



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN RELATIVA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE CdTe USANDO ESPECTROSCOPIA DE
ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS) ASISTIDA POR
DOBLE PULSO ORTOGONAL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:

FIS. GUILLERMO ABRAHAM QUINTANA SILVA

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Hugo Martín Sobral

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dra. Renela María Valladares McNelis

Facultad de Ciencias, UNAM

Dr Guillermo Santana Rodríguez

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

MÉXICO, CD. MX., NOVIEMBRE, 2022



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.



Instituto
de Investigaciones
en Materiales

**ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN RELATIVA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE $CdTe$ USANDO ESPECTROSCOPIA DE
ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS) ASISTIDA POR
DOBLE PULSO ORTOGONAL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

FIS. GUILLERMO ABRAHAM QUINTANA SILVA

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Hugo Martín Sobral
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dra. Renela María Valladares McNelis
Facultad de Ciencias, UNAM

Dr Guillermo Santana Rodríguez
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

MÉXICO, CD. MX., NOVIEMBRE, 2022

Hoja de datos del jurado

<p>1. Datos del alumno</p> <p>Quintana Silva Guillermo Abraham 55 50 74 61 18 Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Investigaciones en Materiales (<i>IIM-UNAM</i>) Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales 312112161</p>	<p>2. Datos del presidente</p> <p>Dra. Monserrat Bizarro Sordo Instituto de Investigaciones en Materiales (<i>IIM-UNAM</i>)</p>
<p>3. Datos del primer vocal</p> <p>Dr. Hugo Martín Sobral Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (<i>ICAT-UNAM</i>)</p>	<p>4. Datos del segundo vocal</p> <p>Dr. Arturo Robledo Martínez Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco (<i>UAM-Azc</i>)</p>
<p>5. Datos del tercer vocal</p> <p>Dr. Ciro Elíseo Márquez Herrera Facultad de Química (<i>FQ-UNAM</i>)</p>	<p>6. Datos del secretario</p> <p>Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán Instituto de Ciencias Nucleares (<i>ICN-UNAM</i>)</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito</p> <p>Análisis de la Composición Relativa de películas delgadas de <i>CdTe</i> usando Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (<i>LIBS</i>) asistida por Doble Pulso Ortogonal. 150 p 2022</p>	

Agradecimientos

A mis padres, Gabriela Silva y Guillermo Quintana, y a mi hermana Brenda Quintana. Sin su apoyo a lo largo de este camino nada hubiera sido posible. A pesar de las adversidades, su ayuda y cariño incondicional han hecho que este objetivo se haya alcanzado. Muchas gracias por todo lo que han hecho por mí, este logro es mucho más de ustedes que mío.

Al Dr. Martín Sobral por toda su ayuda y sus valiosos consejos durante la realización de este proyecto, así como por la confianza y amistad depositadas a lo largo de todo este tiempo.

A Sofía Márquez, por haber estado a mi lado durante todo este tiempo, y por haber brindado el apoyo que necesitaba, tanto a la distancia como en persona. No hay palabras para agradecerle por siempre estar conmigo.

A la Dra. Monserrat Bizarro, el Dr. José Jiménez Mier y Terán, el Dr. Arturo Robledo, y el Dr. Ciro Herrera, por aceptar tomarse el tiempo para formar parte del jurado para esta tesis, así como por sus observaciones y comentarios que ayudaron a hacer de esta una mejor investigación.

A Tomás y a Coraline, por ser los compañeros más leales e incondicionales en los demasiados días y noches de trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por haber proporcionado la beca de maestría durante el periodo de agosto de 2020 a agosto de 2022, así como a la Universidad Nacional Autónoma de México que, a través de su programa DGAPA-UNAM: BG100918, proporcionó los medios necesarios para llevar a cabo este proyecto.

**ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN RELATIVA
DE PELÍCULAS DELGADAS DE *CdTe*
USANDO ESPECTROSCOPIA DE
ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)
ASISTIDA POR DOBLE PULSO ORTOGONAL**

Noviembre, 2022

Resumen

En el presente proyecto, se estudian las potenciales ventajas que presenta el usar espectroscopía de rompimiento inducido por láser (*LIBS*) asistida por doble pulso ortogonal en su configuración de recalentamiento, para la determinación de la composición relativa de películas delgadas semiconductoras de *CdTe*. El plasma de ablación fue producido al enfocar la radiación ($\sim 30 \mu m$) de un láser *Nd:YAG* pulsado de $5 ns$ de duración, emitiendo a $266 nm$ con una tasa de repetición de $1 Hz$ y una energía de $0.5 mJ$; mientras que el plasma de re-calentamiento fue producido por un segundo láser pulsado bajo las mismas condiciones pero emitiendo en una longitud de onda de $1064 nm$ y una energía de $30 mJ$. Se analizaron seis muestras diferentes, cuatro crecidas en sustratos de vidrio amorfo y dos en Silicio cristalino.

Con estas condiciones, se encontró que el doble pulso produce una intensificación en la señal observada de hasta un orden de magnitud. Asimismo, mediante un análisis de la emisividad integrada en tiempo, se logró determinar la composición relativa de *CdTe* en las muestras analizadas, encontrándose una mayor exactitud y fiabilidad en los resultados al aplicar doble pulso. Para hallar las causas detrás de este comportamiento, se realizó un diagnóstico del plasma al obtener la temperatura y densidad electrónicas mediante un tratamiento de gráficas de Saha-Boltzmann, encontrándose que estos parámetros no difieren entre la condición de pulso sencillo y la de doble pulso. No obstante, se observa que el tiempo de observación se ve incrementado tanto en la temperatura como en la densidad al aplicar doble pulso, algo que es heredado del tiempo en el que la señal es detectable, aumentando hasta en un factor de 10 veces.

Se realizó una caracterización adicional de las muestras mediante Difracción de Rayos X y Perfilometría. Con estos estudios, se determinó que las muestras no tenían ningún tipo de contaminación, y que el daño realizado a las muestras se vio minimizado al enfocar de manera adecuada la radiación, así como que no se realizó un daño extra a las películas por efecto de introducir el segundo pulso.

La mejora significativa en los resultados obtenidos con doble pulso, así como la nula existencia de un cambio en el número de emitentes, llevan a concluir que el aumento en la señal observada y la mejora en los resultados de la composición, son debidos a la existencia de un proceso de re-excitación. En este, el segundo plasma se encarga de recalentar los elementos ablacionados por el primer plasma, logrando que los átomos presentes en el medio puedan volver a emitir las transiciones atómicas observadas, y, gracias a la energía usada, el tiempo de observación se vea aumentado. Las posibles desviaciones en los resultados finales son atribuidas entonces a un posible error de crecimiento o nucleación de las películas delgadas, concluyéndose que el uso de doble pulso ayudar a aumentar la precisión en los cálculos de composición.

Abstract

In this work, the effect of the reheating orthogonal double pulse laser induced-breakdown spectroscopy for the study of *CdTe* thin films composition has been investigated. The ablation plasma was generated by focusing the radiation ($\sim 30 \mu\text{m}$) of a nanosecond pulsed *Nd:YAG*, emitting at 266 nm with a frequency of 1 Hz and an energy of 0.5 mJ ; while the re-heating plasma was produced by a second nanosecond *Nd:YAG* pulsed laser under the same conditions but emitting at a wavelength of 1064 nm and an energy of 30 mJ . Six different samples were analyzed, four of them grown on amorphous glass substrates and the other two on crystalline silicon.

Under these conditions, it was found that the double pulse produces an enhancement of an order of magnitude in the observed signal. Likewise, through an analysis of the emissivity integrated in time, the relative composition of *CdTe* in the analyzed samples was determined, finding greater accuracy and reliability in the results by applying double pulse. To find the causes behind this behavior, a diagnosis of the plasma was made by obtaining the electronic temperature and density through the Saha-Boltzmann plots, finding that these parameters do not differ between the single pulse condition and the double pulse condition. However, it is noted that the observation time is increased both in temperature and density by applying double pulse, something that is inherited from the time in which the signal is detectable, increasing up to a factor of 10 times.

An additional characterization of the samples was carried out by means of X-Ray Diffraction and Profilometry. With these studies, it was determined that the samples did not have any type of contamination, and that the damage done to the samples was minimized by properly focusing the radiation, as well as that no extra damage was done to the films due the second pulse.

The significant improvement in the results obtained with double pulse, as well as the null existence of a change in the number of emitters, lead to the conclusion that the increase in the observed signal and the improvement in the composition results are due to the existence of a re-excitation process. In this, the second plasma is responsible for reheating the elements ablated by the first plasma, allowing the atoms present in the medium to re-emit the observed atomic transitions, and, thanks to the energy used, the observation time is increased. The possible deviations in the final results are then attributed to a possible growth or nucleation errors of the thin films, concluding that the use of double pulse helps to increase the precision in the composition calculations.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. LIBS: Espectroscopía de rompimiento inducido por láser	5
1.1. Características principales del plasma de ablación	6
1.1.1. Evolución temporal	6
1.1.2. Evolución física	8
1.1.3. Ablación de la muestra	10
1.1.4. Radio de Debye	12
1.1.5. Enfoque del haz láser	13
1.2. Diagnóstico del plasma de ablación	17
1.2.1. Modelo del Equilibrio Termodinámico Local (LTE)	17
1.2.2. Análisis de las líneas de emisión	20
1.2.3. Tipos de ensanchamiento y densidad electrónica	23
Ensamchamiento natural	
Ensamchamiento por presión	
Ensamchamiento instrumental	
Ensamchamiento Stark	
Ensamchamiento Doppler	
Ensamchamiento y densidad electrónica	
1.2.4. Temperatura electrónica	27
Ecuación de Boltzmann	
Ecuación de Saha-Boltzmann	
Ecuación de saha Boltzmann en multielementos	
1.3. LIBS y doble pulso	33
Capítulo 2. Películas delgadas: estudio, análisis y métodos de Crecimiento	37
2.1. Películas delgadas	37
2.1.1. Aplicaciones	39
2.2. Crecimiento de películas delgadas	42
2.3. Deposición por Láser Pulsado (PLD)	48
2.4. Caracterización de películas delgadas por medio de LIBS	52

Capítulo 3. Metodología experimental	59
3.1. Diseño del montaje experimental	59
3.2. Procedimiento de enfoque del láser	64
3.2.1. Determinación de la distancia focal real	64
3.2.2. Determinación del diámetro del <i>beam waist</i>	66
3.3. Películas delgadas analizadas	67
3.3.1. Condiciones de crecimiento	67
3.3.2. Caracterización	69
Capítulo 4. Resultados y discusión	75
4.1. Identificación de las líneas de emisión y ajustes de Lorentz	75
4.2. Búsqueda de parámetros óptimos de medición	80
4.2.1. Energía de ablación y energía de re-excitación	80
4.2.2. Condiciones de adquisición	85
Tiempo de retraso de disparo de la cámara	
Tiempo de retraso entre pulsos e intensificación	
4.3. Composición elemental de películas delgadas	96
4.4. Diagnóstico del plasma	104
4.4.1. Densidad electrónica	107
4.4.2. Temperatura electrónica	111
4.4.3 Medición del radio de Debye y criterio de LTE	119
4.4.4. Corroboración del ensanchamiento por efecto Doppler	123
4.5. Discusión	125
Conclusiones	131
Referencias	135
Apéndices	143

La ciencia es la poesía de la realidad.

Richard Dawkins

Introducción

Antecedentes y justificación

En la era moderna, conocer la composición de los materiales con los que se trabaja, ya sea en el campo académico o el industrial, tiene una relevancia muy marcada, por lo que, a lo largo de los años, se han formulado diversos procedimientos a través de los cuales se pueda alcanzar este objetivo. Uno de los más estudiados es la espectroscopía de rompimiento inducido por láser (*LIBS*, por sus siglas en inglés). Esta, es una técnica de análisis espectroscópico que permite conocer la composición de cualquier material a través del estudio de la luz emitida por un plasma formado sobre la muestra, el cual es generado gracias al uso de un láser pulsado de alta potencia.

El análisis espectral del plasma arroja los picos de intensidad que corresponden a las líneas de emisión provenientes de las transiciones atómicas correspondientes a los elementos químicos que componen a las muestras. Así, usando el espectro de emisión es posible determinar propiedades físicas y morfológicas tanto del plasma como la muestra, además de proporcionar información sobre la técnica en sí, como lo es el límite de detección y la señal detectada.

El creciente interés en esta técnica yace principalmente en las grandes virtudes que posee. Ejemplo de lo anterior es que no requiere ningún tipo de preparación de las muestras, pudiendo estudiarse estas en cualquier estado de agregación. Igualmente, con *LIBS* se obtiene una gran resolución espacial, además de tratarse de un sistema portátil, con el cual se pueden hacer análisis remotos de manera efectiva sin dañar en sobremanera las muestras.

No obstante, *LIBS* también presenta algunas limitaciones frente a otras técnicas similares de análisis. La principal de estas es la sensibilidad de detección

relativamente baja que posee, permitiendo detectar solo unas cuantas partes por millón. Por este motivo, constantemente se buscan maneras mediante las cuales los límites de detección puedan ampliarse.

Uno de los métodos más usados para este objetivo es el uso del doble pulso [57]. Existen diversas maneras en las que este arreglo experimental pueden ser aplicado, una de ellas es la geometría ortogonal en la modalidad de re-calentamiento. En esta configuración, se utilizan dos láseres pulsados, uno de los cuales produce ablación directa sobre la muestra al incidir perpendicularmente a ella, mientras que el segundo llega paralelamente a la muestra con un determinado retraso temporal respecto al primer láser.

Con este tipo de arreglo experimental, se logra crear un sistema en el que el segundo láser llega a re-excitar los elementos ablacionados por el primer láser sobre la muestra, aumentando la señal detectada y, por ende, la sensibilidad de detección. Esto se logra sin aumentar la masa ablacionada, lo que disminuye significativamente el daño realizado a las muestras. A pesar de estas notables virtudes, las características tan particulares que se generan con este arreglo han hecho que los estudios donde se aborda este tema sean limitados, encontrándose resultados variados dependiendo fuertemente de las condiciones experimentales y de los materiales analizados [57].

Las cualidades tanto de *LIBS* por sí sola como de su variante asistida por doble pulso ortogonal, posicionan a la técnica como un gran candidato para el estudio de composición elemental de diversos tipos de materiales, entre los que se pueden encontrar las películas delgadas. Muestras de este estilo resultan particularmente interesantes de analizar debido a la gran importancia que tienen en la vida moderna, ya que sus aplicaciones son infinitas en el campo de la tecnología, permitiendo crear los microcomponentes que todos los dispositivos electrónicos utilizan para su funcionamiento.

Por lo anterior es que se hace hincapié en la búsqueda de técnicas que permitan obtener una correcta caracterización de las películas delgadas de una manera sencilla y eficiente, en la que no se les realice un daño mayúsculo a las muestras.

Esto es algo de particular importancia en este caso pues las películas delgadas son recubrimientos que pueden tener grosores de apenas uno cientos de nanómetros, lo cual, las hace muy sensibles al daño físico y mecánico.

Es en este contexto que, en el presente proyecto, se propone el uso de la técnica de *LIBS* asistida por doble pulso ortogonal en su modalidad de recalentamiento para la determinación de la composición elemental de películas delgadas semiconductoras. La aplicación de este modelo experimental para la determinación de la composición de cuerpos como películas delgadas es un estudio que no se ha realizado antes, siendo algo innovador en el campo que permitirá obtener resultados importantes al aumentar los niveles de detección sin sacrificar a cambio la cantidad de masa ablacionada en muestras cuya cantidad e integridad pueden quedar comprometidas bajo otras técnicas de caracterización.

Objetivos

Para este proyecto, se plantea como objetivo principal aplicar la técnica de *LIBS* intensificada con el uso de dos láseres ortogonales en la configuración de recalentamiento, para la caracterización de películas delgadas semiconductoras de *CdTe* crecidas en vacío mediante deposición por láser pulsado (*PLD*, por sus siglas en inglés), las cuales tienen aplicaciones fotovoltaicas.

La caracterización se llevará a cabo analizando el espesor y la composición relativa de las películas delgadas. Este estudio tendrá de trasfondo un proceso de optimización en el cual se determinarán las condiciones de adquisición bajo las cuales la fiabilidad de los resultados finales se verá maximizada. Asimismo, la determinación del espesor se llevará a cabo mediante un estudio de perfilometría.

Hipótesis

Usando la técnica de *LIBS* asistida con el uso de dos láseres en incidencia ortogonal en configuración de recalentamiento, se logrará determinar la composición relativa de diferentes películas delgadas de *CdTe*. Mediante el uso de esta técnica, se logrará una mejora significativa en la caracterización de composición y de espesor, ya que la señal detectada podrá ser aumentada, mejorando así la observación de

las líneas de emisión correspondientes a los elementos presentes en los recubrimientos de las muestras, sin que el material removido por el plasma aumente.

Con todo esto, *LIBS* representará una excelente opción para la caracterización física y morfológica de las películas delgadas al lograr aumentar la señal detectada únicamente mediante un proceso de re-excitación

Metodología

El método que se seguirá en este proyecto de es de tipo investigación experimental. En primer lugar, se formulará un arreglo experimental que permita realizar un análisis completo, de las dos vertientes principales: usando pulso sencillo y doble pulso. Con ello, se realizará un proceso de optimización de los diversos parámetros de adquisición del experimento, esto a fin de lograr maximizar la señal que se pueda observar y aumentar la calidad de la caracterización.

Posteriormente, se determinará la composición relativa de los elementos presentes en las muestras a través de un estudio de la emisividad dada por las transiciones atómicas observadas. Nuevamente, se hará una comparación entre las dos condiciones experimentales propuestas, de manera que se logrará determinar si hay una mejora o no en los resultados arrojados.

Finalmente, se hará un diagnóstico completo de las propiedades físicas de los sistemas generados por ambos plasmas. Esto se realizará con el objetivo de poder determinar el origen de las posibles diferencias que puedan existir entre las composiciones medidas usando pulso sencillo y doble pulso

Adicionalmente a lo anterior, se realizarán también procesos de caracterización alternos que complementen los resultados obtenidos. Se propone como primer método el uso de perfilometría para la caracterización del espesor de las películas; y, por otra parte, se sugiere un estudio de Difracción de Rayos X que permita descartar la posible presencia de contaminantes en las muestras.

Capítulo 1

LIBS: Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser

La espectroscopía de rompimiento inducido por láser (por sus siglas en inglés, *LIBS*, *Laser Inducted Breakdown Spectroscopy*), es una técnica de análisis espectroscópico de emisión atómica que permite conocer la composición de un determinado material a partir del estudio de la luz generada por un plasma creado sobre la muestra. Es así que este tipo de análisis permite determinar diferentes características del material empleado, tales como la composición atómica o la composición relativa.

En un arreglo típico de *LIBS*, el plasma es formado gracias al uso de un láser pulsado de alta potencia, cuyo haz es enfocado sobre la muestra usando una lente convergente. Dadas las altas temperaturas que el plasma formado sobre la muestra es capaz de alcanzar, este induce que parte de la zona donde el haz es enfocado sea vaporizada, generando una nube de especies atómicas libres, tanto iónicas como neutras.

La emisión radiativa de estas especies es recolectada, generalmente mediante el uso de una fibra óptica, para posteriormente ser analizada mediante un monocromador o algún dispositivo de dispersión, el cual permite, mediante un análisis computacional, determinar la composición de la muestra al considerar el espectro de emisión único que cada elemento de la naturaleza presenta. Todos los elementos previamente descritos suelen ser coordinados temporalmente mediante un generador de retrasos. Un bosquejo del arreglo típico de *LIBS* se presenta en la Figura 1.

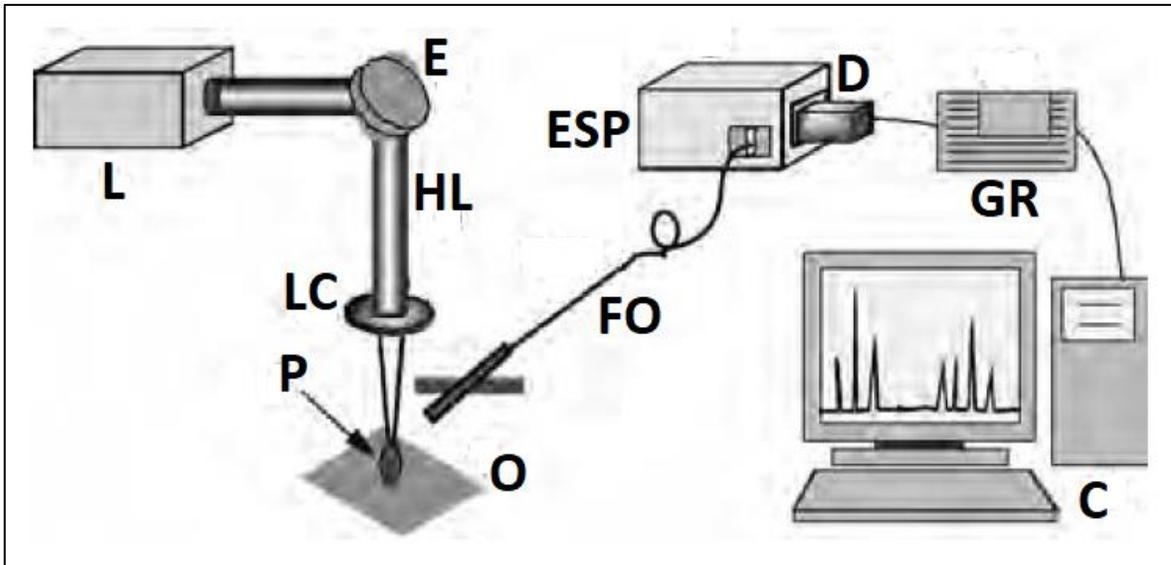


Figura 1. Arreglo experimental típico de *LIBS*. Los elementos correspondientes son: láser (L), espejo (E), haz del láser (HL), lente convergente (LC), plasma (P), muestra (O), fibra óptica (FO), espectrógrafo (ESP), detector (D), generador de retardos (GR) y computadora (C) [1].

Siendo de esta manera, el estudio del plasma es de gran importancia para la correcta aplicación de *LIBS*, ya que este contiene toda la información sobre la muestra que se estudia. Por esta razón, a continuación, se enumerarán las principales características que describen al plasma.

1.1. Características principales del plasma de ablación

1.1.1. Evolución temporal

La evolución temporal del plasma de ablación se da en un intervalo de tiempo corto, el cual puede llegar hasta los cientos de microsegundos, dependiendo de la energía aplicada por el láser. Este hecho se debe a que los plasmas utilizados en *LIBS*, son formados utilizando una fuente pulsada de alta potencia, cuyos pulsos pueden ocurrir en intervalos de tiempo del orden de nano o picosegundos, llegando incluso hasta los femtosegundos. Por esta razón, el estudio de la evolución temporal del plasma resulta de suma importancia, ya que es dentro de un pequeño intervalo de tiempo en el cual es posible obtener información sobre la muestra analizada.

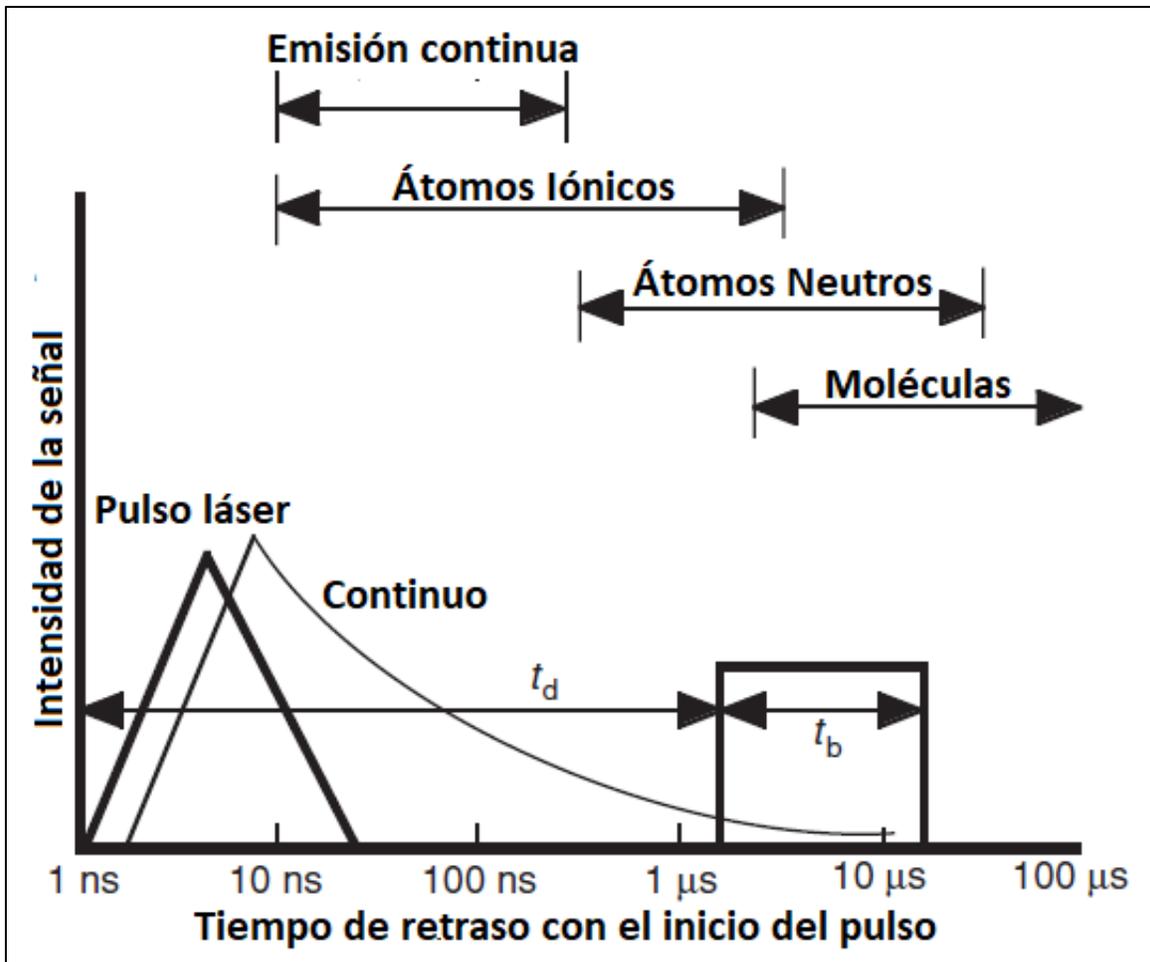


Figura 2. Evolución temporal del plasma de ablación, Se muestra el orden en el cual las especies comienzan a observarse. [1].

En los primeros nanosegundos de vida del plasma, se observa que el espectro se presenta como un continuo que no arroja grandes variaciones en la intensidad, imposibilitando la identificación de líneas de emisión, y obligando a desechar la información de la muestra contenida en este lapso. Lo anterior halla su origen en la predominancia de dos tipos de radiación: por una parte, la radiación debida al frenado de los electrones libres cuando estos se encuentran ante la presencia de núcleos atómicos, es decir, la radiación Bremsstrahlung; y, por otra parte, la radiación proveniente de la recombinación entre los átomos arrancados de la muestra y los electrones libres [1].

A tiempos posteriores, el espectro continuo comienza a disminuir, mientras que la intensidad de las especies atómicas comienza a ser más notable. Se observa que

las primeras especies en aparecer son las que poseen algún grado de ionización, seguidas de las especies neutras, para finalmente terminar con las moléculas. Lo anterior se ilustra en la Figura 2.

1.1.2. Evolución física [2]

Para comprender la evolución que el plasma de ablación tiene, hay que entender el proceso de rompimiento que se genera por el láser pulsado. El rompimiento por excitación óptica se da gracias a las colisiones triples que acontecen entre electrones libres, fotones y elementos neutros, las cuales llevan a que ocurra una avalancha de ionización en la región focal.

Más ampliamente, lo que sucede cuando el haz láser incide sobre la muestra es que los electrones libres son acelerados gracias al campo eléctrico que este genera, hecho que lleva a un aumento en la energía electrónica. Esta redistribución de la energía electrónica induce que las colisiones triples aumenten tanto la ionización de los átomos como el número de electrones libres en el medio, llevando así finalmente a que la absorción de energía desemboque en una avalancha de las especies atómicas que son evaporadas del material. Es gracias y durante el proceso de rompimiento que se genera el plasma de ablación.

Una vez que el plasma se ha formado, este comienza a expandirse en todas direcciones a una velocidad promedio que puede llegar hasta los 10^5 m/s, provocando una onda de choque en los alrededores. No obstante, la velocidad de propagación siempre será ligeramente mayor en la dirección desde la cual proviene el haz del láser, de ahí es que el plasma de ablación típico siempre posee una forma de pluma alargada en esta dirección. Es importante mencionar que el plasma no se ve afectado por la radiación proveniente del láser ya que durante el tiempo posterior a su formación este se vuelve completamente opaco a la radiación del láser, con lo que los fotones provenientes de este dispositivo únicamente interactúan con la superficie inmediata del plasma, dejando sin ninguna afectación a los átomos contenidos en la pluma.

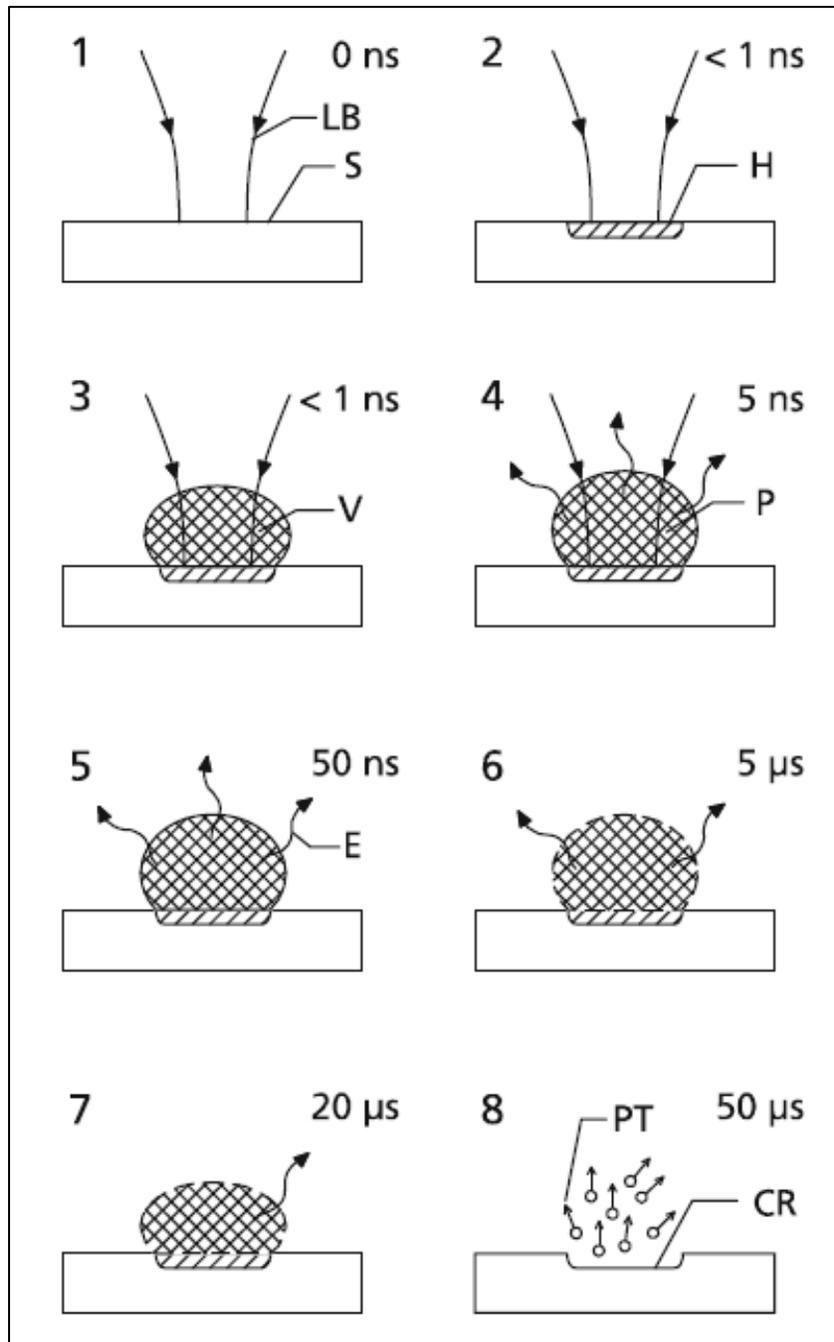


Figura 3. Evolución morfológica del plasma de ablación en el tiempo. En cada una de las fases se especifican: el láser incidente (*LB*), la superficie de ablación (*S*), la región focal donde se deposita la energía (*H*), el material evaporado (*V*), el plasma (*P*), la emisión específica de los elementos (*E*), el cráter dejado por el plasma (*CR*), y las partículas producto de la recombinación en el decaimiento (*PT*). [2]

La evaporación del material descrita anteriormente es una simplificación del proceso real que ocurre referente a muestras sólidas no orgánicas. En la realidad, dependiendo de los parámetros de ablación, se pueden formar fases líquidas de transición; además, existe la posibilidad de que parte del material ablacionado no

sea evaporado, sino que sea eyectado en forma de microgotas provenientes de la presión ejercida por la onda de choque del plasma sobre una capa derretida de la muestra. Asimismo, en el caso de muestras orgánicas, la evaporación ocurre de manera diferente, ya que el material inicial sobre el que se ablaciona es primeramente desintegrado, para después ser fragmentado y finalmente disociado.

Posteriormente, una vez que el plasma se ha formado completamente, este comienza un proceso de decaimiento y enfriamiento al haber una recombinación de los componentes dentro de él, es decir, los electrones libres y los átomos ionizados se combinan para dar paso a átomos neutros, mientras que estos nuevos átomos se combinan para formar moléculas más complejas. En el tiempo de decaimiento, el enfriamiento se debe a una disipación de la energía tanto en radiación como en conducción.

Es durante el proceso de expansión y de decaimiento del plasma que este emite la radiación específica de los diferentes elementos químicos que lo componen, y a través de la cual es posible determinar los componentes que constituyen la muestra que se analiza.

Por último, el proceso de ablación culmina cuando el plasma ha decaído completamente y en el lugar donde este formó queda un cráter. Las dimensiones de este dependerán, nuevamente, de los parámetros bajo los cuales se llevaron a cabo las mediciones. Toda la evolución temporal del plasma se ejemplifica gráficamente en la Figura 3.

1.1.3. Ablación de la muestra [5]

Como ya se ha mencionado, las características del cráter que queda en el material a analizar dependen, tanto del tipo de material sobre el cual se realizan las mediciones, como de las condiciones bajo las cuales se haya llevado a cabo la ablación. Por tanto, la energía de incidencia, el tiempo de pulso del láser, el enfoque de la lente, entre otros parámetros, son los que determinarán la manera en la que el cráter será formado.

Lo previamente descrito se ejemplifica en la Figura 4, en donde se muestra la diferencia que hay entre un cráter formado con un láser de picosegundos y uno formado con un láser de nanosegundos. En ella se puede ver que, para el caso del láser de picosegundos, existe una menor re-deposición de masa, así como un menor daño por estrés en la superficie. Esto se debe en mayor medida a que la duración de pulsos de picosegundos permite que el proceso de evaporación en la ablación sea más directo, es decir, que ocurra en una transición directa del estado sólido al estado gaseoso.

Por su parte, los láseres pulsados del orden de los nanosegundos poseen una duración que se encuentra cercana al orden del tiempo necesario para calentar la red atómica de un material, de manera que la ablación generalmente está acompañada por una conducción del calor producto de la energía electrónica y de la formación de una zona de derretimiento del material en la muestra.

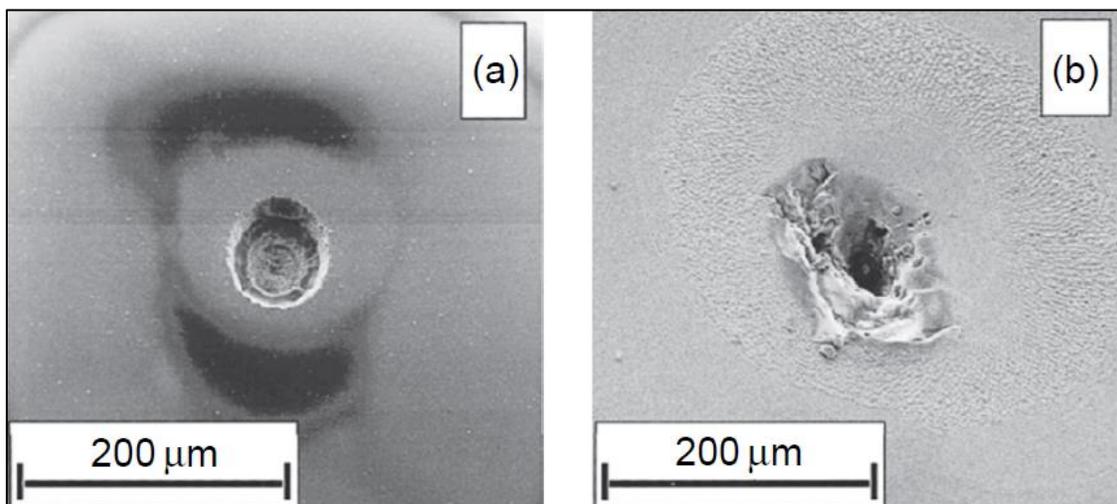


Figura 4. Comparación de los cráteres formados al aplicar 50 pulsos sobre una superficie de vidrio utilizando láseres de (a) picosegundos, y (b) nanosegundos. [5]

La existencia de esta zona de derretimiento, el cual se re-condensa rápidamente en la superficie de la muestra, puede llevar a que exista una diferencia en la reflectividad de la superficie, hecho que provoca que el cráter posea una serie de elevaciones alrededor de la depresión principal, mismas que pueden entorpecer las mediciones al cambiar la altura de ablación. Asimismo, existe la posibilidad de que dentro de esta zona de derretimiento haya una evaporación selectiva de los

elementos que se encuentran a la muestra, la cual puede llevar a una alteración de la composición de esta.

Debido a las razones expuestas anteriormente es que, para mantener las mediciones en su estado óptimo y obtener resultados fiables, no es recomendable realizar un horadado de demasiados pulsos en un mismo punto de la muestra. En el caso del presente trabajo, esta recomendación se realiza por efecto del grosor minúsculo de las muestras con las que se trabaja.

Matemáticamente, existen modelos que permiten modelar las condiciones y efectos que acontecen en el proceso de remoción de materia. Es en este contexto que la siguiente ecuación otorga un valor estimado de la irradiancia mínima que es requerida para que un solo pulso láser genere vaporización en un material [4]:

$$I_{\text{mín}} = \rho L_v \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta t}}, \quad (1)$$

donde ρ es la densidad física, κ es el coeficiente de difusión térmica, L_v es el calor latente de vaporización y Δt es la duración del pulso. Las unidades de la irradiancia mínima utilizadas en esta ecuación son W/cm^2 .

Por su lado, un estimado de la masa que es removida por el plasma puede ser calculado a través de la siguiente ecuación [4]:

$$M = \frac{E (1 - R)}{C_p (T_b - T_0) + L_v}, \quad (2)$$

donde T_0 es la temperatura con la que se realizó el experimento, E es la energía del láser, C_p es el calor específico, R es la reflectividad y T_b es el punto de ebullición propio del material en el medio.

1.1.4. Radio de Debye

Hasta el momento, se ha hecho énfasis en que las interacciones entre los elementos que son arrancados de la muestra son las que determinarán la formación del plasma

por acción del rompimiento inducido, además, las interacciones de estos elementos dentro del plasma una vez formado también son de suma importancia pues ayudan a determinar la manera en que la emisión es observada. Es por estas razones que los fenómenos colectivos dentro del plasma juegan un papel muy importante en el correcto estudio de *LIBS*.

De lo descrito anteriormente se puede deducir que, dentro de los plasmas, los fenómenos colectivos necesariamente van a predominar sobre los fenómenos individuales. Es así como, para poder cuantificar las dimensiones bajo las cuales los fenómenos individuales predominan sobre los colectivos y poder brindar un criterio para determinar si el plasma se formó bajo las condiciones adecuadas de ablación, se define el radio de Debye de acuerdo con la expresión siguiente [6]:

$$\rho_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{2 e^2 n_e}} \approx \left[50 \sqrt{\frac{T}{n_e}} \right] m, \quad (3)$$

donde ϵ_0 es permitividad del vacío, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, n_e es la densidad electrónica y e es la carga del electrón.

En la segunda igualdad de la ecuación (3) las constantes involucradas fueron sustituidas de manera que las unidades finales del radio de Debye se hallen dadas en metros (m). Así, para las condiciones típicas de *LIBS*, como las usadas en el presente trabajo, se tiene que para una temperatura de $10,000 K$ y una densidad electrónica de $10^{22} m^{-3}$, el radio de Debye se acerca a un valor de $5 \times 10^{-8} m$. Nótese que en este valor es ordenes de magnitud menor que el tamaño promedio de un plasma de *LIBS*, el cual puede llegar a tener extensiones del orden de los milímetros. Por ende, bajo estas condiciones, los fenómenos colectivos tienen una mayor injerencia sobre el comportamiento del plasma en comparación a los fenómenos individuales.

1.1.5. Enfoque del haz láser

La irradiancia es definida como la potencia de la radiación por unidad de área, en este caso la proveniente del láser, que es aplicada sobre una unidad de área. Es

por este motivo que la radiación del láser pulsado es enfocada utilizando una lente convergente, ya que, al reducir el área del spot del láser, la irradiancia puede aumentar a valores mayores a los 10^8 W/cm^2 , con lo que la mayoría de las sustancias que sean expuestas a estos valores de irradiancia serán transferidas a un estado de plasma en unos cuantos nanosegundos.

La capacidad de enfocar correctamente la radiación láser depende de muchos factores, entre los principales está la calidad del perfil del láser y la longitud de onda utilizada. Si se considera un caso ideal de un láser que posea un perfil de haz completamente Gaussiano, el haz puede enfocarse utilizando una lente convergente (la cual se considera libre de aberraciones ópticas) sobre un área definida por el radio del *beam waist*, o cintura del haz por su traducción al español, el cual se define con la siguiente expresión [2]:

$$w_0 = \frac{2 f \lambda}{\pi D}, \quad (4)$$

donde w_0 es el radio del *beam waist*, f es la distancia focal de la lente usada, λ es la longitud de onda de la radiación del láser y D es el diámetro de la zona iluminada en la lente. En la Figura 5, se muestra gráficamente la posición espacial del *beam waist*.

De los elementos de la ecuación (4), hay que hacer notar que el diámetro D de la zona iluminada en la lente no puede ser mucho mayor que la distancia focal de la lente f , esto debido a que el valor mínimo que el diámetro del *beam waist* puede tomar es del orden de la longitud de onda del láser λ .

Conocer el valor del radio del *beam waist* resulta de suma importancia pues este tiene una influencia directa sobre la resolución espacial que se puede alcanzar el LIBS. Esto tiene su origen en que, gracias a la interacción del haz láser con la muestra, se genera un cráter que posee un diámetro mucho mayor al valor de w_0 , lo cual es causado procesos de conducción de calor y de transporte de material.

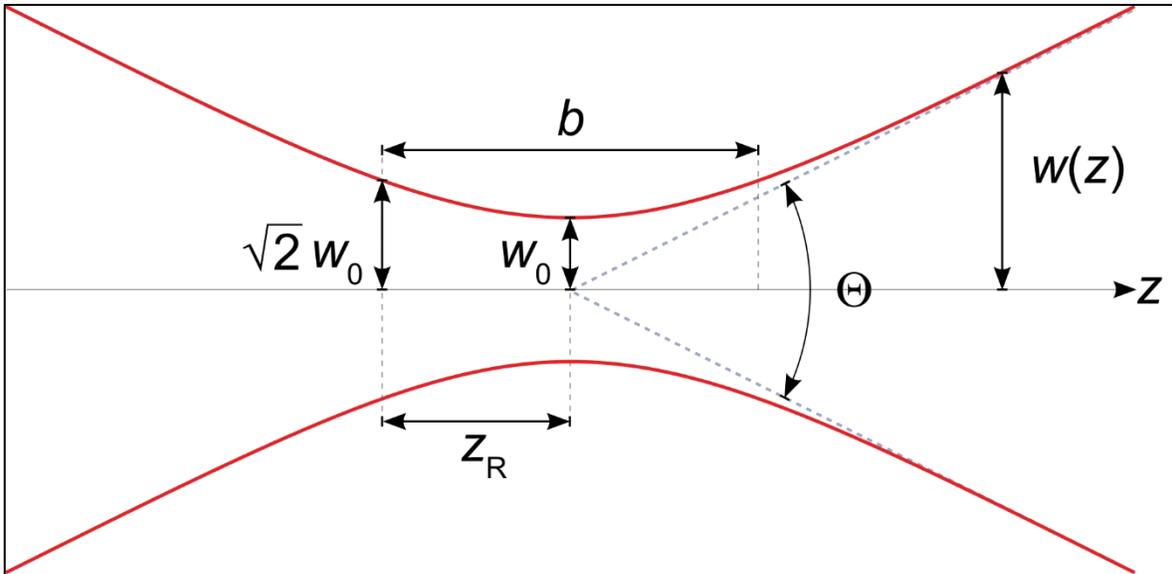


Figura 5. Diagrama del enfoque del haz Gaussiano. En él, se muestra el radio de cintura del haz (w_0), la distancia de Rayleigh (z_R), el valor del radio del haz en z_R , el ángulo completo de divergencia del haz (θ), y el radio del haz para cualquier distancia a la lente $w(z)$. [7]

Por otra parte, para un haz Gaussiano se satisface la siguiente invariancia de propagación [2]:

$$\frac{w_0 \theta_0}{\lambda} = \frac{1}{\pi}, \quad (5)$$

donde θ_0 es el ángulo de divergencia del haz Gaussiano. Esta relación se cumple en la medida en la que la óptica del arreglo experimental no cambie el carácter Gaussiano del haz láser. Asimismo, hay que notar que el ángulo de divergencia es mayor para valores menores del radio del *beam waist*.

Si se quisiera conocer el valor del radio del haz en cualquier punto del camino óptico (z), cantidad que se ve ejemplificada gráficamente en la Figura 5, se debe utilizar la siguiente relación [8]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad (6)$$

donde z_R es la distancia de Rayleigh, misma que se define como el punto donde el radio del haz toma un valor de $\sqrt{2}w_0$, o que se puede hallar a través de la siguiente relación [8]:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2 n}{\lambda}. \quad (7)$$

donde n es el índice de refracción del medio en el que se propaga el haz.

El modelo del haz Gaussiano es una idealización pues en este se considera que el haz tiene la menor divergencia que es físicamente posible. Sin embargo, los láseres reales difieren de este caso ideal, y esta diferencia queda cuantificada a través de la relación estandarizada de propagación, M^2 [2]:

$$M^2 = \frac{\pi d \Theta}{4 \lambda}, \quad (8)$$

donde d es el diámetro del haz emitido por el láser, y Θ es el ángulo completo de divergencia del haz, mismo que se muestra en la Figura 5. El valor más pequeño que M^2 puede tomar, es decir, el valor que adquiere para el modelo Gaussiano, es 1. Para láseres reales, esta relación siempre satisface que $M^2 > 1$ [2].

Con los elementos descritos en las ecuaciones anteriores, la irradiancia promedio por pulso aplicada en la ubicación del *beam waist* puede encontrarse mediante [2]:

$$I_f = \frac{E_L}{\tau_L \pi w_0^2} = \frac{\pi E_L D^2}{4 \tau_L f^2 \lambda^2 M^4}, \quad (9)$$

donde E_L es la energía del láser aplicada por pulso y τ_L es la duración de los pulsos.

En la ecuación (9) se puede apreciar que la irradiancia varía con el inverso cuadrado la distancia que hay entre la lente y la muestra, ya que los demás valores de la ecuación son constantes. Este hecho tiene dos implicaciones: primera, que la irradiancia máxima se dará cuando la distancia entre la lente de enfoque y la muestra sea la correspondiente a la formación del *beam waist* en la superficie; y

segunda, que las más mínimas variaciones en el enfoque del haz pueden cambiar abruptamente la irradiancia aplicada sobre la muestra.

Es por las razones expuestas anteriormente que el enfoque juega un papel crucial en el correcto análisis de cualquier muestra, en particular al tratarse de muestras como las que se estudian en el presente trabajo debido al grosor que presentan las películas delgadas.

Una manera de aumentar la precisión del enfoque es considerando el efecto que el cambio de índice de refracción en el camino óptico tiene sobre la distancia focal real de la lente. Para lo anterior, hay que considerar la fórmula Gaussiana para lentes delgadas, es decir [9]:

$$\frac{1}{f} = (n_l - n_m) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (10)$$

donde f es la distancia focal experimental de la lente, n_l es el índice de refracción del material de la lente, n_m es el índice de refracción del medio en donde se propaga la radiación, y R_1 y R_2 corresponden a los radios de curvatura que forman las caras de la lente.

Si se considera que el medio en el que el haz se propaga es el aire, y que se trata de una lente planoconvexa, la ecuación (10) se simplifica y se puede escribir como:

$$\frac{1}{f} = \frac{n_l - 1}{R}, \quad (11)$$

esto pues el índice de refracción del aire satisface $n_{aire} \approx 1$, además de que en una lente planoconvexa solo se tiene un radio de curvatura [9].

1.2. Caracterización del plasma de ablación

1.2.1. Modelo del Equilibrio Termodinámico Local (LTE)

Cuando un sistema complejo, como lo es el plasma de ablación, el cual se encuentra compuesto por átomos, iones, moléculas y electrones, se encuentra en un estado

de equilibrio termodinámico, es posible describir varias de sus propiedades a través de la temperatura. Sin embargo, es muy difícil hallar sistemas como este que se encuentren en su totalidad en equilibrio termodinámico, y por este motivo es que se opta por utilizar aproximaciones como la denominada equilibrio termodinámico local (por sus siglas en inglés, *LTE*, *Local Thermodynamic Equilibrium*).

El modelo de *LTE* se desarrolla bajo la suposición de que, en cada sección puntual del sistema es posible determinar una temperatura local, de manera que hay un equilibrio termodinámico en cada una de las secciones locales, el cual puede variar entre secciones adyacentes. Es así como, bajo estos preceptos, todo el sistema completo puede ser descrito en términos de la densidad y de la temperatura electrónicas.

Siendo que la temperatura electrónica puede usarse como un medio para describir al plasma de ablación, en esta aproximación, la función de distribución que define a la velocidad de los electrones es la función de distribución de Maxwell, dada por [4]:

$$f_M = \left(\frac{m_e}{2 \pi k T} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{- m_e v^2}{2 k T} \right\}, \quad (12)$$

donde m_e es la masa del electrón, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y v es la velocidad electrónica.

Igualmente, bajo el régimen de *LTE* es posible considerar que la intensidad de radiación de una línea de emisión correspondiente a determinada especie atómica queda definida por la ecuación [4]:

$$I_{mn} = \frac{h \nu_{mn}}{4\pi} A_{mn} N_m, \quad (13)$$

donde h es la constante de Planck, N_m es la densidad atómica o iónica en el nivel m , A_{mn} es la probabilidad de transición del nivel m al n en una emisión espontánea, y ν_{mn} es la frecuencia emitida en la misma transición.

A su vez, en la ecuación (13), la densidad atómica N_m está definida por la función de distribución de Boltzmann, la cual, considerada respecto al estado base de la especie, se escribe como [3]:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m}{Q(T)} \exp\left\{\frac{-E_m}{k T}\right\}. \quad (14)$$

Esta misma ecuación puede ser formulada respecto a otro nivel atómico cualquiera siguiendo la misma función de distribución [4]:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left\{\frac{-(E_m - E_n)}{k T}\right\}. \quad (15)$$

En las relaciones (14) y (15), los componentes son todos correspondiente a una misma especie atómica, mismos que representan: N es la densidad total, $Q(T)$ es la función de partición, $E_{m,n}$ es la energía de los niveles m y n , y $g_{m,n}$ es el peso estadístico de estos últimos.

No obstante, a pesar de las virtudes que este modelo presenta y de las facilidades que da al permitir describir varios parámetros a través de distribuciones conocidas en función de la temperatura, no siempre es posible aplicarlo en el estudio de plasmas de ablación. Lo anterior se debe a que no siempre hay un equilibrio entre los procesos que ocurren dentro del sistema, lo que lleva a que no haya una distribución de los estados excitados ni tampoco de la energía dentro del cuerpo del plasma, impidiendo definir una temperatura en cada sección puntual.

Para determinar las condiciones bajo las cuales es posible aplicar el modelo de *LTE* se han establecido varios criterios. Uno de los principales es el criterio de McWhirter, el cual establece la densidad electrónica mínima necesaria para que la aproximación sea válida, cuya expresión matemática es la siguiente [6]:

$$n_e \gg (1.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}) \sqrt{T} (\Delta E^3), \quad (16)$$

donde n_e es la densidad electrónica y ΔE es el cambio de energía proveniente de la transición atómica en unidades de eV.

A pesar de la sencillez que este criterio tiene, esta es una condición que no es fácil de satisfacer, puesto que se requieren transiciones atómicas energéticas que posean diferencias superiores a los 2 eV. Asimismo, si se consideran temperaturas del orden de los 10,000 K, la cual es una temperatura típica de LIBS, debe existir una densidad electrónica superior a 10^{16} cm^{-3} , condición que se logra satisfacer, pero solamente en los primeros momentos de vida del plasma.

1.2.2. Análisis de las líneas de emisión

Analíticamente, la técnica de LIBS se sustenta en gran medida en la propiedad que las líneas de emisión tienen de poder relacionar las características principales de sus perfiles matemáticos con las propiedades físicas del plasma, como temperatura o densidad electrónicas, mismas que se sabe es posible hallar usando el modelo del LTE.

Para determinar las características de los perfiles es necesario considerar qué tipo de proceso es el que tiene una mayor predominancia en el ensanchamiento de las líneas de emisión, y, con base en ello, determinar si el perfil estadístico que se utilizará es uno que mantenga la simetría de la distribución o uno que no lo haga.

Si se opta por utilizar un perfil estadístico que no sea homogéneo, lo pertinente es utilizar un ajuste Gaussiano, el cual posee un perfil de la forma [4]:

$$I(\sigma) = \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi \Gamma^2}} \exp \left\{ - \frac{4 \ln(2) (\sigma - \sigma_0)^2}{\Gamma^2} \right\}, \quad (17)$$

donde σ es el número de onda $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ y σ_0 es el número de onda particular de la transición de estado. Por su parte, Γ es el ancho completo a la mitad del máximo del perfil, o también denominado como *FWHM* por sus siglas en inglés (*Full-Width at Half-Maximum*), el cual se define como [2]:

$$\Gamma = \sigma_0 \sqrt{\frac{8 k T \ln (2)}{M c^2}}, \quad (18)$$

donde M es la masa de la especie que proporciona las líneas de emisión.

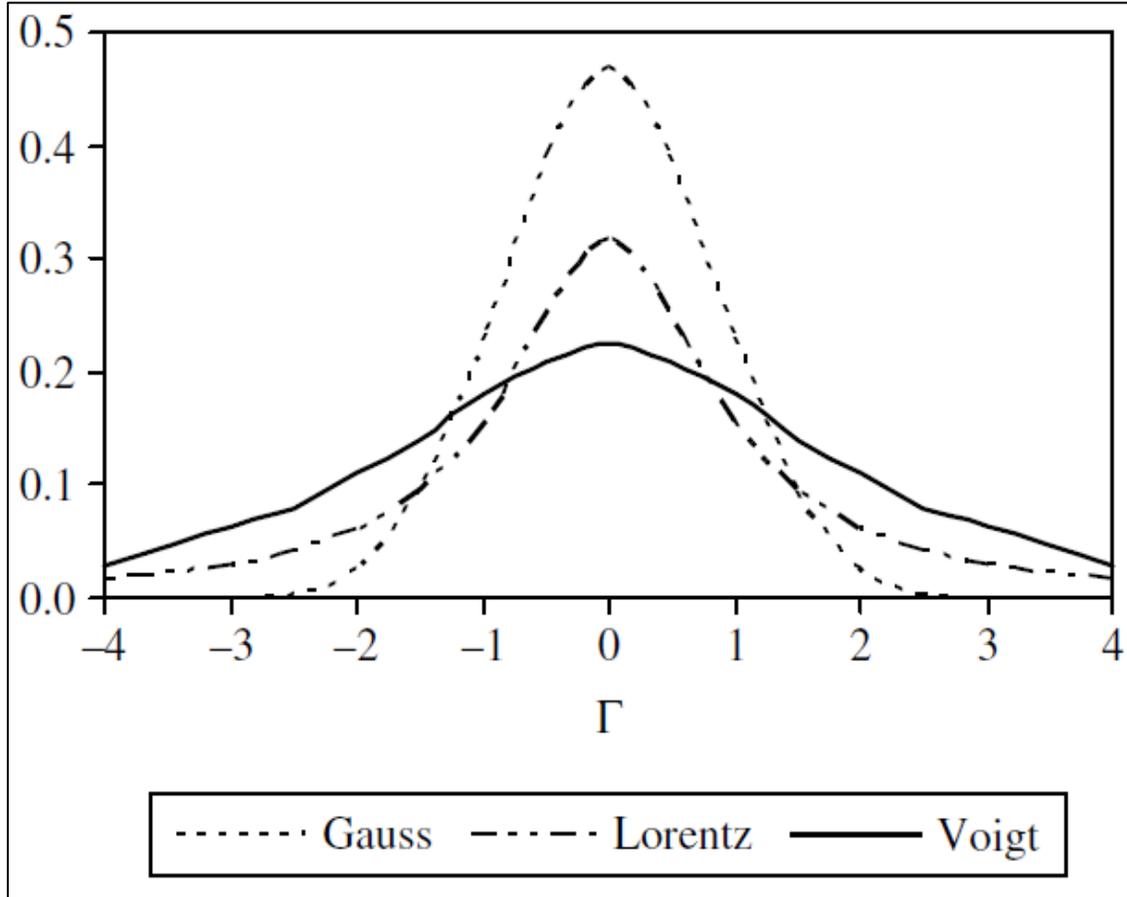


Figura 6. Comparativa entre los perfiles de Lorentz, Gauss y su convolución, el perfil de Voigt [2].

Si, por otra parte, se requiere de un perfil estadístico homogéneo, entonces se debe usar un ajuste de tipo Lorentziano, dado por la relación siguiente [2]:

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma}{2 \pi \left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right]}. \quad (19)$$

donde el $FWHM$ también se halla dado por la ecuación (18).

Sin embargo, puede ocurrir la situación en la que se tenga una combinación de efectos en la que no sea posible utilizar únicamente un solo tipo de perfil. En este

caso, se suele aplicar una convolución del ajuste Gaussiano y del ajuste de Lorentz, con lo que se obtiene el denominado perfil de Voigt. En la Figura 6, se muestra una comparación de estos tres tipos de ajustes matemáticos.

1.2.3. Tipos de ensanchamiento y densidad electrónica

De lo expuesto en la Sección 1.2.2 resulta evidente la importancia de conocer los tipos de ensanchamiento que existen, así como los fenómenos que los originan. Por esto es que, a continuación se listarán los principales tipos de ensanchamiento que tienen injerencia en las líneas de emisión observadas con *LIBS*.

Ensamchamiento natural

Este tipo de ensanchamiento es uno que se presenta en cualquier tipo de emisión que sea analizada espectroscópicamente, ya que es debido al tiempo finito de vida que tienen los niveles que participan en una transición que genera emisión espontánea, además del ancho finito que tienen los niveles discretos de energía de esta transición.

Matemáticamente, el origen del ensanchamiento natural puede hallarse a través del principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual, en su representación energética, se da como [6]:

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar, \quad (20)$$

donde E es la energía, t es el tiempo y \hbar es la constante normalizada de Planck. La energía de la ecuación (20) se relaciona con la frecuencia (ν) a través de la ecuación de Planck:

$$\Delta E = 2\pi \hbar \Delta \nu, \quad (21)$$

y, a su vez, la frecuencia se relaciona con la longitud de onda (λ) con la siguiente relación:

$$\Delta\nu = \frac{c}{\Delta\lambda}, \quad (22)$$

donde c es la velocidad de la luz. Así, al juntar las ecuaciones (21) y (22) en el principio de incertidumbre de Heisenberg, se llega la relación siguiente, la cual indica que siempre existirá una distribución de longitudes de onda, y, por ende, un ensanchamiento en la línea de emisión:

$$\Delta\lambda \sim 2\pi c \Delta t. \quad (23)$$

Ensamchamiento por presión

Experimentalmente, se sabe que las líneas de emisión sufren cambios debido a la presión interna que generan los iones y electrones dentro del plasma. Las líneas pueden verse tanto ensanchadas como corridas en el espectro, y estos cambios se observan incluso si la presión del medio en la que se expande el plasma es aumentada o disminuida.

Estas perturbaciones son debidas a la interacción de las partículas que se encuentran dentro del plasma con los átomos que emiten o absorben radiación, lo cual hace que el tratamiento teórico que se le debe dar a este tipo de ensanchamiento sea bastante complejo. Asimismo, el modelado del ensanchamiento por presión debe ser forzosamente asimétrico debido a la presencia del corrimiento de las líneas en el espectro.

Ensamchamiento instrumental

Al igual que el ensanchamiento natural, este tipo de ensanchamiento también se presenta siempre que se realiza algún tipo de experimento. El ensanchamiento instrumental tiene su origen en los diferentes componentes ópticos que la luz emitida por el plasma debe recorrer en su camino dentro de los diferentes dispositivos que se encargan de realizar las mediciones pertinentes de cualquier estudio. Este tipo de ensanchamiento es tal que la distribución que lo describe es simétrica.

Un ejemplo de lo anterior sería que, dentro de un monocromador estándar, los componentes que generan los fenómenos de difracción que descomponen la luz, también pueden provocar un aumento significativo en la imagen generada. Igualmente, la rendija que permite la entrada de la luz en este dispositivo posee un ancho físico finito, mismo que desemboca en que las líneas de emisión también posean un determinado ancho finito.

A pesar de la aparente dificultad para determinar este parámetro, el ensanchamiento por instrumentación se puede cuantificar de manera experimental utilizando lámparas espectrales y haciendo la aproximación de despreciar el ensanchamiento natural.

Ensanchamiento Stark

Este tipo de ensanchamiento debe su nombre al Efecto Stark, el cual consiste en el desdoblamiento simétrico de las líneas espectrales de emisión cuando los átomos que las producen se encuentran en presencia de un campo eléctrico estático.

En el caso de un plasma, la presencia de partículas cargadas induce que exista un campo eléctrico dentro de este cuerpo, mismo que actúa sobre los átomos que emiten la luz que posteriormente será analizada y que, por acción del Efecto Stark, se manifestará en un ensanchamiento de las líneas de emisión. Dado que el desdoblamiento de las líneas es simétrico, es de esperar que la distribución que se pueda usar en este caso sea simétrica también.

De igual manera, para un plasma, el ensanchamiento por Efecto Stark que se presenta en la emisión correspondiente a las transiciones provenientes de átomos neutros y átomos ionizados una vez, es causado en mayor medida por colisiones con electrones. Por esta razón, el ensanchamiento puede calcularse utilizando una aproximación de colisión electrónica donde se considera una corrección por efecto del ensanchamiento iónico. Así, el *FWMH* de una línea de emisión se halla dado por la expresión [2]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = \left[1 + 1.75 A \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right) \right] 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{10^{16} cm^{-3}} \right), \quad (14)$$

donde $\Delta\lambda_{Stark}$ es el *FWHM* de la línea, el cual se considera atribuido únicamente al Efecto Stark, A es un parámetro sin dimensiones, N_D es el número de partículas dentro de la esfera de Debye, N_e es la densidad electrónica y w_{Stark} es el parámetro de ensanchamiento Stark.

Ensanchamiento Doppler

Similar al caso anterior, este ensanchamiento es debido al efecto Doppler. Este fenómeno consiste en corrimiento que hay en la longitud de onda por efecto del movimiento relativo que hay entre la fuente de emisión y el observador. El corrimiento de la longitud de onda es tal que, dependiendo del sentido en el que este se dé, es posible determinar la dirección en la que la fuente se está moviendo, es decir, si se aleja o se acerca al observador.

En el caso de un plasma de ablación, el movimiento de la fuente se debe al movimiento térmico de los elementos que producen la emisión, de manera que se observa un conjunto amplio de corrimientos que es producto de las diferentes velocidades que hay en el área de observación del plasma. Todo esto conduce a que las líneas de emisión presenten un ensanchamiento no simétrico.

Dada esta distribución no homogénea, el ensanchamiento por efecto Doppler puede hallarse de manera matemática utilizando la ecuación (18), la cual describe el *FWHM* para un ajuste Gaussiano. Así, al hacer el cambio del número de onda a longitud de onda, el ancho de una línea se da como [2]:

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8 k T \ln (2)}{M c^2}}, \quad (25)$$

donde $\Delta\lambda_{Doppler}$ es el *FWHM* de la línea, λ_0 es la longitud de onda central de la transición atómica y M es la masa atómica del elemento que genera la emisión.

Ensanchamiento y densidad electrónica

De todos los tipos de ensanchamiento mencionados hasta el momento, es importante mencionar que algunos de ellos desembocan en el mismo ajuste debido al tipo de distribución que poseen. Por ejemplo, debido al origen del

ensanchamiento Stark y del ensanchamiento instrumental, estos tienen una distribución simétrica que permite utilizar un ajuste de Lorentz en las líneas de emisión. Cuando se tiene este caso, las anchuras resultantes de los ajustes pueden ser operadas directamente (sumadas o restadas) sin la necesidad de recurrir a una convolución para obtener un perfil de Voigt.

Por otra parte, la ecuación (24), misma que describe el ensanchamiento Stark, es una aproximación muy buena cuando se está bajo las condiciones siguientes [2]:

$$N_D \geq 2 \quad ; \quad 0.05 < A \left(\frac{n_e}{10^{16} \text{ cm}^{-3}} \right)^{\frac{1}{4}} < 0.5, \quad (36)$$

Sin embargo, para condiciones típicas de *LIBS*, en la ecuación (24) es posible desprestigiar la parte correspondiente a la corrección iónica, con lo cual, esta relación se simplifica de la siguiente manera [2]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{10^{16} \text{ cm}^{-3}} \right), \quad (47)$$

Nótese que utilizando la ecuación (27), es posible hacer un cálculo estimado de la densidad electrónica del plasma si se conoce el valor del *FWHM* de una línea de emisión y el parámetro de ensanchamiento Stark de dicha transición (w_{Stark}).

No obstante, el parámetro de ensanchamiento Stark mostrado en las ecuaciones (24) y (27) es calculado de manera experimental utilizando cálculos teóricos en donde se considera una densidad electrónica de referencia. Por esta razón, una forma más precisa de calcular tanto la densidad electrónica como el ensanchamiento por Efecto Stark sería considerar este parámetro de referencia en la ecuación (27), con ello, la relación queda descrita como [2]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{N_{ref}} \right) \quad (58)$$

$$\rightarrow N_e = \Delta\lambda_{Stark} \frac{N_{ref}}{2 w_{Stark}}, \quad (69)$$

donde N_{ref} es la densidad electrónica de referencia descrita anteriormente. Los valores tanto de este componente, como del parámetro de ensanchamiento Stark, se han calculado en numerosas ocasiones en trabajos como los de Konjevic *et. al.* [48] y Simic *et. al.* [49], entre otros.

Bajo las condiciones normalmente generadas al trabajar con *LIBS*, los ensanchamientos que tienen una mayor predominancia en el estudio de las líneas de emisión son el Stark y el Doppler, mismos que se pueden determinar con las ecuaciones (25) y (27). Sin embargo, si se desprecia la contribución del efecto Doppler y solo se considera que el ancho de una línea de emisión se debe al efecto Stark (además de los efectos por instrumentación), es posible determinar muy sencillamente la densidad electrónica con la ecuación (29). Este enunciado es algo que momentáneamente se tendrá como una suposición para poder hallar esta cantidad, sin embargo, más adelante se demostrará la gran diferencia que hay entre estos dos ensanchamientos.

1.2.4. Temperatura electrónica

Ecuación de Boltzmann

La ecuación de Boltzmann permite dar un estimado del valor de la temperatura electrónica del plasma. Sin embargo, para deducir esta relación, es necesario primero definir la emisividad de una transición atómica del nivel m al nivel n (ε_{mn}^z), cantidad que se haya dada por [10]:

$$\varepsilon_{mn}^z = \frac{hc}{\lambda_{mn}} A_{mn}^z N_m^z, \quad (30)$$

donde el superíndice z hace referencia al nivel de ionización de la especie que sufrió la transición, el cual es tal que $z = 0$ para una especie neutra, $z = 1$ para una especie ionizada una vez, y así sucesivamente. Los demás elementos que componen esta relación fueron definidos en la Sección 1.2.1 en la descripción del modelo de *LTE*. Además, bajo este modelo, es posible asociar la emisividad de una determinada transición con el área bajo la curva generada al realizar un ajuste de una determinada línea de emisión.

Haciendo la consideración del superíndice z , la densidad atómica (N_m^z) de la emisividad, puede sustituirse utilizando la distribución de Boltzmann mostrada en la ecuación (14), con lo cual, la relación para la emisividad queda expresada como sigue [10]:

$$\varepsilon_{mn}^z = \frac{h c}{\lambda_{mn}} A_{mn}^z \frac{N^z g_m^z}{Q^z(T)} \exp\left\{\frac{-E_m^z}{k T}\right\}. \quad (71)$$

Al hacer el despeje correspondiente y aplicar la función logaritmo para que la temperatura quede fuera del exponente, se obtiene la siguiente fórmula, misma que se conoce como ecuación de Boltzmann [10]:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z}\right) = -\frac{1}{k T} E_m^z + \ln\left(\frac{h c N^z}{Q^z(T)}\right). \quad (82)$$

Nótese que la ecuación de Boltzmann es, a grandes rasgos, una linealización para la temperatura que aparece en la expresión de la emisividad. Por esta razón, si se grafican los suficientes puntos de ordenadas (elementos del lado izquierdo que se encuentran dentro de la función logaritmo) y de abscisas (energía del nivel superior de la transición), y se les realiza un ajuste lineal, la pendiente resultante de este ajuste proporciona un valor para la temperatura del plasma [10]:

$$m = -\frac{1}{k T}, \quad (83)$$

donde m es la pendiente del ajuste. Las gráficas lineales descritas previamente son llamadas gráficas de Boltzmann.

Ecuación de Saha-Boltzmann

A pesar de la relativa facilidad con la que se puede determinar la temperatura mediante la ecuación de Boltzmann, esta relación solo puede usarse cuando las especies consideradas pertenecen al mismo elemento y tienen el mismo grado de ionización, algo que no siempre es posible encontrar en los espectros de emisión.

Para expandir el método y poder utilizar especies que pertenezcan al mismo elemento pero que tengan diferente grado de ionización para hallar la temperatura

del plasma, se utiliza la ecuación de Saha-Boltzmann. La deducción de esta relación comienza con la ecuación de Saha, misma que describe la densidad de especies atómicas con una ionización consecutiva, y que se halla dada por [10]:

$$\frac{N_e N^z}{N^{z-1}} = \frac{2 Q^z(T)}{Q^{z-1}(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{k T} \right\}, \quad (34)$$

donde E_∞^{z-1} representa la energía de ionización de las especies que poseen un nivel iónico $z-1$, y ΔE_∞^{z-1} es una corrección a E_∞^{z-1} que se debe a las interacciones dentro del plasma. Este último elemento se define como [11]:

$$\Delta E_\infty^{z-1} = 3 z \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0} \left(\frac{4 \pi N_e}{3} \right)^{1/3}. \quad (95)$$

Al combinar la ecuación de Saha con la expresión para la emisividad dada en la ecuación (30) y hacer los despejes correspondientes para llevar la relación a su forma lineal, se llega a la denominada ecuación de Saha-Boltzmann, es decir [10]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = - \frac{1}{k T} E_m^{z*} + \ln \left(\frac{h c N^z}{Q^z(T)} \right). \quad (36)$$

La ecuación (36) se encuentra organizada de manera que esta tenga la misma forma lineal que la ecuación de Boltzmann original. Por tanto, los elementos marcados con el superíndice (*) contienen las correcciones provenientes de utilizar la ecuación de Saha.

En el caso de la función logaritmo, la corrección aplicada es dependiente únicamente de la temperatura y de la densidad electrónica, de forma que la expresión completa queda descrita como [10]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e), \quad (37)$$

donde [10]:

$$B^z(T, N_e) = \ln \left(2 \left[\frac{m k}{2 \pi \hbar^2} \right]^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right). \quad (3810)$$

Por su parte, para la sección de la energía del nivel superior de la transición, las correcciones se basan en lo descrito previamente en la ecuación (35), quedando así [10]:

$$E_m^{z*} = E_m^z + \sum_{j=0}^{z-1} (E_\infty^j - \Delta E_\infty^j). \quad (39)$$

Nótese que ambos casos, las correcciones aplicadas consisten en un movimiento lineal de los puntos en las gráficas Boltzmann en dirección tanto de las abscisas como de las ordenadas. Asimismo, hay que recalcar que estas correcciones no tienen ningún efecto al tratarse con especies neutras, con lo que la ecuación de Saha-Boltzmann se ve reducida a la ecuación de Boltzmann.

El procedimiento para obtener la temperatura es el mismo que en el caso de la ecuación de Boltzmann: es necesario hacer un ajuste lineal de los puntos obtenidos a partir de las líneas de emisión para después, haciendo uso de la ecuación (33), llegar a un valor de la temperatura del plasma. Sin embargo, en este caso, el procedimiento debe presentar una ligera variación puesto que las correcciones inducidas en la ecuación (37) y (38) dependen de la temperatura misma, el cual es el parámetro que se busca determinar con este método.

La solución a esta aparente contradicción consiste en utilizar un método autoconsistente, es decir, inicialmente se da un valor aproximado de la temperatura, el cual es utilizado para obtener el valor de la corrección en la energía del nivel superior, y así poder realizar un ajuste lineal que lleve a un nuevo valor de la temperatura. Este nuevo valor se vuelve a usar para calcular la corrección, hacer un ajuste y llegar a un valor diferente de la temperatura. Este procedimiento se repite las veces necesarias hasta que la diferencia entre la temperatura hallada para dos iteraciones consecutivas sea lo suficientemente pequeña, es decir, que haya una convergencia en la temperatura.

Ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos

Una extensión más de la ecuación de Boltzmann original se puede llevar a cabo si además se consideran especies atómicas que pertenezcan a diferentes elementos químicos. Para realizar este cometido, se deben hacer algunas suposiciones y consideraciones previas: primeramente, se considera que la estequiometría del plasma es tal que esta es igual a la de la muestra de ablación; por otra parte, a diferencia de la ecuación de Saha-Boltzmann, no se puede aplicar de manera directa la ecuación de Saha puesto que la relación de ionización depende de la función de partición, y por ende, varía para cada elemento químico; y por último, debido a su baja densidad relativa, se despreciará la presencia de cualquier especie que tenga un grado de ionización superior o igual a $z = 2$ [14].

Así, debido a la tercera consideración, la densidad total de átomos neutros e iónicos se puede aproximar simplemente como [14]:

$$N_{\alpha} = N_{\alpha}^0 + N_{\alpha}^1, \quad (11)$$

donde el subíndice α indica que las densidades totales, de especies neutras y de especies iónicas, corresponden a un mismo elemento α .

Igualmente, considerando la suposición de estequiometria dentro del plasma, la densidad total de átomos debe satisfacer la siguiente relación con las concentraciones porcentuales del elemento químico α (C_{α}) [14]:

$$N_{\alpha} = \frac{C_{\alpha}}{100} N, \quad (12)$$

donde N es la densidad total del plasma completo.

A su vez, la densidad de especies neutras se puede calcular analíticamente usando la siguiente relación [14]:

$$N_{\alpha}^0 = \frac{N_{\alpha}}{1 + S_{\alpha}^{10}}, \quad (42)$$

donde S_{α}^{10} representa la relación de proporcionalidad que hay entre las especies neutras y las especies ionizadas una vez de un mismo elemento. Utilizando la ecuación de Saha, se puede obtener una expresión para S_{α}^{10} , misma que es [14]:

$$S_{\alpha}^{10} = \frac{N_{\alpha}^1}{N_{\alpha}^0} = \frac{2 Q_{\alpha}^1(T)}{N_e Q_{\alpha}^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_{\infty, \alpha}^0 - \Delta E_{\infty}^0}{k T} \right\}. \quad (133)$$

Nótese que la ecuación de Saha fue aplicada para un solo elemento químico debido a la dependencia con la función de partición y la energía de ionización mencionada previamente.

De esta forma, al juntar las ecuaciones (41) y (42) en la ecuación de Boltzmann, y hacer los despejes correspondientes, se llega a la forma linealizada de la ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos [14]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = - \frac{1}{k T} E_{m, \alpha}^{z*} + \ln(h c N), \quad (44)$$

Donde las correcciones a realizar se hallan dadas por [14]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e) - D_{\alpha}(T, N_e), \quad (45)$$

$$E_{m, \alpha}^{z*} = E_{m, \alpha}^z + z E_{\infty, \alpha}^0. \quad (46)$$

En la ecuación (45) se tienen dos correcciones a la función logaritmo: la primera es la corrección de la ecuación de Saha-Boltzmann descrita en la ecuación (36); mientras que la segunda corrección es la debida a tomar especies de diferentes elementos químicos. Esta última se describe como [14]:

$$D_{\alpha}(T, N_e) = \ln \left(\frac{C_{\alpha}}{100} \frac{1}{Q_{\alpha}^0(T) (1 + S_{\alpha}^{10})} \right). \quad (47)$$

Al igual que en el caso anterior, las correcciones que deben usarse para las abscisas son tales que dependen de la temperatura, por lo que nuevamente es

necesario recurrir a un método autoconsistente para determinar la temperatura del plasma.

1.3. LIBS y doble pulso

LIBS es una técnica de análisis que, gracias a sus numerosas ventajas, se ha logrado posicionar como una gran opción para el análisis espectroscópico de materiales. La primera ventaja que se encuentra es que, con este método, se puede analizar cualquier tipo de muestra sin importar el estado de agregación en el que se encuentra, líquido, sólido o gaseoso, y sin requerir algún tipo de preparación específica.

Igualmente, otra gran ventaja de *LIBS* es la gran portabilidad que se puede lograr con esta técnica, ya que no se requiere un excesivo número de dispositivos de análisis, existiendo, incluso, sistemas en los que la mayor parte de los componentes mostrados en la Figura 1 están compactados en un solo dispositivo de pequeño tamaño y fácil transporte. También, al utilizar un láser como fuente de radiación para generar el plasma, es posible realizar un análisis de forma remota de las muestras, lo cual resulta particularmente útil cuando se trabaja con muestras que representan un peligro para la salud humana.

Otro aspecto importante de *LIBS* es que, gracias a que la formación del plasma y el análisis espectral se realizan en simultáneo, es posible estudiar la presencia de diversos elementos químicos rápidamente al mismo tiempo. Asimismo, el hecho de no requerir una gran cantidad de material para obtener un espectro aceptable donde se observen las líneas de emisión buscadas, lleva a que *LIBS* sea considerada como una técnica poco destructiva y viable en el análisis de muestras sensibles al daño físico.

No obstante, a pesar de estas grandes y numerosas virtudes, *LIBS* es una técnica que, en comparación con otras técnicas convencionales de análisis espectroscópico, presenta una relativa baja sensibilidad, al poder observar solo

algunas partes por millón. Este pequeño obstáculo obliga a que se busquen diversas técnicas que permitan generar un aumento en el nivel de sensibilidad de detección.

En la literatura se han estudiado diversos métodos y arreglos para lograr este cometido. En la mayoría de ellos, se realizan adecuaciones extra al arreglo experimental básico de *LIBS* o las muestras en cuestión. Ejemplos de lo anterior son el uso de descargas de alto voltaje, de nanopartículas o recubrimientos de materiales como plata o grafeno, calentamiento de las muestras, entre otras tantas metodologías. Sin embargo, uno de los métodos de intensificación más usados debido a sus notables mejoras es el uso del doble pulso.

Cuando se habla del uso de doble pulso, existen dos vertientes principales en el arreglo experimental que se construye. La primera es el uso de dos pulsos colineales, es decir, que los haces que formarán ambos plasmas se encuentran en la misma dirección respecto a la muestra, ya sea que estos haces provengan del mismo láser o de dos láseres diferentes. La segunda es que los dos láseres involucrados sean dispuestos de manera tal que los haces incidan perpendiculares entre sí, pero con uno de estos perpendicular a la muestra y otro paralelo a ella.

A su vez, la asistencia por doble pulso ortogonal se puede dividir en dos grandes esquemas: el de pre-ablación y el de re-calentamiento. *LIBS* asistida por doble pulso ortogonal, es una técnica que ha sido ampliamente estudiada en materiales en bulto. En estudios como los realizados por Sanginés *et. al.* [35] y Gautier *et. al.* [36, 37], se ha hecho la comparación entre estas dos vertientes de la técnica.

La modalidad de pre-ablación consiste en que uno de los láseres, el cual forma el plasma en las cercanías de la muestra de manera paralela, llega con un determinado retraso respecto al láser que produce la ablación sobre la muestra, lo cual genera un cambio en la atmósfera donde el plasma de ablación se forma, aumentando así el material removido en la muestra e intensificando la emisión del plasma. Por su parte, el esquema de re-calentamiento consiste en que el láser de incidencia paralela llega con un retraso posterior a la formación del plasma de ablación, de forma que, en esta configuración, el segundo láser funge como un

medio de re-excitación para el material ablacionado previamente, lo cual intensifica la emisión del plasma sin aumentar la cantidad de material removido [35, 36].

En el caso del re-calentamiento, para lograr obtener una intensificación detectable de la señal, al menos una parte del segundo pulso debe ser absorbido por el plasma producido por el primer láser. Para lograr este objetivo, la combinación particular de las condiciones experimentales resulta de vital importancia.

Un ejemplo de lo anterior es la longitud de onda del segundo láser, ya que, experimentalmente se ha observado que las longitudes de onda infrarrojas logran una mayor absorción en los plasmas creados bajo condiciones típicas de *LIBS* debido a que, para este tipo de radiación, la absorción se da en mayor medida por el proceso de Bremsstrahlung inverso (absorción de fotones por parte de los electrones libres en el plasma durante las colisiones con átomos iónicos o neutros) y no por una fotoionización (absorción de fotones por parte de las partículas excitadas con la consecuente liberación de electrones libres) [57].

El tiempo entre pulsos es otro parámetro que se debe tener muy en cuenta al tratar con este tipo de sistemas. En el arreglo de re-calentamiento, el segundo pulso láser debe llegar a un tiempo tal que el plasma del primer láser tenga una densidad lo suficientemente grande como para que la energía sea absorbida eficientemente. No obstante, no es posible definir un intervalo específico de valores en los cuales la absorción se optimice puesto que esto dependerá de las diversas condiciones experimentales con las que se esté trabajando: desde las energías empleadas hasta el tipo de muestras que se deseen analizar.

La configuración de re-calentamiento no suele ser implementada tan comúnmente y, por ende, su estudio no es tan abundante en la literatura como lo es el de pre-ablación. De hecho, la re-excitación se aplica para estudios con objetivos muy específicos dadas las condiciones experimentales que se generan. Ejemplos de lo anterior son el uso de bajas energías de ablación para reducir el daño físico a las muestras; o el uso de tiempos entre pulsos muy largos con el fin ya sea de esperar a que se realice una completa atomización de las partículas ablacionada, o de

reducir en ensanchamiento de las líneas de emisión al mejorar la resolución espectral [57].

En los estudios mencionados de Gautier y Sanginés, se ha hallado que usar el modo de re-excitación, con el debido proceso de optimización, es la mejor opción cuando lo que se busca es aumentar la sensibilidad de *LIBS*, ya que se ha reportado que la señal detectada del plasma puede tener una intensificación por un factor de hasta 200 veces. Este hecho, aunado a la considerable disminución del material removido, hacen que esta técnica sea aplicable para analizar la composición elemental de muestras únicas o muy frágiles cuando se consideran líneas de emisión correspondientes a transiciones atómicas con energías superiores a los 8 eV, las cuales se ven mayormente favorecidas por el proceso de intensificación [35, 36, 37].

Bajo este mismo contexto, se ha visto que la intensificación de las líneas varía dependiendo del grado de ionización que estas posean, de manera que las líneas iónicas se ven mayormente favorecidas en este proceso que las líneas neutras, incluso estas últimas pueden experimentar un decaimiento en la señal. Esto es atribuido al aumento en la temperatura causado por la presencia del segundo pulso, lo cual desbalancea la población de especies iónicas y neutras, aumentando la presencia de especies iónicas [36, 37, 57].

Asimismo, se ha encontrado que la intensificación en la señal se da en mayor medida cuando se trabaja con energía de ablación bajas, mientras que, conforme la energía aplicada aumenta, esta intensificación tiende a un valor constante [38]. Cuando se trabaja con muestras que son sensibles al daño físico y cuya señal requiere ser intensificada, esto es algo que resulta de suma utilidad pues el daño hecho por el plasma se puede minimizar drásticamente, tal como se especificó con anterioridad.

Con todo lo mencionado y descrito a lo largo de este primer capítulo, queda cimentada la teoría y los preceptos experimentales que se usarán para llevar a cabo los objetivos ya establecidos del presente proyecto.

Capítulo 2

Películas delgadas: estudio, análisis y métodos de crecimiento

2.1. Películas delgadas

En la actualidad, las películas delgadas han cobrado un significado de suma relevancia debido a la gran cantidad de aplicaciones que se les puede dar en los diferentes campos de la industria. El argumento que hay detrás del uso de este tipo de materiales es que es posible cambiar las propiedades físicas y químicas de los elementos en la naturaleza al cambiar radicalmente el tamaño en el que estos se pueden encontrar. Así, las cualidades de un determinado material o compuesto no serán las mismas cuando este se halle en forma de bulto en comparación a cuando está en forma de película delgada.

El ejemplo más común de esto es la variación que hay entre el carbono en bulto, ya sea amorfo o cristalino, y el grafeno, el cual es un material que consiste de monocapas de átomos de carbono en un arreglo periódico hexagonal. El grafeno presenta propiedades muy especiales como alta conductividad eléctrica, alta movilidad intrínseca, alta conductividad térmica, alta resistencia mecánica, elasticidad y rigidez, mismas que son muy difíciles de observar, o que se observan en mucho menor medida, en el carbono en bulto [19].

Otro ejemplo muy interesante de este tipo de cambios es el del efecto Fuchs-Sondheimer. Este efecto describe el considerable aumento que sufre la resistividad eléctrica en un material metálico. cuando el espesor del material en cuestión disminuye su magnitud hasta llegar a ser comparable con el recorrido que hacen los electrones en su camino libre medio.

El origen de este efecto se halla en la predominancia que tienen las interacciones de los electrones con la superficie debido al mínimo grosor que se tiene, generando así que haya una dispersión en la superficie [15]. En la Figura 7, se muestra el comportamiento de esta propiedad en función del grosor normalizado con el camino libre medio.

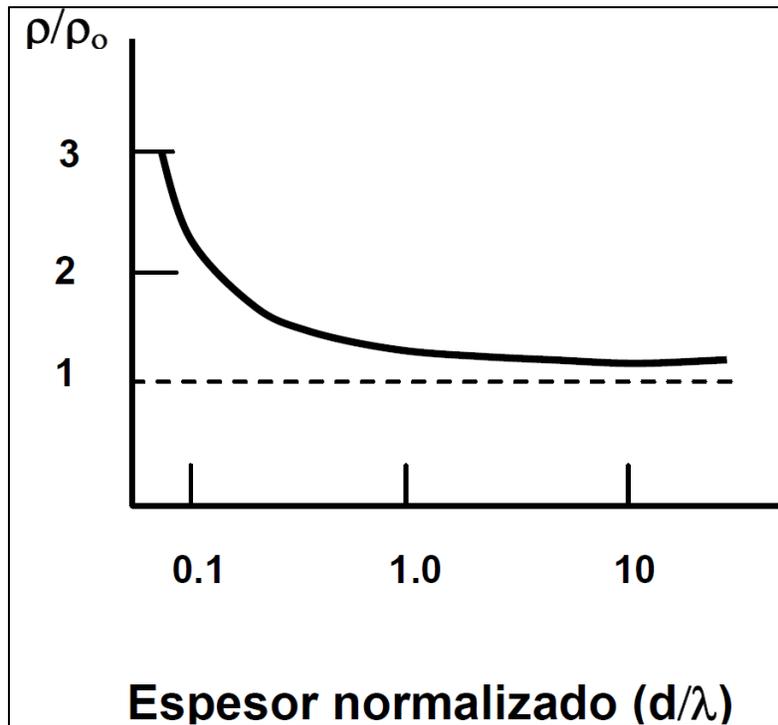


Figura 7. Variación de la resistividad de un material metálico (ρ) respecto a la resistividad en bulto (ρ_0), en función del espesor normalizado al camino libre medio de los electrones (λ) [15]

Estos cambios tan particulares tienen su origen en dos causas principales. La primera de ellas es que, en una película delgada, la naturaleza de los enlaces entre los átomos es muy diferente a la que se observa en materiales en bulto debido a que, en estos últimos, los átomos se encuentran sometidos a las fuerzas generadas en todas direcciones por los enlaces de los átomos vecinos. Esto es algo que no sucede para los átomos de una película delgada, en donde la ausencia de una gran cantidad de átomos disminuye la cantidad de fuerzas de enlace que actúan sobre un solo átomo, provocando que haya una asimetría en los enlaces atómicos y, por ende, cambiando las propiedades físicas y químicas del nuevo material.

La segunda razón es la microestructura del material que forma a la película. Lo anterior se refiere a que la mayoría de los procesos de crecimiento son tales que

los átomos no pueden alcanzar una situación de equilibrio total debido a que estos se acomodan en sitios de la superficie del sustrato antes de alcanzar las posiciones de mínima energía, resultando en estructuras de enlaces metaestables, las cuales difieren de las obtenidas en la síntesis de materiales en bulto. Esto, además, lleva a que las películas delgadas posean un número de defectos mucho mayor a los obtenidos por métodos de síntesis convencional, llegando a existir un aumento de hasta cinco órdenes de magnitud.

Las dos causas mencionadas anteriormente, además de explicar el comportamiento de las películas delgadas, definen también un criterio que permite discernir el espesor requerido para obtener este tipo de materiales: el límite de espesor para que un material pueda ser considerado una película delgada, es aquel a partir del cual hay una predominancia muy marcada de los fenómenos de superficie sobre los fenómenos en bulto [15].

Este criterio dependerá de la propiedad física o química que se considere, las cuales a su vez depende del material con el que se esté tratando y de factores externos a este, tales como la temperatura, presión, etc. Sin embargo, este límite de espesor suele ser muy similar entre propiedades, de manera que este puede estar en el orden las decenas y centenas de nanómetros [15].

2.1.1. Aplicaciones

La importancia de este tipo de materiales radica en el gran número de aplicaciones que se le pueden dar en diversos campos de la industria y de la investigación. Sin embargo, quizá la aplicación más importante que se le puede dar a las películas delgadas es en la fabricación de microcomponentes y circuitos integrados que se utilizan en la amplia mayoría de los dispositivos electrónicos actuales. Esto se debe a que los dispositivos de estado sólido se forman mediante un apilamiento de películas delgadas formadas por diversos compuestos, sobre un sustrato que generalmente es un semiconductor.

Un ejemplo de lo mencionado previamente son las celdas solares de películas delgadas, las cuales constan de un apilamiento de varias capas de materiales

semiconductores, cada una de las cuales cumple con una función específica y esencial para el correcto funcionamiento de la celda. En la Figura 8 se muestra un diagrama del apilamiento típico para la formación de una celda solar de *CdTe*.

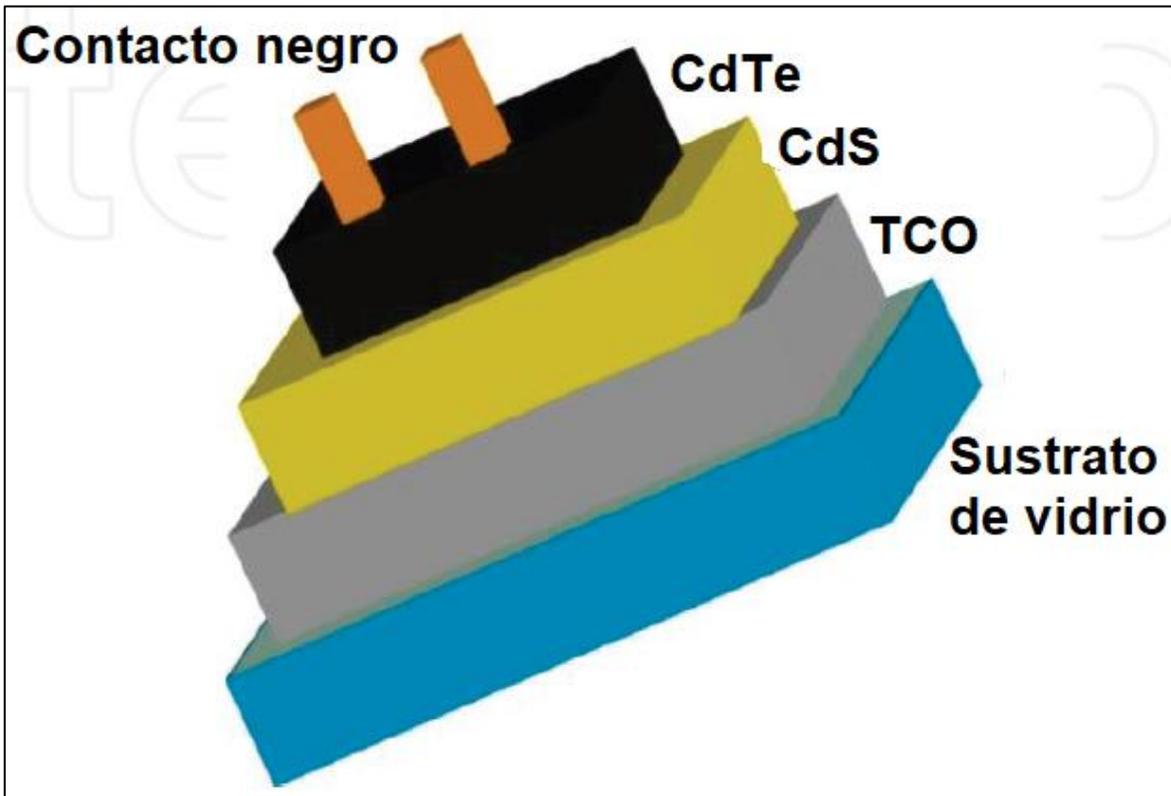


Figura 8. Apilamiento de materiales para la formación de una celda fotovoltaica de *CdTe*. En la figura se representan las capas de contacto negro, telururo de cadmio, sulfuro de cadmio, óxido conductor transparente, y el sustrato de vidrio [20].

En la figura anterior, se pueden ver tres capas base que la mayoría de las celdas solares poseen, las cuales son las siguientes:

- **Sustrato.** Este es un componente básico de las celdas solares pues es el elemento sobre el cual todas las películas serán depositadas, por lo que es necesario que este sea un material con la capacidad de resistir todos los procesos de deposición de las diferentes capas. Generalmente se suele usar cal sodada como sustrato (*soda lime*, por su significado al inglés).
- **Óxido conductor transparente (TCO).** Como su nombre lo indica, esta capa se compone por un material inorgánico, generalmente un óxido como $SnO_2:F$, Cd_3SnO_4 , $ZnO:Al$, entre otros, el cual debe ser ópticamente transparente (con una transmitancia de al menos el 80%) y eléctricamente

conductor. Esta película funge como una ventana a través de la cual la radiación pasa hacia la capa que puede producir fotocorriente, a la vez que actúa como un contacto óhmico para el transporte de los fotoportadores.

- **Contacto negro.** Esta es una capa que generalmente se deposita usando una aleación metálica, la cual debe estar conformada por un material que tenga una función de trabajo mayor a la de la película que produce fotocorriente, de manera que se puede producir una unión adecuada. Nótese que necesariamente, la conductividad del contacto negro y de la capa mencionada deben ser de tipos opuestos.

Además de las ya mencionadas, la capa principal de este dispositivo es aquella que se encuentra formada por el material semiconductor que es capaz de absorber la radiación electromagnética solar para producir una corriente eléctrica. Uno de los principales materiales con los que se suele trabajar para estos fines es el telururo de cadmio, o *CdTe*, el cual es el objeto de estudio del presente proyecto.

El *CdTe* es ampliamente utilizado en el campo de la fabricación de las celdas fotovoltaicas debido a sus múltiples ventajas. Posee un ancho de banda prohibida de 1.42 eV , el cual resulta óptimo para trabajar con el espectro solar; además, es un semiconductor de transición directa. Posee un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} , mismo que permite absorber hasta un 90% de la radiación incidente con una película delgada de $1\ \mu\text{m}$ de espesor. Su estructura abre la posibilidad de poder obtener una conductividad Tipo N o Tipo P, es decir, dominada ya sea por electrones o por huecos, lo que, a su vez, permite las fabricaciones de uniones NP utilizando únicamente este compuesto [20].

No obstante las grandes virtudes que este material presenta, su naturaleza hace que algunas de sus propiedades puedan resultar contraproducentes en este tipo de aplicaciones industriales. Un ejemplo de esto es que la alta función de trabajo del *CdTe*, que es de 5.7 eV , puede afectar la unión entre este semiconductor y un metal puesto que se requiere un metal con una función de trabajo superior.

Asimismo, cuando se fabrican homouniones de *CdTe*, se observa que hay una alta velocidad de recombinación que no permite su aplicación en la gran mayoría de

dispositivos, obligando a utilizar otro compuesto que conforme la unión. Por lo que generalmente, se suele utilizar el sulfuro de cadmio, CdS , como semiconductor Tipo N, dejando al $CdTe$ como Tipo P formando así la unión NP [20]. Este es el origen de la capa delgada de CdS que se debe depositar en una celda solar, tal como se observa en la Figura 8.

Es así que el estudio de técnicas de síntesis y de análisis de películas delgadas sigue estando vigente hasta el día de hoy, de manera que es posible seguir mejorando la calidad de los dispositivos creados a partir de la optimización de las propiedades físicas y químicas de las películas depositadas por los diversos métodos existentes.

2.2. Crecimiento de películas delgadas

Existen diversos métodos de síntesis de películas, aquellos denominados como de *fase vapor* se basan en un precepto básico: un sustrato es expuesto a vapor de un determinado material [22] que se desea crecer, el cual es creado usando métodos ya sean físicos o químicos. Esta descripción tan sencilla se refiere en realidad a un conjunto de fenómenos muy complejos que engloban diferentes sucesos termodinámicos ocurriendo en la superficie del sustrato. No obstante, en forma aproximada, la formación de películas delgadas se puede dividir en dos grandes fases: la nucleación y el crecimiento.

La primera etapa, la nucleación, comienza en cuanto el vapor llega al sustrato. Cuando esto sucede, sobre la superficie del sustrato se comienzan a formar pequeños núcleos o aglomerados (llamados también islas, cúmulos o *clusters*, por su terminología al inglés), del material que conforma al vapor, los cuales poseen una cierta movilidad que estará determinada por la energía cinética que los átomos poseen cuando llegan a la superficie.

Estos núcleos comienzan a incorporar dentro de sí más átomos incidentes provenientes del vapor, lo que lleva a que aumenten su tamaño y que la densidad de material sobre la película comience a saturarse. En cierto punto, las islas crecen

tanto que estas se unen en islas más grandes, dando comienzo así a la segunda etapa: el crecimiento.

La unión de las islas se da mediante un proceso denominado coalescencia. En este proceso, las islas adquieren un comportamiento similar a gotas líquidas sobre el sustrato cuando estas poseen la suficiente movilidad, misma que se puede dar tanto por efecto de la energía cinética de los átomos que las componen como por un aumento de la temperatura del sustrato.

La coalescencia ayuda a disminuir la densidad de islas en la superficie, sin embargo, no todas las islas se unen para formar una superficie uniforme, sino que es común observar que este fenómeno preserva cierto número de islas, entre las cuales se forman canales donde no hay una alta densidad de material depositado. Conforme se va depositando más material, estos canales se llenan poco a poco, haciendo que la película sea continua. No obstante lo anterior, las islas formadas, que podrían denominarse en este punto como granos, siguen ahí, y se hacen notar cuando se realiza un estudio de Difracción de Rayos X.

En el contexto de las películas delgadas, existe una nomenclatura particular para describir los procesos por los cuales un átomo depositado puede pasar cuando este llega a la superficie del sustrato. El primero de estos procesos es el de *adsorción*, en el cual, átomos y moléculas entran en una región de interacción y comienzan a condensarse en el sustrato, quedando adheridas a él, y convirtiéndose en lo que se denomina como *adátomos* [16].

Los adátomos pueden distribuirse por la superficie del sustrato a través de un proceso de difusión después del cual pueden ocurrir dos cosas: por un lado, son atrapados en sitios estables o metaestables de baja energía en la superficie; o bien, estos adátomos son *desorbidos*, es decir, que la energía cinética que poseen es tan grande que estos escapan de la interacción con la superficie y la abandonan [16].

Cuando se tiene el primer caso, los adátomos, una vez terminado su proceso de difusión, al cual se le conoce como *difusión en el bulto*, son capaces de comenzar un proceso de nucleación y de crecimiento, tal como se describió en páginas anteriores. Estas opciones se muestran en la Figura 9.

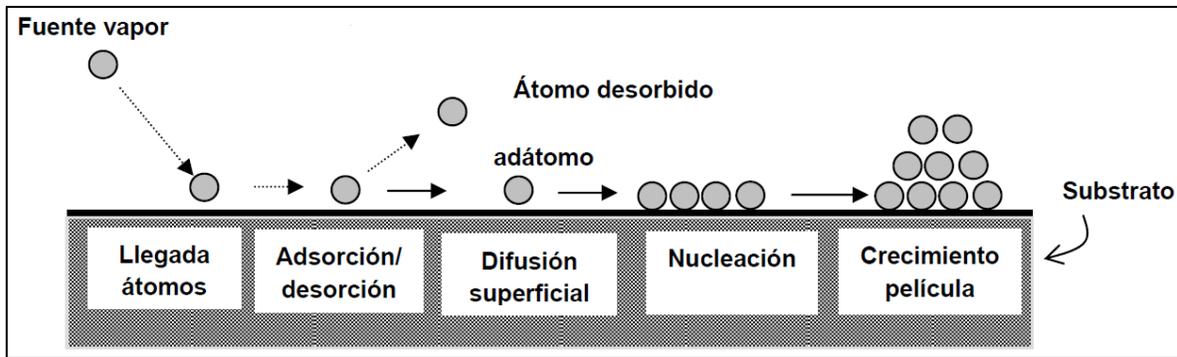


Figura 9. Interacción entre los átomos depositados y la superficie del sustrato [16].

El crecimiento de las películas delgadas a partir de los núcleos formados por efecto del vapor se puede dar de muchas maneras, de hecho, este proceso se caracteriza en tres grandes grupos, mismos que se explican a continuación y que se representan gráficamente en la Figura 10.

- **Crecimiento en Islas (Modo de Volmer-Weber) [18].**

Cuando este modo de crecimiento se hace presente, los núcleos pequeños que se forman sobre el sustrato comienzan a crecer individualmente en tres dimensiones, de manera que se forma una estructura en la que la película se conforma por islas grandes separadas. Las moléculas del material depositado tendrán, por ende, un enlace mucho más fuerte entre sí, dentro de las islas, que el enlace que se forma con los átomos del sustrato.

El modo de Volmer-Weber se da principalmente cuando se crecen materiales metálicos y semiconductores sobre un sustrato oxidado o dieléctrico.

- **Crecimiento en Capas (Modo de Frank Van der Merwe) [18].**

Como su nombre lo indica, en este modo de crecimiento se forman láminas planas apiladas una sobre otra, lo que da lugar a una deposición casi bidimensional. La primera monocapa se encuentra fuertemente enlazada con los átomos del sustrato, de manera que las capas subsecuentes van perdiendo esta cualidad, disminuyendo la energía de enlace con el sustrato para cada capa superior. Sin embargo, la película se encuentra más fuertemente enlazada al sustrato en comparación con el modo anterior.

Al modo de Frank van der Merwe también se le denomina como epitaxial, y sus dos características más relevantes son que las películas crecidas por

este modo tienen una estructura cristalina muy similar a la del sustrato, y el fuerte enlace que hay entre estos dos componentes.

- **Crecimiento de Stranski- Krastanov [18].**

Este modo es un intermedio de los previamente descritos: después de la formación de algunas monocapas, la superficie de la película se vuelve desfavorable para seguir formándolas, por lo que comienzan a crearse islas sobre las monocapas originales.

El modo de Stranski-Krastanov se observa comúnmente cuando se crecen películas metálicas o semiconductoras sobre algún sustrato metálico.

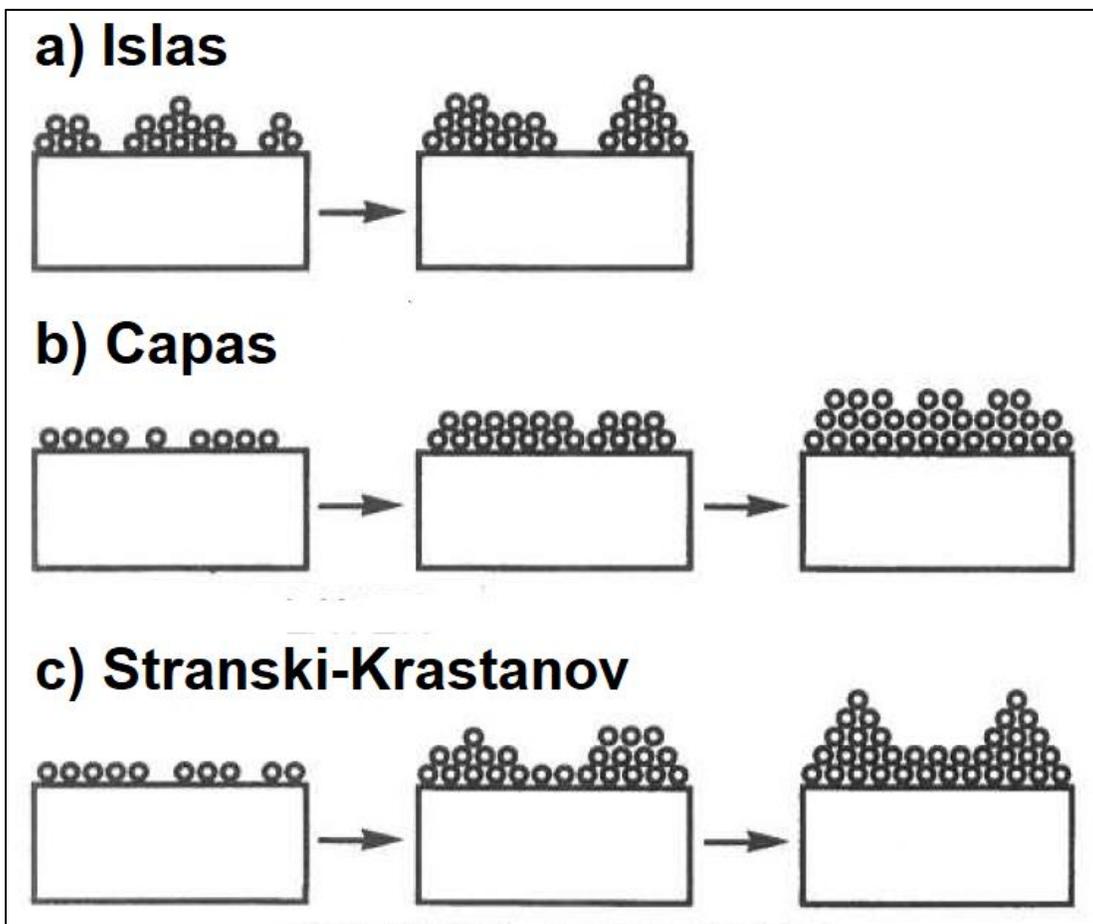


Figura 10. Representación gráfica de la evolución temporal de los modos de crecimiento a) de Volmer-Weber, b) de Frank Van der Merwe, y c) de Stranski-Krastanov [18].

Como se ha mencionado hasta este momento, el sustrato juega un papel muy importante en el crecimiento de una película delgada, y más aún, la interacción que hay entre esta superficie y los átomos que son depositados en forma de vapor, es

la que determinará en mayor medida la estructura que tendrá el resultado final. De hecho, la estructura misma que posea el sustrato también es de suma importancia puesto que esta es una cualidad que se puede heredar a la película delgada. Esto se refiere a que existe una posibilidad diferente de cero de que la película crezca con la estructura de la superficie y no con la estructura intrínseca que esta debe poseer.

Sin embargo, en general, es posible decir que la estructura final de una película depende de tres factores básicos: el ángulo de incidencia del flujo de partículas, la movilidad de los átomos absorbidos en la superficie, y la temperatura a la que se encuentre el sustrato. En la Figura 11 se ejemplifica el comportamiento general del ángulo de deposición para diferentes técnicas de síntesis. Los valores y comportamientos establecidos para el ángulo son aproximados, ya que dependen de la presión de deposición, así como del nivel de vacío que se utilice.

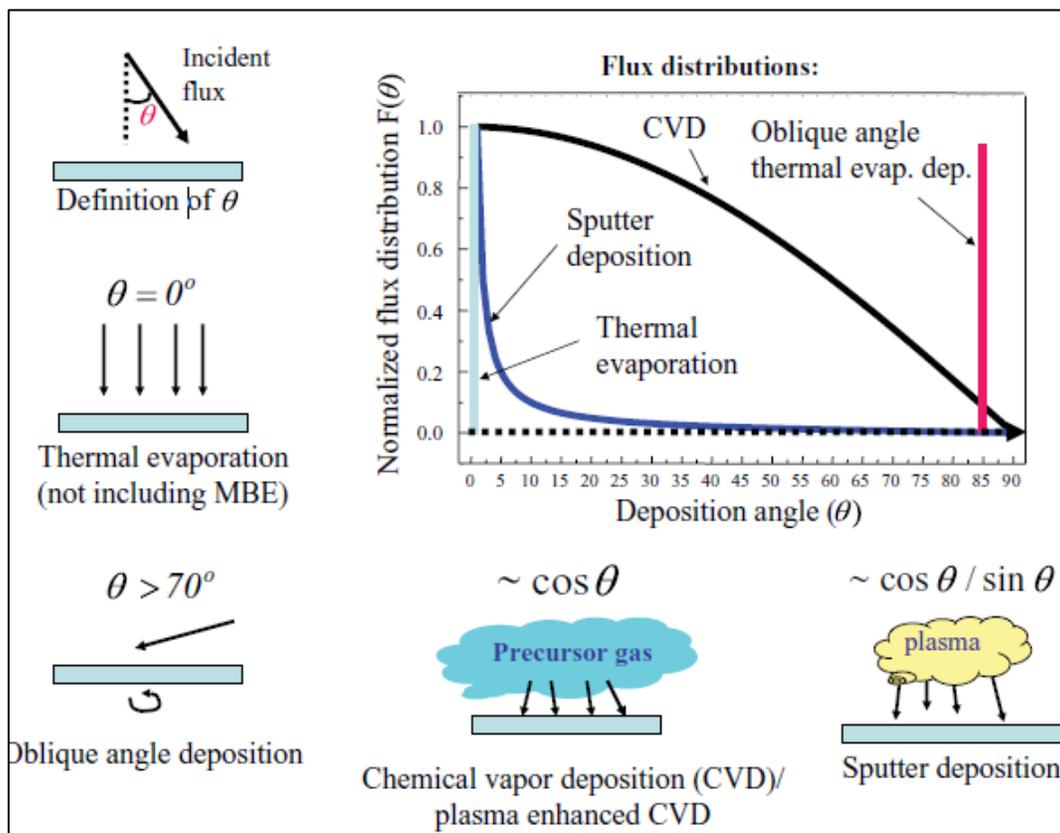


Figura 11. Comportamiento del ángulo de incidencia para diferentes técnicas de deposición [22].

Cuando se crecen películas por depósito de vapor, ya sea creado por factores químicos o físicos, lo que se espera lograr es que las películas tengan una superficie plana a nivel atómico. A pesar de ello, en la realidad, lo que se observa es que la morfología de la superficie donde se realiza el depósito genera un frente de crecimiento rugoso. Lo anterior, aunado al ángulo de incidencia con el cual los átomos llegan al sustrato, hace que los átomos no lleguen uniformemente ni al mismo tiempo a la superficie deseada, desembocando en crecimientos como el descrito en el Modo de Volmer-Weber.

En términos más amplios, además de lo ya explicado, una superficie rugosa en una película delgada se puede obtener cuando se utilizan temperaturas altas de depósito, temperaturas bajas en el sustrato (lo cual no favorece la movilidad de los átomos en el sustrato), si el nivel de vacío no es el requerido, o si ocurre un proceso de sombreado atómico.

El sombreado atómico es un fenómeno que se debe a la rugosidad que el sustrato posea antes de comenzar con la deposición. Así, para entender este concepto, supóngase que el sustrato con el que se trabaja tiene un alto grado de rugosidad, de tal manera que, en la superficie, es posible diferenciar microscópicamente una serie de “cerros” y “valles” que definen esta característica. Dependiendo de la energía con la que los átomos lleguen al sustrato, estos se pueden comportar de dos maneras diferentes:

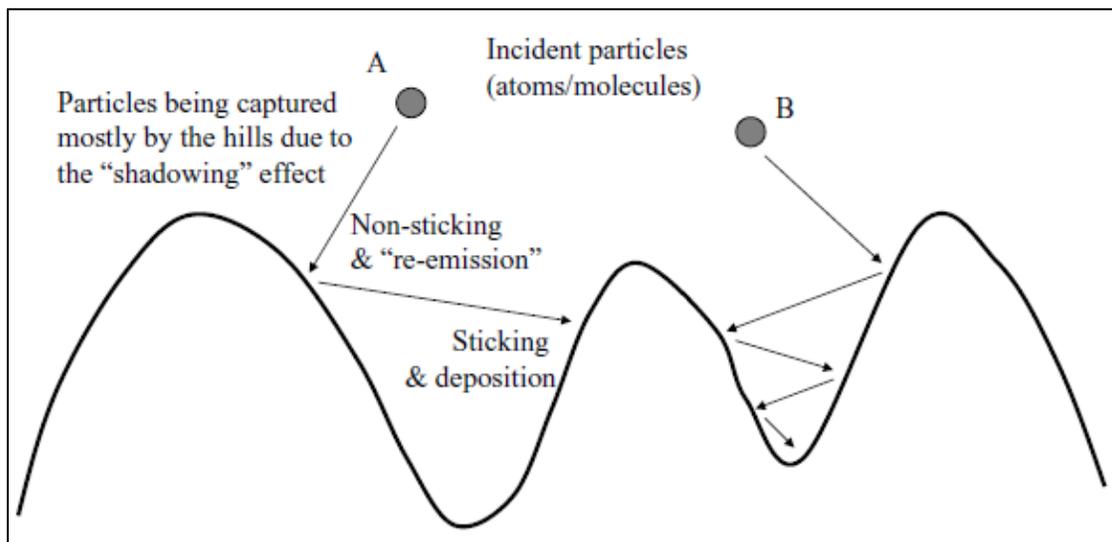


Figura 12. Posibles comportamientos de los átomos incidentes al llegar a una superficie rugosa [22].

- **Caso A (Figura 12) [22].**

Los átomos llegan con poca energía cinética a la superficie, de manera que estos son capturados por los *cerros* en las partes más altas, mismo que evitan que los átomos alcancen el fondo de algún *valle*.

En este caso, se obtiene una rugosidad por sombreado atómico en la película, misma que puede llevar a la formación de estructuras tales como nanoalambres, poros o huecos.

- **Caso B (Figura 12) [22].**

Los átomos tienen una energía cinética lo suficientemente grande como para lograr sortear los *cerros* mediante rebotes sucesivos y llegar así al fondo de los *valles*. Este llenado de los *valles* se puede dar hasta cierto punto en el que la rugosidad sea eliminada, suavizando así la superficie.

Esto es algo se observa en métodos de síntesis altamente energéticos, como aquellos donde se usa generación por plasma (como *PLD* o *Sputtering*).

Nótese que, por tanto, la calidad física del sustrato resulta también muy importante puesto que la diferencia en el crecimiento es muy notable entre los dos casos expuestos. Sin embargo, la aplicación final que se le pretenda dar a la película delgada será la que determine el tipo de sustrato a usar, ya que, si se desean obtener nanoestructuras tubulares, lo ideal es utilizar un sustrato con cierto nivel de rugosidad que favorezca su formación.

2.3. Depósito por Láser Pulsado (PLD)

Como se ha establecido en la sección anterior, existen diferentes técnicas de síntesis de películas delgadas, cada una de las cuales tiene sus ventajas y desventajas. En el caso del presente trabajo, es de interés hablar sobre las técnicas de *fase vapor*, en particular de la técnica física de Depósito por láser Pulsado (por su significado al inglés, *PLD, Pulsed Laser Deposition*) [17].

Esta técnica está basada en la capacidad que tienen los láseres pulsados de alta potencia de arrancar material de un blanco mediante la ablación de este. A muy grandes rasgos, la técnica tiene un funcionamiento muy sencillo: un láser pulsado

se enfoca sobre un blanco compuesto por el material del cual se desea crecer una película, la incidencia de la radiación provoca que se forme un plasma y una parte del blanco sea ablacionada.

Esto lleva a que dicho material salga eyectado en forma de átomos y moléculas hacia un sustrato previamente colocado a una determinada distancia sobre el blanco. Dado que el plasma se expande perpendicularmente al blanco, generalmente el sustrato es colocado paralelamente al blanco. Los átomos que alcanzan el sustrato comienzan un proceso de crecimiento para formar así una película delgada.

Todo lo anterior se realiza dentro de una atmósfera controlada, generalmente haciéndose dentro de una cámara de vacío o de ultra alto vacío, lo cual garantiza que los átomos lleguen al sustrato con una alta energía cinética debido al amplio camino libre medio. Igualmente, el blanco y el sustrato se pueden colocar en dispositivos especiales que garanticen un mejor crecimiento, ejemplos de lo anterior son un módulo giratorio para el blanco (para crear una ablación uniforme) o un calentador para el sustrato (para favorecer la movilidad de los átomos).

La incidencia del láser se suele llevar a cabo utilizando una ventana de cuarzo, o algún componente similar, adecuada en la cámara de vacío, la cual garantiza que el vacío no se vea afectado y que el láser llegue íntegramente al blanco. El haz de radiación se enfoca usando una lente convergente, además de que el ángulo de incidencia debe ser tal que este produzca una pluma de ablación perpendicular al blanco y que no interfiera con el arreglo paralelo del blanco y el sustrato, por ello, un valor muy utilizado es el de 45° respecto a la normal del blanco.

Todo este arreglo se ve ejemplificado en la Figura 13, donde se muestra un arreglo típico para la síntesis de películas mediante *PLD*.

PLD tuvo un aumento significativo en uso después de la década de los 80's cuando, utilizando esta técnica, fue posible sintetizar películas delgadas películas delgadas de óxidos complejos con estructura de perovskita, las cuales son materiales superconductores de alta temperatura crítica. Este suceso abrió las puertas de la

aplicación de *PLD* para la síntesis de películas delgadas de muchos más materiales [17].

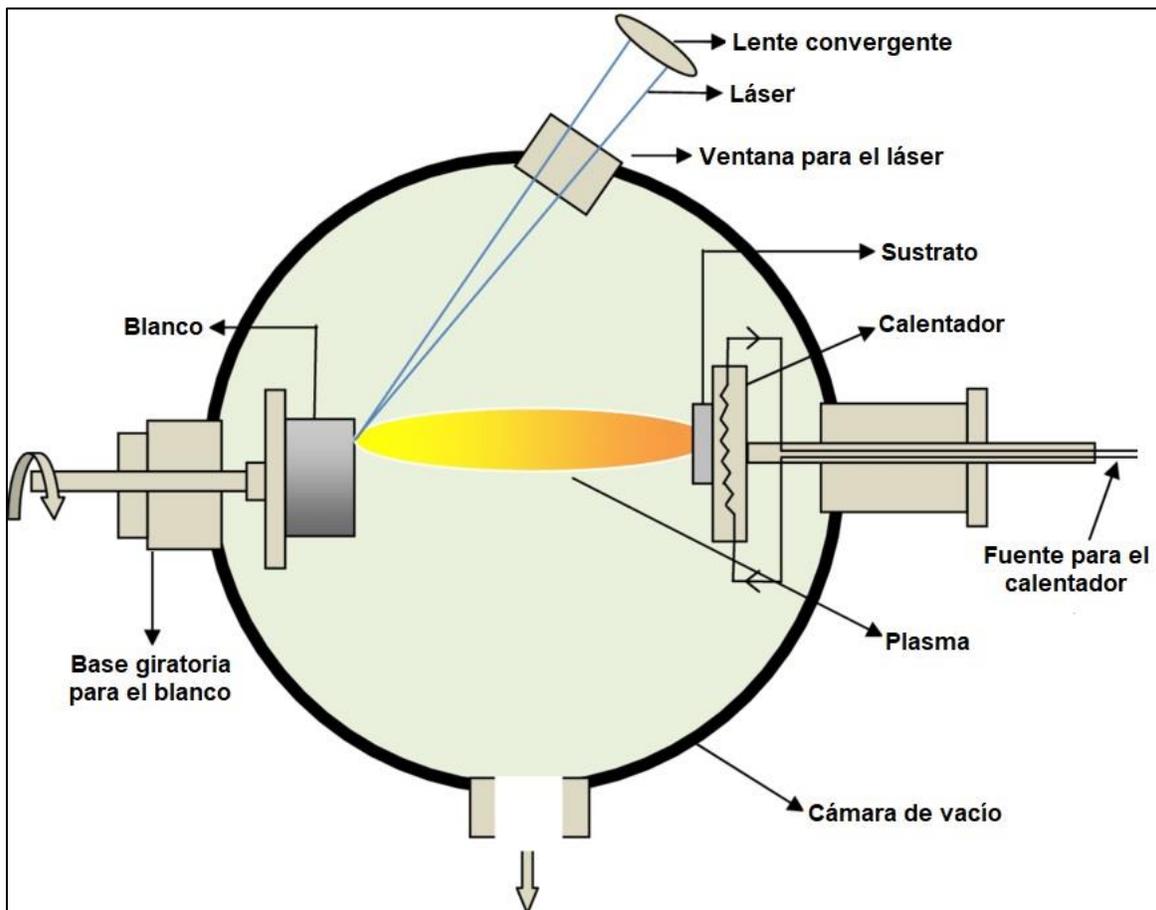


Figura 13. Diagrama del funcionamiento y componentes de la técnica de *PLD* [23].

En este aspecto es que *PLD*, además de la síntesis de materiales complejos, presenta una serie de ventajas que la proponen como una técnica muy viable para el crecimiento de películas delgadas. Entre sus principales ventajas se pueden encontrar [17]:

- **Sencillez.** Esta es una técnica relativamente sencilla al no requerir un gran número de componentes, y que, de igual manera, permite hacer crecimiento de películas a partir de casi cualquier tipo de blanco.
- **Flexibilidad.** *PLD* no requiere que el blanco o el sustrato pasen por algún tratamiento especial, además de que permite usar un amplio intervalo de los parámetros experimentales de acuerdo a las necesidades del experimento,

tales como el uso de diferentes niveles de vacío, la incorporación de una atmósfera inerte, entre otras.

- **Compatibilidad.** Este modo de síntesis puede ser asistido por otras técnicas, resultando en configuraciones mixtas que favorecen u optimizan el crecimiento de determinado material. Ejemplos de esto son la asistencia por electrones, fotones, iones o plasmas.
- **Estequiometría.** Finalmente, la ventaja más grande que presenta *PLD* es la estequiometría con la que crecen las películas delgadas, es decir, las películas y recubrimientos crecidos tendrán una composición muy similar a la que tiene el blanco a partir del cual surgieron los átomos depositados.

Asimismo, otra de las características importantes de *PLD* es la energía cinética y velocidad de depósito con las que los átomos llegan a la superficie del sustrato. Esto es algo interesante cuando se trabaja con sustratos rugosos ya que, como se explicó en la sección anterior, con estas características es posible eliminar la rugosidad por sombreado atómico, obteniéndose superficies más lisas y sólidas

Experimentalmente se ha observado que la energía cinética de los átomos puede alcanzar entre los 10 y 100 eV, mientras que la velocidad de depósito puede llegar hasta los 0.1 nm/s, con velocidades instantáneas de hasta 10⁵ nm/s. Estas cantidades, en comparación con otras técnicas físicas de fase vapor como evaporación térmica o pulverización catódica, son superiores hasta por dos órdenes de magnitud [17].

A pesar de las grandes bondades que esta técnica presenta, también existen algunas desventajas al aplicar este método de síntesis para la formación de películas delgadas. En general, existen dos grandes desventajas. La primera es la gran direccionalidad en el crecimiento, el cual se debe a la eyección perpendicular al blanco por parte del plasma, misma que desemboca en que la homogeneidad en las películas delgadas sea del orden de los mm², y que la distribución del espesor en el sustrato sea de la forma $\cos^n(\theta)$, algo similar al caso de *Sputtering* mostrado en la Figura 11. Una solución muy sencilla a esta problemática es mover

periódicamente el sustrato, lo cual garantiza que haya una mayor área de homogeneidad en las películas.

La segunda desventaja es la formación de partículas en la película delgada, mismas que pueden surgir por extracción del blanco debido a la gran energía que se le aplica por el láser pulsado, o bien por enlazamientos en la fase gaseosa del material, siendo que las primeras pueden alcanzar el orden de los μm y las segundas los nm . La presencia de estos cuerpos se puede reducir mediante una optimización adecuada de los parámetros experimentales, al igual que el uso de filtros de velocidad o la disolución de las partículas en la película con fuentes eléctricas, fotónicas, u otras [17].

Al poder contrarrestar los efectos que estas desventajas pueden tener sobre el crecimiento de películas delgadas sin necesidad de realizar adecuaciones importantes al diagrama experimental de la técnica, *PLD* se posiciona como una de las técnicas más viables para el crecimiento de películas delgadas con aplicaciones variadas.

2.4. Caracterización de películas delgadas por medio de LIBS

Como se ha establecido a lo largo de este capítulo, la gran relevancia que las películas delgadas tienen en la vida cotidiana, obliga a que los métodos de síntesis y análisis de estos componentes evolucionen para optimizar los resultados deseados. Es en este contexto que *LIBS*, debido en gran parte a su simplicidad y sus numerosas ventajas, se ha visto como una opción altamente viable para el análisis tanto de composición como de morfología de películas delgadas [24, 25]. Igualmente, cuando las películas delgadas han sido crecidas por medio de un método de depósito en el que se utilice un láser pulsado, como lo es *PLD*, es conveniente que su caracterización se realice rápidamente en el laboratorio utilizando el mismo láser pulsado.

Por ende, han existido diversos estudios en los cuales se tratan estos temas y en donde se ha encontrado una buena o excelente concordancia de los datos

obtenidos usando *LIBS* con los resultantes de otras técnicas de caracterización de composición, de suerte que las diferencias entre ambos resultados que se pueden encontrar son de apenas un 5 % [27], mientras que los datos obtenidos con *LIBS* pueden tener errores experimentales inferiores incluso al 10 % [28, 30].

Usando los datos que los experimentos de *LIBS* son capaces de proporcionar, la determinación de la composición química se puede llevar a cabo mediante diversos métodos ya existentes. Uno de ellos, por ejemplo, se basa en realizar un procedimiento iterativo, similar al utilizado para determinar la temperatura electrónica, basado en el modelado del espectro de emisión del plasma, el cual es utilizado en trabajos como en el de Axente *et. al.* [27], entre otros varios.

Sin embargo, otro medio por el cual se puede determinar la composición elemental de las películas delgadas, mismo que será utilizado en este trabajo, es el propuesto por Aragón *et. al.* [25], y que es retomado en trabajos similares como los de Acquaviva *et. al.* [24] y Davari *et. al.* [26]. Este estudio se basa en tomar las consideraciones del modelo de *LTE* y, al usar la definición de emisividad, es posible obtener la composición relativa elemental de una película delgada.

Más extensamente, este método se basa en que, bajo condiciones de *LTE*, la composición relativa y las relaciones de concentraciones atómicas entre las especies del plasma pueden hallarse utilizando la emisividad de las líneas de emisión producidas por el plasma. Así, considerando una ablación congruente y estequiométrica, la composición elemental del plasma es una representación de la composición de la muestra analizada.

Primeramente, las mediciones de la concentración se obtienen comparando la emisividad integrada en tiempo (ϵ_α) de una línea de emisión correspondiente a una especie atómica presente en una muestra con una concentración desconocida (N_α), con la misma cantidad correspondiente a la misma especie atómica (ϵ_γ) presente en una muestra de referencia cuya concentración si sea conocida (N_γ). Dado que las emisividades de los dos tipos de espectros considerados deben pertenecer a una misma especie atómica, esta puede expresarse simplificando la notación de la ecuación (31), quedando así:

$$\varepsilon_x = \frac{h c}{\lambda} A \frac{N_x g}{Q_x(T_x)} \exp\left\{\frac{-E_m}{k T_x}\right\}. \quad (48)$$

donde el subíndice x puede ser α o r , dependiendo de la emisividad considerada. Los demás componentes que no poseen este subíndice no lo requieren debido a que se consideran emisividades de una misma especie atómica.

Así, usando la ecuación (48), al hacer la relación de la emisividad de la muestra desconocida y de la emisividad de la muestra de referencia para una misma transición atómica, se obtiene lo siguiente [24]:

$$\frac{\varepsilon_\alpha(T_\alpha)}{\varepsilon_r(T_r)} = \frac{N_\alpha}{N_r} \frac{Q_r(T_r)}{Q_\alpha(T_\alpha)} \exp\left\{\frac{-E_m}{k} \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_r}\right)\right\}. \quad (49)$$

Si, además, se supone que las condiciones de ablación sobre los dos tipos de muestra son tales que las temperaturas satisfacen que $T_\alpha = T_r$, la ecuación (49) se simplifica como [24]:

$$\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_r} = \frac{N_\alpha}{N_r}. \quad (50)$$

Utilizando este mismo razonamiento, es posible encontrar la concentración relativa entre dos especies atómicas diferentes (identificadas con los subíndices 1 y 2) haciendo el cociente de las relaciones de emisividad obtenidas en la ecuación (49) para cada una de estas especies, es decir [24]:

$$\frac{\varepsilon_{1r}(T_\alpha)}{\varepsilon_{1\alpha}(T_r)} \frac{\varepsilon_{2\alpha}(T_\alpha)}{\varepsilon_{2r}(T_r)} = \frac{N_{1r}}{N_{1\alpha}} \frac{N_{2\alpha}}{N_{2r}} \frac{Q_2(T_r)}{Q_2(T_\alpha)} \frac{Q_1(T_\alpha)}{Q_1(T_r)} \exp\left\{\frac{-\Delta E_m}{k} \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_r}\right)\right\}, \quad (51)$$

donde la diferencia entre los la energía de los niveles superiores de cada una de las transiciones se encuentra representada por $\Delta E_m = E_{1m} - E_{2m}$ [24].

Nuevamente, si además las condiciones de ablación son tales que las temperaturas de ambos plasmas son las mismas, la ecuación (51) se puede reescribir como [24]:

$$\frac{\varepsilon_{1r}}{\varepsilon_{1\alpha}} \frac{\varepsilon_{2\alpha}}{\varepsilon_{2r}} = \frac{N_{1r}}{N_{1\alpha}} \frac{N_{2\alpha}}{N_{2r}}, \quad (52)$$

de donde es posible hallar la concentración relativa entre dos especies diferentes en un blanco con una composición desconocida mediante la relación [24]:

$$\frac{N_{1\alpha}}{N_{2\alpha}} = \frac{N_{1r}}{N_{2r}} \frac{\varepsilon_{1\alpha}}{\varepsilon_{2\alpha}} \frac{\varepsilon_{2r}}{\varepsilon_{1r}}. \quad (53)$$

De la ecuación (53) nótese que, si se tiene una muestra desconocida, la composición relativa de dos elementos presentes en esta puede ser obtenida de manera muy sencilla al conocer la misma composición relativa de la muestra de referencia y las intensidades integradas de las líneas de emisión correspondientes a estos elementos en ambos blancos. Asimismo, la ecuación (53) es válida tanto para especies neutras como para especies iónicas.

Este procedimiento de análisis, a pesar de su simplicidad, ha demostrado ser bastante preciso para determinar la composición relativa de dos elementos en una muestra. Lo anterior se sustenta en gran medida en la amplia concordancia que se ha hallado al comparar los resultados obtenidos al usar la ecuación (53) con los arrojados por otros métodos de análisis como la Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (*RBS*) [24], o con métodos de determinación de composición a partir de la medición de los cráteres formados por el láser (por medios tales como Microscopía de Fuerza Atómica, *AFM*, o Microscopía Electrónica de Barrido, *SEM*, entre otros) [26].

Por otro lado, en la parte meramente instrumental, al trabajar con *LIBS* siempre es necesario un proceso de optimización de los parámetros de medición, sin embargo, al tratarse con muestras tan sensibles como lo son las películas delgadas, este proceso cobra una importancia aún mayor puesto que además de una correcta caracterización también se busca muchas veces reducir el daño que el láser causa en la superficie.

Un claro ejemplo de lo anterior es la energía de ablación que se aplica sobre las muestras. En trabajos como los de Popescu *et. al.* [28], Davari *et. al.* [26], Aquaviva

et. al. [24], Caneve *et. al.* [33], Aragón *et. al.* [25], se opta por utilizar energías altas, las cuales van desde los 10 mJ [28]. hasta los 200 mJ [26]. Este tipo de tratamiento sobre las muestras permite observar con una mayor intensidad las líneas de emisión que son producidas por la excitación de los elementos químicos que la componente, sin embargo, el daño que se realiza a las películas delgadas es relativamente grande.

No obstante, hay que notar que, dada la penetración que un láser pulsado de nanosegundos tiene sobre las películas delgadas, con un solo pulso se removerá por completo el recubrimiento del sustrato. Esto es algo que dependerá en mayor medida de la energía usada y del espesor del recubrimiento, sin embargo, al disminuir la energía del láser, el daño a las películas se reduce puesto que el ancho que el pulso deja en superficie tendrá diámetros con valores de decenas de micrómetros, en lugar de alcanzar valores de cientos de micrómetros o hasta 1 mm , como es el caso del trabajo de Caneve, donde los cráteres alcanzan diámetros de hasta $250 \mu\text{m}$ [33].

Otra vertiente de trabajo para el análisis de películas delgadas, es la manejada por autores como Banerjee *et. al.* [29], Hermann *et. al.* [30], Axente *et. al.* [27], Lee *et. al.* [31], Owens *et. al.* [32], entre otros. En este arreglo, la energía utilizada es bastante baja, siendo que esta se halla apenas por encima del umbral de ablación del material analizado, el cual puede estar por debajo de 1 mJ [29, 32], y llegando a valores no superiores a los 6 mJ [30]. Esta metodología, contrariamente al caso anterior, tiene la gran ventaja de que el daño provocado sobre las muestras se ve minimizado, hecho que lleva a poder analizar tanto la composición como el grosor de las películas delgadas, ya que el utilizar energías tan bajas permite observar cambios en el espectro de emisión conforme los pulsos taladran más en la muestra [31].

A pesar de lo ya mencionado, es importante hacer notar que en los estudios de Banerjee y Owens se utilizan láseres de femtosegundos. El uso de estos dispositivos permite disminuir la energía hasta valores tan pequeños como los que ellos reportan en sus artículos, además de que el daño hecho en las muestras se

ve sustancialmente reducido por el tipo de cráter que se crea, el cual permite hacer un horadado más preciso para observar dicho cambio del espectro de emisión en función de la profundidad [29].

De igual manera, dada la naturaleza del tipo de materiales que se desean analizar, la radiación emitida por el plasma debe ser enfocada correctamente sobre la muestra para lograr optimizar tanto el daño causado a la muestra como la intensidad que emitirá el plasma formado. Para ello, si se utiliza como medio de enfoque una lente convergente, se deben de tomar en cuenta las consideraciones mencionadas en la Sección 1.1.5, las cuales proveen una corrección a la distancia focal por efectos de la longitud de onda, la divergencia del láser y el índice de refracción del material que compone a la lente misma.

Es en este contexto que, para analizar de manera adecuada tanto la composición elemental como el espesor de una película delgada, se hace necesario un método que permita minimizar el daño a las muestras sin sacrificar a cambio la intensidad de las líneas de emisión observadas. Una forma interesante de lograr lo anterior es la propuesta por Nishijima *et. al.* [34], en cuyo trabajo se ahonda en la idea de analizar el plasma formado por dos láseres en incidencia colineal que llegan a la muestra con un determinado desfase temporal y espacial, es decir, existiendo así una separación del orden de milímetros entre los spots de ambos dispositivos.

En ese trabajo, el autor utiliza una energía de 115 mJ , enfocándose en un spot sobre la muestra de un diámetro de $800 \mu\text{m}$. Al aplicar este nuevo proceso de análisis, se ha hallado que la intensidad de las líneas monitoreadas aumenta considerablemente cuando esta se compara con la obtenida al utilizar doble pulso colineal o pulso sencillo, con lo que la señal observada se ve intensificada en un factor de hasta 3 veces [34].

Sin embargo, a pesar de las ventajas que uso de doble pulso con desfase espacial presenta, el usar dos láseres en dos puntos diferentes de una muestra hace que esta sea una técnica que no se puede aplicar para el análisis cuantitativo de películas delgadas cuya composición pueda presentar cambios significativos entre secciones de unos cuantos milímetros a lo largo de su estructura [34].

Igualmente, hay que notar que, dado el propio planteamiento del método, al tener un desfase espacial del doble pulso se genera un daño extra sobre las películas delgadas. Si bien, la materia removida puede ser menor a la que se arrancaría utilizando una energía más alta, no logra minimizarse utilizando esta técnica. De hecho, al tener dos pulsos como los que se usan en el trabajo de Nishijima, el daño a las películas puede aumentarse hasta máximo el doble del que se obtendría usando pulso sencillo. De igual manera, la energía utilizada, así como el diámetro de enfoque del láser, hacen que las muestras sufran un daño superior.

Por esta razón, en presente trabajo, se propone la idea de utilizar dos láseres en una configuración ortogonal, de manera que uno de los láseres incide en la película delgada y ablaiona parte del material en ella, mientras que el segundo láser llega ortogonalmente al primero con un cierto retraso temporal, con lo que la formación del segundo plasma funge como un medio de re-excitación para el primer plasma. Esta configuración permite utilizar una baja energía en el láser de ablación y una alta energía en el láser de re-excitación, lo cual lleva a minimizar el daño en las películas sin disminuir la intensidad de las líneas observadas, mientras que la ablación puntual elimina los problemas de no poder analizar películas con cambios drásticos en la composición de su superficie y de duplicar el daño producido.

Como se mencionó anteriormente, al usar la configuración de doble pulso ortogonal, se encuentra que hay una intensificación superior al trabajar con energías de ablación bajas. Esto resulta particularmente interesante para los objetivos de este proyecto puesto que se puede minimizar el daño sobre una película delgada.

Así, con todo lo expuesto anteriormente, se propone que *LIBS* asistido por doble pulso ortogonal en re-excitación representará una opción altamente viable para la caracterización morfológica y de composición de películas delgadas, realizándose así un método de experimentación innovador que no se ha estudiado con anterioridad.

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1. Diseño del montaje experimental

Para alcanzar los objetivos del presente proyecto, se montó un arreglo experimental óptimo que tomara en cuenta las necesidades que el uso de *LIBS* asistido por doble pulso en re-excitación exige. Un bosquejo de este montaje se muestra en la Figura 14, y cuyas especificaciones respecto a los dispositivos utilizados, así como de los parámetros de medición usados, se enlistan a continuación.

- **Láser de ablación [58].**

La ablación de las muestras se llevó a cabo usando un láser pulsado de alta potencia *Q-Smart 100 Quantel* emitiendo pulsos de 5.47 ns con una longitud de onda de 266 nm a una frecuencia de 1 Hz y con una energía variable entre 0.5 mJ y 9 mJ . Se optó por utilizar esta longitud de onda debido a que los sustratos de las películas estudiadas, vidrio amorfo y Silicio cristalino, poseen una mayor absorción de la radiación *UV* [66].

- **Sistema de enfoque del láser de ablación.**

El haz del láser se dirigió sobre la muestra por medio de un espejo de alta potencia (modelo *Y4, CVI- Lasers*) para el intervalo de $262\text{-}266\text{ nm}$. Mientras que el enfoque se realizó utilizando una lente de cuarzo plano-convexa (*LA 4148, ThorLabs*) con una distancia focal de 50.2 mm .

- **Láser de re-excitación [59].**

La re-excitación del primer plasma se realizó utilizando un láser *Brilliant Eazy Quantel* emitiendo pulsos a una energía de 30 mJ con duración de 5 ns en una longitud de onda de 1064 nm y con una frecuencia de 1 Hz . El plasma

proveniente de este láser es formado con un retraso temporal variable entre los 100 ns y los $500\ \mu\text{s}$ después de la caída del primer láser.

- **Sistema de enfoque del láser de re-excitación.**

Con el fin de expandir y colimar el haz del láser de re-excitación se utilizó un sistema de telescopio invertido, el cual se logró construir gracias al uso de una lente plano-cóncava (*KPC 034, Newport*) con una distancia focal de -100 mm , seguida de una lente plano-convexa (*KPX 109, Newport*) con 250 mm de distancia focal, ambas separadas por una distancia de 15 cm .

La radiación es después enfocada paralelamente a la muestra a una altura variable entre 0.5 mm y 2 mm , utilizando una lente plano-convexa (*KPX 094, Newport*) de 100 mm de distancia focal.

- **Sistema de recolección y análisis de luz.**

La luz emitida por ambos plasmas fue recolectada utilizando un colimador de cuarzo con distancia focal de 10 mm colocado a un ángulo de 45° respecto a la superficie de las muestras, el cual fue conectado a una fibra óptica *Ocean Optics* con 19 canales de $200\ \mu\text{m}$ de diámetro cada una. Este sistema dirigió la luz hacia un monocromador tipo Czerny-Turner (*Spectra Pro 2500, Princeton Instruments*), el cual cuenta con una rendija de apertura variable y con una torreta rotatoria que permite seleccionar entre tres redes de difracción diferentes para descomponer la luz incidente: rendijas de 300, 600 y 1800 líneas por milímetro.

La apertura de este dispositivo fue fijada en $45\ \mu\text{m}$, utilizándose la rejilla de difracción de 600 líneas por milímetro, misma que permite ver un intervalo de 43 nm alrededor de una longitud de onda seleccionada. Se optó por usar esta apertura de la rendija para compensar el aumento al ensanchamiento instrumental de las líneas de emisión introducido por la rendija elegida.

A su vez, el monocromador tiene acoplada una cámara ICCD de 1024×1024 pixeles (*PI-Max, Acton Research*). Este componente permite obtener imágenes en condiciones de baja intensidad, de manera que, con estos dos dispositivos en conjunto, es posible obtener el espectro de emisión de un cuerpo a partir de la luz emitida por este.

- **Sistema de sincronización y control.**

Para facilitar la coordinación de todos estos dispositivos, se utilizó un generador de retrasos (*575-8C, Berkeley Nucleonics*), mismo que permitió tener un control más preciso sobre el tiempo de retraso al cual se dispara la cámara *ICCD* respecto a la formación del plasma que se desea observar (*delay time, t_d* , por su significado al inglés), el tiempo de separación entre la formación de ambos plasmas (denominado como $\Delta\tau$), y la energía con la que estos llegan a las muestras.

Asimismo, tanto el monocromador como la cámara *ICCD* fueron controlados desde una computadora utilizando el software *WinSpec32*, con el cual es posible variar la ganancia de la cámara, el tiempo de exposición de la cámara (*gate width, g_w* , ancho de ventana, por su significado al inglés), la longitud de onda observada, visualizar los espectros obtenidos, entre otras funciones.

- **Sistema de monitoreo**

Para corroborar que los tiempos introducidos al sistema por el generador de retrasos son los correctos, se utilizó un sistema de monitoreo compuesto por dos fotodiodos (*DET210/M, Thorlabs*) conectados mediante cables *BNC* a un osciloscopio (*DPO4104B, Tektronix*). El osciloscopio posee un ancho de banda de *1 GHz*, y una frecuencia de muestreo de *5 GS/s* [60]; mientras que los fotodiodos poseen un tiempo de subida de *1 ns*, con un intervalo de observación entre los *200 nm* y los *2,000 nm* [61], con lo que se garantiza una respuesta clara e inmediata a las emisiones de los láseres.

Los fotodiodos se colocaron en puntos cercanos a la salida de los dos láseres, apuntando hacia estos dispositivos, de manera que la respuesta monitoreada en el osciloscopio correspondía a la de cada láser por separado. Con el osciloscopio también se monitoreó el tiempo de disparo y tiempo de obturación de la cámara *ICCD*, con lo que en la pantalla de este dispositivo se abarcaron todas las variables temporales involucradas.

Finalmente, para comprobar que las energías de ambos láseres fueran las requeridas, se utilizaron dos cabezas de medición: una apta para medir energías altas (*919P-05C-18HP, Newport*), usada en el láser de re-

excitación; y una con mayor sensibilidad a la detección de energías bajas (1919P-003-10, Newport), usada en el láser de ablación. Las mediciones de ambas cabezas fueron monitoreadas gracias a un medidor digital de energía (1918-C, Newport).

Respecto a los parámetros técnicos del arreglo experimental, finalmente es importante mencionar que las lentes de enfoque de ambos láseres, así como el colector de luz y las muestras mismas, se montaron sobre mesas trasladadoras en los ejes X-Y-Z. Esto permitió que el enfoque de la radiación y su posterior recolección se llevaran a cabo mucho más precisamente.

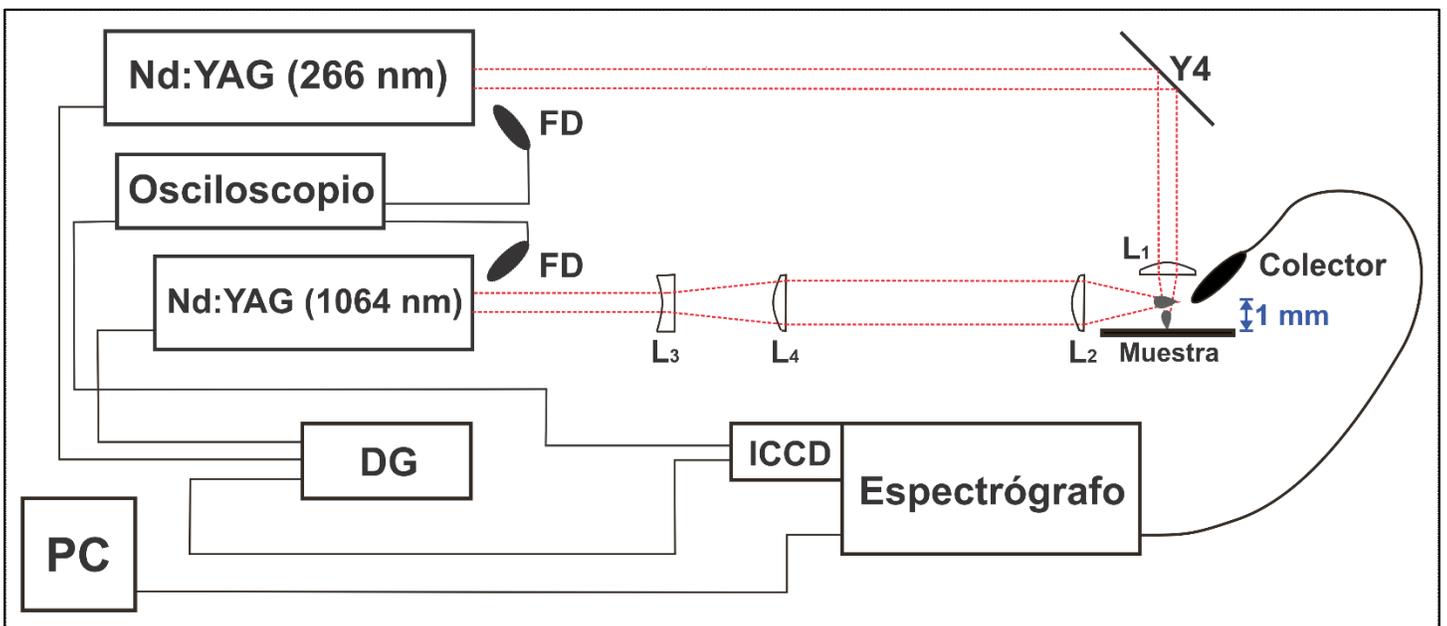


Figura 14. Arreglo experimental utilizado para este proyecto. En el diagrama se muestran el láser de ablación (*Nd:YAG* [266nm]), el láser de re-excitación (*Nd:YAG* [1064 nm]), el espejo *Y4 CVI* (*Y4*), la lente plano-convexa *LA 4148 ThorLabs* para enfocar el láser de ablación (L_1), el sistema de telescopio invertido formado por la lente plano-cóncava *KPC 034 Newport* (L_3) y la lente plano-convexa *KPX 109 Newport* (L_4), la lente plano-convexa *KPX 094 Newport* para enfocar el láser de re-excitación (L_2), el generador de retrasos (*DG*), el espectrógrafo Czerny-Turner, la cámara *ICCD*, la computadora con el software adecuado (*PC*), el colector de luz conectado a la fibra óptica, y los fotodiodos (*FD*) conectados al osciloscopio.

De acuerdo con lo establecido en el procedimiento de trabajo desarrollado en la Sección 2.4, el estudio de la composición elemental de las películas delgadas se debe llevar a cabo considerando las intensidades integradas de las líneas de emisión [24, 25]. Por este motivo el tiempo de exposición de la cámara se mantuvo fijo en un valor de $30 \mu s$ para todas las mediciones, esta es una ventana tan amplia,

que permite ver en conjunto la evolución temporal completa de los dos plasmas en un solo espectro.

Por su parte, el tiempo de disparo de la cámara se varió dependiendo del plasma que se quisiera observar: cuando únicamente se deseara ver la evolución del plasma de ablación (condición *SP*, Pulso Sencillo), el disparo de la cámara se varió entre los *20 ns* y los *700 ns* después de la formación de este plasma; mientras que, cuando se buscaba analizar la interacción de los dos plasmas (condición *DP*, Doble Pulso), la cámara comenzó a adquirir datos entre *100 ns* y *4,000 ns* después de la formación del segundo plasma.

Se debe recalcar que los parámetros experimentales mencionados anteriormente, tales como t_d o $\Delta\tau$, fueron variados en los espacios temporales especificados con el fin de realizar un procedimiento de optimización para obtener correctamente la composición relativa de las películas. Este proceso se realizó sobre un blanco para *sputtering* de *CdTe* con una pureza del 99.999% certificado por la marca *Kurt J. Lesker*, mismo con el cual fueron crecidas las películas mediante *PLD*, esto con el fin de evitar daños innecesarios sobre las muestras.

De la misma manera, es importante mencionar que, para obtener un diagnóstico del plasma, las condiciones experimentales fueron ligeramente cambiadas. Por una parte, la apertura de la rendija del espectrógrafo se fijó en *25 μm* , mientras que la rejilla de difracción fue cambiada por la de 1800 líneas por milímetro. Estos cambios se realizaron con el objetivo de reducir el ensanchamiento de las líneas de emisión y aumentar la resolución de observación del espectro.

Por su lado, la variación de los parámetros de adquisición se realizó de diferente manera ya que, en este caso, se desea obtener la evolución temporal de la temperatura y densidad electrónicas. El tiempo de disparo t_d se varió entre los *100 ns* y los *1,200 ns* para el caso de *SP*, y entre los *100 ns* y los *10,000 ns* para el caso de *DP*. Por su parte, el tiempo de exposición de la cámara fue variado de manera que las ventanas de observación no se traslaparan entre sí para dos tiempos contiguos. Finalmente, el tiempo de retraso entre los dos pulsos $\Delta\tau$, se mantuvo fijo en el valor resultante del proceso de optimización ya descrito.

3.2. Procedimiento de enfoque del láser

3.2.1. Determinación de la distancia focal real

Como se expuso en la Sección 1.1.5, el proceso para enfocar de manera adecuada la radiación del láser sobre una muestra utilizando una lente convergente, cobra una alta relevancia cuando se trabaja con muestras cuya sensibilidad a la ablación es un factor importante al momento de realizar un análisis espectroscópico. Por esta razón es que, en primera instancia, se deben considerar las características morfológicas y ópticas que describen a la lente que se vaya a utilizar en el enfoque.

Por convención, cuando se usa una lente plano-convexa para enfocar un láser, esta se orienta siempre de manera que la sección curva de la lente quede en dirección de la salida del haz y, por ende, la parte plana queda mirando hacia la muestra, esto con el fin de evitar posibles daños al láser por efecto de reflexiones generadas por la cara plana de la lente. Es en este sentido que, para realizar un enfoque más preciso de la radiación, resulta de mucha más utilidad conocer el valor de la distancia focal posterior que el de la distancia focal estándar.

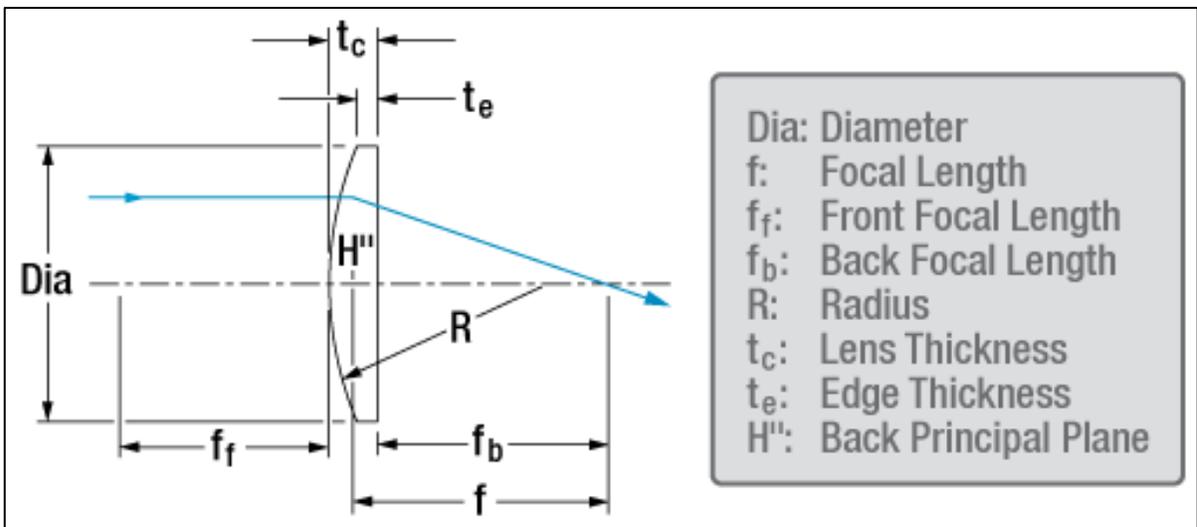


Figura 15. Diagrama de los diferentes parámetros de una lente planoconvexa. En particular, se muestran la distancia focal (f) y la distancia focal posterior (f_b) [41].

La distancia focal posterior (*BFL*, *back focal length*, por su significado al inglés) se define como la distancia que existe entre la parte plana de la lente y el foco de la misma [41]. De acuerdo con los datos proporcionados por el fabricante, que es

ThorLabs, para una lente LA 4148, cuya distancia focal es de 50.2 mm, el valor para la BFL es de 46.2 mm [40]. A su vez, estos valores son medidos respecto a una longitud de onda de referencia de 588 nm [41]. Estas magnitudes, junto con otras características de una lente plano convexa, se muestran en la Figura 15.

Es en este punto que, en segunda instancia, se debe tomar en cuenta la manera en que la longitud de onda que incide sobre la lente afecta todas estas propiedades y características, ya que el conocer el valor real de la BFL para la longitud de onda utilizada por el láser en el proceso de ablación brindará aún mayor exactitud en el enfoque de la radiación.

Para determinar lo anterior, en primer lugar, hay que considerar el cambio del índice de refracción de la lente con la longitud de onda. De acuerdo con el fabricante, las lentes del tipo LA 4148 se encuentran fabricadas con cuarzo de grado UV, material que posee un índice de refracción de 1.4584 para 588 nm, y de 1.4997 para 266 nm, mismas que son las longitudes de onda de referencia para el fabricante y la utilizada en la ablación, respectivamente [42].

Con estos datos, utilizando la ecuación (11):

$$\frac{1}{f} = \frac{n_l - 1}{R},$$

es posible encontrar el radio de curvatura de la lente utilizada simplemente realizando el despeje correspondiente y considerando el índice de refracción para la longitud de onda de referencia:

$$R = [n_l(588 \text{ nm}) - 1] f_b(588 \text{ nm}) \rightarrow R = 21.178 \text{ mm} \quad (54)$$

donde la distancia focal fue sustituida por la BFL (f_b) debido a que es el valor que se desea encontrar. Nótese que la ecuación (11) es válida también para este parámetro puesto que para su deducción se debe considerar la aproximación de las lentes infinitamente delgadas [9].

Conociendo el radio de curvatura de la lente, el cual no cambia con la longitud de onda, y utilizando nuevamente la ecuación (11), es entonces posible encontrar el valor de la BFL para la longitud de onda de ablación como:

$$f_b(266 \text{ nm}) = \frac{R}{n_l(266 \text{ nm}) - 1} \rightarrow f_b(266 \text{ nm}) = 42.382 \text{ mm}. \quad (55)$$

El valor calculado en la ecuación (55) es entonces la distancia real que debe existir entre la parte plana de la lente de enfoque y la superficie de la muestra a analizar, y, por tanto, es la distancia que usó para enfocar el láser de ablación sobre las películas delgadas analizadas en este proyecto.

3.2.2. Determinación del diámetro del *beam waist*

Una vez determinada la distancia focal real, también se debe determinar el diámetro del spot generado por el láser. Esto es importante puesto que este valor dará una idea de las dimensiones del daño que se le causa a las muestras, así como del qué tan bien se realizó el proceso de enfoque con la lente convergente.

Para este objetivo, hay que recordar que en la Sección 1.1.5, se estableció que los láseres no ideales con perfiles Gaussianos satisfacen la relación (9), misma que da una expresión para la irradiancia promedio:

$$I_f = \frac{E_L}{\tau_L \pi w_0^2} = \frac{\pi E_L D^2}{4 \tau_L f^2 \lambda^2 M^4},$$

donde, a su vez, la relación estandarizada de propagación, que diferencia a un láser real del caso ideal, se halla dada por la ecuación (8):

$$M^2 = \frac{\pi d \Theta}{4 \lambda}.$$

Como se dijo en la Sección 3.1, el láser utilizado para ablacionar las muestras fue un láser *Q-Smart 100 Quantel*. De acuerdo con los datos proporcionados por el fabricante, este dispositivo, para una longitud de onda de 266 nm , genera un haz con un diámetro de 4.45 mm y un ángulo de divergencia de 0.45 mrad [58]. Con estos datos, al sustituir en la ecuación (8) se encuentra que la relación estandarizada de propagación para este láser es de:

$$M^2 = \frac{\pi d \Theta}{4 \lambda} = 5.913 . \quad (56)$$

Por su parte, al hacer el despeje correspondiente de la segunda igualdad de la ecuación (9), se obtiene una expresión para el radio del *beam waist* producido por el enfoque de un láser real. Esta relación se da como sigue:

$$w_0 = \frac{2 f \lambda M^2}{\pi D} , \quad (57)$$

donde, al sustituir las condiciones correspondientes del láser, así como el resultado obtenido en la ecuación (56), se llega a que el radio del *beam waist*, y por tanto del spot del láser enfocado, tiene el siguiente valor:

$$w_0 = \frac{2 f \lambda M^2}{\pi D} = 9.537 \mu m . \quad (58)$$

Usando el resultado de la ecuación (58) es que, finalmente, se determina la medida del diámetro del spot del láser bajo estas condiciones experimentales, el cual es:

$$Diámetro_{spot} = 19.074 \mu m . \quad (59)$$

3.3. Películas delgadas analizadas

3.3.1. Condiciones de crecimiento

Utilizando las consideraciones y el arreglo experimental mencionados en este capítulo fue que, en el presente proyecto, se analizaron varias películas delgadas de *CdTe*. Se estudiaron un total de seis muestras diferentes, cuatro de las cuales fueron crecidas en sustratos de vidrio amorfo, mientras que las dos restantes fueron crecidas en sustratos de Silicio cristalino. Las condiciones experimentales empleadas para el depósito de las películas, así como los dispositivos con los cuales se pudo realizar este proceso, son explicadas más ampliamente en el trabajo de Rangel Cárdenas *et. al.* [53].

Tabla 1. Características principales y condiciones de crecimiento de las películas delgadas analizadas.

Muestra	Tipo de Sustrato	Condiciones de crecimiento usadas en PLD	
1	Vidrio amorfo	<ul style="list-style-type: none"> • $E_a = 20 \text{ mJ}$ • $\lambda = 1064 \text{ nm}$ • $T_{sus} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $t_{exp} = 30 \text{ minutos}$ • $D_{B-S} = 10 \text{ cm}$ • $P_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
		<ul style="list-style-type: none"> • Uso de nanopartículas de Plata. 	
2	Vidrio amorfo	<ul style="list-style-type: none"> • $E_a = 20 \text{ mJ}$ • $\lambda = 1064 \text{ nm}$ • $T_{sus} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $t_{exp} = 30 \text{ minutos}$ • $D_{B-S} = 10 \text{ cm}$ • $P_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
3	Vidrio amorfo	<ul style="list-style-type: none"> • $E_a = 30 \text{ mJ}$ • $\lambda = 1064 \text{ nm}$ • $T_{sus} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $t_{exp} = 40 \text{ minutos}$ • $D_{B-S} = 6.5 \text{ cm}$ • $P_0 = 7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
4	Vidrio amorfo	<ul style="list-style-type: none"> • $E_a = 20 \text{ mJ}$ • $\lambda = 1064 \text{ nm}$ • $T_{sus} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $t_{exp} = 30 \text{ minutos}$ • $D_{B-S} = 10 \text{ cm}$ • $P_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
5	Silicio cristalino	<ul style="list-style-type: none"> • $E_a = 20 \text{ mJ}$ • $\lambda = 1064 \text{ nm}$ • $T_{sus} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $t_{exp} = 30 \text{ minutos}$ • $D_{B-S} = 10 \text{ cm}$ • $P_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
		<ul style="list-style-type: none"> • Sustrato con microestructurado. 	
6	Silicio cristalino	<ul style="list-style-type: none"> • $E_a = 20 \text{ mJ}$ • $\lambda = 1064 \text{ nm}$ • $T_{sus} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $t_{exp} = 30 \text{ minutos}$ • $D_{B-S} = 10 \text{ cm}$ • $P_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
		<ul style="list-style-type: none"> • Sustrato con microestructurado. 	

Cada una de las muestras fueron crecidas mediante la técnica de *PLD*, por lo cual, existen condiciones específicas de crecimiento para los diferentes parámetros de esta técnica, mismas que son enlistadas en la Tabla 1. Asimismo, se menciona el uso de determinadas condiciones especiales para llevar a cabo el crecimiento, como es el caso de la Muestra 1, donde se utilizaron nanopartículas de plata o, como las Muestras 5 y 6, donde los sustratos recibieron un tratamiento de microestructurado, ambas condiciones hechas con el fin de estimular el crecimiento de las capas y mejorar así las propiedades ópticas de las películas.

La nomenclatura utilizada en la Tabla 1 hace referencia a los siguientes parámetros de crecimiento: energía de ablación aplicada sobre el blanco (E_a), longitud de onda del láser que incide en el blanco (λ), temperatura del sustrato (T_{sus}), tiempo de exposición del sustrato a las partículas eyectadas del blanco (t_{exp}), distancia entre el blanco y el sustrato (D_{B-S}), y la presión de la atmósfera donde se llevó a cabo el experimento (P_0).

Por otra parte, estas seis muestras crecidas en el laboratorio recibieron un amplio proceso de caracterización después de terminado su crecimiento. Al realizarles Difracción de Rayos X se halló que las películas de *CdTe* son policristalinas con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*FCC*) tipo Zinc-Blenda. Al hacer un estudio de transmitancia, se encontró que el *band-gap* de las películas delgadas es de $1.44 \pm 0.02 eV$, además de que las películas con un sustrato microestructurado presentan un aumento del 10% en la absorción de la energía de la radiación incidente [53].

3.3.2. Caracterización

En primer lugar, con el fin de conocer el espesor de las muestras mencionadas en la Tabla 1, se realizó un estudio de perfilometría. Para ello, se usó un perfilómetro (*Dektak II-A, Sloan/Veeco*) que funciona con una aguja de diamante de $12.5 \mu m$ de radio que mapea la superficie de muestra, teniendo una capacidad de medir imperfecciones que se encuentren en un intervalo vertical entre los $20 nm$ y los $65 \mu m$, y en un intervalo horizontal desde los $5 \mu m$ hasta los $30 mm$ [62].

Con este dispositivo, se logró medir el espesor de todas las muestras analizadas al medir el cambio existente entre una zona donde hubiera película crecida y una zona donde solo estuviera el sustrato. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2. Espesor medido para cada una de las películas delgadas de *CdTe* analizadas. La incertidumbre asociada a estos valores es el correspondiente a la resolución vertical del dispositivo, es decir 0.5 nm [62].

Muestra	Espesor (nm)
1	235
2	184
3	154
4	513
5	245 [53]
6	262

Nótese que el valor medido para el *band-gap* se acerca mucho al valor esperado mencionado en la Sección 2.1.1, algo que es esperable dado el material depositado. Además, la estructura policristalina adecuada que se obtuvo mediante la técnica de *PLD* indica la alta calidad de las películas delgadas obtenidas.

Finalmente, para descartar que las películas delgadas no hubieran sufrido algún tipo de contaminación a lo largo del tiempo, se realizó un nuevo estudio de Difracción de Rayos X. Este análisis fue llevado a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigación en Materiales de la *UNAM*, por la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, usando un difractómetro modelo *Rigaku Ultima-IV* que funciona con la geometría de Bragg-Bentano y una radiación $\text{Cu} - K_{\alpha}$ que genera una longitud de onda de 1.541874 \AA [53].

El estudio de difracción se llevó a cabo para dos muestras: las Muestras 4 y 5. Se eligieron estas dos muestras para tener una representación del comportamiento que tienen las películas tanto crecidas en vidrio como crecidas en Silicio; de manera que

los resultados finales obtenidos se muestran en las Figuras 16 y 17, donde se puede apreciar el difractograma de cada una de las películas.

Al hacer una identificación de los picos de difracción observados en función de la base de datos disponible en línea, se deduce que las películas son completamente formadas por $CdTe$, ya que no se observa ningún otro pico que pueda ser identificado como de otro material o componente. Por tanto, de esto se concluye que, las películas crecidas mediante *PLD* conservan la composición del blanco que las formaron. Este resultado se puede extender así a todas las demás muestras, por lo que esta conclusión es válida para las otras cuatro películas.

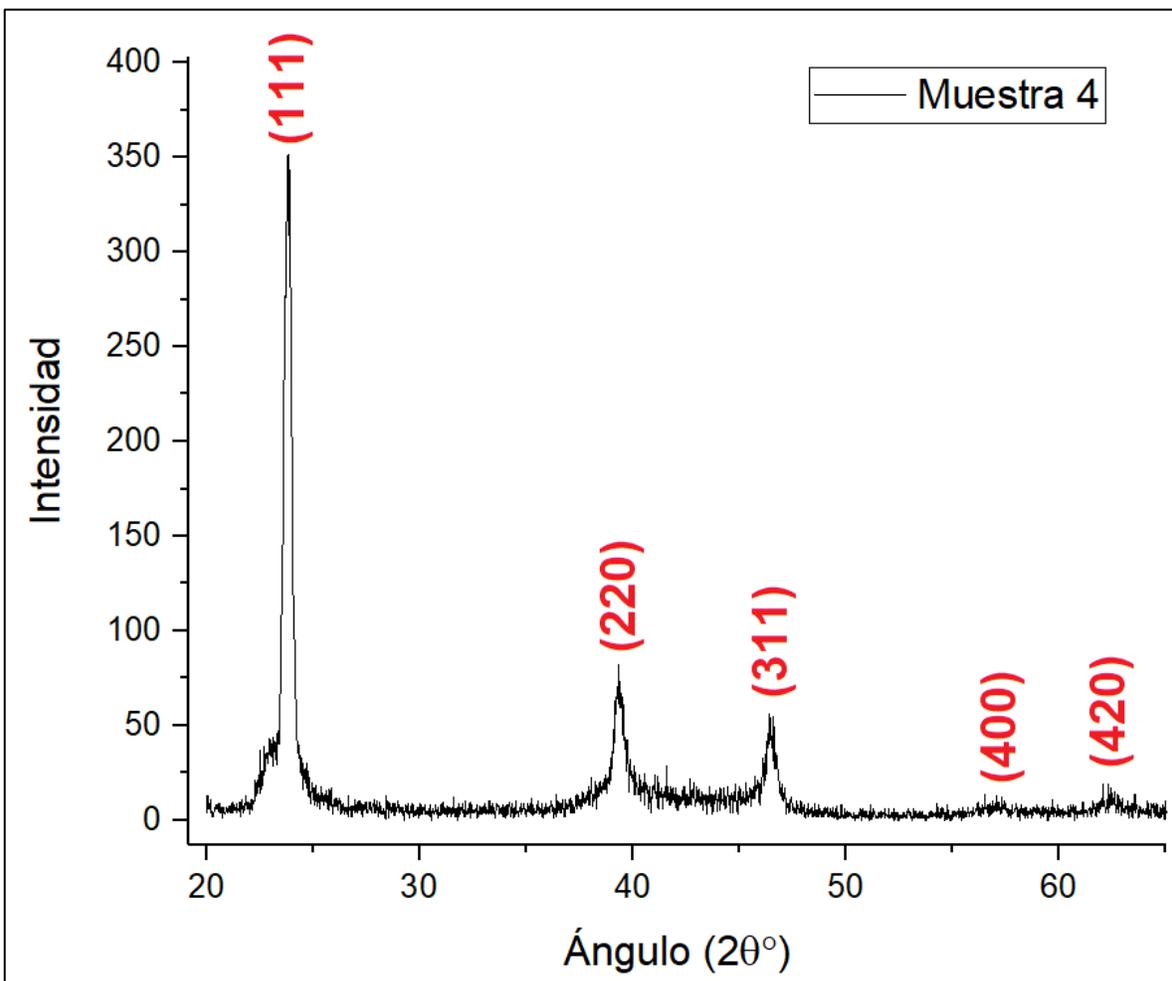


Figura 16. Difractogramas de Rayos X realizado para la Muestra 4, crecida en sustrato de vidrio. Este se obtuvo utilizando una radiación $Cu - K_{\alpha}$ que genera una longitud de onda de 1.541874 Å. Se indica la indexación de los picos de difracción.

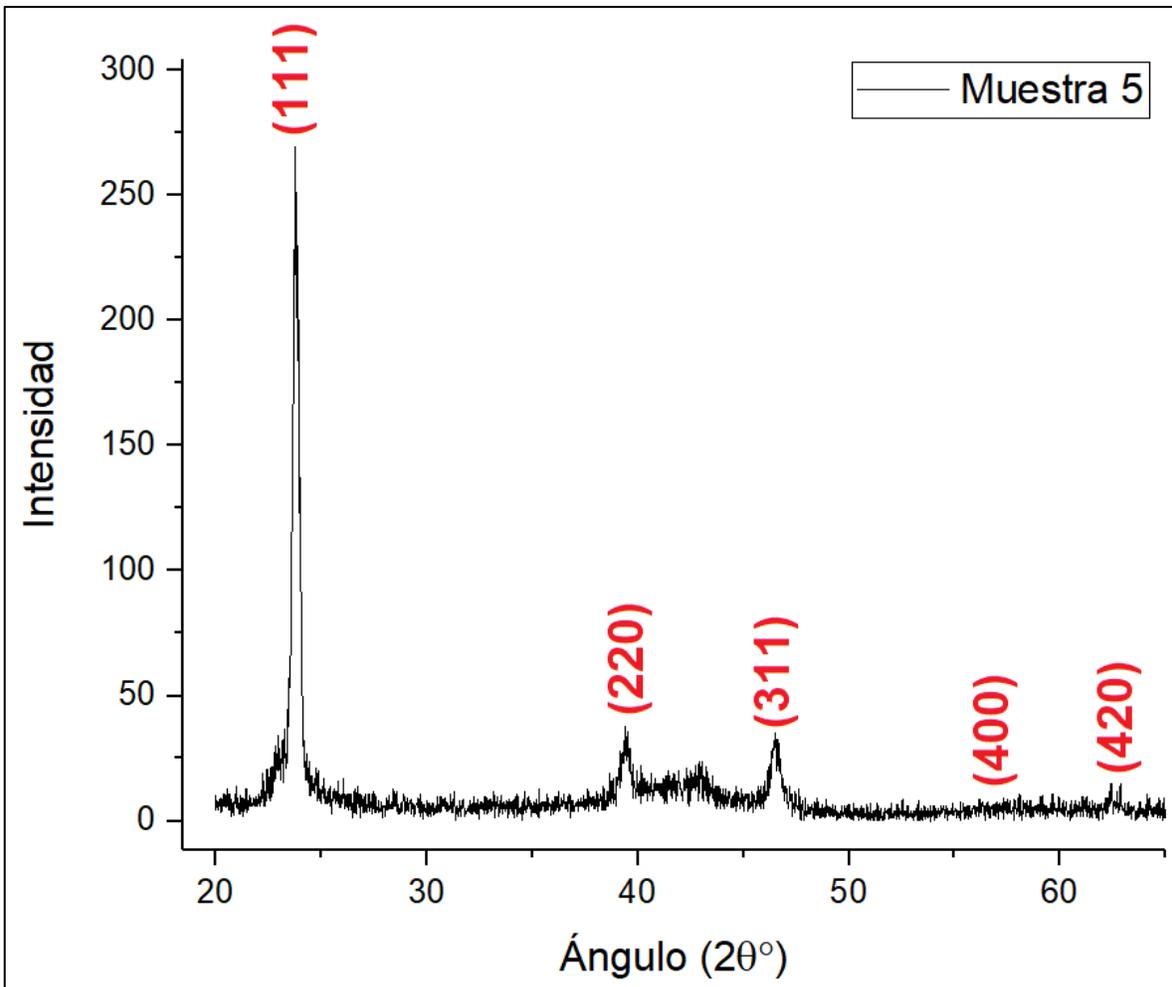


Figura 17. Difractograma de Rayos X realizado para la Muestras 5 crecida en sustrato de Silicio. Este se obtuvo utilizando una radiación $Cu - K_{\alpha}$ que genera una longitud de onda de 1.541874 \AA . Se indica la indexación de los picos de difracción.

En este mismo rubro, se realizó una indexación analítica de los picos de difracción observados. Para este objetivo, se consideró que el difractómetro utilizado para este experimento posee la configuración de Bragg-Bentano, por lo que se satisface la Ley de Bragg [67]:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}(\theta),$$

donde λ es longitud de onda de los Rayos X que produjeron la difracción, n es el orden de magnitud de los picos de difracción, θ es el ángulo de difracción y d_{hkl} es la distancia interplanar.

A su vez, dado que el $CdTe$ tiene una celda unitaria cúbica del tipo FCC , esta cumple la relación [67]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

donde a es el parámetro de red y h, k, l son los índices de Miller que corresponden a los planos que provocaron la difracción, mismos que, al tratarse de una celda del tipo *FCC*, deben cumplir con poseer todos la misma paridad (es decir, que los índices h, k, l sean todos pares o todos impares) [67].

Así, tomando las dos relaciones anteriores, la condición de paridad, y tomando en cuenta que el *CdTe* posee un parámetro de red de 6.63 Å [56], es posible indexar los picos de difracción mostrados en las Figuras 16 y 17. Al realizar este procedimiento, se encuentran en ambas muestras picos de difracción correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400) y (420). Estos resultados tienen una gran concordancia con los obtenidos en el trabajo de Rangel-Cárdenas *et. al.* [53], donde se observaron prácticamente las mismas reflexiones.

A pesar de la gran utilidad de los resultados arrojados por la Difracción de Rayos X, esta técnica únicamente es capaz de confirmar que las películas se encuentran compuestas de *CdTe* gracias al patrón de difracción generado por la combinación única que forma a este cristal: una red cúbica *FCC* de tipo Zinc-Blenda y un parámetro de red de 6.63 Å [56]. Por tanto, no es posible determinar la concentración de cadmio y de telurio que hay en las muestras dado que los átomos de ambos elementos son los que generan la red cristalina.

Sin embargo, el poder saber que las películas se encuentran compuestas totalmente por *CdTe* es de gran ayuda pues ayuda a delimitar las causas de la posible existencia de una desviación en los resultados experimentales. En principio, se puede teorizar que una desviación de este tipo no se debería a la presencia de contaminantes en ellas, sino que podría atribuirse o bien a errores de crecimiento en las películas que pudieran alterar la composición, tales como falta de adhesión o una nucleación inadecuada, o bien a las variaciones inherentes que presentan las intensidades medidas con *LIBS*.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Identificación de las líneas de emisión y ajustes de Lorentz

Primeramente, para comenzar con una correcta caracterización de las películas delgadas, es preciso identificar una zona del espectro en donde se pueda observar un número suficiente de líneas de emisión con una intensidad razonablemente grande. Fue así que, utilizando las bases de datos disponibles en la red tales como las proporcionadas en la *Atomic Spectra Database* del *National Institute of Standards and Technology* (*NIST*, por sus siglas al inglés), al analizar la intensidad teórica de emisión, así como los niveles energéticos que generan las transiciones atómicas correspondientes a las líneas de emisión, fue posible hallar una zona que cumpliera estas características, misma que es la definida por un intervalo de 40 nm alrededor de una longitud de onda de 234 nm .

Esta zona resulta bastante interesante para los objetivos de este proyecto puesto que en ella es posible observar varias de las transiciones más intensas que se pueden hallar en el espectro, tanto de cadmio como de telurio, de suerte que esta zona puede ser ocupada tanto para el proceso completo de optimización de los parámetros experimentales, como para el estudio de determinación de composición elemental usando integración en tiempo. En la Figura 18 se muestra un ejemplo de los espectros correspondientes la zona del espectro que fue seleccionada usando pulso sencillo.

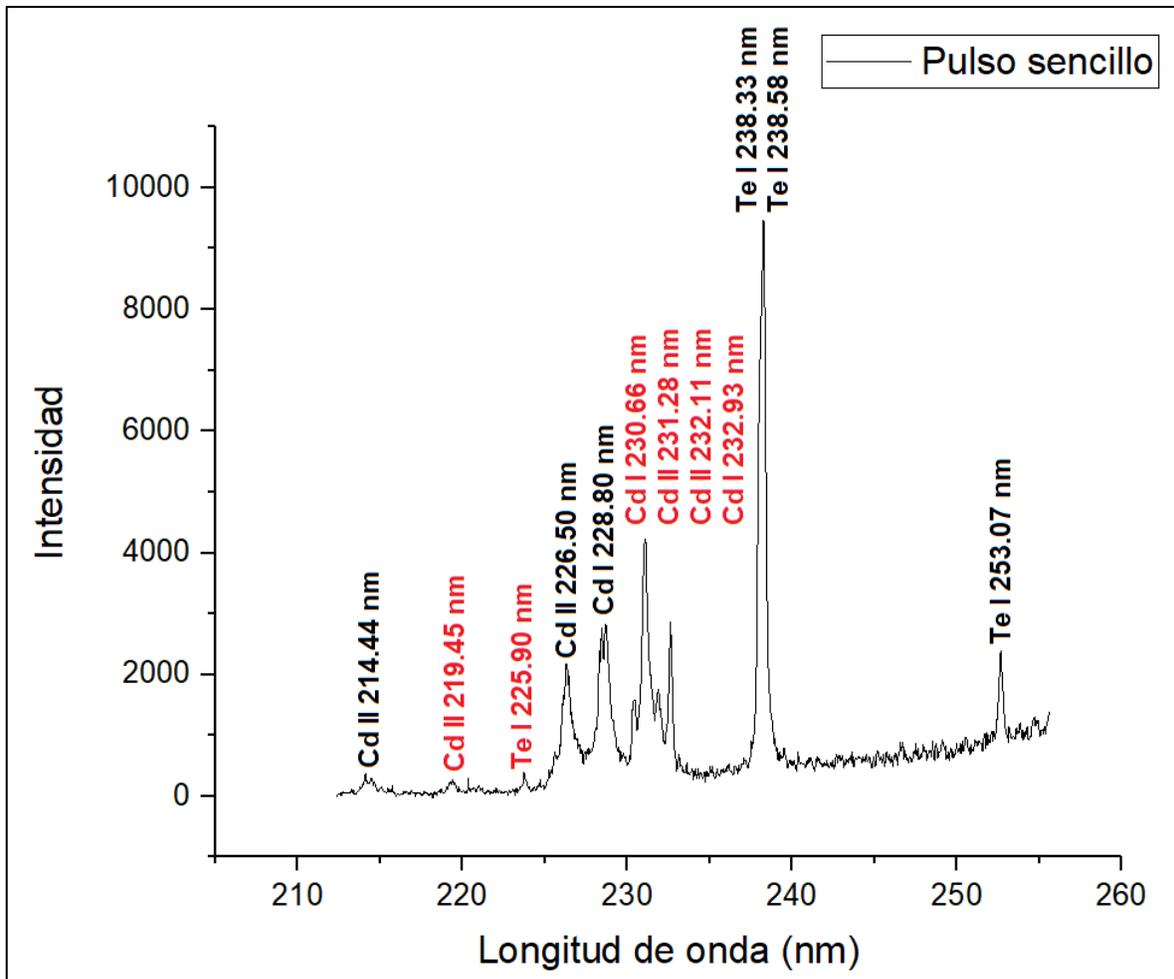


Figura 18. Espectro de emisión en el rango de longitudes de onda seleccionado obtenido al realizar ablación sobre el blanco de *CdTe*. Se muestra el caso de pulso sencillo y se señalan en color negro las transiciones más intensas y constantes que se observaron de cadmio y telurio.

De igual manera, es importante recordar que este proceso de búsqueda y todo el proceso de optimización que se explicará en secciones siguientes, se realizó utilizando el blanco certificado de *CdTe*. Este blanco fue el mismo con el cual las películas delgadas fueron crecidas usando la técnica de *PLD* en vacío, por lo que los resultados obtenidos con este pueden ser aplicados al estudio de las películas, evitando así un daño innecesario a las muestras.

Siendo estas las condiciones, en el espectro mostrado en la Figura 18 se observa un número considerable de líneas, las cuales fueron identificadas, en su gran mayoría, como correspondientes a transiciones provenientes del blanco de *CdTe*. No obstante, no todas estas líneas fueron tomadas en cuenta, sino que, en su lugar, se realizó una selección de líneas tomando como criterio principal la definición con

la que se observan, y que estas se hallaran aisladas de otras líneas de emisión, es decir, que no formaran parte de un multiplete de transiciones, esto con el fin de minimizar la posibilidad de errores en los ajustes numéricos Lorentzianos que serán aplicados a estas curvas.

Con todo lo previamente mencionado, se llegó a la conclusión de utilizar las líneas correspondientes a especies de cadmio y de telurio indicadas en color negro en la Figura 18. La notación utilizada para identificar a las especies considera que el grado iónico se puede especificar con números romanos, de tal forma que el número *I* corresponde a una especie neutra, el número *II* a una especie ionizada una vez y así sucesivamente.

Una vez identificadas las líneas, es posible entonces realizar los ajustes numéricos necesarios para obtener los parámetros deseados de las líneas de emisión. Como se dijo en la Sección 1.2.2, la emisividad, que se puede identificar como el área bajo la curva definida por la línea de emisión, es un parámetro de sumo interés que se pueden hallar al suponer, momentáneamente, que es posible realizar un ajuste de tipo Lorentziano, mismo que es definido mediante la ecuación (19) [2]:

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma}{2 \pi \left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right]} .$$

Así, utilizando este perfil de curva, los ajustes pertinentes de las líneas de emisión, se realizaron mediante métodos numéricos utilizando el software *OriginPro 2017*, el cual, arroja como resultado del ajuste un compilado completo de los parámetros más importantes de la curva, tales como el ancho al *FWHM*, posición central, altura, y el área bajo la curva. Asimismo, producto de este procedimiento, el programa también muestra el ajuste gráfico que se realiza sobre la línea seleccionada.

En la Figura 19 se muestra un ejemplo del resultado obtenido de un ajuste de Lorentz sobre la línea de *Te I* en *214.28 nm*, para el cual se obtuvo un coeficiente de determinación del ajuste es de *0.99*, siendo este un indicativo de la gran concordancia que existe entre la forma de la línea de emisión y el ajuste Lorentziano arrojado por el software.

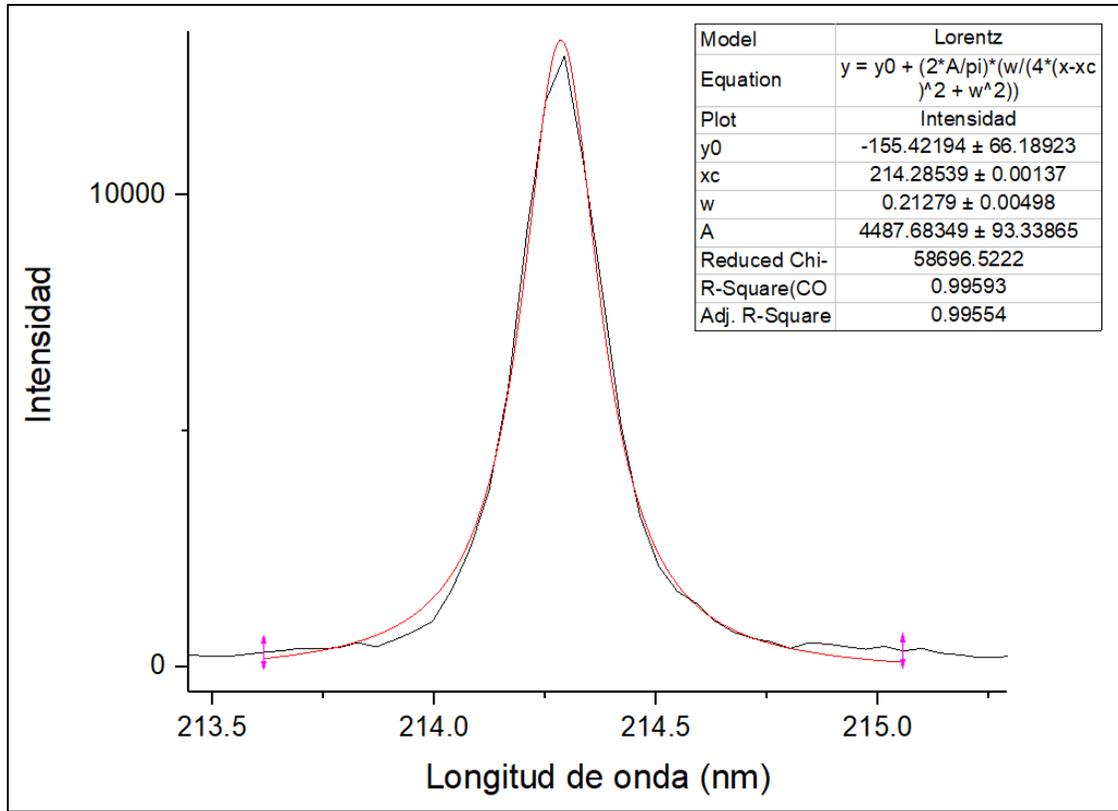


Figura 19. Ajuste de Lorentz típico realizado sobre la línea de *Te I* en 214.28 nm.

Por otra parte, cuando se desea hacer un ajuste de Lorentz sobre un conjunto de líneas que conforman un multiplete, es necesario realizar un procedimiento de ajuste en multi-picos, en donde el software considera una deconvolución de todas las líneas para llegar a los parámetros individuales de cada una de ellas. En el caso de esta parte del proyecto, las únicas líneas a las cuales se les podría aplicar este criterio serían las de *Te I* ubicadas en 238.33 nm y 238.58 nm, mismas que forman un doblete de líneas que provienen del mismo nivel superior de energía.

Este último hecho es algo que debe recalcar ya que, al pertenecer ambas líneas de emisión al mismo nivel superior, es posible realizar una deconvolución analítica a partir de los resultados obtenidos de realizar un ajuste sobre el doblete como si este se tratase de una única línea. Este tipo de tratamiento analítico proporciona los valores de las emisividades de cada línea del doblete sustentándose en la definición de emisividad dada en la ecuación (31) [10]:

$$\varepsilon_{mn}^z = \frac{h c}{\lambda_{mn}} A_{mn}^z \frac{N^z g_m^z}{Q^z(T)} \exp\left\{\frac{-E_m^z}{k T}\right\}.$$

Si se tienen dos líneas que provienen del mismo nivel superior y que, al estar en el mismo plasma, se hace la suposición de que la temperatura a que se hayan es la misma, al hacer el cociente de las emisividades con la ecuación (31) este se reduce únicamente a lo siguiente:

$$\frac{(\varepsilon_{mn}^z)_1}{(\varepsilon_{mn}^z)_2} = \frac{(\lambda_{mn})_2}{(\lambda_{mn})_1} \frac{(A_{mn}^z g_m^z)_1}{(A_{mn}^z g_m^z)_2}, \quad (60)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican las dos diferentes líneas de emisión consideradas.

En la ecuación (60), el factor resultante de multiplicar la probabilidad de transición (A_{mn}^z) por el peso estadístico de los niveles energéticos m y n (g_m^z), conocido como fuerza de transición entre estos niveles, es un valor que se puede encontrar calculado para una gran cantidad de transiciones atómicas en la *Atomic Spectra Database* del *NIST* [44]. De esta manera, para las dos transiciones de telurio consideradas en este caso, el cociente de la ecuación (60) quedaría en términos numéricos como [43]:

$$\begin{aligned} \frac{(\varepsilon_{mn}^I)_{238.33}}{(\varepsilon_{mn}^I)_{238.58}} &= \left(\frac{238.58 \text{ nm}}{238.33 \text{ nm}} \right) \left(\frac{1.21 \times 10^8 \text{ s}^{-1}}{2.42 \times 10^8 \text{ s}^{-1}} \right) = 0.5 \rightarrow \\ &\rightarrow (\varepsilon_{mn}^I)_{238.33} = 0.5 (\varepsilon_{mn}^I)_{238.58}. \end{aligned} \quad (61)$$

Los resultados mostrados en la ecuación (61) brindan una relación de proporcionalidad entre las dos emisividades buscadas. Así, usando esta expresión, y al considerar que la emisividad medida al realizar un ajuste único del doblete es la suma de las emisividades de ambas líneas:

$$(\varepsilon_{mn}^z)_{medida} = (\varepsilon_{mn}^I)_{238.33} + (\varepsilon_{mn}^I)_{238.58}, \quad (62)$$

es posible encontrar la emisividad de cada una de las líneas en términos de la emisividad resultante en el ajuste de Lorentz mediante las expresiones siguientes:

$$(\varepsilon_{mn}^I)_{238.33} = \frac{(\varepsilon_{mn}^z)_{medida}}{3} \quad ; \quad (\varepsilon_{mn}^I)_{238.58} = \frac{(\varepsilon_{mn}^z)_{medida}}{1.5}. \quad (63)$$

Usando la ecuación (63) es finalmente posible encontrar el área bajo la curva de las dos líneas de emisión con una fiabilidad mayor que la que se obtendría al usar el ajuste en multi-picos, sobre todo cuando se trata con espectros tan sensibles a la variación como los que resultan de analizar películas delgadas.

No obstante, hay que notar que las expresiones deducidas en la ecuación (63) son aplicables únicamente al caso del área bajo la curva de los ajustes puesto que es posible encontrar una relación de proporcionalidad entre las emisividades de cada una de las líneas, razón por la cual estas ecuaciones no pueden ser extendidas a parámetros como el ancho o la altura, en donde dicha relación de proporcionalidad no puede ser deducida tan fácilmente usando su definición matemática.

4.2. Búsqueda de parámetros óptimos de medición

4.2.1. Energía de ablación y energía de re-excitación

Una vez identificada una zona de observación de las líneas de *CdTe*, se realizó un proceso de optimización para determinar cuál debía ser la energía de ablación que debía aplicarse sobre las películas y poder reducir así los daños causados a la superficie de estas. Para llegar a este cometido, se hizo un análisis de los cráteres dejados por el láser de ablación usando diferentes valores para la energía sobre la Muestra 2, la cual es una película delgada de *CdTe* crecida sobre un sustrato de vidrio. Estas mediciones se llevaron a cabo también mediante perfilometría, bajo las consideraciones especificadas en el capítulo anterior.

En la Figura 20 se muestra un ejemplo del perfil obtenido para los cráteres hechos sobre la Muestra 2, y también uno correspondiente a la Muestra 6, usando un solo pulso con una energía de *0.5 mJ*. En estos perfiles, se puede ver que con un único pulso el láser arranca una sección casi completa siendo que los cráteres completos se extienden más allá del grosor de las películas. Esto concuerda con lo observado en los trabajos mencionado en la Sección 2.4, donde se estipula que, al usar láseres pulsados de nanosegundos, con el primer pulso se ablaiona todo, o en su mayoría,

el recubrimiento de la película, provocando, por tanto, que la información de este pulso sea la única que se puede usar para la caracterización de las películas.

En el caso del perfil obtenido para la Muestra 2 se observa que, inmediatamente debajo de la superficie, hay una sección rectangular que representa la película vaporizada debido a la onda de choque del plasma. Debajo de esta sección comienza una zona donde el perfil se vuelve mucho más estrecho y más profundo. Esta parte corresponde al daño que se realiza sobre el sustrato de las muestras y cuya aparición encuentra su fundamento en el alto nivel de absorción para la radiación *UV* de 266 nm que posee el Silicio presente en el vidrio, en comparación con el nivel que tiene el *CdTe*.

Por su parte, en el cráter de la Muestra 6 no hay una diferencia clara entre la vaporización de la película y la penetración sobre el sustrato, sino que únicamente se formó un cráter estrecho pero que es poco más de 3 veces más profundo que el obtenido en el caso de la Muestra 2. Esta diferencia es debida al tipo del sustrato, ya que, si bien es cierto que ambos tienen un alto nivel de absorción de la radiación *UV*, el sustrato de Silicio puro absorberá mucho mejor que el vidrio al no tener la presencia de otros átomos en su estructura.

Otro punto importante a recalcar de la Figura 20 es el ancho de los cráteres formados directamente sobre los sustratos en ambas muestras. Para el caso del sustrato de vidrio, se halló que el cráter posee un ancho de $28.028\ \mu\text{m}$, mientras que, para el sustrato de Silicio, esta magnitud fue de $27.615\ \mu\text{m}$, ambos valores difiriendo por menos de $10\ \mu\text{m}$ de los $19.074\ \mu\text{m}$ obtenidos teóricamente para el diámetro del *beam waist*.

Sin embargo, esta diferencia es predecible puesto que, como se dijo en la Sección 1.1.5, los procesos de conducción de calor y transporte de material inducen que el diámetro del cráter formado sea superior al valor teórico del *beam waist*. No obstante, lo importante de este resultado es el pequeño diámetro de los cráteres que se alcanzó al realizar el proceso de enfoque, logrando que el daño producido sobre las muestras se vea minimizado.

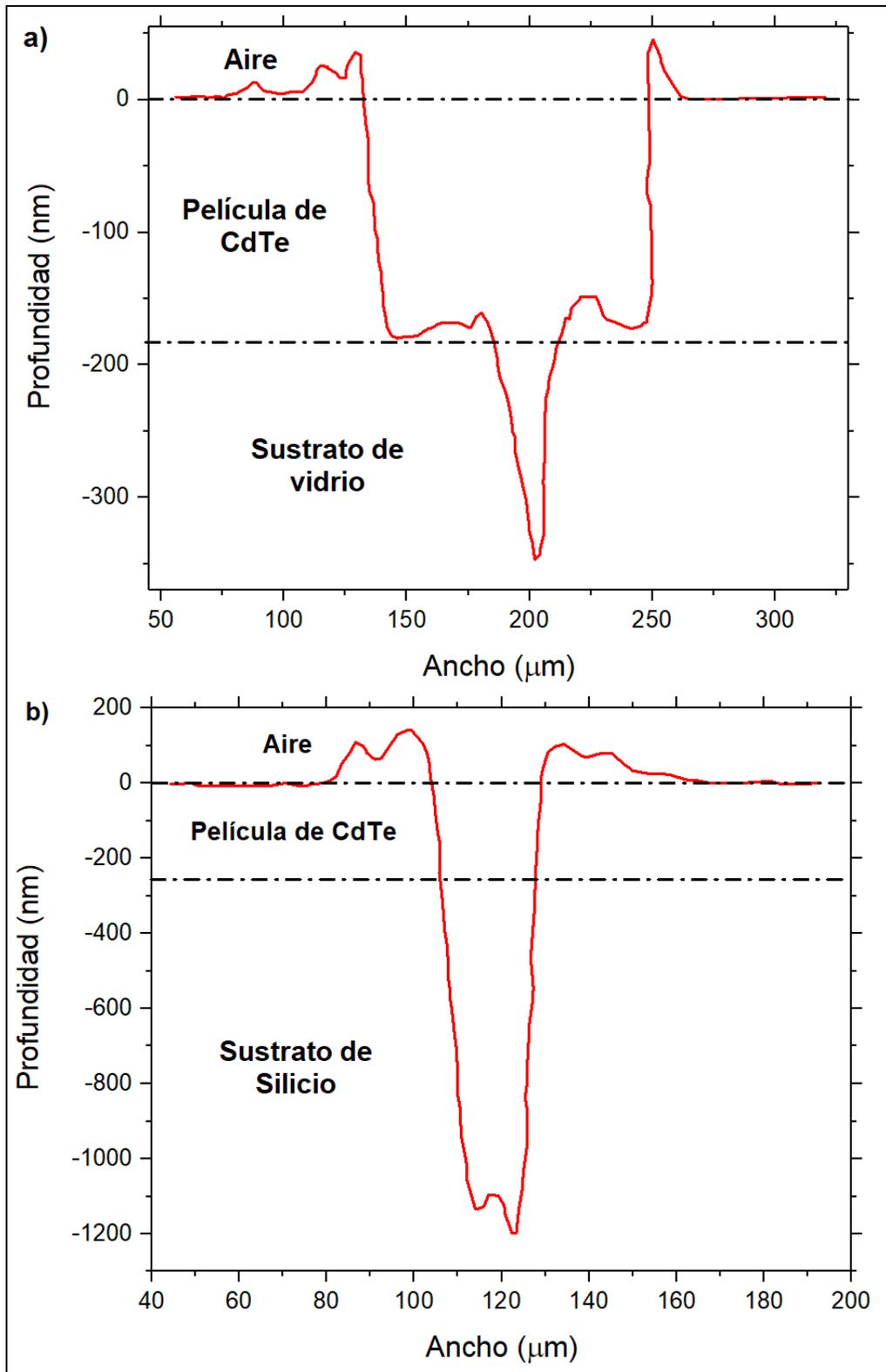


Figura 20. Ejemplos típicos del perfil de un cráter de formado con una energía de ablación de 0.5 mJ sobre *a)* una película delgada de *CdTe* con sustrato de vidrio (Muestra 2) y *b)* una película delgada de *CdTe* con sustrato de Silicio (Muestra 6). Con líneas punteadas se delimita la zona donde están contenidas las películas delgadas. Ambas curvas fueron obtenidas mediante perfilometría.

Asimismo, en la parte superior de los perfiles, se debe notar que, en los alrededores de los cráteres hay unas pequeñas protuberancias que sobresalen unos cuantos angstroms por encima del nivel de la película delgada. Esto es atribuido a que una parte del material ablacionado por el plasma es re-depositado sobre la superficie de la muestra. Sin embargo, su tamaño es pequeño comparado con la magnitud del cráter completo, por lo que puede prescindirse de ellas para este análisis.

Con este tipo de perfiles, aplicando únicamente un pulso, se hicieron varios cráteres para seis valores diferentes de energía sobre la Muestra 2, comenzando en 0.5 mJ y terminando en 9 mJ . Haciendo uso del perfilómetro, se midió tanto el diámetro como la profundidad de estos cráteres, de manera que el resultado final para cada condición proviene de hacer un promedio de los resultados individuales de los cráteres, mientras que la incertidumbre asociada proviene de la desviación estándar de este promedio.

En la Figura 21 se muestran graficados los resultados obtenidos al realizar este proceso de medición. Tanto para el caso de la profundidad, como para el caso del diámetro, se observa que hay una clara tendencia a que estas magnitudes aumenten conforme la energía aplicada es mayor. En el caso del ancho, se observa que este aumenta un factor de 6 veces entre su punto más bajo y su punto más alto, mientras que, para la profundidad, este mismo cambio se da en un factor de solo 2 veces.

De igual manera, la curva de profundidad presenta un descenso para la energía de 9 mJ , la cual fue la energía más alta utilizada en estas mediciones. Este cambio en la tendencia puede deberse a que haya un efecto de re-deposición de material derretido dentro del cráter formado, de manera que la profundidad se ve disminuida sustancialmente. A pesar de que esta energía es relativamente baja para el análisis de materiales en bulto, al tratarse con muestra tan sensibles al daño físico, es muy probable que el efecto de re-deposición se vea acentuado aún en este rango de valores.

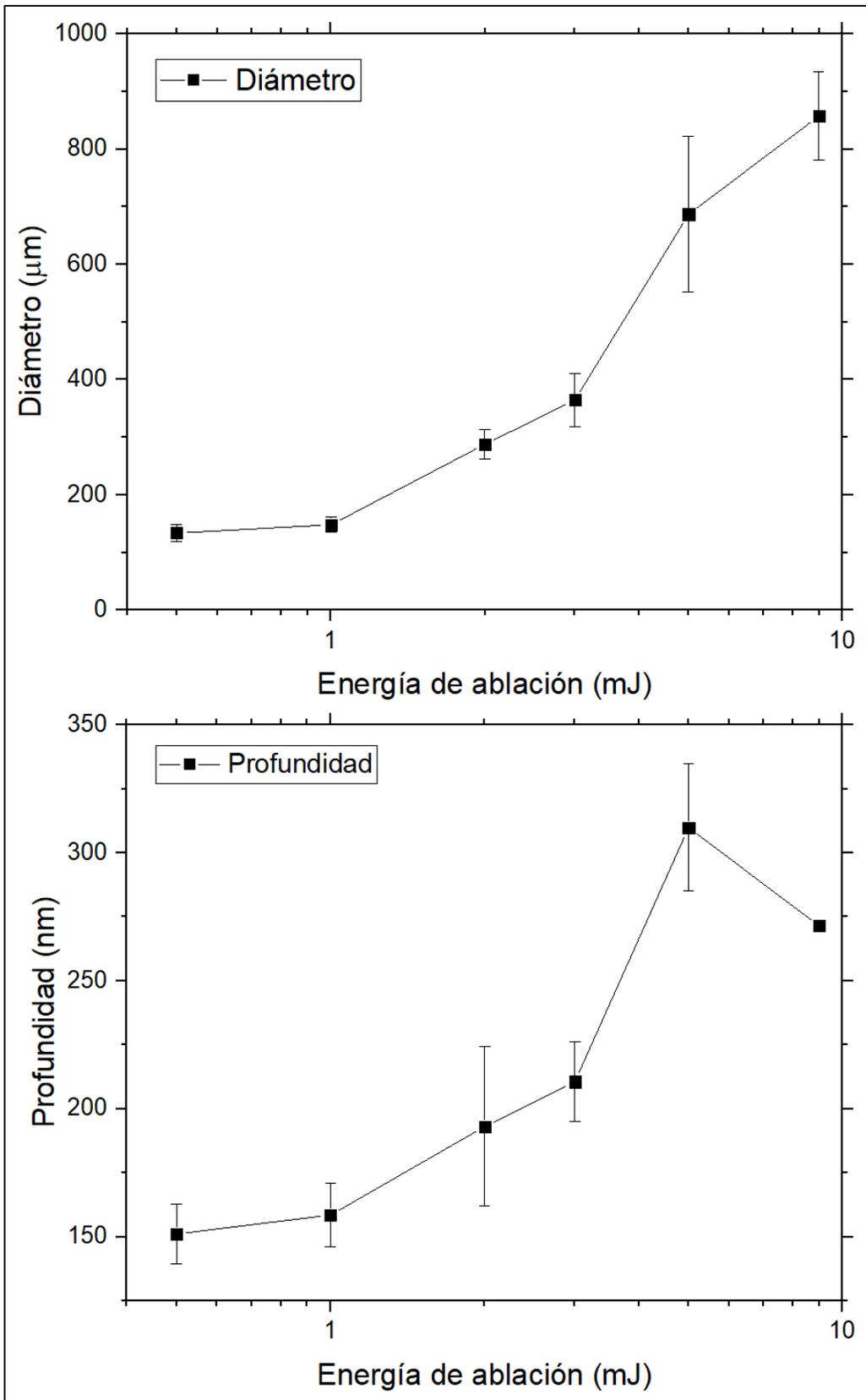


Figura 21. Gráficas de la evolución del diámetro (arriba y la profundidad (abajo) de los cráteres en función de la energía de ablación aplicada.

El claro aumento en el daño causado a las películas delgadas cuando se aplican energías relativamente altas, es un indicativo de que para reducir este efecto es necesario usar una energía lo suficientemente baja, razón por la cual se optó por utilizar como energía de ablación 0.5 mJ . Es importante mencionar que no se realizaron mediciones con energías inferiores a estos valores, mismas que estarían muy cerca del umbral de ablación de las muestras, con el objetivo de no comprometer la estabilidad en la energía y la afluencia proporcionada por el láser.

Por su parte, en lo que al sistema de re-excitación se refiere, la energía de este láser se fijó en un valor de 30 mJ , ya que se observó experimentalmente que la magnitud de la energía de re-excitación no tiene una influencia tan grande en la intensificación de señal observada como la que si tiene la altura a la que se forma este plasma. Siendo así, este último parámetro se fijó en 1 mm sobre la superficie de las muestras.

Esta cantidad se definió en este valor ya que si bien para alturas menores, cercanas a 0.5 mm , el plasma de re-excitación no tiene efecto sobre la formación de los cráteres en las muestras por el ángulo con el que este incide, sí es capaz de afectar significativamente la película delgada puesto que puede vaporizar áreas grandes de ella; mientras que, para alturas mayores, superiores a 1.5 mm , no hay ninguna intensificación notable de la señal. Fue de esta manera que se determinó que 1 mm es la altura óptima para los objetivos deseados: disminuir el daño y aumentar la señal observada.

4.2.2. Condiciones de adquisición

Para obtener las condiciones adquisición óptimas para el experimento del presente proyecto, se consideró que estas pueden ser determinadas a través de un estudio de maximización de la relación señal a ruido. La relación señal a ruido (SNR, por sus siglas al inglés, Signal to Noise Ratio) es un parámetro de suma importancia en el estudio de *LIBS* ya que este ayuda a determinar un límite mínimo de detección de las transiciones atómicas generadas con el plasma, el cual se suele definir como tres veces la *SNR*.

La relación señal a ruido se define matemáticamente como el cociente de la intensidad de una línea del espectro de emisión y el nivel de ruido de este mismo:

$$SNR = \frac{Intensidad}{Ruido}. \quad (64)$$

Tanto la intensidad como el nivel de ruido, se pueden obtener usando métodos numéricos de ajuste: la intensidad se puede identificar como la altura de un ajuste de tipo Lorentz sobre la curva de la línea de emisión, mientras que el nivel de ruido se puede calcular como la desviación estándar de una sección de la base del espectro adyacente a la línea de emisión.

Asimismo, la *SNR* es un parámetro que nos permite comparar dos condiciones diferentes y ver si hay una mejora entre una y la otra. En el caso del presente proyecto, se utilizó como cuantificador de la intensificación, al cociente de los valores de la *SNR* para cada una de las dos condiciones principales estudiadas (usando doble pulso y usando pulso sencillo), para una misma línea de emisión, es decir:

$$Intensificación = \frac{SNR_{DP}}{SNR_{SP}}, \quad (65)$$

donde el subíndice *DP* hace referencia la condición de doble pulso ortogonal, mientras que el subíndice *SP* indica la condición de pulso sencillo. Se optó por utilizar este parámetro debido a que, por la naturaleza de la *SNR*, la intensificación será directamente proporcional a un aumento en la sensibilidad de detección.

Asimismo, con el objetivo de tener un panorama más amplio de la evolución del plasma, durante todo este proceso de optimización también se optó por obtener la *SNR* mediante una integración en tiempo que, como se dijo anteriormente, se refiere al hecho de observar el plasma durante un tiempo muy largo. Así, el tiempo de exposición de la cámara *ICCD* se mantuvo fijo para los todos los experimentos en un valor de $30 \mu s$, igual que el valor seleccionado para el estudio de la composición elemental.

Tiempo de retraso de disparo de la cámara

El primer parámetro que se procedió a optimizar fue el tiempo de retraso, t_d , al cual se dispara la cámara *ICCD* respecto a la formación del plasma. Para ello, se tomó una serie de 20 espectros individuales (es decir, un espectro por pulso) para cada valor de t_d , el cual fue variado desde los 20 ns hasta los 700 ns para el caso de pulso sencillo, mientras que para el caso de doble pulso se usó un intervalo de valores de entre los 100 ns y los 5,000 ns.

Para cada uno de los espectros individuales obtenidos, se realizaron los ajustes numéricos y consideraciones de deconvolución de las líneas de emisión previamente explicados, con los cuales, fue posible obtener la intensidad de cada una de las líneas seleccionadas, así como el nivel de ruido del espectro. Con estos datos, usando la ecuación (64), se calculó la *SNR* de cada línea en cada uno de los espectros individuales.

Usando esta metodología, al terminar el análisis de intensidades, se tienen 20 valores de la *SNR* para cada una de las líneas de *CdTe* mostradas en la Figura 18, con los cuales es posible llegar a un valor promedio y obtener una desviación estándar, misma que puede ser asociada como la incertidumbre del promedio conjunto de los 20 puntos. Con esto hecho, finalmente es posible obtener una curva de la *SNR* en función de t_d para cada condición estudiada.

Para el caso donde únicamente se realiza ablación con un solo láser, es decir, *SP*, se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 22. En ella, se puede observar que el máximo de las curvas de *SNR* se encuentra, en la mayoría de los casos, en los 70 ns de retraso, cantidad que se marca con una línea punteada. Esto es algo que no se cumple para líneas como la de *Te I* en 253.07 nm, donde el máximo se encuentra alrededor de los 100 ns. No obstante, dado que la tendencia general es que el máximo sea en 70 ns, se consideró que este es el tiempo de retraso óptimo para el disparo de la cámara *ICCD*.

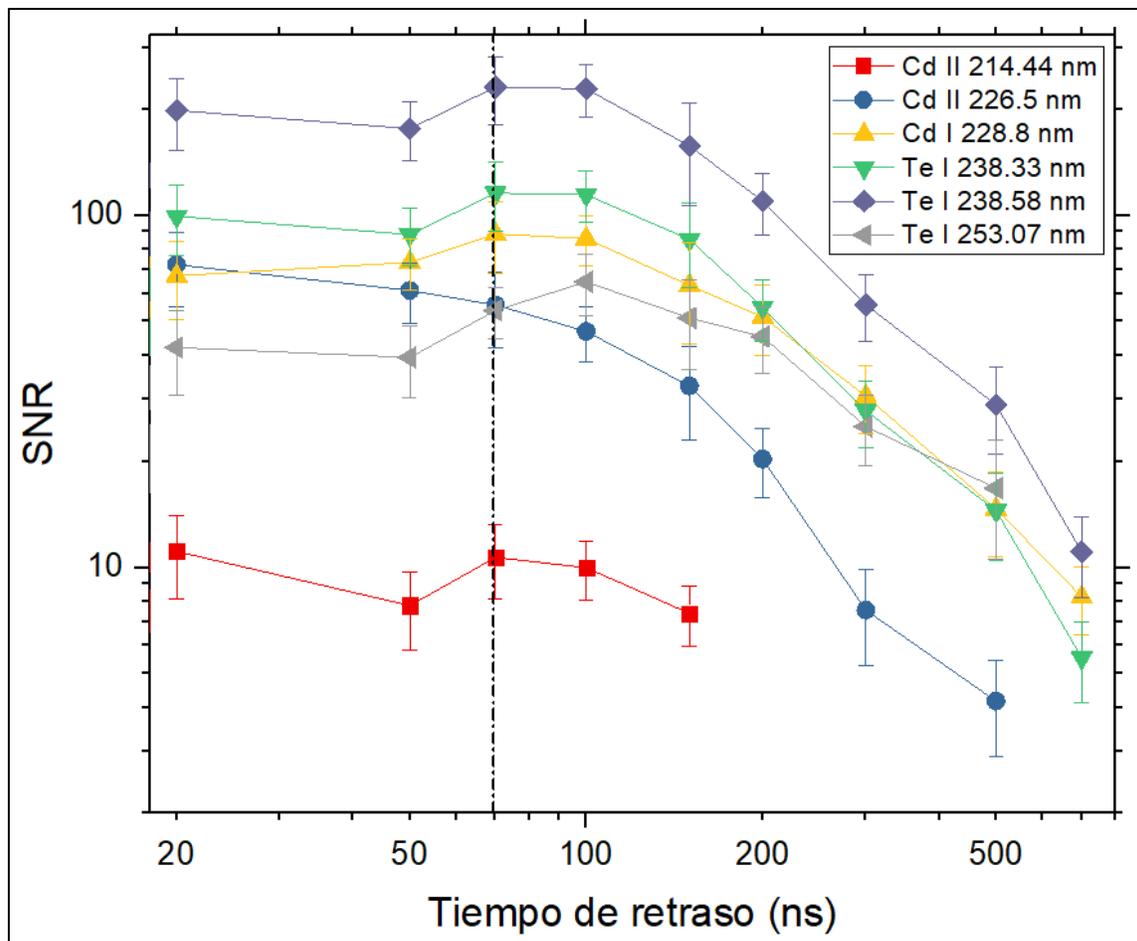


Figura 22. Evolución de la SNR para el caso de SP en función del tiempo de retraso para cada una de las transiciones atómicas indicadas en la Figura 18. Con una línea punteada se indican 70 ns de retraso.

Por su parte, en el caso de la aplicación del doble pulso, DP, adicionalmente a la variación del tiempo de retraso, se debe considerar la existencia del tiempo entre pulsos $\Delta\tau$, el cual es un nuevo parámetro que también se puede variar. Es así que, para realizar el estudio correcto de t_d , se consideraron cuatro valores diferentes de $\Delta\tau$, esto con el objetivo de tener un panorama más amplio sobre la evolución del tiempo de retraso y para simplificar el cambio en los diferentes parámetros. Más adelante, se hará el debido proceso de optimización para $\Delta\tau$, pero de momento este se consideró como fijo para 2,000 ns, 4,000 ns, 10,000 ns y 30,000 ns.

Se debe recalcar que, de acuerdo con lo establecido en la Sección 3.1, los datos graficados en las Figuras 22, 23 y 24 fueron obtenidos mediante integración en tiempo, es decir, el tiempo de exposición de la cámara se mantuvo fijo en un valor largo de 30 μs .

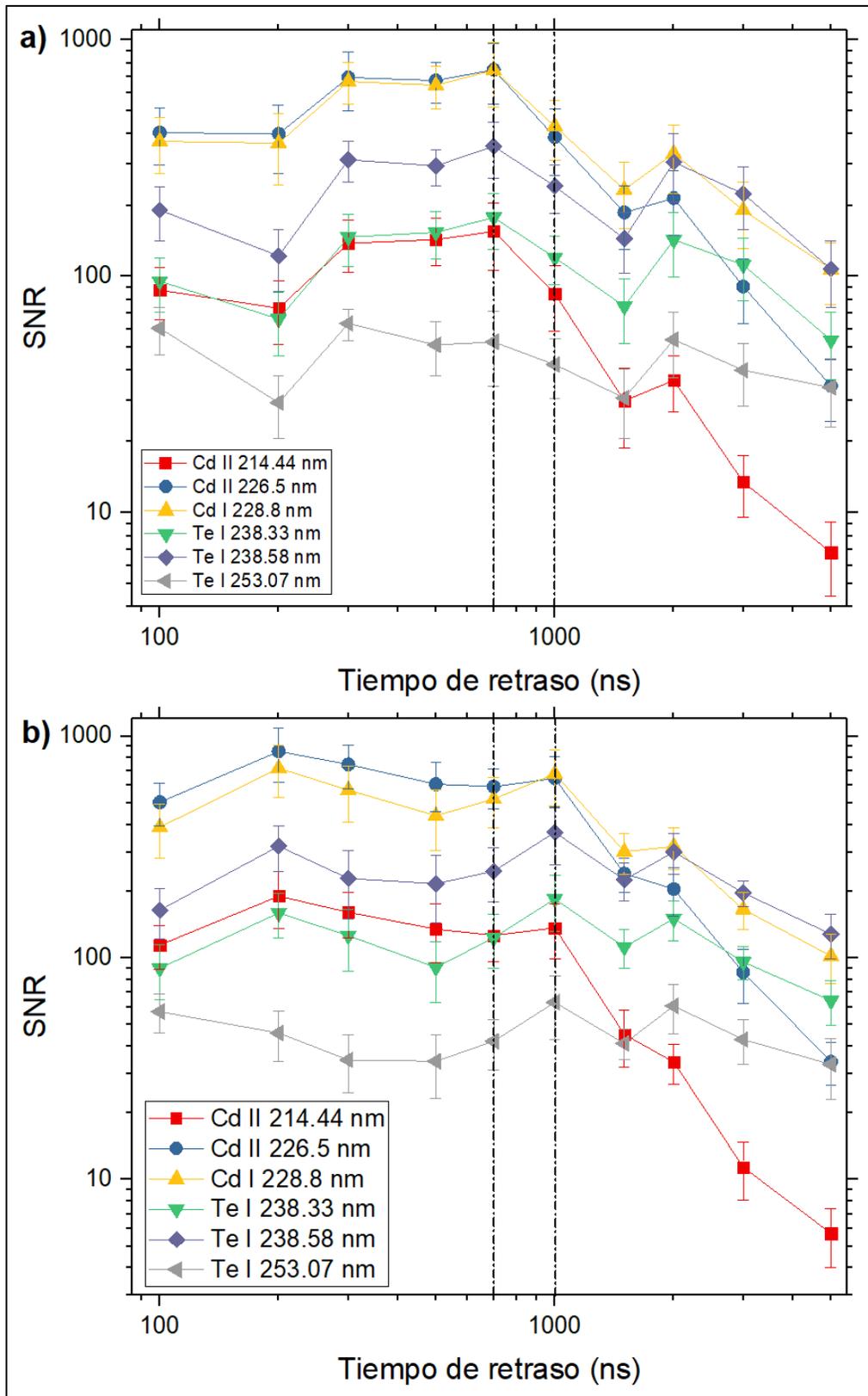


Figura 23. Evolución de la SNR para el caso de DP en función del tiempo de retraso para cada una de las transiciones atómicas indicadas en la Figura 18. Se grafican las curvas obtenidas para valores de $\Delta\tau$ fijados en a) 2,000 ns y b) 4,000 ns. Con una línea punteada se indican 700 y 1,000 ns de retraso.

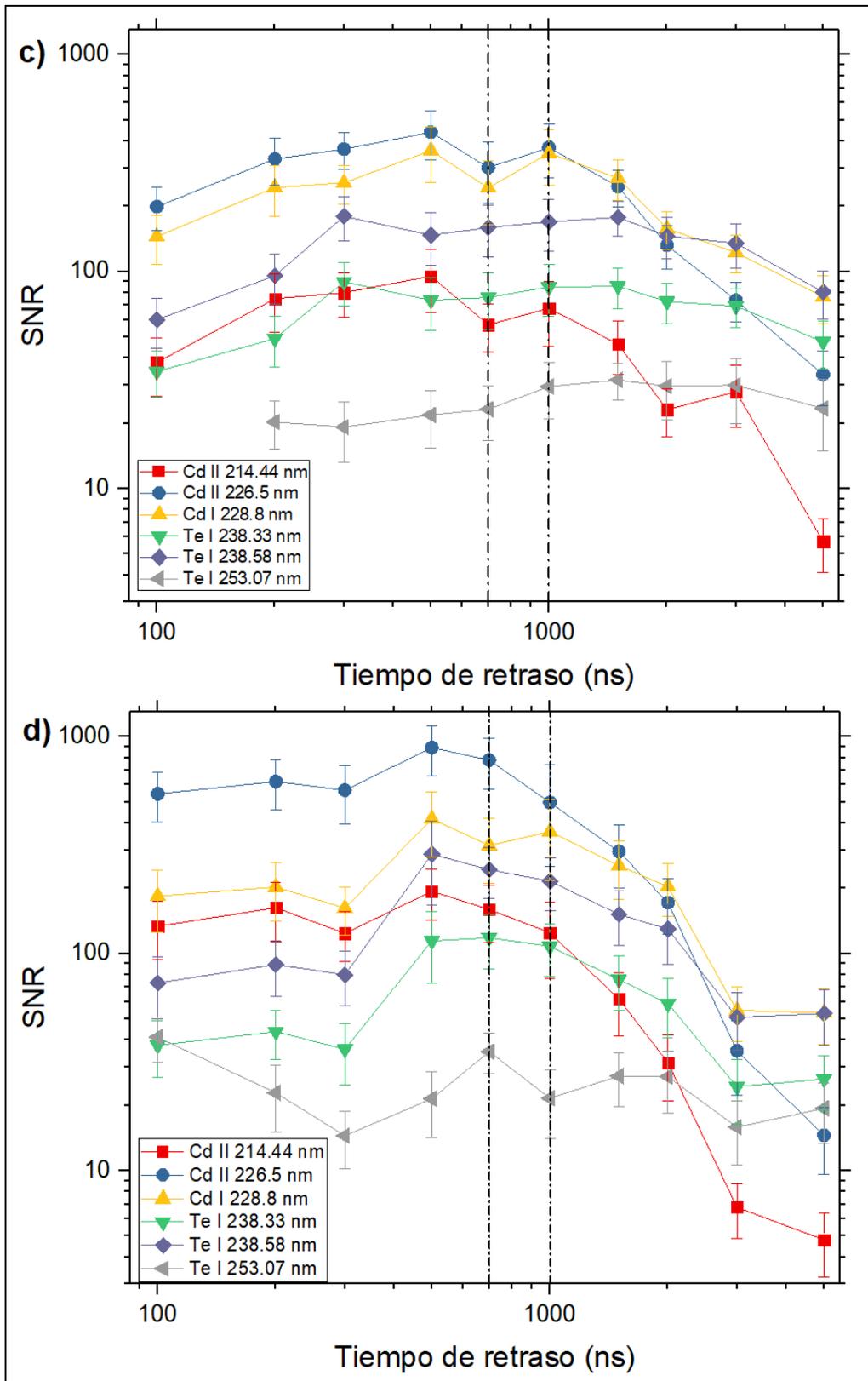


Figura 24. Evolución de la SNR para el caso de DP en función del tiempo de retraso para cada una de las transiciones atómicas indicadas en la Figura 18. Se grafican las curvas obtenidas para valores de $\Delta\tau$ fijados en c) 10,000 ns y d) 30,000 ns. Con una línea punteada se indican 700 y 1,000 ns de retraso.

Los datos obtenidos se muestran en las gráficas de las Figuras 23 y 24. En los cuatro casos analizados, se puede ver que el máximo de las curvas se encuentra alrededor de los 700 ns o de los $1,000\text{ ns}$ de retraso, por lo que estos dos tiempos serán los considerados para hacer la optimización de $\Delta\tau$.

Al igual que el procedimiento descrito para SP , en este caso, los valores mostrados en la gráfica son resultado de considerar un promedio de 20 valores de SNR obtenidos a partir de 20 espectros individuales. Por ende, la incertidumbre asociada es también la desviación estándar de este conjunto de puntos.

Finalmente, es importante especificar las condiciones temporales bajo las cuales fueron tomados los datos previamente descritos, ya que en el caso de SP , el tiempo de retraso es medido respecto a la formación del plasma de ablación, mientras que, en el caso de DP , este mismo tiempo es medido siempre respecto a la formación del plasma de re-excitación, de manera que hay una diferencia temporal entre las mediciones mostradas que es igual al tiempo existente entre la formación de ambos plasmas, es decir, el tiempo entre pulsos.

Tiempo de retraso entre pulsos e Intensificación

Una vez fijado el tiempo de retraso, se procedió a hacer el proceso de optimización para el tiempo entre pulsos. Tal como se mencionó anteriormente, para este estudio se consideraron dos condiciones para t_d : 700 ns y $1,000\text{ ns}$. Para cada uno de estos dos tiempos, el valor de $\Delta\tau$ se varió en un intervalo de valores desde los 100 ns hasta los $500,000\text{ ns}$. Es de esta manera que, al hacer igualmente promedios de la SNR obtenida para 20 espectros individuales, se obtienen las curvas mostradas en la Figura 25 para cada una de las líneas de emisión estudiadas.

En las gráficas mostradas se puede ver que hay un rango de retrasos, que va aproximadamente desde los $4,000\text{ ns}$ hasta los $30,000\text{ ns}$, para el cual la SNR toma los valores más grandes en las curvas. Sin embargo, se optó por considerar como el valor óptimo de $\Delta\tau$ a $4,000\text{ ns}$, ya que es el punto para el que en ambas gráficas se observa el valor máximo de la SNR para gran parte de las transiciones atómicas, así como también es el punto que inicia el rango previamente mencionado.

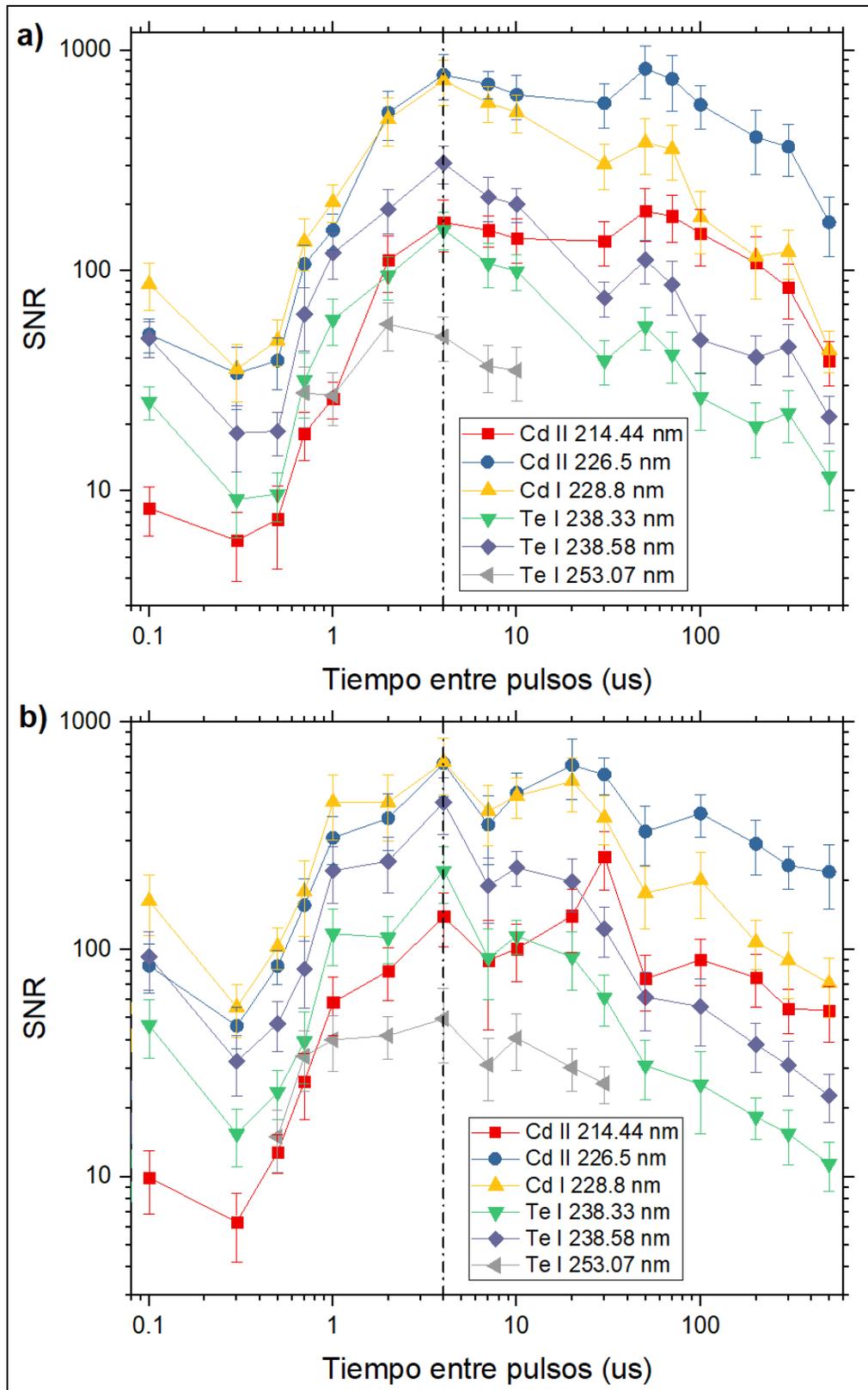


Figura 25. Evolución de la SNR para el caso de DP en función del tiempo entre pulsos para cada una de las transiciones atómicas indicadas en la Figura 18. Se grafican las curvas obtenidas para valores de t_d fijados en a) 700 ns, y b) 1,000 ns. Con una línea punteada se indican 4,000 ns de retraso entre pulsos.

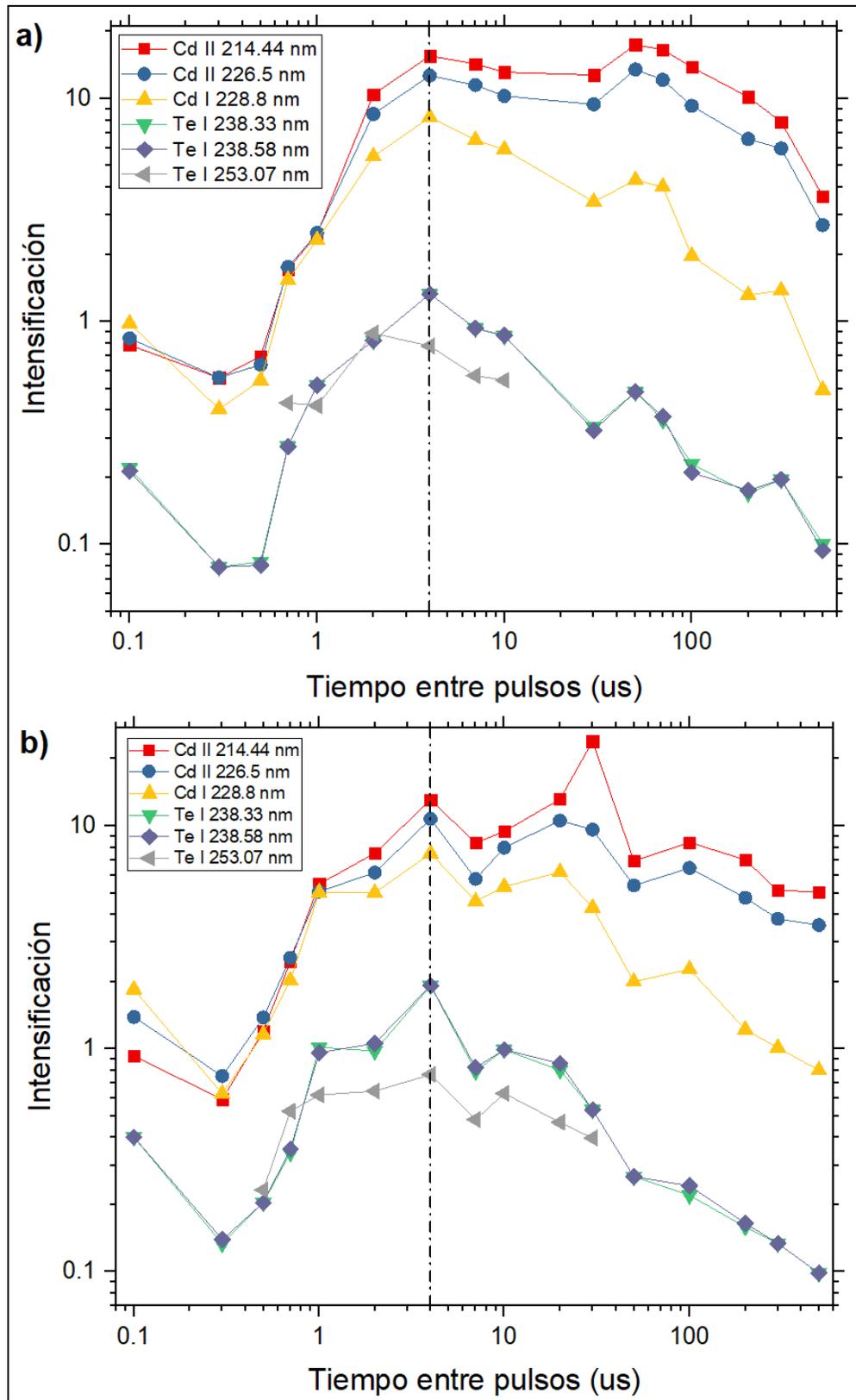


Figura 26. Evolución de la Intensificación para el caso de *DP* en función del tiempo entre pulsos para cada una de las transiciones atómicas indicadas en la Figura 18. Se grafican las curvas obtenidas para valores de t_d fijados en a) 700 ns , y b) $1,000\text{ ns}$. Con una línea punteada se indican $4,000\text{ ns}$ de retraso entre pulsos.

Adicionalmente, utilizando los resultados obtenidos en esta sección del experimento, se obtuvo una serie de curvas de intensificación, esto con el objetivo de ver cuál es la diferencia existente en la señal al aplicar pulso sencillo y doble pulso. Lo anterior se logró utilizando la ecuación (65), donde los datos de la *SNR* para el caso de *SP* fueron obtenidos usando la mejor condición observada para cada línea de las curvas resultantes en la Figura 22, es decir, se tomó el valor máximo de *SNR* conseguido en *SP* para cada línea de emisión, y posteriormente estos números fueron el divisor de los respectivos valores de *SNR* arrojados para *DP* en su evolución respecto al tiempo $\Delta\tau$. Esto se hizo de esta manera con la idea de alcanzar la intensificación real que hay entre ambas condiciones.

Fue así que se graficaron las curvas mostradas en la Figura 26. En los dos casos seleccionados, se puede observar que para las tres primeras líneas hay una intensificación que, a partir de los $4,000\text{ ns}$, llega a ser de hasta más de 10 veces, es decir, que la sensibilidad aumenta en un factor de un orden de magnitud. Este es un claro indicativo de que el sistema de re-excitación funciona de acuerdo a los objetivos deseados, aumentando la señal observada significativamente.

Sin embargo, para las últimas tres líneas observadas en el espectro, se puede notar que la intensificación no es tan significativa, siendo que en algunos casos hay un decaimiento de la señal. Esto puede deberse al hecho observado en trabajos como los de Gautier mencionados en la Sección 1.3 [36, 37, 57], donde se establece que las líneas de emisión que se ven mayormente favorecidas en el proceso de re-excitación son las que tienen algún grado de ionización.

Un posible aumento en la temperatura de los plasmas, puede llevar a que la población de especies iónicas se vea favorecida, haciendo que las líneas neutras, incluso, puedan presentar un proceso de desintensificación, disminuyendo la señal detectada [36, 37, 57]. En particular, esto es algo que se observa en este resultado, pues las tres últimas líneas de *Te I* poseen una intensificación menor a la unidad para la mayoría de los tiempos de retraso entre pulsos.

Es en este contexto, que debido a la mayor intensificación que se presenta para un $\Delta\tau$ de $4,000\text{ ns}$ para un t_d de 700 ns , se optó por utilizar este último valor como

retaso de disparo de la cámara *ICCD* en el caso de *DP*. Teniendo estos dos parámetros fijados, se han obtenido entonces las condiciones óptimas para adquirir los datos necesarios para caracterizar la composición elemental de películas delgadas de *CdTe*, las cuales se conjuntan y enlistan en la Tabla 3.

Tabla 3. Lista de parámetros optimizados para el estudio de películas delgadas de *CdTe*.

Parámetro	Valor
Energía de ablación	<i>0.5 mJ</i>
Energía de re-excitación	<i>30 mJ</i>
Altura del plasma de re-excitación	<i>1 mm</i>
Tiempo de retraso de la cámara (SP)	<i>70 ns</i>
Tiempo de retraso de la cámara (DP)	<i>700 ns</i>
Tiempo entre pulsos	<i>4,000 ns</i>

Bajo estas condiciones ya optimizadas, es que se puede hacer entonces una comparación entre los espectros obtenidos con doble pulso y pulso sencillo. En la Figura 27, se muestran dos espectros típicos para ambos casos, tomados bajo las condiciones establecidas en la Tabla 3. En ella, se nota una evidente mejora en el aumento de la señal observada, siendo que, para algunas líneas, la intensidad que estas presentan puede aumentar hasta un orden de magnitud cuando el doble pulso es aplicado, algo que concuerda con la intensificación de hasta 10 veces calculada en la Figura 26.

Al comparar las Figuras 18 y 27, se puede notar que existe una línea que no corresponde con transiciones del *CdTe*. Se encontró el caso particular de la línea de *C I* en *247.86 nm*, misma que solo se observa cuando se aplica el doble pulso. Debido a lo anteriores es que se estipula que esta línea corresponde a la fracción de Carbono presente en el aire ambiente, ya que este es el medio donde se formó el plasma de re-excitación y, por ende, dada la naturaleza de *LIBS*, los elementos que componen el aire también se pueden observar en el espectro de emisión.

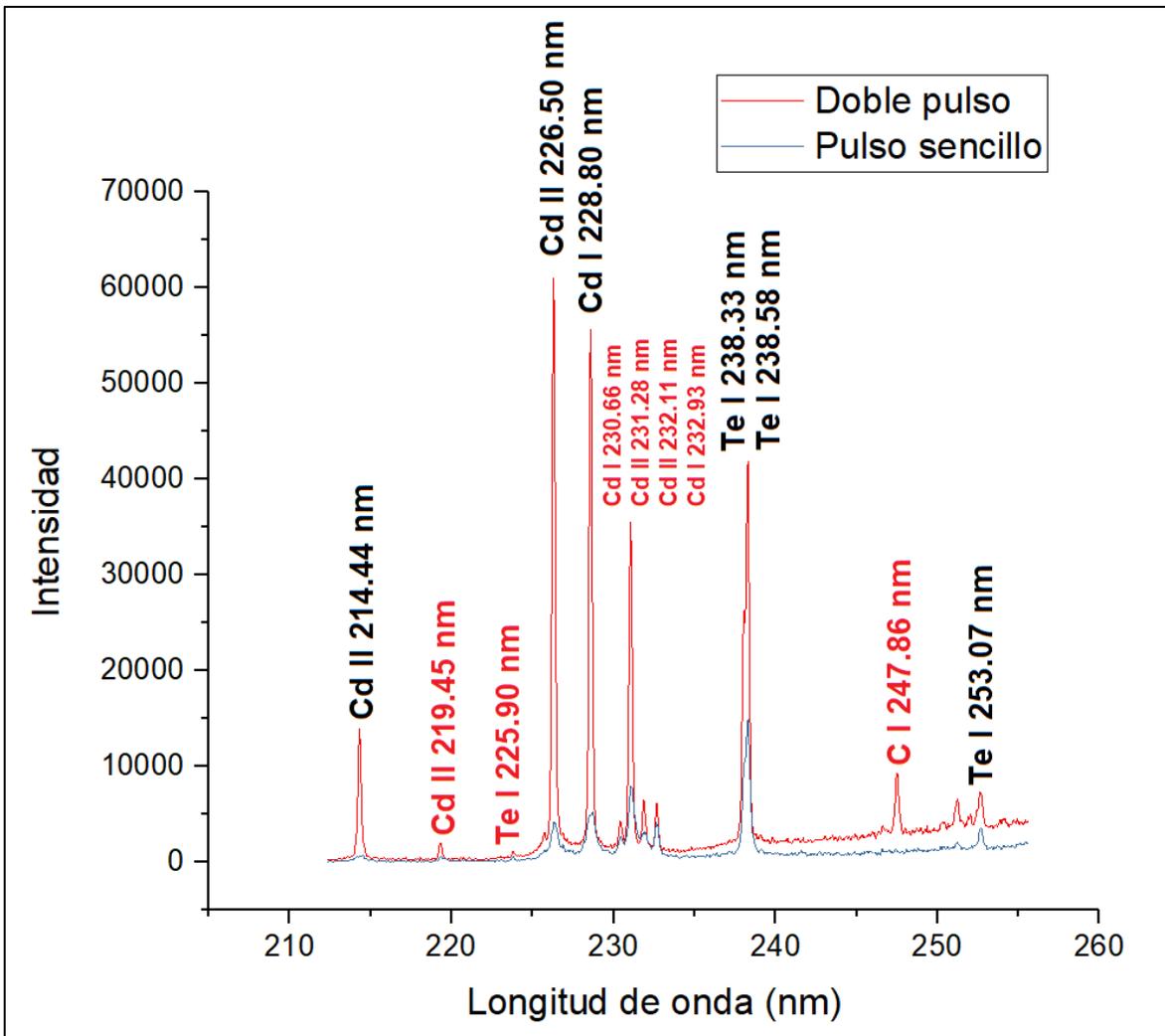


Figura 27. Espectro de emisión en el rango de longitudes de onda seleccionado obtenido al realizar ablación sobre el blanco de *CdTe*. Se hace la comparación entre el resultado para doble pulso y pulso sencillo y se señalan en color negro las transiciones más intensas y constantes que se observaron de cadmio y telurio. En rojo se señalan las líneas de emisión observadas pero que no fueron utilizadas. Estos espectros fueron obtenidos con las condiciones de adquisición optimizadas mostradas en la Tabla 3.

4.3. Composición elemental de películas delgadas

Una vez que los parámetros de adquisición fueron optimizados, tal como se ha explicado en secciones anteriores, se procedió a realizar mediciones de integración en tiempo para las muestras de películas delgadas de *CdTe* seleccionadas y así lograr determinar la composición relativa de las mismas.

Al igual que en el caso de los datos obtenidos a partir del material en bulto, para tener una mayor estadística se buscó generar resultados a partir de valores

promedio. Sin embargo, en este caso se debe considerar que las películas delgadas utilizadas poseen un grosor tan pequeño que, en todos los casos, el material de la película delgada es removido del sustrato al aplicar el primer pulso láser.

Por este motivo, en el estudio de estas muestras, se optó por obtener espectros individuales en diferentes puntos de las películas, es decir, por cada cráter generado en la película, se obtuvo un espectro en el que se podía observar líneas de emisión de cadmio y de telurio. De esta manera, se realizaron al menos diez cráteres por condición para obtener una serie de datos fiables que permitieran obtener un promedio con su respectiva desviación estándar.

En la Figura 28 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos al ablacionar las muestras de películas delgadas. Así mismo, se hace una comparación entre el caso en donde solo se aplica *SP* y en donde se adiciona el *DP*. Estas gráficas tienen su paralelismo con la Figura 27, la cual muestra las mismas condiciones, pero en el caso del material en bulto.

Al comparar las gráficas de las dos figuras es importante notar que, al analizar películas delgadas, aparece un multiplete de líneas en el extremo derecho del espectro, las cuales, al ser identificadas en la base de datos del *NIST*, se encuentra que todas son provenientes de la emisión del Silicio, mismas que se indican en la Figura 28.

Estas líneas son reflejo del material que compone el sustrato de las películas, los cuales son vidrio amorfo (compuesto de dióxido de Silicio, SiO_2) y Silicio cristalino (ver Tabla 1). A pesar de la utilidad de poder ver también la emisión del sustrato, la presencia del multiplete obstruye por completo la medición de la línea de *Te I* en 253.07 nm , por lo que para la determinación de la composición relativa esta línea no será tomada en cuenta.

De igual manera, tanto en la Figura 27 como en la Figura 28 se puede notar que, al aplicar doble pulso, la intensidad y la altura de las líneas de *Cd* y de *Te* aumentan considerablemente respecto a la intensidad de las líneas con *SP*. Este es un hecho que se veía reflejado en el estudio de intensificación mostrado en la Figura 26, en

donde al comparar las condiciones óptimas para *SP* y *DP*, se observó que puede haber una intensificación de hasta 10 veces la señal detectada.

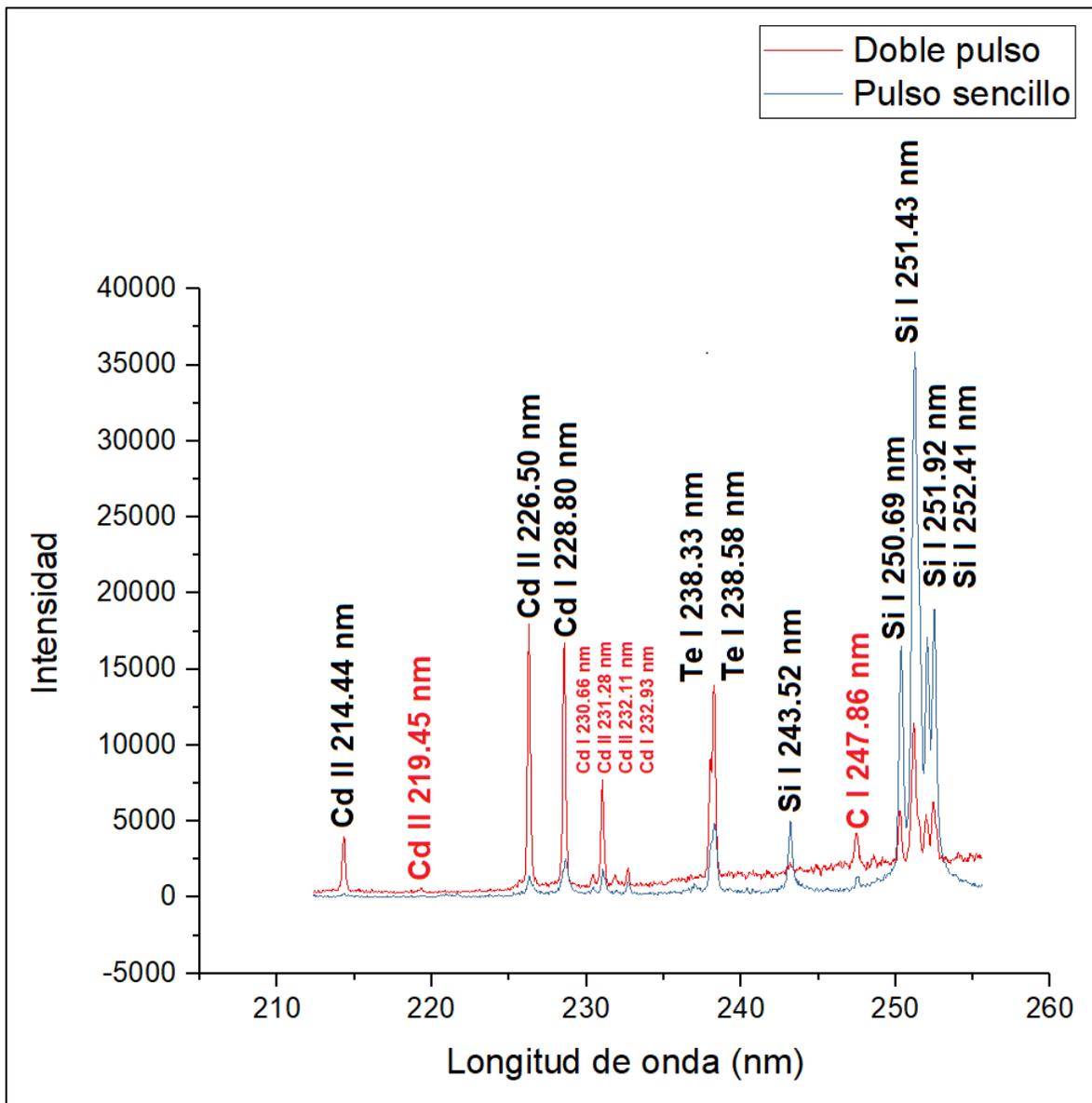


Figura 27. Espectro de emisión en el rango de longitudes de onda seleccionado para la determinación de la composición relativa de películas delgadas de *CdTe*. Se hace la comparación entre el resultado para doble pulso y pulso sencillo, señalando las transiciones requeridas en este cálculo, así como la identificación el multiplete de Silicio. En rojo se señalan las transiciones de *C*, *Cd* y *Te* que no fueron consideradas. Ambos espectros fueron generados a partir de la Muestra 1.

Es de esta forma que, bajo todos estos preceptos, se analizaron las seis muestras indicadas en la Tabla 1: cuatro de estas muestras fueron crecidas en sustratos de vidrio (etiquetadas como Muestra 1, 2, 3 y 4), mientras que las otras dos fueron crecidas sobre sustratos de Silicio policristalino (etiquetadas como Muestra 5 y 6).

De acuerdo con la teoría estipulada en la Sección 2.4, la composición relativa de dos elementos presentes en una muestra, puede ser obtenida haciendo cocientes de la intensidad integrada de dos líneas de emisión correspondientes a las especies de estos elementos, hecho que refleja matemáticamente en la ecuación (53) [24]:

$$\frac{N_{1\alpha}}{N_{2\alpha}} = \frac{N_{1r}}{N_{2r}} \frac{\varepsilon_{1\alpha}}{\varepsilon_{2\alpha}} \frac{\varepsilon_{2r}}{\varepsilon_{1r}},$$

donde el cociente de composición depende de la intensidad integrada de las dos especies obtenida en la película y de la obtenida en un material en bulto de referencia. Es por esta razón que, adicionalmente, se tomaron 20 espectros individuales sobre el blanco de *CdTe* bajo las condiciones de adquisición optimizadas tanto usando *SP* como *DP*.

En el caso de las muestras analizadas, al tener una superficie formada por telururo de cadmio (*CdTe*) crecida mediante *PLD*, la cual es una técnica que se caracteriza por mantener de buena manera la estequiometría de los materiales en el crecimiento de películas delgadas, es de esperar que la composición relativa teórica entre *Cd* y *Te* sea de 1, ya que por cada átomo de *Cd* presente en la superficie debe existir otro de *Te*. Asimismo, bajo esta idea es que, dada la alta pureza certificada del blanco utilizado como la muestra de referencia, se consideró para el cálculo de las composiciones relativas que en la ecuación (53) se satisface que $\frac{N_{1r}}{N_{2r}} = 1$ en al menos un 99.999%.

Por su parte, los cocientes entre intensidades de líneas se realizaron para cada espectro individual debido a que la proporción entre estas cantidades se mantiene para un mismo espectro. De esta manera, para cada una de las seis combinaciones posibles de líneas, se obtuvo un valor promedio con su incertidumbre asociada proveniente de la desviación estándar. Esto se realizó tanto para el blanco como para las muestras.

Finalmente, se realizó un nuevo cociente: para una misma combinación de líneas, se dividió el cociente del blanco entre el cociente de la película. Esta nueva división es la que, de acuerdo con la ecuación (53) lleva a la composición relativa de *Cd* y *Te* en las muestras. La incertidumbre asociada a estos nuevos valores proviene de

una propagación de errores en la operación del nuevo cociente, misma que se expresa de acuerdo a la relación [47]:

$$\Delta Z = \frac{P_0 \Delta Q + Q_0 \Delta P}{Q_0^2}. \quad (66)$$

donde ΔZ es la incertidumbre final del cociente, P_0 y Q_0 representan los valores del numerador y al denominador, respectivamente, usados en el cálculo del cociente, mientras que ΔP y ΔQ son las incertidumbres individuales de los dividendos.

En las gráficas de barras mostradas en las Figuras 29, 30 y 31 se muestran los resultados de composición relativa arrojados por el procedimiento previamente descrito para cada muestra analizada. Nuevamente, se hace la comparación entre el caso *SP* y el caso *DP*. En ellas se puede observar que, al aplicar doble pulso, la mayoría de las composiciones relativas calculadas tienden al valor teórico esperado, mientras que, para pulso sencillo, hay una divergencia más marcada.

No obstante, lo anterior es algo que es más notable para todas las muestras cuando la composición relativa es calculada usando la línea de *Cd II* en 226.50 nm . Nótese también que, en todos los casos, no se observa una divergencia similar al trabajar con las líneas de *Cd I* en 228.80 nm o de *Cd II* en 214.44 nm , donde la composición relativa toma valores cercanos a 1.

Lo anterior es atribuido a que la intensidad integrada en *LIBS* puede presentar ligeras variaciones pulso a pulso, las cuales se ven acentuadas en el presente caso de estudio para la línea de 226.50 nm debido a que esta es una línea que no siempre presenta una intensidad estable mayormente al trabajar con *SP*, posiblemente debido a que la baja energía empleada afecta aún más estas variaciones pulso a pulso. Adicionalmente, la estabilidad de la intensidad integrada se ve afectada aún más cuando se trabaja con películas delgadas, esto debido a que únicamente se tiene un pulso útil por cráter, por lo que las líneas menos intensas pueden presentar ligeras variaciones en su forma que afectan el ajuste numérico que se realiza sobre ellas.

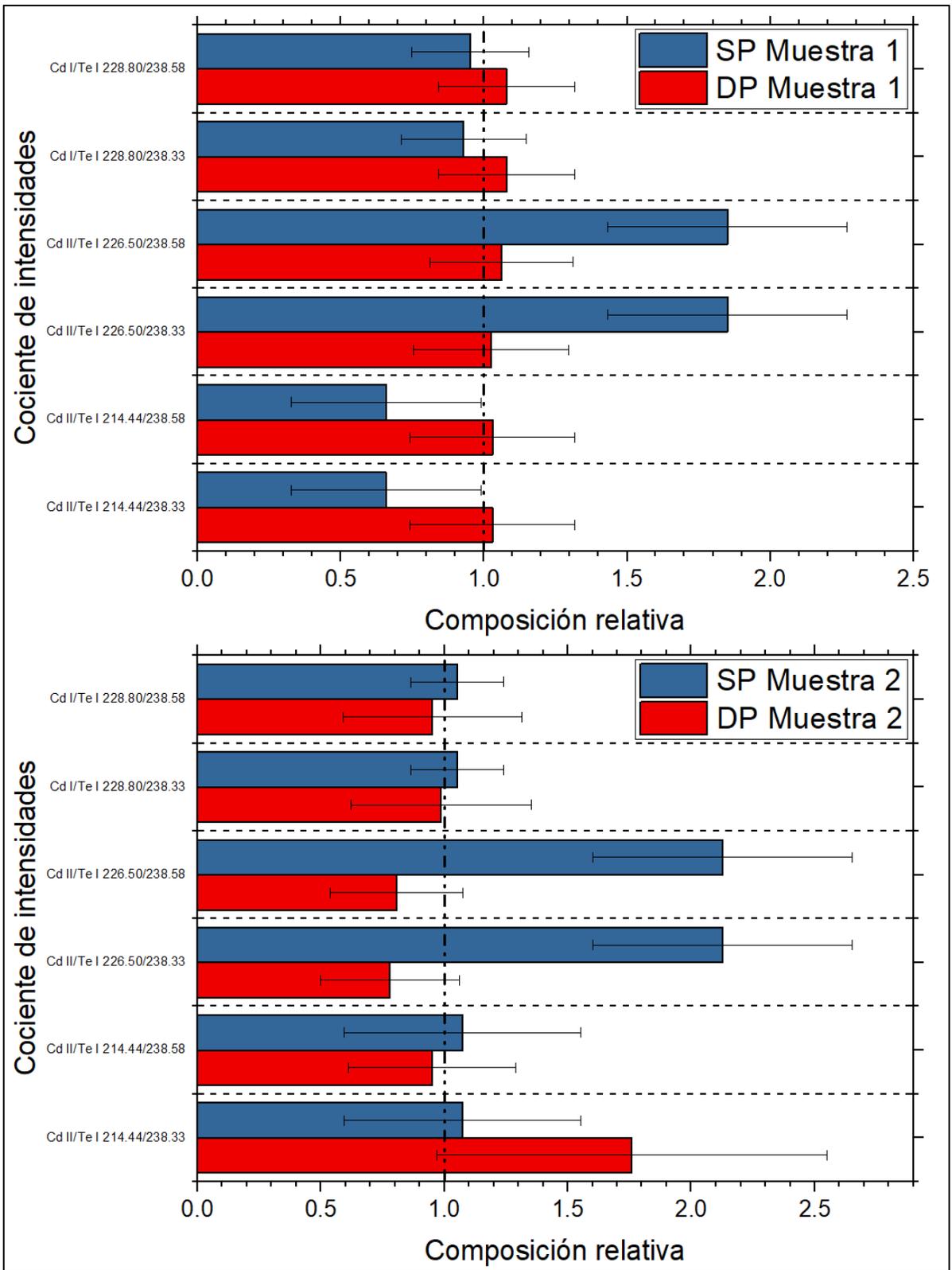


Figura 29. Composición relativa obtenida a partir de los cocientes de las especies de *Cd* y *Te* para las Muestras 1 y 2, ambas con sustrato de vidrio. Se hace la comparación entre el caso de pulso sencillo (*SP*) y el pulso doble (*DP*). Con una línea punteada se indica la composición relativa esperada. La incertidumbre asociada a cada cociente fue obtenida mediante propagación usando la ecuación (66).

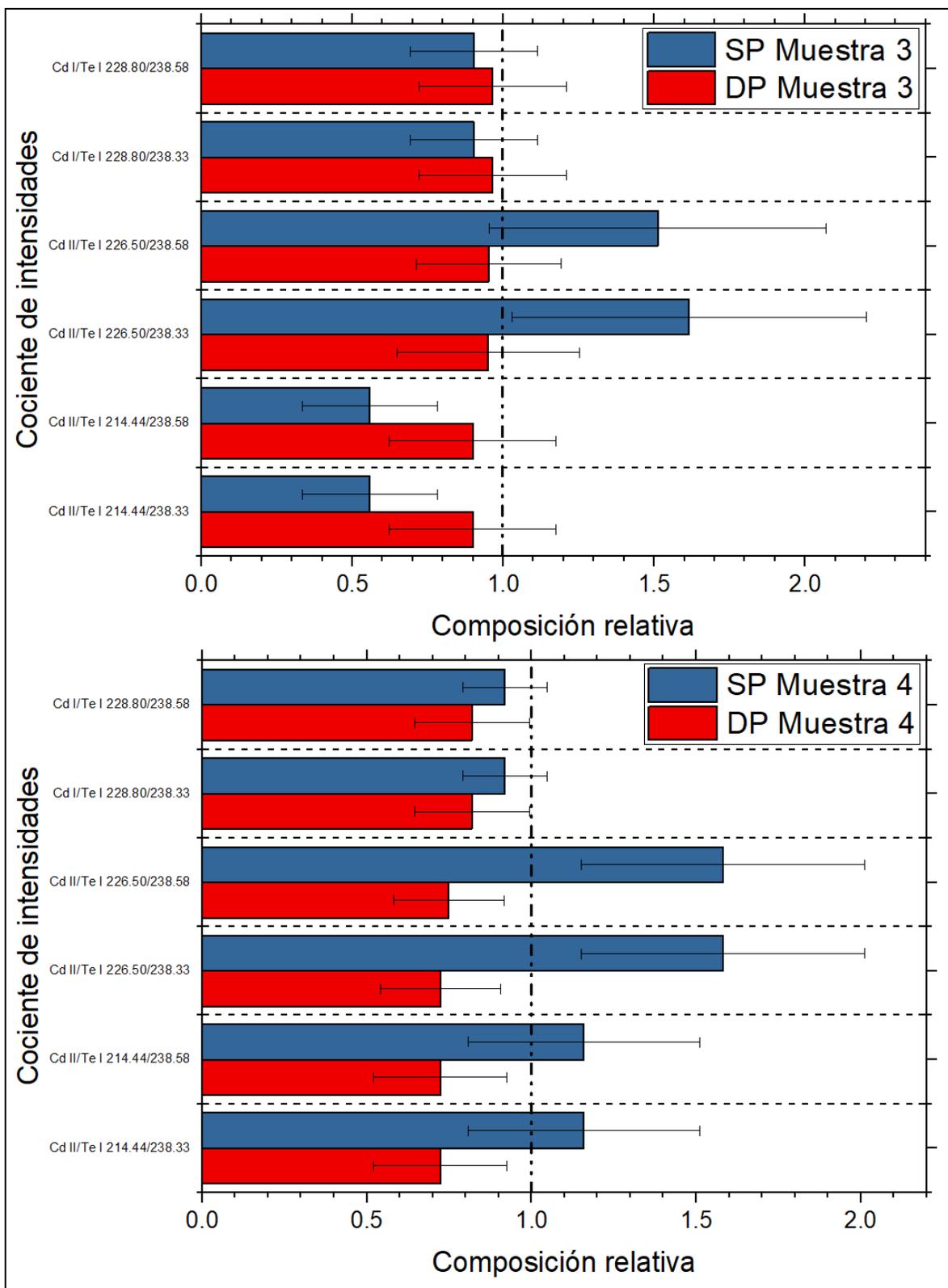


Figura 30. Composición relativa obtenida a partir de los cocientes de las especies de *Cd* y *Te* para las Muestras 3 y 4, ambas con sustrato de vidrio. Se hace la comparación entre el caso de pulso sencillo (*SP*) y el pulso doble (*DP*). Con una línea punteada se indica la composición relativa esperada. La incertidumbre asociada a cada cociente fue obtenida mediante propagación usando la ecuación (66).

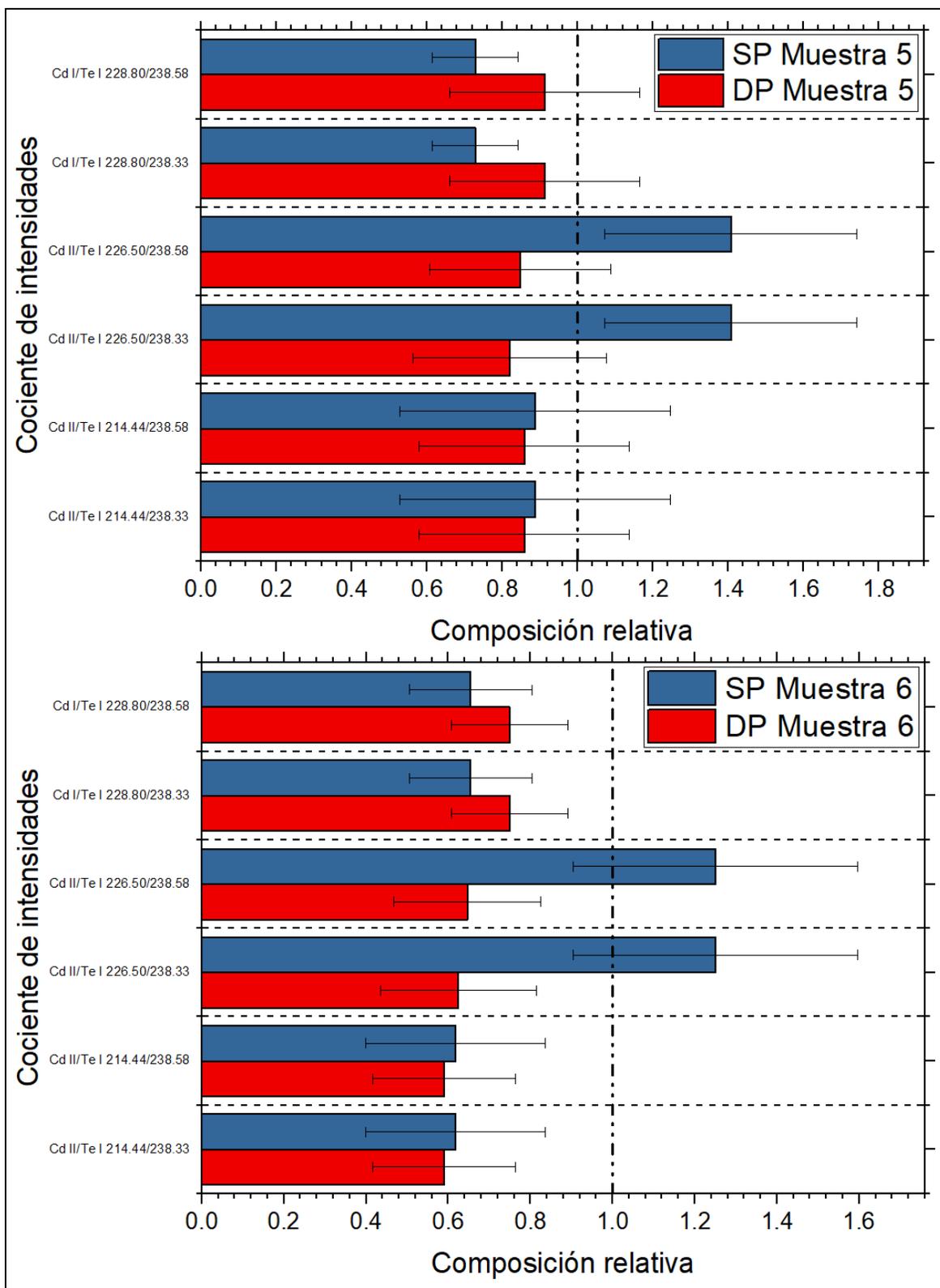


Figura 31. Composición relativa obtenida a partir de los cocientes de las especies de *Cd* y *Te* para las Muestras 5 y 6, ambas con sustrato de Silicio. Se hace la comparación entre el caso se pulso sencillo (*SP*) y el pulso doble (*DP*). Con una línea punteada se indica la composición relativa esperada. La incertidumbre asociada a cada cociente fue obtenida mediante propagación usando la ecuación (66).

A pesar de lo ya explicado, los resultados obtenidos presentan una gran precisión, encontrándose que, en general, tanto para *SP* como para *DP* los resultados obtenidos se acercan bastante al valor teórico. Se observa que, para todas las muestras, dependiendo las líneas con las que se hayan realizado los cocientes, el valor de composición relativa obtenido se encuentra muy cerca del valor del esperado, de suerte que, en varios casos, este se halla dentro de las barras de error del resultado final sin que se llegue a superar al valor teórico por más de un factor del 0.5.

Además, se demuestra que el uso de doble pulso ortogonal no solo ayuda a mejorar la señal observada, sino que también ayuda a aumentar la exactitud con la que la composición relativa es calculada. Esto tiene su sustento en la intensificación de la señal observada que es introducida por el uso del segundo pulso.

Lo anterior es algo que se ve reflejado, en primer lugar, en el hecho de que la incertidumbre asociada para las composiciones es, para la mayoría de los casos, menor cuando se aplica *DP* en comparación cuando se aplica *SP*. mientras que para *DP* la incertidumbre oscila del 10 % al 25 % de la medición, para *SP* puede llegar hasta alrededor del 35 %. Y, en segundo lugar, en que los valores obtenidos al utilizar *DP* tienen una tendencia mayor a acercarse al valor esperado para la composición relativa, siendo que en muestras como la 1, 3 y 5 es muy notable como el resultado de *DP* coincide de muy buena manera con la teoría.

4.4. Diagnóstico del Plasma

Con el fin de comprender las razones físicas detrás del comportamiento de los resultados obtenidos para la composición de las películas, se procedió a realizar un diagnóstico de los plasmas analizados. No obstante, para este objetivo, fue necesario realizar algunos cambios en los parámetros de los dispositivos experimentales mencionados en el Capítulo 3.

Como se explicó anteriormente, el monocromador utilizado en este experimento posee un sistema que permite intercambiar entre tres rejillas de difracción diferentes

con las que se descompone la radiación incidente en sus longitudes de onda, de las cuales, para realizar la optimización y caracterización de composición elemental, se seleccionó la rejilla de 600 líneas por milímetro. Con esta rejilla se obtienen espectros como el ejemplificado en la Figura 27, en donde, si bien es posible observar un intervalo mucho más amplio de longitudes de onda, a cambio se sacrifica la resolución con la que se pueden observar las líneas de emisión.

Lo anterior, resulta particularmente importante cuando se estudian parámetros de las líneas de emisión que se hallan juntas en el espectro y que no pueden separarse de manera analítica. En este caso, se requiere utilizar métodos numéricos para estos fines, como es el caso explicado en la Sección 4.1 de la emisividad y el ancho, donde a la primera sí se le puede realizar un tratamiento analítico, mientras que para lo segundo esto no es posible.

Es por esta razón que, de acuerdo con lo dicho en la Sección 3.1, para obtener los parámetros requeridos para el cálculo de la densidad electrónica y de la temperatura para caracterizar el plasma, se optó por cambiar la rejilla de difracción por una de 1800 líneas por milímetro. Al realizar este cambio, el rango de longitudes de onda que se observan se reduce a solo unos 14 nm del espectro, sin embargo, es posible notar con una mucho mayor claridad la separación que en realidad existe entre las líneas de emisión que se encuentran más cercanas.

En la Figura 32 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos con esta adecuación. La zona seleccionada para este estudio son los 14 nm que se hallan alrededor de los 232.5 nm, misma que se encuentra contenida dentro de la zona determinada en la Figura 27. Al hacer una comparación entre las dos figuras, es posible notar como, al utilizar la rejilla de 1800 líneas por milímetro, las líneas se ven con una mayor definición que permite discernir dos líneas juntas una de la otra. Como ejemplo de lo anterior, se tienen a las líneas de *Te I* en 225.90 nm y de *Cd II* en 226.50 nm, así como en doble de *Te I* en 238.33 nm y 238.58 nm, cuatro líneas con una separación tal que permite obtener los parámetros requeridos a través del método numérico del ajuste Lorentziano realizado por el software *OriginPro 2017*.

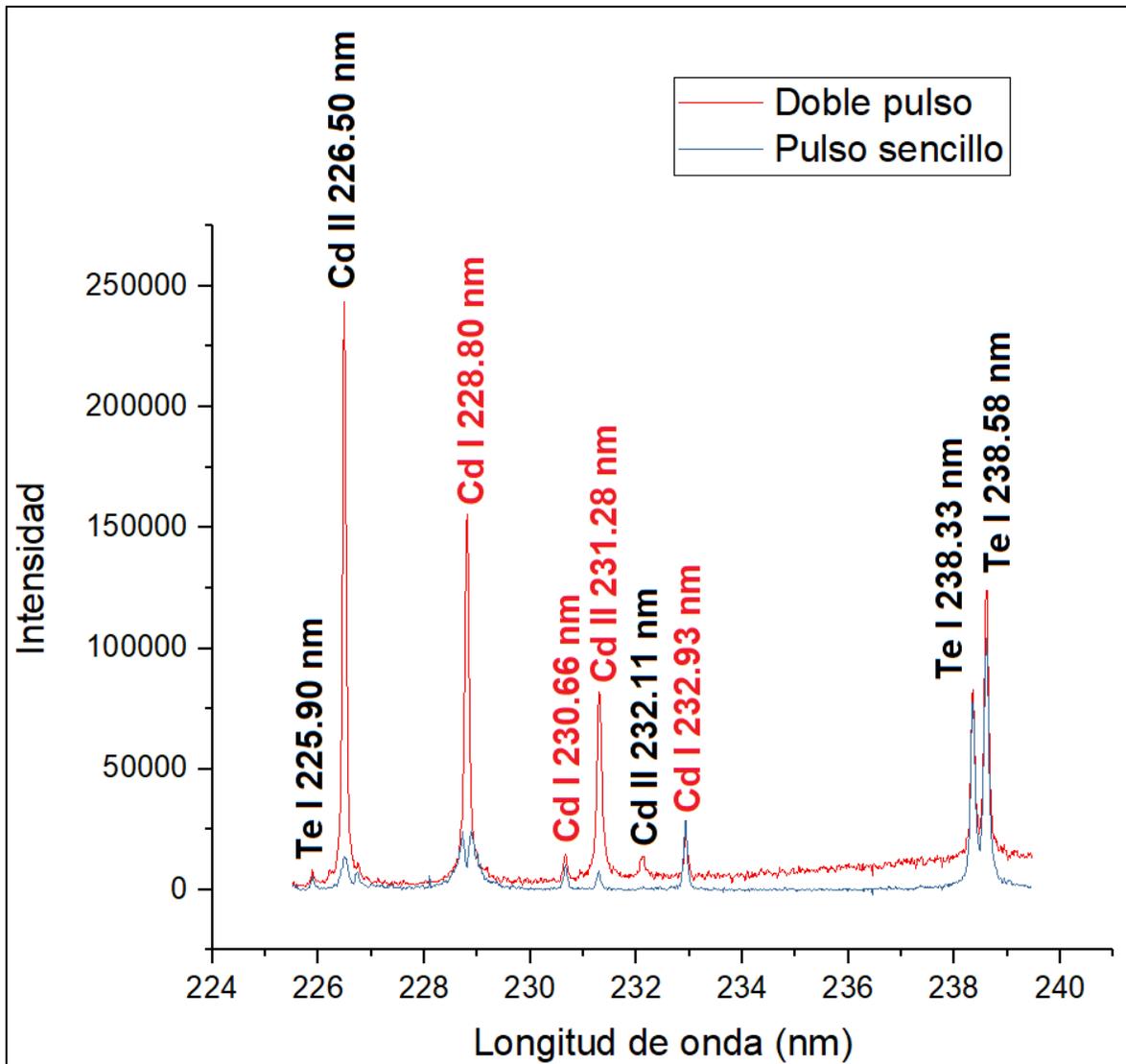


Figura 32. Espectro de emisión en el rango de longitudes de onda seleccionado para el diagnóstico del plasma obtenido al realizar ablación sobre el blanco de *CdTe*, obtenidos con un tiempo de retraso t_d de 500 ns para ambos casos. Se hace la comparación entre el resultado para doble pulso y pulso sencillo y se señalan las transiciones requeridas en este cálculo. En rojo se señalan las transiciones observadas, pero no utilizadas.

De igual manera, hay que notar que las líneas indicadas en la Figura 32 no son exactamente las mismas que se usaron en la Figura 28, sino que se agregaron las líneas de *Te I* en 225.90 nm y de *Cd II* en 232.11 nm. Esto se realizó debido a que estas son líneas de las cuales se puede hallar información en la literatura respecto a las cantidades teóricas requeridas para el diagnóstico del plasma, tales como el parámetro de ensanchamiento Stark (w_{stark}).

Finalmente, en este mismo contexto, debe recordarse que en la Sección 3.1 se mencionó que otro cambio hecho para este estudio fue el de reducir la apertura de

la rendija de entrada del monocromador a $25 \mu m$. Esto se realizó con el objetivo de reducir el ensanchamiento instrumental y obtener mediciones más acertadas de la densidad electrónica, misma que depende directamente del ancho de las líneas de emisión. Con estos dos cambios, considerando la aproximación de despreciar el ensanchamiento natural y, de acuerdo con la simulación hecha utilizando la *Grating Dispersion Calculator* de la página de *Princeton Instruments*, el ensanchamiento instrumental que se debe esperar es de $0.05 nm$ [51].

En todo el tratamiento siguiente se debe considerar que los espectros obtenidos, como el ejemplificado en la Figura 32, fueron obtenidos considerando una evolución temporal, es decir, se obtuvo un espectro resultante de la acumulación de 20 espectros individuales para diferentes tiempos de retraso de la cámara, para cada uno de los cuales el tiempo de exposición se varió de forma que este no se traslapara con el tiempo de exposición de un tiempo de retraso adyacente. Con ello, se puede obtener el cambio que la densidad y temperatura electrónicas sufren en función del tiempo de retraso de la cámara.

4.4.1. Densidad electrónica

Para calcular la densidad electrónica del plasma, hay que recordar que, de acuerdo con lo estipulado en la Sección 1.2.3, al despreciar la aportación del efecto Doppler al ensanchamiento de las líneas de emisión, la densidad electrónica se puede determinar considerando que el ancho es debido en mayor medida al efecto Stark utilizando la ecuación (29) [2]:

$$N_e = \Delta\lambda_{Stark} \frac{N_{ref}}{2 w_{Stark}}.$$

Para determinar el ensanchamiento por efecto Stark que se requiere en el cálculo de la ecuación anterior, se debe recordar que el efecto Stark y el efecto por instrumentación llevan al mismo perfil de ajuste, que es el de tipo Lorentziano, lo que permite operar propiedades de los ajustes sin necesidad de usar algún tipo de convolución. De esta manera, bajo las consideraciones de que ni el ensanchamiento natural ni el debido al efecto Doppler tienen algún aporte relevante al ancho de las

líneas, al realizar un ajuste de Lorentz de una línea se puede decir que el ancho resultante ($\Delta\lambda_{Ajuste}$) se compone de acuerdo a la siguiente relación:

$$\Delta\lambda_{Ajuste} = \Delta\lambda_{Stark} + \Delta\lambda_{Instrumental} , \quad (67)$$

donde $\Delta\lambda_{Stark}$ es el ensanchamiento Stark y $\Delta\lambda_{Instrumental}$ es el ensanchamiento instrumental. Así, simplemente realizando un despeje de la ecuación (67), es posible determinar el parámetro requerido, $\Delta\lambda_{Stark}$, en la ecuación (29) para el cálculo de la densidad electrónica:

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_{Ajuste} - \Delta\lambda_{Instrumental} = \Delta\lambda_{Ajuste} - 0.05 \text{ nm} . \quad (68)$$

Por su parte, como también se explicó en secciones anteriores, el parámetro de ensanchamiento Stark (w_{Stark}) y la densidad electrónica de referencia para el cálculo de este último (N_{ref}), son cantidades que han sido calculadas de manera experimental en diversos trabajos y compilados. En el caso del presente proyecto, para las líneas que se han utilizado en el diagnóstico, se utilizaron los resultados obtenidos en los trabajos de Simic *et. al.* [49] y de Konjevic *et. al.* [48], mismos que se enlistan en la Tabla 4, junto con las longitudes de onda correspondientes.

Tabla 4. Lista de parámetros los parámetros de ensanchamiento Stark y densidades electrónicas de referencia para las líneas de CdTe usadas en el cálculo de la densidad electrónica

Especie	λ (nm)	w_{Stark} (m)	N_{ref} (m^{-3})
Te I [49]	225.90	6.25×10^{-13}	1.00×10^{22}
Cd II [48]	226.50	4.20×10^{-12}	1.23×10^{23}
Cd II [48]	232.11	1.12×10^{-11}	1.23×10^{23}
Te I [49]	238.33	6.62×10^{-13}	1.00×10^{22}
Te I [49]	238.58	6.62×10^{-13}	1.00×10^{22}

Con todo lo previamente descrito es que entonces se puede pasar a un cálculo de la densidad electrónica. Para obtener la evolución temporal, se consideró que la ecuación (29) arroja un valor de la densidad electrónica para cada línea de emisión diferente, por lo que se realizó un promedio de dichos valores derivados de cada una de las cinco líneas indicadas en la Figura 32, mientras que la desviación estándar de este promedio es asociada con la incertidumbre del valor promedio. Este procedimiento se repitió para cada tiempo de retraso de la cámara en un intervalo que va desde los 100 ns hasta los $10,000\text{ ns}$,

Así, se llegó a las gráficas mostradas en la Figura 33, donde se puede ver la evolución temporal de la densidad electrónica para los dos casos estudiados. Como se dijo en la Sección 3.1, tanto para la densidad electrónica como para la temperatura, al buscar una evolución temporal, el tiempo de retraso de disparo de la cámara se varió en los intervalos mostrados en la Figura 33. Por su parte, el tiempo de obturación también se varió de manera que las ventanas de observación no se traslaparan entre tiempos de retraso contiguos.

Los resultados obtenidos tienen incertidumbres que están en el intervalo del 10% al 15% aproximadamente, lo cual es un indicativo de que los promedios realizados tienen una convergencia muy notable. El alza en la incertidumbre que algunos puntos pueden llegar a presentar, puede ser atribuida tanto a desviaciones en proceso numérico realizado en el ajuste de Lorentz, como al uso de los parámetros mostrados en la Tabla 4, mismos que, además de depender de la transición, dependen también de la temperatura, misma que varía en el tiempo.

Por otra parte, el comportamiento que presentan las curvas para los dos casos concuerda con lo esperado para el plasma producido en el proceso de *LIBS*, en donde, para los tiempos más tempranos de la vida del plasma, la densidad electrónica disminuye abruptamente debido a la rápida expansión del plasma en el medio. Para tiempos posteriores, la expansión del plasma se detiene debido a que la presión dentro del plasma llega a un equilibrio con la presión del medio en el que se forma, llevando a que la densidad electrónica siga disminuyendo, pero ahora por

efecto del enfriamiento del plasma, lo cual induce que la curva tenga un comportamiento asintótico al tener un ritmo de disminución mucho más estable.

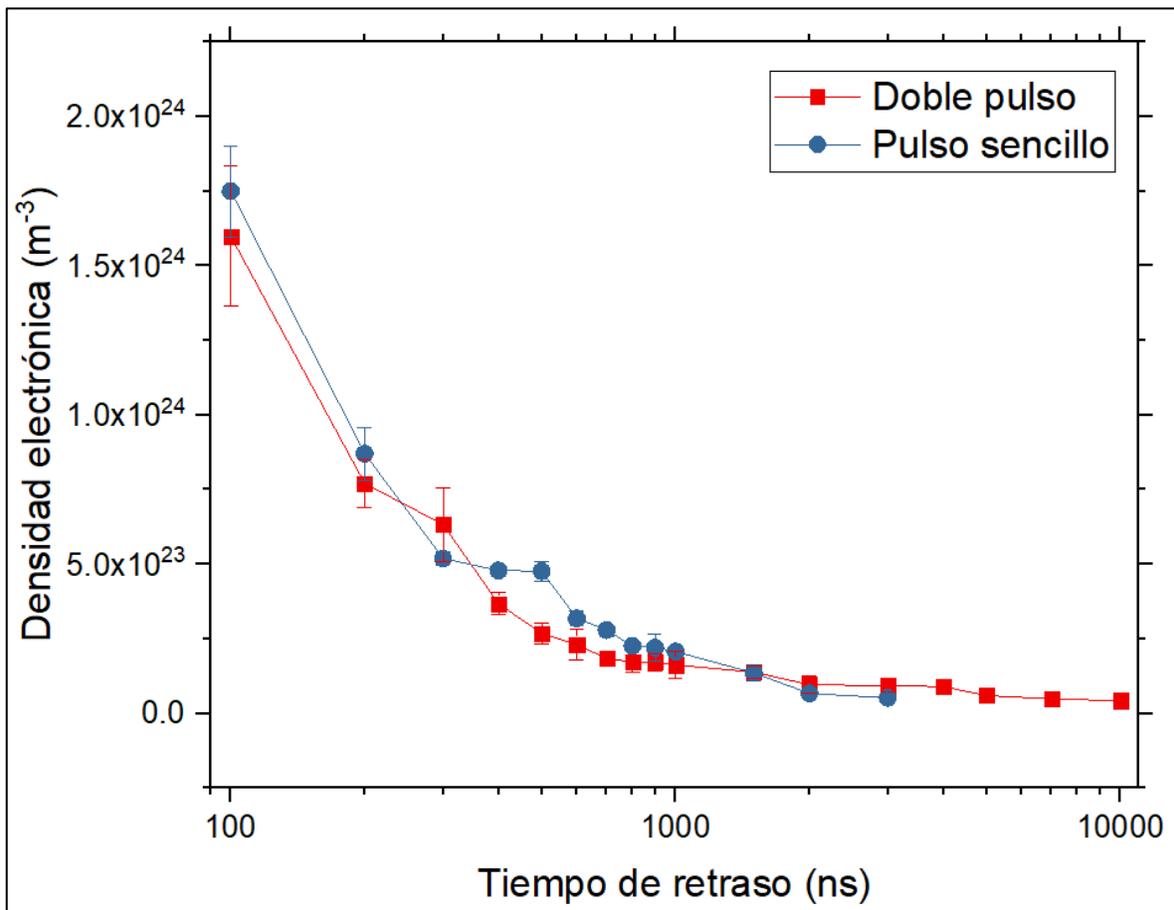


Figura 33. Evolución temporal de la densidad electrónica del plasma. Se hace la comparación entre el caso de doble pulso y el de pulso sencillo. El tiempo de retraso entre pulsos $\Delta\tau$ fue fijado en $4,000\text{ ns}$,

Asimismo, en la Figura 33 se puede apreciar que no hay una diferencia tan significativa entre el comportamiento de las curvas correspondientes a *SP* y *DP*, siendo que ambas obedecen lo descrito con anterioridad. Sin embargo, es importante hacer notar que la curva de *DP* se puede observar durante mucho más tiempo que en el caso de *SP*, siendo que la primera triplica el tiempo de observación de la segunda. Este hecho es atribuido a que el segundo láser hace que los elementos arrancados de la muestra por el primer láser sean re-excitados, promoviendo que estos sean visibles durante un tiempo mucho mayor gracias a la re-emisión inducida por la energía superior utilizada.

Finalmente hay que aclarar que, al igual que en proceso de optimización, las gráficas resultantes del diagnóstico del plasma son hechas bajo la consideración de que el tiempo de retraso se mide respecto a la formación del plasma que se desee observar, es decir, en el caso de *SP* la medición comienza después de la formación del pulso de ablación, mientras que en *DP* comienza después del pulso de re-excitación, llevando a que en realidad exista una diferencia de *4,000 ns* entre las dos curvas. Todo este estudio también se realizó utilizando el blanco de *CdTe* certificado de *Kurt J. Lesker*.

4.4.2. Temperatura electrónica

En la Figura 32 se puede notar que fueron seleccionadas líneas espectrales correspondientes a dos especies diferentes: dos de *Cd II* y tres de *Te I*. Podría pensarse que con las líneas de cada especie por si sola se puede realizar un cálculo de la temperatura electrónica del plasma usando simplemente la ecuación de Boltzmann explicada en la Sección 1.2.4. Sin embargo, el solo tener dos y tres puntos en una sola gráfica de Boltzmann, respectivamente, lleva a que exista una gran incertidumbre en los resultados finales para la temperatura puesto que esta depende de la pendiente del ajuste lineal de estas gráficas, misma que es fuertemente afectada al no tener más puntos con los cuales realizar estadística.

Es por las razones ya expuestas que, para hallar la evolución temporal de la temperatura electrónica, se optó por utilizar las relaciones de Saha-Boltzmann para multielementos, las cuales permiten hacer uso de las cinco líneas seleccionadas en la Figura 32. Igualmente, en la Sección 1.2.4 se describió a fondo la deducción que lleva a la ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos, misma que se encuentra dada por la ecuación (44) [14]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = - \frac{1}{k T} E_{m,\alpha}^{z,*} + \ln(h c N),$$

donde las correcciones pertinentes se describen con las relaciones (45) y (46) [14]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e) - D_\alpha(T, N_e),$$

$$E_{m,\alpha}^{z*} = E_{m,\alpha}^z + z E_{\infty,\alpha}^0.$$

En la ecuación (45), las dos correcciones al logaritmo de la ecuación de Boltzmann dependen de la densidad electrónica, de acuerdo con lo mencionado en las relaciones (38), (43) y (47). Por lo que, para encontrar estas cantidades, en cada tiempo de retraso fue necesario utilizar los resultados obtenidos en la evolución de la Figura 32.

Por otra parte, en toda la ecuación de Saha-Boltzmann en multielementos, es necesario conocer los parámetros espectroscópicos de cada una de las líneas de emisión. En la Tabla 5, se enlistan los datos necesarios para realizar todo el estudio completo. Para cada una de las líneas se muestran la longitud de onda, la fuerza de transición, la energía de ionización del estado base de cada elemento químico, y el valor energético del nivel superior que genera la transición, datos que, nuevamente, fueron obtenidos de la *Atomic Spectra Database* del *NIST*.

Tabla 5. Lista de datos espectroscópicos (longitud de onda, fuerza de transición, energía de ionización, energía del nivel superior de la transición) para las líneas de *CdTe* usadas en el diagnóstico del plasma [43, 45].

Especie	λ (nm)	$A_{mn}^z g_m^z$ (s^{-1})	E_{∞}^0 (eV)	E_m^z (eV)
Te I	225.90	6.40×10^7	9.01	5.49
Cd II	226.50	6.35×10^8	8.99	5.47
Cd II	232.11	4.21×10^8	8.99	11.12
Te I	238.33	1.21×10^8	9.01	5.78
Te I	238.58	2.42×10^8	9.01	5.78

Siguiendo con las especificaciones del método, la segunda corrección que se debe hacer en la ecuación (45) se encuentra descrita por la relación mostrada en la ecuación (47) [14]:

$$D_{\alpha}(T, N_e) = \ln \left(\frac{C_{\alpha}}{100} \frac{1}{Q_{\alpha}^0(T) (1 + S_{\alpha}^{10})} \right),$$

donde a su vez, el componente S_{α}^{10} de la corrección para las ordenadas, queda dado por la ecuación (43) [14]:

$$S_{\alpha}^{10} = \frac{N_{\alpha}^1}{N_{\alpha}^0} = \frac{2 Q_{\alpha}^1(T)}{N_e Q_{\alpha}^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_{\infty, \alpha}^0 - \Delta E_{\infty}^0}{k T} \right\}.$$

De estas dos últimas fórmulas hay que recalcar que es necesario conocer la función de partición de cada uno de los elementos químicos, en este caso Cd y Te , para el estado neutro ($Q_{\alpha}^0(T)$) y el estado ionizado una vez ($Q_{\alpha}^1(T)$). Estos cuatro datos fácilmente se pueden encontrar en la literatura, no obstante, la función de degeneración es un parámetro que depende de la temperatura, por lo que, para tener una menor incertidumbre en los datos utilizados, se consideró un promedio de los valores de estas funciones para tres temperaturas diferentes típicas de *LIBS*: $10,000 K$, $15,000 K$ y $20,000 K$. Las funciones de degeneración, así como sus promedios se enlistan en la Tabla 6.

Tabla 6. Lista de funciones de degeneración de cadmio y de telurio en términos de la temperatura y sus respectivos promedios [46].

Cadmio		Telurio		
Temperatura (K)	$Q_{Cd}^0(T)$	$Q_{Cd}^1(T)$	$Q_{Te}^0(T)$	$Q_{Te}^1(T)$
10,000	1.14	2.01	8.22	6.16
15,000	2.26	2.09	10.75	8.04
20,000	5.98	2.38	16.18	9.91
Promedio	3.13	2.16	11.72	8.03

Una vez reunidos todos los datos necesarios, se puede seguir con el procedimiento del diagnóstico del plasma. Recuérdese que el objetivo de realizar todas las correcciones en la ecuación de Saha-Boltzmann en multielementos es “mover” los puntos que se obtendrían al usar la ecuación de Boltzmann para obtener una gráfica a la cual se le pueda realizar un ajuste lineal a partir del cual se determina la temperatura electrónica.

Para ello, se requiere del proceso iterativo mencionado en la Sección 1.2.4 debido a la dependencia que las correcciones tienen con la propia temperatura. Este proceso se realizó con ayuda de un programa computacional escrito en lenguaje *Fortran 90*, mismo que es explicado a profundidad en el Apéndice 1. *Grosso Modo*, el programa realiza ajustes lineales en los ciclos de iteración necesarios para que la temperatura converja al valor que le corresponde, arrojando como resultados finales la temperatura, su incertidumbre asociada, y los puntos que determinan el ajuste lineal con el que se llegó a estas dos cantidades, así como la pendiente y la ordenada al origen resultante del ajuste lineal por mínimos cuadrados.

En la Figura 34 se muestran dos ejemplos de lo anterior, uno para *SP* y otro para *DP*: se hizo un boceto de los puntos de las gráficas de Saha-Boltzmann en multielementos para un tiempo de retraso de *400 ns*, así como un ajuste lineal de estos. Los primeros fueron obtenidos a partir de la última iteración realizada por el programa, mientras que lo segundo fue obtenido mediante el software *OriginPro 2017*, esto con el objetivo de verificar la fiabilidad del programa al realizar una comparativa entre los parámetros de ajuste arrojados por este y por el software.

En el caso de *DP*, la pendiente y la ordenada al origen obtenidas por ambos métodos son las siguientes:

$$m_{programa} = -5.7612 \times 10^{18} \quad ; \quad b_{programa} = -15.7083 \quad , \quad (69)$$

$$m_{OriginPro} = -5.7612 \times 10^{18} \quad ; \quad b_{OriginPro} = -15.7083 \quad . \quad (70)$$

Mientras que para *SP*, se obtuvieron los resultados:

$$m_{programa} = -6.7226 \times 10^{18} \quad ; \quad b_{programa} = -15.4202 \quad , \quad (71)$$

$$m_{OriginPro} = -6.7227 \times 10^{18} \quad ; \quad b_{OriginPro} = -15.4203 \quad . \quad (72)$$

Tanto para *SP* como para *DP*, se puede ver que los resultados arrojados por ambas fuentes son los mismos, siendo que solo en el caso de *SP* los dos valores difieren entre sí por una diezmilésima, un error que puede ser obviado al estar dentro de la incertidumbre del proceso de mínimos cuadrados.

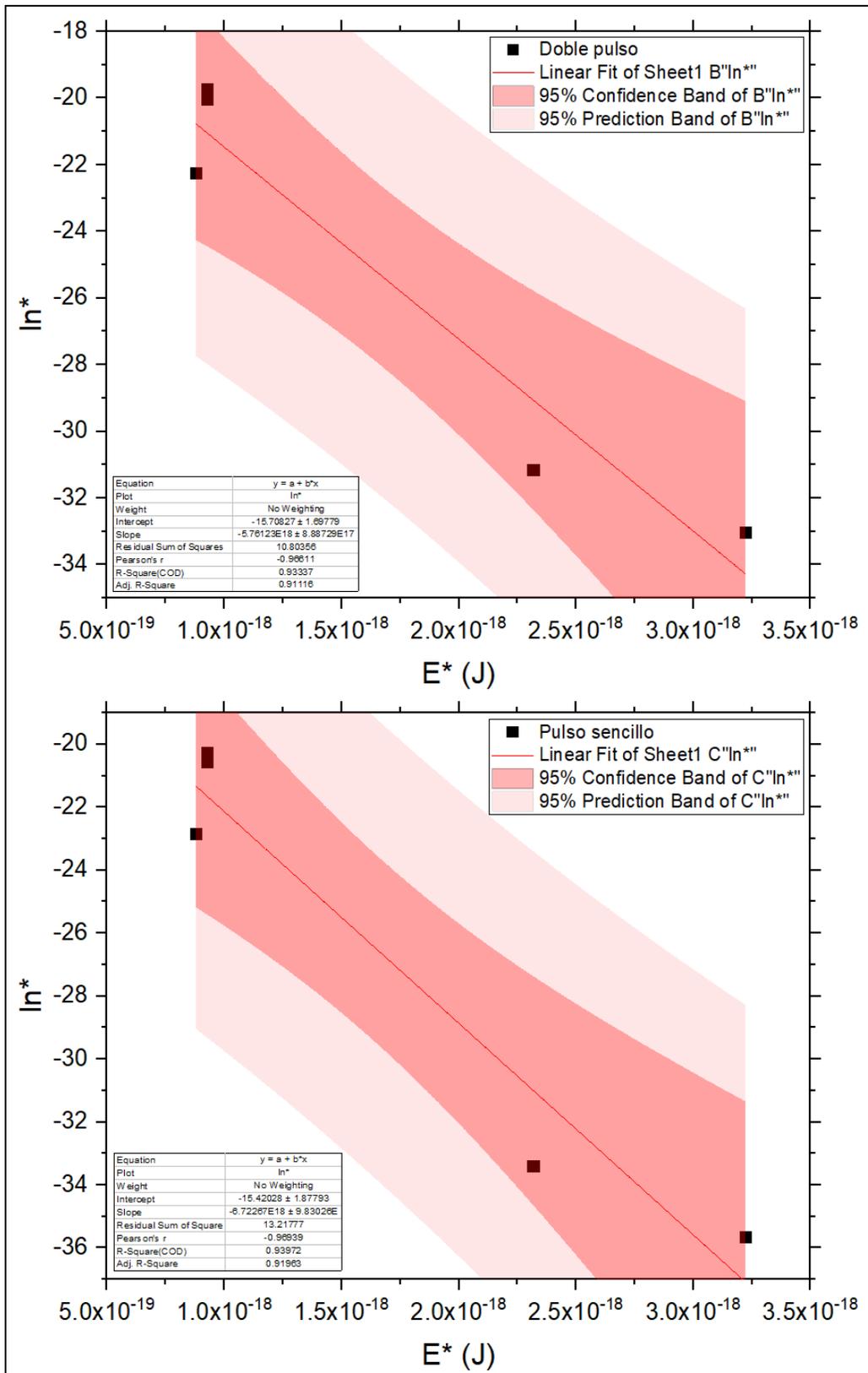


Figura 34. Gráficas de Saha-Boltzmann en multielementos resultantes de las cinco líneas consideradas en el diagnóstico, acompañadas de su respectivo ajuste lineal. Se hace la comparación entre el caso con doble pulso (arriba) y el caso de pulso sencillo (abajo), ambos para un tiempo de retraso de 400 ns.

Esta concordancia es un claro indicio de que los ajustes realizados por el programa, así como los resultados finales para la temperatura electrónica y su incertidumbre, son lo suficientemente confiables, concluyéndose entonces un correcto funcionamiento del proceso de iteraciones realizado por el programa. De igual manera, esta conclusión permite asegurar que el coeficiente de correlación es el mismo para ambos casos, por lo que se considerará que el obtenido mediante *OriginPro 2017* es el mismo que se obtendría con el programa, difiriendo entre sí a lo sumo por unas milésimas.

El coeficiente de correlación es un parámetro estadístico que describe el grado de dependencia que existe entre los pares ordenados con los cuales se realiza un ajuste lineal. Esta cantidad es tal que, si es igual cero, indica una independencia total entre los pares ordenados, mientras que, si es igual a uno, se tiene una correlación completa entre estos mismos [54].

Para un tiempo de retraso de 400 ns , se obtuvo que el coeficiente de correlación es de 0.94 para el caso de *SP* y de 0.93 para *DP*. Los valores calculados podrían estar todavía más cerca de la cantidad esperada, cosa que se estipula no sucede debido a la diferencia no tan grande existente entre los niveles superiores de las transiciones, así como el limitado número de líneas disponibles, factores que entorpecen ligeramente la estadística. No obstante, la cercanía que los coeficientes con la unidad es algo notable, siendo que este hecho evidencia también la alta fiabilidad que posee el programa y el resultado final de la temperatura.

Por otra parte, en la Figura 34 se puede ver que en la parte izquierda de ambas gráficas existen dos puntos que son correspondientes las líneas de *Cd II* indicadas en la Tabla 5. Si se les realizara un ajuste lineal únicamente a estos dos puntos se obtendría una pendiente menor a la del ajuste completo, lo cual se manifiesta en un alza en el valor final de la temperatura. Esto es algo esperable puesto que, de forma experimental, se ha encontrado que al trabajar únicamente con líneas iónicas la temperatura tendrá un valor superior al que se encontraría si se trabajara solo con líneas de emisión neutras.

Siendo de esta manera, el proceso de análisis ya descrito se repitió para cada uno de los tiempos de retraso considerados, tanto para *SP* como para *DP*, obteniendo así las curvas de evolución temporal de la temperatura electrónica mostradas en la Figura 35.

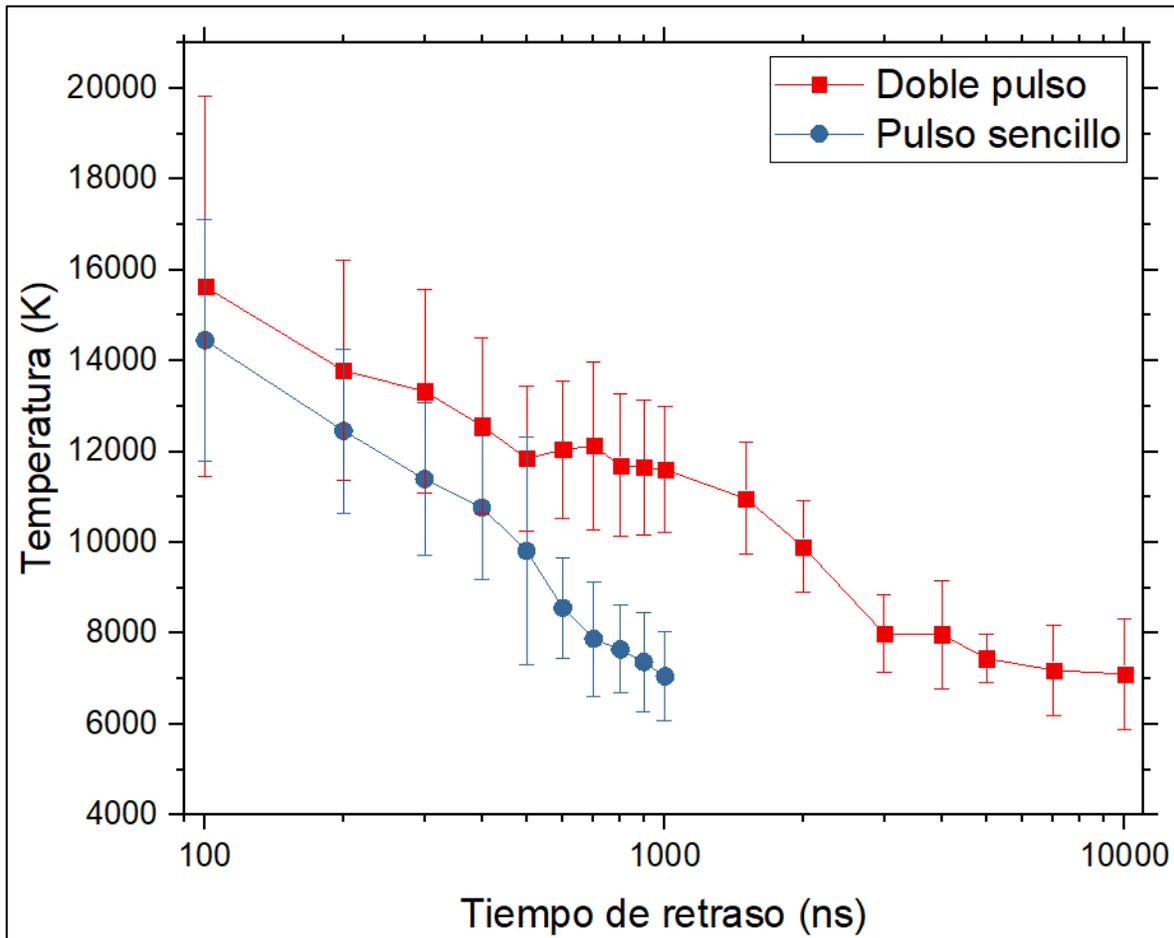


Figura 35. Evolución temporal de la temperatura electrónica del plasma. Se hace la comparación entre el caso de doble pulso y el de pulso sencillo. El tiempo de retraso entre pulsos $\Delta\tau$ fue fijado en $4,000\text{ ns}$.

Los resultados obtenidos tienen incertidumbres que, en promedio, oscilan entre el 10 % y el 15 %. Sin embargo, esta aseveración es algo que no se satisface para algunos puntos en ambas gráficas, sobre todo para los tiempos de retraso más tempranos, donde la incertidumbre de los valores puede alcanzar hasta el 30 %.

Este hecho es atribuido a que en los primeros tiempos de vida del plasma, las líneas de emisión se encuentran más ensanchadas y con un nivel de ruido muy alto debido a la alta presencia de radiación Bremsstrahlung, lo cual lleva a que los parámetros

de los ajustes, tales como el ancho y la emisividad, se vean modificados y que, por ende, los puntos de las gráficas de Saha-Boltzmann sufran ligeras variaciones en sus posiciones que llevan a un aumento en la incertidumbre los ajustes lineales y, por tanto, de la temperatura.

Muy similar al caso de la densidad electrónica, el comportamiento de las gráficas de la Figura 35 es tal que: la temperatura disminuye exponencialmente debido a la expansión y posterior enfriamiento del plasma, encontrándose que la temperatura en el caso de *DP* disminuye mucho más lentamente que en el caso de *SP*, siendo que la evolución temporal se extiende en un factor de 10 veces más. Asimismo, los valores obtenidos para *DP* son ligeramente superiores a los del caso de *SP*, hecho que es más notable en la segunda mitad del tiempo de vida del plasma de ablación en *SP* debido al ritmo de disminución más lento que la curva de *DP* presenta. Así, las temperaturas mínimas para ambos casos se alcanzan en tiempos de retraso muy diferentes: *1,000 ns* y *10,000 ns*.

Lo previamente explicado es otra muestra del comportamiento que el plasma obedece bajo la configuración de doble pulso en recalentamiento. El uso de una baja energía de ablación provoca que la temperatura de este primer plasma no sea demasiado alta, además de provocar que la evolución temporal sea mucho más corta, pudiéndose observar solo durante *1,000 ns*.

Por su parte, el utilizar una energía de re-excitación mucho más grande que llega con un retraso temporal dado, induce que los elementos arrancados de las muestras puedan ser observados durante mucho más tiempo sin que necesariamente haya un aumento tan notable en la temperatura ya que, al formarse el segundo plasma a una altura dada sobre las muestras, el efecto de re-excitación que tiene es sobre los átomos que se hallan en el medio donde se formó el primer plasma, y no sobre la muestra.

Asimismo, el aumento en el tiempo durante el cual se puede seguir una evolución de la temperatura y de la densidad electrónica al introducir el doble pulso, es algo que tiene concordancia con lo mostrado en las Figuras 22, 23 y 24. En ellas, se puede ver que la *SNR* para el caso de *SP* solo es observable durante *700 ns*,

mientras que, para DP , este tiempo aumenta hasta los $4,000\text{ ns}$. Este cambio en un factor de casi 6 veces, se extiende también a las propiedades del plasma, como se ha podido ver en esta sección.

Nótese que todo lo anterior es bastante bueno para los objetivos de este proyecto pues, al no haber un alza tan grande en la temperatura, el daño que se produce sobre las muestras disminuye considerablemente mientras que el poder observar la evolución temporal del plasma durante un tiempo mucho más grande es un indicativo del aumento que se produce en la sensibilidad de detección de la técnica de *LIBS*.

4.4.3. Medición del radio de Debye y criterio de *LTE*

Continuando con el proceso de diagnóstico del plasma, es necesario corroborar que el plasma generado satisface dos de las condiciones generales más importantes que se establecieron en el Capítulo 1: por una parte, que los fenómenos colectivos dominen sobre los fenómenos individuales, lo cual se corrobora mediante el cálculo del radio de Debye; y, en segundo lugar, que el plasma se encuentre en condiciones de *LTE*, hecho verificable con el criterio de McWhirter.

Para el primer caso, hay que recordar que el radio de Debye puede calcularse utilizando la relación (3) [6]:

$$\rho_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{2 e^2 n_e}} \approx \left[50 \sqrt{\frac{T}{n_e}} \right] m .$$

Dado que la magnitud del radio de Debye delimita la zona donde los fenómenos individuales son los predominantes, para que el plasma formado pueda ser considerado como tal, es necesario que satisfaga que sus proporciones sean mucho mayores que el radio de Debye.

Es así que, con ayuda de la aproximación de la ecuación (3), y considerando tres tiempos de retraso diferentes para el caso de DP y para SP , se calculó el radio de Debye utilizando la densidad y temperatura electrónicas correspondientes a estos

estados en su evolución temporal. Esta selección se realizó de manera que pudiera abarcar y ejemplificar la evolución completa del plasma. Los resultados arrojados de este proceso son mostrados en la Tabla 7, donde además se incluyen las especificaciones de los parámetros ya mencionados.

Tabla 7. Cálculo del Radio de Debye utilizando las temperaturas y densidades electrónicas indicadas para los casos de doble pulso (*DP*) y pulso sencillo (*SP*).

Condición	t_d (ns)	T (K)	n_e (m^{-3})	ρ_D (m)
DP	200	13,800	7.71×10^{23}	6.69×10^{-9}
	2,000	10,000	9.68×10^{22}	1.61×10^{-8}
	5,000	7,500	6.01×10^{22}	1.77×10^{-8}
SP	200	12,500	8.71×10^{23}	5.99×10^{-9}
	400	10,700	4.79×10^{23}	7.47×10^{-9}
	900	7,400	2.03×10^{22}	3.02×10^{-8}

Para ambas condiciones de estudio se puede notar que, en los primeros tiempos de vida del plasma, el radio de Debye tiene una magnitud del orden de las unidades de nanómetros, mientras que para tiempos mucho más largos este llega hasta las decenas de nanómetros. A pesar de este aumento, hay que notar que, en condiciones típicas de *LIBS*, al usar una energía de ablación tan baja como la empleada en este proyecto, el plasma alcanza proporciones del orden igual o inferior a un milímetro, siendo que el tamaño completo del plasma supera por hasta 6 órdenes de magnitud al radio de Debye.

Con los resultados y las comparaciones resultantes se puede decir entonces que, dentro del plasma, los fenómenos colectivos son los predominantes y, por ende, este puede ser considerado como tal al satisfacer su definición.

Por su parte, la condición de que el sistema se encuentre en estado de *LTE* puede ser verificada con el criterio de McWhirter (16) [6]:

$$n_e \gg (1.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}) \sqrt{T} (\Delta E^3).$$

En este caso, además de conocer la temperatura electrónica, también es necesario conocer la diferencia existente entre los niveles energéticos que dieron pie a una de las transiciones atómicas consideradas, esto en unidades de eV. En este estudio, de las cinco líneas de emisión observadas se optó por utilizar los datos del doblete de *Te I* localizado en 238.33 nm y 238.58 nm , transiciones que provienen del mismo nivel superior, y que, por consiguiente, poseen la misma diferencia de energías.

En la Tabla 8 se muestran los datos necesarios para este objetivo. Se muestran las energías de los niveles superior e inferior (E_n^z y E_m^z , respectivamente), y la temperatura y densidad electrónica correspondiente a los tiempos de retraso seleccionados en este caso, así como la densidad electrónica resultante del criterio de la ecuación (16) (n_c), todo esto para las condiciones de *SP* y *DP*.

Tabla 8. Cálculo del criterio de McWhirter para el cumplimiento de *LTE* para el doblete de *Te I* en 238.33 nm y 238.58 nm utilizando las temperaturas y densidades electrónicas correspondientes a los tiempos de retraso indicados para los casos de doble pulso (*DP*) y pulso sencillo (*SP*).

Caso	E_n^z (eV)	E_m^z (eV)	t_d (ns)	T (K)	n_e (m^{-3})	n_c (m^{-3})
DP	0.58	5.78	100	15,600	1.60×10^{24}	2.81×10^{22}
			300	13,300	6.33×10^{23}	2.59×10^{22}
			1,000	11,600	1.63×10^{23}	2.42×10^{22}
SP			100	14,500	1.75×10^{24}	2.70×10^{22}
			300	11,400	5.20×10^{23}	2.40×10^{22}
			1,000	7,100	2.08×10^{23}	1.89×10^{22}

Al hacer una comparación entre las dos últimas columnas de la Tabla 8 se puede ver que, para ambos casos, a un tiempo de retraso de 100 ns , que son los primeros instantes de vida del plasma, la densidad electrónica es superior a la densidad del criterio por 100 veces, mientras que para los dos tiempos posteriores la diferencia

se reduca a un factor de 10. A su vez, esta disminución en la diferencia para los tiempos de retraso de 300 ns y 1,000 ns se ve acentuada para el caso de *SP* debido a que el plasma es observable por mucho menos tiempo, observándose que, por tanto, la temperatura decaiga mucho más rápido que al usar *DP*.

Como se explicó en la Sección 1.2.1, este criterio no es fácil de satisfacer ya que las condiciones requeridas de temperatura, así como de densidad electrónica, únicamente son alcanzables en los tiempos más tempranos de la vida del plasma, razón por la que únicamente se tomaron tiempos de retraso incluidos dentro de los primeros 1,000 ns. No obstante, nótese que para *SP*, esta magnitud representa el tiempo total en el cual es observado el plasma con la suficiente definición para poder calcular correctamente la temperatura, por lo que se puede asegurar que el plasma de ablación se encuentra en condiciones de *LTE*.

En el caso de *DP*, el proceso de re-excitación del material arrancado de las muestras lleva a que este pueda ser observado durante un tiempo mucho mayor que al usar *SP*, como se demostró en las secciones anteriores. Sin embargo, la condición de *LTE* es satisfecha estrictamente para tiempos de retraso de hasta los 3,000 ns, donde la densidad electrónica del criterio es mayor a la densidad electrónica calculado por al menos un factor de un orden de magnitud.

Igualmente, el utilizar transiciones atómicas cuyas diferencias energéticas son siempre superiores a los 2 eV ayuda a que la condición de *LTE* se cumple para ambos casos en varios tiempos de retraso. Con todo esto, es seguro afirmar que el arreglo de plasmas generados tanto en *SP* como en *DP* se encuentra en condiciones de equilibrio termodinámico local, pudiendo así describir el complejo sistema de los plasmas de *LIBS* en términos de la temperatura y densidad electrónicas.

Finalmente, para las dos corroboraciones realizadas en esta sección, hay que recalcar que estas no pudieron ser calculadas con anterioridad y comprobar que en efecto se satisfacían dos parámetros tan importantes debido a que es necesario conocer tanto la densidad electrónica como la temperatura para poder calcular las cantidades indicadas.

4.4.4. Corroboración del ensanchamiento por efecto Doppler

Hasta este momento, se ha dado por hecho que el ensanchamiento de las líneas de emisión es debido en mayor medida al efecto Stark, despreciando el aporte que el efecto Doppler tiene sobre esta magnitud. Esto resulta de mucha utilidad puesto que, como se vio en el cálculo de la densidad electrónica, el ancho de una línea puede ser determinado usando un ajuste de Lorentz sin necesidad de realizar una deconvolución o un ajuste de Voigt.

En condiciones típicas de *LIBS*, seguido del efecto Stark, el efecto que posee una mayor injerencia es el efecto Doppler, por lo que, para corroborar la suposición hecha, es necesario comparar los dos ensanchamientos involucrados. En primer lugar, recuérdese que el ensanchamiento por efecto Stark se encuentra definido por la ecuación (68):

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_{Ajuste} - \Delta\lambda_{Instrumental} = \Delta\lambda_{Ajuste} - 0.05 \text{ nm} ,$$

el cual ya fue calculado al obtener la evolución temporal de la densidad electrónica.

Mientras que, por otra parte, el ancho provocado por el efecto Doppler se describe con la relación (25) [2]:

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8 k T \ln (2)}{M c^2}} .$$

Nuevamente, para usar la ecuación (25) es necesario conocer la temperatura electrónica, así como seleccionar una transición atómica de ejemplo. En este caso, se optó por utilizar la segunda línea del doblete de *Te I*, una línea que se puede observar en todos los espectros medidos y misma que se encuentra ubicada en *238.58 nm*. Al seleccionar esta transición proveniente de un átomo neutro, nótese que se debe usar la masa atómica (*M*) del telurio, es decir *127.60 uma* [50].

Con todos los valores espectroscópicos ya fijados, se procedió entonces a calcular el ensanchamiento Doppler en función de la temperatura. Para este objetivo, se siguió un camino idéntico al visto en la determinación del radio de Debye, es decir, se seleccionaron los mismos tres tiempos de retraso cuyas temperaturas son

representativas de la evolución temporal, esto tanto para la condición de *DP* como de *SP*. Todos estos datos y resultados son mostrados en la Tabla 9, donde además se anexa una columna para el ensanchamiento Stark hallado para la línea de *Te I* en el tiempo indicado, el cual fue calculado usando la ecuación (68).

Tabla 9. Comparación de los ensanchamientos producidos por Efecto Stark y por Efecto Doppler para la línea de *Te I* en 238.58 nm. Se hace la comparación además entre pulso sencillo (*SP*) y doble pulso (*DP*).

Condición	t_d (ns)	T (K)	$\Delta\lambda_{Doppler}$ (nm)	$\Delta\lambda_{Stark}$ (nm)
DP	200	13,800	1.777×10^{-3}	6.3×10^{-2}
	2,000	10,000	1.513×10^{-3}	1.8×10^{-2}
	5,000	7,500	1.310×10^{-3}	1.6×10^{-2}
SP	200	12,500	1.692×10^{-3}	8.6×10^{-2}
	400	10,700	1.565×10^{-3}	6.4×10^{-2}
	900	7,400	1.302×10^{-3}	4.5×10^{-2}

Al hacer una comparativa entre las dos últimas columnas de la Tabla 9, se puede apreciar que, en efecto, el ensanchamiento por efecto Doppler es menor siempre al ensanchamiento por Efecto Stark, siendo que el primero se halla siempre un orden de magnitud por debajo del segundo, aun en las condiciones donde la temperatura toma sus valores más altos. De hecho, inclusive se puede notar que el ensanchamiento Doppler también es inferior por un factor de 10 veces al ensanchamiento por la instrumentación, mismo que fue fijado en 0.05 nm.

Todo lo anterior sustenta la suposición de haber despreciado la contribución del efecto Doppler al ensanchamiento de las líneas, corroborando además que la densidad electrónica, y por ende la temperatura, pueden ser calculadas de manera exitosa sin necesidad de realizar un proceso de ajustes de convolución.

4.5. Discusión

En primera instancia, al realizar el proceso de optimización de los tiempos de retraso de disparo de la cámara para las dos condiciones estudiadas en este proyecto, se encontró que la evolución temporal de la *SNR* es mucho más larga para *DP* que para el caso de *SP*. Este hecho, se atribuye a un proceso de re-excitación de los componentes arrancados de la película por efecto del plasma, mismos que son re-excitados por el segundo plasma una vez que ya están lo suficientemente dispersos en el aire, y que, al usar una energía alta para el segundo láser, hace que las transiciones electrónicas sean observables en un periodo de tiempo más amplio.

A su vez, este proceso de re-excitación produce, de acuerdo a lo anterior, que exista una intensificación de las líneas de emisión, misma que es mucho más notable en las primeras tres líneas del espectro mostrado en la Figura 27. En la literatura, se ha encontrado que las especies iónicas presentan una mayor intensificación que las líneas neutras debido a un aumento en la temperatura de las plasmas, misma que produce un desbalance de las especies observadas, aumentando así las especies iónicas [36, 37, 57].

La diferencia en intensificaciones que se observa en la Figura 26 podría ser atribuido a esta hipótesis, ya que las últimas tres líneas del espectro, las cuales son provenientes de transiciones del *Te I*, presentan un decaimiento general en la señal. Esto tiene sentido con lo establecido en la literatura pues un aumento en la temperatura lleva a que exista una mayor transferencia de energía a los átomos del plasma, ionizando los compuestos neutros y logrando así un desbalance en las poblaciones de especies dentro del plasma, aumentando las especies iónicas y disminuyendo las neutras. Con ello, es natural que no exista una intensificación para estas como si la hay en el caso en el caso de las líneas de *Cd II*.

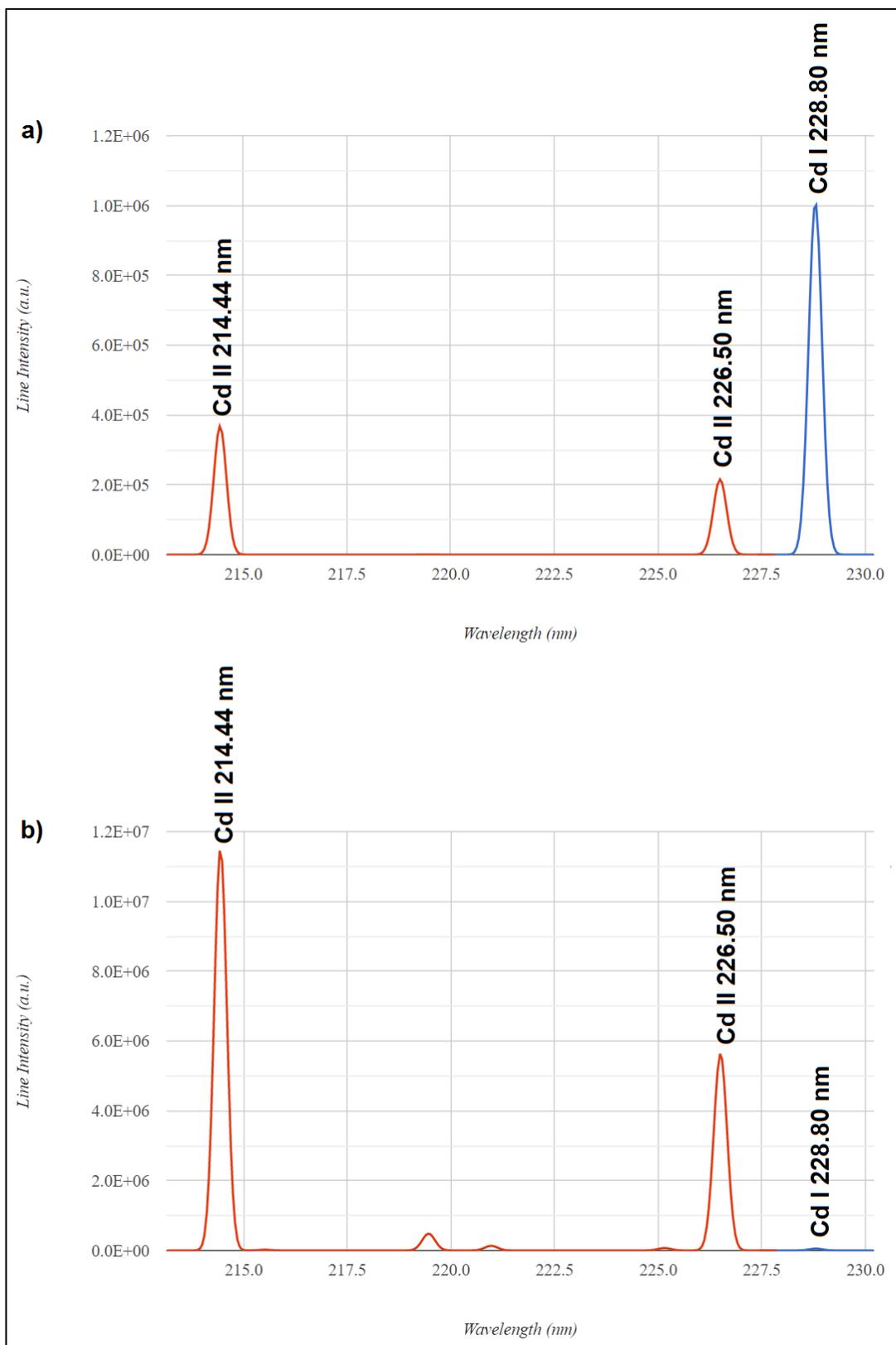


Figura 36. Comparación de los espectros de emisión simulados mediante el *NIST LIBS Database* para dos temperaturas diferentes: a) *9,000 K* y b) *17,000 K* [44]. Se indican las líneas iónicas y neutras de cadmio observadas en esta sección del espectro.

En la Figura 36 se muestra una comparativa entre dos simulaciones del espectro de emisión obtenido en la *NIST LIST Database* para dos temperaturas electrónicas diferentes, una de $9,000\text{ K}$ y otra de $17,000\text{ K}$. En ella, se puede ver cómo, al aumentar la temperatura, hay una disminución de casi cinco órdenes de magnitud en la intensidad de la línea neutra de *Cd I* en 228.80 nm . Lo inverso sucede para las otras dos líneas iónicas, las cuales aumentan su intensidad hasta en dos órdenes de magnitud.

Dichos cambios en la intensidad, son indicativos del aumento o disminución en la población de las especies, puesto que un mayor número de emitenes se manifestará en una intensidad superior, y viceversa. Por tanto, se puede ver que el efecto previamente mencionado de desbalance en la población por efecto de un aumento en la temperatura es un fenómeno real que puede tener mucho que ver en el proceso de intensificación de determinadas líneas iónicas.

Por su parte, una vez que el proceso de optimización fue completado y que se realizó en análisis de intensidad integrada sobre las muestras, se encontró que al utilizar doble pulso los resultados mejoran sustancialmente. Para la mayoría de las muestras analizadas, la composición relativa se acerca mucho más al valor teórico, y con barras de error más pequeñas, al utilizar este método.

Este comportamiento se ve acentuado cuando en el cálculo del cociente para la composición de las muestras con sustrato de vidrio se utiliza la emisividad integrada de la línea iónica de *Cd II* en 226.50 nm . Esto, a su vez, parece ser un indicativo de que la desviación en los datos es debida a las variaciones inherentes que presentan las intensidades medidas con *LIBS*. Se atribuye esta razón para explicar estos cambios ya que, como se expuso con anterioridad, la línea en 226.50 nm puede presentar una menor estabilidad y variaciones mucho mayores en comparación las líneas de *Cd II* en 214.44 nm o de *Cd I* en 228.80 nm .

Asimismo, hay que recordar la segunda caracterización que se hizo a las muestras utilizando difracción de Rayos X. Utilizando esta técnica, de los difractogramas mostrados en las Figuras 16 y 17, se encontró que todas las muestras se encuentran formadas en su totalidad por *CdTe*.

El conocer esta información es de gran ayuda pues ayuda a delimitar las causas de la existencia de una desviación de los resultados obtenidos al calcular la composición relativa. Dicho cambio no se debe a la presencia de contaminantes en ellas, sino que puede deberse, o bien a errores de crecimiento en las películas que pudieran alterar la composición, tales como falta de adhesión o una nucleación inadecuada.

Las fallas estructurales de las películas delgadas, tales como la adherencia de las películas a los sustratos, se posicionan también como algunas de las posibles razones para explicar las ligeras desviaciones observadas en los datos de las Figuras 29, 30 y 31. Lo anterior se sustenta en que, de acuerdo con los perfiles mostrados en la Figura 21, cuando se trata con sustratos de vidrio, una sección significativa de la película es arrancada por efecto de la onda de choque que produce el plasma, dejando un cráter mucho mayor en la superficie de la película que en el sustrato.

Este desprendimiento de la película no se observa en el caso del sustrato de Silicio, donde el cráter posee un perfil mucho más uniforme, sin haber una diferencia entre la penetración de la película y del sustrato. La diferencia que hay entre ambos resultados apunta a que el usar sustratos de Silicio permitió que las películas crecieran con una calidad mucho mayor al poder formarse sobre una superficie cristalina, la cual promovió su adherencia y la correcta cristalización de su estructura, algo que también puede suceder con sustratos de vidrio (como en el caso de las Muestras 1 y 3), pero en menor medida.

Por su parte, al realizar el diagnóstico del plasma para encontrar los motivos detrás de la intensificación de la señal, se encontró que no hay un cambio significativo en la densidad electrónica. Para esta evolución, solo se observó que la densidad electrónica persiste durante un tiempo mucho mayor al trabajar con doble pulso.

En el caso de la temperatura, se encontró un resultado similar, siendo que la evolución de dicho parámetro también puede ser observada durante un tiempo superior al tratarse con doble pulso. Sin embargo, bajo esta configuración experimental también es notable una ligera alza en los valores de la temperatura. Podría ser que la diferencia de temperaturas fuera mucho mayor a la observada, no

obstante, al integrar espacialmente la luz emitida por los plasmas, el aumento de la temperatura no puede ser medida [63].

Lo anterior, es algo que se ha observado en trabajos donde se analiza los efectos del doble pulso, como el de Sanginés *et. al.* [63], en donde hay una poca o nula diferencia en la evolución temporal para ambas condiciones [63]. En este trabajo se analiza el caso del doble pulso ortogonal en su configuración de preablación, no obstante, las condiciones experimentales tienen gran similitud con las utilizadas en el presente proyecto. Por ello, es que se presupone que un fenómeno similar puede suceder, en donde la integración espacial enmascara los cambios finos en la temperatura y densidad electrónicas.

Esto, a su vez, tiene sustento en resultados obtenidos en trabajos como los de Wang *et. al.* [65]. En ellos se analiza la configuración de doble pulso ortogonal en configuración de re-calentamiento en un arreglo experimental que permite detectar regiones locales del plasma, llevando a una mayor sensibilidad a los cambios locales de la temperatura de los plasmas.

Bajo estas condiciones, se observa que la temperatura sí presenta un aumento cuando se trabaja con doble pulso. Este aumento es atribuido a que, una vez que la energía del segundo láser es absorbida totalmente por la materia ablacionada por el primer láser, las colisiones entre las partículas del plasma se vuelven cada vez más fuertes, lo cual resulta en el cambio observado en la temperatura, algo que es equivalente a la hipótesis propuesta por Gautier *et. al.* [36, 37]. Dicho aumento conduce, además, a un aumento significativo en la señal detectada [63].

Volviendo nuevamente al comportamiento de las curvas, se sabe que el aumento en el tiempo de detección de la temperatura y de la densidad es algo que se podía observar desde el cálculo de la *SNR* en el proceso de optimización para ambas condiciones experimentales. La *SNR* detectada con doble pulso es mayor, además de ser observable durante más tiempo, llevando a que exista una intensificación de la señal detectada cuando se usa el doble pulso ortogonal.

Esto último, aunado al hecho de que la naturaleza del doble pulso ortogonal no aumenta el número de emitenes en el plasma, es decir, no aumenta la masa

ablacionada en la muestra, lleva a pensar que la intensificación y la posterior mejora en los cálculos de la composición, son debidos a un proceso puramente de re-excitación.

Este proceso sería tal que la radiación del segundo láser sería absorbida por la materia ablacionada por el primer láser, haciendo que los átomos que ya habían emitido radiación debido al decaimiento de sus transiciones electrónicas sean re-excitados, permitiendo observar de nuevo estas transiciones con una intensidad superior gracias a la alta energía introducida por el segundo plasma. Así el tiempo de observación de la señal puede verse aumentado hasta por más de 7 veces, llevando a una intensificación de hasta un orden de magnitud.

Finalmente, de los cálculos hechos para corroborar las suposiciones hechas en el análisis y desarrollo experimental de este trabajo, se pueden deducir tres ideas principales. La primera es que las mediciones del radio de Debye indican que los fenómenos colectivos dentro de los plasmas son predominantes sobre los fenómenos individuales, con lo que estos sistemas pueden ser considerados plasmas como tal.

La segunda es que, usando el criterio de McWhirter, se encontró que el arreglo de plasmas se encuentra bajo condiciones de equilibrio termodinámico local (*LTE*), esto al menos durante los tiempos más tempranos de observación. Dicha situación es algo esperable puesto que el propio criterio es muy difícil de satisfacer, siendo que generalmente solo se cumple durante los primeros instantes de vida del plasma, tal como sucedió en este caso.

Y la tercera, es que, al hacer una comparación de magnitudes, se halló que el ensanchamiento de las líneas de emisión es debido mayormente al efecto Stark, siendo que otras aportaciones, como las debidas al efecto Doppler, no resultan relevantes. Con ello, se corrobora la validez de determinar el ensanchamiento neto de las líneas de emisión considerando únicamente las aportaciones del efecto Stark y de la instrumentación de experimento.

Conclusiones

A lo largo del presente proyecto, se ha estudiado el efecto y las potenciales ventajas que tiene el uso de *LIBS* asistida por doble pulso ortogonal en su configuración de recalentamiento al analizar películas delgadas semiconductoras de *CdTe*. Se estudiaron seis muestras diferentes, de las cuales cuatro fueron crecidas en sustratos de vidrio amorfo y dos en sustratos de Silicio cristalino.

En primera instancia, se realizó un proceso de optimización completo de los parámetros experimentales a ocupar en la adquisición de datos. Para ello, se realizó un estudio de perfilometría, observándose que el proceso de enfoque de la radiación incidente se llevó a cabo de manera satisfactoria, llevando al mínimo el daño causado sobre las películas delgadas. También se determinó que la energía óptima de ablación a usar es de 0.5 mJ , con un sistema de re-excitación formando un plasma a una altura de 1 mm sobre las muestras con una energía de 30 mJ .

Por otra parte, se hizo un análisis completo de la evolución temporal de la *SNR*, mediante el cual, se encontró que el tiempo de retraso óptimo para el disparo de la cámara era de 70 ns para *SP* y de 700 ns para *DP*. El mejor tiempo de retraso entre la formación de los plasmas fue determinado en $4,000 \text{ ns}$.

De la evolución temporal de la *SNR*, se encontró que esta es observable durante un tiempo mucho mayor cuando se aplica el doble pulso ortogonal, siendo que este tiempo aumenta hasta en un factor de siete veces en comparación cuando solo se aplica el pulso sencillo. Se establece que la razón principal detrás de este comportamiento es que el segundo láser cumple adecuadamente su objetivo al fungir como un medio de re-excitación para la materia ablacionada por el primer láser. Este procedimiento funcionaría de manera que la energía del segundo láser es absorbida por las transiciones atómicas producidas por la ablación del primer

láser, permitiendo que estas puedan volver a emitir la radiación correspondiente, desencadenando en un tiempo de observación de las líneas mucho más largo.

Asimismo, mediante este procedimiento se halló la intensificación real que las líneas de emisión pueden sufrir por efecto de la introducción del segundo pulso, hallándose que intensificación de la señal observada para las líneas iónicas al aplicar doble pulso puede alcanzar hasta un orden de magnitud, mientras que las líneas neutras presentan una disminución considerable en la señal detectada. Este es un hecho que concuerda con lo establecido en la literatura, donde se menciona que un posible aumento en la temperatura producido por la introducción del segundo pulso genera un desbalance en la población de especies neutras y iónicas, favoreciendo la formación de las segundas.

Posteriormente, se calculó exitosamente la composición relativa de las seis muestras al considerar un análisis de cocientes de emisividades integradas en tiempo. En general, se observó el uso de *LIBS* para este objetivo es una excelente opción puesto que, en todos los casos, se logró encontrar una composición cercana a la esperada teóricamente. Asimismo, también se encontró que la introducción de un segundo pulso láser ayuda a aumentar la exactitud de los resultados, siendo que los valores calculados bajo esta condición se acercan más al valor teórico con unas barras de error menores.

No obstante, es importante mencionar que algunos resultados presentaron una divergencia superior respecto a la composición teórica. En todas las muestras, se observó que los cocientes se alineaban con dicho comportamiento cuando se hacía uso de la emisividad proveniente de la línea de *Cd II* en *226.5 nm*.

De ello, se concluye que la desviación en los resultados finales puede deberse en cierta medida a la variación inherente que la intensidad de las líneas de emisión puede presentar en experimentos de *LIBS* pulso a pulso, como lo fue el de este proyecto. Sin embargo, esto no es motivo para descalificar la técnica en objetivos similares, sino que es un indicativo claro de que la selección de líneas a usar debe ser precisa y con cuidado, a fin de evitar mediciones erróneas.

De la caracterización realizada usando Difracción de Rayos X, se encontró que las muestras están compuestas en su totalidad por *CdTe*, siendo que no se observó la presencia de algún tipo de contaminante. Por tanto, se establece que la desviación en los resultados de composición es debida posiblemente a un error en el crecimiento, tal como puede ser falta de adherencia con el sustrato o un fallo en la nucleación.

Para hallar las causas detrás de la intensificación en la señal y del comportamiento en los resultados de composición, se realizó un estudio de las propiedades de los plasmas. Para este objetivo, se determinó la evolución temporal de la densidad electrónica usando la consideración del ensanchamiento por efecto Stark, mientras que la evolución de la temperatura electrónica se determinó mediante el procedimiento de las gráficas de Saha-Boltzmann en multielementos.

En ambos casos, se obtuvo un comportamiento similar, observándose que no hay una diferencia tan notable entre las condiciones de *SP* y *DP*. Sin embargo, es apreciable que, al aplicar el doble pulso, ambos parámetros son observables durante un tiempo mucho mayor, siendo que la evolución temporal con esta condición puede llegar a ser hasta 10 veces más larga que la calculada al aplicar solo pulso sencillo. Lo anterior es algo que haya su origen en los resultados ya discutidos del cálculo de la *SNR* en el proceso de optimización.

Así, del diagnóstico del plasma se concluyó que la intensificación en la señal detectada se debe a dos factores principales. El primero es el claro proceso de re-excitación del material ablacionado, el cual lleva es corroborado en la evolución temporal de la densidad y temperatura electrónicas. El segundo, es un aumento en la temperatura electrónica debido a que las colisiones dentro del plasma se ven incrementadas por efecto de la energía absorbida en la re-excitación, variación que no es detectable para las capacidades del arreglo experimental usado puesto que se está realizando una integración espacial de la luz emitida por los plasmas.

Con todo lo previamente explicado, se concluye finalmente que el objetivo del presente proyecto de investigación se ha logrado de manera satisfactoria. Al usar la configuración de doble pulso ortogonal en re-calentamiento, se logró formular un

arreglo experimental mediante el cual es posible reducir el daño causado a las muestras a analizar (formando cráteres con un diámetro de apenas $30 \mu m$), a la vez que se logra un aumento de la sensibilidad de detección de *LIBS*, obteniendo así resultados más precisos cuando de calcular la composición relativa de las muestras se trata.

Todo lo anterior, aunado a las ventajas técnicas y económicas que representan el poder usar el mismo equipo para el crecimiento y posterior caracterización de películas delgadas, posiciona a esta configuración como una opción altamente viable para el estudio de este tipo de muestras. Así, el trabajo descrito en todo el presente documento sienta los precedentes para la aplicación de esta técnica y su futuro estudio y posible mejora.

REFERENCIAS

- [1] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. (2006) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. UK, Cambridge University Press.
- [2] R. Noll. (2012) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications*. USA, Springer.
- [3] S. Musazzi, U. Perini. (2014) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Theory and Applications*. USA, Springer.
- [4] D. Cremers, L. J. Radziemski. (2006) *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. UK, John Wiley & Sons, Ltd.
- [5] J. P. Singh, S. N. Thakur. (2007) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. USA, El Sevier.
- [6] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson. (1974) *Spectrophysics*. USA, Spinger-Verlag.
- [7] Wikipedia. (15 de enero de 2022) *Gaussian Beam*. https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_beam.
- [8] MKS Newport. (15 de enero de 2022) *Gaussian Beam Optics*. <https://www.newport.com/n/gaussian-beam-optics>.
- [9] Hecht, E., Zajac, A. (1987) *Optics*. USA, Addison-Wesley Publishing Company.
- [10] J. A. Aguilera, C. Aragón. (2004) *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements*. Spectrochimica Acta Part B. 59, 1861-1876.
- [11] V. Narayanan, R. K. Thareja. (2004) *Emission spectroscopy of laser-ablated Si plasma related to nanoparticle formation* Applied Surface Science. 222, 382-393.
- [12] H. R. Griem. (1964) *Plasma Spectroscopy*. USA, McGraw Hill.
- [13] S. Yalcin, D. R. Crosley, G. P. Smith, G. W. Faris. (1999) *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Applied Physics B. 68, 121-130.

- [14] J. A. Aguilera, C. Aragón. (2007) *Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta Part B. 62, 378-385.
- [15] J. M. Albella. (2003) *Ciencia y Tecnología de Capas Delgadas*. En J. M Albella (Ed.), *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones* (25-42). Editorial del Consejo de Invetigaciones Científicas.
- [16] J. M. Albella. (2003) *Mecanismos de Nucleación y Crecimiento de Capas Delgadas*. En J. M Albella (Ed.), *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones* (101-124). Editorial del Consejo de Invetigaciones Científicas.
- [17] C. N. Afonso, J. Gonzalo. (2003) *Deposición por Láser Pulsado (PLD)*. En J. M Albella (Ed.), *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones* (215-236). Editorial del Consejo de Invetigaciones Científicas.
- [18] M. Ohring. (2002) *Materials Science of Thin Films*. USA, Academic Press.
- [19] Centro de Investigaciones en Química Aplicada. (26 de enero de 2022) *Los Super Materiales: Conoce el Grafeno*. CONACyT. <https://centrosconacyt.mx/objeto/los-super-materiales-conoce-el-grafeno/>.
- [20] A. Arce-Plaza, F. Sánchez-Rodríguez, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil Galán, V. Hernandez-Calderon, S. Ramirez-Velasco, M. Ortega López. (2018) *CdTe Thin Films: Deposition Techniques and Applications*. IntechOpen. Capítulo provisional.
- [21] H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín, R. Alcubilla. (2015) *Black silicon solar cell with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency*. Nature Nanotechnology. 10, 624-628.
- [22] R. Sanginés. (10 de febrero de 2022). *Estructura de una película delgada* [Presentación de Power Point]. Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México. <https://drive.google.com/file/d/1tpy9Fa6WyhGvpixQAeAh5T1GEskJGyla/view>.
- [23] J. Mittra, G. J. Abraham, M. Kesaria, S. Bahl, A. Gupta, S. M. Shivaprasad, C. S. Viswanadham, U. D. Kulkarni, G. K. Dey. (2012) *Role of substrate temperature in*

the pulsed laser deposition of zirconium oxide thin film. Material Science Forum. Vol. 710, 757-761.

[24] S. Acquaviva, E. D'Ann, M. L. De Giorgi, F. Moro. (2016) *Laser-induced breakdown spectroscopy for compositional analysis of multielemental thin films*. Spectrochimica Acta Part B. 61, 810-816.

[25] C. Aragón, V. Madurga, J. A. Aguilera. (2002) *Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of the composition of thin films produced by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science. 197-198, 217-223.

[26] S. A. Davari, S. Hu, R. Pamuc, D. Mukherjee. (2017) *Calibration-free quantitative analysis of thin-film oxide layers in semiconductors using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. DOI: 10.1039/c7ja00083a.

[27] E. Axente, J. Hermann, G. Socol, L. Mercadier, S. A. Beldjilali, M. Cirisan, C. R. Luculescu, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, V. Craciuna. (2014) *Accurate analysis of indium–zinc oxide thin films via laser-induced breakdown spectroscopy based on plasma modeling*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 29, 553-564.

[28] A. C. Popescu, S. Beldjilali, G. Socol, V. Craciun, I. N. Mihailescu, J. Hermann. (2011) *Analysis of indium zinc oxide thin films by laser-induced breakdown spectroscopy*. Journal of Applied Physics. 110.

[29] P. Banerjee, T. Sarneta, P. Siozosb, M. Loulakisb, D. Anglosb, M. Sentis. (2017) *Characterization of organic photovoltaic devices using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy*. Applied Surface Science. 418, 542–547.

[30] J. Hermann, E. Axente, F. Pelascini, V. Craciun. (2019) *Analysis of Multi-elemental Thin Films via Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Analytical Chemistry. 91, 2544-2550.

[31] S. H. Lee, H. S. Shim, C. K. Kim, J. H. Yoo, R. E. Russo, S. Jeong. (2012) *Analysis of the absorption layer of CIGS solar cell by laser-induced breakdown spectroscopy*. Applied Optics. Vol. 51, No. 7, B115-B120.

- [32] T. Owens, S. S. Mao, E. K. Canfield, C. P. Grigoropoulos, X. Mao, R. E. Russo. (2010) *Ultrafast thin-film laser-induced breakdown spectroscopy of doped oxides*. Applied Optics. Vol. 49, No. 13, C67-C69.
- [33] L. Caneve, F. Colao, F. Sarto, V. Spizzichino, M. Vadrucchi. (2005) *Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic tool for thin films elemental composition*. Spectrochimica Acta Part B. 60, 1098-1102.
- [34] D. Nishijima, E. M. Hollmann, R. P. Doerner. (2016) *Spatially-offset double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy: A novel technique for analysis of thin deposited layers*. Spectrochimica Acta Part B. 124, 82-86.
- [35] R. Sanginés, V. Contreras, H. Sobral, A. Robledo-Martinez. (2015) *Optimal emission enhancement in orthogonal double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B. 110, 139-145.
- [36] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy. (2005) *Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry*. Spectrochimica Acta Part B. 60, 265-276.
- [37] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy. (2004) *Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B. 59, 975-986.
- [38] C. Sánchez-Aké, M. Bolaños, C. Z. Ramírez. (2009) *Emission enhancement using two orthogonal targets in double pulse laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B. 64, 857-862.
- [39] V. I. Babushok, F. C. DeLucia Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek. (2006) *Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement*. Spectrochimica Acta Part B. 61, 999-1014.
- [40] ThorLabs. (22 de febrero de 2022) LA4148 - $f = 50.2$ mm, $\varnothing 1$ " UV Fused Silica Plano-Convex Lens, Uncoated. <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=LA4148>.

- [41] ThorLabs Inc. (22 de febrero de 2022) *UV Fused Silica Plano-Convex Lens, Uncoated*. https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=123&pn=LA4148.
- [42] Refractive index database. (22 de febrero de 2022) *Optical constants of Fused Silica (fused quartz)*. https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused_silica&page=Malitson.
- [43] National Institute of Standards and Technology. (15 de marzo de 2022) *NIST Atomic Spectro Database Lines Form*. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [44] National Institute of Standards and Technology. (15 de marzo de 2022) *NIST LIBS Database*. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>.
- [45] National Institute of Standards and Technology. (15 de marzo de 2022) *NIST Atomic Spectra Database Ionization Energies Form*. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>.
- [46] National Institute of Standards and Technology. (15 de marzo de 2022) *NIST Atomic Spectra Database Levels Form*. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html.
- [47] B. Oda Noa. (2005) *Introducción al análisis gráfico de datos experimentales*. México, Editorial Las prensas de ciencias, Facultad de Ciencias UNAM.
- [48] N. Konjevic, A. Lesage, J. R. Fuhr, W. L. Wiese. (2002) *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000)*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 31 No. 3, 819-927.
- [49] Z. Simic, M. S. Dimitrijevic, A. Kovacevic. (2009) *Stark broadening of spectral lines in chemically peculiar stars: Te I lines and recent calculations for trace elements*. New Astronomy Reviews 53, 246-251.
- [50] PTable. (28 de marzo de 2022) *Periodic Table*. <https://ptable.com/?lang=es#Propiedades>.

- [51] Princeton Instruments. (15 de marzo de 2022) *Grating Dispersion Calculator*. <https://www.princetoninstruments.com/learn/calculators/grating-dispersion>
- [52] J. A. Rangel Cárdenas. (2017) *Microestructuración de películas delgadas de CdTe para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos*. [Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México] Repositorio Institucional de la UNAM.
- [53] J. Rangel-Cárdenas, H. Sobral. (2017) *Optical Absorption Enhancement in CdTe Thin Films by Microstructuring of the Silicon Substrate*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute Materials 10, 607.
- [54] Escuela Politécnica de ingeniería de minas y energía. (01 de febrero de 2022) *Ajuste por Mínimos cuadrados*. <https://ocw.unican.es/pluginfile.php/.../Ajuste%20por%20minimos%20cuadrados.pdf>.
- [55] M. Alcubierre (25 de enero de 2022). *Introducción a FORTRAN*. Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. http://pelusa.fis.cinvestav.mx/tmatos/LaSumA/LaSumA2_archivos/Supercomputo/Fortran.pdf
- [56] Materials Project. (03 de abril de 2022) *mp-406: CdTe (cubic, F-43m, 216)*. <https://materialsproject.org/materials/mp-406/>.
- [57] E. Tognoni, G. Cristoforetti. (2014) *Basic mechanism of signal enhancement in ns double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in a gas environment*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry., 29. 1318-1338.
- [58] Quantel. (15 de abril de 2022) *Q-Smart 100 Data Summary*. <https://www.photonicsolutions.co.uk/upfiles/Q-smart100.pdf>.
- [59] Quantel. (15 de abril de 2022) *Brilliant Eazy*. <https://www.velocimetry.net/laser%20catalogues/quantel/Brilliant%20EaZy%20Qswitched%20NdYAG%20oscillator.pdf>.
- [60] Tektronix. (15 de abril de 2022) *Mixed Signal Oscilloscopes MSO4000B, DPO4000B Series Data Sheet*. <https://www.tek.com/datasheet/mso4000b-dpo4000b-series-mixed-signal-oscilloscope-datasheet>.

- [61] Thor Labs Inc. (15 de abril de 2022) *DET210 - HIGH-SPEED SILICON DETECTOR*. [https://laser.physics.sunysb.edu/ kevin/.../DET210-SpecSheet.pdf](https://laser.physics.sunysb.edu/kevin/.../DET210-SpecSheet.pdf).
- [62] J. M. Industries. (15 de abril de 2022) *Sloan/Veeco Dektak IIA*. <https://www.jmind.com/equipment/Sloan-Veeco-Dektak-IIA/>.
- [63] R. Saginés, H. Sobral, E. Alvarez-Zauco. (2012) *The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanism in orthogonal double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B*, 68. 40-45.
- [64] R. Saginés, H. Sobral. (2013) *Time resolved Study of the emission enhancement mechanisms in orthogonal double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B*, 88. 150-155.
- [65] J. Wang, X. Li, H. Li, C. Yin. (2017) *Analysis of the trace elements in micro-alloy steel by reheating double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*. *Applied Physics B*, 131.
- [66] Instituto Físico-Técnico A. F. Ioffe de la Academia Rusa de Ciencias. (01 de octubre de 2022) *Si-Silicon Optical Properties*. <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/optic.html>.
- [67] W. D. Callister Jr. (2007) *Materials Science and Engineering, an Introduction*. USA, John Wiley & Sons Inc.

Apéndices

Apéndice 1

Acorde a la Sección 1.2.4, al utilizar el método de las gráficas de Saha-Boltzmann con un solo elemento o en multielementos para encontrar el valor de la temperatura electrónica del plasma, es necesario realizar un proceso iterativo debido a que varias de las expresiones con las que se logrará este objetivo dependen de este mismo parámetro en sí. Por este motivo, es que se optó por realizar un programa computacional que realizara este procedimiento de manera automática con solo conocer los parámetros numéricos requeridos por las ecuaciones en cuestión, mismo que fue escrito en lenguaje *Fortran 90*.

El programa, llamado *SBmulti.f90*, comienza su funcionamiento pidiendo al usuario el número de líneas observadas con las cuales se va a trabajar, esta solicitud ayuda al programa a saber cuándo debe detener el ciclo de llenado de las matrices de valores. Asimismo, se le solicita un valor inicial de la temperatura para dar inicio con las iteraciones, el cual, dadas las condiciones típicas de *LIBS*, puede tomarse alrededor de los *10,000 K* como una buena primera aproximación.

Posteriormente, el programa lee todos los parámetros requeridos desde un archivo con terminación *.dat* que ya debe estar creado al momento de ser ejecutado. Estos datos son acomodados en una matriz en donde ahora estarán contenidos los parámetros espectroscópicos, los datos resultantes de los ajustes, y la densidad electrónica, misma que ya debe haber sido calculada utilizando un promedio como lo descrito en la Sección 4.4.1.

Asimismo, el programa posee en este punto una sección en la cual se definen todas las constantes universales requeridas, tales como la constante de Boltzmann, la carga del electrón, el valor de π , la constante del Planck, entre otras. Estas constantes son definidas en el sistema *MKS*, por lo que los valores introducidos en la matriz, tales como longitud de onda, ancho del ajuste, densidad electrónica, etc., deben ser definidos en el archivo *.dat* también en este sistema.

Con todo lo necesario es que entonces el programa comienza a calcular las correcciones necesarias. La que abre esta parte del código, debido a que no depende de ningún valor de la temperatura, es la corrección a la energía de ionización dada en la ecuación (35) [11]:

$$\Delta E_{\infty}^{z-1} = 3 z \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0} \left(\frac{4 \pi N_e}{3} \right)^{1/3}.$$

Posterior a ello, el programa calcula las correcciones que sí tienen una dependencia con la temperatura, por lo que este cálculo se conforma de un ciclo que es precedido por un marcador numérico. Así, en este ciclo se calculan las correcciones a las ordenadas de las gráficas de Saha-Boltzmann, misma que se describen de acuerdo a las ecuaciones (38), (43) y (47) [10, 14]:

$$B^z(T, N_e) = \ln \left(2 \left[\frac{m k}{2 \pi \hbar^2} \right]^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right),$$

$$S_{\alpha}^{10} = \frac{N_{\alpha}^1}{N_{\alpha}^0} = \frac{2 Q_{\alpha}^1(T)}{N_e Q_{\alpha}^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_{\infty, \alpha}^0 - \Delta E_{\infty}^0}{k T} \right\},$$

$$D_{\alpha}(T, N_e) = \ln \left(\frac{C_{\alpha}}{100} \frac{1}{Q_{\alpha}^0(T) (1 + S_{\alpha}^{10})} \right).$$

Con todas las correcciones ya calculadas, el programa es capaz entonces de determinar pares de abscisas y ordenadas utilizando las relaciones (45) y (46) [14]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e) - D_{\alpha}(T, N_e),$$

$$E_{m, \alpha}^{z*} = E_{m, \alpha}^z + z E_{\infty, \alpha}^0.$$

Con los suficientes pares de puntos ya determinados se entra entonces en una sección donde el programa realiza un ajuste lineal de estos. Para este objetivo, se calcula la pendiente y la ordenada al origen a través de las expresiones [54]:

$$m = \frac{S_x S_y - n S_{xy}}{S_x S_x - n S_{xx}}, \quad (1.1)$$

$$b = \frac{S_y - m S_x}{n}, \quad (1.2)$$

donde m es la pendiente, b la ordenada al origen y n el número de pares ordenados resultado de los cálculos previos. Los demás elementos en las ecuaciones (1.1) y (1.2) son las siguientes sumatorias [54]:

$$S_x = \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1.3)$$

$$S_y = \sum_{i=1}^n y_i, \quad (1.4)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad (1.5)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i, \quad (1.6)$$

elementos todos los cuales son determinados mediante el uso de ciclos.

A su vez, las ecuaciones (1.3), (1.4), (1.5) y (1.6) son usadas para asociarle una incertidumbre a la pendiente y la ordenada al origen del ajuste lineal a través de las expresiones [54]:

$$\sigma_m = \sigma \sqrt{\frac{n}{nS_{xx} - S_x S_x}}, \quad (1.7)$$

$$\sigma_b = \sigma \sqrt{\frac{S_{xx}}{nS_{xx} - S_x S_x}}, \quad (1.8)$$

donde σ_m es la incertidumbre de la pendiente, σ_b es la incertidumbre de la ordenada y el parámetro σ es [54]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [y_i - (b + mx_i)]^2}. \quad (1.9)$$

Una vez determinado el valor de la pendiente y su incertidumbre, es posible determinar un primer valor de la temperatura y su incertidumbre asociada. Para lo primero, es necesario hacer uso de la ecuación (33), donde al realizar el despeje requerido se obtiene que la temperatura se calcula como:

$$m = -\frac{1}{kT} \rightarrow T = -\frac{1}{km}. \quad (1.10)$$

Mientras que, para la incertidumbre, al realizar una derivación de la segunda igualdad de la ecuación anterior, se deduce que esta se halla dada como [56]:

$$\Delta T = \frac{\sigma_m}{k m^2}. \quad (1.11)$$

Con una nueva temperatura se da fin al primer ciclo iterativo. El programa entonces procede a hacer una comparación porcentual: si el nuevo valor difiere del valor inicialmente introducido por un factor mayor al 0.1%, los cálculos contenidos en los ciclos que están después del marcador numérico se vuelven a repetir, de forma que la temperatura resultante de la primera iteración se vuelve la temperatura de referencia de la segunda iteración, y así sucesivamente. Una vez que la condición de comparación es cumplida, el programa deja de realizar iteraciones y arroja el valor final de la temperatura junto con su respectiva incertidumbre.

Adicionalmente, el programa muestra al usuario los pares ordenados con los que se realizó el ajuste lineal. Esto resulta de bastante utilidad cuando se desea visualizar la forma y comportamiento de las gráficas de Saha-Boltzmann, tal como fue el caso de las gráficas mostradas en la Figura 34.

A continuación, se muestra el código fuente del programa *SBmulti.f90*, con el cual se obtiene la temperatura del plasma, ya sea en pulso sencillo o en pulso doble, usando la ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos.

1	program SB
2	
3	real :: x(1:400), y(1:400), y1(1:400), lo1(1:400), lo2(1:400)
4	real :: d(1:400,1:15), ne(1:400), ne1(1:400), inf(1:400)
5	real :: S0(1:400), S1(1:400), S2(1:400), SA(1:400), DA(1:400), DA1(1:400)
6	real m,b,TT, T
7	real k, e, em, pi, h, epsilon, porc
8	real sx,sxx,sy,sxy
9	real r,ds,dds,ddd,dT
10	
11	write(*,*)'Programa para calcular la temperatura usando Saha-Boltzmann en multielementos'
12	write(*,*)'Ingresa el numero de lineas a usar'
13	read(*,*) n
14	write(*,*)'Ingresa el valor estimado de la temperatura (en Kelvin)'
15	read(*,*) TT
16	
17	! Definicion de la constante de Boltzmann
18	k = 1.3806488E-23 !En MKS
19	! Definicion de la carga del electron
20	e = 1.602176565E-19
21	! Definicion de la masa del electron
22	em = 9.10938291E-31 !En MKS
23	! Definicion de pi
24	pi = acos(-1.)
25	! Definicion de la constante de Planck
26	h = 6.626070040E-34 !En MKS
27	! Definicion de la constante de Planck racionalizada
28	hbar = 1.054571800E-34 !En MKS
29	! Definicion de la permitividad del vacio
30	epsilon = 8.8541878176E-12 !En MKS
31	
32	! Seccion del llenado de la matriz de parámetros
33	open(unit=2,file='1300ns1.dat',status='unknown')
34	do i =1,n
35	read(2,*)(d(i,j), j=1,14)
36	Enddo
37	
38	! Muestra de parámetros
39	write(*,*)'Los parametros a usar son:'
40	write(*,*)'Lambda Area Ancho Ag E. de Ion.&
41	&E. de Trans. Grimm Aguilera We Ne'

```

42 do i=1,n
43 write(*,*)(d(i,j), j=1,14)
44 Enddo
45
46 write(*,*)'-----'
47
48 do i=1,n
49 write(*,*)'El parametro de ensanchamiento Stark para ',d(i,1),'m es: ',d(i,9),' m.'
50 enddo
51
52 write(*,*)'-----'
53
54 ! Calculo de la densidad electrónica
55 do i=1,n
56 ne(i) = d(1,14) !En m-3
57 enddo
58 write(*,*)'La densidad electronica es: ',ne(i),' m-3.'
59
60 write(*,*)'-----'
61
62 ! Calculo de la correccion de ionización
63 do i=1,n
64 inf(i) = 3.*d(i,7)*((e**2.)/(4.*pi*epsilon))*(((4.*pi*ne(i))/3.)**(1./3.))
65 write(*,*)'La correccion de ionizacion es: ',inf(i),' J.'
66 enddo
67
68 ! Marcador
69 200 continue
70
71 write(*,*)'-----'
72
73 ! Calculo de la correccion de densidad en multielementos
74 do i=1,n
75 S0(i) = ((2.*d(i,12))/(ne(i)*d(i,11)))
76 S1(i) = (((em*k*TT)/(2.*pi*hbar*hbar))**(1.5))
77 S2(i) = exp(-(d(i,5)-inf(i))/(k*TT))
78 SA(i) = S0(i)*S1(i)*S2(i)
79 write(*,*)'La correccion de densidad es: ',SA(i)
80 enddo
81
82 write(*,*)'-----'

```

83	
84	! Calculo de la segunda correccion de ionizacion
85	do i=1,n
86	DA1(i) = alog(1./(d(i,11)*(1.+SA(i))))
87	DA(i) = alog(d(i,13)/100.)+DA1(i)
88	write(*,*)'La correccion de ionizacion en multielementos es: ',DA(i),' J.'
89	enddo
90	
91	write(*,*)'-----'
92	
93	! Calculo de X y Y
94	write(*,*)' X Y'
95	do i=1,n
96	lo1(i) = alog(2.*((em*k/(2.*pi*hbar*hbar))**1.5))
97	lo2(i) = alog((TT**1.5)/ne(i))
98	y1(i) = d(i,8)*(lo1(i)+lo2(i))
99	y(i) = alog((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-y1(i)-DA(i)
100	! y(i) = alog((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-DA(i)
101	x(i) = d(i,6)+(d(i,8)*d(i,5))
102	! x(i) = d(i,6)+(d(i,8)*d(i,5))+((d(i,5)-inf(i))*d(i,8))
103	write(*,*) x(i),y(i),y1(i)
104	Enddo
105	
106	! Inicio de las variables para el ajuste
107	sx = 0
108	sxx = 0
109	sy = 0
110	sxy = 0
111	
112	write(*,*)'-----'
113	
114	! Seccion para calcular el ajuste lineal
115	! usando minimos cuadrados
116	write(*,*)' m b'
117	do i=1,n
118	sx = x(i)+sx
119	sxx = (x(i)**2.)+sxx
120	sy = y(i)+sy
121	sxy = (x(i)*y(i))+sxy
122	m = ((sx*sy)-(n*sxy))/((sx*sx)-(n*sxx))
123	b = (sy-(m*sx))/n

124	write (*,*) m,b
125	Enddo
126	
127	! Calculo de la incertidumbre de la temperatura
128	ds=0
129	dT=0
130	do i=1,n
131	ds = ((y(i)-b-(m*x(i)))**2.)+ds
132	Enddo
133	dds = sqrt((ds/(n-2.)))
134	ddd = dds*sqrt(n/((n*sxx)-(sx*sx)))
135	dT = ddds/(k*m*m)
136	
137	! Calculo de la temperatura
138	T = -1./(m*k)
139	write(*,*) T
140	
141	! Comparacion de la temperatura
142	porc = (abs(T-TT)/TT)*100.
143	if(porc.ge.0.1) then
144	TT = T
145	goto 200
146	else
147	continue
148	endif
149	
150	! Muestra de resultados
151	!write(*,*)'La temperatura del plasma es de ',T,' K.'
152	write(*,*)'La temperatura del plasma es de (' ,T,'+/-',dT,') K.'
153	
154	end