a) fase austenita, b) fase martensita mediante la deformación de la red cristalina y c) fase martensita mediante la cizalladura invariante de la red.**

Si se aplica una tensión a la estructura mostrada en la Figura 4c, las fronteras de maclado se moverán fácilmente, produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada.

En la Figura 5 se representa la variación en algunas propiedades físicas que experimenta un material con memoria de forma conforme varía la temperatura.

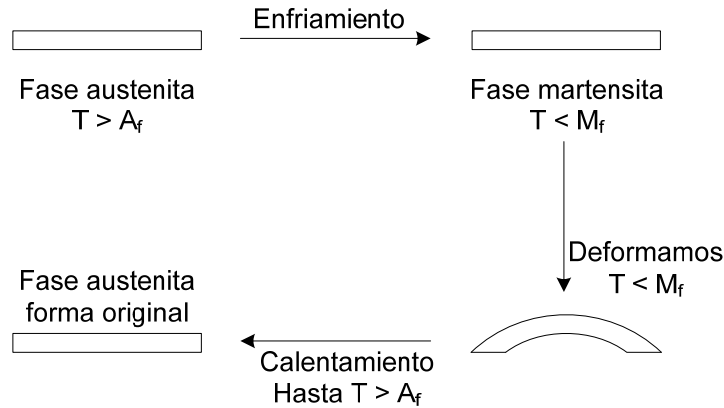


**Figura 5.** Representación de los cambios físicos en función de la temperatura que experimenta un material con memoria de forma. Los puntos  $A_i$  y  $A_f$  corresponden a la temperaturas de inicio y final de la transformación a austenita, así también los puntos  $M_i$  y  $M_f$  corresponden a la temperatura de inicio y final de la transformación a martensita.

En la Figura 5 se puede apreciar que en el proceso de enfriamiento la primera temperatura característica es  $M_i$ , a partir de la cual se empieza a formar la martensita, la transformación en martensita termina al disminuir la temperatura hasta  $M_f$ . La formación de la fase austenita comienza a medida que la aleación en el proceso de calentamiento alcanza el valor de  $A_i$ , momento en que se empieza a formar una estructura cúbica, la cual se termina alrededor de  $A_f$ .

El ancho de la histéresis térmica es la diferencia entre el pico de martensita y el pico de austenita. Se define pico de martensita y pico de austenita como aquellas temperaturas en las cuales el 50 % del material se ha transformado en martensita ó en austenita respectivamente.

En la Figura 6, se representa el efecto de memoria de forma. Inicialmente se tiene el material en fase austenita a una temperatura mayor a  $A_f$ , al disminuir la temperatura hasta  $M_f$  se habrá obtenido la fase martensita. Si la temperatura sigue disminuyendo no se presentara cambio alguno en el material, pero si se realiza una deformación mecánica del material, esta deformación permanecerá a menos que se caliente el material hasta una temperatura mayor a  $A_f$ .



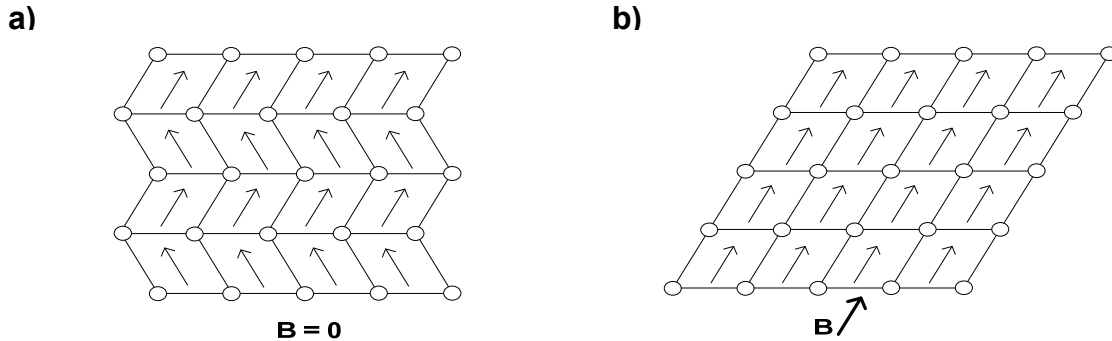
**Figura 6. Esquema del efecto de memoria de forma.**

La fase martensita a una temperatura mayor a  $M_i$  se puede obtener también aplicando una tensión (superelasticidad). El valor de tensión necesario para producir martensita será mayor cuanto más nos alejemos del valor de  $M_i$  y disminuirá hasta cero para la temperatura  $M_i$  [45].

#### 1.4.1 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma presentan el efecto de memoria de forma no sólo mediante cambios en temperatura, sino también mediante cambios en campo magnético. El factor clave para que se presente este fenómeno es la transformación martensítica de la red cristalina que se muestra por debajo de cierta temperatura. Presentan curva de histéresis térmica y acomodo por maclado al igual que las aleaciones con memoria de forma tradicionales. Las transformaciones son de primer orden, ya que se libera calor en su formación. Una diferencia principal de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma es que cambios en la forma del material se pueden producir en la fase martensita mediante la aplicación de campos magnéticos. Para los materiales ferromagnéticos con memoria de forma el momento magnético de las variantes juega un rol importante en el proceso de deformación, cuando el material ferromagnético con memoria de forma en su fase martensita es expuesto a un campo magnético, los momentos magnéticos de las variantes se orientan con la dirección del campo aplicado ocasionando deformación en el material, si se invierte el sentido del campo magnético el material regresa a su forma original.

En la Figura 7 se muestra esquemáticamente en dos dimensiones el efecto de aplicar un campo magnético sobre un material ferromagnético con memoria de forma en su fase martensita.



**Figura 7. Efecto de un campo magnético sobre un material ferromagnético con memoria de forma en su fase martensita, a) fase martensita del material ferromagnético, la cual presenta diversas orientaciones para los dominios magnético de las variantes martensíticas, b) al aplicar un campo magnético sobre el material ferromagnético con memoria de forma se producirá un ordenamiento de las variantes martensíticas en dirección del campo aplicado.**

La aplicación de un campo magnético pueden controlar la reorientación de variantes o dominios martensíticos de manera análoga a como ocurre en las aleaciones con memoria de forma convencionales. Cuando a un material de este tipo se expone a un campo magnético, las variantes con orientación favorable relativa a la dirección del campo magnético crecen a expensas de las demás. Esto trae como resultado un cambio de forma en el material [46].

Algunas aleaciones que sufren transformaciones martensíticas pueden presentar superelasticidad de un bajo porcentaje y deformaciones térmicas reversibles. Se han observado diferentes valores de deformaciones, por ejemplo 0.2% para  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [47], 5% para  $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$  [48] en muestras masivas monocristalinas. Incluso pueden llegar a ser hasta del 20% [47] que representan las mayores deformaciones de materiales actuadores hasta la fecha.

Sin embargo estas aleaciones presentan una respuesta temporal demasiado lenta para muchas aplicaciones [47]. Esto ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales como resultado de lo cual se han encontrado materiales magnéticos en los que el campo magnético es el que controla el efecto de memoria de forma. En este caso, ambas fases son magnéticas y cuando ocurre la transformación se

origina un elevado efecto magnetocalórico. El efecto magnetocalórico es el calentamiento o enfriamiento que sufre un material magnético cuando se le aplica o retira un campo magnético intenso en condiciones adiabáticas. La aplicación del campo lleva a la orientación de los momentos magnéticos disminuyendo la entropía magnética del sistema con el consecuente aumento de la entropía de vibración de la red cristalina y, por lo tanto, de la temperatura. Si por el contrario el campo se retira, se produce un enfriamiento. En los materiales ferromagnéticos el efecto magnetocalórico exhibe un máximo a la temperatura de Curie ( $T_C$ ), es decir, cuando el sistema transita del estado ferromagnético al paramagnético (lo que corresponde a una transición de fase de segundo orden). Si pasa de un ferromagnético de menor magnetización a uno de mayor magnetización, entonces el signo del efecto cambia y se llama efecto magneto-calórico inverso, el cual se ha observado recientemente en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma en el sistema  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$  [49].

La transición magnetoestructural que ocurre en estas aleaciones origina varias propiedades funcionales de gran interés desde el punto de vista aplicado como superelasticidad magnética, elevado efecto magnetocalórico inverso y gran cambio en la magnetorresistencia. Esto los hace de gran interés tecnológico para el desarrollo de actuadores controlados magnéticamente, sensores y sistemas de enfriamiento para refrigeración magnética [50].

En los últimos años, se han explorado un gran número de aleaciones magnéticas con memoria de forma, las más estudiadas son las de Ni-Mn-Ga. Aunque en la mayor parte de los trabajos las aleaciones Ni-Mn-Ga se obtienen en forma masiva, también se ha reportado la fabricación de películas delgadas (Ni-Mn-Ga) [51]. A pesar de que han sido ampliamente estudiadas, presentan una serie de dificultades para su aplicación práctica. Algunas de las complicaciones observadas son un alto costo debido al elemento constituyente Ga, una baja temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_s$  y una temperatura de Curie ( $T_c$ ) bajo los  $100^\circ C$ , que son insuficientes para la elaboración de actuadores. De ahí la

necesidad de desarrollo de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma que no contengan Ga y con altas temperaturas  $M_s$  y  $T_c$ .

En 2004 se descubrieron aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma en los sistemas ternarios  $Ni_{50}Mn_{50-x}Y_x$  ( $Y = In, Sn$  y  $Sb$ ,) [52]. Estas aleaciones se han estudiado en forma masiva y existen en un rango muy estrecho de composición. Para el sistema  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ , por ejemplo, se encontraron para  $x$  entre 13 y 15 [49]. Para el sistema  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$  ambas fases son magnéticas para  $15 \leq x \leq 16$  [53]. Con posterioridad, se han producido y estudiado cintas de aleaciones  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  [54],  $Ni_{50.4}Mn_{34.9}In_{14.7}$  [50] y  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  [55] obtenidas por enfriamiento ultrarrápido empleando la técnica de temple rotatorio (en inglés “melt spinning”), para las cuales se encontraron transformaciones martensita-austenita con ambas fases ferromagnéticas.

La transformación de fase martensítica inversa (o transformación austenítica) en estos materiales se produce también por efecto del campo magnético [53, 54]. La ingeniería de estos materiales en forma de películas delgadas es especialmente prometedora para su utilización como sensores ó microactuadores. Por todo lo anterior, existe un interés continuo en su fabricación, caracterización y desarrollo de aplicaciones en forma de películas delgadas. Algunas de películas se han obtenido y estudiado para aleaciones descubiertas recientemente como  $NiMnSb$  [56],  $NiMnCoIn$  [57] y  $NiMnSn$  [6].

Propiedades como las mencionadas anteriormente hacen que las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma sean buenas candidatas para varias aplicaciones. Por ejemplo, muchos materiales y métodos han sido utilizados para fabricar microactuadores de desplazamiento. Su capacidad de desplazamiento viene caracterizada por su trabajo por unidad de volumen y la frecuencia de ciclo. El trabajo de salida por unidad de volumen  $W$  puede ser definido como  $W=Fu/v$ , donde  $F$ ,  $u$  y  $v$  son fuerza, desplazamiento y volumen, respectivamente. Esto permite que las aleaciones con memoria de forma puedan ser utilizadas en películas delgadas como microactuadores, diafragmas, microválvulas, microsostenedores, microsensores, microinterruptores [58].

Se ha reportado, para materiales nanocristalinos la transformación martensítica es dependiente no solamente de la composición química sino también de las dimensiones del grano cristalino de la muestra. Se ha concluido que existe un tamaño crítico del cristal, para el cual la transformación martensítica es suprimida completamente durante el enfriamiento. Para películas delgadas de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ , sintetizadas por la técnica de erosión catódica (sputtering) se ha encontrado un tamaño crítico de 10.8 nm para suprimir completamente la transformación martensítica [6].

### **1.5 Superparamagnetismo**

Los materiales magnéticos se pueden clasificar en: ferromagnéticos, ferrimagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos y superparamagnéticos. Los materiales ferromagnéticos presentan dominios magnéticos. Cada dominio magnético presenta una magnetización espontánea. Si un material ferromagnético es expuesto a un campo magnético externo, se produce un alineamiento de los dominios magnéticos orientados en dirección del campo, obteniéndose una magnetización para el material. Si el campo externo es anulado, el material ferromagnético aún conserva una magnetización remanente. Similar comportamiento al ferromagnetismo presentan los materiales ferrimagnéticos. Los materiales ferrimagnéticos cuando son expuestos a un campo magnético externo presentan un ordenamiento parcial de los dominios magnéticos. Los materiales paramagnéticos presentan momentos magnéticos debido a electrones desapareados en los átomos ó moléculas del material. Sin embargo estos momentos magnéticos no forman dominios magnéticos. Si un material paramagnético es expuesto a un campo magnético externo los momentos magnéticos tienden a orientarse con el campo magnético, sin embargo las fluctuaciones de energía térmica presente en el material tienden a desalinearlos. Al retirar el campo magnético la poca magnetización que se haya logrado se pierde rápidamente. Los materiales diamagnéticos son repelidos por campos magnéticos externos.



Cuando las dimensiones de un cristal son menores a cierto valor crítico, puede estar compuesto por un único dominio magnético (monodominio). Una partícula de dominio único presenta una magnetización espontánea en alguna dirección a través de su volumen [59].

En cualquier material siempre se tiene fluctuaciones de energía térmica. Si se aplica un campo magnético, los dominios de las nanopartículas tenderán a alinearse, mientras que la energía térmica tiende a desalinéarlas. Este es un comportamiento normal del paramagnetismo, sin embargo debido a que cada nanopartícula está constituida por varios átomos. Cada nanopartícula superparamagnética tiene un momento magnético muy grande en comparación con el momento magnético por átomo de un material paramagnético.

Las curvas de magnetización correspondientes para un arreglo de nanopartículas superparamagnéticas, muestran que el campo coercitivo y la magnetización remanente es cero.

Las curvas de magnetización para un arreglo de nanopartículas de dominio único pueden presentar un ancho de histéresis a bajas temperaturas. La temperatura en que ocurre este fenómeno se llama la temperatura de bloqueo. Cuando se tiene la temperatura de bloqueo la energía térmica no es suficiente para desalinéar los dominios magnéticos de las nanopartículas [43].

## 2 Sistema experimental

En esta sección se presentan los sistemas experimentales y las técnicas de análisis utilizadas en este trabajo. Se tuvo 2 arreglos experimentales similares, uno para el crecimiento de las películas delgadas y otro para el estudio de la dinámica de expansión de la pluma. Inicialmente se describen los equipos comunes en ambas configuraciones experimentales, luego se detalla cada arreglo experimental.

Los equipos comunes en ambos arreglos experimentales (ver Figura 8 ó Figura 9) son:

**La cámara de ablación.**- Es de acero inoxidable y tiene 3 ventanas de vidrio. La cámara de ablación tiene conexiones con el sistema de vacío, con el medidor de presión y con el flujo de argón. En el interior de la cámara de ablación se fijó el blanco (una aleación de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ) a un motor. Este motor rota con la finalidad de evitar que la ablación del blanco se realice en un único punto.

**Blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ .**- El blanco utilizado es de forma circular de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor. El blanco fue preparado con la técnica de fundido por arco (Arc Melting) de Ni con 50 %, Mn con 37 % y Sn con 13 %. El equipo utilizado fue un Edmund Buhler MAN - Compact Arc Melter.

**Sistema de vacío.**- Para obtener el vacío en el interior de la cámara de ablación se contó con dos bombas de vacío, una mecánica y una difusora. Se utilizó una bomba mecánica de vacío Alcatel, con la cual se realizó un pre vacío de  $10^{-3}$  Torr. La bomba difusora trabaja conjuntamente con la bomba mecánica y necesita de un sistema de enfriamiento (NESLAB RTE-110). Con la bomba difusora se logró una presión de  $10^{-5}$  Torr. El valor de  $10^{-5}$  Torr se consideró como la presión de análisis para el vacío.

**Láser.**- Se trabajó con un láser *Nd: YAG* pulsado (Continuum surelite I), cuya longitud de onda es 1064 nm. La energía del pulso láser se midió con un medidor Scientech 365. Se realizó la ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  con una energía de 100 mJ por pulso. La densidad de energía fue de  $12 \text{ J/cm}^2$ , la duración del

pulso fue de 8.6 ns y la densidad de potencia de  $14 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ . El pulso láser fue focalizado sobre el blanco con una lente convergente de vidrio con distancia focal de 25 cm.

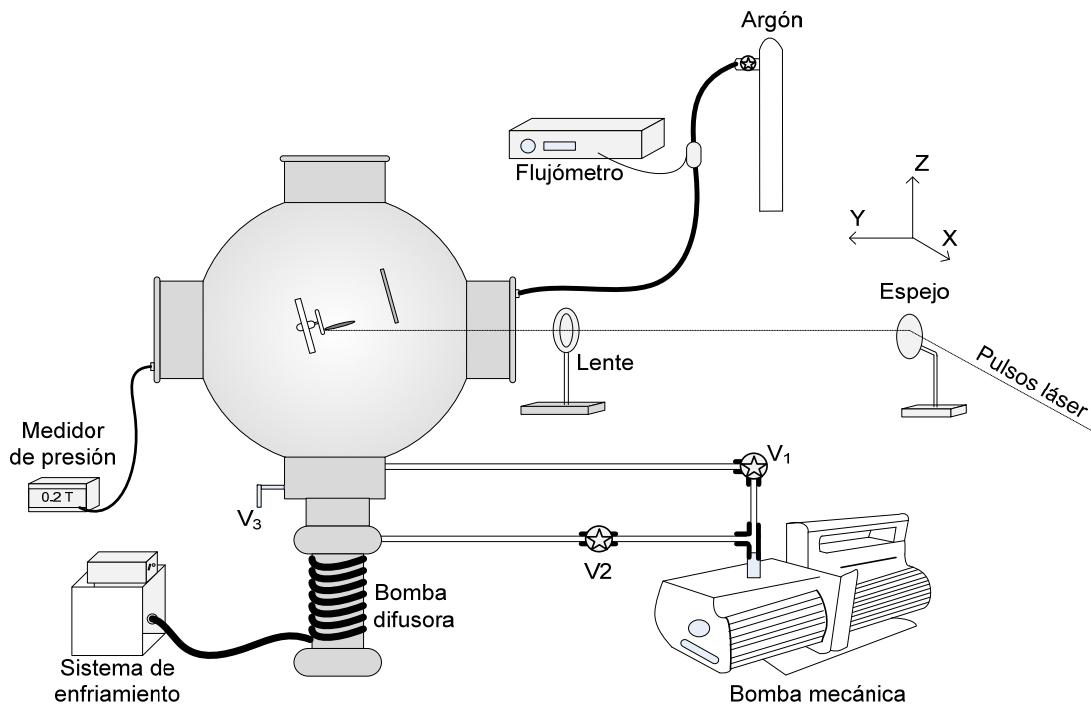
**Sistema controlador del flujo argón.-** Se contó con un flujómetro (Multigas controller 647C, MKS Instruments Deutschland GmbH), el cual controla una válvula que regula el flujo de argón que se manda a la cámara de ablación. El argón utilizado tenía una pureza de 99.99%.

**Medidor de presión.-** Se utilizó un medidor de presión Alcatel.

## 2.1 Sistema experimental para la obtención de las películas delgadas

El sistema experimental consiste de los siguientes componentes: Una cámara de ablación, un sistema de vacío, un láser *Nd: YAG*, un sistema controlador del flujo de argón y un medidor de presión.

En la Figura 8 se presenta un esquema del sistema experimental utilizado para el depósito de las películas delgadas.



**Figura 8. Sistema experimental utilizado para el depósito de las 9 películas delgadas**

Para el depósito de las películas delgadas se tuvo algunos parámetros fijos. La frecuencia fijada en el láser *Nd: YAG* fue de 10 Hz, el número total de pulsos emitidos fue de 18000, la distancia fijada entre la superficie del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  y la superficie del sustrato de silicio cristalino fue de 3 cm.

El pulso láser es desviado por un espejo y dirigido hacia una lente convergente, cuya distancia focal es 25 cm. El espejo está adherido a un sistema de engranajes, los cuales giran debido a la rotación de un motor, el movimiento de los engranajes es tal que el espejo realiza un movimiento oscilatorio en el plano YZ alrededor del eje X (ver Figura 8), describiendo un semicírculo. El movimiento oscilatorio del espejo permitió que los pulsos láser realicen un barrido vertical (en el eje Z) de 7 mm en el blanco.

El blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  se fijó a un motor pequeño, el cual se hace rotar en el interior de la cámara de ablación. Esta combinación de oscilación del espejo y de la rotación del blanco permitió realizar un proceso de ablación sobre la mayor parte de la superficie del blanco y no solo sobre el anillo que tradicionalmente se utiliza en la técnica de depósito por ablación láser.

Se realizaron 9 depósitos teniendo como variantes el campo magnético y la presión. Para el estudio del efecto del campo magnético se utilizaron imanes en forma de disco de 2.4 cm de diámetro. Sobre estos imanes se fijó el sustrato de silicio. Diferentes valores de presión se obtuvieron utilizando el sistema de vacío y el sistema controlador del flujo de argón.

En la Tabla I, se presenta los valores de campo magnético y presión que se tuvieron para el depósito de las 9 películas delgadas.

**Tabla I. Películas delgadas obtenidas. Las variables utilizadas para los depósitos fueron el campo magnético y la presión.**

NiMnSn 7 Campo magnético = 0 Teslas, sin imán. Presión = $1 \times 10^{-5}$ Torr, Vacío.	NiMnSn 4 Campo magnético = 0.2 Teslas. Presión = $1 \times 10^{-5}$ Torr, Vacío.	NiMnSn 1 Campo magnético = 0.4 Teslas. Presión = $1 \times 10^{-5}$ Torr, Vacío.
NiMnSn 9 Campo magnético = 0 Teslas, sin imán. Presión = 0.2 Torr, argón.	NiMnSn 6 Campo magnético = 0.2 Teslas. Presión = 0.2 Torr, argón.	NiMnSn 3 Campo magnético = 0.4 Teslas. Presión = 0.2 Torr, argón.
NiMnSn 8 Campo magnético = 0 Teslas, sin imán. Presión = 0.4 Torr, argón.	NiMnSn 5 Campo magnético = 0.2 Teslas. Presión = 0.4 Torr, argón.	NiMnSn 2 Campo magnético = 0.4 Teslas. Presión = 0.4 Torr, argón.

### 2.1.1 Técnicas de análisis de las películas delgadas

A las películas delgadas se le realizaron pruebas de caracterización como microscopía de fuerza atómica (*AFM*), microscopía electrónica de barrido (*SEM*), difracción de rayos X con incidencia rasante (*GIXRD*), microscopía de fuerza magnética (*MFM*) y análisis de *magnetización*.

Para el análisis de *AFM* y *MFM* se utilizó un microscopio tipo: Thermo Microscopes – modelo autoprobe CP- Research - grupo Veeco. Se utilizó una punta de CoCr con un radio de curvatura de 40 nm y una constante de rigidez de 2.8 N/m. El equipo realiza en simultaneo las pruebas de *AFM* y *MFM*, trabajando en los modos de contacto intermitente (*tapping*) y el modo *lift*.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido, *SEM*, se realizaron con un microscopio Fib Dual Beam Fei Helios 600 Nanolab.

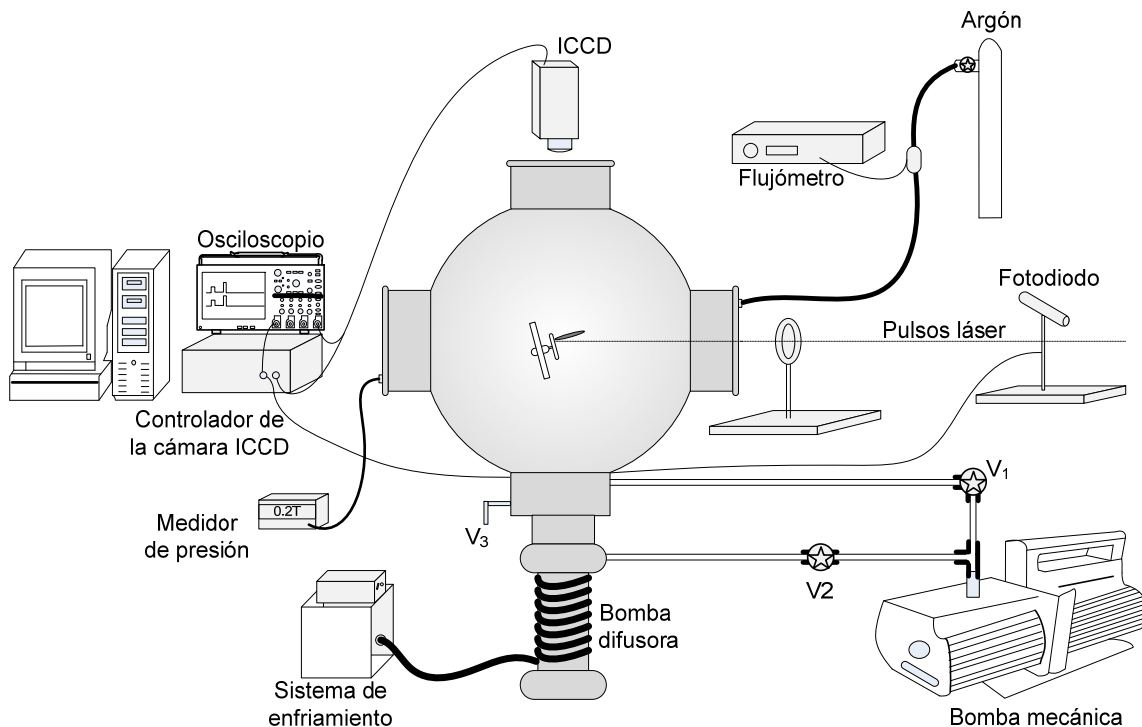
Los espectros de difracción de rayos X con incidencia rasante, *GIXRD*, se obtuvieron con un equipo PanAlytical modelo Xpert Pro, utilizando la línea  $K_{\alpha}$  del Cobre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con un ángulo de incidencia de 0.5 grados sexagesimales.

Las curvas de magnetización se obtuvieron en la plataforma Quantum Design PPMS® EverCool-II®-9T con la opción de magnetometría vibracional.

## 2.2 Sistema experimental para la obtención de fotografías de la dinámica de expansión de la pluma de ablación.

El sistema experimental consiste de los siguientes componentes: Una cámara de ablación, un sistema de vacío, un láser *Nd: YAG* (emitiendo pulsos a una frecuencia de 1 Hz), un sistema controlador del flujo de argón, un medidor de presión, una cámara *ICCD*, un fotodiodo, una lente convergente de vidrio con distancia focal de 25 cm, un osciloscopio y una computadora.

En la Figura 9 se presenta un esquema del sistema experimental utilizado.



**Figura 9. Sistema experimental para el estudio de la dinámica de expansión de la pluma de ablación mediante la adquisición de fotografías. Ya que se necesita tener el mismo punto de referencias para las fotografías, en esta ocasión no se cuenta con el espejo oscilante.**

Para el análisis de la expansión espacial y temporal de la pluma de ablación del blanco de  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  se utilizó una cámara *ICCD*, Princeton Instruments, PI-MAX: 1024UV, cámara que consta de un arreglo de 1024 x 1024 pixeles. Se utilizó el modo imagen de la cámara, modo en el cual se puede fijar algunos parámetros

como: la ganancia de la señal luminosa proveniente del plasma, el tiempo de retraso para el inicio de la captura de las fotografías y el tiempo de exposición (tiempo de captura) de las mismas. La ganancia nos indica en unidades arbitrarias la intensificación que permite la cámara *ICCD*, el valor máximo que se puede fijar es 250.

La cámara *ICCD* se fijó a 25 cm por encima del blanco obteniéndose fotografías con una resolución de 0.054 mm/pixel.

El pulso láser incidente es enfocado por la lente convergente en el blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ . Debido a que posteriormente se comparará las diversas fotografías obtenidas de la expansión del plasma, es necesario que el pulso láser siempre incida en la misma zona del blanco, razón por la cual ya no se utilizó el espejo oscilante como en el caso del depósito de las películas delgadas. El blanco se encuentra adherido a un motor, el cual rota evitando de esta manera el desgaste del blanco en un único punto. Una vez que el pulso láser es detectado por el fotodiodo, este manda una señal eléctrica al controlador de la cámara, el cual a su vez manda una señal a la cámara para iniciar la captura de las fotografías de la pluma de ablación. Las señales del fotodiodo y de la cámara *ICCD* se registraron con la ayuda de un osciloscopio (Tektronix 500 MHz). El tiempo mínimo que se puede obtener entre la salida del pulso láser y el inicio de la captura de las fotografías es de 100 ns. Las fotografías obtenidas para la expansión de la pluma fueron registradas en la computadora mediante el programa WINSPEC.

Con la finalidad de relacionar el estudio de la dinámica de expansión de la pluma de ablación con las características de las películas delgadas, se tuvo nuevamente las mismas variables consideradas para el depósito (campo magnético y la presión). El campo magnético fue producido por un imán circular de 2.4 cm de diámetro ubicado a 3 cm y de manera paralela del blanco. Valores de presión diferentes al vacío ( $10^{-5}$  Torr) se obtuvo dirigiendo un flujo de argón hacia la cámara de ablación. Se obtuvo 9 series, cada una de ellas contiene 252 fotografías (se emitió 252 pulsos láser por cada serie de fotografías). Las 9 series de fotografías se relacionan con los 9 depósitos de tal manera que la serie "n" se

haya obtenido de la expansión de la pluma bajo las mismas condiciones de campo magnético y presión con que se obtuvo el depósito “n”, donde  $n = 1, 2, \dots, 9$ . (Ver Tabla I).

Para obtener imágenes de la expansión de la pluma de ablación en las mismas condiciones de exposición e intervalos de tiempo para todas la series, se procedió a fijar los siguientes parámetros en la cámara *ICCD*: ganancia 70, tiempo de retraso para la captura de las fotografías fue variando desde 100 hasta 3874 ns, con incrementos de 15 ns y el tiempo de exposición de las fotografía fue variando desde 2 hasta 254 ns con incrementos aproximado de 1 ns.

### **2.2.1 Técnicas de análisis para la pluma de ablación**

Para los análisis de la dinámica de expansión de la pluma de ablación se utilizó el programa MATLAB.

Las fotografías capturadas por la cámara *ICCD* para la dinámica de expansión de la pluma de ablación fueron almacenadas en formato jpg de 8 bits.

Los primeros estudios que se realizaron mediante el análisis de las 9 series de fotografías fue la dependencia de la distancia recorrida por el frente luminoso de la pluma con el tiempo. De igual forma para la expansión de la pluma en argón se realizó el análisis del desplazamiento lateral en función del tiempo. La distancia recorrida por el frente luminoso (borde frontal de la pluma) se mide a lo largo de una línea perpendicular al blanco, la cual se traza desde el punto de incidencia del pulso láser. Para el análisis de la distancia recorrida por el frente de la pluma, se considera la serie 7 como representativa de las tres series de fotografías obtenidas para la expansión de la pluma en vacío y la serie 9 como representativa de las 6 series de fotografías obtenidas para la expansión de la pluma en argón.

Para ubicar el frente de la pluma que se expande en vacío, se obtuvo en varias fotografías, el perfil de intensidades a lo largo de una línea perpendicular al blanco (línea que pasa por el punto de incidencia del pulso láser).

Habitualmente el frente de la pluma que se expande en un gas es ubicado a simple vista en las fotografías [29, 60] ó definiendo un porcentaje del 10% del



máximo de intensidad [34]. En este trabajo se ubicó el frente de la pluma a simple vista. Sin embargo se presenta una manera alternativa para ubicar el frente de la pluma que se expande en argón, para las 252 fotografías (de 1024 x 1024 pixeles) de la serie 9 se obtuvo las curvas de intensidad por unidad de tiempo de captura ( $I_t$ ) en función del tiempo (tiempo de retraso más el tiempo de exposición) para diferentes pixeles. Las coordenadas de los pixeles son de la forma  $(x, 475)$ , con  $x$  en el intervalo  $[656,789]$ , de tal manera que se analizó las curvas  $I_t$  en función del tiempo a diferentes distancias del blanco de  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  (el punto de incidencia del pulso láser sobre el blanco de  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  se encuentra ubicado en las coordenadas  $(943,475)$ ). De este análisis también fue posible ubicar el pico correspondiente a las especies rápidas (especies que se propagan casi sin ser desaceleradas y que se encuentran delante del frente de la pluma) que se expanden en argón.

Para el desplazamiento lateral (borde lateral) de la pluma que se expande en argón se consideró la mitad del ancho de la pluma (a simple vista), para esto se trazo en las fotografías una línea paralela al blanco y se procedió a medir el ancho de la pluma.

Las fotografías capturadas con la cámara *ICCD* presentan un fondo, razón por la cual para los análisis de intensidad en función del tiempo se tuvo que restar el fondo a la señal. Únicamente la serie 4 tuvo un fondo con valor de 56 para cada pixel de las fotografías, mientras que las demás series presentaron un fondo de 57. La diferencia en los fondos es debido a errores propios de la cámara *ICCD*.

Para realizar los análisis de intensidad promedio por pixel y por unidad de tiempo de exposición ( $I_{pt}$ ) en función del tiempo (ver Ecuación 6), se procedió de la siguiente manera: Se obtuvo la intensidad total de cada una de las 252 fotografías que conforman cada serie. La intensidad total se calculó realizando la suma de las intensidades de cada uno de los pixeles de cada fotografía. Posteriormente los valores de intensidad total para cada fotografía fueron divididos entre 1048576 (número total de pixeles por fotografía), obteniéndose así la intensidad promedio

por pixel, la cual se dividió entre el tiempo de exposición correspondiente para cada fotografía.

#### Ecuación 6

$$I_{ptj} = \frac{\sum_{i=1}^{1024*1024} (I_i - I_{fj})}{1024 * 1024 * \Delta t_j}$$

Donde:  $I_{ptj}$  es la intensidad promedio por pixel y por unidad de tiempo de exposición de la fotografía j,  $I_i$  es la intensidad de cada pixel i (i toma valores desde 1 hasta 1024\*1024),  $I_{fj}$  es la intensidad del fondo de la foto j y  $\Delta t_j$  es el tiempo de exposición de la fotografía j.

En el presente trabajo se propone, como aspecto novedoso, el aplicar el cálculo de un tipo de coeficiente de correlación cruzada para analizar las imágenes de la evolución de la pluma de ablación. Este estudio permite identificar las zonas de mayor y/o menor similitud entre dos series de fotografías. Para estos fines se restó el fondo común de 55 para todas las series. La correlación cruzada cuantifica el grado de similitud entre varias señales ó procesos [61]. En general en este trabajo cuando se mencione la palabra correlación se tiene en cuenta la correlación cruzada aquí presentada, excepto cuando se utiliza la correlación lineal de Pearson. Esta última, cuando se utiliza, se especifica en el texto.

Para el análisis de correlación temporal en función del pixel se procedió de la siguiente manera (ver Ecuación 7): Para cada serie de fotografías se obtuvo las curvas de intensidad por unidad de tiempo de captura ( $I_t$ ) en función del tiempo para los 1048576 (1024 x 1024) pixeles que conforman cada fotografía, luego considerando el mismo pixel para dos series de fotografías se obtuvo el coeficiente de correlación para las dos curvas de  $I_t$  en función del tiempo. Para una mejor ilustración de lo realizado en el análisis de correlación temporal en función del pixel se expone a continuación lo realizado para obtener la fotografía de correlación entre las series 7 y 8.

Se tiene las series 7 y 8 como se representa a continuación.

## Serie 7

$I_{t 7,1,1,1}$	$I_{t 7,1,1,2}$	.. $I_{t 7,1,1,1024}$	$I_{t 7,2,1,1}$	$I_{t 7,2,1,2}$	.. $I_{t 7,2,1,1024}$	.. $I_{t 7,252,1,1}$	$I_{t 7,252,1,2}$	.. $I_{t 7,252,1,1024}$
$I_{t 7,1,2,1}$	$I_{t 7,1,2,2}$	.. $I_{t 7,1,2,1024}$	$I_{t 7,2,2,1}$	$I_{t 7,2,2,2}$	.. $I_{t 7,2,2,1024}$	.. $I_{t 7,252,2,1}$	$I_{t 7,252,2,2}$	.. $I_{t 7,252,2,1024}$
..	..	..	..	..	..	..	..	..
$I_{t 7,1,1024,1}$	$I_{t 7,1,1024,2}$	.. $I_{t 7,1,1024,1024}$	$I_{t 7,2,1024,1}$	$I_{t 7,2,1024,2}$	.. $I_{t 7,2,1024,1024}$	.. $I_{t 7,252,1024,1}$	$I_{t 7,252,1024,2}$	.. $I_{t 7,252,1024,1024}$

## Serie 8

$I_{t 8,1,1,1}$	$I_{t 8,1,1,2}$	.. $I_{t 8,1,1,1024}$	$I_{t 8,2,1,1}$	$I_{t 8,2,1,2}$	.. $I_{t 8,2,1,1024}$	.. $I_{t 8,252,1,1}$	$I_{t 8,252,1,2}$	.. $I_{t 8,252,1,1024}$
$I_{t 8,1,2,1}$	$I_{t 8,1,2,2}$	.. $I_{t 8,1,2,1024}$	$I_{t 8,2,2,1}$	$I_{t 8,2,2,2}$	.. $I_{t 8,2,2,1024}$	.. $I_{t 8,252,2,1}$	$I_{t 8,252,2,2}$	.. $I_{t 8,252,2,1024}$
..	..	..	..	..	..	..	..	..
$I_{t 8,1,1024,1}$	$I_{t 8,1,1024,2}$	.. $I_{t 8,1,1024,1024}$	$I_{t 8,2,1024,1}$	$I_{t 8,2,1024,2}$	.. $I_{t 8,2,1024,1024}$	.. $I_{t 8,252,1024,1}$	$I_{t 8,252,1024,2}$	.. $I_{t 8,252,1024,1024}$

Cada serie está formada por 252 fotografías (cada fotografía se representa de manera matricial), cada fotografía es de 1024 x 1024 píxeles, cada elemento de las fotografías (pixel) se representa como  $I_{t a, b, c, d}$ , donde:  $I_t$  viene a ser el valor de intensidad por unidad de tiempo de captura (recordar que el tiempo de captura fue incrementando desde 2 hasta 254 ns), “a” es el número de la serie a correlacionar, “b” es el número de foto (lo que implica un tiempo), “c” y “d” son la fila y la columna respectivamente que ocupa un pixel determinado. De esta manera para valores fijos de a, c y d se obtiene las curvas de intensidad por unidad de tiempo de captura en función del tiempo (ó número de fotografía) para un pixel determinado. A continuación se presenta el cálculo del coeficiente de correlación temporal para el pixel que ocupa la posición (c, d) = (700, 600) en las series 7 y 8 [61].

### Ecuación 7

$$r = \frac{\sum_{b=1}^{252} (I_{t 7,b,700,600})(I_{t 8,b,700,600})}{\sqrt{\left(\sum_{b=1}^{252} (I_{t 7,b,700,600})^2\right) \left(\sum_{b=1}^{252} (I_{t 8,b,700,600})^2\right)}}$$

El valor del coeficiente de correlación cruzada, r, varía entre 0 y 1. Los 1048576 valores de correlaciones existentes entre las series 7 y 8, forman una nueva matriz de 1024 x 1024 elementos. Tal matriz se representa mediante una fotografía en dos dimensiones, eligiendo una escala de colores para los valores de correlación. Las zonas de alta correlación (valores cercanos a 1) representan zonas de mayor similitud para las curvas de intensidad por unidad de tiempo de exposición en

función del tiempo correspondiente a las series 7 y 8, mientras que las zonas de baja correlación representan zonas de menor similitud. De manera similar se procede con las demás series, obteniendo siempre fotografías que representan la correlación temporal en función del pixel.

Para el análisis de correlación espacial en función del tiempo se procedió de la siguiente manera (ver Ecuación 8): Se obtuvo el coeficiente de correlación para la misma fotografía de dos series. Al comparar dos series de fotografías se obtuvo 252 valores de correlación que corresponde a 252 tiempos distintos (cuando se menciona tiempo, se refiere a la suma del tiempo de retraso más el tiempo de exposición). A continuación se detalla el cálculo del coeficiente de correlación espacial para un tiempo de 102 ns (102 ns es el tiempo que se le asigna a la foto 1) entre las series 7 y 8.

Cada fotografías nuevamente es representado por  $I_{t a, b, c, d}$ , donde:  $I_t$  viene a ser el valor de intensidad por unidad de tiempo de exposición, “a” es el número de la serie a correlacionar, “b” es el número de foto (lo que implica un tiempo), “c” y “d” son la fila y la columna respectivamente que ocupa un determinado pixel. De tal manera que se tiene la forma de  $I_{t 7, 1, c, d}$  y  $I_{t 8, 1, c, d}$  para los valores de intensidad por unidad de tiempo de exposición de las fotografías de las series 7 y 8. Variando los valores de “c” y “d” desde 1 hasta 1024 se puede obtener el coeficiente de correlación mediante la ecuación siguiente [61]:

**Ecuación 8**

$$r = \frac{\sum_{c=1}^{1024} \sum_{d=1}^{1024} (I_{t 7,1,c,d})(I_{t 8,1,c,d})}{\sqrt{(\sum_{c=1}^{1024} \sum_{d=1}^{1024} (I_{t 7,1,c,d})^2)(\sum_{c=1}^{1024} \sum_{d=1}^{1024} (I_{t 8,1,c,d})^2)}}$$

### **3 Análisis de las películas delgadas y del blanco de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$**

En esta sección se presenta, analiza y discute las imágenes obtenidas para la morfología del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  y de las películas delgadas.

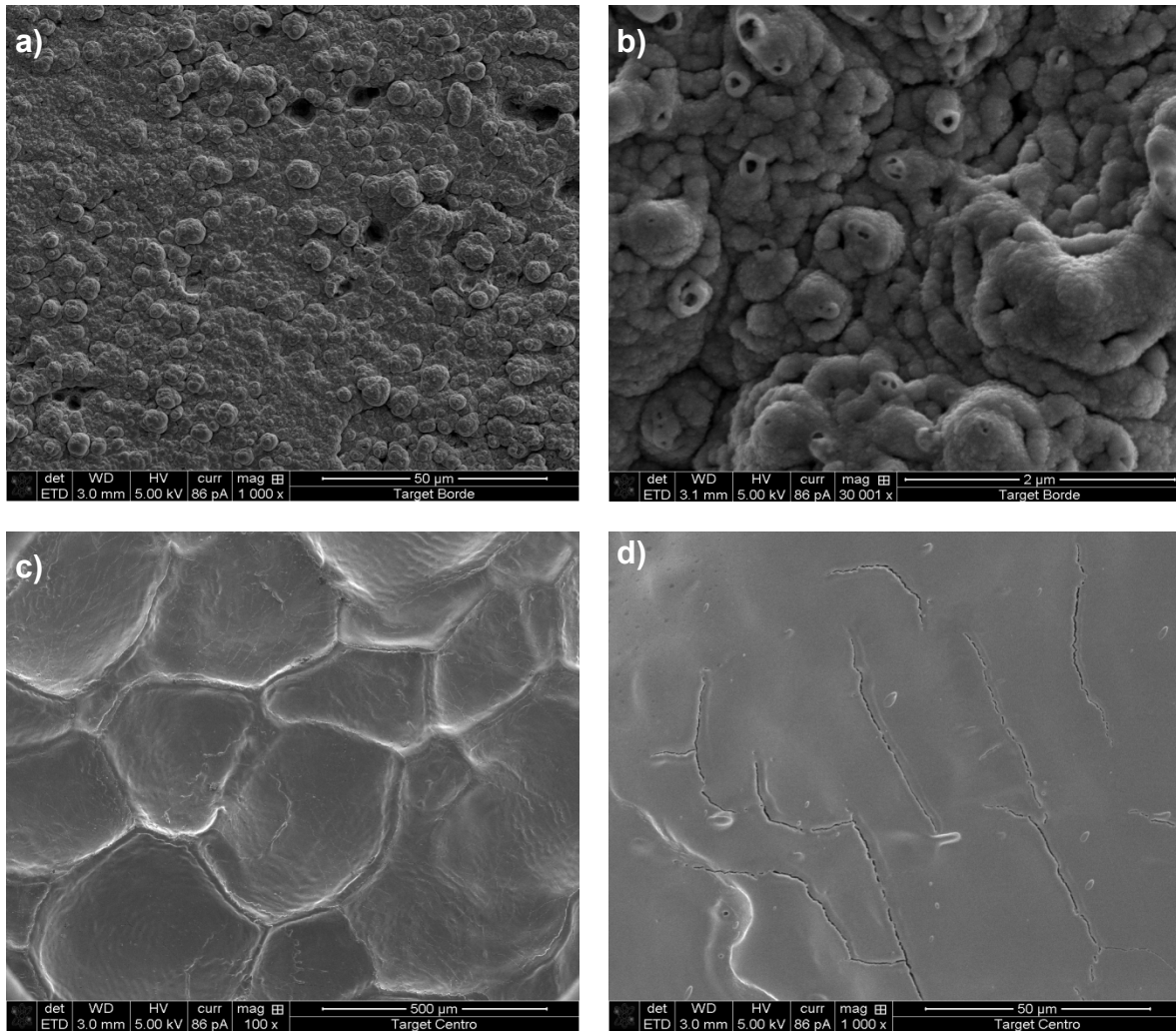
Se analizó mediante las imágenes de *SEM*, *AFM* y *MFM* el efecto que puede tener la presión y el campo magnético en las características morfológicas de las películas delgadas. Las condiciones experimentales para la obtención de las películas delgadas se presentaron en el capítulo 2.1.

#### **3.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de las superficies del blanco de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ y de las películas delgadas**

Con la finalidad de evidenciar el efecto de la ablación en el blanco, se obtuvieron imágenes de *SEM* de distintas zonas del mismo.

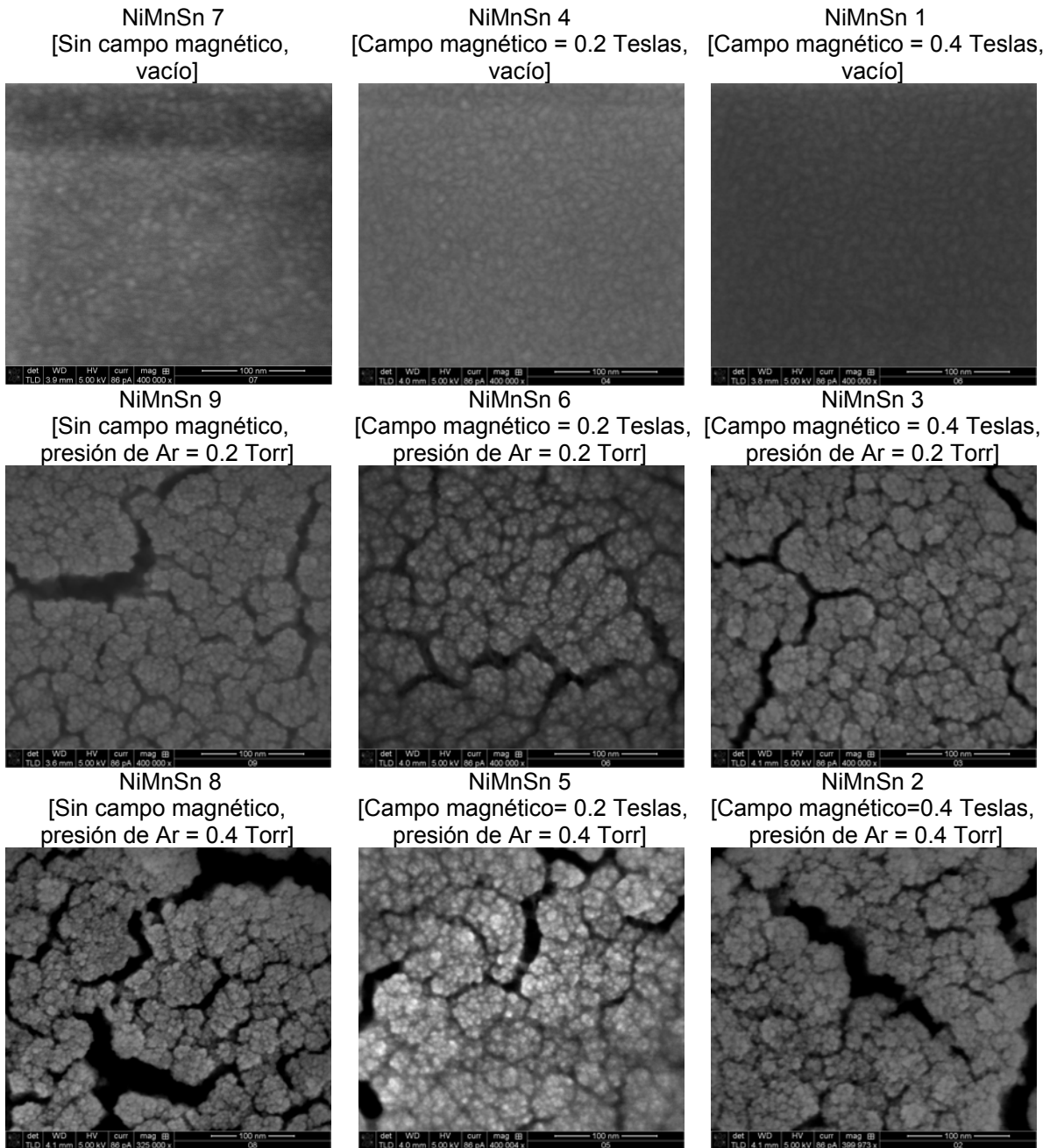
En la Figura 10 se presentan las imágenes de *SEM* obtenidas para el blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  en diversas zonas. Se puede apreciar el efecto de la ablación láser sobre las características morfológicas del blanco. Las zonas no ablacionadas (Figura 10a y Figura 10b) presentan granos que alcanzan decenas de micrómetros, los cuales se formaron durante el proceso de preparación del material. En la Figura 10c se puede identificar las zonas ablacionadas por los pulsos láser, estas zonas tienen una forma aproximadamente circular. Midiendo las dimensiones de las zonas ablacionadas en la Figura 10c, se obtuvo el valor de  $349.5 \pm 73.7 \mu\text{m}$  para el diámetro del pulso láser.

En la Figura 10d, se puede apreciar una zona ablacionada, la cual es más lisa en comparación con lo obtenido comúnmente para la ablación por *PLD*, las cuales son más rugosas [62]. En nuestro caso se tiene un espejo primario que desvía el pulso láser, permitiendo la ablación del blanco rotatorio a lo largo del eje Z (aproximadamente 7 mm), lo cual permite una ablación más homogénea del material.



**Figura 10. Imágenes de SEM del blanco de  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ , a) y b) zonas del blanco donde no se realizó ablación, c) y d) zonas del blanco donde se realizó la ablación.**

En la Figura 11 se presentan las imágenes de SEM obtenidas para las superficies de las películas delgadas. En cada fila se tiene imágenes correspondientes a depósitos realizados a una misma presión y en cada columna se encuentran los depósitos realizados para un mismo valor de campo magnético.

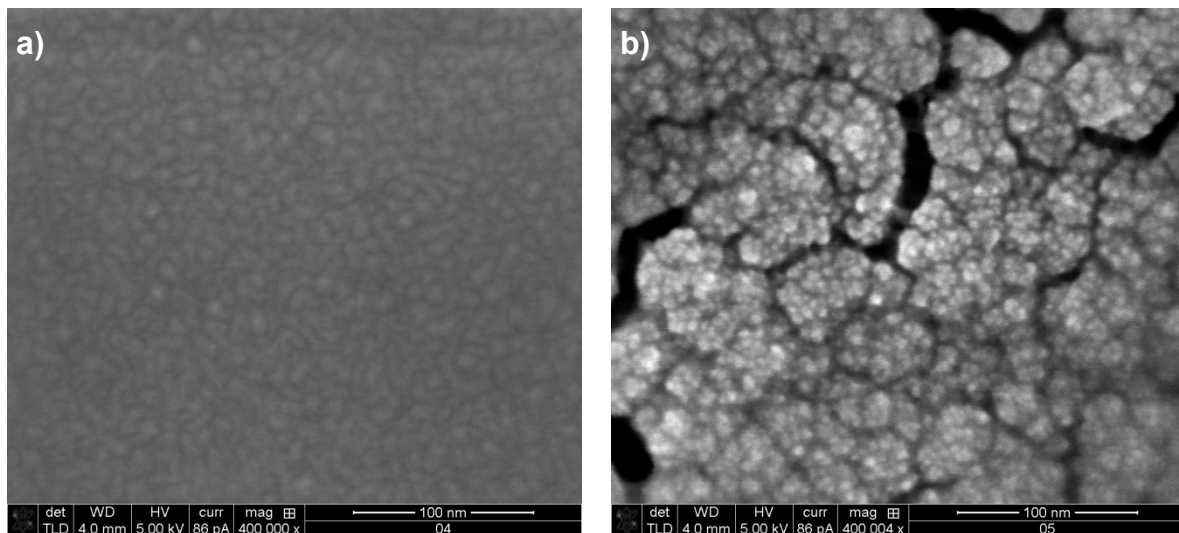


**Figura 11. Imágenes de SEM de las nueve películas delgadas. Las filas y las columnas se ordenan de manera ascendente según el valor del campo magnético (de izquierda a derecha) y de la presión (de arriba abajo). La escala que se presenta es de 100 nm.**

Cuando se compara las imágenes en la Figura 11, correspondientes a los depósitos realizados en vacío y en argón se aprecia diferencias en las características morfológicas. Observando detalladamente estas imágenes, da la impresión de la formación de nanopartículas en todos los depósitos. Sin embargo las aglomeraciones de estas nanopartículas en forma de racimos son notorias

solamente para los depósitos realizados en argón. Utilizando las imágenes presentadas en la Figura 11 se midió el tamaño de las nanopartículas, encontrándose valores que varían entre 5.8 y 8.5 nm para los 9 depósitos.

En la Figura 12 se presentan las imágenes de los depósitos NiMnSn 4 y NiMnSn 5, depósitos que fueron realizados a vacío y en argón a una presión de 0.4 Torr respectivamente. Se puede apreciar el efecto de la presión en las características morfológicas de las superficies de las películas delgadas.



**Figura 12. Comparación de la morfología de las superficies de las películas delgadas a) película crecida en vacío, b) película crecida en argón a una presión de 0.4 Torr.**

En la Figura 12a se observa la formación de una película lisa, con nanopartículas (granos), distribuidos al azar, mientras que en la Figura 12b se puede ver como las nanopartículas se aglomeran en forma de racimos. La formación de los aglomerados ocurre al mismo tiempo que la aparición de grietas.

Se ha reportado con anterioridad que la morfología de las películas delgadas depende de la energía cinética de las especies y/o nanopartículas incidentes sobre el sustrato. Cuando se tiene energías de fracciones de electronvoltios (0.1 hasta 1 eV) se obtiene películas coloridas, porosas y con formación de aglomeraciones de nanopartículas, conforme incrementa la energía cinética (del orden de 10 eV) se obtiene películas más compactas sin la presencia de aglomerados de nanopartículas [63]. Cuando se realiza los depósitos en vacío, las especies presentes en la pluma tienen valores altos de rapidez en comparación



con la expansión en argón. En nuestro caso se obtuvo una rapidez promedio de 0.61 cm/ $\mu$ s para el máximo de intensidad de la pluma que se expande en vacío (ver Figura 21). Considerando las masas correspondientes para Ni, Mn y Sn se puede calcular un valor de energía cinética promedio, la cual es de 14.89 eV por átomo. Sin embargo, cuando el depósito se realiza en argón las especies presentes en la pluma son desaceleradas por colisiones con los átomos de argón, perdiendo gran parte de su energía cinética, en este caso se tiene depósito de especies y nanopartículas de baja energía [64]. En nuestro caso se ajustó el modelo de onda de choque para el frente de la pluma que se expande en argón a 0.2 Torr (ver Figura 21) encontrándose la relación  $d = 1.26t^{0.42}$ , donde “d” es la distancia recorrida por el frente y “t” es el tiempo transcurrido. Considerando un tiempo de 3.61  $\mu$ s (último dato experimental usado para el modelo de onda de choque) se obtiene una distancia de 2.16 cm, lo cual indica que el frente aún está lejos del blanco, ubicado a 3 cm. Además se obtiene una rapidez de 0.25 cm/ $\mu$ s y una energía cinética promedio de 2.53 eV.

Se ha reportado que cuando los depósitos se realizan en algún gas, se favorece la formación de nanopartículas [65-67], en la pluma de ablación, las cuales al llegar al sustrato puede unirse entre ellas por yuxtaposición ó por coalescencia [4, 64]. En la Figura 12b se puede deducir, en caso de que se hayan podido formar nanopartículas en la pluma, que la energía con que llegan las mismas al sustrato podría favorecer la aglomeración de nanopartículas por yuxtaposición.

Al analizar las imágenes correspondientes a los depósitos realizados en argón a presiones de 0.2 y 0.4 Torr (ver Figura 11), se puede apreciar que las grietas formadas en los depósitos a 0.4 Torr son más anchas comparadas con las grietas que se obtuvieron a 0.2 Torr de argón.

Al comparar las imágenes que corresponden a depósitos realizados a un mismo valor de presión pero a diferentes valores de campo magnético (ver las tres filas en la Figura 11) no se observa efecto del campo magnético en las características morfológicas de las superficies de las películas delgadas.

### 3.2 Análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las superficies de las películas delgadas

En las imágenes de *AFM* no se aprecia la influencia del campo magnético en las características morfológicas de las superficies de las películas delgadas, sin embargo si es notorio el efecto de la presión. En la Figura 13 se presenta algunas imágenes de los depósitos obtenidos en presencia de un campo magnético de 0.4 Teslas y en diferentes presiones. Imágenes con similar efecto de la presión se observaron para los depósitos realizados a 0 y 0.2 Teslas de campo magnético.

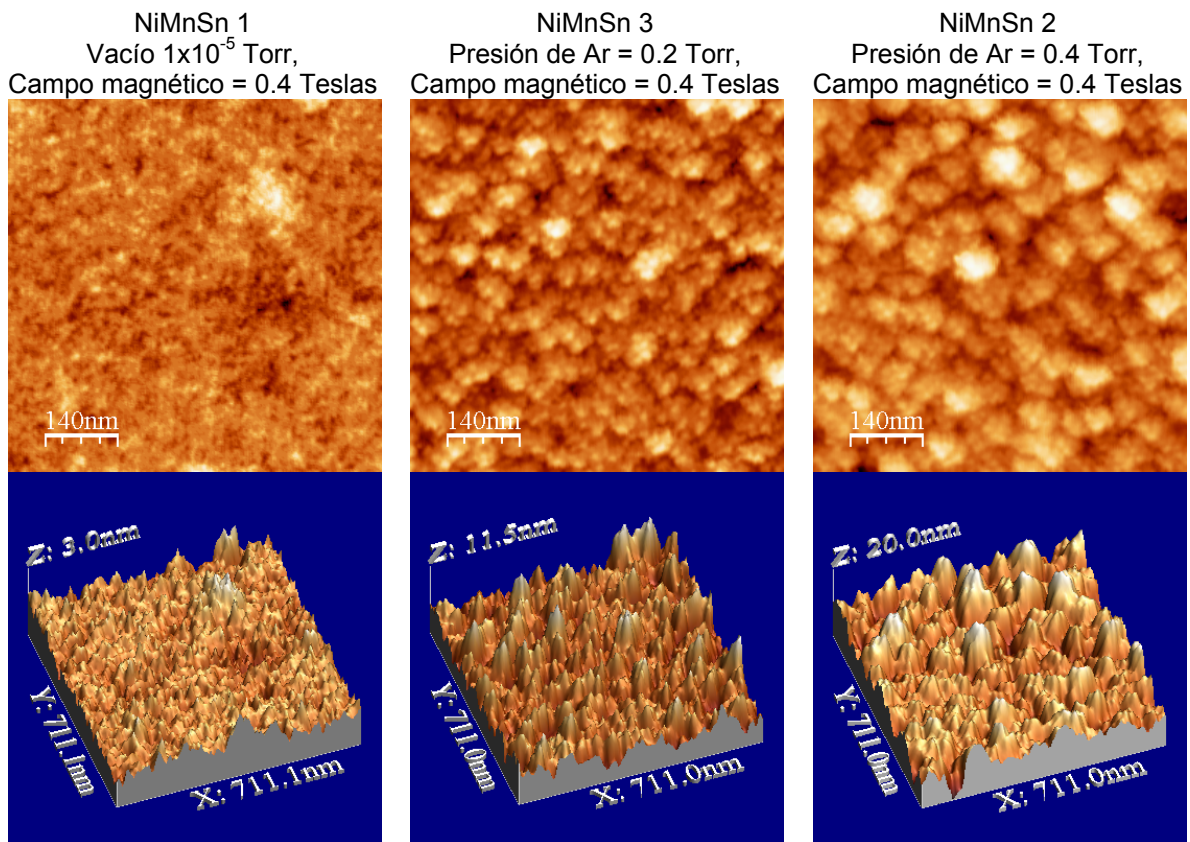


Figura 13. Imágenes de *AFM* para las películas delgadas NiMnSn 1, NiMnSn 3 y NiMnSn 2, en 2 y 3 dimensiones.

Se puede apreciar en la Figura 13 diferencias entre el depósito realizado en vacío y los depósitos realizados en argón. En todos los depósitos se observa la formación de posibles nanopartículas, pero nuevamente la formación de aglomeraciones en forma de racimos es apreciable solamente para los depósitos realizados en argón, lo que confirma lo visto en las imágenes de *SEM* (ver Figura 11).

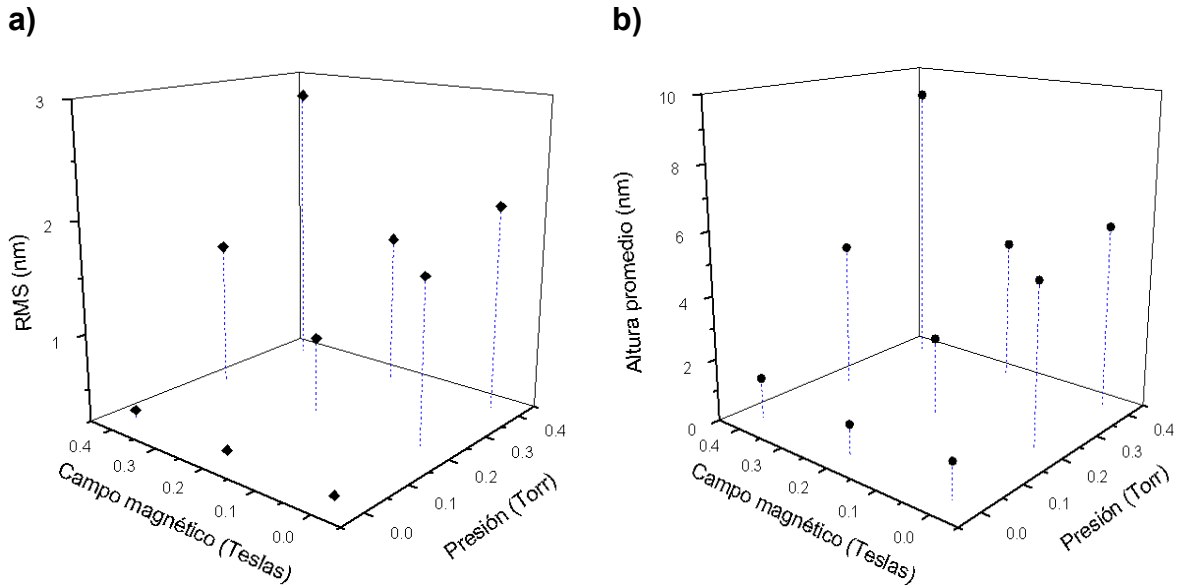
En la Tabla II se presenta los valores de raíz cuadrática media para la rugosidad (*RMS*), altura promedio y altura máxima obtenidos del análisis de *AFM*.

**Tabla II. Valores de *RMS*, altura promedio y altura máxima para los nueve depósitos**

<p>NiMnSn 7 [Sin campo magnético, vacío]</p> <p><i>RMS</i> = 0.24 nm. Altura promedio = 1.13 nm. Altura máxima = 2.39 nm</p>	<p>NiMnSn 4 [Campo magnético = 0.2 Teslas, vacío]</p> <p><i>RMS</i> = 0.26 nm. Altura promedio = 0.98 nm. Altura máxima = 1.96 nm</p>	<p>NiMnSn 1 [Campo magnético = 0.4 Teslas, vacío]</p> <p><i>RMS</i> = 0.29 nm. Altura promedio = 1.33 nm. Altura máxima = 3 nm</p>
<p>NiMnSn 9 [Sin campo magnético, presión de Ar = 0.2 Torr]</p> <p><i>RMS</i> = 1.69 nm. Altura promedio = 5.13 nm. Altura máxima = 12.85 nm</p>	<p>NiMnSn 6 [Campo magnético = 0.2 Teslas, presión de Ar = 0.2 Torr]</p> <p><i>RMS</i> = 0.91 nm. Altura promedio = 2.45 nm. Altura máxima = 6.11 nm</p>	<p>NiMnSn 3 [Campo magnético = 0.4 Teslas, presión de Ar = 0.2 Torr]</p> <p><i>RMS</i> = 1.54 nm. Altura promedio = 4.66 nm. Altura máxima = 11.47 nm</p>
<p>NiMnSn 8 [Sin campo magnético, presión de Ar = 0.4 Torr]</p> <p><i>RMS</i> = 2.06 nm. Altura promedio = 5.90 nm. Altura máxima = 14.97 nm</p>	<p>NiMnSn 5 [Campo magnético = 0.2 Teslas, presión de Ar = 0.4 Torr]</p> <p><i>RMS</i> = 1.58 nm. Altura promedio = 4.65 nm. Altura máxima = 10.55 nm</p>	<p>NiMnSn 2 [Campo magnético = 0.4 Teslas, presión de Ar = 0.4 Torr]</p> <p><i>RMS</i> = 2.82 nm. Altura promedio = 9.22 nm. Altura máxima = 20.01 nm</p>

Cuando se compara los depósitos realizados para un valor determinado de campo magnético pero a diferentes presiones se encuentra que los valores de *RMS*, altura promedio y altura máxima aumentan conforme aumenta el valor de la presión de depósito. Sin embargo al comparar los depósitos realizados para un valor determinado de presión pero a diferentes valores de campo magnético no se encuentra una tendencia clara en cuanto al cambio de los valores de *RMS*, altura promedio y altura máxima.

En la Figura 14 se presenta de manera gráfica la dependencia del valor de *RMS* y de la altura promedio en función del campo magnético y de la presión para las nueve películas delgadas



**Figura 14.** Dependencia del a) *RMS* y de b) la altura promedio en función del campo magnético y de la presión.

Al incrementar la presión para un valor fijo de campo magnético, es notorio que existe una tendencia en el aumento de la rugosidad y de la altura promedio de las películas delgadas. Resultados similares se han encontrado con anterioridad [1, 63, 68-70]. Los depósitos realizados a vacío presentan superficies más lisas. El tener especies en la pluma con mayores energías cinéticas, comparada con el caso del crecimiento bajo una atmósfera de Ar, debe permitir un mayor movimiento superficial en la película de las especies que se están depositando. De esta forma es posible obtener una película más compacta. Para los crecimientos realizados en argón se tiene el depósito de especies y nanopartículas de baja energía cinética, esto debido a la desaceleración de las especies por colisiones con los átomos de argón. Para los depósitos realizados en argón se da la formación de aglomeraciones de las nanopartículas dando lugar a la aparición de canales, lo cual aumenta el valor de la rugosidad así también los valores de altura promedio.

Al comparar los depósitos realizados en argón a 0.2 y 0.4 Torr para un valor fijo de campo magnético se sigue apreciando un incremento en el valor de *RMS* y altura promedio. Es de esperarse que un incremento en presión ocasione un mayor confinamiento de la pluma, lo que implicaría una mayor interacción entre las

especies y nanopartículas. Las nanopartículas presentes en la pluma de ablación al llegar con menor energía al sustrato sufrirán una menor deformación en sus dimensiones [71], razón por la cual es posible obtener una superficie más rugosa.

Para un valor fijo de presión, el efecto del campo magnético en los valores de *RMS* y de altura promedio no es claro. Los depósitos realizados en vacío presentan un valor similar de *RMS* y de altura promedio (ver Tabla II), lo que indica que la presencia de un campo magnético desde 0 hasta 0.4 Teslas no influye de manera apreciable en la rugosidad de las películas delgadas crecidas en vacío. También se puede apreciar en la Figura 14 que para los depósitos realizados en argón, inicialmente los valores de *RMS* y altura promedio tienden a disminuir cuando se pasa de un valor de campo magnético de cero a un valor de 0.2 Teslas, sin embargo al aumentar el valor de campo magnético desde 0.2 a 0.4 Teslas hay un aumento en los valores de *RMS* y altura promedio. No se puede afirmar cual es la tendencia en los valores de *RMS* y altura promedio con el incremento en campo magnético.

En el análisis de *AFM* no se reporta tamaño de nanopartículas debido a que la punta utilizada fue de CoCr con un radio de curvatura de 40 nm, el cual es un radio de curvatura grande en comparación con el tamaño de nanopartícula encontrado por el análisis de las imágenes de *SEM* (varia en el rango de 5.8 y 8.5 nm) en el capítulo 3.1

### 3.3 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) para un corte transversal de las películas delgadas

En la Figura 15, se presenta las imágenes de SEM para un corte transversal de las películas delgadas. La escala que se presenta es de 100 nm.

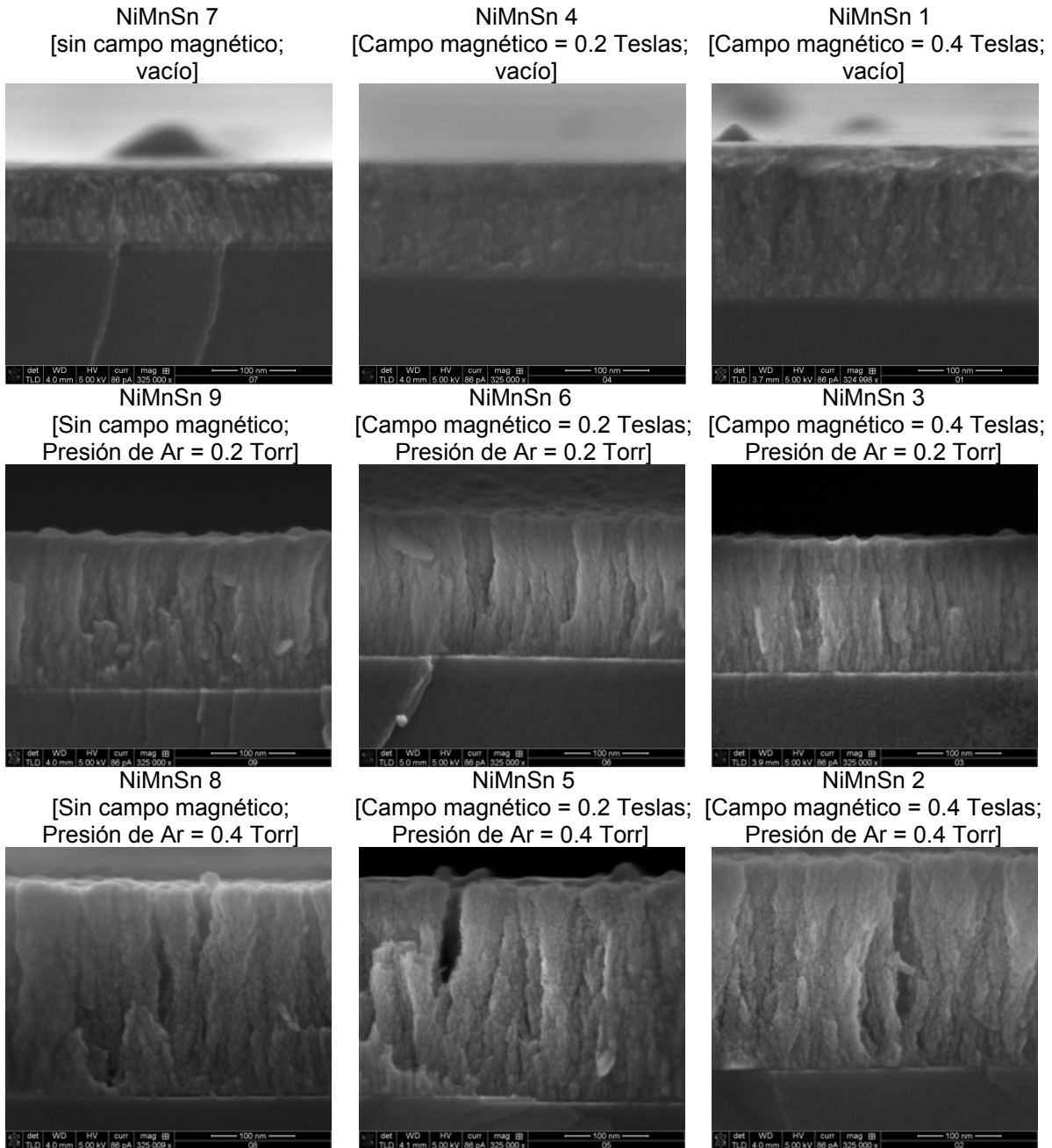


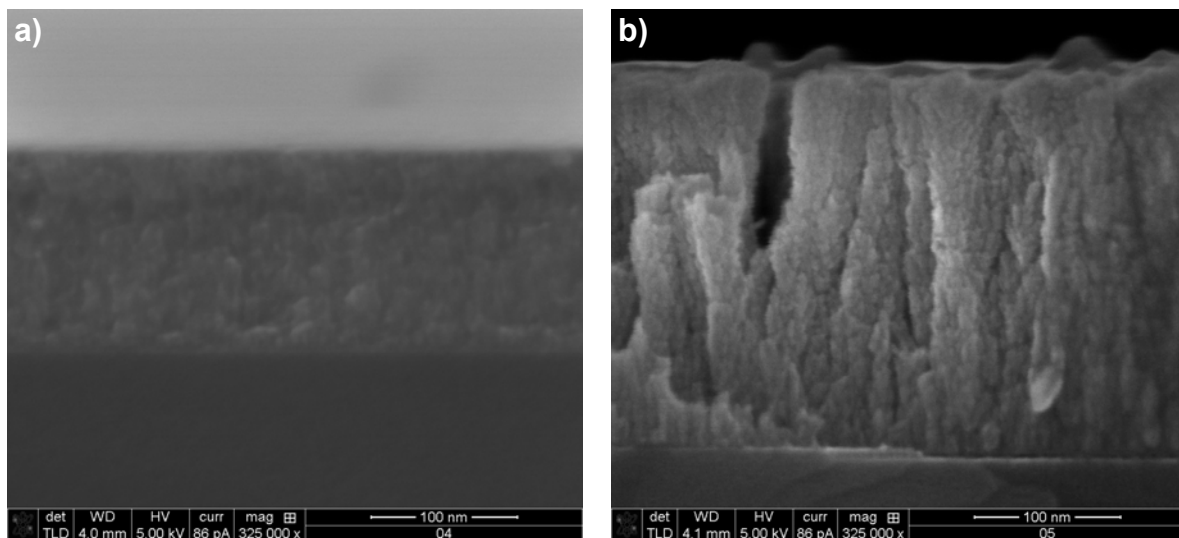
Figura 15. Imágenes de SEM de un corte transversal de las películas delgadas. Los valores fijados para el análisis de SEM fueron: Voltaje = 5 KV, corriente = 86 pA, magnificación = 325000 X

Al comparar las imágenes en la Figura 15 se puede apreciar el efecto de la presión en el crecimiento de las películas delgadas, sin embargo al comparar los depósitos realizados para un valor fijo de presión y a diferentes valores de campo magnético no se observa diferencia en las características morfológicas de crecimiento. Se puede afirmar que para un valor fijo de presión, el incremento en campo magnético desde cero hasta 0.4 Teslas no afecta la forma de crecimiento de las películas delgadas de NiMnSn.

Los depósitos realizados en vacío NiMnSn 7, NiMnSn 4 y NiMnSn 1, presentan una estructura compacta. Las imágenes de *SEM* del corte transversal y las imágenes de *SEM* y *AFM* de la superficie de estas películas (ver Figura 11 y Figura 12 ) no muestran la formación de aglomerados de nanopartículas.

Los depósitos realizados en argón presentan la formación de columnas colindantes de aglomerados de nanopartículas. Además se puede apreciar espacios vacíos entre estas columnas, las cuales corresponden con las grietas vistas en las imágenes de *SEM* de la superficie de las películas (ver Figura 11).

En la Figura 16 se compara los depósitos NiMnSn 4 y NiMnSn 5, los cuales se realizaron en vacío y en argón a 0.4 Torr, respectivamente. El incremento en presión favorece la formación de columnas de aglomerados de nanopartículas.



**Figura 16. Comparación de las imágenes de *SEM* de un corte transversal para a) película crecida en vacío y b) película crecida en argón a 0.4 Torr.**

Al comparar las imágenes de *SEM* de las superficies y de los cortes transversales de las películas en la Figura 12 y en la Figura 16, se puede afirmar que las películas crecidas en vacío son compactas y presentan la formación de pequeñas nanopartículas. Sin embargo las películas crecidas en argón son películas porosas que se formaron por la agrupación de columnas de aglomerados de nanopartículas, presentando espacios vacíos entre las columnas. Los espacios entre las columnas de aglomerados dan lugar a que en las superficies de estas películas se observen grietas.

Estudios anteriores de la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  en forma de cinta, crecida por la técnica de enfriamiento rápido, presentan imágenes de *SEM* para una sección transversal, en donde se observan granos en forma de columnas orientados de manera perpendicular al plano de la cinta. En tales estudios se asegura que el proceso de enfriamiento favorece el crecimiento direccional de la fase cristalina [55].

Para nuestro crecimiento en argón es de esperarse que se favoreciera la formación de nanopartículas en la pluma de ablación. Inicialmente en el proceso de crecimiento de la película se forman islas, las cuales van capturando a las nanopartículas incidentes [64]. Podría darse el caso que la movilidad de las islas sobre el sustrato sea despreciable, sin embargo el continuo arribo de las nanopartículas favorecería el crecimiento sobre las islas. Considerando esta suposición, es de esperar que en el depósito de películas delgadas por ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  y teniendo un sustrato de silicio, se favorezca las aglomeraciones de las nanopartículas por yuxtaposición en forma de columnas.

Con las imágenes de *SEM* transversal se pudo medir los espesores de las películas delgadas.

En la Tabla III, se presenta los datos de espesores de las diferentes películas delgadas. Se utilizó para ellos diferentes imágenes de *SEM* para un corte transversal.



**Tabla III. Cálculo de espesores de las películas delgadas obtenidos mediante las imágenes de SEM para un corte de sección transversal.**

NiMnSn 7 [sin campo magnético, vacío]  Espesor = $92.3 \pm 1.8$ nm.	NiMnSn 4 [Campo magnético = 0.2 Teslas, vacío]  Espesor = $134.9 \pm 1.2$ nm.	NiMnSn 1 [Campo magnético = 0.4 Teslas, vacío]  Espesor = $180.9 \pm 2.1$ nm.
NiMnSn 9 [Sin campo magnético, presión de Ar = 0.2 Torr]  Espesor = $175.7 \pm 2.3$ nm.	NiMnSn 6 [Campo magnético = 0.2 Teslas, presión de Ar = 0.2 Torr]  Espesor = $164.8 \pm 3.8$ nm.	NiMnSn 3 [Campo magnético = 0.4 Teslas, presión de Ar = 0.2 Torr]  Espesor = $157.6 \pm 1.1$ nm.
NiMnSn 8 [Sin campo magnético, presión de Ar = 0.4 Torr]  Espesor = $245.9 \pm 6.1$ nm.	NiMnSn 5 [Campo magnético = 0.2 Teslas, presión de Ar = 0.4 Torr]  Espesor = $264.3 \pm 5.9$ nm.	NiMnSn 2 [Campo magnético = 0.4 Teslas, presión de Ar = 0.4 Torr]  Espesor = $253.9 \pm 8.9$ nm.

Observando la morfología de las películas en las imágenes de SEM transversal en la Figura 15, se podría pensar que el incremento en presión tiene efecto en el espesor de las películas delgadas. Las películas obtenidas en argón son porosas, no obstante los depósitos realizados en vacío son muy compactos. Las películas crecidas en argón al ser menos compactas podrían ser de mayor espesor comparadas con las películas crecidas a vacío. El efecto del campo magnético en el espesor de las películas es más complicado de poder apreciar. Cuando se compara los depósitos realizados en vacío se puede apreciar un incremento en espesor conforme aumenta el valor del campo magnético, sin embargo esta tendencia no se repite cuando se compara los depósitos realizados en argón.

Se reporta que las películas delgadas crecidas en vacío y en diferentes valores de campo magnético tienen espesores que oscilan entre 92.3 y 180.9 nm, las películas crecidas en argón a 0.2 Torr y en diferentes valores de campo magnético tienen espesores que oscilan entre 157.6 y 175.7 nm y finalmente las películas crecidas en argón a 0.4 Torr y en diferentes valores de campo magnético tienen espesores que varían entre 245.9 y 264.3 nm.

### 3.4 Análisis de difracción de rayos X con incidencia rasante (*GIDRX*) de las películas delgadas.

En la Figura 17, se presenta los difractogramas correspondiente para una cinta micrométrica con composición  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  y para algunas películas delgadas. Se realizó un barrido  $30^\circ < 2\theta < 65^\circ$  con incrementos de  $0.01^\circ$ . Las líneas punteadas se presentan para ayudar a posicionar los máximos de los diferentes picos.

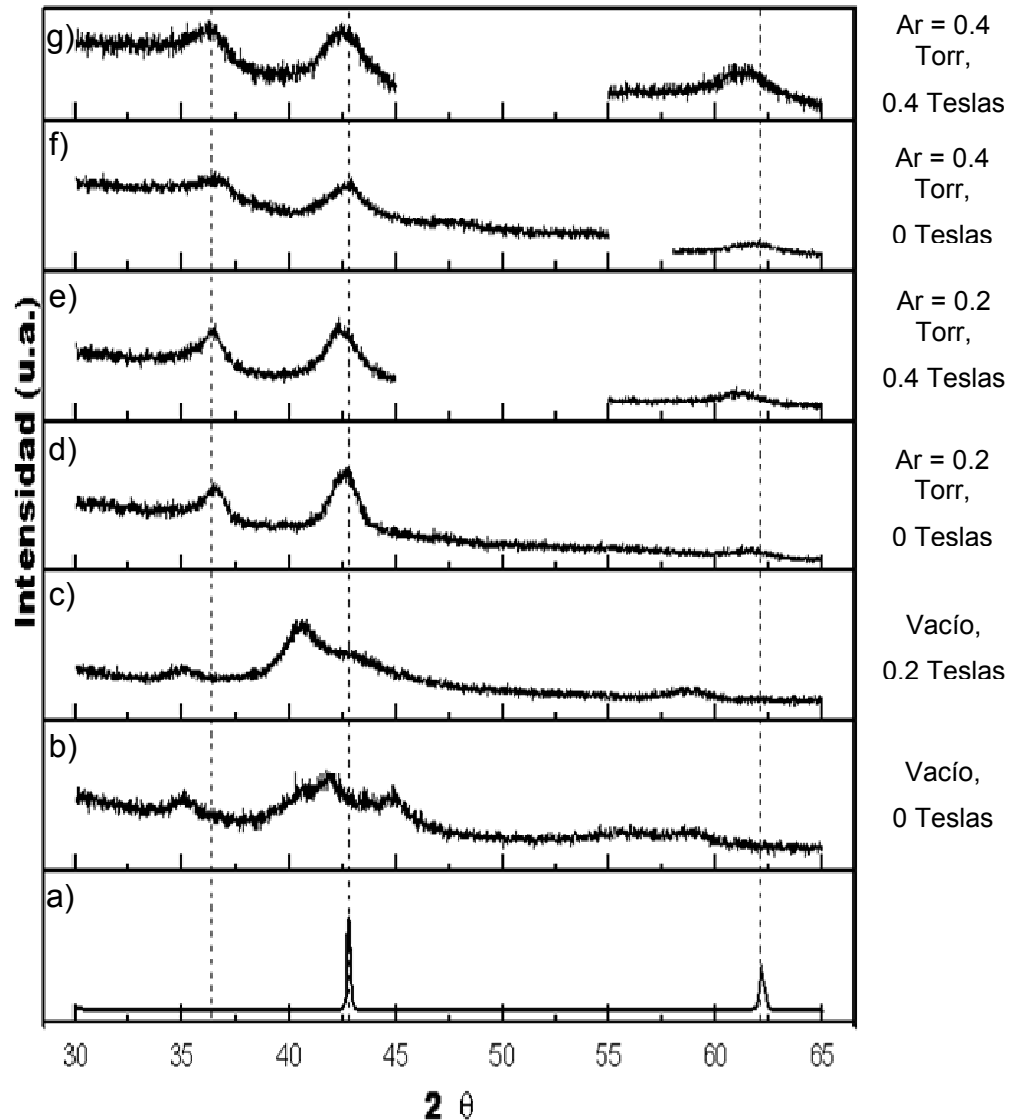


Figura 17. Difractograma de rayos X para: a) cinta micrométrica de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  obtenida por la técnica de enfriamiento rápido [5], b) NiMnSn 7, c) NiMnSn 4, d) NiMnSn 9, e) NiMnSn 3, f) NiMnSn 8 y g) NiMnSn 2.

En la Figura 17 no se muestran los difractogramas de los depósitos NiMnSn 1, NiMnSn 6 y NiMnSn 5. Los difractogramas de los depósitos NiMnSn 1 y NiMnSn 6 no mostraron picos de difracción. Esto se debió a problemas de alineación, ya que las muestras eran muy pequeñas (0.3 x 0.3 cm). El difractograma para NiMnSn 5 no se terminó de realizar para ángulos mayores a  $51^\circ$ , no obstante lo obtenido en este espectro coincide con el resto de los espectros de las muestras crecidas en presiones de argón.

En la Figura 17a se observa un difractograma correspondiente a una cinta, la cual fue obtenida por la técnica de enfriamiento rápido. El espesor de la cinta es de  $12\ \mu\text{m}$  y tiene una composición de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  [5]. En esta curva se observa los picos de difracción correspondiente a los planos [220] y [400] de una estructura cristalina cúbica, los cuales se ubican para  $2\theta = 42.81^\circ$  y  $62.17^\circ$ , respectivamente. Las películas crecidas en argón presentan 2 picos de difracción, cuyos valores de  $2\theta$  son similares a los encontrados para los planos indicados en el difractograma de la cinta de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ . Lo cual podría indicar la presencia de la fase austenita en nuestras películas delgadas.

Los depósitos realizados en argón presentan tres picos de difracción bien definidos (ver Figura 17d, Figura 17e, Figura 17f y Figura 17g) ubicados en promedio para ángulos  $2\theta$  de  $36.33^\circ$ ,  $42.54^\circ$  y  $61.42^\circ$ . La similitud entre estos espectros nos indica que sus estructuras cristalinas deben ser similares. El segundo pico de difracción ( $2\theta = 42.54^\circ$ ) que se observa en los difractogramas correspondientes a los depósitos realizados en argón presenta una relación ruido a señal promedio del 19 %. Considerando el depósito NiMnSn 9 como representativo de los depósitos realizados en argón se procedió a calcular el tamaño de cristal utilizando la fórmula de Scherrer. Para este fin se utilizó el pico de difracción ubicado para  $2\theta = 42.54^\circ$ , por ser más definido y el que tiene la menor relación ruido a señal. Este pico tiene un ancho a media altura de  $1.24^\circ$ , lo que resulta en un tamaño de cristal de 6.93 nm.

Para el cálculo de tamaño de cristal por la formula de Scherrer se desprecia el ancho instrumental, así también el posible incremento en ancho debido a

tensiones internas. Esto se justifica, considerando que las películas crecidas en argón son porosas, lo cual podría disminuir las tensiones internas en las películas.

Los depósitos NiMnSn 7 y NiMnSn 4, correspondientes a las películas crecidas al vacío (ver Figura 17b y Figura 17c), presentan un primer pico de difracción para  $2\theta = 34.98^\circ$ . Luego se observa un pico, que pudiera resultar de la superposición de otros, para valores de  $2\theta$  entre  $38.7^\circ$  y  $47.8^\circ$ . Este pico resulta ser más ancho si se compara con el segundo picos ubicado en los difractogramas correspondientes a los depósitos realizados en argón. Esto pudiera ser consecuencia, entre otras causas, a que la película crecida al vacío debe tener nanopartícula de menores tamaños. También se observa un pico, común a ambos depósitos al vacío, ubicado alrededor de  $2\theta = 58.86^\circ$ . De estos análisis se puede notar que existe similitud entre sí en los espectros de rayos X de las películas crecidas a presión, al igual que en las películas crecidas al vacío, pero hay diferencias entre los espectros de estos dos grupos. Estos resultados refuerzan el resto de las observaciones del trabajo, tanto en el análisis morfológico, como del análisis de la emisión de la pluma.

Al comparar los difractogramas para los depósitos realizados a un determinado valor de presión no se puede apreciar el posible efecto del campo magnético sobre los patrones de difracción.

La caracterización por difracción de rayos X confirma la presencia de nanoestructuras cuyas dimensiones son similares a los tamaños de nanopartículas encontrado anteriormente para el análisis de morfología (menores a 10 nm).

### 3.5 Análisis de microscopía de fuerza magnética (*MFM*) de las películas delgadas

En la Figura 18 se presenta las imágenes de *MFM* de los depósitos realizados en presencia de un campo magnético de 0.4 Teslas y a diferentes presiones.

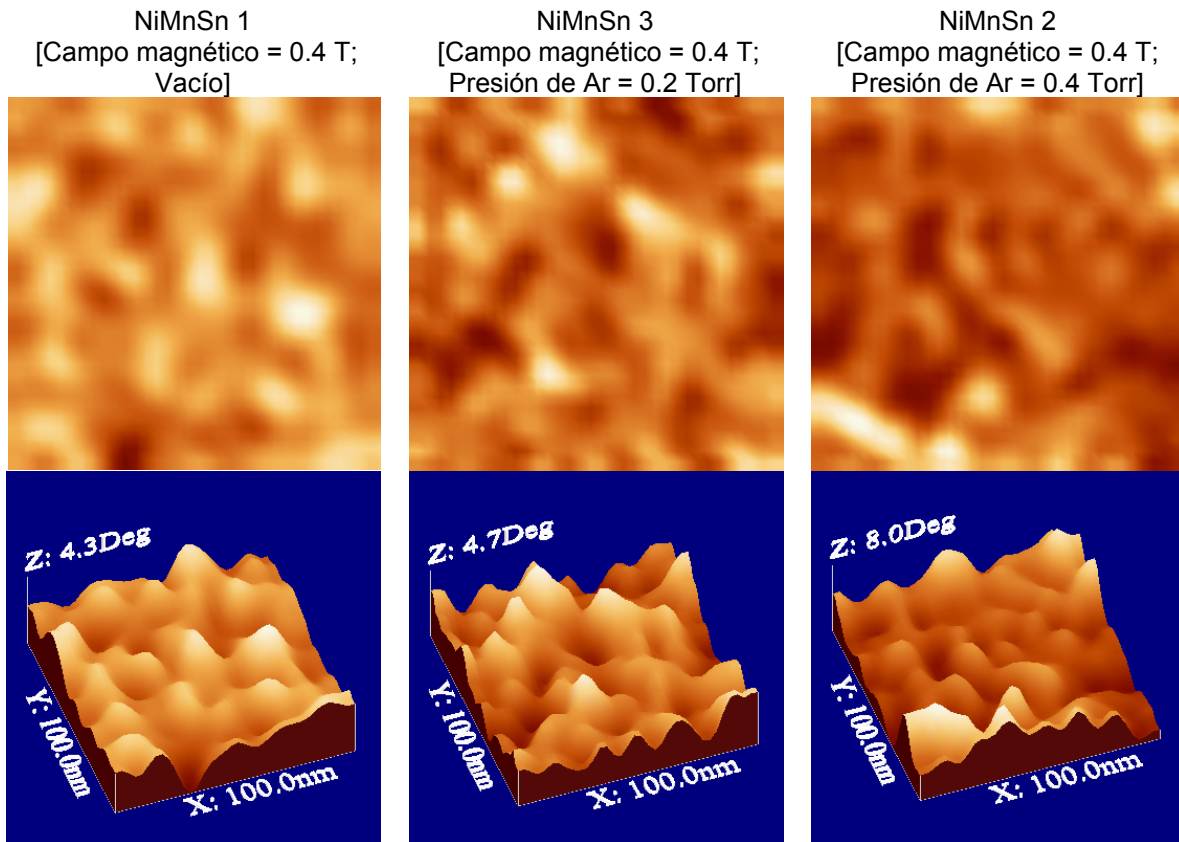


Figura 18. Imágenes de *MFM* para los depósitos realizados en presencia de un campo magnético de 0.4 Teslas y a diferentes presiones. Se presenta ventanas de 100 x 100 nm.

Las imágenes obtenidas mediante *MFM* son similares para los 9 depósitos. En todos los depósitos se aprecia dominios magnéticos distribuidos sin ninguna orientación en particular. Con las imágenes de *MFM* se obtuvo los tamaños promedio de dominios magnéticos, para las películas crecidas en vacío y a diferentes valores de campo magnético se encontró que el tamaño de dominio magnético se encuentra en el intervalo de 7.6 y 8.9 nm, para las películas crecidas en argón a 0.2 Torr y a diferentes valores de campo magnético se encontró que el tamaño de dominio magnético varía entre los valores de 8.1 y 9.5 nm y finalmente para las películas crecidas en argón a 0.4 Torr y a diferentes valores de campo magnético se encontró dominios magnéticos en el rango de 7.3 y 9.7 nm. En la

Figura 19 se presenta un perfil a lo largo de una línea. Para el cálculo del tamaño de dominio magnético se trazo varias líneas de perfil.

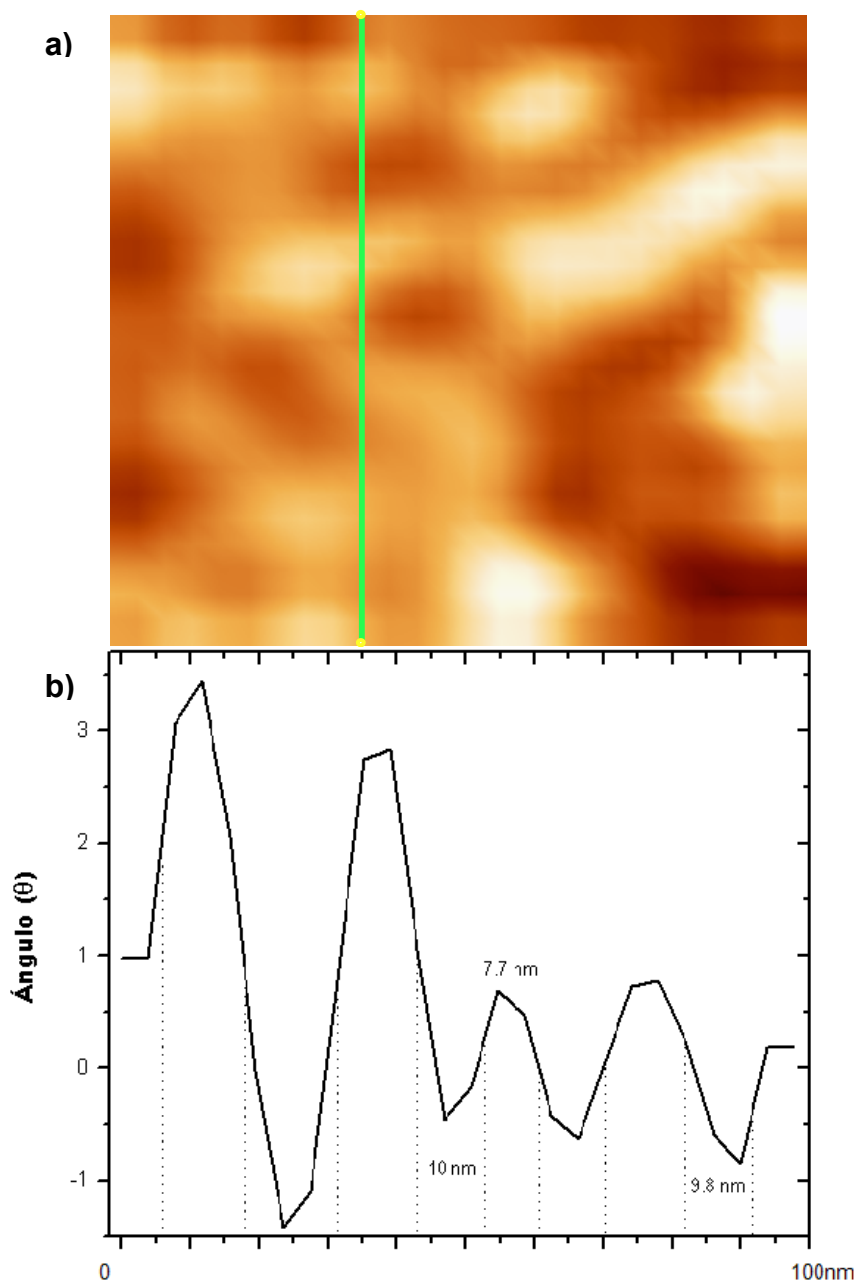
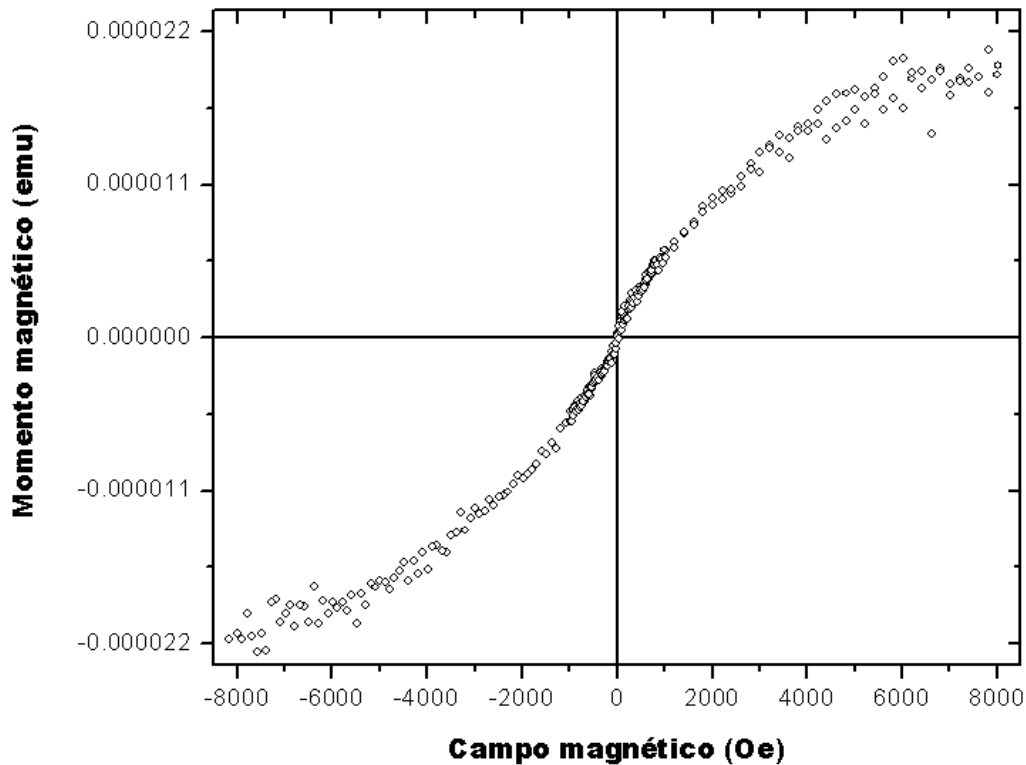


Figura 19. a) Imagen de *MFM* (ventana de 100 x 100 nm) para el depósito NiMnSn 5, b) perfil a lo largo de la línea mostrada en la imagen de *MFM* (de arriba abajo).

### 3.6 Análisis magnético de las películas delgadas

Se procedió a obtener curvas de magnetización para las películas delgadas.

En la Figura 20 se presenta la curva de magnetización para la película NiMnSn 7, realizada a 70 K.



**Figura 20. Curva de magnetización para la película delgada NiMnSn 7**

La curva de magnetización mostrada en la Figura 20 no muestra un ancho de histéresis. El comportamiento de la curva es característico de un material paramagnético. Sin embargo considerando el tamaño de nanopartícula (5.8 hasta 8.5 según el análisis de *SEM* y 4.6 hasta 7.3 según el análisis de rayos x) y el tamaño promedio de dominio magnético (7.3 hasta 9.7) para las diversas películas se podría haber logrado la formación de nanopartículas superparamagnéticas [43].

#### **4 Análisis de la pluma producida durante el proceso de ablación**

En esta sección se presenta el estudio de la dinámica de expansión de la pluma de ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  a través del análisis de las 9 series de fotografías. También se busca la posible relación entre la dinámica de expansión de la pluma de ablación con las características morfológicas y magnéticas de las películas delgadas.

Se presenta algunas imágenes de la evolución espacial y temporal de la pluma de ablación tanto en vacío como en argón. Se estudia el efecto de la presión y del campo magnético producido por un imán en la expansión y forma de la pluma de ablación.

Con las imágenes de la expansión de la pluma se procedió a obtener las curvas de distancia recorrida por la pluma de ablación en función del tiempo. Se consideró los modelos de arrastre y de onda de choque [29-34, 72, 73] para describir el desplazamiento del frente de la pluma de ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  a través del argón.

Se analiza las curvas de intensidad de la luz emitida por la pluma en función del tiempo.

Se realiza el análisis de correlación temporal en función del pixel, así también los valores de correlación espacial en función del tiempo (ver capítulo 2.2.1).



#### 4.1 Análisis de fotografía rápida de la pluma

En la Tabla IV se presenta una selección de las imágenes correspondiente a la expansión de la pluma.

**Tabla IV. Algunas fotografías de la expansión de la pluma de ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ . Las mismas son agrupadas según el valor del campo magnético que se tuvo para el estudio de la evolución de la pluma. En cada grupo se puede apreciar el efecto de la presión en la expansión de la pluma.**

Sin campo magnético			Con campo magnético de 0.2 Teslas			Con campo magnético de 0.4 Teslas		
Presión $1 \times 10^{-5}$ Torr	Presión de argón 0.2 Torr	Presión de argón 0.4 Torr	Presión $1 \times 10^{-5}$ Torr	Presión de argón 0.2 Torr	Presión de argón 0.4 Torr	Presión $1 \times 10^{-5}$ Torr	Presión de argón 0.2 Torr	Presión de argón 0.4 Torr
Serie 7	Serie 9	Serie 8	Serie 4	Serie 6	Serie 5	Serie 1	Serie 3	Serie 2
102.0 ns.								
486.1 ns.								
742.8 ns.								
1063.6 ns.								
1416.6 ns.								
2652.0 ns.								
4128.0 ns.								

De la simple vista de estas imágenes, se deduce que el efecto del incremento de la presión en la dinámica de expansión de la pluma de ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  es similar en cualquier grupo de series. Se puede apreciar en la Tabla IV que las series de fotografías obtenidas para la expansión de la pluma en vacío y en argón presentan diferencias en cuanto a la forma y duración de la zona visible de la pluma de ablación. Al comparar las series 7 y 9, series que fueron obtenidas para la expansión de la pluma en vacío y en argón a una presión de 0.2 Torr respectivamente, se puede afirmar que la expansión de la pluma en vacío es más rápida en comparación con la expansión de la pluma en argón y que la disminución en intensidad de la luz emitida por la pluma que se expande en el vacío rápidamente alcanza los límites de detección para los parámetros fijados en la cámara *ICCD*. Aproximadamente a partir de 1600 ns sólo se aprecia un fondo negro en las fotografías de la serie 7. Sin embargo la expansión de la pluma a través del argón es más lenta y más intensa en general para todos los tiempos, si se compara con la expansión en vacío. El frente de onda de choque, que se forma debido a la expansión supersónica del plasma en el argón es desacelerado debido a las colisiones de las especies extraídas del blanco con el argón, dando lugar a un confinamiento de la pluma de ablación. Debido a colisiones no elásticas se tiene un aumento en la cantidad de luz emitida por la pluma que se expande en argón en comparación con la luz emitida por la pluma que se expande en el vacío. La desaceleración continua de las especies extraídas del blanco da lugar a que la duración de la emisión sea mayor para la expansión del plasma a través del argón. Al comparar las fotografías, para diversos tiempos, de las series 4 y 1, series que se obtuvieron para la expansión de la pluma en presencia de campo magnético de 0.2 y 0.4 Teslas respectivamente, se puede apreciar que un incremento en campo magnético de 0.2 Teslas no es suficiente para notar a simple vista cambios en la dinámica de expansión de la pluma de ablación mediante series de fotografías.

El efecto del incremento en campo magnético sobre la dinámica de expansión de la pluma de ablación no es apreciable al comparar las series 9, 6 y 3, series que se obtuvieron para la expansión del plasma en argón a 0.2 Torr, lo mismo se

puede afirmar para las series 8, 5 y 2, series que se obtuvieron para la expansión de la pluma en argón a 0.4 Torr.

Las diferencias que se encuentran cuando se comparan las fotografías de la serie 7 con las fotografías de la serie 4 ó con las fotografías de la serie 1 es debido a que las fotografías de las series 4 y 1 presentan la imagen de un imán ubicado a 3 cm del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ , lo que da lugar a emisión de luz en la superficie del imán.

De lo comentado anteriormente se encontró que la expansión y la forma de la pluma de ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  en función del tiempo son afectadas principalmente por cambios en presión. La dinámica de expansión de la pluma en vacío es diferente a la dinámica de expansión de la pluma bajo una presión constante de argón. Esto es debido a que en vacío se tiene una expansión libre para el plasma, sin embargo la pluma de ablación a través del argón es confinada y desacelerada debido a colisiones con los átomos de argón. Esta diferencia implica que los depósitos realizados en vacío y en argón también muestren diferencias morfológicas (ver Figura 12 y Figura 16).

## 4.2 Modelos para la expansión de la pluma de ablación del blanco de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$

En esta sección se analiza la evolución espacial y temporal de aquellas partes de la pluma que nos resultaban interesantes.

En la Figura 21, se presenta la distancia recorrida por el frente de la pluma y de la distancia recorrida por el máximo de intensidad como función del tiempo para las series 7 y 9. También se presenta la ubicación de las especies rápidas y del frente de la pluma en función del tiempo para la serie 9. Esta ubicación obtenida del análisis de las curvas  $I_t$  en función del tiempo, el cual se detallo en el capítulo 2.2.1.

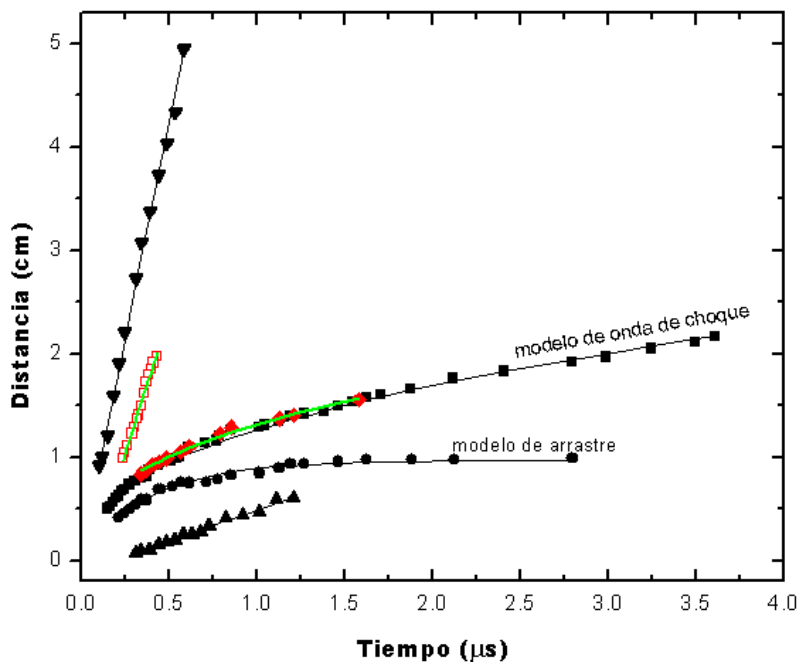


Figura 21. Distancia ( $d$ ) vs tiempo ( $t$ ) para la expansión del frente de la pluma de ablación en vacío ( $\blacktriangledown$ ) y en argón a 0.2 Torr ( $\blacksquare$ ), para el máximo de intensidad de la pluma en vacío ( $\blacktriangle$ ) y en argón a 0.2 Torr ( $\bullet$ ), para las especies rápidas ( $\blacklozenge$ ) y el frente de la pluma en argón a 0.2 Torr ( $\blacklozenge$ ) (ubicado por el análisis de las curvas  $I_t$  en función del tiempo a diversas distancias del blanco). Los símbolos anteriormente mencionados reflejan los resultados experimentales y las líneas continuas curvas representan los cálculos de regresión que mejor se acoplan a estos datos experimentales.

En la Figura 21 los símbolos corresponden a los datos experimentales obtenidos. En esta misma figura se ha trazado también las curvas de regresión que mejor se acoplan a los datos experimentales. Estas curvas se grafican, en cada caso, como líneas continuas. Para la expansión del frente de la pluma en vacío ( $\blacktriangledown$ ) se obtuvo

la relación  $d = 8.24t + 0.11$  cm, donde “d” es la distancia y “t” el tiempo. En este caso coeficiente de correlación lineal de Pearson es 0.99, lo que indica que la variación sistemática de la distancia recorrida por el frente de la pluma con el tiempo presenta una fuerte dependencia lineal. Mediante esta relación se encontró que la rapidez de las especies presentes en el frente de la pluma, en el vacío, en promedio es de  $8.24 \pm 0.19$  cm/ $\mu$ s.

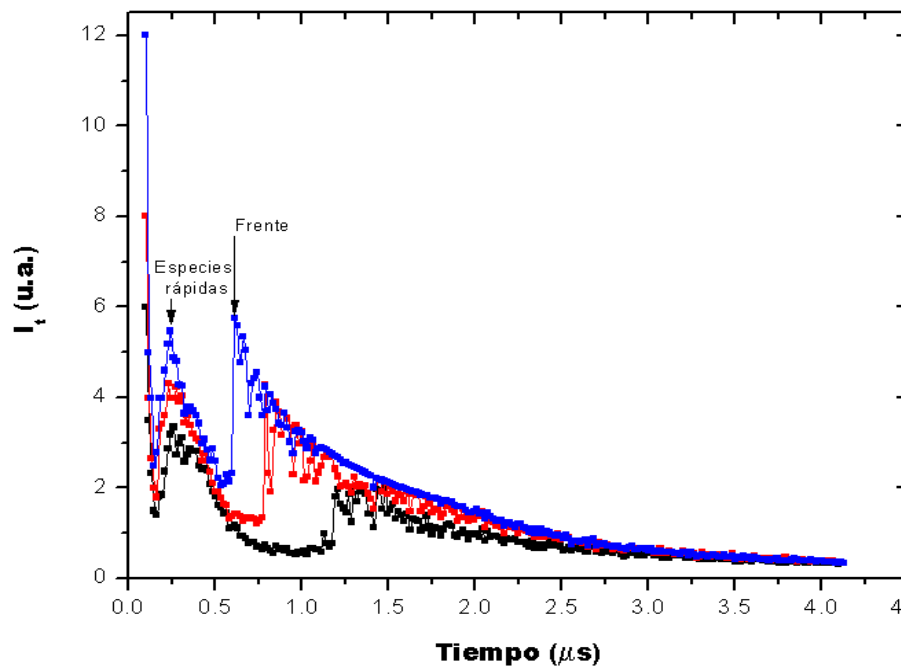
Considerando la posición del máximo de intensidad para la pluma en vacío ( $\blacktriangle$ ) se obtuvo  $d = 0.61t - 0.12$  cm. En este caso el coeficiente de correlación lineal de Pearson fue de 0.98. De esta forma, la rapidez promedio para el máximo de intensidad de la pluma que se expande en vacío es de  $0.61 \pm 0.02$  cm/ $\mu$ s.

Para el estudio de la posición del frente y del máximo de intensidad de la pluma de ablación que se expande en argón en función del tiempo se utilizó los modelos de onda de choque y de arrastre. Se encontró que el modelo de onda de choque se acopla mejor a nuestros datos experimentales cuando se estudia el frente de expansión ( $\blacksquare$ ). Sin embargo, cuando se analiza el máximo de intensidad de la pluma se encuentra un mejor ajuste a nuestros datos utilizando el modelo de arrastre ( $\bullet$ ). Similar comportamiento, de un mejor ajuste con el modelo de onda de choque para el frente de expansión y el modelo de arrastre para el máximo de intensidad, ha sido anteriormente encontrado [34]. Se debe hacer notar que el máximo que se observa en la expansión de la pluma bajo presión de argón no corresponde con el máximo de la pluma que se expande al vacío. Esto se deduce del hecho de que el máximo bajo presión de argón se desplaza a mayores velocidades que su similar en el vacío.

Para la expansión del frente de la pluma en argón a 0.2 Torr se ajustó los datos al modelo de onda de choque, cuya relación es  $d = ct^n$  [29, 34]. Se obtuvo los siguientes valores:  $c = 1.26 \pm 0.01$  cm/ $\mu$ s<sup>0.42</sup> y  $n = 0.42 \pm 0.01$ . El modelo ideal de un frente esférico para la onda de choque tiene la forma  $d = ct^{0.4}$ , en nuestro caso el exponente “n” tiene un valor de 0.42, lo cual indica que se tiene una aproximación aceptable para el frente luminoso de la pluma. Al analizar el máximo

de intensidad de la pluma que se expande en argón se encontró un mejor ajuste de los datos al modelo de arrastre, cuya ecuación es  $d = d_{st}(1 - e^{-\beta \cdot t})$  [29, 30]. Se obtuvo los siguientes valores:  $d_{st} = 0.97 \pm 0.01$  cm. y  $\beta = 2.55 \pm 0.09 \mu s^{-1}$ . El valor  $d_{st}$  nos da la distancia a la cual se detiene el máximo de intensidad.

Con la finalidad de conocer con mayor precisión el tiempo de arribo del frente de la pluma para una posición fija. Se presenta una manera alternativa para el estudio del frente de la pluma que se expande en argón. Se propone analizar las curvas de  $I_t$  en función del tiempo a diversas distancias del blanco. En la Figura 22 se presenta las curvas de intensidad por unidad de tiempo de exposición en función del tiempo a 1.11 (739,475), 1.23 (717,475), y 1.41 (684,475) cm del blanco para la serie 9 (El punto de incidencia del pulso láser sobre el blanco se encuentra en las coordenadas (943,475)).



**Figura 22.** Curva de intensidad por unidad de tiempo de captura ( $I_t$ ) en función del tiempo a 1.11 (—), 1.23 (—) y 1.41 (—) cm del punto de incidencia el pulso láser sobre el blanco para la serie 9. Las flechas indican los picos correspondientes a las especies rápidas y al frente de la pluma a 1.11 cm del blanco.

En la Figura 22 se observa claramente el frente de la pluma que se expande en argón. El pico correspondiente al frente de la pluma se desplaza a tiempos mayores conforme nos alejamos del blanco. También se distingue un pico que es

más rápido comparado con el frente de la pluma. Este pico corresponde a especies rápidas, las cuales experimentan menor número de colisiones con los átomos de argón y se desplazan a velocidad constante (en el rango que fue posible analizarlas), poco menor que la velocidad del frente de la pluma en vacío [20]. A diferencia del artículo que se hace referencia, en este trabajo nos propusimos analizar las fotografías rápidas con mayor profundidad. Esto permitió detectar este pico que a simple vista en las imágenes no se observa y que los autores de ese artículo tuvieron que determinar por otra técnica de análisis (espectroscopía de emisión óptica de tiempo de vuelo). De esta manera se pudo ubicar el tiempo de arribo del frente de la pluma y de las especies rápidas en una posición determinada.

En la Figura 21 se ha graficado, adicionalmente, las distancias en función del tiempo de arribo del frente de la pluma que se expande en argón a 0.2 Torr (♦). Estos tiempos que fueron obtenidos mediante el análisis de las curvas de  $I_t$ . Los datos experimentales que se presentan corresponden a los tiempos en que son distinguibles los dos picos para la expansión de la pluma en argón a 0.2 Torr, además que se debe tener el frente de la pluma bien definido, puesto que a distancias mayores a 1.6 cm el frente de la pluma es menos intenso y no se puede ubicar con precisión el tiempo de arribo. Nuevamente se realizó un ajuste de los datos experimentales al modelo de onda de choque (igual como se hizo cuando se ubicó el frente de la pluma a simple vista) obteniendo la relación  $d = ct^n$ , con  $c = 1.32 \pm 0.01 \text{ cm}/\mu\text{s}^{0.39}$  y  $n = 0.39 \pm 0.01$ . Se considera esta relación para el frente de la pluma que se expande en argón a 0.2 Torr como más exacta en comparación con la relación hallada cuando se ubicó a simple vista el frente de la pluma. No obstante son muy próximas entre sí.

Mediante el análisis de las curvas  $I_t$  en función del tiempo (ver Figura 22) se identificó también a las especies rápidas presentes en la pluma que se expande en argón a 0.2 Torr. En la Figura 21 se gráfica la posición del máximo de intensidad del pico correspondiente a las especies rápidas en función del tiempo de arribo (□). Se observa que los datos siguen una relación lineal. Se obtuvo para

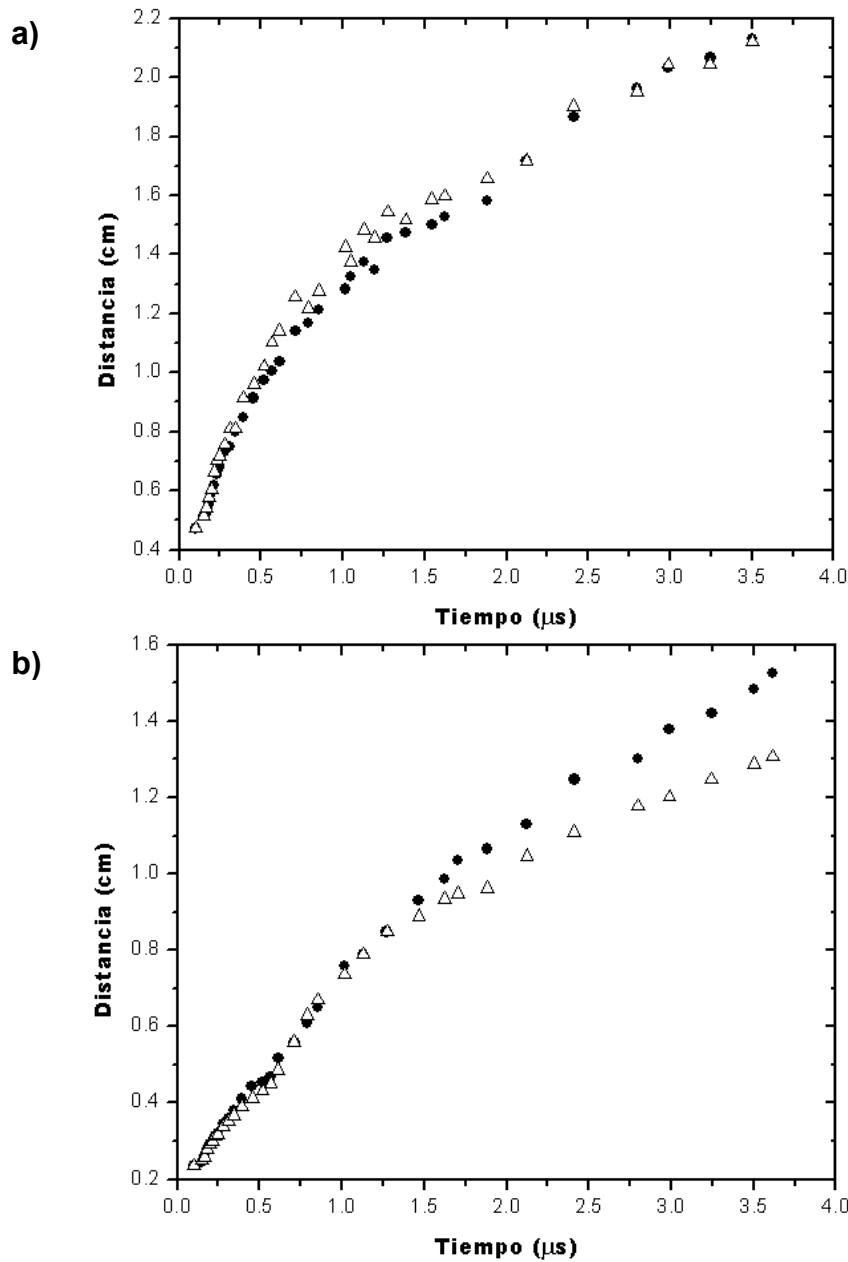
el intervalo de distancias desde 0.99 a 1.97 cm del blanco, la relación lineal  $d = 5.32t - 0.28$  cm. Esto da una rapidez promedio para las especies rápidas de  $5.32 \pm 0.14$  cm/ $\mu$ s. La rapidez promedio encontrada para las especies rápidas es un poco menor en comparación con la rapidez encontrada para el frente de la pluma que se expande en vacío ( $8.24 \pm 0.11$  cm/ $\mu$ s).

Al comparar las curvas correspondientes a la posición del frente de la pluma como función del tiempo tanto en vacío como en argón (ver Figura 21) se puede afirmar que el frente de la pluma en vacío es mucho más rápida (rapidez constante de 8.24 cm/ $\mu$ s) en comparación con el frente que se expande en argón. Esto se debe a que efectivamente la pluma es desacelerada durante su expansión en argón.

Al comparar la posición correspondiente al máximo de intensidad de la expansión de la pluma en vacío ( $\blacktriangle$ ) y en argón a 0.2 Torr ( $\bullet$ ) como función del tiempo en la Figura 21 se tiene que el máximo de intensidad correspondiente a la pluma expandiéndose en argón inicialmente tiene valores de posición superiores a los correspondientes de la expansión de la pluma en vacío. Cuando la pluma se expande en argón es confinada y desacelerada debido a las colisiones presentes en la interface pluma – gas, este confinamiento ocasiona un máximo de intensidad en el interior de la pluma, el cual no corresponde con el máximo de intensidad que se tenía para la expansión de la pluma en vacío. El máximo de intensidad en el interior de la pluma expandiéndose en argón se debe a un aumento en la densidad de las especies, las cuales se encuentran en una zona confinada cerca de la interface. La curva correspondiente al máximo de intensidad de la pluma expandiéndose en argón ( $\bullet$ ) muestra que también se da la desaceleración para el máximo de intensidad.

En la Figura 23 se presenta las curvas de distancia recorrida en función del tiempo para el borde frontal y lateral de la pluma en función del tiempo correspondientes a las series 6 y 5, series que se obtuvieron de la expansión del plasma en presencia de un campo magnético de 0.2 Teslas y a presiones de 0.2 y 0.4 Torr de argón respectivamente.





**Figura 23. Curvas de distancia vs tiempo. a) Para el borde frontal de la pluma de ablación correspondiente a las series 6 (●) y 5 ( $\Delta$ ). b) para el borde lateral de la pluma correspondiente a las series 6 (●) y 5 ( $\Delta$ ).**

En la Figura 23a se puede observar que la curva distancia vs tiempo para el frente de la pluma que se expande en argón a 0.2 y 0.4 Torr (series 6 y 5 respectivamente) son muy parecidas. Similar comportamiento se observó al comparar las series 9 con 8 y las series 3 con 2, lo cual indica que un incremento de presión desde 0.2 hasta 0.4 Torr de argón no es suficiente para notar cambios en la posición del frente de la pluma de ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ . Sin

embargo al comparar el desplazamiento lateral (ver Figura 23b) se observa que el incremento en presión de argón desde 0.2 hasta 0.4 Torr ocasiona un confinamiento lateral de la pluma. El confinamiento lateral de la pluma de ablación con el incremento de la presión ha sido estudiado recientemente [73].

Por lo analizado en las Figura 21 y Figura 23 se puede afirmar de manera general que el incremento en presión desde el vacío hasta 0.4 Torr de argón produce una desaceleración y confinamiento de la pluma de ablación.

Después de obtener y analizar las curvas de la distancia recorrida por el frente de la pluma (ubicado a simple vista) en función del tiempo, para las 9 series de fotografías, y el desplazamiento lateral en función el tiempo para la pluma que se expande en argón, se encontró que para un valor fijo de presión, el incremento en campo magnético desde 0 a 0.4 Torr no influye de manera notoria en el desplazamiento horizontal y lateral de la pluma. Sin embargo el efecto de incrementar la presión desde el vacío hasta 0.4 Torr es la desaceleración y confinamiento de la pluma.

### 4.3 Análisis de intensidad vs tiempo de la pluma

Conociendo los valores de intensidad promedio por píxel y por unidad de tiempo de captura ( $I_{pt}$ ) de las 252 fotografías para cada serie y los valores de tiempo (tiempo de retraso más el tiempo de captura) para la toma de cada fotografía, se procedió a obtener las curvas de  $I_{pt}$  en función del tiempo [Figura 24]. Se encontró que las 6 curvas correspondientes a la expansión de la pluma en argón y bajo la influencia de diferentes valores de campo magnético son muy similares. Además estas curvas tienen valores de  $I_{pt}$  superiores para todos los tiempos comparándolas con las curvas que corresponden a la expansión de la pluma en vacío.

En la Figura 24 se presenta las curvas de  $I_{pt}$  en función del tiempo (el intervalo de tiempo es desde 102 hasta 4128 ns) para las serie 7, 8 y 9.

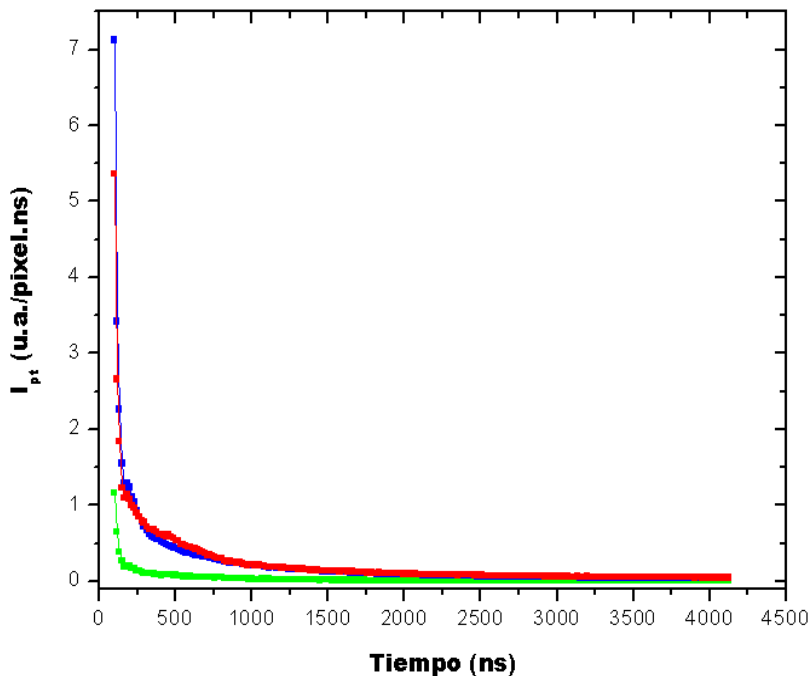


Figura 24. Intensidad promedio por píxel y por unidad de tiempo ( $I_{pt}$ ) en función del tiempo transcurrido después del arribo del pulso láser al blanco para las series 7 (—), 8 (—) y 9 (—).

En la Figura 24 se puede apreciar que los valores de  $I_{pt}$  para la serie 8 (obtenida a 0.4 Torr) son inicialmente mayores que los valores  $I_{pt}$  de la serie 9 (obtenida a 0.2 Torr), sin embargo a partir de cierto tiempo (261.4 ns) los valores de  $I_{pt}$  para la serie 9 son mayores que la serie 8. Situación muy similar se presentó al comparar

las curvas  $I_{pt}$  en función del tiempo para las series 5 y 6, así también para las series 2 y 3.

Al comparar las 3 curvas de  $I_{pt}$  para las series de fotografías obtenidas de la expansión de la pluma en vacío (series 7, 4 y 1) se puede identificar el incremento en intensidad debido al efecto del imán. Este efecto se muestra tanto por la acción de su campo magnético sobre las especies de la pluma como por los choques de estas especies contra su superficie (series 4 y 1). En la Figura 25 se muestra las curvas  $I_{pt}$  en función del tiempo para las 3 series de fotografía correspondientes a la expansión de la pluma en vacío. La flecha indica las coordenadas (325.61, 0.05) a partir del cual se tiene un aumento en la intensidad debido a la interacción de las especies ablacionadas con el campo magnético y con la superficie del imán.

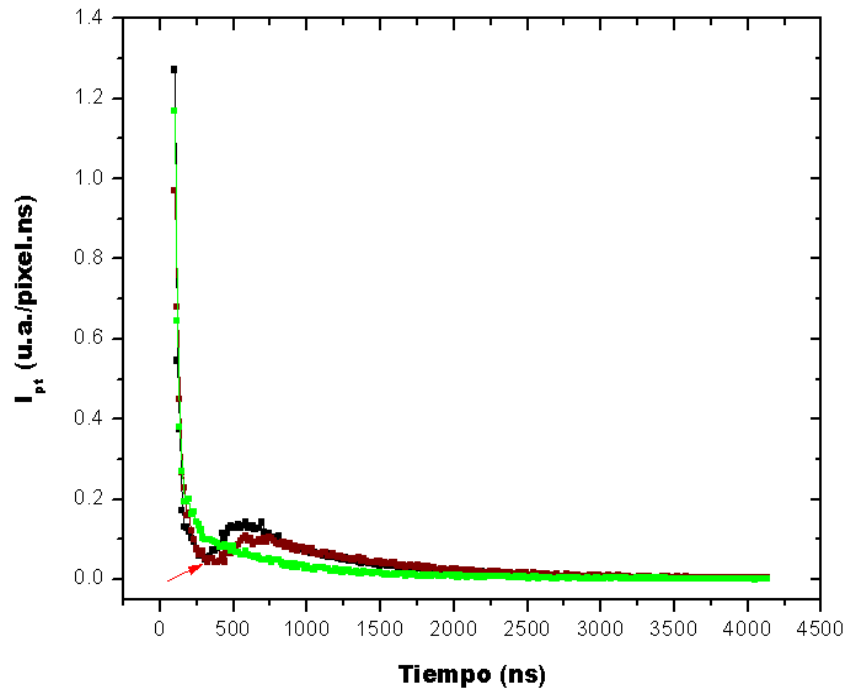
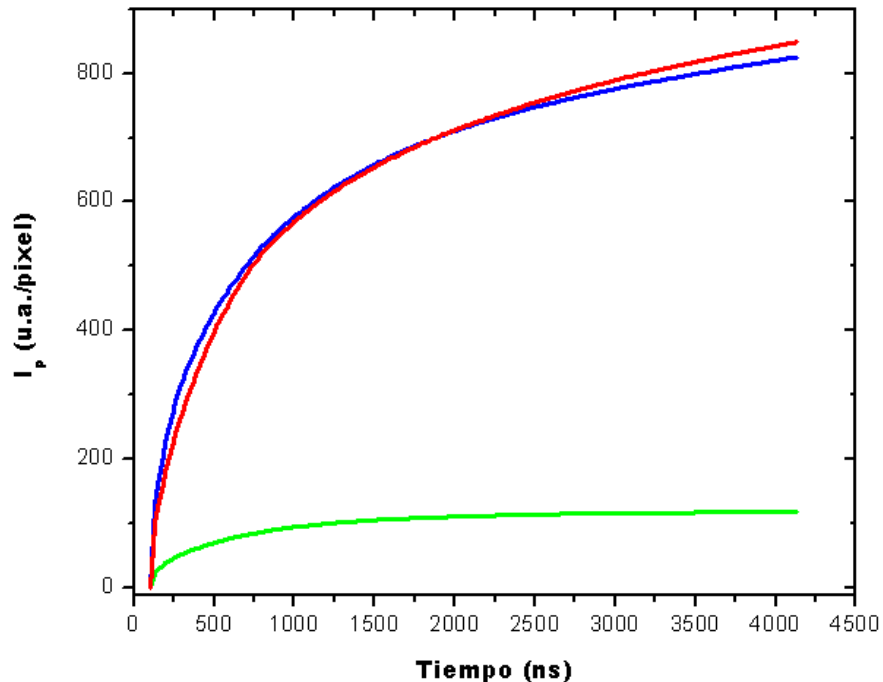


Figura 25. Intensidad promedio por píxel y por unidad de tiempo ( $I_{pt}$ ) en función del tiempo transcurrido después del arribo del pulso láser al blanco para las series 7 (—), 4 (—) y 1 (—). La flecha indica las coordenadas (325.61, 0.05) a partir del cual se tiene un incremento en intensidad para las series 4 y 1 debido al efecto del imán.

En la Figura 26 se presenta las curvas de intensidad acumulada promedio por pixel ( $I_p$ ) en función del tiempo para las series 7, 8 y 9. Estas curvas se obtuvieron integrando las curvas de  $I_{pt}$  en función del tiempo presentadas en la Figura 24.

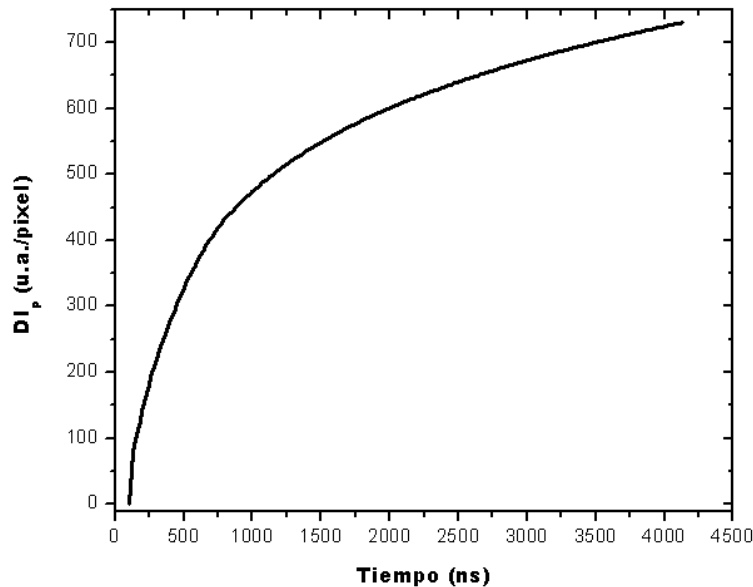


**Figura 26. Intensidad de luz acumulada promedio por pixel ( $I_p$ ) en función del tiempo para las series 7 (—), 8 (—) y 9 (—).**

Al comparar las curvas  $I_p$  en función del tiempo para las series 8 y 9 se observa que hasta un tiempo de 1897.9 ns la serie 8 emite más luz en comparación con la serie 9. Al haber mayor presión de argón se tiene una mayor razón de colisión de las especies con los átomos de argón, así también un mayor confinamiento lateral para la pluma, lo cual implica que se tenga una mayor cantidad de luz emitida para la serie 8 hasta un determinado tiempo. Sin embargo a tiempos mayores se hace más notorio el confinamiento de la pluma con el incremento de presión de argón (ver Figura 23), esto ocasiona que la zona de emisión de luz sea menor y en promedio menos intensa.

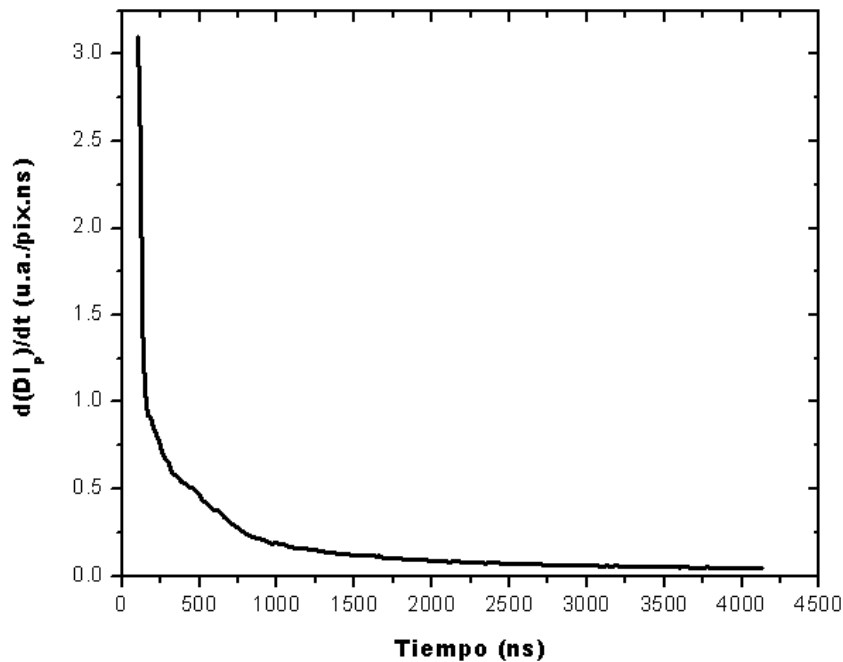
Comparando los valores de  $I_p$  de las series 9 y 7 y considerando el intervalo de tiempo desde 102 hasta 4128 ns, se encontró que la cantidad de luz total emitida para la expansión de la pluma en argón a 0.2 Torr es 7.1 veces la cantidad de luz emitida por la pluma expandiéndose en vacío.

En la Figura 27 se puede apreciar el comportamiento de la diferencia en intensidad de luz acumulada promedio por píxel ( $DI_p$ ) en función del tiempo entre series 9 y 7. La curva se obtiene restando los valores de  $I_p$  entre las series 9 y 7 presentados en la Figura 26.



**Figura 27. Diferencia en intensidad total por píxel ( $DI_p$ ) en función del tiempo para las series 9 y 7.**

Del análisis de la Figura 27 se observa que la diferencia en intensidad promedio por píxel en función del tiempo entre las series 9 y 7 aumenta rápidamente a tiempos cortos (menores a 1000 ns), sin embargo a tiempos largos el incremento es lento. Esto se puede observar al calcular la derivada en el tiempo de la diferencia en intensidad promedio por píxel, que se presenta en la Figura 28.



**Figura 28. Derivada de la diferencia entre las curvas de intensidad por pixel ( $DI_p$ ) en función del tiempo para las series 9 y 7**

Al comparar Figura 24, Figura 27 y Figura 28 se puede distinguir que la diferencia en los valores de intensidad de las fotografías correspondientes a las serie 9 y 7 en función del tiempo cambia bruscamente hasta 165.17 ns. Luego hay un intervalo desde 165.17 hasta 1000 ns en el cual la diferencia en intensidad presenta cambios cada vez más lentos. Esto se debe principalmente a cambios en la intensidad de la pluma que se expande en argón. Finalmente para el intervalo de tiempo entre 1000 y 4125 ns, el cambio en intensidad de las fotografías correspondientes a las series 9 y 7 es aproximadamente constante. Esto se debe a que las intensidades de las plumas expandiéndose tanto en vacío como en argón no experimentan cambios considerables.

Como última parte del análisis de intensidad se procedió a encontrar una relación para los valores de  $I_{pt}$  entre las series obtenidas para la expansión de la pluma en argón comparada con la expansión de la pluma en vacío, sin la influencia de un campo magnético. En la Figura 29 se presentan los valores de  $I_{pt}$  de las series 9 y 8 como función de los valores  $I_{pt}$  de la serie 7. Cada punto de estas gráficas se

crea tomando, para cada tiempo, los valores  $I_{pt}$  de cada foto y mostrándolos como un par de coordenadas. En total son 252 puntos, correspondientes a las 252 fotografías de cada serie.

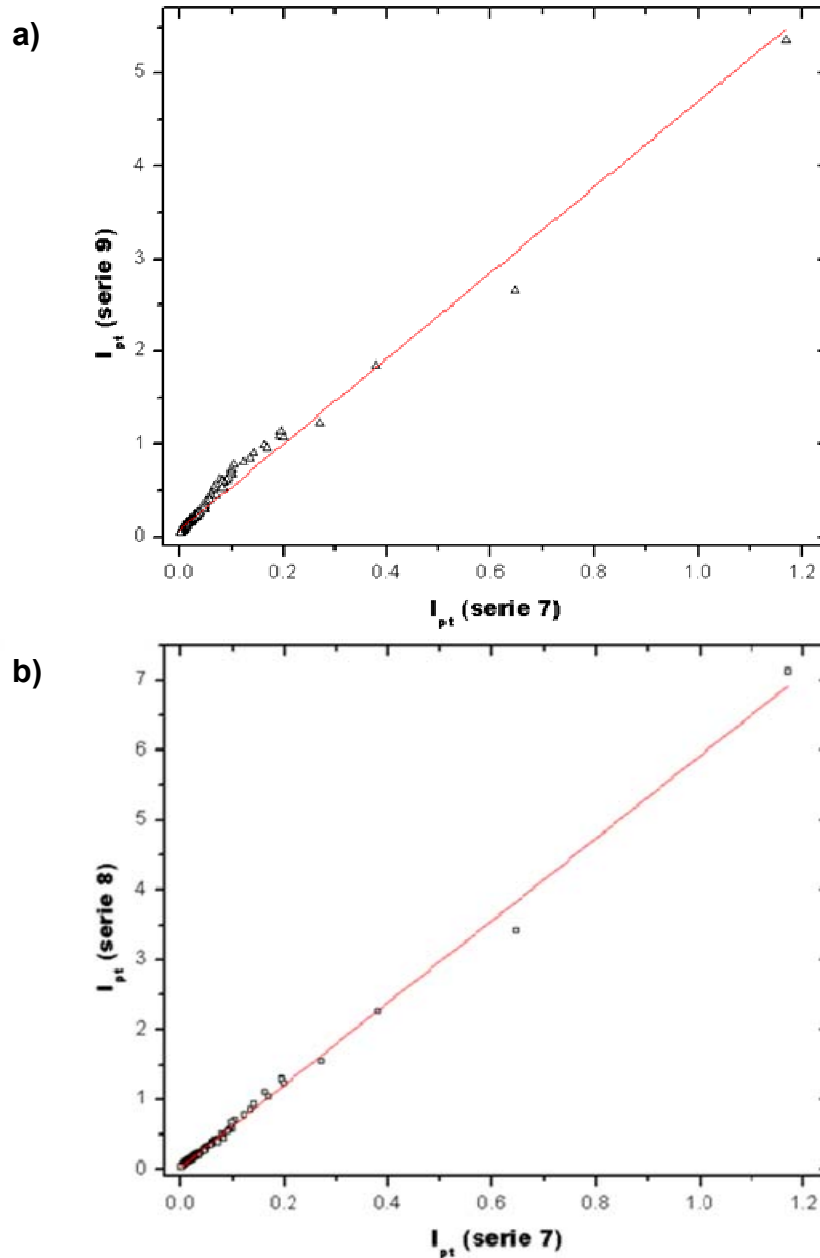


Figura 29. a)  $I_{pt}$  de la serie 9 vs.  $I_{pt}$  de la serie 7, b)  $I_{pt}$  de la serie 8 vs.  $I_{pt}$  de la serie 7. Los elementos de un par ordenado ( $I_{pt}$  serie 7,  $I_{pt}$  serie 8) y ( $I_{pt}$  serie 7,  $I_{pt}$  serie 8) corresponde a valores obtenidos para un mismo valor de tiempo.



Se encontró una relación lineal para ambas curvas presentadas en la Figura 29. Para la curva de  $I_{pt}$  de la serie 9 como función de los valores de  $I_{pt}$  de la serie 7 se encontró la relación  $I_{pt}(\text{serie 9}) = 4.63 I_{pt}(\text{serie 7}) + 0.07$  y al comparar las series 8 y 7 se obtuvo la relación  $I_{pt}(\text{serie 8}) = 5.89 I_{pt}(\text{serie 7}) + 0.03$ . Este resultado resulta una novedad que no ha sido reportada. Esto indica que existe una relación lineal del tipo:  $I_{pt\text{-presión}}(t) = m(p)I_{pt\text{-vacío}}(t)$ , donde  $I_{pt\text{-presión}}$  es la intensidad promedio por pixel por unidad de tiempo de exposición de la pluma en presión e  $I_{pt\text{-vacío}}$  es la intensidad promedio por pixel por unidad de tiempo de exposición de la pluma en vacío. Donde solamente la tangente  $m(p)$  depende de la presión. Estos resultados nos llevan a la necesidad de continuar estudios para determinar la dependencia de este coeficiente  $m(p)$  de parámetros como la presión, el material, la energía del láser, etc.

#### **4.4 Análisis de correlación de la intensidad de emisión de la pluma**

En esta sección se presenta los análisis de correlación temporal en función del pixel, así también los análisis de correlación espacial en función del tiempo. Los análisis de correlación nos indican el grado de similitud entre dos series de fotografías diferentes. En el capítulo 2.2.1 se explica la metodología a seguir para obtener los coeficientes de correlación.

#### 4.4.1 Análisis de correlación temporal en función del pixel

En la Figura 30 se presenta la correlación temporal en función de pixel para la serie 7 con todas las demás. En el capítulo 2.2.1 se describe como se calcula este tipo de correlación. En todas las fotografías de correlación temporal en función de pixel (1024 x 1024 pixeles), se tiene el punto de incidencia del pulso láser sobre el blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  ubicado en las coordenadas (943,475).

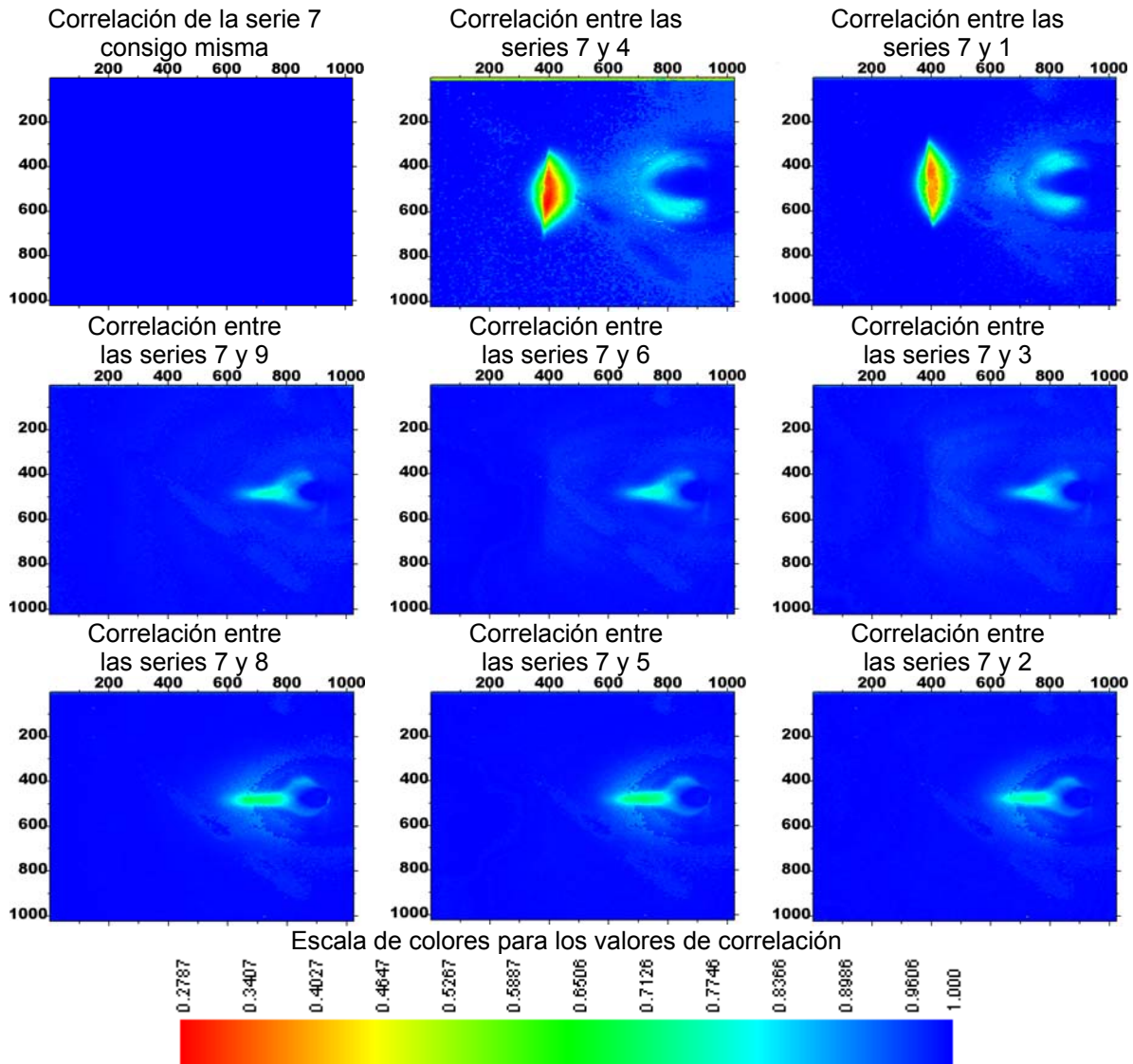
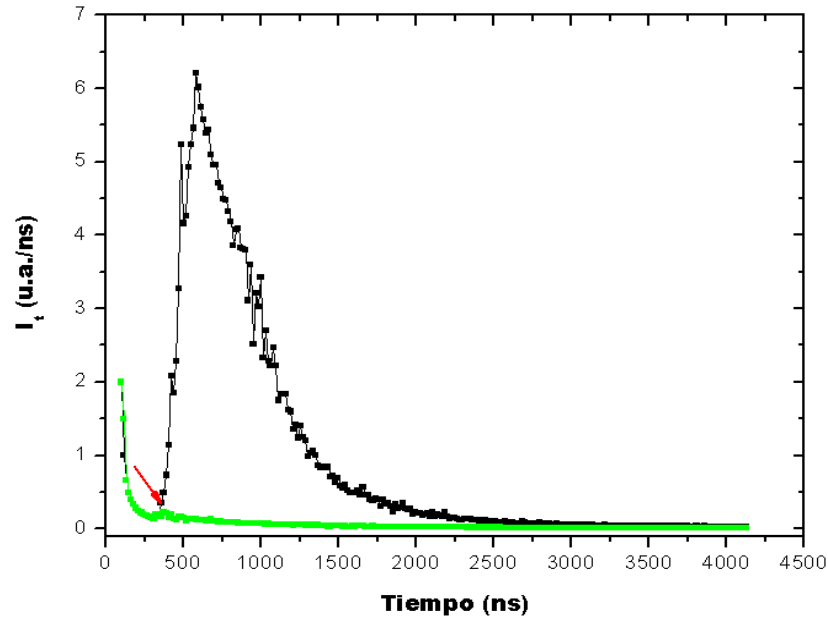


Figura 30. Correlación temporal en función del pixel para la serie 7 con todas las demás. Las fotografías de correlación se presentan ordenadas en filas según el valor creciente del campo magnético (0, 0.2 y 0.4 Teslas) y en columnas según el valor creciente de la presión (0, 0.2 y 0.4 Torr) de la serie a correlacionar con la serie 7.

En la Figura 30 se observa que al correlacionar la serie 7 (serie obtenida de la expansión de la pluma en vacío y sin la presencia de un campo magnético) con las series 4 y 1 (series obtenidas para la expansión de la pluma en vacío y en campo magnético de 0.2 y 0.4 Teslas, respectivamente), la zona de mínima correlación se debe al choque de las especies ablacionadas con la superficie del imán, cuyo centro se encuentra en las coordenadas (391, 475), a 3 cm del punto de incidencia del pulso láser sobre el blanco. La mínima correlación entre las series 7 y 4 es de 0.2787 y la mínima correlación entre las series 7 y 1 es 0.3370, ambos mínimos de correlación se ubican en la superficie del imán. La zona correspondiente al imán no es apreciable al correlacionar la serie 7 con las demás series que se obtuvieron de la expansión de la pluma en presencia de un campo magnético (series 6, 3, 5 y 2), esto debido a que en presencia de argón a 0.2 ó a 0.4 Torr la mayor parte de las especies ablacionadas son desaceleradas y no tienen la suficiente energía cinética para producir emisión de luz en la superficie del imán. En las fotografías de correlación temporal en función de pixel entre las serie 7 y 4 ó entre las series 7 y 1 se observa una segunda zona de correlación menor, cuyos valores varían entre 0.7746 y 0.8366 (ver la escala de colores para los valores de correlación en la Figura 30). La segunda zona de menor correlación rodea a una tercera zona de alta correlación, la cual se expande hasta 0.78 cm del blanco (entre los pixeles 800 y 943) y tiene forma ovalada. La segunda zona, de menor correlación, presente en las fotografías de correlación correspondiente a las series 7 y 4 ó a las series 7 y 1 posiblemente se deba al efecto del campo magnético en la dinámica de expansión de la pluma de ablación del blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ . Sin embargo del análisis de las películas delgadas se encontró que los depósitos realizados a una misma presión y a diferentes valores de campo magnético no presentan diferencias morfológicas y magnéticas (ver Figura 11 y Figura 18), razón por la cual ya no se profundizó en el estudio de esta zona de correlación menor.

En la Figura 31 se muestra las curvas  $I_t$  en función del tiempo en el punto de mínima correlación entre las series 7 y 1. La mínima correlación entre las series 7 y 1 se ubica en las coordenadas (395,424), a 3 cm del punto de incidencia del pulso láser sobre el blanco y tiene un valor de 0.3370.



**Figura 31. Curva de intensidad por unidad de tiempo de captura ( $I_t$ ) en función del tiempo para las series 7 (—) y 1 (—) en el punto de mínima correlación (0.3370) entre las series 7 y 1, el cual se ubica en la coordenada (395,424). La flecha señala el punto experimental a partir del cual se tiene una mayor intensidad para la serie 1 en comparación con la serie 7, debido al arribo de las especies del frente de la pluma a la superficie del imán.**

En la Figura 31, los valores de intensidad diferentes de cero para tiempos menores a 357.70 ns (indicado con una flecha) se debe a la luz proveniente de zonas lejanas a nuestro punto de mínima correlación, el cual se ubica a 3 cm del blanco.

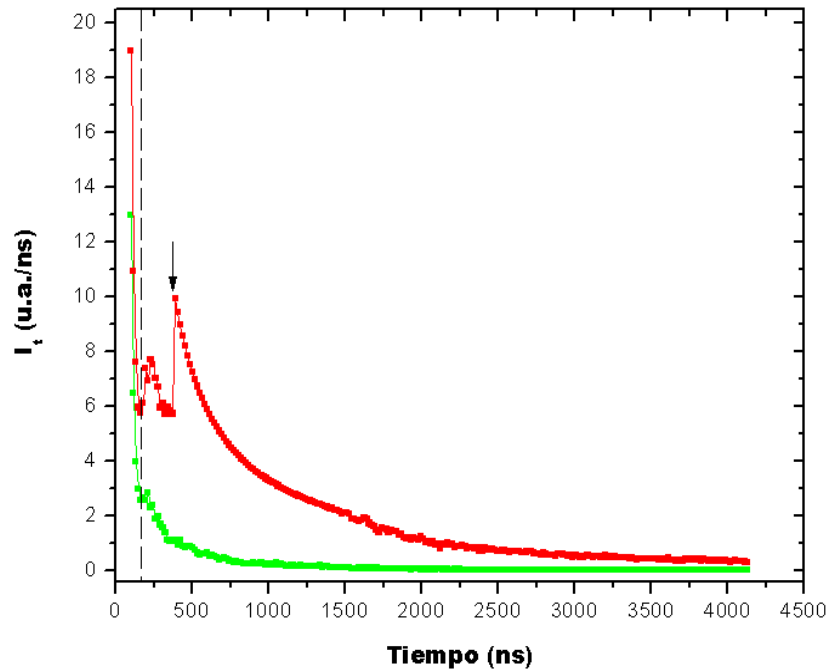
Al comparar las curvas  $I_t$  en función del tiempo para las series 7 y 1 en la Figura 31 se observa que básicamente el valor mínimo de correlación se debe al incremento en intensidad para la serie 1 ocasionada por el arribo de las especies a la superficie del imán. La flecha señala el punto experimental (357.70, 0.35) a partir del cual se tiene un incremento en los valores de  $I_t$ . Considerando el tiempo de 0.3577  $\mu$ s como el tiempo de arribo para las especies presentes en el frente de la pluma que se expande en el vacío, se obtiene una rapidez de 8.38 cm/ $\mu$ s, la

cual cae dentro del intervalo hallado en el análisis de la Figura 21 para la rapidez del frente de la pluma que se expande en vacío ( $8.24 \pm 0.19$  cm/ $\mu$ s).

Al comparar las fotografías de correlación entre la serie 7 y las 3 series que se obtuvieron para la expansión de la pluma en argón a 0.2 Torr (series 9, 6 y 3) en la Figura 30] se aprecia que el incremento en campo magnético no influye en las fotografías de correlación temporal en función de pixel. Estas imágenes muestran una zona ovalada que se expande hasta 0.5 cm del blanco (cuyas coordenadas horizontales se encuentran entre 850 y 943), con valores de correlación muy cercanos a 1. Es de esperarse que en esta zona exista una gran similitud para las curvas de  $I_t$  en función del tiempo correspondiente a las series 7, 9, 6 y 3.

La zona de menor correlación que se obtiene al comparar la serie 7 con las series 9, 6 y 3 se ubica entre las coordenadas horizontales 670 y 800 (entre las distancias de 1.48 y 0.78 cm del blanco) y se debe principalmente, a la emisión de luz de las especies rápidas presentes en la pluma que se expande en argón, las cuales experimentan menor desaceleración y se expanden a velocidades cercanas a las obtenidas en vacío, así también al incremento en intensidad debido al arribo del frente de la pluma que se expande en argón. En la Figura 32 se presenta las curvas  $I_t$  en función del tiempo para las series 7 y 9 en el punto de mínima correlación (777, 477), el cual se ubica a 0.90 cm del blanco. El mínimo valor de correlación entre las series 7 y 9 es 0.7440.

En la Figura 32 se aprecia que la curva  $I_t$  en función del tiempo de la serie 9 presenta dos máximos de intensidad. El primer máximo cuyo inicio se indica con la línea discontinua corresponde al arribo de las especies rápidas, las cuales se desplazan de manera similar al frente de la pluma en vacío. Cuando la pluma se expande en argón, debido al confinamiento, se da una división de la pluma de ablación en especies rápidas y lentas. Las especies rápidas son aquellas que casi no colisionan con los átomos de argón, por ello se desplazan de manera similar al frente de la pluma que se expande en vacío. El segundo máximo indica el incremento de intensidad debido al arribo del frente de la pluma.



**Figura 32.** Curva de intensidad por unidad de tiempo de captura ( $I_t$ ) en función del tiempo para las series 7 (—) y 9 (—) en el punto de mínima correlación (0.7440) entre las series 7 y 9, el cual se ubica en la coordenada (777,477) a 0.90 cm del blanco. La línea discontinua indica el inicio del incremento en intensidad debido al arribo de las especies rápidas presentes en la pluma de ablación. Para una distancia de 0.90 cm, según el modelo de onda de choque propuesto mediante el análisis de las curvas de  $I_t$ , como función del tiempo, se tiene un tiempo de arribo de 374.54 ns para el frente de la pluma que se expande en argón a 0.2 Torr (indicado con la flecha).

En el análisis de la Figura 21 se encontró la relación  $d = 1.32t^{0.39}$  para el desplazamiento del frente de la pluma, considerando una distancia de 0.90 cm se obtiene un tiempo de 374.54 ns (0.37454  $\mu$ s) para el arribo del frente de la pluma (tiempo que se indica con una flecha en la Figura 32).

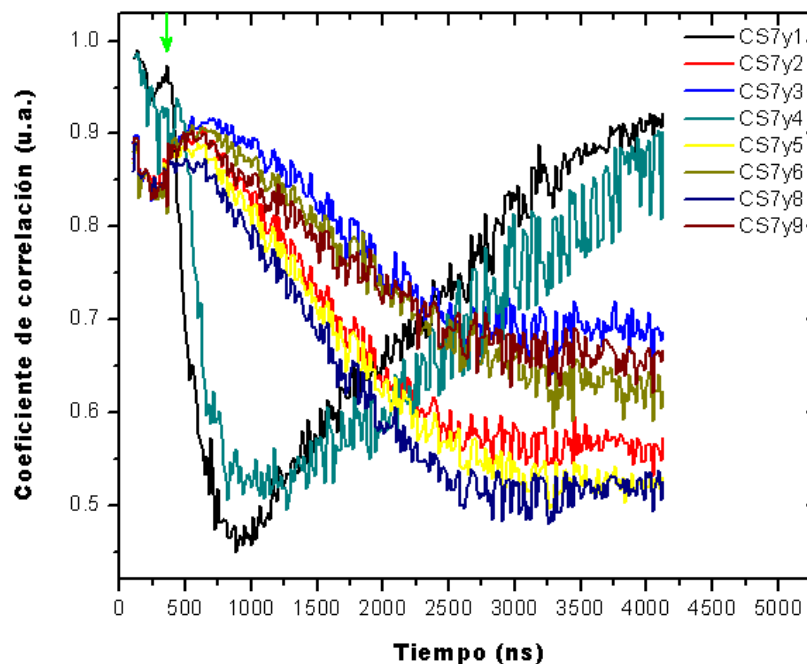
Los valores de  $I_t$  para la serie 9 empiezan a disminuir para tiempos mayores a 389.79 ns. En las curvas presentadas en la Figura 32 no se observa el pico correspondiente al máximo de intensidad para la pluma que se expande en argón, esto es debido a que del análisis de la Figura 21 se encontró que el máximo de intensidad de la pluma que se expande en argón, el cual fue ajustado al modelo de arrastre, se detiene para  $d_{st} = 0.97 \pm 0.01$  cm. Sin embargo para poder distinguir el pico correspondiente a las especies rápidas del pico correspondiente al frente de la pluma fue necesario analizar a distancias mayores a 0.99 cm.

Al correlacionar la serie 7 con las series 8, 5 y 2 se observa un comportamiento similar al encontrado de la correlación de la serie 7 con la series 9, 6 y 3.

El análisis de correlación espacial en función del pixel no muestra grandes diferencias al correlacionar las series que corresponden a la expansión de la pluma en argón a presiones de 0.2 y 0.4 Torr.

#### 4.4.2 Análisis de correlación espacial como función del tiempo

En la Figura 33 se presenta las curvas de correlación espacial en función del tiempo (tiempo de retraso más tiempo de exposición), obtenidas al correlacionar la serie 7 con las demás series. En el capítulo 2.2.1 se describe como se calcula este tipo de correlación.



**Figura 33. Análisis de correlación espacial en función del tiempo entre la serie 7 comparada con las demás series.**

Al analizar la Figura 33 se observa que los valores de mínima correlación se obtienen cuando se compara la serie 7 con las serie 4 y 1 (CS7y4 y CS7y1). Si consideramos la correlación entre las series 7 y 1, se observa una tendencia clara en la disminución de los valores de correlación a partir de las coordenadas (357.70, 0.97), la cual se indica con una flecha. En el análisis de la Figura 31, se encontró que el tiempo de arribo del frente de la pluma que se expande en vacío a

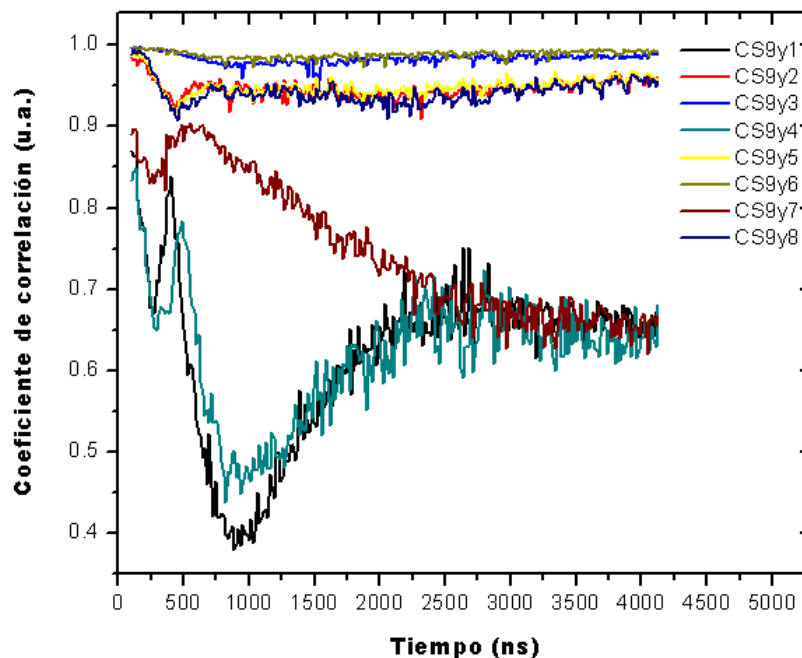
la superficie del imán es de 357.70 ns, lo que implica que la disminución en los valores de correlación es debido a que en la serie 1 se tiene un incremento en intensidad de la luz emitida, esto debido al arribo del frente de la pluma a la superficie del imán. A partir de un tiempo de 935.28 ns se observa un incremento en los valores de correlación de las curvas CS7y1 y CS7y4, es de esperarse que a partir de este tiempo se tenga para la serie 1 una disminución gradual de la intensidad de luz emitida debido a la interacción de las especies con el campo magnético, lo que mejora el grado de semejanza entre las fotografías.

En la Figura 33 se observa que los valores de correlación disminuyen conforme se incrementa la presión (desde 0.2 hasta 0.4 Torr) de la serie a correlacionar con la serie 7. Sin embargo para una misma diferencia en presión de las series a correlacionar no es claro el efecto del incremento en campo magnético. Si consideramos las curvas CS7y9 y CS7y1, se observa que para tiempos menores a 357.70 ns se tiene valores de correlación menores para la curva CS7y9 en comparación con la curva CS7y1, lo cual indica que en el comienzo el grado de semejanza entre las fotografías de las series 7 y 9 es menor en comparación con el grado de semejanza entre las fotografías de las series 7 y 1. Si consideramos las curvas CS7y9 con CS7y8, se observa que los valores de correlación de CS7y8 son menores en general para todos los tiempos, lo cual podría atribuirse al confinamiento de la pluma, el cual como se encontró en el análisis de la Figura 23, es mayor conforme se incrementa la presión.

En la Figura 34 se presenta las curvas de correlación entre la serie 9 y las demás. En la Figura 34 se observa rápidamente 3 grupos de correlación. Se observa una correlación alta (desde 0.96 hasta 1) cuando se compara la serie 9 con las series 6 y 3, lo cual era de esperarse debido a que las tres series fueron obtenidas a la misma presión. Para la pluma expandiéndose en argón no se aprecia claramente, mediante fotografías, el posible efecto del campo magnético en la dinámica de expansión. Se tiene también una correlación intermedia (desde 0.90 a 0.99) cuando se compara la serie 9 con las series 8, 5 y 2 y finalmente se observa un



grupo de mínima correlación (desde 0.38 hasta 0.90) cuando se compara la serie 9 con las series obtenidas para la expansión de la pluma en vacío (series 7, 4 y 1).



**Figura 34. Análisis de correlación espacial en función del tiempo entre la serie 9 comparada con las demás series.**

Si consideramos la curva CS9y8 se observa una disminución en los valores de correlación hasta un tiempo de 453.96 ns, sin embargo para tiempo mayores se tiene una correlación casi constante.

Al comparar las curvas CS9y7 con CS9y1 se observa que a tiempos menores de 405.83 ns se tiene valores de correlación menor para CS9y1 en comparación con CS9y7. Esto podría indicar el posible efecto del campo magnético en la pluma de ablación. A partir de 405.83 ns se tiene valores menores de correlación para CS9y1, lo cual se debe principalmente al arribo de las especies a la superficie del imán. El mínimo de correlación para CS9y1 se alcanza para un tiempo de alrededor de 1000 ns, luego se tiene un incremento en los valores de correlación. Finalmente ambas curvas tienden a tener el mismo valor de correlación a tiempos mayores a 3000 ns.

## 5 Conclusiones

- La obtención de películas delgadas por ablación láser a temperatura ambiente, utilizando un blanco de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  bajo diferentes condiciones de presión de fondo ( $10^{-5}$ , 0.2 y 0.4 Torr) y de campo magnético (0, 0.2 y 0.4 Teslas), mostró la presencia de nanoestructuras cristalinas. Estas nanoestructuras resultan menores a 10 nm. Se infiere que estas nanoestructuras se comportan como un material superparamagnético.
- Las presiones de fondo de 0.2 y 0.4 Torr favorecen a la formación de nanopartículas que se agrupan entre sí en forma de racimos, que a la vez tienden a formar columnas.
- No se encontró que los campos magnéticos de 0.2 y 0.4 Teslas, colocados detrás del sustrato con la ayuda de imanes permanentes, influyeran apreciablemente sobre la morfología y estructura cristalina de las películas crecidas.
- Se encontró relación entre el comportamiento de la pluma de ablación y las características de las películas delgadas crecidas. Cuando se tiene una pluma de ablación expandiéndose libremente en vacío se deposita películas más compactas y lisas en comparación con las películas obtenidas en presiones de argón, las cuales son porosas. Esto se debe a que en vacío se tiene el depósito de especies y nanopartículas con energías cinéticas altas en comparación con las especies y nanopartículas presentes en la pluma que se expande en argón, las cuales son desaceleradas.
- Se propone el uso de nuevos parámetros y métodos para el estudio de la evolución de la pluma de ablación. Estos son: la intensidad promedio por pixel y por unidad de tiempo de captura ( $I_{pt}$ ), el cálculo del coeficiente de correlación temporal en función del pixel y el cálculo del coeficiente de correlación espacial en función del tiempo.
- Se encontró una relación lineal entre los valores de intensidad promedio por pixel y por unidad de tiempo de captura ( $I_{pt}$ ) correspondientes para las series de fotografías obtenidas de la expansión de la pluma en argón (series 9 y 8) y los valores  $I_{pt}$  de la serie obtenida de la expansión de la

pluma en vacío (serie 7). La relación lineal es de la forma  $I_{pt} \text{ (serie 9 ó serie 8)} = m_p I_{pt} \text{ (serie 7)}$ , donde la pendiente ( $m_p$ ) depende de la presión de fondo. La pendiente es mayor que 1, lo que indica que la emisión total es mayor cuando la pluma se expande en argón en comparación con la pluma que se expande en vacío, lo cual tiene implicancia en las características de las películas delgadas.

- El análisis de correlación temporal como función del pixel nos permite identificar el grado de similitud entre 2 series de fotografías. Esto nos permite identificar las zonas que posiblemente influyen en las características de las películas delgadas.

## **Glosario**

*Lift*.- Técnica que se utiliza para la microscopia de fuerza magnética en la cual se usa la información topográfica de una muestra para mantener la punta del microscopio a una determinada altura, de tal manera que las fuerzas de Van der Waals sean despreciables y sólo se considere la interacción debido a las fuerzas magnéticas.

*Nd*: YAG, Neodymium Doped Yttrium Aluminium Garnet.- Láser pulsado que tiene como medio activo un cristal de óxido de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio ( $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).

*PLD*, Pulsed Laser Deposition.- Depósito por láser pulsado

*FSMA*, Ferromagnetic Shape Memory Alloys.- Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.

*ICCD* Intensified Coupled Charge Devise - Dispositivo de cargas acopladas intensificado.

*AFM*, Atomic Force Microscopy.- Microscopía de Fuerza Atómica.

*SEM*, Scanning Electron Microscopy.- Microscopía electrónica de barrido.

*GIXRD*, Grazing Incidence X Ray Diffraction, Difracción de rayos X con incidencia rasante

*MFM*, Magnetic Force Microscopy.- Microscopía de fuerza magnética

*RMS*, Root mean square.- Es la raíz cuadrada media de la desviación de las alturas de la superficie con respecto a la altura media.

## Referencias

- 1 F. Di Fonzo, A. Bailini, V. Russo, A. Baserga, D. Cattaneo, M. G. Beghi, P. M. Ossi, C. S. Casari, A. Li Bassi, C. E. Bottani, "Synthesis and characterization of tungsten and tungsten oxide nanostructured films", *Catalysis today*, vol. 116, pp. 69-73, 2006.
- 2 A. Li Bassi, C. S. Casari, F. Di Fonzo, A. Bailini, M. Fusi, D. Dellasega, V. Russo, A. Baserga, D. Cattaneo, C. E. Bottani, "Pulsed laser deposition of cluster-assembled thin films with controlled nanostructure", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 910E, 2006.
- 3 D. Cattaneo, N. Righetti, C. S. Casari, A. Li Bassi, C. E. Bottani, "In situ STM of pulsed laser nanostructured deposits: First stages of films formation", *Applied surface science*, vol. 253, pp. 7917-7921, 2007.
- 4 D. Cattaneo, S. Foglio, C. S. Casari, A. Li Bassi, M. Passoni, C. E. Bottani, "Different W cluster deposition regimes in pulsed laser ablation observed by in situ scanning tunnelling microscopy", *Applied surface science*, vol. 601, pp. 1892-1897, 2007.
- 5 B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, J. D. Santos, M. L. Sánchez, Ll. Escoda, J. J. Suñol, R. Vargas, C. García, J. Gonzáles, "Grain oriented NiMnSn and NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties", *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 321, pp. 763-768, 2009.
- 6 R. Vishnoi, D. Kaur, "Size dependence of martensite transformation temperature in nanostructured Ni-Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloy thin films", *Surface & coatings technology*, vol. 204, pp. 3773-3782, 2010.
- 7 M. O. Boffoué, B. Lenoir, H. Scherrer, A. Dauscher, "Pulsed laser deposition of bismuth in the presence of different ambient atmospheres", *Thin solid films*, vol. 322, pp. 132-137, 1998.

- 8 E. Irissou, B. Drogoff, M. Chaker, D. Guay, "Influence of the expansion dynamics of laser-produced gold plasmas on thin film structure grown in various atmosphere", *Journal of applied physics*, vol. 94, no. 8, pp. 4796-4802, 2003.
- 9 C. Sánchez Aké, "Interacción de dos plasmas de ablación láser aplicadas al depósito de películas de carbono", trabajo de grado (doctor en ciencia e ingeniería de materiales), Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- 10 A. Miotello, P. Ossi, "Laser surface interaction for new materials production- Tailoring structure and properties", *Springer series in material science*, 2009.
- 11 K. Sugioka, M. Meunier, A. Piqué, "Laser precisión microfabrication", *Springer series in materials science* 2010.
- 12 S. I. Anisimov, D. Bauerle, B. S. Luk'yanchuk, "Gas dynamics and films profiles in pulsed laser deposition of materials", *Physical Review B*, vol. 48, no. 16, pp. 12076-12081, 1993.
- 13 E. de Posada, M. A. Arronte, L. Ponce, E. Rodriguez, T. Flores, J. G. Lunney, "On the use of shockwave models in laser produced plasma expansion", *Journal of physics: Conference Series*, vol. 274, pp. 1-13, 2011.
- 14 J. L. Bobin, Y. A. Durand, P. Langer, G. Tonon, "Shock wave generation in rarefied gases by laser impact on beryllium targets", *Journal of applied physics*, vol. 39, no. 9, pp. 4184- 4189, 1968
- 15 P. E. Dyer, A. Issa, P. H. Key, "Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment", *Appl. Phys. Vol. 57*, no. 2, pp. 186-188, 1990.
- 16 D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, "Dynamics of laser ablation plume penetration through low pressure background gases", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 2, pp. 197-199, 1995.

- 17 K. Bromann, C. Félix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, K. Kern, "Controlled deposition of size-selected silver nanoclusters", *Science*, vol. 274, no. 8, pp. 956-958, 1996.
- 18 K. Murakami, T. Makimura, N. Ono, T. Sakuramoto, A. Miyashita, O. Yoda, "Dynamics of Si plume produced by laser ablation in ambient inert gas and formation of Si nanoclusters", *Applied surface science*, vol. 127-129, pp. 368-372, 1998.
- 19 W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis, "Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation", *Applied surface science*, vol. 154-155, pp. 345-352, 2000.
- 20 S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, A. C. Gaeris, "Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases", *Journal of applied physics*, vol. 93, no. 5, pp. 2380-2388, 2003.
- 21 S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, R. Velotta, X. Wang, "Diagnostic of laser ablated plasma plumes", *Thin solid films*, vol. 453-454, pp. 562-572, 2004.
- 22 M. S. Tillack, D. W. Blair, S. S. Harilal, "The effect of ionization on cluster formation in laser ablation plumes", *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 390-403, 2004.
- 23 G. S. Fu, Y. L. Wang, L. Z. Chu, Y. Zhou, W. Yu, L. Han, Y. C. Peng, "The size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation in pure He, Ar or Ne gas", *Europhys. Lett.*, vol. 69, no. 5, pp. 758-762, 2005.
- 24 A. Bailini, P. M. Ossi, "Influence of ambient gas ionization on the deposition of clusters formed in an ablation plume", *Applied surface science*, vol. 252, pp. 4364-4367, 2006.
- 25 S. S. Harilal, B. O'Shay, Y. Tao, M. S. Tillack, "Ambient gas effect on the dynamics of laser-produced tin plume expansion", *Journal of applied physics*, vol. 99, 083303, 2006.

- 26 A. Bailini, P. M. Ossi, A. Rivolta, "Plume propagation through a buffer gas and cluster size prediction", *Applied surface science*, vol. 253, pp. 7682-7685, 2007.
- 27 P. M. Ossi, A. Bailini, "Cluster growth in an ablation plume propagation through a buffer gas", *Appl. Phys. A.*, vol. 93, pp. 645-650, 2008.
- 28 P. E. Dyer, J. Sidhu, "Spectroscopy and fast photography studies of excimer laser polymer ablation", *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 9, pp. 4657-4663, 1988.
- 29 D. B. Geohegan, "Fast intensified-CCD photography of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  laser ablation in vacuum and ambient oxygen", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 22, pp. 2732-2734, 1992.
- 30 M. Ohkoshi, T. Yoshitake, K. Tsushima, "Dynamics of laser-ablated iron in nitrogen atmosphere", *Appl. Phys. Lett.* vol. 64, no. 24, pp. 3340-3342, 1994.
- 31 J. Gonzalo, C. N. Afonso, I. Madariaga, "Expansion dynamics of the plasma produced by laser ablation of  $\text{BaTiO}_3$  in a gas environment", *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 2, pp. 951-955, 1997.
- 32 R. K. Thareja, A. Misra, S. R. Franklin, "Investigation of laser ablated metal and polymer plasmas in ambient gas using fast photography", *Spectrochimica acta part B*, vol. 53, pp. 1919-1930, 1998.
- 33 A. Bailini, P. M. Ossi, "Expansion of an ablation plume in a buffer gas and cluster growth", *EPL*, vol 79, pp. 35002, 2007.
- 34 C. Phelps, C. J. Druffner, G. P. Perram, R. Biggers, "Shock front dynamics in the pulsed laser deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 4447-4453, 2007.
- 35 A. Misra, R. K. Thareja, "Laser ablated plasma for deposition of aluminium oxide films", *Applied surface science*, vol. 143, pp. 56-66, 1999.
- 36 S. G. Taylor, "The formation of a blast wave by a very intense explosion I. Theoretical discussion", *Proceeding of the royal society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, vol. 201, no. 1065, pp. 159-174, 1950.



- 37 S. G. Taylor, "The formation of a blast wave by a very intense explosion II. The atomic explosion of 1945", Proceeding of the royal society of London. Series A, Mathematical and physical sciences, vol. 201, pp. 175-186, 1950.
- 38 Ya. B. Zel'dovich, Yu. P. Raizer, "Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena", Academic, New York, 1969.
- 39 S. Amoruso, A. Sambri, M. Vitiello, X. Wang, "Propagation of LaMnO<sub>3</sub> laser ablation plume ins oxygen gas", Applied surface science, vol. 252, pp. 4712-4716, 2006.
- 40 R. Eason, "Pulsed laser deposition of thin films- Applications led growth of functional material", Wiley – interscience, New Yersey, 2007.
- 41 K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayam, "Surface science: An introduction", Berlin, Springer, 2003.
- 42 C. Suryanarayana, C. C. Kouch, "Nanocrystalline materials - current research and future directions", Hyperfine Interactions vol. 130, pp. 5 – 44, 2000.
- 43 B. D. Cullity, C. D. Graham, "Introduction to magnetic materials", Wisley & Sons, Inc, New Jersey, 2009.
- 44 Silvia De La Flor López, "Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma", trabajo de grado (doctor ingeniero industrial), departamento de Resistencia de materiales y estructuras en ingeniería – Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona - Universidad Politécnica de Cataluña, 2005.
- 45 K. Otsuka, C. M. Wayman, "Shape memory materials", Cambridge University Press, United Kingdom, 1998.
- 46 K. Ullakko, J.K. Huang, V. V. Kokorin, R. C. O'Handley, "Magnetically controlled shape memory effect in Ni<sub>2</sub>MnGa intermetallics", Scripta Materialia, vol. 36, no. 10, pp. 1113-1138, 1997.

- 47 K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V. V. Kokorin, "Large magnetic field induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals", Appl. Phys. Lett, vol. 69, pp. 1966-1968, 1996.
- 48 A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, "Giant magnetic field induced strain in NiMnGa seven layered martensitic phase", Applied physics letters, vol. 80, no. 10, pp. 1746-1748, 2002.
- 49 T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, "Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys", Physical review B, vol. 72, pp 014102, 2005.
- 50 J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, V.M. Prida, C. García, J. González, R. Varga, C.A. Ross, "Magnetic field influence on the structural transformation in ferromagnetic shape memory alloy Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>In<sub>10</sub> melt spun ribbons", J. Appl. Phys., Vol. 105, pp. 07A945-07A945(3), 2009.
- 51 C. Y. Chung, V. A. Chernenko, V. V. Khovailo, J. Pons, E. Cesari, T. Takagi, "Thin films of ferromagnetic shape memory alloys processed by laser beam ablation", Materials science and engineering A, vol. 378, pp. 443-447, 2004.
- 52 Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, "Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys", Applied Physics Letters vol. 85, no. 19, pp. 4358-4360, 2004.
- 53 T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, "Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In", Physical Review B vol. 75, pp. 104414 - 104414 (6), 2007.
- 54 B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, M. Llyn, J. Gonzáles, "Magnetocaloric effect in preferentially textured Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>In<sub>10</sub> melt spun ribbons", Applied Physics Letters vol. 94, pp. 222502, 2009.

- 55 J. D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M. L. Sanchez, J. L. Llamazares, B. Hernando, "Microstructure and magnetic properties of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> Heusler alloy ribbons", Journal of applied physics, vol. 103, pp. 07B236 (1-3), 2008.
- 56 W. Q. Zou, Z. L. Lu, S. Wang, G. Q. Yan, S. D. Li, W. Miao, L. Lu, F. M. Zhang, Y. W. Du, "Investigation on the magnetism and transport properties of NiMnSb polycrystalline films with oxidized surface", Journal of Magnetism and Magnetic Materials vol. 321, pp. 291 – 294, 2009.
- 57 S. Rios, I. Karaman, X. Zhang, "Crystallization and high temperatura shape memory behavior of sputter – deposited NiMnCoIn thin films", Applied Physics Letters vol 96, pp. 173102. 2010.
- 58 S. Miyasaki, Y. Qing Fu, W. Min Huang, "Thin film shape memory alloy – fundamental and applications", Cambridge University Press, 2009.
- 59 J. Coey, "Magnetism and magnetic materials", Cambridge University Press, 2009.
- 60 A. Misra, A. Mitra, R. K. Thareja, "Diagnostics of laser ablated plasmas using fast photography", Applied physics letters, vol. 74, no. 7, pp. 929-931, 1999.
- 61 E.; Martínez. M.; Francés, J. V.; Camps. G., "Tratamiento digital de señales – problemas y ejercicios resueltos", Prentice Hall, Pearson educación S.A., 2003.
- 62 T. García, E. de Posada, L. Ponce, J. L. Sánchez, S. Díaz, E. Pedrero, F. Fernandez, P. Bartolo-Pérez, J. L. Peña, J. A. M. Pereira, "Textured strontium ferrite thin films grown by *PLD*", Materials letters, vol. 49, no. 5, pp. 294-298, 2001.
- 63 H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, "Molecular dynamic simulation of thin-film growth by energetic cluster impact", Physical review B, vol. 51, no. 16, pp. 11061-11067, 1995.

- 64 P. Jensen, "Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models", *Reviews of modern physics*, vol. 71, no 5, pp. 1695-1735, 1999.
- 65 D. B. Geohegan, A. Puretzky, G. Duscher, S. J. Pennycook, "Time resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 23, pp. 2987-2989, 1998.
- 66 Z. Pászti, G. Peto, Z. E. Horváth, A. Karacs, "Laser ablation induced formation of nanoparticles and nanocrystal networks", *Applied surface science*, vol. 168, pp. 114-117, 2000.
- 67 E.G. Gamaly, A.V. Rode, "Nanostructures created by laser", *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, edited by H. S. Nalwa, vol. 10, pp. 1-26, 2004.
- 68 T. Makimura, Y. Kunii, K. Murakami, "Light emission from nanometer sized silicon particles fabricated by laser ablation method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 9A, pp. 4780-4784, 1996.
- 69 T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, "Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 13, pp. 1772-1774, 1996.
- 70 D. Lowndes, C. Rouleau, T. Thundat, G. Duscher, E. A. Kenit, S. J. Pennycook, "Silicon and zinc telluride nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation: size distributions and nanoscale structure", *Applied surface science*, vol. 127-129, pp. 355-361, 1998.
- 71 R. Dolbec, E. Irissou, M. Chaker, D. Guay, F. Rosei, M. A. El Khakani, "Growth dynamic of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrate", *Physical Review B*, vol. 70, 201406 (R), 2004.
- 72 A. Misra, R. K. Thareja, "Investigation of laser ablated plumes using fast photography", *IEEE – Transactions on plasma science*, vol. 27, no. 6, 1999.

- 73 S. George, A. Kumar, R. K. Singh, V. P. N. Nampoori, "Fast imaging of laser-blow-off plume: lateral confinement in ambient environment", *Applied physics letters*, vol. 94, pp. 141501, 2009.