



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ABLACIÓN LÁSER DE ALEACIONES DE NiMnSn Y
NiMnIn PARA LA OBTENCION DE PELÍCULAS
DELGADAS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A:

GABRIELA BERENICE DÍAZ CORTÉS



DIRECTOR DE TESIS:

DR. TUPAK ERNESTO GARCÍA FERNÁNDEZ

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Díaz

Cortés

Gabriela Berenice

57 57 11 05

Universida Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

302142022

2. Datos del Tutor

Dr

Tuapk Ernesto

García

Fernández

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Juan Carlos

Alonso

Huitrón

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Manuel Gerardo

Quintana

García

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Edgar

Alvárez

Zauco

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Citlali

Sánchez

Aké

7. Datos del trabajo escrito

Ablación láser de aleaciones de NiMnSn y NiMnIn para la obtención de películas delgadas

96 p

2011

Indice	
Indice	2
Agradecimientos	5
Presentación del contenido	6
Objetivos	7
Resumen	8
Tablas de resultados	9
1. Introducción	11
1.1. Depósito por ablación láser	11
1.2. Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (<i>FSMA</i>)	18
2. Sistema experimental	25
2.1. Sistema experimental para la obtención de películas delgadas	25
2.1.1. Técnicas de análisis de las películas	28
2.2. Sistema experimental para el análisis de plasma	29
2.2.1. Configuración con cámara ICCD	30
2.2.2. Configuración con fotomultiplicador	32
3. Análisis de películas y blancos	35
3.1. Análisis morfológico y de espesor de las películas obtenidas	35
3.1.1. SEM (Microscopía electrónica de barrido)	35
3.1.2. Perfilometría	37
3.1.3. AFM (Microscopía de Fuerza Atómica)	39
3.2. Análisis de composición química.	43
3.2.1. EDS (Espectroscopia de energía dispersada de rayos X)	44
3.2.2. XPS (Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X)	50

4. Análisis de plasma	55
4.1. Intensidad vs longitud de onda	55
4.1.1. NiMnSn	56
4.1.2. NiMnIn	60
4.2. Intensidad vs tiempo	64
4.2.1. NiMnSn	65
4.2.2. NiMnIn	66
4.3. Distribución angular	68
4.3.1. NiMnSn	68
4.3.2. NiMnIn	70
Conclusiones	76
Apéndice A. Técnicas y funcionamiento del equipo utilizado	78
Apéndice B. Cálculo de composición química con la técnica de XPS	88
Apéndice C. Cálculo de incertidumbres	90
Glosario	93

Agradecimientos

Agradezco al CCADET por todo el apoyo brindado. Agradezco al ICyTDF por el aporte a mi beca y por el apoyo a los proyectos: “Desarrollo de espectrómetro óptico y de sistema de reconocimiento de patrones” y “Desarrollo de tecnologías ópticas para el estudio superficial de materiales”. Agradezco al Gobierno del Distrito Federal y a la UACM por el apoyo del proyecto “Obtención y caracterización de películas delgadas de materiales magnéticos”. Agradezco al CONACyT por el apoyo del proyecto num. 82634, “Interacción de dos plasmas inducidos por láser y su aplicación al depósito de películas dopadas” y UNAM-PAPIIT. Num: IN113709, Diagnóstico de plasmas inducidos por láser para el depósito de películas dopadas, así como a DGAPA, #IN114009.

Agradezco las muestras brindadas y la colaboración para la realización de este trabajo a Dr. Jose Luis Sánchez Llamazares, IPCYT.

De igual manera agradezco los análisis realizados por Dr. Pascual Bartolo Pérez (análisis de XPS y Perfilometría), al Dr. Oscar Ceh, al Dr. Ivan Oliva (AFM), Dr William Cahuich (SEM) del CINVESTAV, Unidad Mérida del IPN.

Agradezco el apoyo brindado tanto en el laboratorio como en los análisis al M. en C. Miguel Angel Valverde Alba, Dr. Mayo Villagrán Muniz y la Dra. Citlali Sánchez Aké. De igual manera agradezco al Dr. Tupak E. García Fernández, tutor de este trabajo, por el apoyo a la realización del mismo.

Agradezco a mis padres por darme la oportunidad de llegar hasta donde me encuentro en estos momentos.

A mi familia por el apoyo brindado.

A mis compañeros y amigos con los que compartí mi carrera.

Al Dr. Carlos D. Hernández Pérez, por su gran ayuda y enseñanzas durante la carrera y por sus comentarios a este trabajo.

Presentación del contenido

El trabajo que se presenta a continuación versa sobre la obtención de películas delgadas por la técnica de ablación láser de un par de aleaciones magnéticas con memoria de forma. Estas aleaciones están constituidas por Ni Mn Sn y Ni Mn In, respectivamente y al parecer son las primeras películas delgadas de estos materiales que se realizan. Los nombres dados a estas aleaciones serán NiMnSn y NiMnIn en relación a su composición. Los blancos son llamados TNiMnSn y TNiMnIn. Las películas obtenidas a partir de TNiMnSn son llamadas NiMnSn003 y NiMnSn004, y la película obtenida a partir de TNiMnIn es llamada NiMnIn002. Todas las películas fueron realizadas bajo las mismas condiciones.

Las palabras que se encuentran en *itálicas* se encuentran en un glosario al final del trabajo.

Los Objetivos de este trabajo se pueden observar en la (pág. 7).

El trabajo consta de un resumen (pág.8), en el que se enuncian los resultados obtenidos, así como de una tabla con los mismos (pág.10).

A continuación se encuentra la sección de introducción (pág. 11), donde se mencionan las propiedades de los materiales utilizados, así como la técnica utilizada (*PLD*).

Seguido de la introducción, se presenta una sección en donde se describe el sistema experimental utilizado (pág. 25).

Más adelante se encuentran los resultados obtenidos, así como el análisis de los mismos de las películas delgadas y de los blancos (pág. 33). Los resultados obtenidos para la pluma producida en el proceso de ablación se encuentran en la siguiente sección (pág. 55).

Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo (pág.76).

Asimismo se presenta una serie de apéndices, en los cuales se describen algunas de las técnicas así como los equipos utilizados (pág. 78), algunos cálculos realizados (pág. 88) y el cálculo de algunas incertidumbres (pág. 90).

A continuación se encuentra un glosario con abreviaciones (pág. 93).

La última sección corresponde a las referencias consultadas (pág. 94).

Objetivos

- Objetivos generales

Obtener por primera vez películas delgadas de aleaciones de NiMnSn y NiMnIn por la técnica de ablación láser.

- Objetivos particulares

- a) Determinar la composición química de las películas obtenidas, así como la de los blancos para su comparación, por medio de las técnicas de *EDS* y *XPS*.
- b) Analizar la superficie de las películas con la técnica de *AFM*.
- c) Conocer los espesores de las películas con la técnica de perfilometría.
- d) A través del análisis por espectroscopia de emisión óptica, conocer las especies atómicas presentes en la pluma, sus velocidades y sus distribuciones angulares.
- e) Determinar las tasas de depósito de las películas.

Resumen

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de un par de aleaciones de NiMnSn y NiMnIn. Según conocemos es la primera vez que se realizan depósitos de películas delgadas de estos materiales por ablación láser. Las películas se obtuvieron con un laser excímero pulsado de KrF cuya longitud de onda es de 248 nm. Los pulsos del láser tuvieron una duración de 30 ns e incidían en el blanco a 45°. Cada película fue crecida con 18000 pulsos. El área del haz incidente es de $0.031 \pm 0.003 \text{ cm}^2$, sobre la superficie del blanco. La densidad de energía del haz fue de $4.8 \pm 0.5 \text{ J/cm}^2$, por lo que la densidad de potencia fue $1.6 \pm 0.2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$.

Las películas se depositaron sobre sustratos de Si cristalino, que se colocaron a una distancia de 4 cm del blanco. Las películas fueron obtenidas dentro de una cámara de vacío a una presión de $\sim 10^{-5}$ Torr.

Los análisis mostraron un aumento en la concentración de Ni y una disminución de Mn en las películas obtenidas de ambos materiales con respecto a la concentración de estos elementos en el blanco. En cuanto al Sn se observó cierta estabilidad, mientras que el In presentó una disminución de su concentración.

Las películas obtenidas presentaron partículas de *splashing* o salpicaduras en su superficie, lo cual es un fenómeno típico de la técnica utilizada. La *Rugosidad(rms)* obtenida fue de 0.21 y 0.26 nm para las películas de NiMnSn004 y NiMnIn002, respectivamente.

El espesor fue de $362 \pm 30 \text{ nm}$ y la razón de depósito $r = (2.0 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ nm/pulso}$ para la película NiMnSn004, mientras que para la película NiMnIn002 se obtuvo un espesor de $233 \pm 50 \text{ nm}$ y una razón de depósito de $r = (1.3 \pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ nm/pulso}$.

Se estudiaron las especies presentes en la pluma producida por la ablación láser. Se encontraron átomos neutros y átomos una vez ionizados de los elementos presentes en el blanco. Se analizaron sus velocidades así como las energías de dichas especies, siendo en ambos casos mayor para las especies iónicas. Se observó la distribución angular de las especies, encontrándose entre las funciones $\cos^5(\theta)$ y $\cos^{25}(\theta)$ para NiMnSn, y entre $\cos^6(\theta)$ y $\cos^{40}(\theta)$ para NiMnIn.

Tablas de resultados

Longitud de onda del láser (nm)	Duración pulso láser (ns)	Número de pulsos	Frecuencia (Hz)	Sustrato	Distancia blanco-sustrato (cm)	Ángulo de incidencia	Presión de depósito $\times 10^{-5}$ (Torr)	Densidad de energía (J/cm^2)	Densidad de Potencia $\times 10^8$ (W/cm^2)
248	30	18000	10	Si	4	45°	1	4.8±0.5	1.6±0.2

Tabla 1. Características del crecimiento de películas.

Nombre	Espesor (nm)	Tasa de depósito nm/pulso	Tasa de depósito instantánea nm/seg	Tasa de depósito nm/seg	Rugosidad rms (nm)	Altura media de la superficie (nm)	Distancia pico a pico en la superficie (nm)	Observaciones
NiMnSn004	362 ± 30	0.02 ± 0.002	5000	0.2 ± 0.02	0.21	0.83	1.72	Se observó oxidación de los elementos analizados
NiMnIn002	233 ± 50	0.013 ± 0.003	3250	0.13 ± 0.03	0.26	0.79	1.86	

Tabla 2. Resultados obtenidos en el análisis de las películas

Nombre	Ni		Mn		Sn	
	Composición (EDS)		Composición (EDS)		Composición (EDS)	
	Zona	%	Zona	%	Zona	%
TniMnSn	s/a	49.7	s/a	38.3	s/a	12.0
	c/a	51.3	c/a	36.7	c/a	12.0
NiMnSn003	c/s	55	c/s	32.5	c/s	12.5
	s/s	53.4	s/s	33.6	s/s	13
NiMnSn004	c/s	55.4	c/s	32.8	c/s	11.8
	s/s	56.1	s/s	32.3	s/s	11.6
	XPS	57	XPS	32.8	XPS	10.2
	Ni		Mn		In	
	Composición (EDS)		Composición (EDS)		Composición (EDS)	
	Zona	%	Zona	%	Zona	%
TniMnIn	s/a	47.3	s/a	36.5	s/a	16.1
	c/a	52	c/a	34.7	c/a	13.3
NiMnIn002	c/s	56.1	c/s	32.1	c/s	11.8
	s/s	56	s/s	31.9	s/s	12.1

Tabla 3. Composición química de las películas y los blancos, s/a= sin ablación, c/a= con ablación, c/s= con salpicadura, s/s= sin salpicadura

Nombre	Ni			Mn			Sn		
TNiMnSn	Especie	Velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)	Especie	Velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)	Especie	Velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)
	Neutros Iones	7.4 ± 1.05 16.4 ± 2.32	17 ± 5 82 ± 23	Neutros Iones	7.48 ± 1.19	16 ± 5	Neutros Iones	8.05 ± 1.38 12.5 ± 1.38	14 ± 5 96 ± 21
TNiMnIn	Ni			Mn			In		
	Especie	Velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)	Especie	Velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)	Especie	Velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)
	Neutros Iones	6.23 ± 0.99 11.6 ± 1.18	12 ± 4 41 ± 8	Neutros Iones	7.4 ± 1.16	16 ± 5	Neutros Iones	7.11 ± 1.18 11.1 ± 2.09	30 ± 10 73 ± 28

Tabla 4. Velocidad de las especies presentes en el plasma

1. Introducción

En esta sección se da una breve introducción de la técnica utilizada en este trabajo. También se describen los materiales utilizados y las propiedades de los mismos.

1.1. Depósito por ablación láser

La técnica de depósito por ablación láser PLD (por las siglas en inglés de pulsed laser deposition), es una técnica de crecimiento de películas delgadas. La misma resulta relativamente simple desde el punto de vista experimental. En la Figura 1 se observa un diagrama representativo de cómo funciona esta técnica.

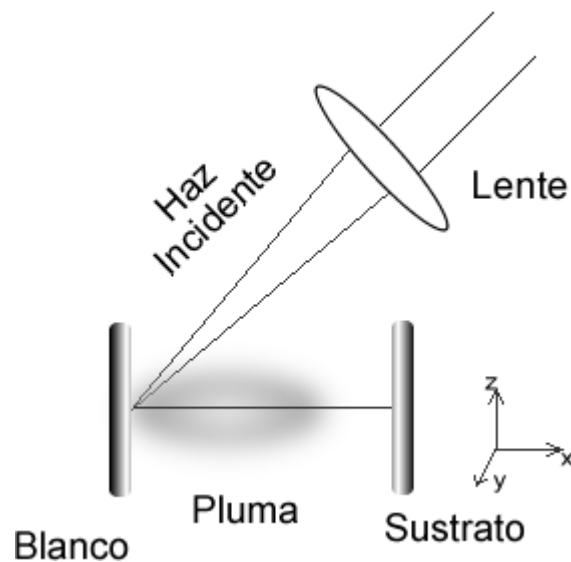


Figura 1. Depósito por ablación láser. El haz incidente es enfocado con una lente hacia el blanco, provocando la extracción de material de la superficie. El material extraído continúa interactuando con el haz y forma una pluma compuesta por átomos, moléculas, electrones, iones, cúmulos y partículas sólidas micrométricas. Estas especies se depositan en un sustrato que se encuentra generalmente paralelo al blanco.

Para el depósito de las películas con la técnica de la ablación se utiliza un láser de alta potencia como fuente de energía externa. El haz es enfocado con una lente sobre el blanco, que al interactuar con el material lo desprende violentamente de la superficie. El sustrato, que es el material sobre el cual se realizará el depósito, usualmente se coloca paralelamente al blanco. Este depósito se lleva a cabo en una cámara de vacío, a bajas presiones o en atmósferas de algunos gases.

La interacción láser-blanco es un fenómeno físico muy complejo que da lugar a la generación de un plasma [1]. Las descripciones teóricas son multidisciplinarias y combinan procesos de equilibrio y no equilibrio.

El mecanismo que da lugar a la ablación láser depende de las características del láser [1], así como las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco como son el punto de fusión, la conductividad térmica y el coeficiente de absorción [2].

Cuando la radiación láser es absorbida por una superficie sólida, la energía electromagnética generalmente se convierte primero en excitación electrónica, posteriormente en energía térmica, química e incluso mecánica, dependiendo de la densidad de potencia. Esto causa la evaporación, ablación, excitación y exfoliación. Los elementos ablacionados forman una *pluma* consistente en una mezcla de especies energéticas incluyendo átomos, moléculas, electrones, iones, cúmulos y partículas sólidas que pueden alcanzar tamaños de micrómetros. La pluma se expande rápidamente a través del vacío desde la superficie del blanco para formar una pluma con características de flujo hidrodinámico. El proceso de PLD se divide generalmente en tres [3] o cuatro [4,6] etapas o regímenes, según los diversos autores:

1. Interacción del láser con el blanco.
2. Interacción del material ablacionado con el haz del láser incidente, resultando en la formación y expansión de un plasma (pluma).
3. Expansión adiabática del plasma (transporte del material del blanco hacia el sustrato).
4. Interacción del plasma con el sustrato y depósito del material sobre el mismo [4].

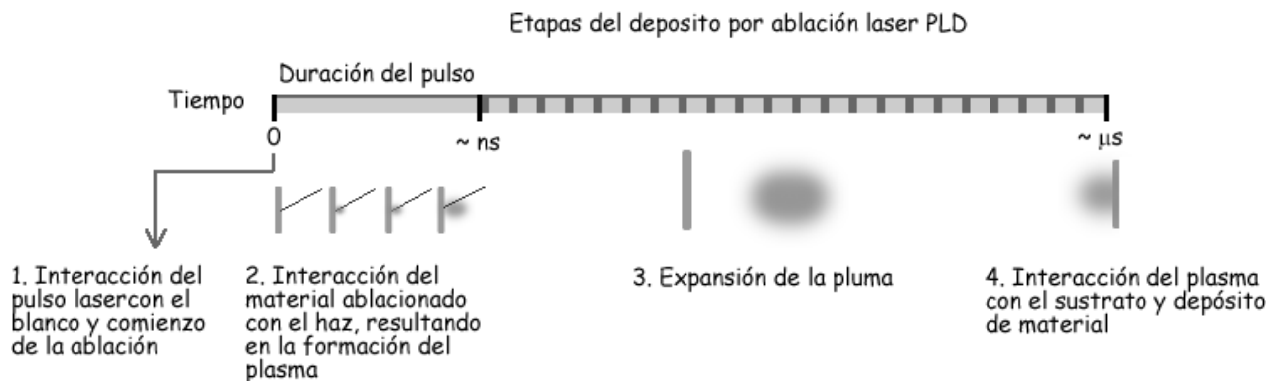


Figura 2. Esquema de las etapas del proceso de depósito por ablación láser PLD.

1. Interacción del láser con el blanco.

La primera etapa genera la expulsión del material de la superficie del blanco. Con las altas densidades de potencia obtenidas con los pulsos de nanosegundos de los láseres, ocurre la extracción del material desde el mismo comienzo del pulso láser.

En las condiciones de PLD, la densidad de energía del pulso suele encontrarse en el rango de 1-10J/cm². Al utilizar pulsos láseres de una duración que permite el acoplamiento de los fotones con los modos vibracionales del blanco, las contribuciones dominantes son generalmente térmicas [5].

Cuando la radiación es absorbida por la superficie del blanco, la energía electromagnética se convierte en excitación electrónica. Los electrones excitados transfieren su energía a la red del sólido en unos pocos picosegundos y comienza el calentamiento de la capa que absorbió la energía. La luz absorbida se transforma en energía térmica y se transporta dentro del material, dependiendo de la conductividad térmica y el calor específico del blanco. Si la intensidad de la luz es suficientemente alta, la superficie del blanco se funde y como consecuencia el material se evapora. Las contribuciones térmicas se favorecen en los casos en los que el blanco tiene baja reflectividad a la longitud de onda del láser y un gran coeficiente de absorción, asegurando así que la profundidad de penetración óptica sea pequeña. Para confirmar la evidencia de una contribución térmica, comúnmente se buscan estructuras con forma de onda en la superficie donde ha ocurrido la ablación.

El mecanismo de expulsión del material y la cantidad total de flujo expulsado puede cambiar cuando la densidad de energía aumenta lo suficiente para inducir evaporación explosiva que, algunas veces es llamada explosión de fase. La evaporación explosiva es un proceso en el que ocurre una rápida transición de líquido a vapor cuando el líquido es sobrecalentado. Al ocurrir los procesos antes mencionados se produce una mezcla coexistente de gotas de líquido y vapor. También se encuentra presente el proceso de exfoliación, mediante el cual laminillas macroscópicas son desprendidas del blanco como resultado de los repetidos choques térmicos. Este proceso se lleva a cabo cuando los materiales del blanco tienen un alto coeficiente de expansión térmica y un alto punto de fusión. La expulsión de partículas macroscópicas también puede suceder en el caso de blancos porosos, en los cuales el calentamiento inducido por el láser causa una gran

expansión de cualquier capsula de gas justo debajo de la superficie lo que ocasiona una expulsión violenta de la superficie del material.

La irradiación láser también genera efectos secundarios de colisión. Una parte del material desprendido es retrodispersado hacia la superficie del blanco, al impactar dicha superficie estas partículas inducen un desprendimiento secundario de materia presente en el blanco[5].

2. Interacción del material evaporado con el haz del láser incidente resultando en la formación y expansión de un plasma (pluma).

La interacción del material evaporado con el flujo de fotones incidentes es la etapa 2. Esta interacción da lugar a la formación de un plasma isotérmico de alta temperatura (pluma) compuesto de iones, átomos, moléculas, electrones, etc. La temperatura alcanzada por el plasma depende de la densidad de potencia, longitud de onda, duración del pulso del haz del láser, y de las propiedades ópticas y termofísicas del material.

El plasma puede ser simulado como un gas de alta presión y alta temperatura, el cual inicialmente esta confinado a pequeñas dimensiones, y que entonces puede expandirse en el vacío. El plasma absorbe los fotones apreciablemente solo en las áreas donde la densidad de las partículas es muy alta, esto ocurre a distancias muy cercanas a la superficie.

3. Expansión adiabática del plasma (transporte del material del blanco hacia el sustrato).

La siguiente etapa es la expansión adiabática del plasma. Esta etapa comienza al finalizar el pulso láser. Aquí el plasma suele ser tratado como un fluido compresible y las ecuaciones de la dinámica de los gases se pueden utilizar para simular su expansión.

Generalmente las dimensiones transversales (Y, Z) (ver Figura 1) iniciales son mayores que la dimensión perpendicular. Las velocidades de las especies están relacionadas con estas longitudes. Las velocidades más altas se encuentran en la dirección de la dimensión menor. Esto da lugar a la forma característica del plasma alargada hacia enfrente del blanco. Si esta expansión del plasma toma lugar en un ambiente enriquecido con gases reactivos entonces pueden ocurrir procesos químicos. Se ha encontrado que la densidad de energía del pulso del láser controla la temperatura del plasma. Mayores densidades de energía

resultan en mayores temperaturas del plasma y en un depósito mejor dirigido hacia adelante [3]. Para emisiones térmicas a densidades lo suficientemente bajas, las partículas se dispersan sin colisión y la distribución de velocidades tiene la forma de una distribución completamente "Maxwelliana". Es decir que las velocidades normales a la superficie solo toman valores positivos. La distribución angular se escala como $\cos\theta$, y no hay recondensación en la superficie. A grandes densidades, las colisiones entre las partículas emitidas dan lugar a una distribución de velocidades alterada que es comúnmente aproximada a una "Maxwelliana" en el sistema coordenado del centro de masa [7]. La región en la que las partículas tienden a pasar de una región de no equilibrio a una de equilibrio comenzando a viajar con un centro de masa común es conocida como capa de Knudsen (Knudsen layer).

Las densidades de potencia del láser que típicamente se usan en el PLD caen en el rango entre 10^7 – 10^9 W/cm². Se considera [8] que bajo estas condiciones se tienen dos componentes presentes en el proceso de ablación: uno congruente y otro no congruente, es decir, se sobreponen evaporación térmica clásica y el proceso de sacar el material con el láser. El primero lleva a un depósito no congruente con una variación del espesor de la película de $\cos\theta$ [8,9], mientras el otro proceso conlleva a la congruencia y a una distribución de espesor de $\cos^n\theta$ [8]. En [10] suponen que los parámetros fundamentales que gobiernan la distribución angular son los parámetros geométricos, como son el diámetro y forma del haz del láser.

Las especies neutras se caracterizan por tener menores velocidades y la distribución angular es más ancha en comparación con las especies iónicas [3].

4. Interacción del plasma sobre el sustrato y depósito del material sobre el mismo.

Finalmente tenemos el depósito de la película en el sustrato. El plasma se enfría rápidamente durante el proceso de expansión y las velocidades de los bordes que tienen las menores velocidades. La distribución de velocidades de las especies evaporadas exhibe mayores energías cinéticas que las esperadas de la distribución térmica de Maxwell. Las partículas del plasma que se expande inciden en el sustrato y forman una capa fina con variaciones espaciales de espesor y composición.

Mayores distancias entre el blanco y sustrato, así como con el aumento del diámetro del foco del haz de láser conllevan a un aumento en la uniformidad del depósito y una reducción de la variación espacial del grosor en la película.

Efecto de salpicadura (*splashing*).

El efecto de salpicadura es considerado como uno de los mayores problemas del PLD. Este es un problema intrínseco de esta técnica de crecimiento y es debido a varias causas.

Este ocurre en la mayoría de los materiales excepto para aquellos con alta presión de vapor a temperaturas muy por debajo de la temperatura de fundición, para blancos muy densos y cristalinos y para materiales con alta conductividad térmica. [11]

Existen varios mecanismos que llevan al depósito de partículas sobre el sustrato. Para un material dado, la salpicadura puede ser provocada por uno de estos mecanismos o por una combinación de los mismos, algunos de estos son:

Ebullición subsuperficial.

La ebullición subsuperficial ocurre si el tiempo requerido para transferir la energía del láser en calor es más corto que el necesario para evaporar una capa superficial con un grosor del orden de la profundidad de la piel [12]. Bajo esta condición, la capa subsuperficial es sobrecalentada antes que la superficie en si haya alcanzado la fase de vapor. Con este proceso se expulsaran glóbulos fundidos micrométricos sobre la superficie del sustrato. Esto puede ocurrir en cualquier material, especialmente a los que tienen bajo punto de fusión y de ebullición.

La salpicadura por ebullición subsuperficial no se espera que ocurra en los materiales dieléctricos, pero si para la ablación de blancos metálicos bajo radiación de alta potencia [1, 12].

En [1,13,16] se ha analizado que la diferencia de temperatura entre la región subsuperficial y la superficie es despreciable cuando son usadas condiciones de la frontera térmica adecuadas, por lo que el argumento del sobre calentamiento subsuperficial lo consideran no válido.

Mecanismo de vaporización explosiva.

En [1, 13,16] se sugiere que cuando la densidad de potencia del láser es suficientemente alta y el largo del pulso es suficientemente corto, la temperatura de los especímenes puede elevarse hasta muy arriba de sus temperaturas de fundición. A temperaturas de $0.9 T_c$ (donde T_c es la temperatura crítica termodinámica y se define como la temperatura límite por encima de la cual un gas no puede ser licuado por compresión) ocurre la nucleación de burbujas homogéneas. La superficie sufre una rápida transición de líquido sobrecalentado a una mezcla de vapor y gotas de líquido.

Expulsión de capa líquida por la presión de retroceso de la onda de choque.

Las fuerzas que provocan la expulsión de las gotas líquidas vienen de encima de la capa líquida en forma de presión de retroceso ejercida por la onda de choque de la pluma. También se forman glóbulos condensados de micro-tamaños, lo que lo hace indistinguible del tipo de salpicadura anterior.

Exfoliación.

A diferencia de los dos procesos anteriores, los materiales expedidos desde el blanco son partículas sólidas de formas aleatorias. La velocidad de exfoliación y el tamaño de las partículas dependen de la densidad de potencia así como la morfología del blanco. Para la mayoría de los materiales, en particular los blancos de cerámicas sinterizadas, la superficie es erosionada por la repetida ablación, formando microestructuras de solo algunos micrómetros. Estas estructuras micrométricas apuntan hacia la dirección de incidencia del haz del láser debido al efecto de sombra [17]. Mecánicamente, estos son muy frágiles y pueden romperse por el choque térmico inducido durante la irradiación intensa del láser. Este proceso es llamado “exfoliación” [18]. Los fragmentos son llevados hacia el sustrato por la rápida expansión de la pluma y se condensa en la película delgada.

Otros.

Otra posible causa de la salpicadura es la presencia en el interior del blanco de burbujas de gas, que al ser calentadas por la acción del láser producen una rápida expansión. Estas contribuciones son pequeñas y pueden ser eliminadas desgasificando el blanco en vacío antes del depósito.

El proceso de ablación láser tiene muchas ventajas como desventajas. Las ventajas son flexibilidad, respuesta rápida, evaporantes energéticos, evaporación congruente. Las desventajas son la presencia de micropartículas y la estrecha distribución angular, que hace difícil el depósito en grandes áreas.

La técnica de *PLD* es tan versátil que con la correcta elección de un láser se pueden crecer películas de cualquier material, además se ha convertido en una técnica estándar para producir películas delgadas de composición complicada, como multicapas de distintos metales, y óxidos metálicos [19].

1.2. Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA)

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA, por las siglas en inglés de ferromagnetic shape memory alloys). A estas se les conoce como aleaciones Heusler, que presentan una transformación estructural de fase a cierta temperatura. Esta transformación las lleva de una fase cúbica (austenita) a una fase de menor simetría (martensita) que puede ser tetragonal [21], ortorrómbica [22, 23], o monoclinica [24].

Los sólidos presentan transformaciones de estado de dos tipos: de difusión y de desplazamiento [25]. En las transformaciones por difusión, la nueva fase se alcanza con un movimiento aleatorio de los átomos hacia regiones muy distantes entre sí, esta transformación depende de la temperatura y del tiempo en el cual permanezca en ella. Debido a que hay una migración atómica, la nueva fase presenta una composición química distinta a la fase inicial. En las transformaciones por desplazamiento no hay un cambio en la composición química ya que los átomos no se separan grandes distancias; éstos sufren un reordenamiento que los lleva a una estructura cristalina más estable. El intervalo de tiempo entre el cambio de una fase a otra suele ser muy corto y estas transformaciones dependen solo de la temperatura y no del tiempo, por lo cual se conocen como transformaciones atómicas.

Las transformaciones martensíticas son generalmente transformaciones por difusión, y se forman enfriando el material desde una fase a alta temperatura (fase madre o austenita) hasta la fase martensita. Son transformaciones de primer orden, ya que se libera calor en su formación; hay histéresis asociada a esa transformación y existe un intervalo de temperatura en el que coexisten las fases austenita y martensita [26].

La transformación martensítica consta de dos partes, la primera es la deformación de la red cristalina y la segunda un desplazamiento en la dirección de simetría de cizalladura de la red. La deformación de la red cristalina son todos los movimientos necesarios para que se produzca la nueva estructura a partir de la inicial [27]. Esta transformación se esquematiza en la Figura 3, la fase austenita observada en la imagen (a) es la estructura inicial. Los planos cristalográficos de esta estructura comienzan a desplazarse una pequeña distancia hasta llegar a la estructura final martensita (d).

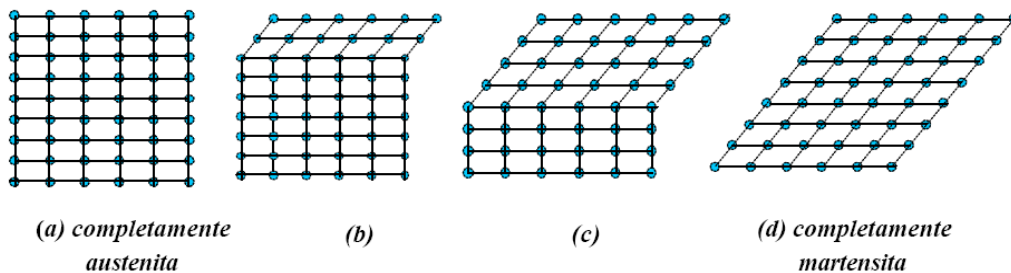


Figura 3. Transformación martensítica. En esta imagen se muestra el movimiento progresivo de los átomos para cambiar de estructura comenzando en fase austenita y terminando en martensita. [28]

La cizalladura implica un ajuste en la forma y en algunos casos de volumen, ya que la estructura martensítica es de diferente forma y volumen que la austenita circundante.

La forma de la nueva fase y la austenita circundante deben ser alteradas para acomodarse a una nueva estructura, esto puede suceder con dos mecanismos generales que son deslizamiento y maclado (ver Figura 4). Cada celda individual tiene la nueva estructura martensítica, pero la forma en conjunto es la austenita original. El deslizamiento es un proceso permanente y es un mecanismo común en la mayoría de las martensitas. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen, pero puede acomodar cambios de forma en un modo reversible, por lo cual para que ocurra la memoria de forma este proceso de acomodación debe ser predominante.

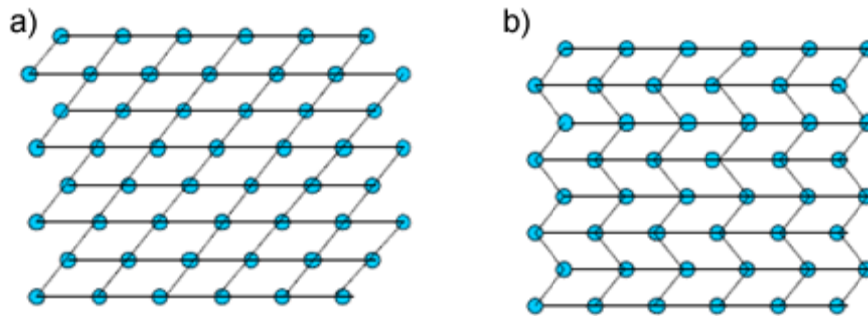


Figura 4. Acomodación de la nueva estructura a) por deslizamiento, b) por maclado. [28]

La frontera de maclas (ver Figura 5) es un plano especular en el que los átomos situados en la frontera ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Estas fronteras tienen una energía muy baja y son bastante móviles. La estabilidad de la fase martensítica no se ve muy afectada por el número o localización de esas fronteras.

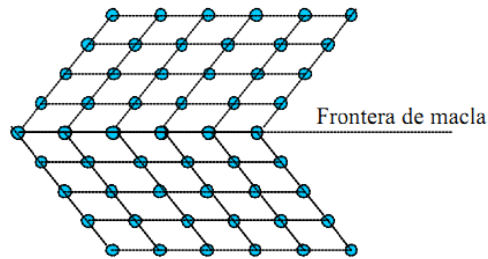


Figura 5. Frontera de macla.[28]

El resultado de mover una frontera de maclado es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será elegida como la más favorable orientación a la tensión aplicada.

Macroscópicamente las propiedades físicas de las dos fases, martensita y austenita son diferentes. Al variar la temperatura, existe un punto en el que comienza la transformación y un punto en el que esta completa. Durante este proceso de transformación aparecen gran variedad de cambios en las propiedades físicas significativas [29].

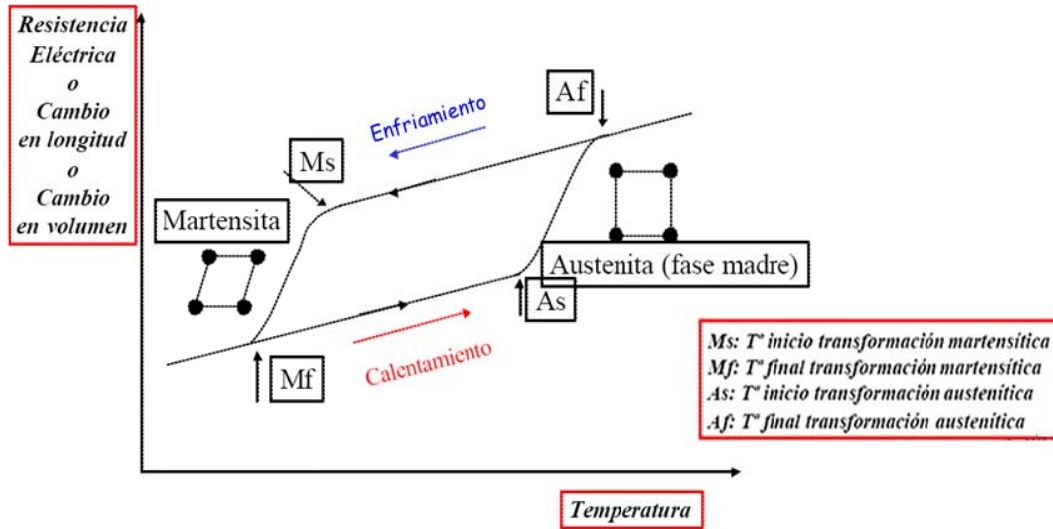


Figura 6. Transformación de fase martensítica a austenítica.

Existe una serie de temperaturas comúnmente llamadas temperaturas características o temperaturas de transformación que son importantes para la caracterización de estos materiales. En el proceso de enfriamiento, la primera temperatura es la de inicio de la transformación martensítica (M_s) en la cual comienza la transformación, y culmina con la temperatura final de la transformación martensítica (M_f). En el proceso inverso tenemos la temperatura inicial y final de la transformación austenítica (A_s , A_f), (ver Figura 6) estas temperaturas varían dependiendo del material.

Los procesos de transformación austenita-martensita y viceversa siguen diferentes caminos como consecuencia de la histéresis de la transformación. La histéresis se puede asociar a rozamientos debidos al movimiento de las fronteras relativas de maclado de la martensita [25] y se suele caracterizar por el ancho de histéresis o diferencia entre el pico martensita o austenita (A_p , M_p) que es el punto en donde 50% del material sufre una transformación (ver Figura 6).

Los materiales que presentan esta propiedad de memoria de forma se conocen desde hace algunos años (50's, 60's) y el ejemplo típico es el NiTi.

Algunas aleaciones que sufren transformaciones martensíticas pueden presentar deformaciones térmicas reversibles que pueden ser hasta del 20% [30], porcentaje que representa las mayores deformaciones de materiales actuadores hasta la fecha. Estas

deformaciones generalmente son longitudinales, en donde el porcentaje antes mencionado proviene de la razón entre la deformación Δl y la longitud original $(\Delta l/l) \times 100$.

Sin embargo estas aleaciones presentan una respuesta demasiado lenta para muchas aplicaciones [33]. Los materiales magnetostrictivos presentan mayores frecuencias de operación que las aleaciones con memoria de forma, pero sus deformaciones son menores que estas. Esto ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales, entre los cuales se han encontrado materiales magnéticos, en donde el campo magnético es el que controla el efecto de memoria de forma, algunos de estos materiales son Ni_2MnGa , Co_2MnGa , FePt , CoNi y FeNiCoTi , entre otros. [31]. Ambas fases de estos materiales son magnéticas y han despertado gran interés debido al cambio de propiedades magneto-calóricas.

Estas son las variaciones adiabáticas en el material cuando este se magnetiza o se desmagnetiza y es máximo justo a la temperatura de Curie (cuando el material pasa de ferromagnético a paramagnético). 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 cuál se ha observado recientemente en aleaciones de NiMnSn [32].

Los campos magnéticos controlan la reorientación de variantes martensíticas de manera análoga al control que se tiene en las aleaciones con memoria de forma convencionales. Las deformaciones magnetostrictivas no juegan un papel en este mecanismo. Cuando los materiales con memoria de forma controlados magnéticamente son colocados dentro de un campo magnético, las variantes con orientación favorable relativa a la dirección del campo magnético crecen a expensas de las demás (ver Figura 7, Figura 8). Esto trae como resultado un cambio de forma del material [30].

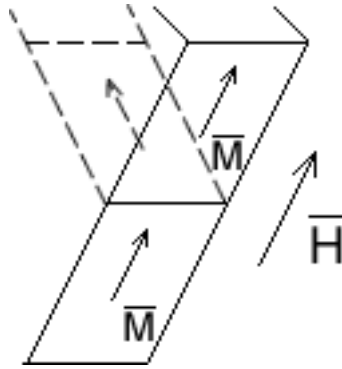


Figura 7. Cambio de las variantes u orientaciones al aplicarse un campo magnético, preferentemente hacia la dirección del campo.

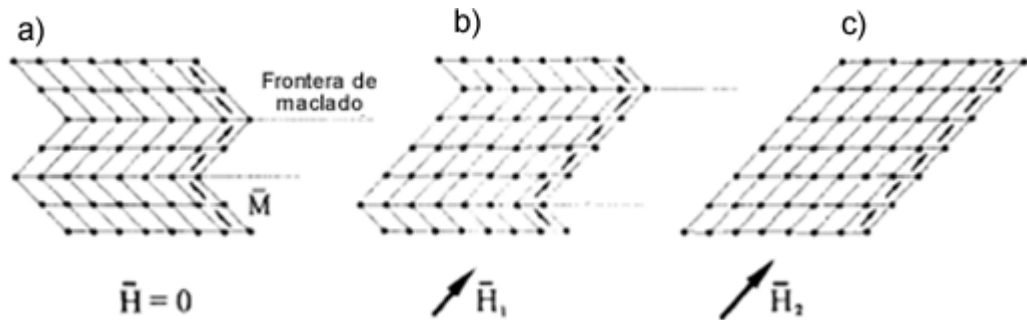


Figura 8. En la imagen a) se observa la estructura antes de la aplicación del campo, en la imagen b) se aplica el campo y las variantes comienzan a acomodarse con la orientación del campo.

La transición magnetoestructural en estas aleaciones origina grandes propiedades funcionales como superelasticidad magnética, gran efecto magnetocalórico inverso y gran cambio en la magnetoresistencia, haciéndolos de gran interés por su potencial tecnológico para el desarrollo de actuadores manejados magnéticamente, sensores y sistemas de enfriamiento para tecnología de refrigeración magnética [40]. Se han explorado un gran número de aleaciones magnéticas con memoria de forma, entre las cuales se encuentra principalmente las compuestas por Ni-Mn-Ga.

Algunas de las deformaciones que se han observado para estos materiales han variado desde 0.2% para Ni_2MnGa [33], hasta 9.5% para $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$ [22] en muestras masivas monocristalinas. También se ha reportado la elaboración de películas delgadas de estos materiales [34-36].

A pesar de que las aleaciones de NiMnGa han sido ampliamente estudiadas, presentan una serie de complicaciones para su aplicación. Algunas de ellas 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°C , que son insuficientes para la

elaboración de actuadores. De ahí la necesidad de desarrollo de FSMA libres de Ga y con altas temperaturas M_s y T_c .

Se ha sugerido el uso de materiales con base NiMn compuesto de la forma $Ni_{50}Mn_{50-y}X_y$ ($X=In, Sn$ y $Sb, y=10-16.5$) [37]. Estas últimas aleaciones se han estudiado recientemente en forma masiva. Para el NiMnSn se ha observado que la estructura martensítica depende de la cantidad de Sn presente; se encontraron aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ con $x=13-15$ para las cuales este efecto se encuentra presente [32]. Para el NiMnIn se estudiaron aleaciones en las que la composición esta dada por $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ con $15 \leq x \leq 16$, que presentaron los estados austeníticos y martensíticos ferromagnéticos necesarios para la memoria de forma [38,23].

Recientemente se han producido y estudiado cintas de aleaciones $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ [3,41], $Ni_{50.4}Mn_{34.9}In_{14.7}$ [40], $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ [42] y $Ni_{50.3}Mn_{35.5}Sn_{14.4}$ [43] para las cuales se encontraron transformaciones martensita-austenita con ambas fases ferromagnéticas.

La transformación de fase martensítica inversa o transformación austenítica también se ha inducido con campos magnéticos para distintas aleaciones [23, 38]. Por otra parte se ha encontrado una transición de fase austenita ferromagnética a una fase martensita antiferromagnética para $Mn_{50}Ni_{37}In_{13}$ [44]. La ingeniería de estos materiales es especialmente prometedora para sensores o microactuadores, en donde tecnología de películas delgadas es de primordial importancia. Por lo anterior, existe un interés continuo en la elaboración, caracterización y aplicación de estos materiales en forma de películas delgadas [45]. Algunas de las películas se han obtenido y estudiado para las aleaciones encontradas recientemente NiMnSb [46], Ni_2MnIn [47] y NiMnSn [24].

2. Sistema experimental

En este capítulo se describen los diferentes sistemas experimentales utilizados durante la realización del trabajo. Primeramente se presenta el equipo utilizado para el depósito de las películas delgadas por ablación láser, así como las condiciones y parámetros de los depósitos. A continuación se describen las diferentes técnicas aplicadas para el análisis de las películas, así como sus condiciones de uso. Estas técnicas permitieron determinar el espesor, morfología y composición química de las películas. Finalmente se describe la instalación experimental utilizada para el análisis de emisión óptica de la pluma producida durante el proceso de ablación láser.

2.1. Sistema experimental para la obtención de películas delgadas

Se obtuvieron películas delgadas por ablación láser *PLD* de un par de blancos $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ y $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{42}\text{In}_{12}$. Estos blancos fueron preparados con la técnica de fundido por arco (Arc Melting) de Ni con 99.98% de pureza, Mn 99.98% de pureza, In 99.99% de pureza y Sn 99.99% de pureza. El equipo utilizado fue un Edmund Bühler MAM-1 Compact Arc Melter. Estos blancos llegaron a nosotros ya preparados.

Para el depósito de películas se empleó un sistema de vacío, el cual consta de una cámara, un par de bombas (mecánica y difusora), un medidor de vacío, válvulas y un sistema de refrigeración. La Figura 9 muestra una representación de este sistema.

La cámara de vacío es una esfera con varias ventanas que pueden ser de vidrio o de cuarzo, dependiendo de la necesidad que se tenga de una u otra.

Las bombas son las encargadas de crear el vacío, el cual se obtiene en dos etapas. La primera etapa consiste en crear un prevacío en la cámara, para lo cual se utiliza la bomba mecánica. Este prevacío, también conocido como vacío primario, se utiliza para ir desde la presión atmosférica hasta $\sim 10^{-3}$ Torr, que es una presión adecuada para el funcionamiento inicial de la bomba difusora. Con la bomba difusora se lleva a cabo la segunda etapa, que consiste en llegar a presiones $\sim 10^{-6}$ Torr. Esta bomba trabaja con un sistema de enfriamiento de circulación de agua. En el Apéndice A se puede encontrar una breve descripción del funcionamiento de estos tipos de bombas.

El vacío logrado dentro de la cámara es medido con un sistema que consta de un medidor Pirani y un medidor Penning (véase Apéndice A).

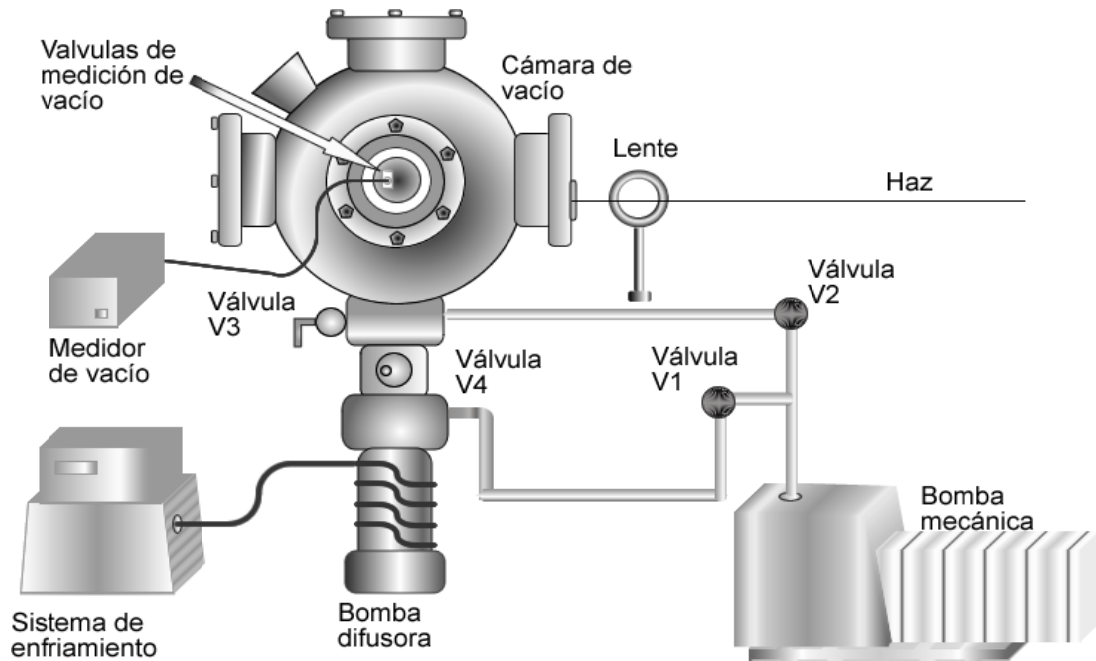


Figura 9. Sistema de vacío, el vacío es logrado dentro de la cámara con ayuda de una bomba mecánica y una difusora, esta última utiliza un sistema de enfriamiento. El vacío creado dentro de la cámara es medido con un sistema que acopla un par de medidores tipo Pirani y Penning. La presión alcanza hasta 10^{-6} Torr.

Dentro de la cámara de vacío se colocó un aro de metal (véase Figura 10), sobre el cual se encontraban un portablanco y un portasustrato. Sobre el portablanco se colocó el blanco (utilizado para la obtención de las películas delgadas). El blanco se encontraba unido a un motor que lo hacía rotar para tener ablación en una circunferencia y no sólo en un punto, retardando de esta forma la perforación del blanco. A una distancia de 4 cm se colocó el sustrato que consistía en obleas de Si cristalino cortadas en cuadros de 0.5 y 1 cm de lado. El blanco y los sustratos se colocaron de forma que sus superficies resultaron paralelas entre sí. También se pusieron mascarar circulares sobre los sustratos, de manera que al depositarse la película hubiera una región sin depósito. Al concluir el depósito, se retiraron dichas máscaras que resultaron en escalones en las películas, los cuales fueron de utilidad para conocer su espesor. El perfilómetro consta de una punta que recorre la superficie midiendo los cambios de altura. Puesto que no había depósito en la región que estaba cubierta por la máscara, la altura de las películas se midió respecto a esta.

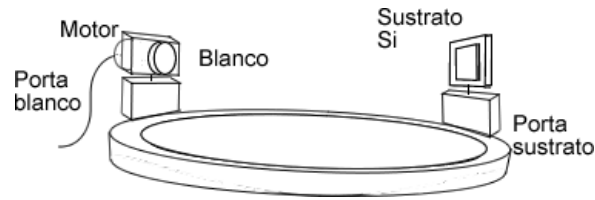


Figura 10. Aro de metal en el que se colocaron el portablanco y el portasustrato, que sostenían respectivamente. El blanco se encontraba unido a un motor que lo ponía en rotación para evitar la perforación del mismo. El sustrato era de Silicio, sobre este se depositaron las películas.

La ablación fue realizada con un láser excímero pulsado de KrF (Lambda Physik, COMPex 102), con una longitud de onda 248 nm, una duración del pulso de 30 ns y 150 mJ. El haz fue dirigido hacia la ventana de cuarzo de la cámara a través de una serie de espejos. Antes de penetrar en la cámara, se colocó una lente esférica de cuarzo, de manera que el haz del láser, de forma rectangular, se enfocara directamente sobre el blanco. La ventana elegida fue de cuarzo ya que la longitud de onda del láser es demasiado baja (248 nm) para que pudiera pasar por una ventana de vidrio.

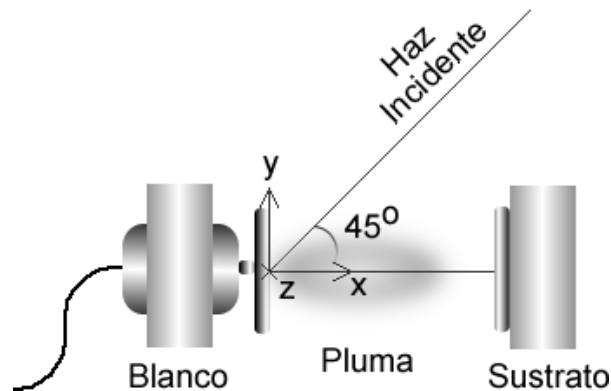


Figura 11. El haz penetra por una ventana de cuarzo, incidiendo sobre el blanco con un ángulo de 45° y provocando la ablación del mismo. Lo anterior genera la creación de una pluma que se expande desde la superficie del blanco hasta llegar al sustrato de Si y se deposita sobre el mismo.

Para el depósito de las películas se siguió el siguiente procedimiento. Una vez montados el blanco y el sustrato dentro de la cámara, se procedió a crear el vacío. Cuando el sistema se encontraba a una presión de 10^{-5} Torr, se encendieron los motores, que trabajaban a 1.5V, para que el blanco se encontrara en rotación. En tal estado, el sistema se encontraba listo para el depósito de las películas. Se trabajó a una frecuencia de 10Hz de repetición de los pulsos del láser, con una energía de 150 mJ. El área del haz incidente es de 0.031 ± 0.003 cm², sobre la superficie del blanco, una vez que dicho haz había sido enfocado. Con el área anterior calculamos la densidad de energía y la densidad de potencia. La densidad de energía es 4.8 ± 0.5 J/cm², y la densidad de potencia es $1.6 \pm 0.2 \times 10^8$ W/cm².

El haz del láser incidía a 45° sobre el blanco, provocando la ablación del mismo, es decir, el desprendimiento de material. El material extraído se expandió desde el blanco hacia el sustrato de Si, en donde se depositó para formar las películas delgadas. Las películas fueron obtenidas con 18000 pulsos del láser para cada una. Fueron realizadas a temperatura ambiente y a una presión de 10^{-5} Torr.

2.1.1. Técnicas de análisis de las películas

A las películas obtenidas se le realizaron una serie de análisis para conocer algunas de sus características como morfología, composición química y espesor.

Para determinar los espesores de las películas se utilizó un perfilómetro Dektak 8 Stylus Profiler, que consta de una punta que recorre la superficie de la película, detectando así los cambios de altura.

En cuanto al análisis morfológico se utilizó un microscopio de fuerza atómica *AFM* (Atomic Force Microscopy, Autoprobe CP, Park Scientific), este análisis se llevó a cabo en dos modos distintos de trabajo: *tapping* o intermitente y análisis magnético. Los modos de trabajo del microscopio se explican en el Apéndice A. También se realizaron análisis con la técnica de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy *SEM*), con un equipo Philips XL-30. En este análisis se obtuvieron imágenes a escala micrométrica de la muestra analizada.

Finalmente se realizaron análisis de composición química con las técnicas de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, *XPS* (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) con un sistema Perkin-Elmer PHI 560/ ESCA-SAM, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso, con una presión base de 1.3×10^{-9} Torr. También se utilizó la técnica de espectroscopia de energía dispersada de rayos X, (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy *EDS*), para la cual se utilizó el mismo equipo que para *SEM*. Una breve descripción de las técnicas se encuentra en el Apéndice A.

2.2. Sistema experimental para el análisis de plasma

Dentro de la cámara de vacío se colocó el material a estudiar de la forma descrita en la sección 2.1. Posteriormente se colocó sobre la ventana superior de la misma un sistema de observación para detectar la emisión del material ablacionado. De esta forma se pudieron realizar análisis de espectroscopia óptica de emisión y de tiempo de vuelo. La primera nos permite determinar el tipo de especies presentes en la pluma. La segunda permite obtener la distribución temporal de una especie específica, lo que facilita el cálculo de sus velocidades.

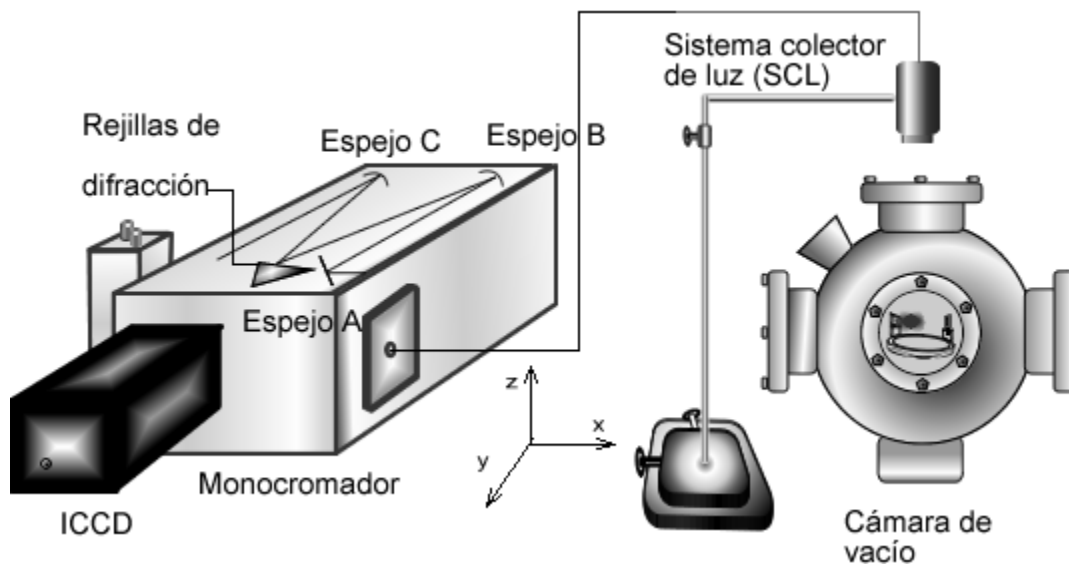


Figura 12. Montaje experimental para el análisis del plasma, la luz de la pluma producida por la ablación es observada por un SCL (sistema colector de luz), que a través de una fibra óptica se transporta a un monocromador. El monocromador consta de una serie de espejos y una rejilla de difracción que selecciona la región del espectro de nuestro interés para ser analizada por una ICCD o un fotomultiplicador.

Este sistema de observación (ver Figura 12) consta de un sistema colector de luz SCL que se encontraba montado sobre una mesa de desplazamiento con dos grados de libertad (x y y). Estos movimientos nos permiten estudiar la región de la pluma de nuestro interés. El sistema SCL también puede desplazarse en la dirección z subiendo o bajando la barra horizontal a la que se encuentra sujeto el SCL.

El SCL consta de un arreglo de dos lentes, la luz observada por el SCL es la que se encuentra en el foco del arreglo de lentes, por lo cual es necesario enfocar el mismo en la región de nuestro interés. La forma de enfocar se describe en el Apéndice A. Esta luz sale hacia una

fibra óptica, la cual la transporta posteriormente hacia la entrada de un espectrógrafo o monocromador (Acton Research 500i) de 0.5m.

El monocromador (ver Figura 12) es el encargado de abrir el espectro y seleccionar longitudes de onda que se requieran observar. La luz que entra al espectrógrafo es desviada por un espejo plano (A), éste la manda a un espejo circular (B), que regresa la luz hacia una rejilla de difracción. Este monocromador consta de tres rejillas (150, 1200 y 2400 líneas/mm), en nuestras mediciones utilizamos la rejilla de 2400 líneas/mm. La rejilla es la encargada de abrir el espectro y seleccionar la región del mismo que deseamos analizar, ésta envía la luz a otro espejo circular (C) que a su vez la manda a un detector para su análisis.

Con este espectrógrafo es posible realizar dos tipos de análisis, el primero de ellos, el cual llamaremos I), se realiza con una cámara ICCD conectada a una PC, con un software instalado para el manejo de la misma [48]. El segundo II) se realiza con un fotomultiplicador (R928 de Hamamatsu) y un osciloscopio (Tektronix Digital Phosphor Oscilloscope TDS5054B). Las longitudes de onda que se observan con el fotomultiplicador se seleccionan con ayuda de un programa de PC llamado Spectra Sense.

A continuación se muestran ambas configuraciones.

2.2.1. Configuración con cámara ICCD

Para esta configuración (ver Figura 13), el espejo (C) envía la luz directamente hacia la cámara. La luz recogida por la cámara se puede observar en la PC con ayuda del programa Winspec, este programa también es el encargado de controlar la cámara.

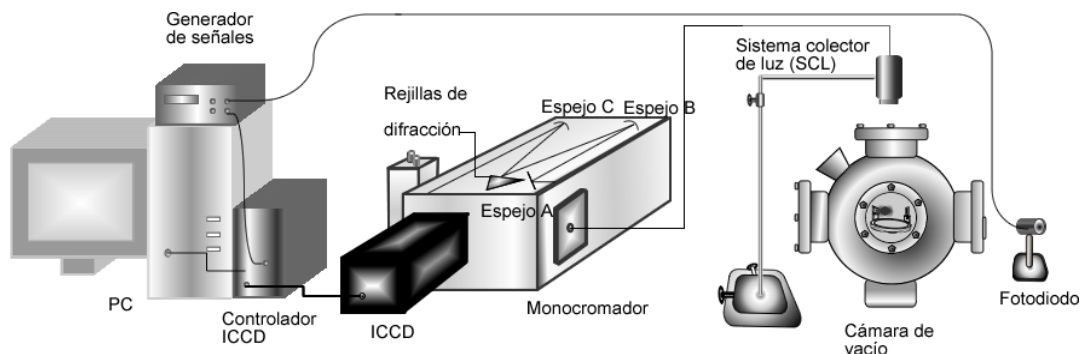


Figura 13. Análisis con ICCD (Configuración I), la luz incidente en el espejo C es enviada hacia la cámara ICCD que es controlada por el programa Winspec

Este tipo de análisis es muy útil cuando deseamos realizar estudios de intensidad contra longitud de onda, ya que permite observar la intensidad de la luz en la región del espectro de nuestro interés (ver de la Figura 35 a la Figura 39).

La *ICCD* utilizada fue una Princeton Instruments; PI-MAX:1024UV, esta cámara consta de un arreglo de 1024x1024 pixeles, con un tamaño de 13 μm por pixel. El funcionamiento de la *ICCD* se explica más detalladamente en el Apéndice A.

Dependiendo del análisis que se requiera, se puede dar a la cámara distintos tiempos de exposición, es decir tiempos en los que se colecta información de la pluma. También se puede controlar el inicio de la colección de información, es decir el momento en el que la cámara recibe la luz del monocromador. Debido a que nuestro láser es pulsado, el tiempo en el que tenemos la pluma es de algunos microsegundos. Es necesario que la cámara comience a adquirir datos justo en el momento de la llegada del pulso, o algunos nanosegundos después. Para esto se utilizó un generador de señales (Pulse Generator Stanford Research System Mod. DG535). Se colocó un fotodiodo en la entrada del láser a la cámara, con la finalidad de detectar el láser ingresando a la misma. Tomando en cuenta la señal obtenida del fotodiodo y el tiempo de respuesta de la cámara (~ 108 ns), se ajustó el sistema para que el generador de señales enviara la orden de apertura de la cámara. Es decir, se envió una señal para comenzar a adquirir datos, siendo el tiempo cero el momento en el que el láser incidió en el blanco.

Para la realización de nuestro experimento, se utilizó esta configuración con la finalidad de encontrar las líneas de emisión presentes en la pluma. Se buscaron en tablas (*NIST, National Institute of Standards and Technology*) las especies que esperábamos encontrar en nuestra pluma. A partir de las longitudes encontradas se observó con la *ICCD* para verificar que dichas líneas fueran lo suficientemente intensas y que no se pudieran confundir con algunas cercanas.

El sistema fue calibrado con longitudes de onda conocidas, para asegurarnos de observar la longitud correcta, esta calibración se encuentra en el manual de la misma [48].

Con esta configuración es posible observar la intensidad de las líneas contra la longitud de onda observada. También se pueden tomar varias adquisiciones con las cuales es posible observar la evolución temporal de las especies. El resultado de este análisis es una grafica de intensidad contra longitud de onda en distintos tiempos de observación (Figura 40).

2.2.2. Configuración con fotomultiplicador

La configuración con fotomultiplicador se muestra a continuación.

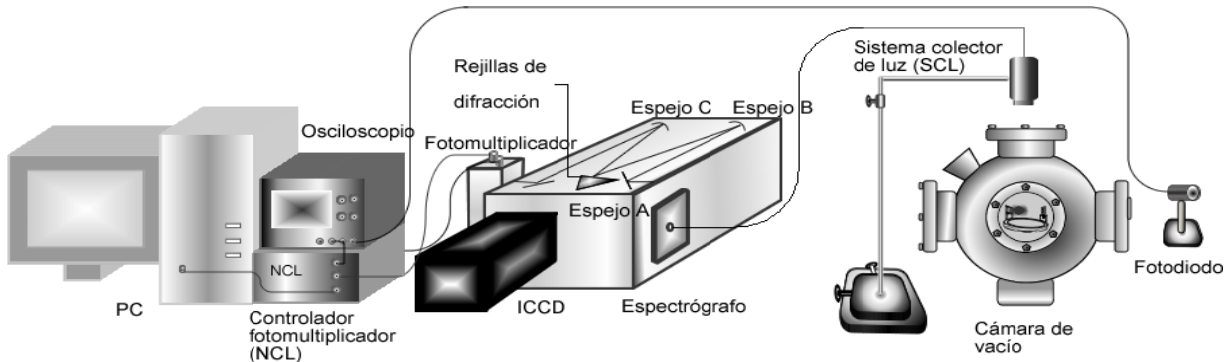


Figura 14. Configuración de sistema de análisis óptico con fotomultiplicador, la región del espectro seleccionada con el monocromador es enviada al fotomultiplicador para su análisis.

Para esta configuración es colocado, dentro del monocromador, un espejo a la altura del tubo fotomultiplicador, este espejo envía la luz proveniente del espejo C hacia el fotomultiplicador para su análisis. En esta configuración podemos ver los datos en la PC o en el osciloscopio.

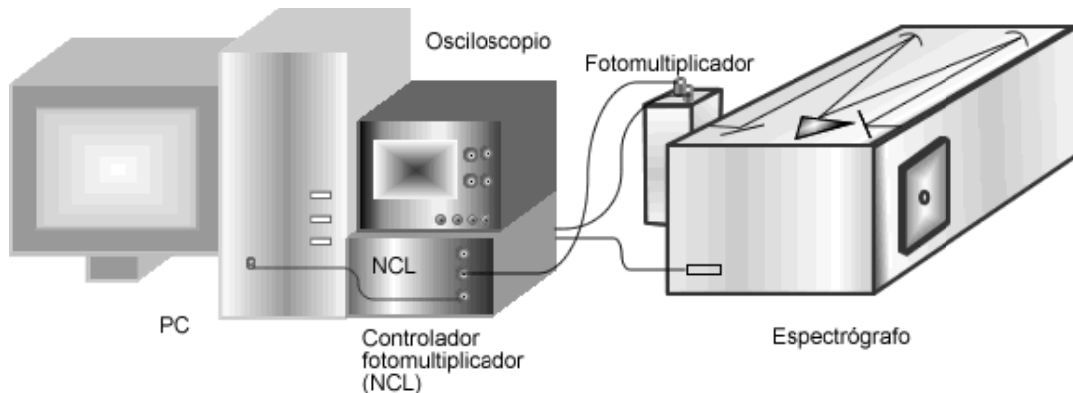


Figura 15. Configuración de sistema de análisis óptico con fotomultiplicador controlado por PC, la señal es amplificada por el fotomultiplicador y llevada al NCL. El software Spectra Sense controla el monocromador, proporciona el voltaje necesario para el funcionamiento del fotomultiplicador y transporta la señal hacia la PC.

La señal obtenida es amplificada por el fotomultiplicador y llevada al NCL (Acton Research Corporation NCL Electronics Interface) que es un módulo controlador. Este módulo, con ayuda del software Spectra Sense, controla el monocromador, proporciona el voltaje necesario para el funcionamiento del fotomultiplicador y transporta la señal hacia la PC.

Como en el caso anterior es necesario verificar la calibración del sistema, las instrucciones se encuentran en el manual (48). Después de la calibración se procedió a observar la señal en el osciloscopio, con el cual se puede analizar la intensidad de la luz emitida como función

del tiempo. En este también se observó la señal del fotodiodo, que se encontraba en la entrada del láser a la cámara. De esta forma se puede conocer el tiempo en el que el pulso incidía sobre el blanco (la señal del fotodiodo) y la intensidad de la luz emitida por el plasma para alguna longitud de onda determinada. Lo anterior se observa a lo largo de la duración de la pluma.

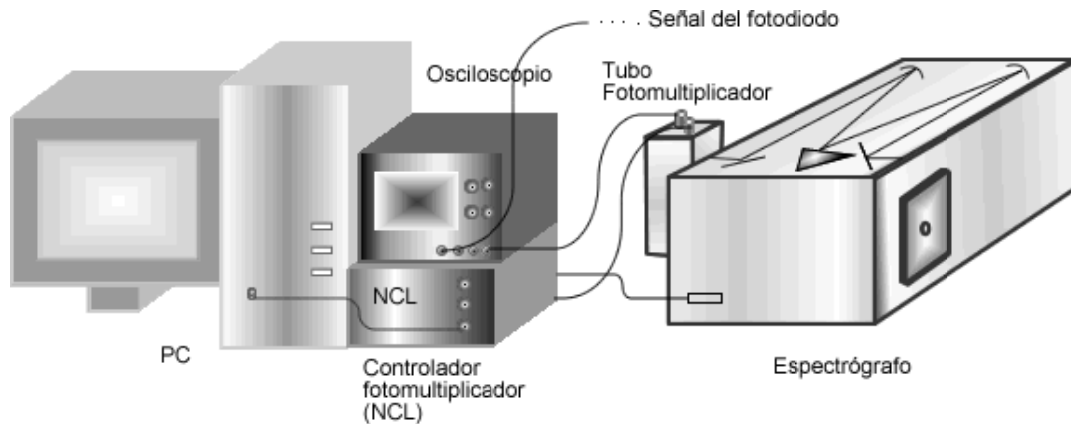


Figura 16. Configuración de sistema de análisis óptico con fotomultiplicador y osciloscopio. La señal amplificada por el fotomultiplicador es observada en el osciloscopio, junto con la señal del fotodiodo que marca el inicio de la ablación

Esta configuración es útil para analizar el tiempo de vuelo de las especies *TOF*, estudio que se realizó para distintos puntos del plano *xy* (ver Figura 17). Las distancias observadas fueron 0.5 cm, 1 cm, 2 cm, 4 cm. También se analizaron distintos ángulos respecto a la línea perpendicular al blanco, en un radio de 1cm de separación del blanco sobre el mismo plano. Los ángulos observados fueron 8°, 15°, 23°, 30°, 38° y 45°.

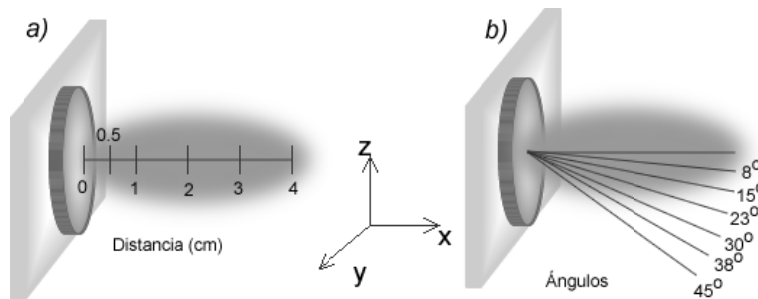


Figura 17. Análisis realizados a materiales, sobre el plano *xy* a 0.5, 1, 2 y 4 cm, y a una distancia de 1cm en distintos ángulos, 8°, 15°, 23°, 30°, 38° y 45°.

Como se mencionó anteriormente, se buscaron las líneas que no tuvieran cercanas que pudieran confundirse con las que se estudiaron. En esta configuración, también se observó una lámpara de HgAr para comprobar la calibración del sistema y para medir el ancho de las líneas.

A continuación se muestra una tabla con las líneas estudiadas de la lámpara de HgAr, que muestra la longitud de onda (λ) dada por los fabricantes de la lámpara, la longitud de onda observada, el error y el ancho del pico (a la altura media).

λ_{real} (nm)	$\lambda_{\text{observada}}$ (nm)	Error= $\lambda_{\text{observada}} - \lambda_{\text{real}}$	Ancho (nm)
253.65	263.675	0.025	0.1
404.66	404.695	0.035	0.095
579.07	579.08	0.01	0.08

Tabla 5. Longitudes de onda observadas y reales de la lámpara de HgAr utilizada para verificar la calibración del equipo y para ver la resolución del mismo.

Como se observa en la Tabla 5 el ancho de las líneas es de 0.1 nm, por lo cual cabe esperar que en líneas que no tengan vecinas a 0.1 nm de distancia, solo veremos dichas líneas.

El monocromador tenía unas rejillas de entrada y de salida de la luz, estas rejillas se encontraban abiertas a 250 μ m.

3. Análisis de películas y blancos

En la presente sección se presentan los análisis realizados a las películas y a los blancos, así como una breve discusión sobre los mismos.

3.1. Análisis morfológico y de espesor de las películas obtenidas

Para el análisis morfológico de las películas se utilizaron las técnicas de *AFM* y *SEM*. Para analizar el espesor de las mismas se utilizó la perfilometría.

En cuanto a los blancos solamente se realizaron análisis con la técnica de *SEM*.

3.1.1. SEM (Microscopía electrónica de barrido)

La superficie de los blancos (con y sin la acción del pulso láser), así como de las películas crecidas fueron analizadas por *SEM* (2.1, Apéndice A.).

La Figura 18 y Figura 19 muestran imágenes de *SEM* de la superficie, a) de una zona sin ablación y b) de otra con ablación de los blancos NiMnSn y NiMnIn. En las zonas sin ablación podemos ver una superficie suave con pequeñas irregularidades formadas durante la preparación y manejo del material.

Las imágenes de la zona que sufrió ablación muestran una transformación muy similar a la que se observa bajo la acción de procesos térmicos, lo que indica que el aporte térmico no es despreciable, e incluso pudiera ser predominante, en nuestros procesos de ablación.

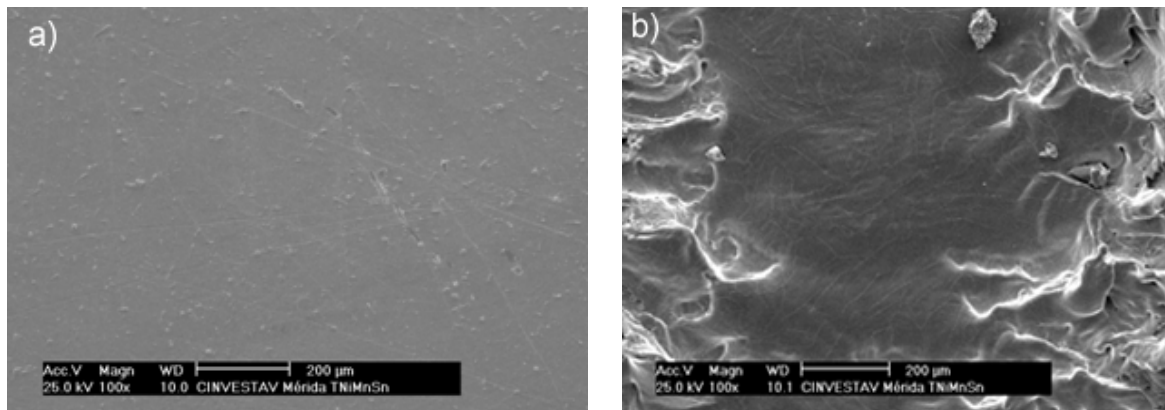


Figura 18. Imágenes de SEM del blanco de NiMnSn, a) de una zona que no sufrió ablación, b) de zona con ablación.

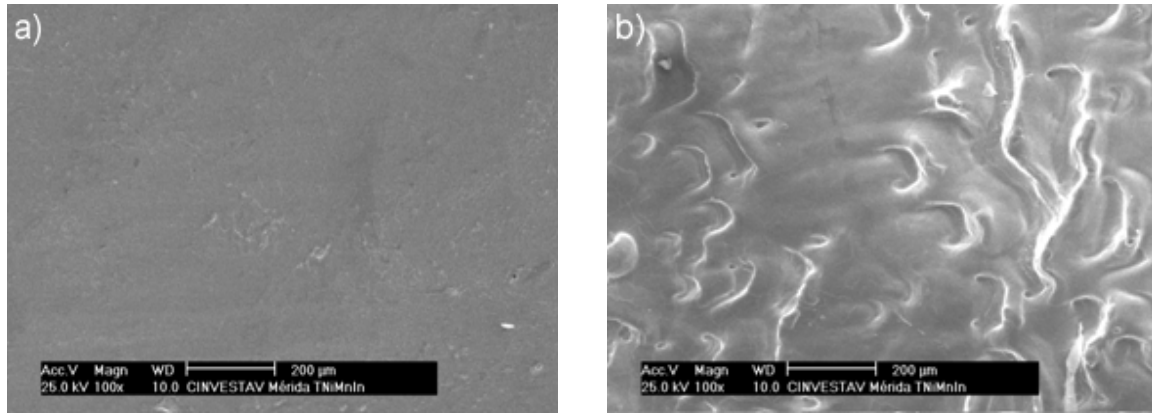


Figura 19. Imágenes de *SEM* del blanco de NiMnIn, a) de una zona que no sufrió ablación, b) de zona con ablación.

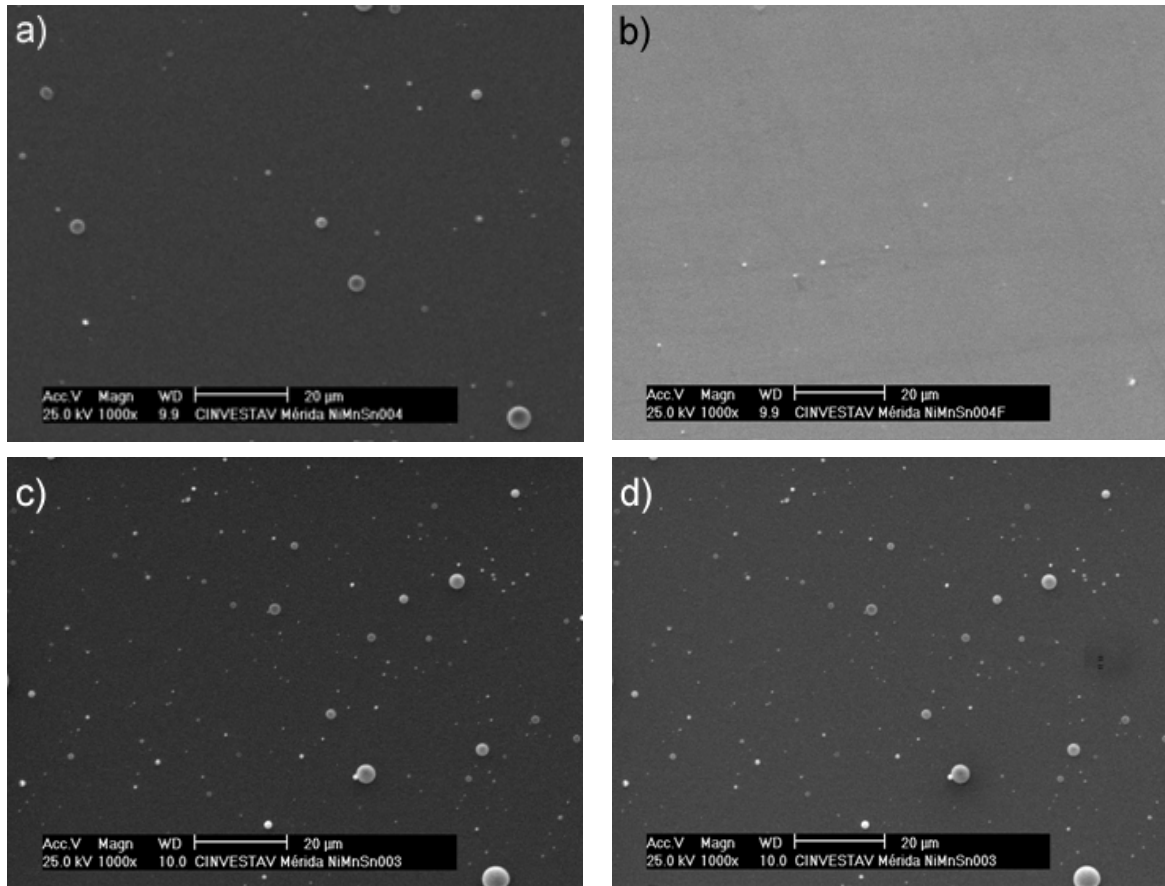


Figura 20 Imágenes de *SEM* de las películas de NiMnSn. Zonas analizadas con y sin salpicaduras, a), b) imágenes de la película NiMnSn004, c) y d) imágenes de la película NiMnSn003.

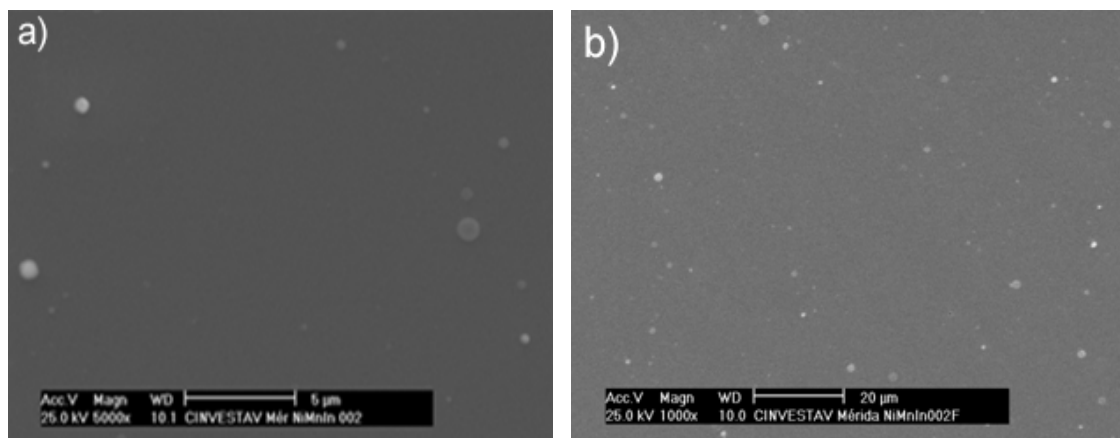


Figura 21 Imágenes de SEM de la película NiMnIn en distintas zonas y a distintos aumentos.

En las imágenes obtenidas por SEM (Figura 20 y Figura 21) de las películas, se observan pequeñas partículas de *splashing* o salpicaduras, que son glóbulos micrométricos y submicrométricos desprendidos del blanco ablacionado. Se observa que estas partículas tienen formas esféricas, lo que nos lleva a sugerir que durante el proceso de extracción sufrieron un proceso de fundición y que rápidamente se enfriaron pues a su llegada ya estaban solidificadas. Las salpicaduras se presentan comúnmente al obtener películas por PLD, como se menciona en la introducción. Sin embargo es posible evitarlas por medio de distintos métodos (Ver sección 1.2).

3.1.2. Perfilometría

Para conocer el espesor de nuestras películas, se hicieron análisis de Perfilometría con ayuda del escalón producido durante el depósito (ver sección 2.1.1).

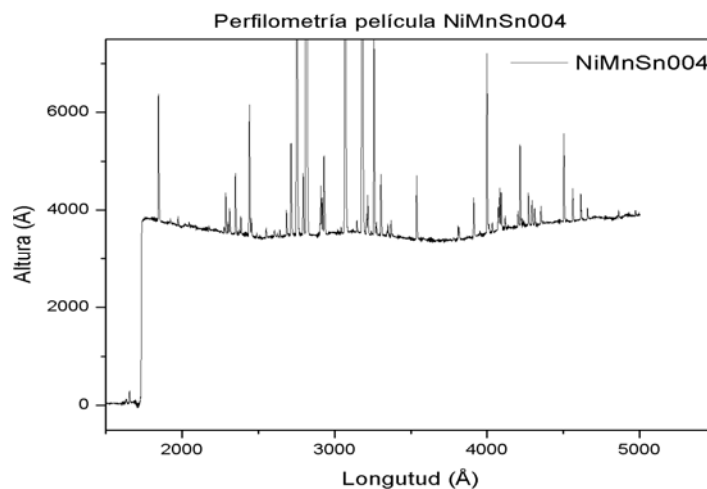


Figura 22. Análisis de perfilometría realizados a la película NiMnSn004. Con este análisis fue posible determinar el espesor de la película, en este caso fue de 362 ± 30 nm.

En la Figura 22 se puede observar una representación de las alturas medidas, se pueden observar picos muy pronunciados que son debidos a partículas de *splashing* o salpicaduras, en cuanto al resto de la película se observa una superficie muy regular, que se analizará con más detalle en la sección 3.1.3.

Para la muestra NiMnSn004 se obtuvo una altura de 362 ± 30 nm. Tomando en cuenta que esta película fue realizada con 18000 pulsos, podemos obtener una tasa de depósito de $r=0.20 \pm 0.02$ Å/pulso. Esto nos indica que cada pulso contribuía con 0.20 Å en la altura de la película. Tomando en cuenta que el láser tenía una frecuencia de 10 Hz, es decir 10 pulsos por segundo, la tasa del depósito fue de 2.0 ± 0.2 Å/seg.

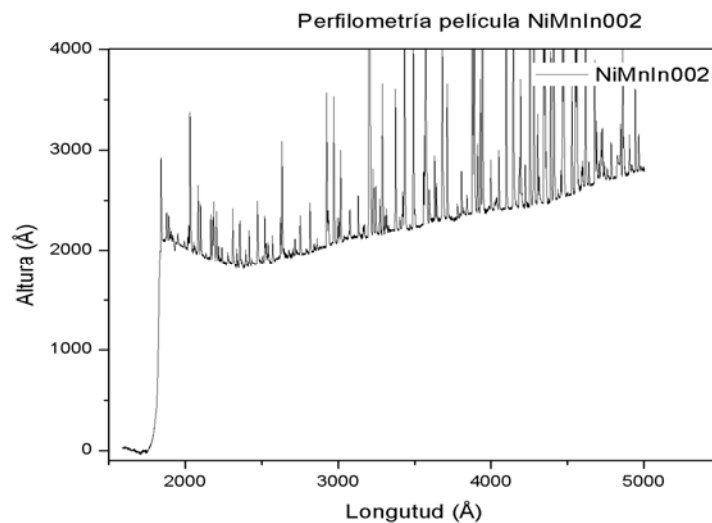


Figura 23. Análisis de perfilometría realizados a la película NiMnIn002, para esta muestra, el espesor obtenido fue de 233 ± 50 nm.

Para la muestra NiMnIn002 se obtuvo un espesor de 233 ± 50 nm, y una tasa de depósito de $r= 0.13 \pm 0.03$ Å/pulso. De lo anterior observamos que cada pulso contribuía con 0.13 Å en la película. Tomando en cuenta la frecuencia de 10 Hz, es decir 10 pulsos por segundo, la tasa del depósito fue de $v= 1.3 \pm 0.3$ Å/seg.

3.1.3. AFM (Microscopía de Fuerza Atómica)

Con el microscopio de fuerza atómica se realizaron una serie de análisis, utilizando los modos de imagen intermitente y fuerza magnética (sección 2.1.1, Apéndice A.).

Los análisis realizados con el microscopio de fuerza atómica fueron los siguientes.

- *Tapping* o intermitente

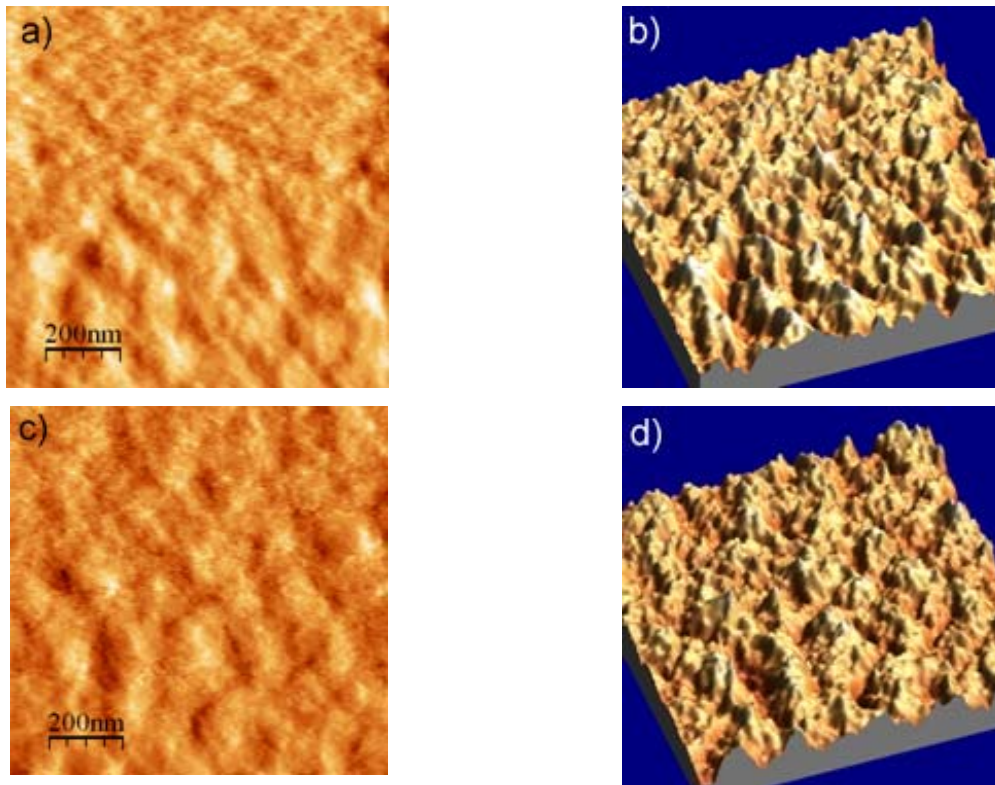


Figura 24. Análisis del *AFM* en modo intermitente de las películas. La longitud de las imágenes es de 1 μm a) Imagen de la película NiMnSn004 en 2D, b) Imagen de NiMnSn004 en 3D, c) Imagen de la película NiMnIn002 en 2D, d) Imagen de NiMnIn002 en 3D.

Las imágenes obtenidas con el microscopio de fuerza atómica se encuentran en la Figura 24. Con este análisis fue posible conocer la rugosidad de las películas obtenidas, los resultados se muestran en la Tabla 6.

Análisis	Película	Rugosidad rms nm	Altura media nm	Pico a pico Nm
Tapping	NiMnSn	0.21	0.83	1.72
	NiMnIn	0.26	0.79	1.86

Tabla 6. Rugosidad, altura media, y altura máxima de las películas encontradas con el microscopio de fuerza atómica en el modo intermitente.

Tomando en cuenta la altura de la película NiMnSn 362 ± 30 nm, se puede observar que esta película es muy poco rugosa al tener 0.21 nm de *rugosidad rms*, es decir que la superficie obtenida es muy regular. Para la película NiMnIn se obtuvo una altura de 233 ± 50 nm, y una *rugosidad rms* de 0.26 nm, por lo cual también es posible concluir que dicha superficie es muy regular.

Para determinar lo anterior, se utilizó el software (WSxM, 51) el cual nos ayuda a conocer la altura media y el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, llamada *rugosidad rms*, así como la altura pico a pico de puntos en la superficie de la película. Las imágenes obtenidas fueron de $1 \mu\text{m}$, estas se dividieron en intervalos de 10 nm, para los cuales se midió la altura y con estos datos se calculó la rugosidad.

- Magnético

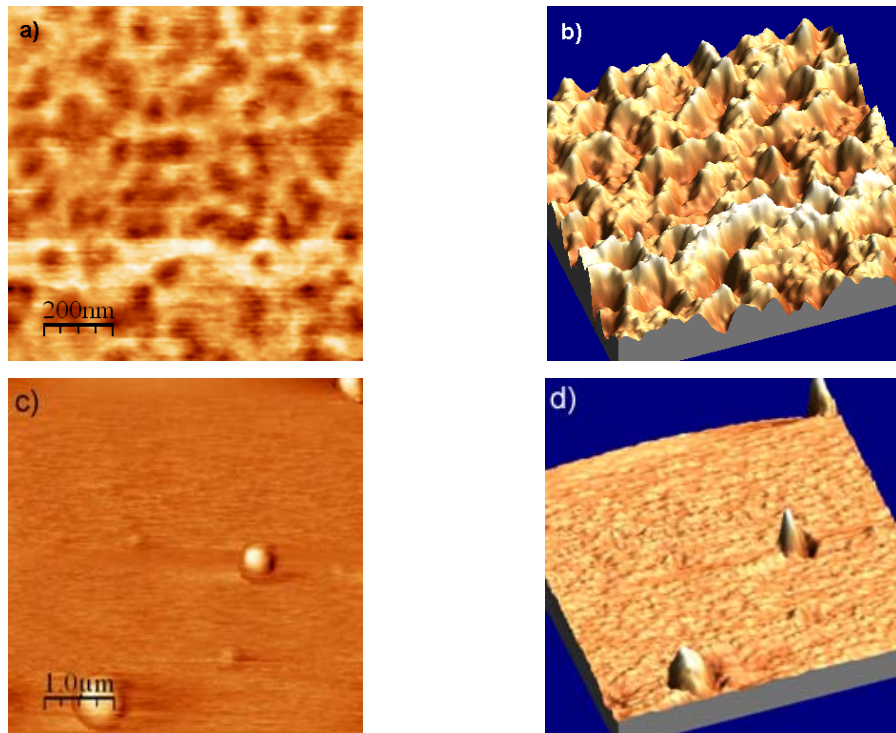


Figura 25. Análisis magnético del AFM para las películas. La longitud de las imágenes es de $5 \mu\text{m}$
a) Imagen de la película NiMnSn004 en 2D, b) Imagen de NiMnSn004 en 3D, c) Imagen de la película NiMnIn002 en 2D, d) Imagen de NiMnIn002 en 3D.

El análisis magnético (ver Figura 25) muestra la interacción magnética entre la superficie y la punta. En estas imágenes observamos dicha interacción en un espacio de $1 \times 1 \mu\text{m}$ de la película de NiMnSn y de $5 \times 5 \mu\text{m}$ de la de NiMnIn. Este tipo de imagen nos puede mostrar dominios magnéticos, es decir zonas en las que se tengan campos magnéticos diferentes.

Se analizó la imagen obtenida para la película de NiMnSn a) tomando un acercamiento de una zona de la misma, a continuación se muestran la zona elegida y la imagen aumentada.

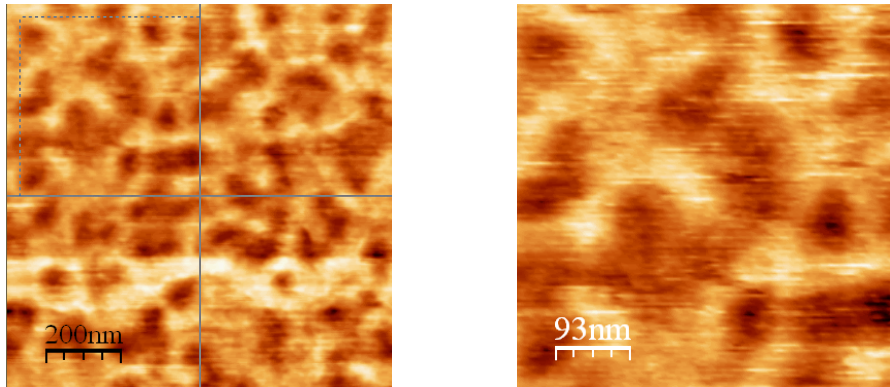


Figura 26. Análisis magnético de la película de NiMnSn con AFM. Derecha. Zona escogida para analizar. Izquierda. Acercamiento de la zona elegida.

Se tomaron las direcciones horizontal y vertical para medir los dominios magnéticos.

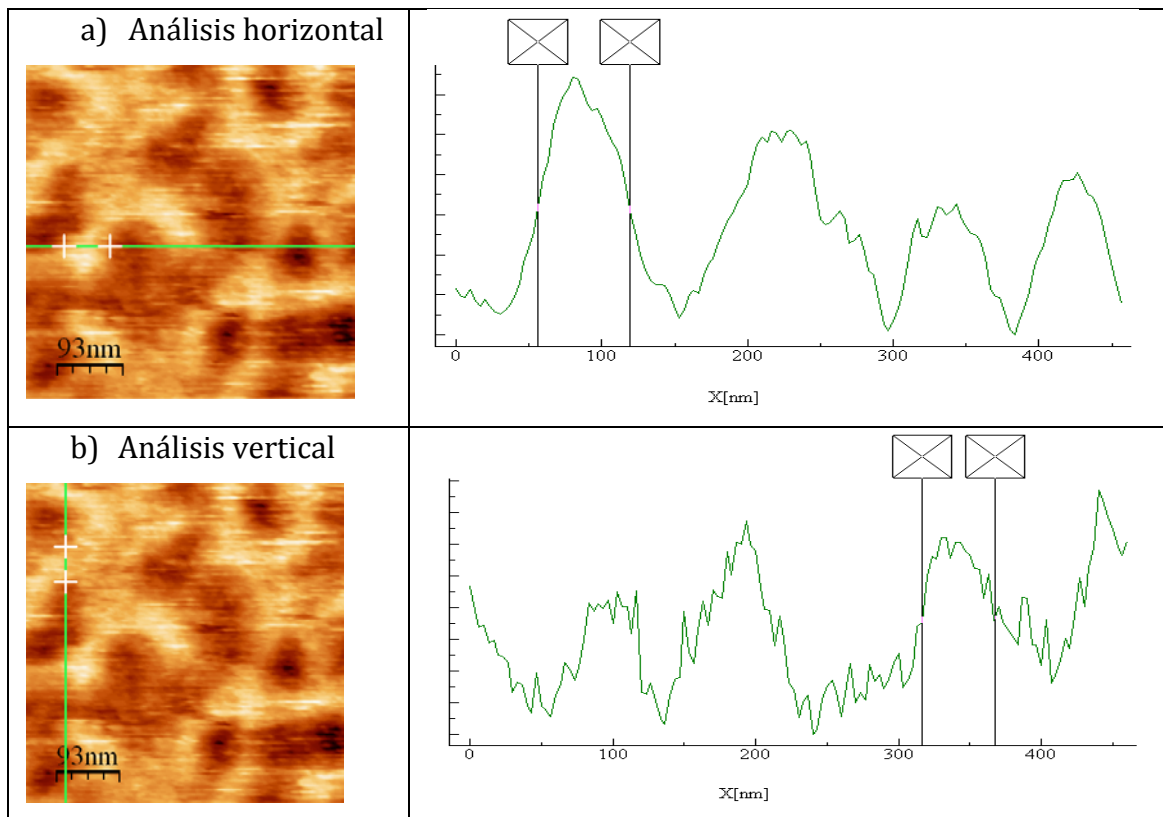


Figura 27. Análisis magnético con AFM de la película de NiMnSn a) horizontal b) vertical.

En la Figura 27 se pueden observar los dominios magnéticos encontrados en las películas. Con ayuda del programa WSxM, se pueden medir los mismos. Los picos más grandes parecen corresponder a los dominios magnéticos. También se pueden observar pequeños picos dentro de los mayores. En el caso del análisis vertical puede ser debido a algún ruido

del equipo. En el caso horizontal, pueden ser pequeños dominios, que por la resolución con la que se hicieron los análisis, no se pueden identificar.

En el caso de los dominios mayores, se midió el ancho de los mismos a la altura media (observar la Figura 27), dando en el caso horizontal 58 ± 10 nm y en el vertical 51 ± 6 nm.

3.2. Análisis de composición química.

Se realizaron análisis de composición química para los blancos y para las películas obtenidas. Para los blancos se analizó una zona que no sufrió ablación, para obtener la composición inicial. Posteriormente se analizó una zona que sufrió ablación para ver los cambios producidos por la misma. En cuanto a las películas, se analizaron diversas regiones de las mismas, de las cuales algunas contenían salpicaduras y otras no. Estos análisis se llevaron a cabo con la técnica de *EDS* (ver sección 2.1.1, Apéndice A.) y en el caso de la película NiMnSn, también se analizó con la técnica de *XPS* (ver sección 2.1.1, Apéndice A.). Con esta última técnica también se realizaron algunos análisis para estudiar el estado químico de los diferentes elementos (enlaces químicos).

De la Tabla 8 a la Tabla 12 se presentan las concentraciones atómicas de los elementos, obtenidas por *EDS* para las películas y los blancos. La fila superior de estas tablas describe las características de las zonas analizadas. Para facilitar la descripción de los diferentes análisis, se utilizó una numeración seriada en la tercera fila de estas tablas. Específicamente el número “1” corresponde a los valores utilizados para la preparación de los blancos.

La Tabla 7 presenta las masas y temperaturas de saturación a una presión de $\sim 10^{-5}$ Torr para los diferentes elementos, que nos servirá de apoyo más adelante. La temperatura de saturación, es la temperatura a una presión dada (en nuestro caso 10^{-5} Torr) a la que un material en su fase líquida pasa a fase gaseosa.

Elemento	Masa atómica	Temperatura de saturación A 10^{-5} Torr (°C)
Ni	58.70	1120
Mn	54.94	680
Sn	118.69	910
In	114.82	660

Tabla 7. Masas atómicas y temperatura de saturación de los materiales utilizados

3.2.1. EDS (Espectroscopia de energía dispersada de rayos X)

Para el blanco de NiMnSn se analizaron distintas zonas (ver Tabla 8), para conocer la concentración de los elementos presentes en ellas.

Datos	Región de estudio	Concentración antes de preparar del blanco	Blanco, zona sin ablación	Blanco, zona con ablación	Blanco, zona con ablación (acercamiento)	Promedio zonas con ablación
Numeración de la región		1	2	3	4	
Imágen			Figura 18a)	Figura 18b)	Figura 18c)	
Muestra			TNiMnSn	TNiMnSn	TNiMnSn	
Ni		50.0%	49.7%	52.2%	50.4%	51.30%
Mn		37.0%	38.3%	35.8%	37.6%	36.70%
Sn		13.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.00%

Tabla 8. Análisis de *EDS* para el blanco de NiMnSn. En la parte superior se describen las distintas regiones de estudio y se asigna un número a cada una de ellas para su mejor reconocimiento. También se indican las imágenes en las cuales se pueden observar dichas regiones.

El blanco de NiMnSn indicaba una composición de Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃, columna 1 de la Tabla 8. El análisis por *EDS* de una zona sin ablación muestra concentraciones bastante cercanas pero con cierto cambio, lo que pudiera estar asociado a la no total homogeneidad del material del blanco durante su preparación. Sin embargo, en el análisis 3, que muestra una zona con ablación, se puede observar un ligero aumento en la concentración de Ni con respecto a la zona sin ablación, y una ligera disminución en el Mn, en el Sn se observa cierta estabilidad. Tomando el promedio de las zonas que presentan ablación se obtuvo una concentración Ni_{51.3}Mn_{36.7}Sn₁₂. Con el promedio anterior, podemos observar que el Ni pasa de 49.7% a 51.3%, mientras que el Mn lo hace de 38.3% a 36.7%.

Tomando en cuenta que en el proceso de ablación se producen fenómenos térmicos como la evaporación, podemos estudiar estas pérdidas desde un enfoque térmico. Si observamos la Tabla 7, podemos notar que el material con mayor temperatura de saturación es el Ni. Esta puede ser una causa para que se incremente la concentración de Ni en el blanco. Por otra parte el Mn, que tiene la menor temperatura de saturación, se desprenderse con mayor probabilidad y su concentración final puede disminuir. Para las películas NiMnSn004 y NiMnSn003 también se realizaron análisis de *EDS* (ver sección 2.1.1). Adicionalmente, se muestra el resultado obtenido con la técnica de *XPS* para la película NiMnSn004. Los resultados de esta técnica se discute en la sección 3.2.2.

Región de estudio	Zona combinada con salpicaduras	Zona libre de salpicaduras	Zona combinada con salpicaduras	Zona libre de salpicaduras	Promedio de las películas de NiMnSn (EDS)	XPS
Datos						
Numeración de la región	5	6	7	8		9
Imágen Muestra	Figura 20a) NiMnSn004	Figura 20b) NiMnSn004	Figura 20c) NiMnSn003	Figura 20d) NiMnSn003		NiMnSn004
Ni	55.4%	56.1%	55.0%	53.4%	55%	57.0%
Mn	32.8%	32.3%	32.5%	33.6%	32.8%	32.8%
Sn	11.8%	11.6%	12.5%	13.0%	12.2%	10.2%

Tabla 9. Concentración atómica en diversas zonas del par de películas obtenidas, NiMnSn003 y NiMnSn004. En la parte superior se describen las distintas regiones de estudio y se asigna un número a cada una de ellas para su mejor reconocimiento. También se indican las imágenes en las cuales se pueden observar dichas regiones. La zona 9 es el análisis realizado con la técnica de XPS.

En las películas obtenidas podemos notar que hay un pequeño aumento en la concentración de Ni, ya que este pasa de un valor cercano al 49.7% (blanco) a un intervalo entre 53.4-56.1%. También podemos notar una disminución en la concentración de Mn, que al inicio se encontraba en 38.3% y terminó en un intervalo entre 32.3-32.8%. Para el Sn hay fluctuaciones tanto ascendentes como descendentes pero no son muy grandes, el original es 12% y en las películas oscila entre 11.6-13.0%.

Si ahora observamos el promedio de todas las películas observamos que éste es de 55% para el Ni, 32.8% para el Mn y 12.2% para el Sn.

Tomando como muestra la región 6, que era una región de la película NiMnSn004 que no contenía salpicaduras, comparamos los resultados de la misma con los obtenidos para el blanco en una zona sin ablación. Consideramos que esta zona representa mejor la composición de la película, ya que las partículas de salpicadura pueden tener distinta composición que las películas debido a las diferencias de los procesos involucrados en la producción de ambos.

En el blanco tenemos inicialmente $Ni_{51.3}Mn_{36.7}Sn_{12}$, mientras que en la película se obtuvo una concentración de $Ni_{56.1}Mn_{32.3}Sn_{11.6}$.

Al comparar estos porcentajes podemos notar que con respecto a la concentración inicial, el Ni aumento 6%, el Mn disminuyó 4.4% y el Sn disminuyó 0.4%. Estos resultados muestran una ganancia de Ni, pérdida de Mn y una cierta estabilidad en el Sn. Si ahora comparamos el Ni con respecto a las otras especies, observamos que originalmente existía una diferencia de 11.4% entre este y el Mn, mientras que la diferencia con el Sn era de 37.7%. En la

película obtuvimos una diferencia de 23.8% con respecto al Mn, lo que indica que esta diferencia aumento considerablemente. La diferencia entre el Ni y el Sn en la película fue de 44.5%, que también aumento, aunque en menor proporción. Finalmente la diferencia entre el Mn y el Sn disminuyó, al pasar de 26.3% en el blanco, a 20.7% en la película. A continuación se muestran en la Tabla 10 estos cambios.

	Ni		Mn		Sn
Ni	+6%				
Mn	11.4%	23.8%	-4.4%		
Sn	37.7%	44.5%	26.3%	20.7%	-0.4%

Tabla 10. Cambios en la concentración de los elementos presentes en las películas con respecto al blanco y con respecto a los otros elementos del NiMnSn. La combinación x-x representa un cambio del elemento x en la película con respecto a la concentración del mismo elemento x en el blanco. La combinación x-y representa un cambio del elemento x con respecto a la concentración de otro elemento y, la primer celda es en el blanco y la segunda en la película.

A continuación presentamos una hipótesis que puede explicar los cambios de estequiometría observados en las películas.

Observando la Tabla 7 podemos notar que el Ni es el elemento que tiene mayor temperatura de saturación (1120° C), el Mn es el de menor (680° C) y el Sn se encuentra en un punto intermedio (910° C).

A pesar de que el elemento que se desprendió en mayor cantidad del blanco fue el Mn, en la película no se observó un mayor depósito del mismo.

La energía térmica que las especies de la pluma alcanzan al llegar a la superficie del sustrato incrementa la movilidad superficial y provee energía para la nucleación y el crecimiento de la película.

A determinada temperatura, algunos de los constituyentes pueden no adherirse a la superficie del sustrato y algunos pueden reevaporarse después de la incorporación a la película [49]. Nuestros depósitos se realizaron a temperatura ambiente, sin embargo la energía cinética de las especies que se están depositando pueden favorecer un incremento de la temperatura superficial de la película que está creciendo. Ya que el elemento de menor temperatura de saturación es el Mn, esto nos hace pensar que dicho material se depositara en la película y posteriormente pudiera sufrir una reevaporación debido a la temperatura

superficial de la película y a la movilidad de las especies en la superficie. Esto causaría la disminución en la concentración de Mn en la película.

El Ni, teniendo la mayor temperatura de saturación, es el elemento que se reevaporaría con mas dificultad. A su vez, lo anterior provocaría un aumento en su concentración debido a la perdida de los otros elementos con menores temperaturas de saturación.

Como se mencionó en la sección 2.1.1, con la técnica de XPS también fue posible conocer las concentraciones de las películas para este material, el resultado obtenido fue $Ni_{57.0}Mn_{32.8}Sn_{10.2}$. Comparando este resultado con el de EDS de la película que tomamos como representativa $Ni_{56.1}Mn_{32.3}Sn_{11.6}$, podemos observar que ambos valores son muy parecidos, es decir que ambas técnicas nos llevan a resultados cercanos.

En la Figura 28 se grafican las concentraciones atómicas de los diferentes elementos para todos los análisis de este material.

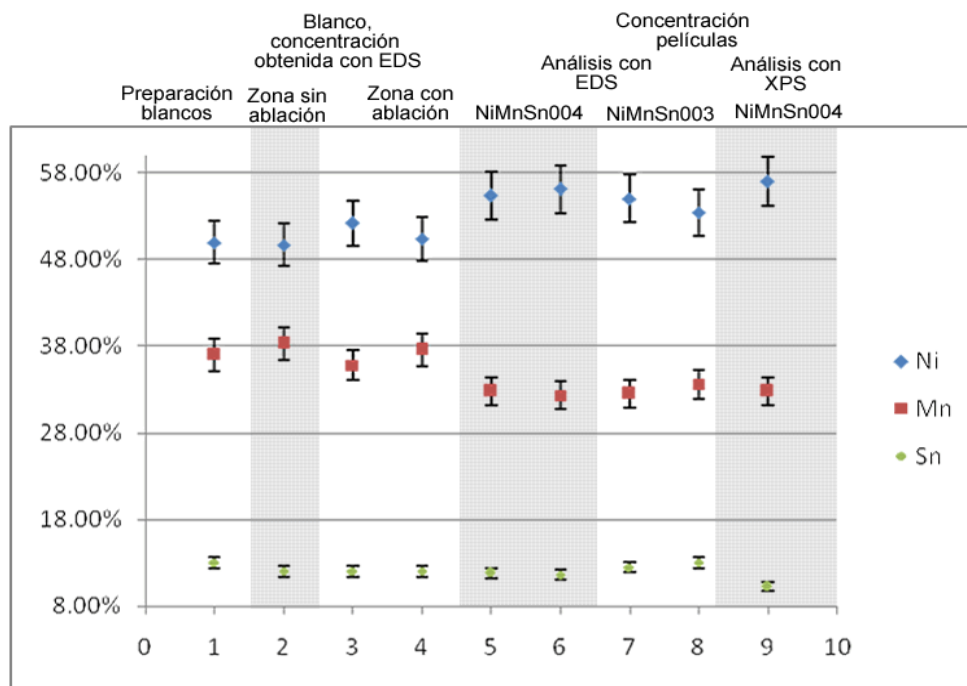


Figura 28. Distintas concentraciones de los elementos presentes en el blanco y las películas obtenidas. La región 1es la presentada por el fabricante del blanco, los siguientes son análisis hechos al blanco con la técnica *EDS*. Posteriormente encontramos los análisis de las películas NiMnSn004 y NiMnSn003 con la misma técnica. Finalmente se encuentran los resultados obtenidos mediante la técnica de *XPS* para la película NiMnSn004.

Los análisis realizados para el blanco de NiMnIn con la técnica de *EDS* se encuentran en la Tabla 11, las incertidumbres fueron tomadas como 5%, que es el error mencionado en 53 para esta técnica.

Descripción de la región de estudio	Concentración antes de preparación del blanco	Blanco, zona sin ablación	Blanco, zona con ablación
Numeración de concentración	1	2	3
Imágen		Figura 19 a)	Figura 19b)
Muestra		TNiMnIn	TNiMnIn
Ni	46.0%	47.3%	52.0%
Mn	42.0%	36.5%	34.7%
In	12.0%	16.2%	13.3%

Tabla 11. Análisis diversos para el blanco de NiMnIn

Según los fabricantes las muestras utilizadas (NiMnIn) tenían una composición original de $Ni_{46}Mn_{42}In_{12}$. Sin embargo, los resultados obtenidos del análisis en una zona del blanco sin ablación, con la técnica de *EDS* muestran una composición inicial de $Ni_{47.3}Mn_{36.5}In_{16.2}$. Este cambio puede ser consecuencia de la preparación de nuestros blancos. Estos últimos valores son los que utilizamos en la discusión del trabajo.

Se observaron diferencias en las concentraciones de los distintos elementos en la zona con ablación, respecto a la zona sin ablación. La zona sin ablación presenta una composición de $Ni_{47.3}Mn_{36.5}In_{16.2}$, mientras que en la zona con ablación se tiene composición de $Ni_{52}Mn_{34.7}In_{13.3}$. Esto nos muestra un aumento en la concentración de Ni en el blanco, la cual pasó de 47.3 a 52%. Para el Mn se detectó una disminución de 36.5 a 34.7%, y el In también sufrió una disminución al pasar de 16.2 a 13.3%.

Como en el caso del material anterior, este cambio puede ser debido a la forma en la que se desprenden los elementos presentes en el blanco. El desprendimiento puede ser mayor para el Mn y para el In ya que su temperatura de saturación es muy similar y menor que la del Ni (ver Tabla 7).

En cuanto a la película NiMnIn002, se analizaron diversas zonas con salpicadura y sin ella. En la Tabla 12 se observan los resultados obtenidos para las diversas zonas.

Descripción de la región de estudio (Películas)	Zona combinada con salpicaduras	Zona libre de salpicaduras	
Numeración de análisis	4	5	
Imágen	Figura 21a)	Figura 21b)	
Muestra	NiMnIn002	NiMnIn002	Promedio
Ni	56.1%	56.0%	56.1%
Mn	32.1%	31.9%	32.0%
In	11.8%	12.1%	12.0%

Tabla 12. Concentración atómica en diversas zonas del par de películas obtenidas, NiMnIn002. Cada zona representa una región diferente de cada película.

Se analizaron estas películas con respecto a la concentración del blanco en la zona sin ablación. En estas películas podemos ver un aumento en la concentración de Ni, que pasa de 47.3% a un intervalo entre 56.0 y 56.1%. También se observa disminución del Mn que va del 36.5% al intervalo 31.0 a 32.1%, y una disminución del In con concentración inicial de 16.2% a un valor comprendido entre 11.8 a 13.3%.

Tomando la Zona 6 como representativa (ver Tabla 12), que es una región de la película que no contiene salpicaduras, observamos el cambio en concentraciones con respecto a la zona del blanco que no fue ablacionada. El Ni sufrió un aumento de 8.7% con respecto a su concentración original, el Mn tuvo una disminución de 4.6% y el In disminuyó un 4.1%.

Comparando elementos, el Ni inicialmente tenía una diferencia con el Mn de 10.8% y con el In la diferencia era de 31.1%. Para la película la diferencia entre éste y el Mn es de 24.1% y con el In es de 43.9%. Lo cual muestra un aumento considerable en la diferencia de concentraciones entre el Ni y los otros dos elementos.

Comparando ahora el Mn con el In, observamos que inicialmente la diferencia entre estos era de 20.3%, en la película la diferencia es de 19.8%, lo que indica que esta diferencia no tuvo un cambio considerable. Estos cambios se observan en la Tabla 13.

	Ni		Mn		In
Ni	+8.7%				
Mn	10.8%	24.1%	-4.6%		
In	31.1%	43.9%	19.8%	20.7%	-4.1%

Tabla 13. Cambios en la concentración de los elementos presentes en las películas con respecto al blanco y con respecto a los otros elementos del NiMnIn. La combinación x-x representa un cambio del elemento x en la película con respecto a la concentración del mismo elemento x en el blanco. La combinación x-y representa un cambio del elemento x con respecto a la concentración de otro elemento y, la primer celda es en el blanco y la segunda en la película.

Regresando a la Tabla 7, podemos observar que el Ni el elemento que tiene la mayor temperatura de saturación (1120° C), el Mn (680° C) y el In (660° C) tienen temperaturas muy cercanas. Como en el caso del material anterior tomamos estos datos para compararlos con nuestros resultados.

Ya que el Ni tiene una temperatura de saturación mayor a los otros elementos, este aumenta su concentración en la película crecida. Este aumento puede ser debido a la pérdida de los otros elementos por reevaporación. Al calentarse el sustrato por la

transferencia de la energía cinética de las especies de la pluma en energía térmica, el Mn y el In pudieran reevaporarse con igual probabilidad, mientras que el Ni podría permanecer en la superficie depositada. Esto da lugar a un aumento en la concentración de Ni con respecto a la concentración original, y con respecto a los otros elementos.

Como la temperatura de saturación del Mn y el In son muy similares, la pérdida en la concentración de uno fue muy similar a la pérdida en la concentración del otro, y la diferencia de concentraciones entre estos se puede mantener constante.

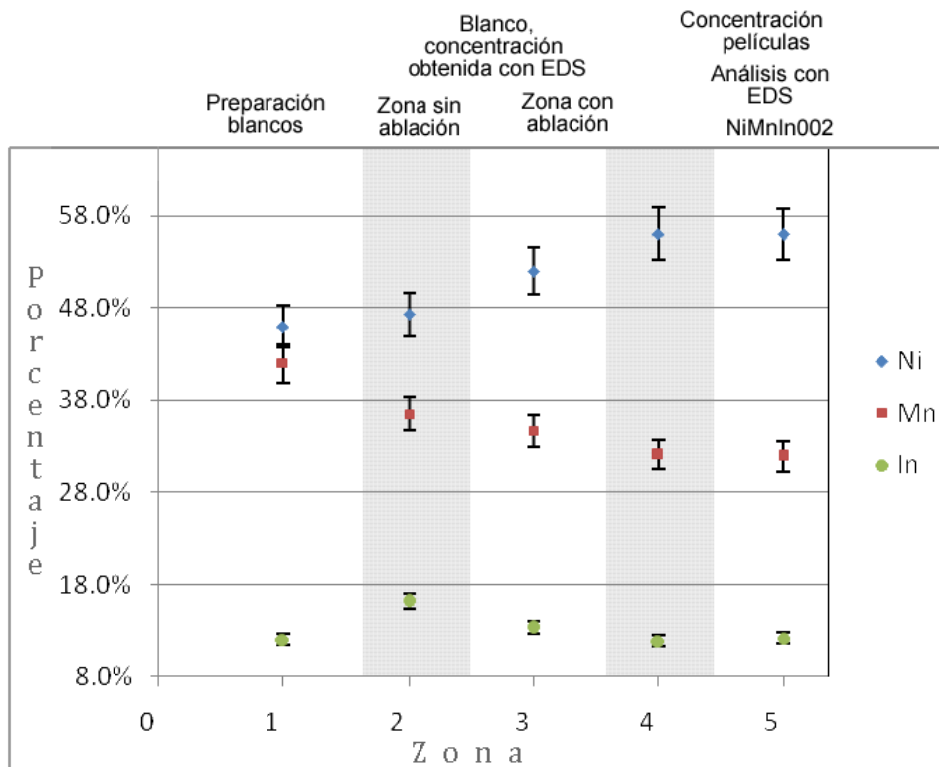


Figura 29. En esta gráfica podemos observar la concentración de los distintos elementos del material NiMnIn. La Zona 1 representa la concentración del blanco proporcionada por el fabricante. La Zona 2 representa la concentración del blanco obtenida mediante la técnica de EDS en una zona sin ablación. La Zona 3 es una zona del blanco que sufrió ablación y las últimas zonas son diversas regiones de la película NiMnIn002 obtenida.

En la Figura 29 podemos observar un aumento en la concentración del Ni y pérdidas de Mn e In, debidas a la baja temperatura de evaporación de los últimos 2 elementos.

3.2.2. XPS (Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X)

Como se menciona en el Apéndice A, la técnica de XPS nos permite conocer los elementos químicos presentes en las muestras. En las Figura 30 y Figura 31 se observa una gráfica de intensidad de fotoelectrones contra la energía de enlace de los mismos. Estos estudios fueron realizados para el blanco del material NiMnSn y para la película NiMnSn004. Los

elementos encontrados fueron localizados con la ayuda de tablas (52). Para esto es necesario en primer lugar localizar los picos en las gráficas. La línea del carbono es importante para saber que nuestras líneas son las correctas, ya que este elemento se encuentra generalmente presente en los distintos materiales, a partir de esta se encontraron el resto.

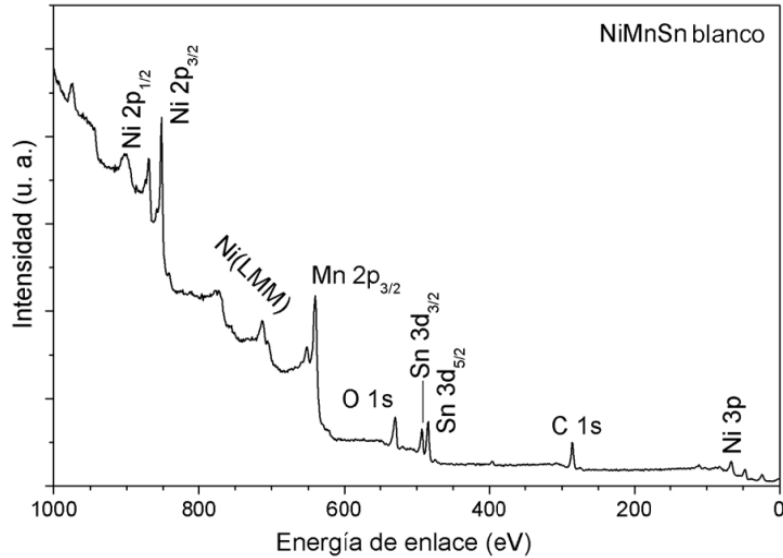


Figura 30. Análisis realizado con la técnica de XPS en el blanco de NiMnSn. Con este análisis podemos observar los picos correspondientes a los diversos elementos presentes en nuestro material, se observan líneas de Ni, Mn, Sn, O y C.

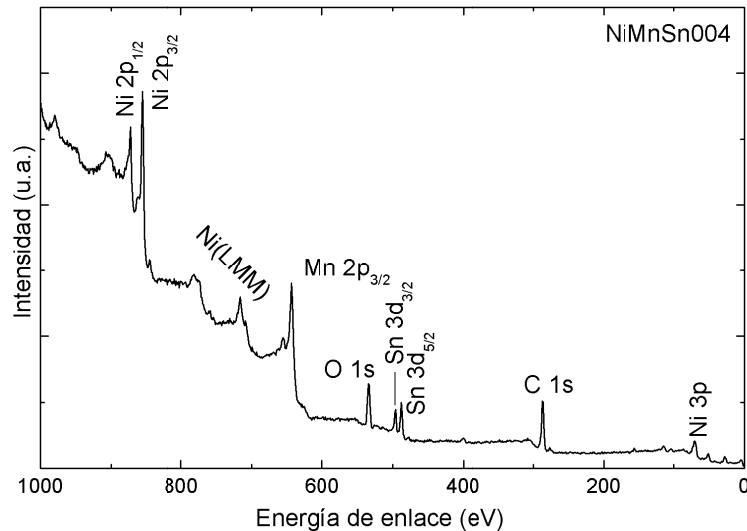


Figura 31. Análisis realizado con la técnica de XPS a la película NiMnSn004. Con este análisis podemos observar los picos correspondientes a los diversos elementos presentes en nuestro material, que fueron líneas de Ni, Mn, Sn, O y C.

También se analizaron ventanas individuales en las que se encontraban solamente un elemento a la vez, esto se hizo para el blanco y la película y se graficaron en una sola ventana para poder compararlas. Se tomó como referencia la línea de carbono 284.6 nm.

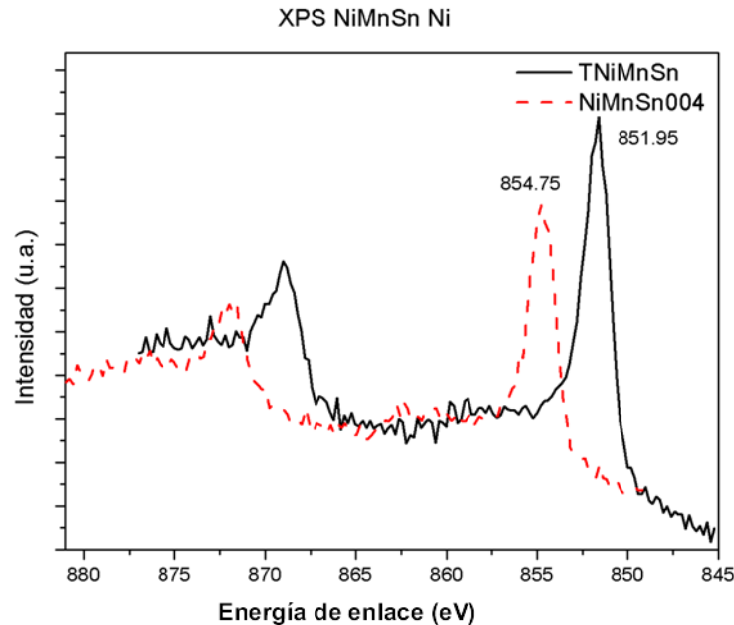


Figura 32. Análisis con XPS del blanco de NiMnSn (TNiMnSn) para el elemento Ni, ambos espectros tienen el carbono en el mismo punto, lo cual nos indica que hay un corrimiento en este elemento.

La Figura 32 nos muestra la ventana ampliada de XPS, del blanco y de la película de NiMnSn, correspondiente a los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del Ni. Se puede observar que el pico correspondiente al nivel $2p_{3/2}$ de la película sufrió un desplazamiento hacia mayores valores de energía de enlace (~ 854.8 eV) que en el manual de XPS corresponde a la región de los óxidos de Ni. De estos resultados se sugiere que el Ni en la película sufrió un proceso de oxidación con respecto al blanco.

En las referencias consultadas [52] se muestran las energías de enlace de los distintos elementos, así como de los óxidos de los mismos. Para el caso del Ni, se puede observar que el pico correspondiente al elemento solo se encuentra en 852.3 eV, mientras que para un óxido de este elemento (NiO) el pico se encuentra en 853.3 eV, por lo cual se puede notar que al oxidarse este pico se corre. En nuestras películas sucedió lo mismo, aunque no en la misma relación, por lo cual podemos creer que nuestras películas se oxidaron. Esta oxidación no pudo suceder mientras se depositaba la película, ya que el depósito se

realizó a una presión de 10^{-5} mT. Sin embargo al sacar la película y al entrar esta en contacto con el ambiente, fue cuando pudo oxidarse, debido al oxígeno presente en el ambiente.

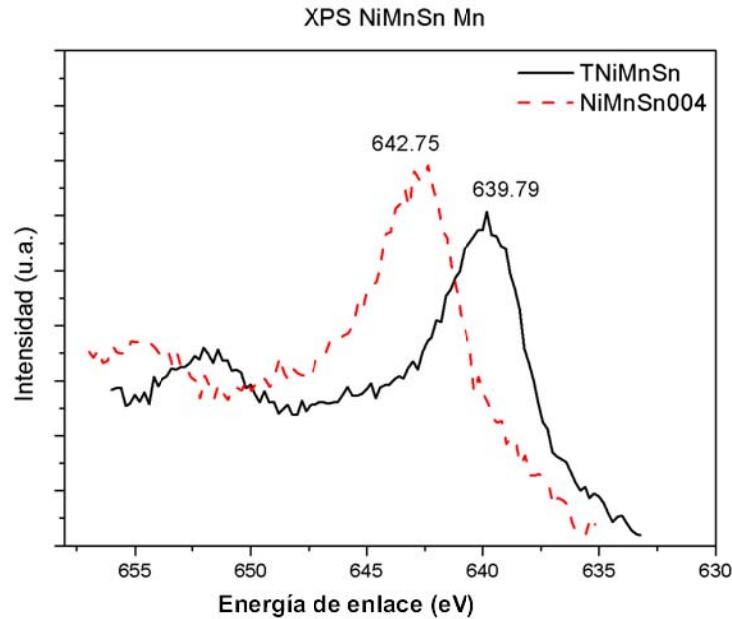


Figura 33. Análisis con la técnica de XPS del blanco de NiMnSn (TNiMnSn) y la película NiMnSn004 para el elemento Mn. Ambos espectros tienen el carbono en el mismo punto, al igual que en el caso del Ni existe un corrimiento en el elemento.

La Figura 33 nos muestra la ventana ampliada de XPS, del blanco y de la película de NiMnSn, correspondiente a los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del Mn. En este caso también se observa un corrimiento de la línea de Mn $2p_{3/2}$ de la película (642.75 eV) con respecto al blanco (639.79 eV). Estos valores nos indican que la película posiblemente sufrió oxidación con respecto al blanco al igual que en el caso del Ni.

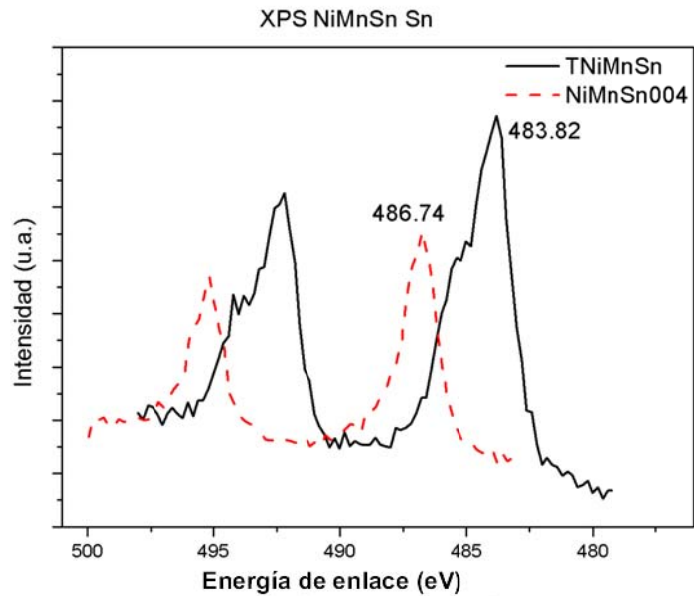


Figura 34. Análisis con XPS del blanco de NiMnSn (TNiMnSn) y la película NiMnSn004 para el elemento Sn. Ambos espectros tienen el carbono en el mismo punto, al igual que en el caso del Ni y Mn existe un corrimiento en el máximo del elemento.

La Figura 34 nos muestra la ventana ampliada de XPS, del blanco y de la película de NiMnSn, correspondiente a los niveles $2d_{5/2}$ y $2d_{3/2}$ del Sn. Nuevamente se observa un corrimiento, en este caso de la línea de $2d_{5/2}$ de la película (486.7eV) con respecto al blanco (483.82 eV), indicando una posible oxidación de la película.

4. Análisis de plasma

El plasma generado por medio de la ablación láser de nuestros blancos fue estudiado con el método de espectroscopia óptica de emisión que se describe en la sección 2.2. Este estudio se dividió en análisis de intensidad de emisión contra longitud de onda, análisis de tiempo de vuelo (Intensidad contra tiempo) y análisis de distribución angular.

En este trabajo a las especies atómicas neutrales se le identifican con "I" y a las especies atómicas una vez ionizadas se les describe con "II".

4.1. Intensidad vs longitud de onda

En esta sección se presentan los resultados del análisis de intensidad de emisión óptica contra longitud de onda. Con estos análisis fue posible localizar las líneas de emisión presentes en nuestra pluma. Con lo anterior se pudieron seleccionar las líneas que presentaran las características más favorables a nuestros fines, que fueron una intensidad considerable y que no se superpusieran con otras líneas.

Para este estudio se utilizó el esquema experimental descrito en la sección 2.2.1, cuya representación se observa en la Figura 13. Estos análisis se realizaron utilizando una cámara ICCD (véase 2.2 y Apéndice A.), que era controlada con el programa WinSpect32, el mismo que graficó los espectros obtenidos.

Durante la obtención de los espectros fue necesario variar ciertos parámetros de este dispositivo, para optimizar el análisis. Los parámetros utilizados fueron:

- a) Ganancia: muestra la intensificación utilizada (Apéndice A.).
- b) Adquisiciones: número de espectros que fueron promediados para obtener el espectro final.
- c) Tiempo de integración: tiempo durante el cual se detecta la señal.
- d) Tiempo de espera: tiempo que demora la cámara de ICCD (después de la llegada del pulso láser al blanco) para comenzar la detección.

Este estudio permitió seleccionar las líneas de emisión ópticas de interés para el trabajo. Para la selección de estas líneas se buscó que las mismas estuvieran aisladas (no tuviera superposición con otras líneas) y que sus intensidades fueran suficientes para realizar el análisis.

4.1.1. NiMnSn

En la Tabla 14 se presentan los parámetros de la ICCD utilizados en la obtención de los espectros de Intensidad vs longitud de onda para el NiMnSn.

Especie	Ganancia (u.a.)	Adquisiciones	Tiempo de integración (ns)	Tiempo de espera (ns)	Imagen
NiI	250	30	400	400	Figura 35
NiII	250	30	400	400	Figura 35
MnI	200	30	400	700	Figura 36
MnII	250	30	400	100	Figura 37
SnI	200	20	400	400	Figura 38
SnII	250	30	400	100	Figura 39

Tabla 14. Parámetros utilizados para la obtención de imágenes de la ICCD de las especies presentes en el blanco de NiMnSn.

De la Figura 35 a la Figura 39 se presentan los espectros de intensidad de emisión óptica contra longitud de onda de las regiones que comprenden las líneas de interés: Ni I (503.54 nm), Ni II (499.2 nm), Mn I (482.35 nm), Mn II (344.19 nm), Sn I (452.47 nm) y Sn II (556.195 nm).

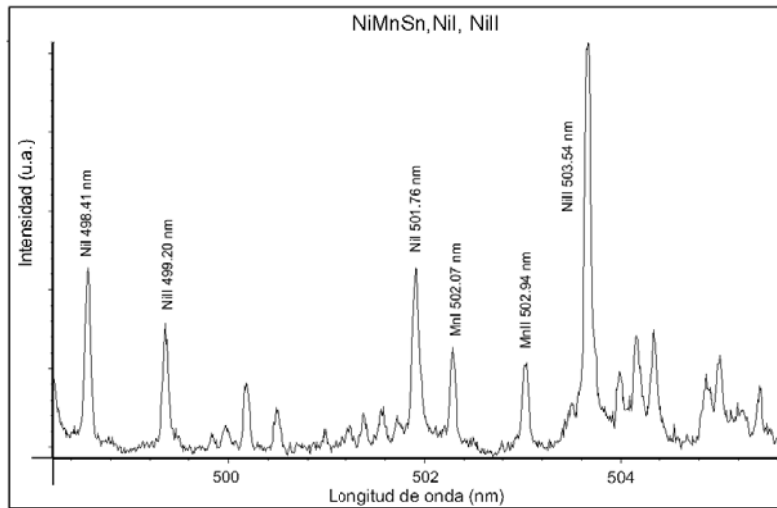


Figura 35. Región de análisis de las líneas NiI (503.54 nm) y NiII (499.2 nm), para el blanco NiMnSn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 400 ns, 400 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 30 acumulaciones.

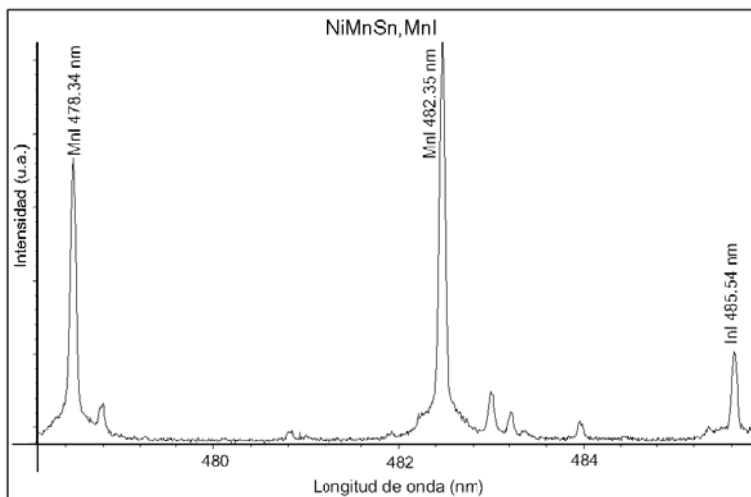


Figura 36. Región de análisis de la línea MnI (482.35 nm), para el blanco NiMnSn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 200, durante un tiempo de integración de 400 ns, 700 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 30 acumulaciones.

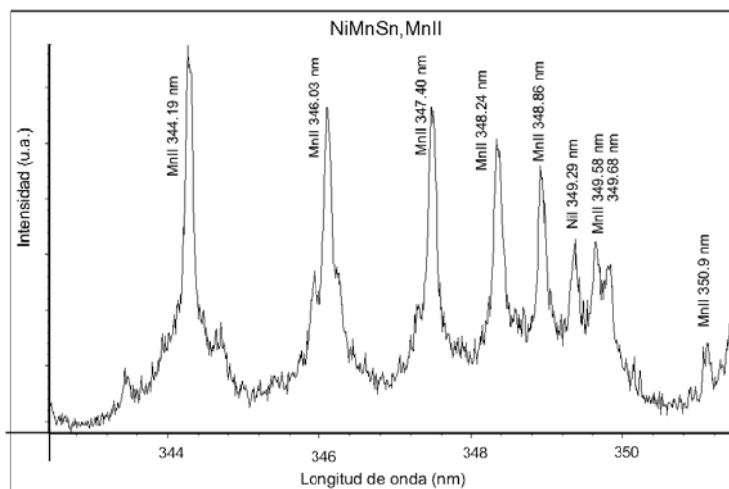


Figura 37. Región de análisis de la línea MnII (344.19 nm), para el blanco NiMnSn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 400 ns, 100 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 30 acumulaciones.

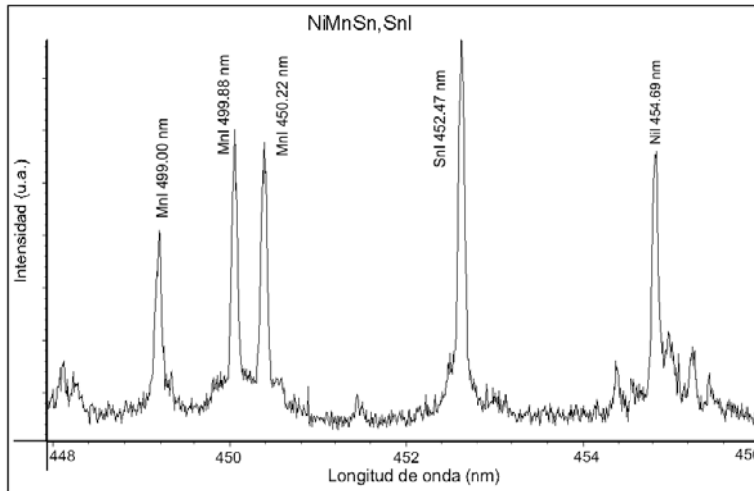


Figura 38. Región de análisis de la línea SnI (452.47 nm), para el blanco NiMnSn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 400 ns, 400 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 20 acumulaciones.

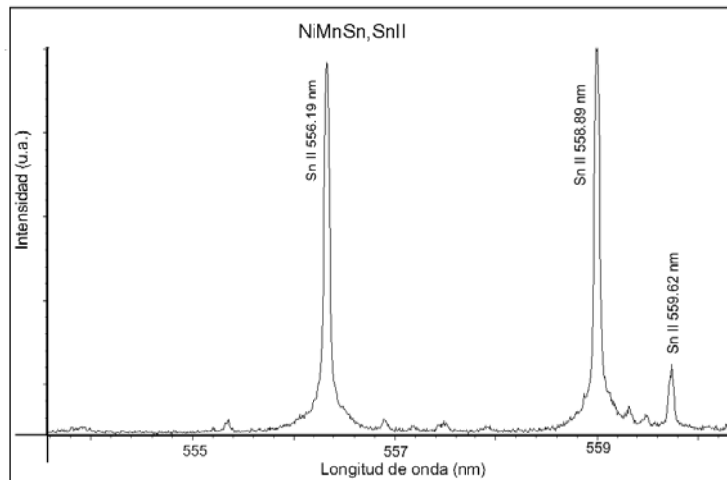


Figura 39. Región de análisis de la línea SnII (556.19 nm), para el blanco NiMnSn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 400 ns, 100 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 30 acumulaciones.

También se realizaron análisis secuenciales de los espectros de emisión. Aquí se obtuvieron espectros del plasma en distintos tiempos y en la misma región de longitudes de onda. Este tipo de análisis permite observar la evolución temporal de varias especies a la vez. Un ejemplo de estos análisis, correspondiente a las líneas NiII (499.2 nm) y NiI (503.54 nm), se muestra en la Figura 40.

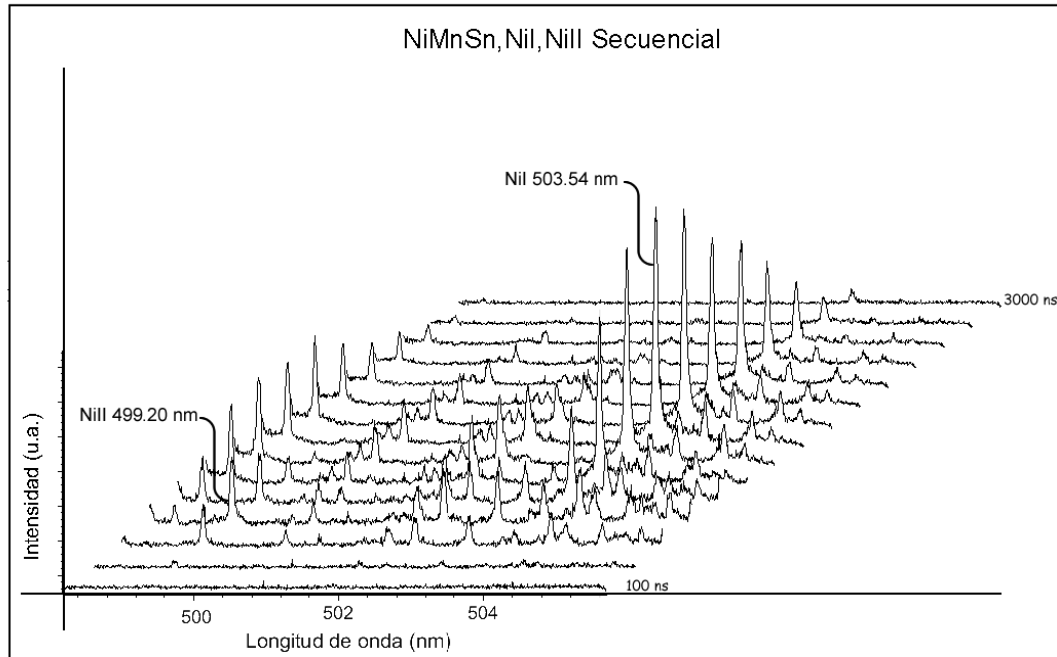


Figura 40. Serie de espectros de emisión óptica obtenidos a distintos tiempos de 100 a 3000 ns, en la región de las líneas NiII (499.2 nm) y NiI (503.54 nm) del blanco NiMnSn. Se puede observar la evolución temporal de las especies, notando que las neutras desaparecen más lentamente que las iónicas.

En la misma, se puede observar que la especie iónica Ni II decae más rápidamente que la especie neutral Ni I. En este análisis no tenemos el número suficiente de espectros que permiten describir con exactitud la evolución temporal de cada especie, pero se puede observar el comportamiento de varias especies al mismo tiempo. Para poder observar con más exactitud la evolución temporal de las especie utilizamos un tubo fotomultiplicador, un monocromador y un osciloscopio (véase sección 2.2).

4.1.2. NiMnIn

En la Tabla 15 se presentan los parámetros de la *ICCD* utilizados en la obtención de los espectros de Intensidad vs longitud de onda para el NiMnIn.

Especie	Ganancia (u.a.)	Adquisiciones	Tiempo de integración (ns)	Tiempo de espera (ns)	Imagen
NiI	250	20	500	700	Figura 41
NiII	250	30	500	150	Figura 42
MnI	200	20	500	700	Figura 43
MnII	250	30	500	100	Figura 44
InI	200	20	500	700	Figura 45
InII	250	30	500	100	Figura 46

Tabla 15. Parámetros utilizados para la obtención de imágenes de la *ICCD* de las especies presentes en el blanco de NiMnIn: Ni I (503.54 nm), Ni II (499.2 nm), Mn I (482.35 nm), Mn II (344.19 nm), In I (410.176 nm) e In II (463.81 nm).

De la Figura 41 a la Figura 46 se presentan los espectros de intensidad de emisión óptica contra longitud de onda de las regiones que comprenden las líneas de interés: Ni I (503.54 nm), Ni II (499.2 nm), Mn I (482.35 nm), Mn II (344.19 nm), In I (410.176 nm) e In II (463.81 nm).

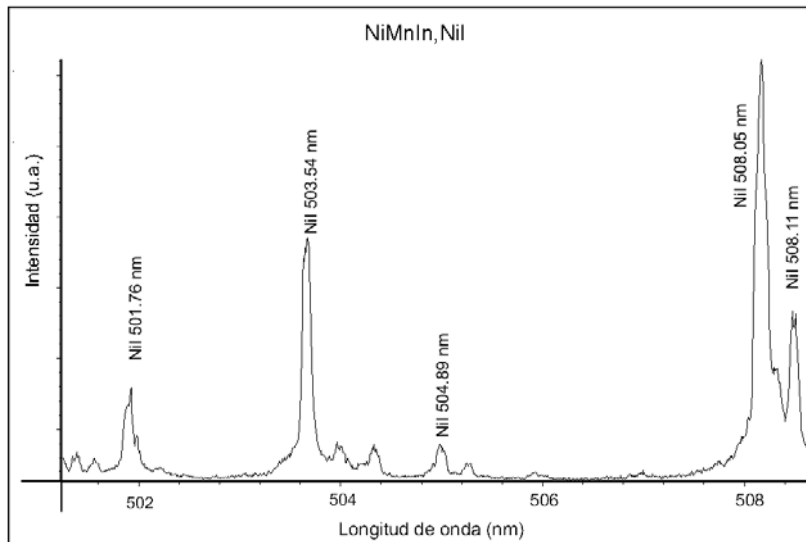


Figura 41. Región de análisis de la línea NiI (503.54 nm), para el blanco NiMnIn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 500 ns, 700 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 20 acumulaciones.

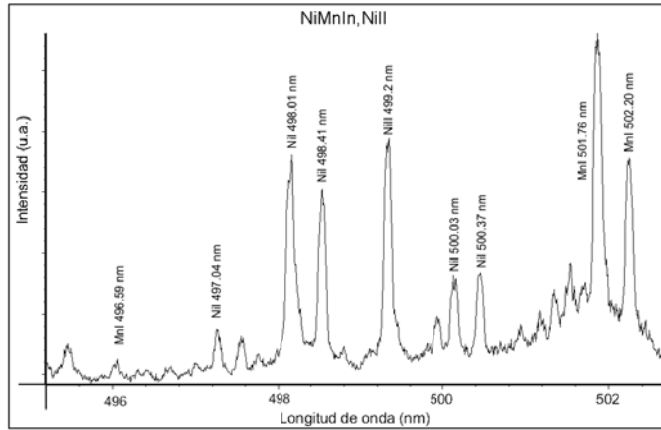


Figura 42. Región de análisis de la línea NiII (499.2nm), para el blanco NiMnIn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 500 ns, 150 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 30 acumulaciones.

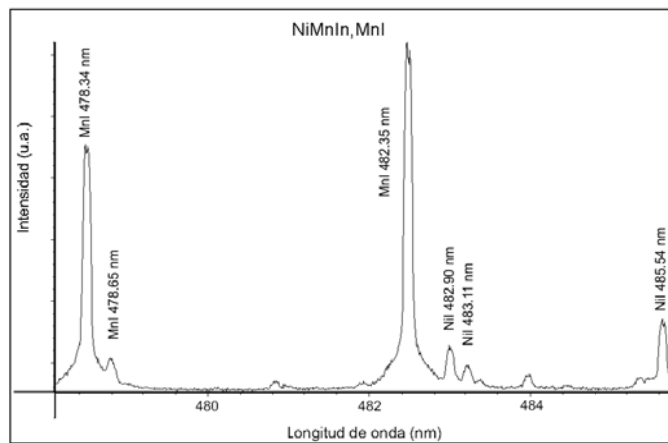


Figura 43. Región de análisis de la línea MnI (482.35 nm), para el blanco NiMnIn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 200, durante un tiempo de integración de 500 ns, 700 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 20 acumulaciones.

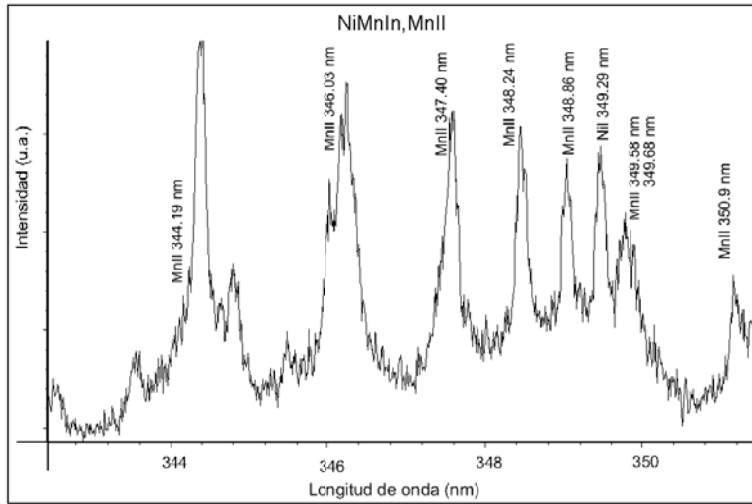


Figura 44. Región de análisis de la línea MnII (344.19 nm), para el blanco NiMnIn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 500 ns, 100 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 30 acumulaciones.

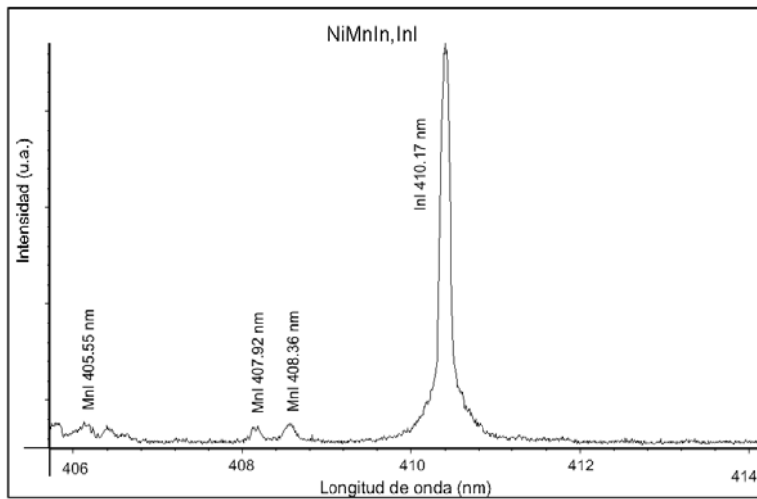


Figura 45. Región de análisis de la línea InI (410.17 nm), para el blanco NiMnIn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 200, durante un tiempo de integración de 500 ns, 700 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 20 acumulaciones.

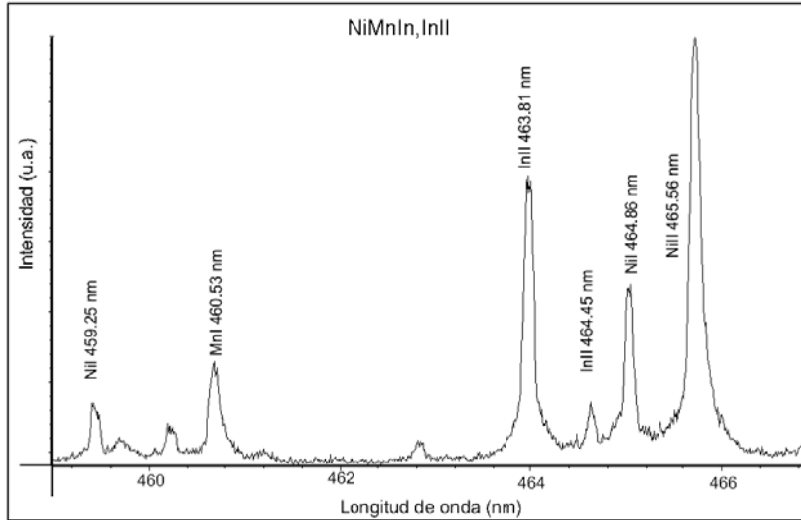


Figura 46. Región de análisis de la línea InII (463.81 nm), para el blanco NiMnIn. Este espectro se obtuvo con una ganancia de 250, durante un tiempo de integración de 500 ns, 100 ns después de la llegada del pulso láser al blanco. El espectro fue obtenido de un promedio de 30 acumulaciones.

4.2. Intensidad vs tiempo

En esta sección se presentan los resultados del análisis de intensidad de emisión óptica contra tiempo para una longitud de onda específica. En este estudio se utilizó el esquema experimental descrito en la sección 2.2.2, cuya representación se observa en la Figura 16 . Estos análisis se realizaron utilizando un tubo fotomultiplicador (véase 2.2 y ApéndiceA.), controlado con el programa SpectraSense. Los resultados obtenidos se observaron en un osciloscopio.

Con el tubo fotomultiplicador es posible observar la evolución temporal de la emisión de las especies al pasar por el punto de observación. Como parámetro característico de este trabajo se determinó la velocidad correspondiente al máximo de esta distribución temporal. Para calcular esta velocidad se tomó la distancia del punto de incidencia del láser en el blanco al punto de análisis y se dividió por el tiempo correspondiente al máximo de la distribución temporal (considerando como tiempo “0” el de incidencia del láser).

Como se indicó en la sección 2.2 se hicieron observaciones de las especies a diversas distancias perpendiculares al blanco, a 0.5, 1,2 y 4 cm, sin embargo a distancias de 2 y 4 cm la intensidad de la señal detectada era muy pequeña y no era posible obtener resultados a partir de estas, por lo cual se realizaron cálculos para las distancias de 0.5 y 1 cm. A 0.5 cm se determinaron las velocidades de las distintas especies, y a 1 cm se observó la distribución angular de las mismas.

4.2.1. NiMnSn

Para el blanco de NiMnSn, a una distancia de análisis de 0.5 cm, se obtuvieron las curvas de Intensidad contra tiempo de las diferentes especies. Posteriormente se normalizaron estas curvas de forma que el máximo de las intensidades fuera similar. Esto permite hacer una comparación de los tiempos de vuelo, sin tomar en cuenta la intensidad de las mismas. Estas operaciones se realizaron utilizando el programa Origin. Las gráficas de tiempo de vuelo observadas se encuentran graficadas en la Figura 47.

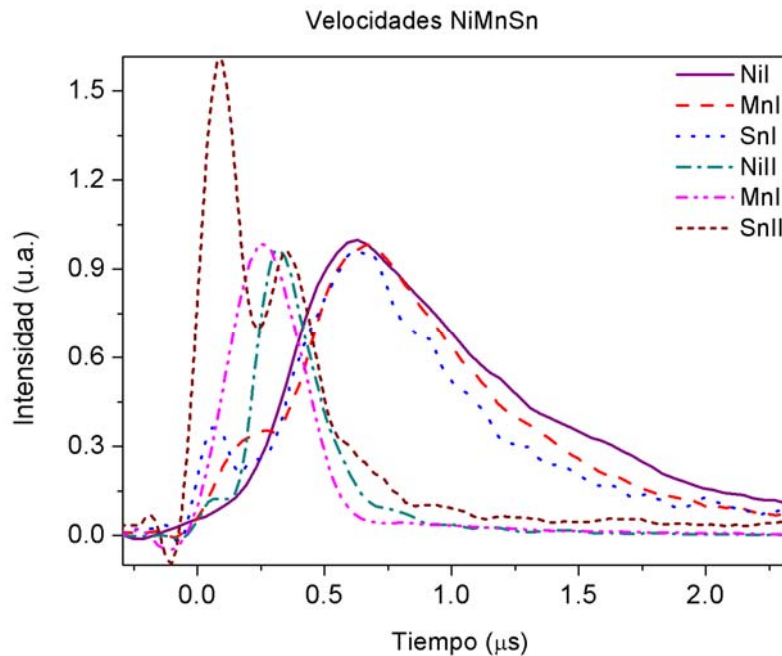


Figura 47. Gráficas de tiempo de vuelo de las especies presentes en la pluma de NiMnSn: NiI (503.54 nm), NiII (499.2 nm), MnI (482.35 nm), MnII (344.19 nm), SnI (452.47 nm) y SnII (556.195 nm), a 0.5 cm del blanco. En el caso del SnII, el primer pico parece corresponder al bremsstrahlung inverso. Se puede observar que los átomos neutros alcanzan su máximo tiempo después que los átomos ionizados, por lo que podemos deducir que los iones son más rápidos que los neutros.

En la Figura 47, se pueden observar picos dobles en algunas de las curvas. El primer pico parece ser debido al bremsstrahlung inverso, y se observa mucho más pronunciado en la curva del SnII. En el caso del MnII el pico del bremsstrahlung se encima con el pico de la especie, por lo cual no se realizaron cálculos con esta especie.

Al observar los picos de todas las especies podemos notar que las especies iónicas son más rápidas, como se había supuesto en el análisis de intensidad contra longitud de onda.

Elemento	Especie neutra velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)	Especie iónica velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)
Ni	7.37 ± 1.05	17 ± 5	16.4 ± 2.32	82 ± 23
Mn	7.48 ± 1.19	16 ± 5		
Sn	8.05 ± 1.38	40 ± 5	12.5 ± 1.38	96 ± 21

Tabla 16. Velocidad y energía cinética de las distintas especies presentes en la pluma del NiMnSn.

En la Tabla 16 podemos observar que las especies iónicas son más veloces que las neutras. También se calculó la energía cinética de las mismas, el cálculo de su incertidumbre se presenta en el Apéndice C. Al igual que con las velocidades, observamos que la energía de las especies iónicas es mayor que las de las especies neutras.

Podemos calcular la velocidad instantánea de depósito tomando el tiempo de duración de plasma, que es aproximadamente $4 \mu\text{s}$, y tomando en cuenta la razón de depósito $0.02 \pm 0.002 \text{ nm/pulso}$. Al usar estos valores obtenemos una velocidad aproximada de depósito de 5000 nm/seg .

4.2.2. NiMnIn

Para el blanco de NiMnIn se analizaron los tiempos de vuelo de las especies presentes en la pluma producida por ablación. La Figura 48 muestra el tiempo de vuelo TOF de las distintas especies contra la intensidad normalizada.

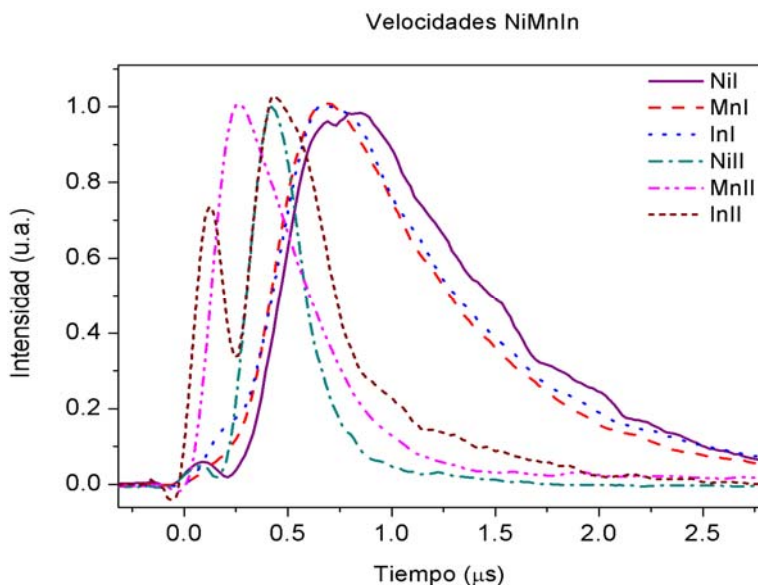


Figura 48. Tiempo de vuelo de las especies presentes en el NiMnIn: NiI (503.54 nm), NiII (499.2 nm), Mn I (482.35 nm), MnII (344.19 nm), InI (410.176 nm) e InII (463.81 nm), a 0.5 cm del blanco. Se puede observar que los átomos neutros alcanzan su máximo tiempo después de los átomos ionizados, por lo que podemos deducir que los iones son más rápidos que los neutros.

En la Figura 48 también observamos picos de bremsstrahlung, el más pronunciado se encuentra en la curva del SnII. En el caso del MnII el pico del bremsstrahlung se encima con el pico de la especie, por lo cual no se realizaron cálculos con esta especie.

Elemento	Especie neutra velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)	Especie iónica velocidad (cm/seg) $\times 10^5$	Energía (eV)
Ni	6.23 ± 0.99	12 ± 4	11 ± 1.18	41 ± 8
Mn	7 ± 1.16	16 ± 5		
In	7 ± 1.18	30 ± 10	11 ± 2.09	73 ± 28

Tabla 17. Velocidad y energía cinética de las distintas especies presentes en la pluma del NiMnIn. Aquí podemos observar que efectivamente las especies iónicas son más veloces que las neutras.

De la Tabla 17 podemos observar que las velocidades de las especies neutras es menor que la velocidad de las especies iónicas para el blanco de NiMnIn. Como en el caso anterior podemos concluir que las especies iónicas son más rápidas que las neutras.

La energía cinética de las especies observadas indica que, al igual que el caso anterior, los iones tienen mayor energía que las especies neutras, como se muestra en la Tabla 17

La velocidad instantánea de depósito se obtiene tomando el tiempo de duración de plasma, que es aproximadamente $4 \mu\text{s}$, y tomando en cuenta la tasa de depósito 0.013 ± 0.002 nm/pulso. Al usar estos valores obtenemos una tasa aproximada de depósito de 3250 nm/seg. Esta velocidad nos da una idea de la cantidad de material depositado en el tiempo, sin embargo esto se hace tomando en cuenta solo el tiempo de depósito, es decir, el tiempo en el cual tenemos plasma y por lo tanto tenemos depósito.

4.3. Distribución angular

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al analizar la pluma del material ablacionado a una distancia fija de 1cm del blanco a diversos ángulos (8° , 15° , 23° , 30° , 38° y 45°), (ver sección 2.2). Como en la sección 4.2, se analizó la intensidad de la emisión óptica en función del tiempo y posteriormente se graficaron los picos de máxima intensidad de las distintas especies contra el ángulo al que se observaron las mismas.

Estos análisis nos muestran cual es la trayectoria de la pluma. Esta dirección influye en el depósito de la película, ya que dependiendo de la misma se pueden obtener películas más anchas, o más angostas.

4.3.1. NiMnSn

En la Figura 49 se muestra una gráfica con el comportamiento de la pluma al variar el ángulo de observación para el NiII.

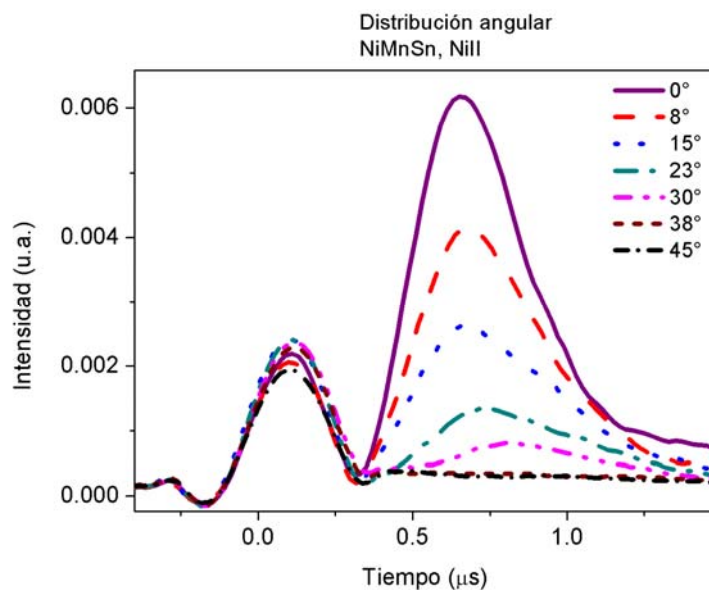


Figura 49. En esta gráfica se muestra el comportamiento del NiII (499.2 nm) en el blanco NiMnSn al variar el ángulo de observación a 1 cm de distancia del blanco. Se puede observar que el pico de máxima intensidad disminuye al aumentar el ángulo de observación, lo que nos indica que la pluma está dirigida perpendicularmente al blanco.

El análisis realizado para conocer la distribución angular del blanco NiMnSn, nos mostró que la intensidad de los elementos estudiados disminuye al aumentar el ángulo, llegando a un valor cercano a cero en 38° para el caso del NiII (ver Figura 49). Esto nos indica la dirección preferencial de expansión de la pluma, que parece ser perpendicular al blanco.

Los valores obtenidos para los picos de máxima intensidad de las especies de nuestro blanco NiMnSn fueron normalizadas, es decir el valor máximo se tomo como uno y los siguientes valores se reescalaron con ese valor.

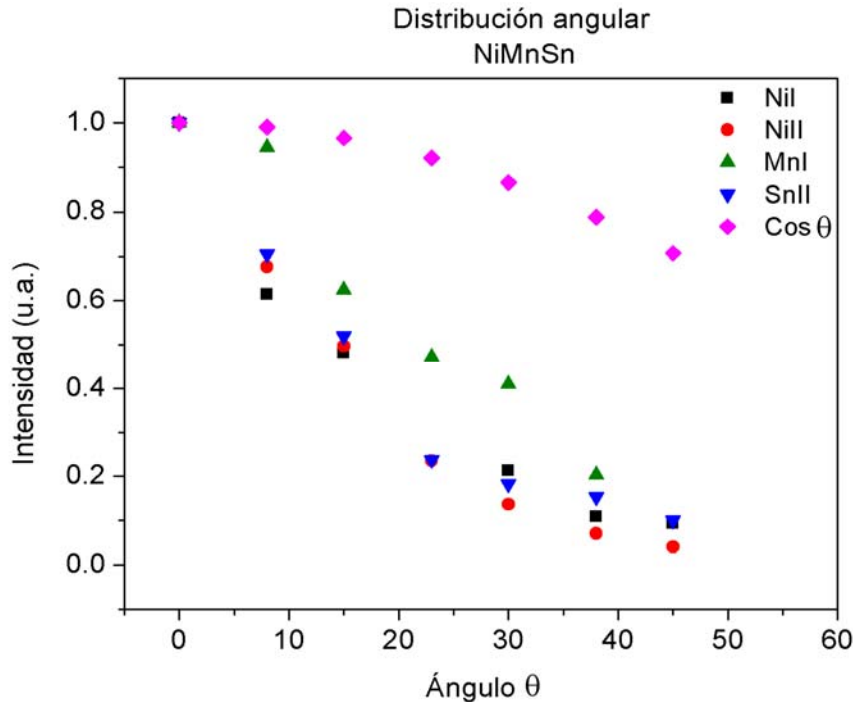


Figura 50. Variación de los picos de máxima intensidad de algunas especies: NiI (503.54 nm), NiII (499.2 nm), MnI (482.35 nm) y SnII (556.195 nm), como función del ángulo al que fueron observadas, a 1 cm de distancia al blanco. Se puede notar una disminución en los picos de máxima intensidad al aumentar el ángulo de observación. También se observa el coseno de los ángulos en los cuales se realizaron observaciones. Se nota que el coseno del ángulo esta por encima de la intensidad obtenida para las especies.

En la Figura 50 se graficó la intensidad de algunas de las especies estudiadas a diversos ángulos, también se grafico la función coseno para los ángulos utilizados. Las especies que no se encuentran presentes tenían intensidades muy pequeñas, que podían confundirse con el ruido debido al equipo, por lo cual no se graficaron.

Se puede observar que estas especies disminuyen con mayor rapidez que el coseno del ángulo, que es característica de un proceso térmico [7]. La distribución obtenida es mas estrecha que esta función.

Tomando en cuenta la literatura consultada [8], en el proceso de ablación la distribución de la pluma suele ser de la forma $\cos^n\theta$. Por lo anterior buscamos la mejor aproximación de este tipo para nuestro material.

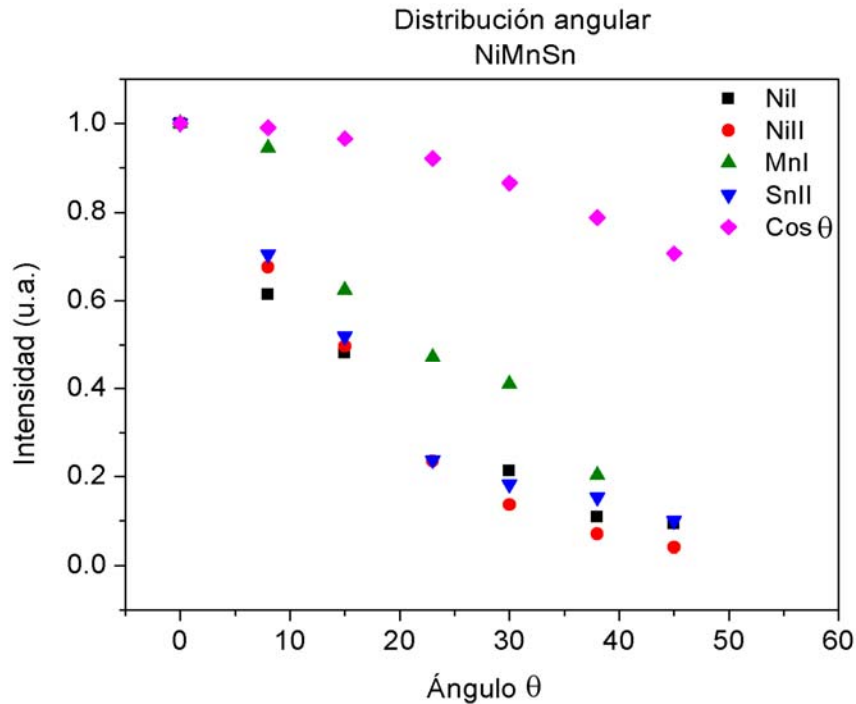


Figura 51. Distribución angular normalizada de las especies estudiadas para el material NiMnSn: NiI (503.54 nm), NiII (499.2 nm), MnI (482.35 nm) y SnII (556.195 nm), a 1 cm del blanco. También se grafican la función $\cos\theta$ y las funciones $\cos^n\theta$ que se encontraron más parecidas a la distribución angular observada. Los valores de n que mejor se aproximaban a nuestra distribución, son aquellas que se encuentran entre 5 y 25.

Para el blanco NiMnSn, la distribución angular se encontró en el rango de $\cos^5\theta$ y $\cos^{25}\theta$. Es decir que nuestra distribución no era mayor que $\cos^{25}\theta$ ni menor que $\cos^5\theta$, lo que claramente nos muestra que no es una expansión térmica común, la cual es del tipo $\cos\theta$ [9].

4.3.2. NiMnIn

Como en el material anterior, se observó el cambio de intensidad de las especies presentes en la pluma. En la Figura 52 se muestra la intensidad de las especie NiI del blanco NiMnIn para los distintos ángulos como función del tiempo.

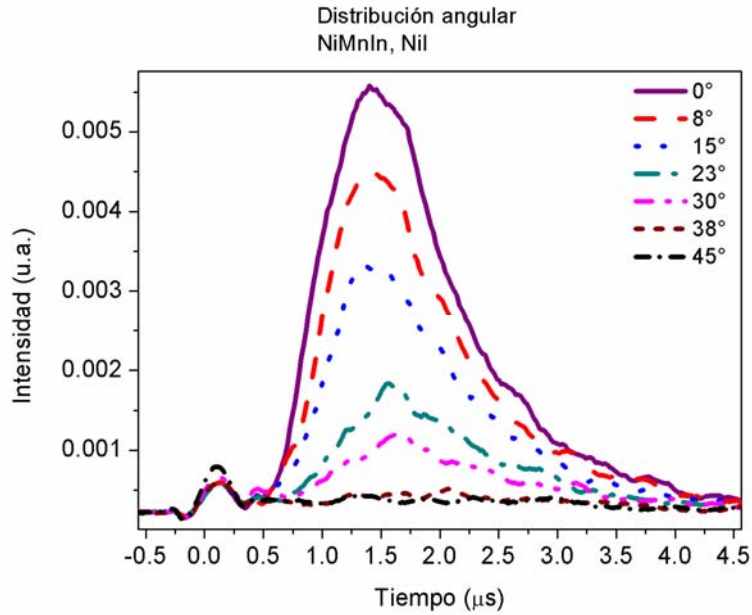


Figura 52. En esta gráfica se muestra el comportamiento del NiI (503.54 nm) del material NiMnIn, al variar el ángulo de observación a 1 cm de distancia al blanco. Se puede notar que el pico de máxima intensidad disminuye considerablemente, lo que nos indica que la pluma no se expande mucho, es decir que esta dirigida perpendicularmente al blanco.

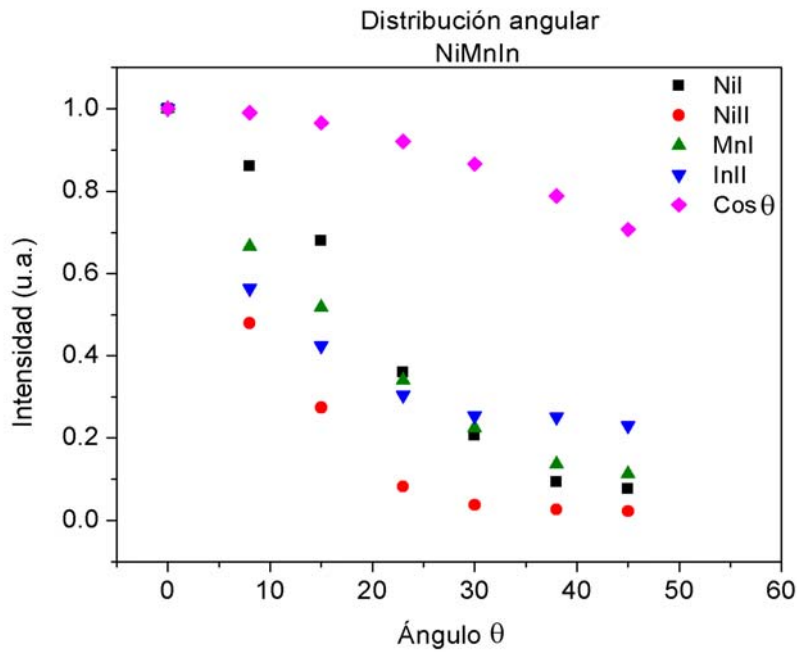


Figura 53. En esta gráfica podemos observar la variación del pico de máxima intensidad de las especies NiI (503.54 nm), NiII (499.2 nm), Mn I (482.35 nm), e InII (463.81 nm) del NiMnIn, como función del ángulo al que fueron observadas a una distancia de 1cm del blanco. Se puede notar una disminución en la intensidad de ellas.

En la Figura 53 se muestran las intensidades máximas de las especies observadas en los distintos ángulos de observación, dichas intensidades se encuentran normalizadas para su comparación. También se muestra el coseno de los ángulos utilizados.

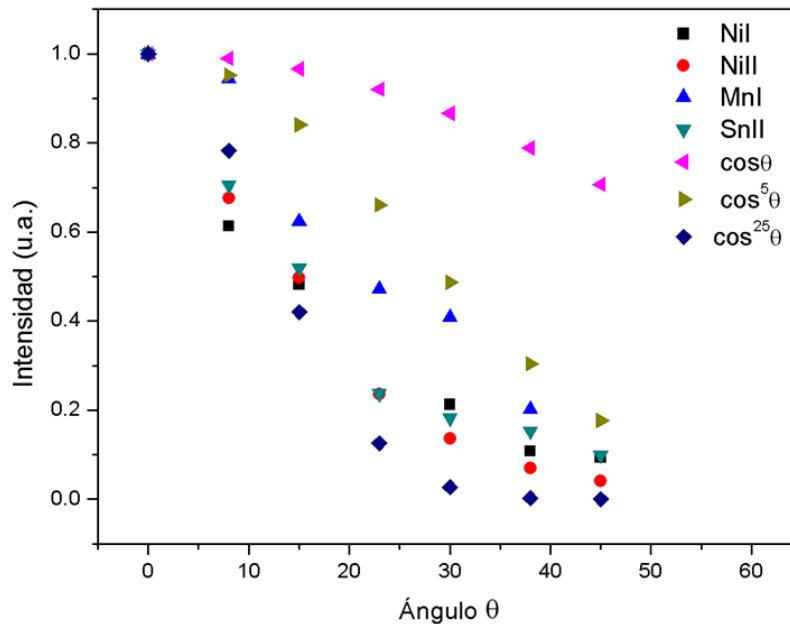


Figura 54. Distribución angular normalizada de las especies estudiadas para el material NiMnIn: NiI (503.54 nm), NiII (499.2 nm), Mn I (482.35 nm), e InII (463.81 nm). También se grafican la función $\cos\theta$ y las funciones $\cos^n\theta$ que se encontraron más parecidas a la distribución angular observada. Los valores de n que mejor se aproximaban a nuestra distribución, son aquellas que se encuentran entre 6 y 40.

Para el blanco NiMnIn, la distribución no era mayor que $\cos^{40}\theta$ ni menor que $\cos^6\theta$, lo que claramente nos muestra que no es una expansión térmica del tipo $\cos\theta$ [9].

Se observa que los picos de máxima intensidad disminuyeron en todos los casos, aunque algunas con mayor rapidez que las otras. Se observa que el NiII es la especie que disminuye con mayor rapidez que la especie neutra del Ni así como de las otras especies. El Mn II no se graficó debido a su baja intensidad, mientras que en el In I se encontró una contribución que parece no disminuir, se puede observar en la Figura 55.

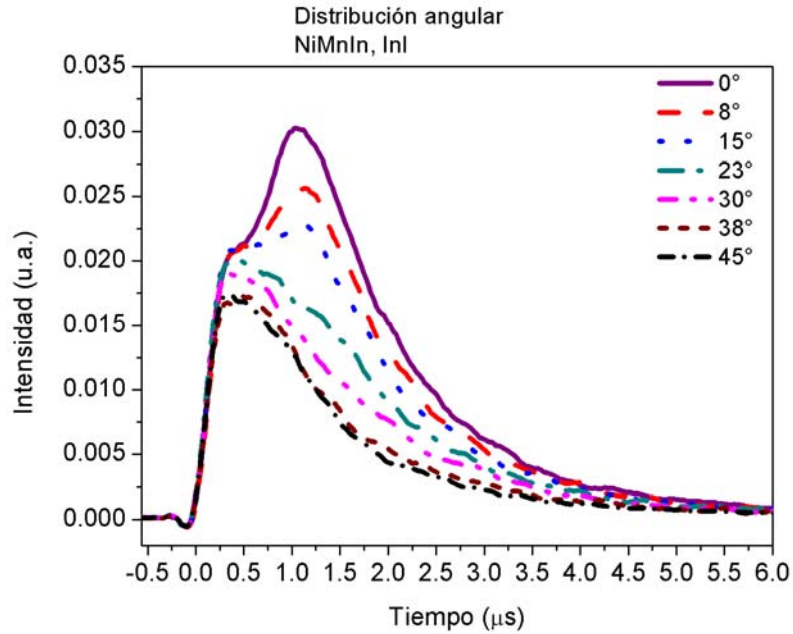
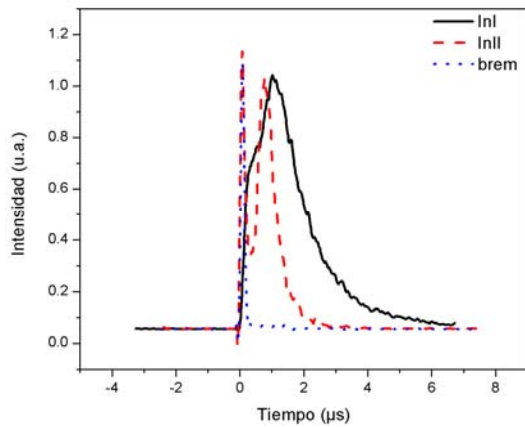


Figura 55. Intensidad de las líneas de InI (410.176 nm) del blanco de NiMnIn a distintos ángulos, a una distancia de 1 cm. Se pueden observar dos picos, el primero de ellos parece no disminuir demasiado.

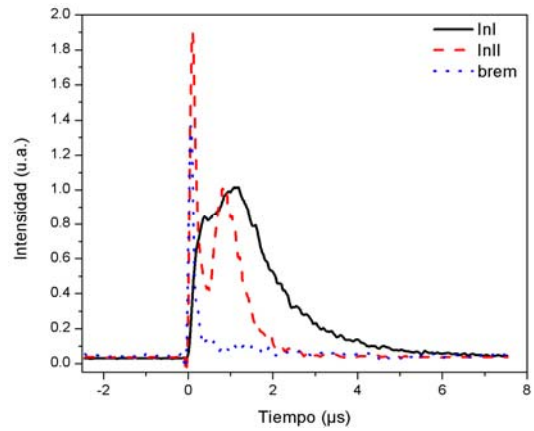
En la Figura 55 se observan las intensidades obtenidas para distintos ángulos del InI presente en el material NiMnIn. Como se puede observar existen dos picos, en donde el primero parece no disminuir tanto como el segundo.

Para analizar esta especie se graficó la misma, los iones del mismo elemento (In) y el *bremsstrahlung* observado.

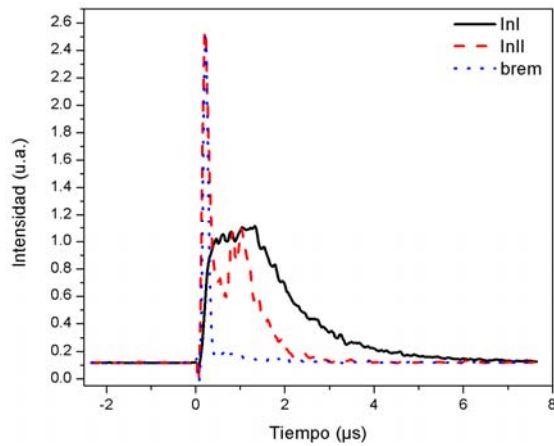
a) 0°



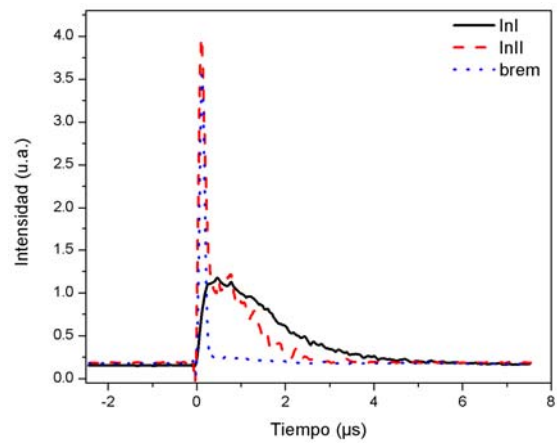
b) 8°



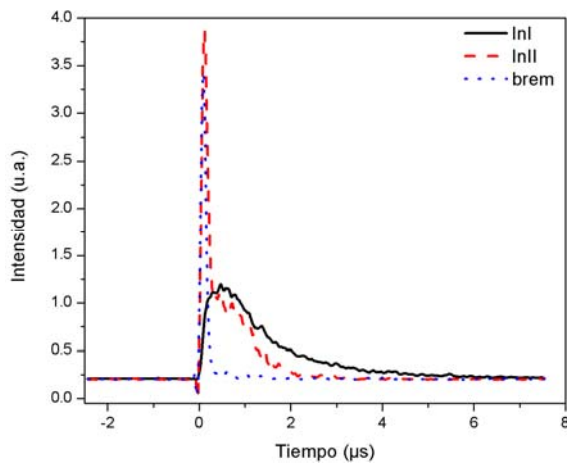
c) 15°



d) 23°



e) 38°



f) 45°

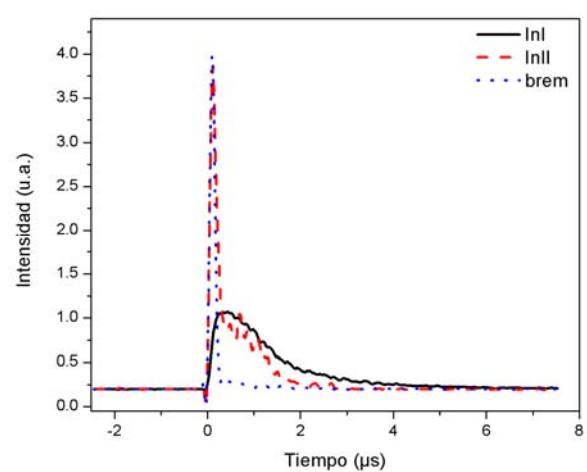


Figura 56. En estas graficas se pueden observar las intensidades de los átomos de In (410.176 nm), así cómo los átomos una vez ionizados del mismo elemento en distintos ángulos. En la imagen a) y b) se pueden observar los dos picos correspondientes a ambas especies, así como el pico correspondiente al bremsstrahlung. En las siguientes imágenes se observa un acercamiento de ambos picos, lo que al final resulta en dos gráficas muy parecidas.

En la Figura 56 se pueden observar las intensidades de los átomos de In (410.176 nm), así como los átomos una vez ionizados del mismo elemento para distintos ángulos. En la imagen a) y b) se pueden observar los dos picos correspondientes a ambas especies. Para el caso de la especie neutra InI se puede observar una pequeña protuberancia antes de observar el pico. Observamos un acercamiento de los picos de ambas especies al aumentar el ángulo, lo que al final resulta en dos gráficas muy parecidas para ambas.

Esto nos indica que, para el caso del In I, las intensidades observadas son una mezcla de especies InI e InII, en donde los átomos de InII (463.81 nm) posiblemente se han transformado en átomos de In I. Lo anterior puede ser debido a choques en la pluma que aportan electrones a los átomos de InII convirtiéndolos en InI. Las velocidades de ambas especies comienzan a homogeneizarse, por lo cual, al final se observa un pico muy parecido. En la literatura [49, pág 119] se menciona que los átomos neutros rápidos se pueden explicar por una recombinación de iones con electrones, por lo cual es posible pensar que los átomos de In II se convirtieron en átomos de In I, dando lugar al segundo pico observado. También se podría creer que el segundo pico fuera algún elemento diferente que no se identificó. Pero como se mencionó (Sección 2.2.2), se buscaron líneas que no estuvieran cercanas a otras y pudieran causar confusión, y para el In (410.176 nm) las líneas más cercanas de los elementos presentes se encuentran a 408.36 nm (MnI) (Figura 45) por un lado y mas alla de 414 nm por el otro.

Conclusiones

- Según nuestro conocimiento y las referencias consultadas, se obtuvieron por primera vez películas delgadas por ablación láser de los materiales NiMnSn y NiMnIn.
- Los blancos presentaron un aumento en sus concentraciones de Ni y disminución en Mn e In. Lo anterior posiblemente debido a la temperatura de saturación de los elementos, siendo los que tenían menor temperatura de saturación, los de mayor probabilidad de desprenderse del blanco.
- En las películas obtenidas se observaron variaciones en las concentraciones atómicas de los distintos elementos. Es posible que estas variaciones de concentración sean debidas a una reevaporación de los elementos que se depositan en las películas, relacionando los elementos con su temperatura de saturación, es posible que los elementos con la menor de ellas (Mn e In) tienden a reevaporarse con mayor facilidad y por tanto reducir sus concentraciones. Lo contrario ocurre con los elementos de mayor temperatura de saturación (Ni y Sn).
- Las películas crecidas resultaron oxidadas. Al parecer este fenómeno ocurre como consecuencia de la posterior interacción de las películas con el ambiente.
- El proceso de ablación de estas aleaciones produce el efecto de salpicadura. En las zonas donde no se observa este efecto las películas presentaron suavidad en sus superficies.
- El análisis de los espesores de las películas permiten ver la baja tasa de depósito por pulso que se puede obtener con esta técnica. Al mismo tiempo, el análisis del tiempo de vuelo de las especies (tiempo de depósito) permite ver sus elevadas velocidades instantáneas de depósito.
- En la pluma, producida durante el proceso de ablación de estas aleaciones, se tienen tanto especies neutras, como especies ionizadas. Las especies iónicas se mueven con mayor velocidad que las neutras.

- El material extraído sale con dirección preferencial perpendicular al blanco lo que se concluye de la reducción de las intensidades de la emisión óptica de las especies al incrementar su ángulo de análisis.

Apéndice A. Técnicas y funcionamiento del equipo utilizado

Bombas de vacío

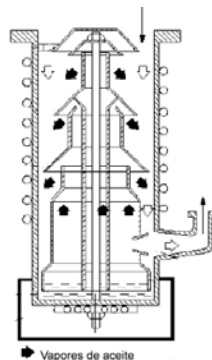
Bombas mecánicas

Las bombas mecánicas más comunes son las bombas mecánicas selladas con aceite, tales como la bomba de paletas rotatorias, las paletas son mantenidas en contacto con la pared por la acción de un resorte, un motor mueve estas paletas que se encuentran en una cavidad descentrada, el aire se va acumulando en las cavidades formadas por las paletas y este es expulsado hacia la atmósfera.

La bomba mecánica tiene dos funciones, la primera de ellas es el prevacío de la cámara, la segunda es proporcionar un bombeo de apoyo (10^{-2} Torr) a la bomba difusora, ya que esta necesita dicho apoyo para trabajar.

Bomba difusora

Estas bombas contienen aceite o mercurio que es calentado hasta tener una presión de vapor apreciable que hace que las moléculas de vapor suban por una torre hasta llegar a las salidas en donde son liberadas en una dirección y al pasar a través del aire arrastran las moléculas del mismo, posteriormente llegan a las paredes de la bomba en donde el vapor de aceite es enfriado y condensado y regresa al contenedor de este aceite.



FiguraA 1 Bomba difusora

Medidores Pirani, Penning

Los medidores Pirani son medidores de conductividad térmica, las cuales se basan en el cambio de resistencia de un alambre con la temperatura y por tanto con la presión o cantidad de moléculas gaseosas presentes en una cámara o ambiente cerrado. Utiliza un circuito de puente de Wheatstone que compara las resistencias de dos filamento de

tungsteno, uno sellado en alto vacío en un tubo y el otro en contacto con el gas medido y que por lo tanto pierde calor por conducción.

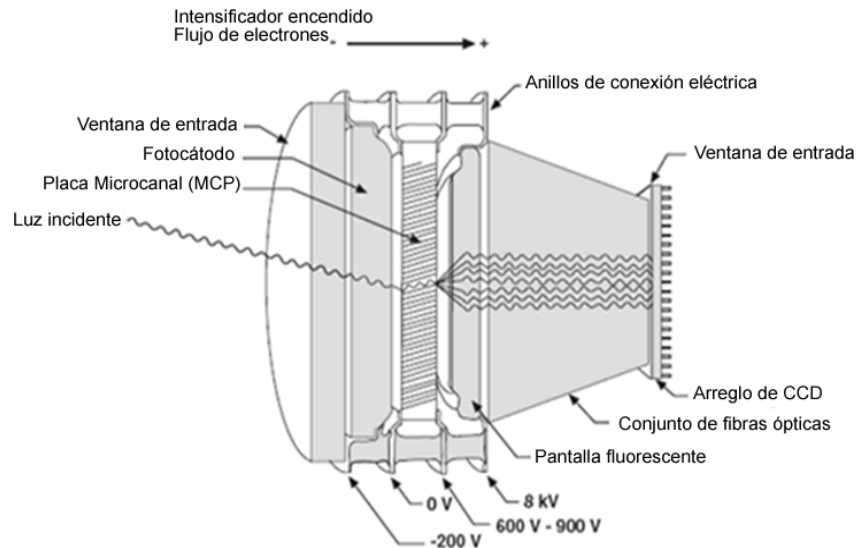
El medidor Penning se basa en el principio de la medida de una corriente iónica producida por una descarga de alta tensión. Los electrones desprendidos del cátodo toman un movimiento en espiral al irse moviendo a través de un campo magnético en su camino hacia el ánodo. El movimiento en espiral da lugar a que el camino libre medio de los electrones sea menor que la distancia entre electrodos. Por consiguiente, aumenta la posibilidad de colisiones con las moléculas o átomos del gas presente lo que da lugar a una mayor corriente iónica y de este modo la descarga catódica se mantiene a una presión más baja, o sea a un vacío más alto.

ICCD

La cámara ICCD (Intensified Charged Coupled Device) es una cámara CCD con un tubo intensificado que incrementa el número de fotones incidentes en este dispositivo. Su funcionamiento es explicado a continuación.

La luz incide en la cámara y llega al fotocátodo de un tubo intensificador, el cual amplifica electrónicamente la imagen, esta luz es acoplada a la CCD con ayuda de un conjunto de fibras ópticas desde la salida del intensificador a la entrada de la CCD, después de ser detectada por la CCD, la imagen es llevada al controlador, en donde se digitaliza y se transfiere a la computadora para su procesamiento.

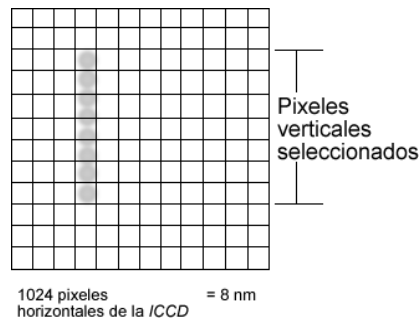
Los fotones incidentes pasan a través del intensificador, en donde golpean un fotocátodo y liberan electrones por efecto fotoeléctrico. Si este fotocátodo es más negativo que la entrada de la placa microcanal MCP, que es el caso cuando se enciende el amplificador, estos electrones son atraídos hacia esta. Como la salida de esta placa MCP es más positiva, estos electrones son acelerados hacia esa región. Los electrones golpean las paredes y generan electrones adicionales, resultando en una ganancia de electrones. La cantidad de ganancia es ajustada aumentando o disminuyendo el voltaje a la salida de la MCP. Cuando salen, los electrones son acelerados por un voltaje constante y golpean un recubrimiento de fósforo de una pantalla fluorescente, haciendo que se liberen fotones, los cuales son transferidos a la superficie de un detector CCD con fibras ópticas o lentes.



FiguraA 2. Proceso de amplificación de la ICCD

Al ingresar a la CCD, estos fotones golpean los pixeles de la cámara produciendo electrones que se van acumulando hasta que se apaga el intensificador (el voltaje del fotocátodo se hace más positivo que el del la entrada del MCP), de aquí la carga acumulada es convertida un voltaje analógico, y posteriormente es digitalizado para analizarse en la computadora.

La ICCD utilizada tenía un arreglo de 1024x1024 pixeles. La fibra óptica encargada de transportar la luz desde el SCL al monocromador constaba de un conjunto de fibras ópticas alineadas verticalmente. Estas fibras, al llegar a la cámara ICCD no utilizaban todos los pixeles verticales, por lo cual fue necesario seleccionar sólo la región en la que se observaban las fibras, que eran cerca de 350 pixeles. En cuanto a los pixeles horizontales, se utilizaron los 1024 y ya que las imágenes obtenidas abarcan un rango de 8nm en esta región, la resolución de la ICCD fue de 0.0078nm/pixel.



FiguraA 3. Arreglo de pixeles en donde cada columna corresponde a un pixel con resolución de 0.0078nm/pixel, en la región horizontal se utilizaron 1024 pixeles, mientras que en la vertical solo la región en la que se observaron las fibras ópticas 350pixeles.

A cada columna de pixeles se le asigna una longitud de onda dependiendo de la rejilla con la cual se este trabajando. La intensidad de la luz de cada longitud de onda es colectada por

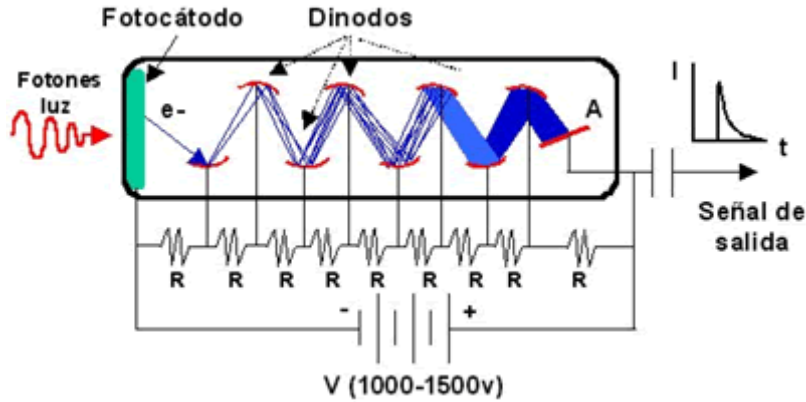
alguna columna de píxeles y sumada posteriormente para crear la imagen correspondiente a todas las longitudes de onda analizadas. La gráfica resultante muestra la intensidad contra la longitud de onda, en donde la intensidad observada es la intensidad colectada por todos los píxeles de cada columna.

Hay una serie de parámetros que se variaron en la cámara, estos nos ayudaron a obtener los espectros de las líneas deseados con suficiente intensidad. Estos parámetros son la ganancia, tiempo de apertura (gate width), tiempo de inicio (gate delay) y el número de adquisiciones.

El sistema de intensificación de la ICCD se controla por medio de la ganancia, la cual nos dice cuanto se ha intensificado la señal, siendo el valor máximo 250. También es posible tomar varias imágenes de la misma región y sumar las intensidades obtenidas para cada una de ellas, cada imagen es una adquisición, y se puede elegir el número de adquisiciones necesarias para obtener la imagen deseada. El tiempo de apertura es el tiempo que permanece encendido el intensificador de la cámara, es decir por cuanto tiempo se obtiene información, y finalmente el tiempo de inicio es el tiempo después del cuál la cámara comienza a adquirir información después de haber llegado el pulso láser al blanco.

Fotomultiplicador

Un fotomultiplicador es un tubo al vacío que está compuesto de un fotocátodo, que emite electrones cuando sobre él inciden fotones de energía adecuada. Un campo eléctrico acelera estos electrones y los dirige hacia un ánodo, que en estos tubos recibe el nombre de dinodo. La energía de los electrones incidentes provoca la emisión un número mayor de electrones secundarios que son dirigidos hacia un segundo dinodo. El número de dinodos y su disposición varía con el modelo de fotomultiplicador, dependiendo del número de los mismos la amplificación puede ser de hasta 10⁸ veces, lo que permite observar señales de muy poca intensidad en el plasma.



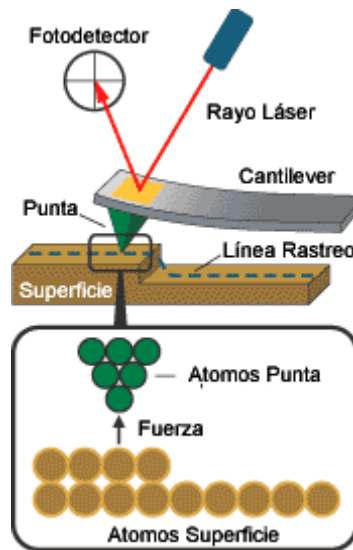
FiguraA 4. Fotomultiplicador

Técnicas de análisis

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico utilizado para detectar la fuerza de interacción entre una punta muy afilada del mismo y la superficie a analizar, es capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton.

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta generalmente de Si_3N_4 o Si con un radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever de 100-200 μm de longitud, las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, un láser es enfocado al reverso del cantiléver. Mientras la punta barre la superficie, moviéndose de arriba hacia abajo según la topología, el rayo láser es deflectado por el cantiléver a un foto detector. Simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. Un transductor piezoeléctrico permite controlar la posición espacial de la punta de la sonda con mucha precisión, lo que permite mapear la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora. Un mecanismo de regeneración permite que el piezoeléctrico rastreador mantenga la punta a una fuerza (para obtener información de las alturas) o altura constante (para información de fuerza) sobre la superficie.



FiguraA 5. Microscopía de Fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir.

Contacto. Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie y detectando las fuerzas de interacción superficie-punta, con esta técnica es posible barrer a alta velocidad.

Imagen de Fase. Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.

No contacto. Esta técnica es usada cuando la punta puede alterar la muestra, la punta es colocada a 50-150 Å de la superficie y se detectan las fuerzas atractivas de Van der Waals punta-muestra y se construyen las imágenes topográficas al pasar la punta sobre la superficie.

Las fuerzas punta-muestra son más débiles por lo que a la punta se le proporciona oscilación de modo que las fuerzas punta-muestra se detecten midiendo el cambio en amplitud, fase o frecuencia de la oscilación del cantilever como respuesta de los gradientes de fuerza de la muestra.

Tapping. También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.

La punta entra en contacto con la superficie de manera alternante, lo que proporciona alta resolución, después es levantada para evitar el arrastre de la punta sobre la muestra. Al entrar en contacto alternante con la superficie, la oscilación del cantilever es reducida por la pérdida de energía debida al contacto de la punta con la superficie.

La reducción en la amplitud de oscilación se usa para identificar las características de la superficie. Cuando la punta pasa por un tope, hay menos espacio para oscilar por lo que la amplitud de oscilación se reduce. Al pasar sobre una depresión, el cantilever tiene mas espacio para oscilar y la amplitud aumenta (aproximándose a la amplitud máxima de aire libre).

Fuerza Magnética: Mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra.

Espectroscopia de rayos X de fotoelectrones (XPS)

La espectroscopia de rayos X de fotoelectrones es una técnica en la cual se irradia una muestra con rayos X monoenergéticos, que interactúan con la muestra dando lugar a una emisión de fotoelectrones, estos fotoelectrones son analizados posteriormente para conocer la energía de los mismos. Ya que se utilizan rayos X monoenergéticos, los fotones radiados tienen una energía fija. Los átomos de la muestra absorben los fotones enviados, dando lugar a la ionización y emisión de un núcleo (capa interna) de electrones.

La distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos (el numero de fotoelectrones emitidos como función de su energía cinética) es medida y de aquí se obtiene el espectro de fotoelectrones.

Para esta técnica generalmente se usan rayos-X de $MgK\alpha$ (1253.6 eV) o rayos-X de $AlK\alpha$ (1486.6eV). Estos fotones tienen una potencia limitada de penetración en el sólido, del orden de 1-10 μm , interactúan con átomos en esta región superficial por efecto fotoeléctrico, causando que los electrones sean emitidos. Los electrones emitidos tienen una energía cinética dada por: $KE=h\nu-BE-\phi_s$, donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico del cual se origina el electrón, y ϕ_s es la función trabajo.

La energía de enlace puede ser vista con una energía de ionización del átomo para la capa particular involucrada, ya que hay una variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos.

Estos electrones son detectados con un espectrómetro de electrones dependiendo de su energía cinética. El analizador es operado como una ventana de energía que acepta solo los electrones que tienen una energía dentro del rango de esta ventana, conocida como energía de paso. El escaneo de las energías es llevado a cabo aplicando un campo electrostático variable antes de que los electrones lleguen al analizador.

Espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS)

Espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) es una técnica que cualitativa y cuantitativamente identifica la composición elemental de materiales analizados en un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope). EDS analiza las dos micras superiores de la muestra con una resolución espacial de una micra.

El microscopio tiene un haz de electrones que es enviado a la muestra. Cuando la muestra es bombardeada por el haz, se liberan electrones de los átomos presentes, esto provoca vacancias en los niveles de energía que se llenan con electrones de niveles superiores, emitiendo éstos a su vez rayos x. La energía de cada rayo x es característica del átomo del cual ha escapado.

El sistema del EDS colecta los rayos x, los clasifica por energía y muestra la abundancia de rayos x contra su energía. Cuando los rayos x incidentes golpean el detector, se crea un pulso cargado que es proporcional a la energía del rayo. Este pulso es convertido en un pulso de voltaje por un preamplificador sensible a cargas.

La energía, determinada por la medida del voltaje para cada rayo es enviada a la computadora para su análisis, en donde se observa la cantidad de rayos x contra la energía de los mismos.

Espectroscopia óptica de emisión

La espectroscopia óptica de emisión es una técnica de caracterización que se utiliza comúnmente como una herramienta auxiliar en sistemas de crecimiento de películas delgadas como ablación láser y sputtering. Esta técnica permite conocer las propiedades de un plasma y se utiliza principalmente para identificar especies en la pluma a partir de líneas atómicas y moleculares tabuladas. La intensidad de emisión espectral es muy grande durante las etapas iniciales de expansión de la pluma debido a la emisión de Bremsstrahlung del plasma.

El plasma generado emite luz por varios procesos. La desaceleración de partículas cargadas debido a la interacción entre ellas produce la radiación conocida como Bremsstrahlung. Esta radiación es de un ancho espectral considerable, de modo que aparece como un fondo continuo en el análisis espectral de la emisión del plasma. La recombinación de electrones con iones también puede generar emisión de luz dentro de un rango espectral grande. Por otro lado, las transiciones electrónicas entre estados ligados pueden ser radiativas y emitir en determinadas

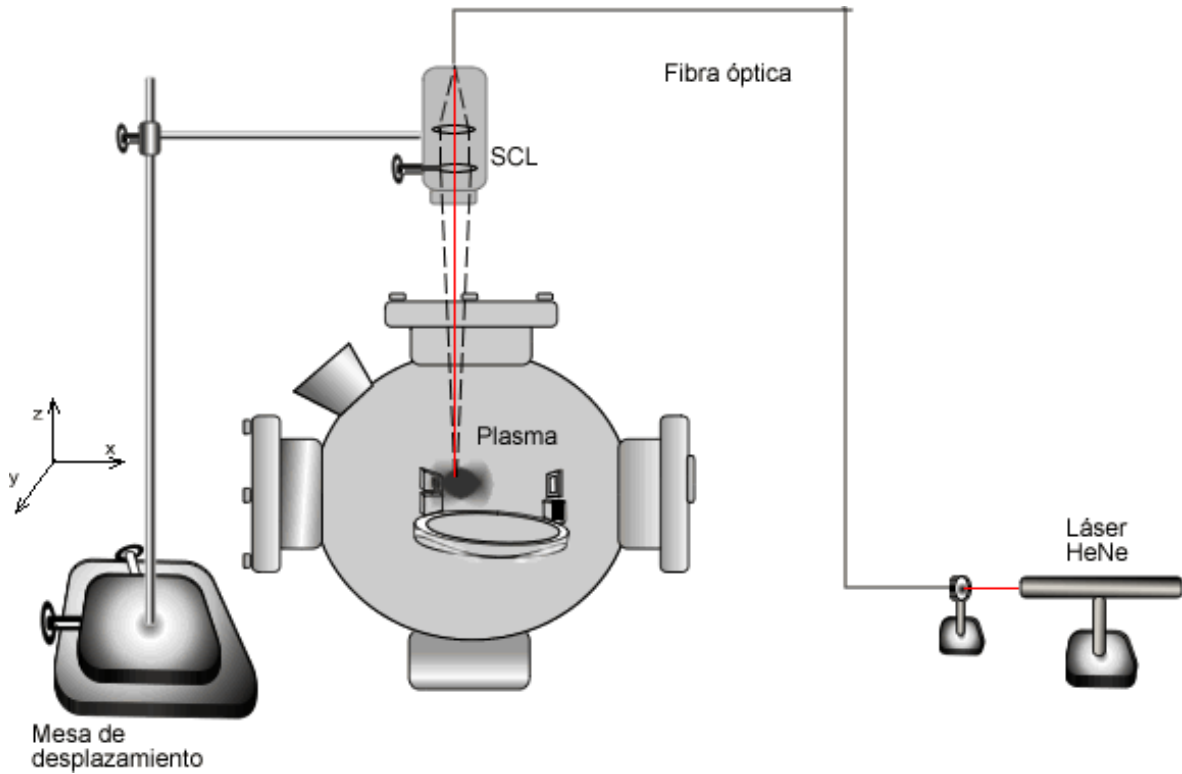
frecuencias. Este tipo de radiación característica aparece casi como líneas discretas en el análisis espectral de la emisión del plasma. Las moléculas también pueden emitir debido a transiciones entre niveles electrónicos y entre modos vibracionales o rotacionales.

Durante las primeras etapas en la expansión de la pluma, la intensidad de la emisión del Bremsstrahlung, es muy grande. Las líneas características, debido a transiciones electrónicas ligadas a los átomos, se ven también muy ensanchadas. Después de expandirse algunos milímetros la pluma exhibe gran cantidad de líneas características de átomos neutros e iones, considerablemente menos ensanchadas. Por otro lado, la emisión Bremsstrahlung disminuye su intensidad.

La radiación electromagnética (luz) emitida por el plasma es recolectada por un sistema de espejos, lentes, divisores de haz, polarizadores y fibras ópticas para lograr resolución espacial, temporal y espectral. El equipo colector incluye un espectrógrafo que debe tener un amplio intervalo espectral (luz visible, ultravioleta, infrarrojo), ya que los plasmas suelen emitir en múltiples longitudes de onda del espectro electromagnético. Una vez recolectada, la luz se dispersa mediante rejillas de difracción (visible, UV, VUV), cristales, o algunos filtros ópticos. La detección de la luz dispersada se lleva a cabo mediante fotomultiplicadores o cámaras tipo CCD, de donde la información se envía a una computadora con un software especializado para su análisis.

Foco del Sistema Colector de Luz

Para enfocar correctamente la luz emitida, se coloca una fibra óptica en el SCL y se hace pasar a través de esta un haz de un láser HeNe que sale hacia la cámara de vacío, este sistema se mueve en la dirección z hasta que el foco del mismo (el haz que entra en la cámara) se encuentre en la posición de emisión del plasma de nuestro interés, es decir en donde analizaremos la luz emitida, si estamos cerca del foco, este se puede ajustar moviendo uno de las dos lentes del SCL. Para ajustar la posición del haz, se usa la mesa de desplazamiento que tiene movilidad en la dirección x y y.



FiguraA 6. Sistema Colector de luz, enfoque

Una vez enfocado el sistema colector, se retira la fibra que transporta el láser He-Ne y se coloca en su lugar una fibra óptica que llevara la luz emitida por el plasma hacia el espectrógrafo.

Calibración ICCD

Para esto fue necesario utilizar una lámpara de calibración HgAr, colocamos la fibra óptica cerca de esta lámpara y verificamos que la líneas que aparecían en pantalla eran las longitudes de onda conocidas [52] de la misma. Si este no era el caso, con el mismo programa se llevaba a la posición correspondiente, este procedimiento se realizó antes de cada observación.

Apéndice B. Cálculo de composición química con la técnica de XPS

El método utilizado para tal propósito es el de peak area sensitivity factors, este método es útil para la mayoría de elementos, excepto con espectros de metales de transición con líneas prominentes. Para estos es mejor incluir la región entera 2p cuando se mide el área del pico.

Para una muestra que es homogénea, el número de fotoelectrones por segundo en un pico espectral específico está dado por $I = n f \sigma \theta \lambda A T$ en donde n es el número de átomos del elemento por cm^3 de la muestra, f es el flujo de rayos X en fotones/ cm^2seg , σ es la sección transversal fotoeléctrica para el orbital atómico de interés en cm^2 , θ es un factor de eficiencia angular del arreglo instrumental basado en el ángulo entre la trayectoria del fotón y el electrón detectado, y es la eficiencia en el proceso fotoeléctrico, λ es el camino libre medio de fotoelectrones en la muestra, A es el área de la muestra de la cual se detectan los fotoelectrones, T es la eficacia de detección de electrones emitidos por la muestra, de aquí se tiene $I = n f \sigma \theta \lambda A T$ al denominador se le asigna el símbolo S , que se define como el factor de sensibilidad, de esta forma, la fracción atómica de cualquier constituyente de la muestra C_x , puede escribirse como.

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} \frac{1}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}}$$

Los factores de sensibilidad varían dependiendo de las condiciones, hay tablas para verlos con condiciones normales, pero en nuestro caso tenemos el análisis del blanco y de las películas, como los factores son los mismos para ambos casos y sabemos la concentración de nuestro blanco, es posible calcularlos para de esta manera obtener las concentraciones relativas de las películas.

De las 3 ecuaciones para nuestros materiales, de las cuales un par son linealmente dependientes, se pueden despejar los factores de sensibilidad, al haber dependencia lineal es necesario dar una solución para resolver el sistema, sin pérdida de generalidad tomamos $S_1 = 1$ y obtenemos los siguientes resultados.

$$S_2 = \frac{C_1 I_2}{I_1 C_2}$$

$$S_3 = \frac{I_3 C_1}{C_3 I_1}$$

Los cálculos se muestran a continuación.

Para encontrar los factores de sensibilidad así como las concentraciones relativas fue necesario calcular el área (I) de los distintos elementos presentes en las películas y los blancos. En el material NiMnSn las áreas obtenidas fueron para el Ni 99397.28 (u.a.) en el blanco y 63307.84 en la película, para el Mn 83211.48 blanco y 39574.83 película, para el Sn 26593.63 blanco y 12558 película. Estas áreas fueron obtenidas con funciones encontradas en el programa Origin. Sabiendo la concentración inicial del blanco que era Ni 50%, Mn 37% y Sn 13% y dando un valor de 1 al factor S del Ni obtuvimos los valores para los otros materiales y de esta forma se obtuvieron las concentraciones atómicas de la película que fueron Ni 57%, Mn 32% y Sn 11%.

Material/blanco	C	S	I	
Ni	50	1	99397.28	
Mn	37	1.131	83211.48	
Sn	13	1.029	26593.63	

Material	C	S	I	%
Ni	0.572	1	63307.84	57
Mn	0.316	1.131	39574.83	32
Sn	0.110	1.029	12558	11

TablaA 1. Cálculo de las concentraciones atómicas del NiMnSn

Apéndice C. Cálculo de incertidumbres

El cálculo de las incertidumbres para las velocidades se muestra a continuación.

Ya que la velocidad esta dada por

$$v = \frac{d}{t}$$

La incertidumbre de esta se calcula de la siguiente forma

$$\delta v = \frac{\delta d * t + \delta t * d}{t^2}$$

En donde δd es la incertidumbre en la distancia y δt es la incertidumbre en el tiempo

La mínima escala que teníamos para la distancia era 0.1 cm, por lo cual la incertidumbre $\delta d=0.5$.

Para conocer la incertidumbre en el tiempo, se tomo la altura máxima, y al 98% de la misma se midió el ancho de la curva, que tomamos como incertidumbre. Estos errores se pueden observar en las tablas TablaA 2 y TablaA 3.

Especie	Distancia (cm) ± 0.05	TOF (seg)	δt (seg)	δv	Velocidad (cm/seg)	error %
NiI	0.5	6.78E-07	9.00E-08	1.05E+05	7.37E+05	14.27
NiII	0.5	3.05E-07	4.00E-08	2.32E+05	1.64E+06	14.13
MnI	0.5	6.68E-07	1.00E-07	1.19E+05	7.48E+05	15.96
Sn I	0.5	6.21E-07	1.00E-07	1.38E+05	8.05E+05	17.09
Sn II	0.5	3.99E-07	4.00E-08	1.38E+05	1.25E+06	11.03

TablaA 2. Errores en las velocidades del blanco de NiMnSn

Especie	Distancia (cm) ± 0.05	TOF (seg)	δt (seg)	δv	Velocidad (cm/seg)	error %
NiI	0.5	8.03E-07	1.20E-07	9.92E+04	6.23E+05	15.94
NiII	0.5	4.33E-07	4.00E-08	1.18E+05	1.16E+06	10.24
MnI	0.5	6.78E-07	1.00E-07	1.16E+05	7.38E+05	15.76
In I	0.5	7.04E-07	1.10E-07	1.18E+05	7.11E+05	16.64
In II	0.5	4.50E-07	8.00E-08	2.09E+05	1.11E+06	18.77

TablaA 3. Errores en las velocidades del blanco de NiMnIn

También se calcularon las incertidumbres de las energías cinéticas de las especies. Estas incertidumbres se calculan a continuación.

Ya que la energía cinética esta dada por:

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

El error en el cálculo de la misma esta dada por:

$$\partial E = \frac{1}{2}m(2v\partial v) = mv\partial v$$

Los cálculos se muestran a continuación.

Para las especies neutras del NiMnSn.

Elemento	Masa atómica (u.m.a.)	Masa(kg) $\times 10^{-26}$	Velocidad (m/seg) $\times 10^3$	∂ Velocidad (m/seg) $\times 10^3$	Energía (J) $\times 10^{-18}$	∂E (J) $\times 10^{-19}$	Energía (eV)	∂ Energía (eV)	Error %
Ni	58.69	9.7459	7.37	1.05	2.65	7.54	17	5	28.49
Mn	54.94	9.1232	7.48	1.19	2.55	8.12	16	5	31.82
Sn	118.71	19.713	8.05	1.03	6.39	21.9	40	14	34.29

Tabla 18. Cálculo de la incertidumbre en la energía para las especies neutras del NiMnSn

Para las especies iónicas del NiMnSn

Elemento	Masa atómica (u.m.a.)	Masa(kg) $\times 10^{-26}$	Velocidad (m/seg) $\times 10^4$	∂ Velocidad (m/seg) $\times 10^3$	Energía (J) $\times 10^{-17}$	∂E (J) $\times 10^{-18}$	Energía (eV)	∂E (eV)	Error %
Ni	58.69	9.7459	1.64	2.32	1.31	3.71	82	23	28
Mn	54.94	9.1232							
Sn	118.71	19.713	1.25	1.38	1.54	3.40	96	21	22

Tabla 19. Cálculo de la incertidumbre en la energía para las especies iónicas del NiMnSn

Para las especies neutras del NiMnIn

Elemento	Masa atómica (u.m.a.)	Masa(kg) $\times 10^{-26}$	Velocidad (m/seg) $\times 10^3$	∂ Velocidad (m/seg) $\times 10^2$	Energía (J) $\times 10^{-18}$	∂E (J) $\times 10^{-19}$	Energía (eV)	∂E (eV)	Error %
Ni	58.7	9.7476	6.23	9.90	1.9	6.01	12	4	32
Mn	54.94	9.1232	7.38	11.6	2.5	7.81	16	5	31
In	114.82	19.067	7.11	11.8	4.8	1.60	30	10	33

Tabla 20. Cálculo de la incertidumbre en la energía para las especies neutras del NiMnIn

Para las especies iónicas del NiMnIn

Elemento	Masa atómica (u.m.a.)	Masa(kg) $\times 10^{-26}$	Velocidad (m/seg) $\times 10^4$	∂ Velocidad (m/seg) $\times 10^3$	Energía (J) $\times 10^{-18}$	∂E (J) $\times 10^{-19}$	Energía (eV)	∂E (eV)	Error %
Ni	58.7	9.7476	1.16	1.18	6.6	1.33	41	8	20
Mn	54.94	9.1232							
In	114.82	19.067	1.11	2.09	1.2	4.42	73	28	38

Tabla 21. Cálculo de la incertidumbre en la energía para las especies iónicas del NiMnIn

Glosario

PLD Pulsed Laser Deposition, depósito por ablación láser.

FSMA Ferromagnetic Shape Memory Alloys, aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma

T_c Temperatura crítica termodinámica.

SCL Sistema Colector de Luz.

CCD Coupled Charge Device, Dispositivo de cargas acopladas.

ICCD Intensified Coupled Charge Device, Dispositivo de cargas acopladas intensificado.

TOF Time Of Flight, tiempo de vuelo.

AFM Atomic Force Microscopy, Microscopía de Fuerza Atómica.

EDS Energy X-Ray Dispersive Spectroscopy, Microscopía dispersada de rayos X.

XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopia de rayos X de fotoelectrones.

SEM Scanning Electron Microscopy, Microscopía electrónica de barrido.

NIST National Institute of Standards and Technology.

NCL Electronic Interface, módulo controlador del fotomultiplicador.

Splashing o salpicadura, partículas microscópicas depositadas sobre la superficie de las películas.

Rugosidad(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	A. Richter, Thin Solid Films, Vol. 188, 1990, pág. 275.
2	D. J. Lichtenwalner, O. Auciello, R. Dat, and A. I. Kingon J. Applied Physics, Vol. 74, 1993, pág. 7497.
3	Singh, Rajiv K and Narayan J., Physical ReviewB Vol 41, 13, 1990, pág. 8844.
4	S. Metev, K. Meteva. Appl. Surf. Sci. Vol. 43, 1989, pág.412
5	Michael N. R. Ashfold, Frederik Claeysens, Gareth M. Fuge and Simon J. Henley School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, UK BS8 1TS. Pulsed laser ablation and deposition of thin films, 2003, pág. 24.
6	H.U. Habermeier, Appl. Surf. Sci. 69, 1993, pág.204.
7	Kelly R., and Dreyfus R.W., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B32, 1988, pág.341.
8	D. Dijkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.S. Shaheen, N. Jiswari, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean and M. Croft, Applied Physics Letters 51, 1987, pág.619.
9	Schenck, P.K., Vaudin, M.D., Bonnell, D.W, Hastie, J.W., and Paul, A.J., Appl. Surf. Sci. 127 – 129, 1998, pág.655.
10	A. Cheene, J. Perriere, F. Kerherve, G. Hauchecorne, E. Fogarassy, and C. Fuchs, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 191, 1991, pág. 229.
11	Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler, Naval Research Laboratory, Washington, D.C.,1994. Pulsed Laser Deposition of thin films, Chap 1.
12	Ready, J.F., Applied Physics Letters Vol.3, 1963, pág.11.
13	Miotello, A., and Kelly, R., Applied Physics Letters, Vol. 67, 1995, pág.3535.
14	Otsubo, S., Minamikawa, T., Yonezawa, Y., Morimoto, A., and Shimizu, T., Jpn. J. Applied Physics Vol. 29, No. 1, 1990, pág. 73.
15	Kelly R., and Miotello A., Appl. Surf., Sci. 96 – 98, 1996, pág. 205.
16	K.H. Song, and Xu, X. Xianfan, Appl. Surf. Sci., 1998, pág.111.
17	K.H. Wong, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 10, 1991, pág.801.
18	Kelly, R, Cuomo, J.J., Leary, P.A., Rothenberg, J.E., Braren, B.E., and Aliotta, C.F., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B9, 1985, pág. 329.
19	S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, Applied Physics A Vol. 79, 2004, pág.1311.
20	J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, V. M. Prida, C. García, J. González, R. Varga, and C. A. Ross. Journal of Applied Physics, Vol. 105, 07A945, 2009, pág.07A945.
21	S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, and R. C. O’Handley, Applied Physics Letters, Vol. 77, No. 6, 2000, pág 886.
22	Sozinov, A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 10, 2002, pág. 1746.
23	Arjun Kumar Pathak, Mahmud Khan, Igor Dubenko, Shane Stadler, and Naushad Ali, Applied Physics Letters, Vol.90, 2007, pág. 262504.
24	Ritu Vishnoi, Davinder Kaur, Surface & Coatings Technology 204, 2010, pág. 3773.
25	C.M. Wayman, T.W. Duering. An introduction to martensita and shape memory. Engineering aspects of shape memory alloys. Ed. C.M. Wayman, T.W. Duering

	K.N. Melton, D. Stöckel. Butterworth-Heinemann. London pág. 3.
26	Otsuka K., Wayman C.M., Mechanism of shape memory effect and superelasticity, Shape Memory Materials. Ed. Otsuka K., Wayman C.M., Cambridge University Press. Cambridge, 1999,pág. 27.
27	C.M. Wayman, Progress in Material Science. 36, 1992, pág. 203.
28	De la Flor, Silvia, Tesis: Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. Universidad Politécnica de Cataluña. 2005
29	Harrison, J. H. Mesurable changes concomitant with the shape memory transformations. Engineering Aspects of shape memory alloys, Ed. T.W. Duering; K.N. Melton; D. Stöckel; C.M. Wayman. Butterworth-Heinemann. London, 1990, pág.106.
30	K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, and R. C. O'Handley and V. V. Kokorin, Scripta Materialia, Vol36, No. 10, 1997,pág.1133.
31	K. Ullakko. Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 5, No. 3, 1996, pág. 405.
32	Thorsten Krenke, Mehmet Acet, and Eberhard F. Wassermann,Physical Review B, Vol. 72, 2005, pág.014412.
33	K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, and R. C. O'Handley and V. V. Kokorin, Applied Physics Letters, Vol.69, 1996, pág. 1966.
34	F.J. Castaño, B. Nelson-Cheeseman, R.C. O'Handley & C. A. Ross, J. Phys. D. Applied Physics Vol. 93 No. 10, 2003,pág.8492.
35	C.Y. Chunga, V.A. Chernenko, V.V. Khovailo, J. Pons, E. Cesari, T. Takagi, Materials Science and Engineering A, Vol. 378, 2004, pág. 443.
36	G. Girard, S. B'échu b, N. Caillault, L. Carbone, L. Ortega, D. Fruchart, Journal of Alloys and Compounds, 465, 2008, pág. 35.
37	Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, and K. Ishida, K. Oikawa, Applied Physics Letters, Vol. 85, No. 19, 2004, pág. 4358.
38	T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, Physical Review B Vol. 75, 2007, pág. 104414.
39	J. L. Sánchez Llamazares, T. Sanchez, J. D. Santos, M. J. Pérez, M. L. Sanchez, and B. Hernando Applied Physics Letters, Vol. 92, 2008, pág 12513.
40	J L Sánchez Llamazares, B Hernando, C García, J González Escoda and J J Suñol. J. Phys. D: Applied Physics, Vol. 42, 2009, pág. 5.
41	B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, M. Ilyn, and J. González,Applied Phisics Letters Vol. 94, 2009, pág 222502.
42	J. D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M. L. Sanchez, J. L. Sánchez Llamazares, and B. Hernando, Journal of Applied Physics, Vol. 103, 2008, pág 07B326.
43	B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, J. D. Santos, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, R. Varga, and J. González, Applied Physics Letters 92, 2008, pág.132507.

44	K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutuo, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, Applied Physics Letters, Vol. 88, 2006, pág 122507.
45	V.A. Chernenko, R. Lopez Anton, M. Kohl, Mohtsuka, Iorue and J.M. Barandiaran, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 17, 2005, pág. 5215.
46	W.Q. Zou, Z.L. Lu, S. Wang, G.Q. Yan, S.D. Li, L. Li, W. Miao, L. Lua, F.M. Zhang, Y.W. Du, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol. 321, 2009, pág. 291.
47	J.M. Scholtyssek, G. Meier, U. Merkt, Journal of Crystal Growth Vol. 311, 2008, pág. 79
48	SpectraPro Manual
49	Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler, Naval Research Laboratory, Washington, D.C., 1994. Pulsed Laser Deposition of thin films, pág. 478.
50	WinSpec, Princenton Instruments, Spectroscopic Software Manual
51	I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baro, Review of Scientific Instruments Vol. 78, 2007, pág. 13705
52	Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder
53	J.I. Goldstein, A.D. Romig Jr., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, 1992.