

Síntesis de Nanopartículas de Selenio por Ablación Láser.

Tesis que presenta

M. en C. Manuel Gerardo Quintana García
Para obtener el grado de
Dr. en Ciencias (Física)

Asesor:

Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

3 de mayo de 2007

Blood brothers in the stormy night with a vow to defend
No retreat no surrender

I want to sleep beneath peaceful skies in my lover's bed
with a wide open country in my eyes
and these romantic dreams in my head

Bruce Springsteen
"No surrender".

A Pili, mi bonita.

A mi Mamá. †

A mi Papá. †

A mi Abuela Raquel †

Y por supuesto, a toda mi familia.

Agradecimientos

*That love and suffering are the same thing
and that the value of love is the sum of
what you have to pay for it and anytime
you get it cheap you have cheated yourself.*

W. Faulkner

"If I forget thee, Jerusalem
(The Wild Palms)"

*Of some one unique advertisement to cause passers
to stop in wonder, a poster novelty, with all extraneous
accretions excluded, reduced to its simplest and most
efficient terms not exceeding the span of casual vision
and congruous with the velocity of modern life.*

J. Joyce, "Ulysses".

*Que de bonheurs possibles dont on sacrifie ainsi la réalisation à
l'impatience d'un plaisir immédiat.*

M. Proust

"à la recherche du temps perdu (Du côté de chez Swann)"

"A los piojos se les caza en la cabeza"

Miguel De Cervantes

*"El ingenioso hidalgo Don Quijote de la
Mancha".*

El presente trabajo es el resultado de la colaboración y ayuda desinteresada de un gran número de personas. O algo estoy haciendo bien o el hado me sonríe, pues me sorprende mi fortuna. Y como “de gente bien nacida es agradecer los beneficios que recibe” mi más sincero agradecimiento a:

Al Dr. Emmanuel Haro Poniatowski, por haber aceptado dirigir este trabajo y permitirme trabajar en su grupo y en colaboración con otras instituciones. Mil gracias por tu confianza, apoyo, paciencia y amistad. Tu energía y dinamismo me sorprenden.

Al Dr. Nikola Batina, quien debería aparecer como co asesor de este trabajo de tesis. Su apoyo para la obtención y análisis de las medidas de AFM y STM me permitieron involucrarme en el fascinante mundo de la físico-química de superficies. Hvala mnogo Nikola.

Al Laboratorio de Óptica Cuántica de la UAM-I:

A Carlos García Guerrero quien su apoyo fue crítico durante la obtención de este trabajo. Mil gracias por ayudarme con los pequeños y grandes problemas del laboratorio.

Al Dr. Manuel Fernández Guasti, por su paciencia y amistad. La crítica inteligente y de buena fe siempre resulta placentera.

Al Dr. José Luis Hernández Pozos por su ayuda y útiles comentarios, quien siempre está dispuesto a corregir lo que mis inhábiles manos no pueden arreglar.

Al Dr. Michel Picqard por su ayuda con la obtención e interpretación de los espectros Raman e IR.

A mis compañeros de posgrado del laboratorio: A Javier Jiménez, Marco Camacho, Juan Hernández, Ruth Diamant, Agustín Silva, Alma Murrieta, y Silvia Mera, quienes siempre me ayudaron e hicieron del trabajo en el laboratorio un espacio agradable y estimulante. Mil gracias.

Muchas gracias por su amistad y paciencia para conmigo.

Al Dr. Raúl Rangel del CICESE, Ensenada, B. C., por las medidas de absorción óptica de las muestras de Se/TiO₂/Vidrio.

A Luis Lartundo de la UAM-I por la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Al Dr. Raúl Escamilla del IIM-UNAM por su amistad y la ayuda en la obtención y el análisis de rayos X.

Al Dr. J. C. Alonso Huitrón del IIM-UNAM por la ayuda en la obtención y análisis de las medidas de perfilometría.

Al Dr. Eleuterio Castaños de la UAM-I y al Dr. Luis Escobar del ININ por haber aceptado participar en el comité de evaluación del proyecto de investigación del presente trabajo.

A la Dra. Carmen Afonso y la Dra. Rosalía Serna del Instituto de Óptica del CSIC en Madrid, España por haberme aceptado para trabajar dos magníficas semanas en su laboratorio.

A la UAM-I por la oportunidad que me brindó para realizar esta investigación.

“Yo que tanto trabajo y me desvelo por parecer que tengo de poeta la gracia que no quiso darme el cielo.”

“Tanto vales cuanto tienes, y tanto tienes cuanto vales. Dos linajes solos hay en el mundo, como decía una abuela mía, que son el tener y el no tener”.

Miguel de Cervantes

“El ingenioso hidalgo Don Quijote de la Mancha”.

Muy especialmente agradezco a:

M. en C. Raúl Gómez González

Dra. Vivianne Marquina

Dra. Rosalía Ridaura

Fís. María Luisa Marquina

Dr. José Marquina

Su apoyo, amistad y generosidad, siempre incondicionales, me llenan de orgullo y alegría. Para describir todo mi agradecimiento que se merecen me faltan palabras. ¿Qué puedo decir cuando mi felicidad diaria es compartir con ustedes todo el significado de la palabra “vida”? Trabajar en el Laboratorio de Física Atómica y Molecular es una de las experiencias que estimulan mi espíritu y no puedo calcular ni medir lo que su amistad me ha enriquecido en todos los aspectos. Valgan estas palabras, aunque pocas, sinceras, para expresar mi cariño y agradecimiento.

“El amor junta los cetros con los cayados; la grandeza con la bajeza; hace posible lo imposible; iguala diferentes estados y viene a ser poderoso como la muerte”.

Miguel de Cervantes

“El ingenioso hidalgo Don Quijote de la Mancha”.

A mis compañeros de FAM:

M. en C. José Luis Perez Mazariego

Ing. Carlos Munive

Fís. Manuel Jiménez

M. en C. Sergio Aburto

*Que el futuro nos depare la amistad, el éxito y la fortuna.
Construimos nuestro destino con cimientos indestructibles.*

“Voto a Dios que me espanta esta grandeza y que diera un doblón por describilla: porque ¿a quién no sorprende y maravilla esta máquina insigne, esta riqueza?”

Miguel de Cervantes

“El ingenioso hidalgo Don Quijote de la Mancha”.

A David, Víctor, Margarita y Pavel:

“Tanto más se escudriñan las faltas de un impreso, cuanto mayor es la fama de quien lo compuso”.

Miguel de Cervantes

“El ingenioso hidalgo Don Quijote de la Mancha”.

Quiero agradecer a:

Dra. Carmen Cisneros Gudiño

Dr. Salvador Cruz Jiménez

Dr. Roberto Olayo González

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Por la titánica y paciente revisión de este trabajo. Es un halago inmerecido su crítica paciente y cuidada. Sus comentarios me permitieron enmendar errores y enriquecer este escrito. Mil gracias.

Quiero agradecer especialmente a Pili que ha tenido que soportar mis desvelos y mis silencios, mis desesperos y cuitas. Ella es el motor de mi esperanza... ¡y siempre dice que tiene un gran físico...!

Resumen.

El objetivo de este trabajo de tesis es la síntesis y caracterización de nanopartículas de selenio amorfo por la técnica de ablación láser. Esta técnica consiste en la evaporación en vacío o en una atmósfera, del material del cual interesa obtener partículas de tamaño nanométrico, utilizando como fuente de energía un láser pulsado de alta potencia para evaporar al material. Como resultado de la evaporación, se produce una pluma de material eyectado desde el blanco, la cual está formada de una mezcla de átomos, iones, moléculas electrones, especies neutras y agregados, que eventualmente son depositados en el sustrato colocado en una configuración geométrica adecuada. Esta técnica tiene varias ventajas como sencillez, transferencia congruente, y, sobre todo, que el material depositado no requiere de un tratamiento posterior. En este trabajo se describe la preparación de películas delgadas formadas por nanopartículas de selenio amorfo, depositadas en distintos sustratos, así como su caracterización morfológica, estructural y óptica.

La primera parte de los experimentos consistió en la obtención de los parámetros del láser adecuados para la obtención de nanopartículas aisladas y la dependencia del material depositado con la naturaleza del sustrato. La morfología de las muestras preparadas por esta serie de experimentos se hizo por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), de fuerza atómica (AFM) y de barrido por efecto túnel (STM). La caracterización estructural, en muestras depositadas en vidrio de portaobjetos se hizo por espectroscopías Raman e Infrarroja y por difracción de rayos x. En la segunda parte de los experimentos se analizó la formación de nanopartículas en fase de vapor en presencia de un gas ambiente inerte durante el depósito. Las muestras se caracterizaron por las técnicas descritas previamente y por perimetría. Además se estudiaron sus propiedades ópticas por medidas de elipsometría y de absorción óptica.

Los resultados obtenidos dan información sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento en fase de vapor del selenio ablacionado, los cuales permiten extrapolar los parámetros del láser, presión y naturaleza de gas ambiente

y naturaleza del sustrato para ser aplicados en la síntesis de nanopartículas de otros materiales.

INTRODUCCIÓN.	1
Formas de producción.	3
CAPÍTULO I Ablación Láser.....	9
I.1 Introducción	9
I.2 Parámetros del Láser.....	13
I.2.1 Perfil Espacial y Temporal.	13
I.2.2 Ángulo de incidencia y polarización.	17
I.2.3 Tipos de Láseres.....	17
I.2.3.1 Láseres de onda continua.....	17
I.2.3.2 Láseres Pulsados.....	18
I.3 Interacción Láser – Material.....	21
I.2 Mecanismos de absorción de luz.....	21
I.2 Procesos multifotónicos y efectos no lineales en los mecanismos de absorción.	27
I.2 Procesos de Relajación.	32
I.4 Ablación Láser.	34
I.4.1 Procesos Térmicos.	35
I.4.2 Mecanismos de Expansión de la Pluma de Ablación.....	44
I.4.3 Mecanismos Primarios.....	46
I.4.3.1 Vaporización Normal.....	46
I.4.3.2 Explosión de Fase o Ebullición Explosiva.	47
I.4.3.3 Ablación Exfoliacional.	47
I.4.3.4 Ablación Hidrodinámica.	47
I.4.4 Mecanismos Secundarios.....	48
I.4.4.1 La Fase de la Capa de Knudsen.....	48
I.4.4.2 Relajación tipo celda de efusión.	49
I.4.4.3 Expansión Normal.....	50
I.4.5 Formación del Plasma	50
I.4.6 Procesos No Térmicos.....	53
CAPÍTULO II Semiconductores de Tamaño Nanométrico.	59
II.1 Semiconductores de tamaño nanométrico.....	59

Índice

II.1.1	Introducción.	59
II.1.2	Nanoestructuras.....	64
II.1.3	Propiedades Ópticas.....	67
II.1.4	Formas de Producción.....	72
II.2	Crecimiento de Películas por Ablación Láser (Depósito por Láser Pulsado).....	76
II.2.1	Formación de cúmulos y nanopartículas por ablación láser.	79
II.2.2	Condensación en Fase de Vapor.....	83
II.2.3	Crecimiento de núcleos en fase de vapor.	86
II.2.4	Depósito de cúmulos por láser pulsado (PLD).....	89
II.2.4.1	Crecimiento y nucleación del tipo Volmer – Weber (tridimensional) 97	
II.2.4.2	Nucleación y crecimiento de Frank – Van der Merwe.....	100
II.2.4.3	El mecanismo de nucleación y crecimiento de Stranski – Krastinov. 102	
II.3	Efectos de la micro estructura de la superficie del sustrato.	102
CAPÍTULO III	Selenio.....	105
III.1	Introducción.	105
III.2	Estructura Electrónica.....	109
III.3	Modificaciones Alotrópicas.....	111
III.3.1	Selenio Trigonal.	111
III.3.2	Selenio Monoclínico.....	112
III.3.3	Selenio Amorfo.	114
III.4	Toxicidad del Selenio.....	121
III.5	Nano Estructuras de Se.....	121
	• Selenio Trigonal:	123
	• Selenio α - monoclínico.....	125
	• Selenio amorfo.....	125
	• Material Confinado en material Nano Poroso.	126
III.6	Ablación Láser de Selenio.	128
III.6.1	Experimentos de Depósito por Láser Pulsado de Se.....	129
CAPÍTULO IV	Dispositivo Experimental.....	133
IV.1	Depósito Por Láser Pulsado.	135

Índice

IV.2	Experimentos.....	138
IV.3	Técnicas de caracterización.....	139
IV.3.1	Caracterización estructural.....	139
IV.3.2	Morfología de la superficie.....	141
IV.3.3	Propiedades Ópticas.....	143
IV.4	Blanco de Selenio.....	148
IV.5	Raman e Ir-Medio.....	148
IV.6	Sustratos.....	151
IV.6.1	Obleas de Silicio Monocristalino Si (1 0 0).....	151
IV.6.2	Películas de Au (1 1 1).....	152
IV.6.3	Vidrio de Portaobjetos y Pastilla de KBr.....	154
CAPÍTULO V	Resultados I: Depósito por Láser Pulsado.....	157
V.1	Depósito de Selenio en obleas de Silicio monocristalino, Si (1 0 0).158	
V.1.1	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	159
V.1.2	Microscopia de Fuerza Atómica.....	162
V.2	Depósito de Se en Au (111).....	168
V.2.1	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), de barrido por tunelaje (STM) y difracción de rayos x (XRD).....	168
V.2.1.1	Experimentos de depósito en función del número de pulsos.....	169
V.2.1.2	Experimentos de depósito con variación de la densidad de potencia del láser.....	172
V.2.1.3	Experimentos de depósito en función de la presión de un gas ambiente (Ar).....	179
	Difracción de rayos X.....	185
V.3	Depósito de Se en KBr.....	187
V.4	Depósito de Se en el sustrato de portaobjetos.....	190
V.4.1	Microscopía de Fuerza Atómica.....	194
V.4.2	Caracterización Estructural.....	196
V.4.2.1	Espectroscopía Raman.....	197
V.4.2.2	Espectroscopia Ir.....	202
V.4.2.3	Rayos X.....	205
V.4.2.4	Perfilometría.....	207

Índice

V.5	Discusión de los resultados del depósito por PLD.	213
CAPÍTULO VI	Resultados II: Propiedades Ópticas.....	221
VI.1	Medidas de Absorción óptica.	222
VI.2	Elipsometría.	247
VI.3	Discusión.	256
CAPÍTULO VII	Otros resultados.	261
VII.1	Nanocrystalización de Se: Tratamiento térmico de películas de Se depositadas por PLD.	262
VII.1.1	Rayos X.	264
VII.1.2	Medidas de Absorción Óptica.	269
VII.2	Depósito de selenio embebido en capas de películas delgadas de TiO ₂ en vidrio de portaobjetos.....	273
VII.2.1	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	276
VII.2.2	Medidas de Absorción Óptica.	277
Conclusiones y Perspectivas.....		279
Conclusiones.....		279
Perspectivas.....		284
Bibliografía.		287
Apéndices.....		303
Apéndice A: Energías del láser.....		303
Apéndice B: Muestras depositadas en vidrio de portaobjetos y las técnicas utilizadas para su caracterización.....		304

INTRODUCCIÓN.

En diciembre de 1959 Richard P. Feynman en una charla en el California Institute of Technology (Caltech) [1] habló de un área de la física que –en ese entonces- era poco estudiada: “El problema de manipular y controlar cosas en una pequeña escala” tales como “escribir la totalidad de los 24 volúmenes de la *Encyclopaedia Británica* en la punta de un alfiler”. El desarrollo tecnológico en los últimos años ha logrado que esta profecía empiece a cumplirse. Desde el punto de vista del arreglo atómico, los materiales convencionales se pueden clasificar en cristalinos o amorfos, los cuales difieren entre sí en que los primeros tienen ordenamientos de corto y largo alcance y los segundos tan sólo tienen un ordenamiento de corto alcance. Los átomos en un cúmulo de tamaño nanométrico, que dependiendo del material pueden ser desde unas cuantas decenas a unos pocos miles de átomos, pueden ser identificados como “átomos cristalinos” y “átomos de la frontera” de acuerdo a su configuración de vecinos cercanos. Los “átomos cristalinos” tienen una configuración de vecinos cercanos semejante a los átomos en la red, mientras que la configuración de vecinos cercanos de los átomos en la frontera difiere de la configuración en la red. Los materiales comunes, compuestos de granos en los cuales la razón entre su superficie y su volumen es despreciable –razón que va como el inverso del radio del grano- es un factor que indica la importancia de las consecuencias cuando se reducen sus dimensiones. Debido al ordenamiento de corto alcance en las interfaces, que influye en las propiedades termodinámicas, magnéticas y electrónicas, y el pequeño tamaño de grano, que afecta la sinterización, plasticidad y difusividad, es que las propiedades de estos materiales nanométricos son más intensas con respecto a las propiedades de los materiales convencionales. Así, por ejemplo, algunas sustancias opacas –como el cobre- se vuelven transparentes; materiales inertes se transforman en excelentes catalizadores (platino); materiales estables se vuelven combustibles (aluminio); materiales aislantes en conductores (silicio), etc.

El análisis de las propiedades y sus posibles aplicaciones da origen a un campo de estudio multidisciplinario, llamado genéricamente como “Nanotecnología” que involucra a la Química, a la Física Aplicada, a la Ciencia de Materiales e incluso a las Ingenierías Mecánicas y Eléctricas. El desarrollo de herramientas analíticas como el microscopio de fuerza atómica (AFM) y de barrido por efecto túnel (STM), junto con procesos refinados como el crecimiento molecular epitaxial (MBE) y la litografía con haces de electrones, han generado una explosión de grupos de investigación y publicaciones que, de unos cuantos artículos de investigación en la década de 1970 ha pasado a miles al año en la presente, decenas de libros, e incluso varias revistas especializadas sobre el tema. A pesar de la gran promesa de numerosas nanotecnologías como los puntos cuánticos y los nanotubos, las aplicaciones reales que han salido del laboratorio al mercado han surgido de las ventajas de nanopartículas coloidales en suspensión, como lociones solares, cosméticos, recubrimientos protectores y ropa resistente a la decoloración.

En los semiconductores, cuando su tamaño es del orden de su distancia de excitón, ocurre un corrimiento hacia el azul de la banda prohibida de energía (band gap). Este corrimiento hacia el azul se atribuye al confinamiento cuántico que experimenta el par hueco – electrón ante el potencial de confinamiento que se origina del tamaño físico de la nanoestructura. Este confinamiento cuántico se aprecia en las propiedades ópticas del material [2]. Así, la respuesta de un medio a un campo electromagnético externo –respuesta que se debe al movimiento de los electrones en un átomo-, cambia debido a los efectos que se producen en:

1. Las energías de cuantización dependientes del tamaño del cúmulo de los electrones ΔE_e y los huecos ΔE_v .
2. El promedio de la atracción de Coulomb entre un hueco y un electrón, esto es, la energía de excitón [3].
3. La energía de interacción entre dos excitaciones cuando se forman en el material, lo cual caracteriza que una excitación se desvíe del comportamiento de un bosón ideal.

Formas de producción.

Existen dos enfoques obvios en la síntesis de nanomateriales: “de abajo hacia arriba (bottom-up)” y “de arriba hacia abajo (top-down)” [4]. La trituración o la molienda son ejemplos típicos de métodos de “arriba-abajo”, mientras que la dispersión coloidal es un buen ejemplo del enfoque “abajo-arriba”. De éste último enfoque, las técnicas de síntesis de materiales de tamaño nanométrico se pueden dividir en dos grandes tipos [3]:

1. Técnicas de procesos químicos de mojado (wet chemical process). Son las que gozan de mayor popularidad por razones operacionales – esto es, son las que permiten producirse a escala industrial- tales como coprecipitación, sol-gel, *complejamiento*, etc. [5]. Estos métodos tienen la desventaja de que requieren para producir un patrón particular o una característica única, de 10 a 20 procesos de secado – mojado lo que las vuelve problemáticas, incluso inadecuadas, para ciertos materiales y aplicaciones.

2. Técnicas de Depósito físico en fase de vapor (PVD). Estas, como el rociado (sputtering), difusión en fase de vapor o la ablación láser (depósito por láser pulsado (PLD)), en donde se da condensación de cúmulos ya sea en la fase de vapor, o por la interacción con la superficie del sustrato, tienen la ventaja de que no requieren de un proceso de calcinación final, o de procesos de secado-mojado –como en algunos procesos químicos- por lo que se mantiene la estequiometría del material [6] y sin una posible contaminación por solventes.

La irradiación de un blanco sólido o líquido con la suficiente intensidad de un pulso de láser puede producir la masiva remoción de material del blanco. El resultado de esta remoción se traduce en la eyección de especies atómicas (iones y electrones), moleculares, cúmulos e incluso cantidades macroscópicas, que conforman una nube en expansión –llamada “pluma” de ablación. La densidad de energía (fluencia) mínima del haz del láser que da lugar a la ablación (umbral de ablación) y los mecanismos de ablación dependen de las características del material y de los parámetros del haz láser. Este fenómeno, es utilizado en una gran variedad de aplicaciones, que van desde la cirugía láser [7] y la

espectroscopía de masas de biomoléculas [8] a la microfabricación superficial y el depósito por láser pulsado (PLD) de películas delgadas y recubrimientos [9, 10]. Desde hace relativamente poco tiempo, las aplicaciones de la ablación láser se han extendido al área de la nanotecnología, en particular, se ha aplicado exitosamente en la síntesis de fulerenos, nanotubos de carbón [11] y nanotubos de silicio [12], la maquinización de nanoestructuras con resoluciones que exceden el límite de difracción óptica [13], la generación de nanopartículas y de materiales nanocristalinos o ensamblados a nivel de cúmulo [3, 9, 10, 14]. El depósito por láser pulsado tiene las ventajas de que:

- a. Casi cualquier material puede ser depositado, desde elementos puros hasta compuestos de hasta 6 elementos.
- b. La estequiometría del material ablacionado es fielmente reproducido en la película delgada.
- c. El depósito *in situ* de óxidos de materiales sin la necesidad de un proceso posterior, es bastante simple.
- d. Es una técnica “limpia” dado que la fuente de energía es externa a la cámara en donde se desarrolla el proceso por lo que la contaminación por transferencia es nula.
- e. Pero, sobre todo, la técnica es simple y de bajo costo.

El objetivo de esta tesis consiste en la síntesis de materiales semiconductores de tamaño nanométrico por medio de la ablación láser y su motivación surge de los resultados obtenidos previamente en el Laboratorio de Óptica Cuántica del Departamento de Física de la UAM-I (a cargo del Dr. Emmanuel Haro Poniatowski y el Dr. Manuel Fernández Guasti) con el depósito de películas delgadas de selenio amorfo (a-Se) que sugieren a este material como un excelente candidato para estudiar algunas de sus propiedades ópticas dependientes de su tamaño. Además, no se había reportado la síntesis de nanopartículas de a-Se por PLD en el momento que se planteó el presente proyecto.

El selenio amorfo (a-Se), cuya baja temperatura de fusión (218 °C) lo hace fácilmente evaporable, sirve como un semiconductor “modelo” para el estudio de los distintos mecanismos involucrados en la síntesis de nanopartículas y materiales nanoestructurados por el depósito por láser pulsado (PLD). Es entonces que el presente proyecto consiste en el depósito de este material por PLD para que, a partir del análisis de la morfología, estructura y propiedades ópticas del material depositado, se deduzcan los mecanismos predominantes en los procesos involucrados en la formación de nanopartículas de a-Se; esto es, indagar:

- La interacción Láser – Material, en materiales semiconductores.
- El trayecto de las especies ablacionadas desde el blanco al sustrato, i. e., la expansión de la pluma de ablación.
- La interacción de las especies ablacionadas con la superficie del sustrato.

El conjunto de experimentos realizados se centraron en las siguientes condiciones de depósito, las cuales están interrelacionadas:

1. Parámetros del láser: longitud de onda, densidad de potencia y número de disparos del láser (pulsos). Para una longitud de onda dada, que determina el mecanismo de acoplamiento de la luz láser con el material, la densidad de potencia del láser establece no sólo la cantidad de material removido sino además la energía de las especies evaporadas/ablacionadas. El tamaño y morfología del material depositado dependen, entonces, de la energía de estas especies, debido a las energías de activación de los diversos mecanismos de nucleación y crecimiento de cúmulos tanto durante su expansión en la pluma de ablación como en su interacción con el sustrato. El número de disparos del láser (pulsos) determinará la cantidad de material eventualmente depositado [10].
2. Naturaleza del sustrato. El carácter atómico (cristal, amorfo) y electrónico del sustrato (metálico, aislante) influyen en el depósito y comportamiento en la superficie del sustrato de las especies ablacionadas pues, dependiendo de su energía, se activarán las distintas energías de superficie del sustrato

lo cual dará lugar a fenómenos de difusión superficial, agregación y coalescencia que eventualmente establecen el tamaño y morfología del producto final.

3. Presión y naturaleza del gas ambiente presente en la cámara de ablación. La dinámica de la expansión de la pluma de ablación –que depende de la energía de las especies ablacionadas- cambia con la presencia de un gas ambiente, que en el caso de gases inertes, provee de un efectivo mecanismo de enfriamiento –que promueve la nucleación, crecimiento y maduración (ripening) y finalmente el tamaño de los cúmulos antes de llegar al sustrato. La utilización de gases reactivos además afectará la estequiometría del material depositado.

Las muestras depositadas en los distintos sustratos fueron caracterizadas por distintas técnicas que pueden agruparse en:

- Caracterización estructural: Espectroscopias Raman e Infrarroja y difracción de rayos X.
- Morfología de la superficie: Microscopías electrónica de barrido (SEM), de fuerza atómica (AFM) y de barrido por tunelamiento (STM) y perfilometría.
- Propiedades ópticas: Medidas de absorbancia por transmisión y elipsometría.

Dependiendo del sustrato y de las condiciones de depósito ya mencionadas, se obtuvieron agregados de selenio amorfo o selenio monoclinico, en forma de discos planos y con diámetros de 40 – 400 nm los cuales están constituidos por nanopartículas de diámetros de 2 – 4 nm. Los resultados obtenidos nos permiten conocer los procesos involucrados en la producción de nanopartículas de a-Se. Los núcleos a partir de los cuales se forman cúmulos y eventualmente agregados de nanopartículas ocurren por el proceso de ebullición explosiva para densidades de potencia altas ($\sim 0.5 - 1.0 \text{ GW/cm}^2$) los cuales sufren de agregación o coalescencia tanto por la dinámica de la expansión de la pluma de ablación como por su interacción con la superficie del sustrato. La presencia de

un gas ambiente durante el depósito promueve el crecimiento de los cúmulos, por mecanismos de nucleación y crecimiento en fase de vapor, y disminuye su energía cinética por lo que la difusión superficial disminuye y, dependiendo del sustrato, la interacción de este promueve rearrreglos estructurales en el selenio, con la formación de nanocristales de selenio monoclinico (m-Se). Las propiedades ópticas de películas delgadas preparadas bajo la combinación de las condiciones ya mencionadas presentan fenómenos como esparcimiento de Mie, con el consecuente corrimiento hacia el rojo del borde de absorción del a-Se, y que constituye una prueba inequívoca de la formación de partículas (de tamaño mesoscópico) que han crecido con el arribo de material ablacionado en miles de pulsos del láser.

La presente obra consta de 7 capítulos: los dos primeros son una revisión de la ablación láser en general (capítulo I) y de las propiedades y formas de producción de semiconductores de tamaño nanométrico –centrado en la producción en fase de vapor (capítulo II) y su interacción con la superficie del sustrato. Ambos capítulos tan sólo sirven de referencia para la discusión de los resultados. El capítulo III consiste en una breve descripción del selenio, sus propiedades más importantes y los resultados reportados en la literatura sobre nanopartículas y nanoestructuras de selenio. En el capítulo IV se describe el procedimiento experimental, las técnicas de caracterización y los modelos utilizados para la obtención de los resultados. El capítulo V se centra en los resultados de las medidas de caracterización estructural y morfología de las muestras preparadas bajo las condiciones de depósito ya mencionadas mientras que el capítulo VI trata los resultados de las propiedades ópticas medidas. En el último capítulo se tienen resultados que no es posible clasificar en alguna sección de los dos capítulos anteriores y trata, por un lado, la formación de películas nanoestructuradas de selenio a partir de tratamientos de recocido (annealing) de las películas delgadas preparadas por PLD y por otro lado, la formación de un sistema multicapa de np a-Se / TiO₂. En la última sección se presentan las conclusiones generales del proyecto y sus perspectivas.

CAPÍTULO I Ablación Láser.

El presente capítulo es una revisión del proceso de la ablación láser. Comienza con una Introducción que presenta a grandes rasgos una explicación del fenómeno. En las secciones siguientes se presentan los aspectos más importantes: parámetros y tipos de láseres; la interacción luz-materia y por último, el proceso de ablación: desde la interacción de la luz láser con el material hasta la formación y expansión del material ablacionado.

1.1 Introducción

La interacción de la luz con la materia, está dada tanto por las propiedades óptico - electrónicas y termodinámicas del material, como por la energía y duración del haz luminoso. Cuando un haz de luz monocromático, como el producido por un láser, incide sobre un material, una fracción de la energía es reflejada, otra es absorbida y otra es transmitida. La longitud de absorción óptica está dada por la relación:

$$L_0(\lambda) \equiv 1/\alpha(\lambda) \quad (1.1.1)$$

en donde λ es la longitud de onda de la luz y $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción óptica. La longitud de difusión térmica se define por:

$$L_t = \sqrt{\frac{2\delta t \cdot \kappa}{c_c n_{mol}}} \quad (1.1.2)$$

en donde, δt es la duración de la exposición, κ es la conductividad térmica, c_c es la capacidad calorífica molar y n_{mol} es la densidad molar del material. Estos parámetros determinan, desde el punto de vista clásico, el comportamiento de un material al ser expuesto a un haz luminoso [15 - 17]. Durante el tiempo de exposición, hay conducción de calor desde la superficie hacia el interior del blanco, a una profundidad dada por la longitud de difusión térmica (L_t). La longitud

de penetración de la luz depende del material del blanco y de la longitud de onda utilizada y cuando es menor que la longitud de difusión térmica la distribución de temperaturas en el blanco puede tratarse unidimensionalmente, esto es, en la dirección de propagación de la luz. Así, el volumen calentado cerca de la superficie del material, en donde la energía del haz luminoso es efectivamente depositada, es un cilindro elíptico cuya sección eficaz es el área proyectada del haz (δA) y cuyo espesor es L_T como se muestra en la figura I-1. Si la energía entregada por el haz de luz es lo suficientemente grande, el material puede llegar a evaporarse.

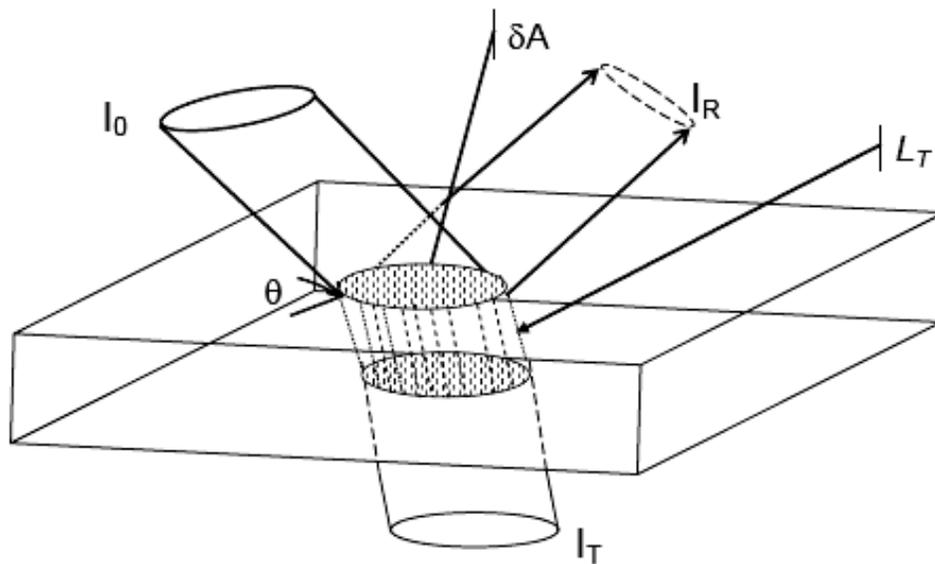


Figura I-1 Un haz láser I_0 incide en el blanco a un ángulo θ . Parte del haz es reflejado I_R y parte es transmitido, I_T en el material. La energía del láser calienta un volumen del blanco cuya área es δA y su espesor es L_T .

Si ahora, por ejemplo, se utiliza un haz de luz pulsado, con una densidad de potencia del orden de 10^8 W/cm², que incida en un material con un índice de refracción $n = 1.5$, entonces la intensidad del campo electromagnético en el material está dada por [18]:

$$E = \left(\frac{2\phi}{c\epsilon_0 n} \right)^{1/2} \quad (I.1.3)$$

en donde:

- E = Intensidad del campo eléctrico de la onda electromagnética en V/cm ,
- ϕ = densidad de potencia en W/cm^2
- ϵ_0 = constante dieléctrica del vacío = $8.854 \times 10^{-14} F/cm$
- n = índice de refracción
- c = velocidad de la luz en el vacío.

por lo que en este caso el pico de la potencia de radiación acoplada al material es de $5 \times 10^8 W/cm^2$, con lo que el campo eléctrico en este será de $5 \times 10^5 V/cm$, -lo suficientemente grande como para producir el rompimiento dieléctrico. Entonces, cualquier material que absorba radiación electromagnética con este nivel de potencia será expulsado en una forma de plasma, esto es, una nube que contiene una gran número de partículas cargadas libres y cuyo comportamiento colectivo está dominado por las interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas. La utilización de esta propiedad de la radiación electromagnética ha ido acompañada junto con el desarrollo de tecnología del láser, esto es, fuentes de luz amplificadas generadas por el efecto de emisión estimulada.

La luz emitida por un dispositivo láser se caracteriza por su pureza espectral (monocromaticidad), coherencia tanto espacial como temporal y alta intensidad. Cada una de estas propiedades ha generado una gran variedad de aplicaciones que van desde las espectroscopias de alta resolución hasta el corte y soldadura de materiales [10, 19] tal y como se muestra en la figura I-2. Entre estas aplicaciones se encuentra la ablación láser, esto es, la remoción de una fracción de algún material por medio de un haz láser; lo cual ha sido aprovechado para la síntesis de películas delgadas. Por el tiempo que dura la exposición, los niveles de potencia resultan tan altos que esta interacción es explosiva.

Los parámetros que determinan la cantidad de material removido de un blanco serán, por un lado, los parámetros del haz del láser – longitud de onda, λ , y distribución de intensidad $I(r,t)$ (densidad de energía y duración del pulso)- y por el otro las propiedades térmicas y ópticas del material. Una vez removido se puede pensar en depositar el material, lo cual será función de las condiciones del

trayecto del material expulsado y de la naturaleza y temperatura del sustrato en donde será depositado.

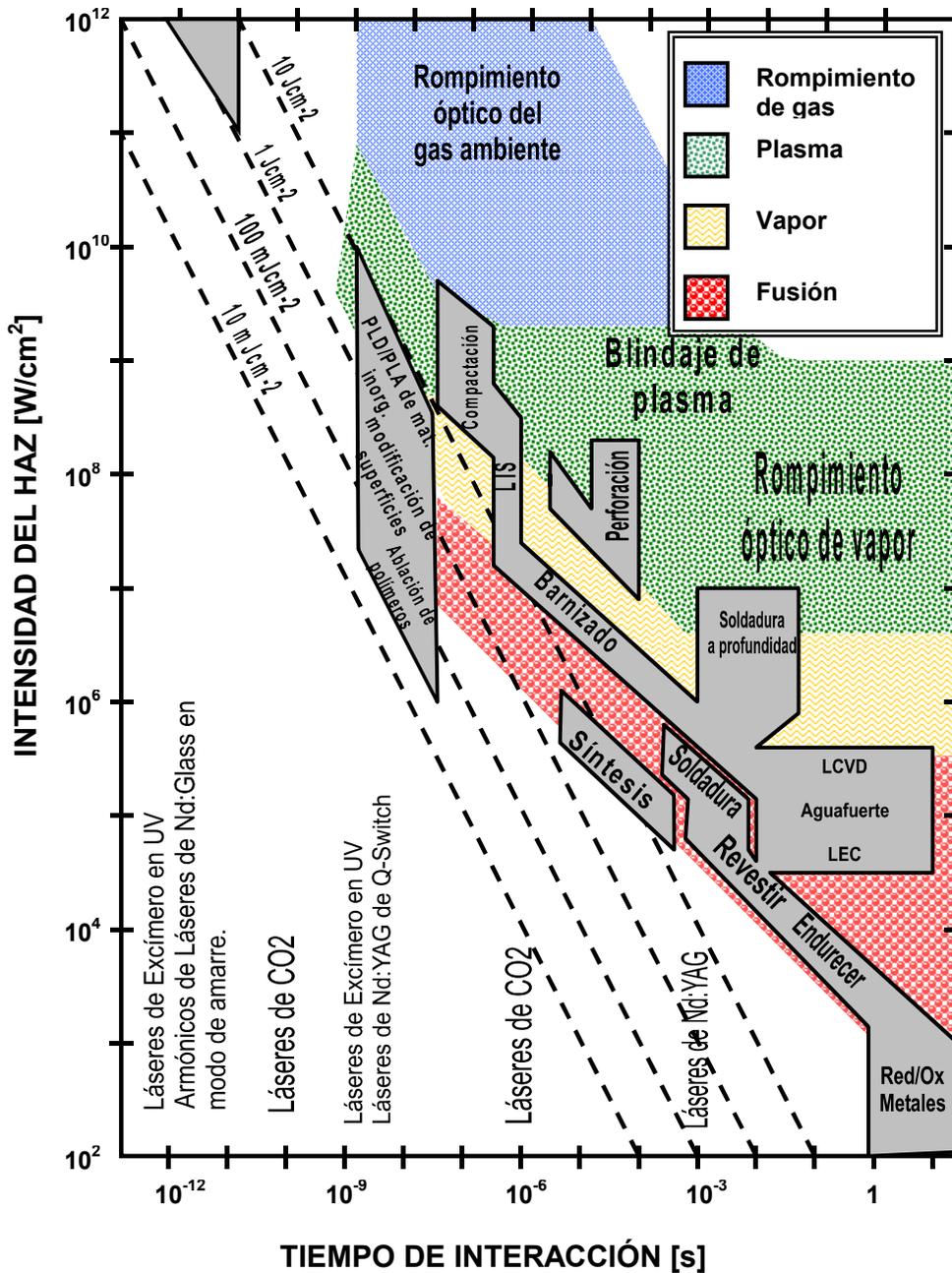


Figura I-2 Aplicaciones del láser en el procesamiento de materiales. PLD/PLA: Ablación/Depósito por láser pulsado. LIS: Separación de isótopos inducida por láser. LCVD: Depósito químico en fase de vapor inducido por láser. LEC: Revestimiento/perfilamiento electroquímico inducido por láser. Red/Ox: Reducción/Oxidación inducido por láser.

1.2 Parámetros del Láser.

1.2.1 Perfil Espacial y Temporal.

El perfil espacial del haz luminoso de un láser está determinado por la geometría de la cavidad (del dispositivo) en donde se produce el efecto láser. Cuando la sección eficaz de la cavidad es simétrica, como en el caso de una cavidad cilíndrica, el perfil espacial de la intensidad del haz está descrito por una función de distribución Laguerre – Gauss, de tal manera que la amplitud de la onda transversal estacionaria, $E(r, \varphi)$, tiene la forma[16]:

$$E(r, \varphi) = I_0 \left(\frac{\sqrt{2}r}{w(z)} \right)^n L_n^p \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right) \exp \left(-\frac{r^2}{w^2(z)} \right) \left(\begin{matrix} \sin \\ \cos \end{matrix} \right)_{n\varphi} \quad (1.2.1)$$

en donde:

- $E(r, \varphi)$ = Amplitud en el punto r, φ
- $w(z)$ = radio del haz en un punto a lo largo de la trayectoria del haz.
- r = posición radial.
- n = número entero.
- φ = posición angular.
- I_0 = Intensidad del haz.

y

$$L_p^n(x) = e^x \frac{x^{-n}}{p!} \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^{p,n}) \quad (1.2.2)$$

son los polinomios de Laguerre generalizados. La intensidad, $I(r, \varphi)$ de la distribución se encuentra a partir del cuadrado de la amplitud. En la figura I-3 se muestran algunos de los modos fundamentales de cavidades cilíndricas. La clasificación de los patrones de modos electromagnéticos transversales (TEM_{pql}) se hace de acuerdo con:

- p = número de campos radiales de orden cero
- l = número de campos angulares de orden cero
- q = número de campos longitudinales de orden cero.

La mayoría de los láseres funcionan en el modo más bajo, TEM_{00} , el cual corresponde a una distribución gaussiana de la intensidad:

$$I(r,t) = I_0(t) \exp\left[-\frac{r^2}{r_0^2}\right] \quad (1.2.3)$$

en donde r_0 es el radio en el punto en donde la intensidad decae por un factor de $1/e$ con respecto al pico de la intensidad I_0 en $r = 0$, y r es la coordenada radial. Se suele especificar como $r_{1/e^2} = \sqrt{2}r_0$ al radio del punto en donde la intensidad decae por un factor de $1/e^2$.

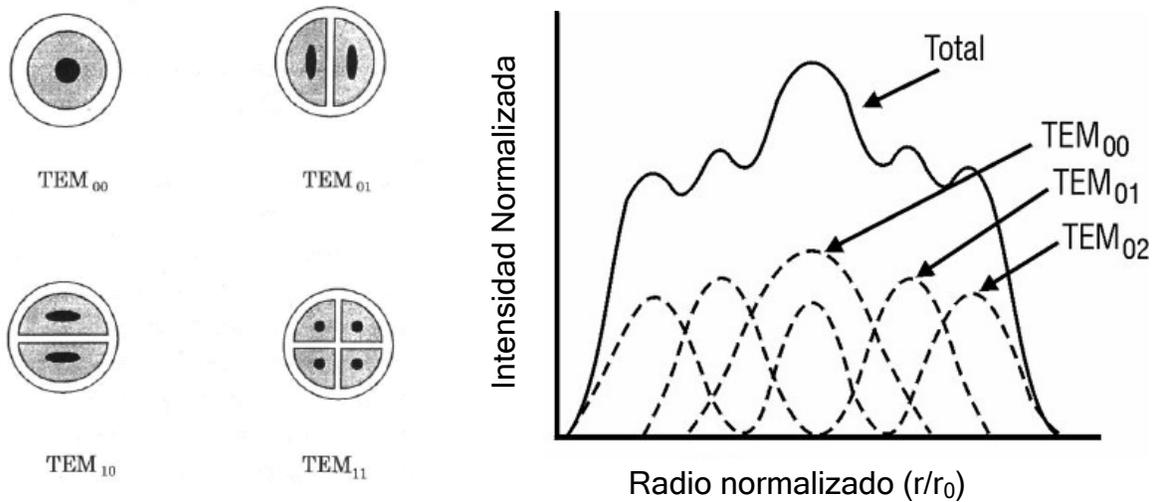


Figura I-3 Distribución de de intensidades de luz láser de los primeros modos electromagnéticos transversales (TEM) en una cavidad cilíndrica. La curva "Total" es el resultado de la superposición de los modos se indican en la figura.

Si la intensidad del láser es constante en el tiempo entonces al láser se le denomina como Láser de Onda Continua (CW por sus siglas en inglés) y por lo tanto $I(t) = I_0$, excepto para las fluctuaciones transitorias. La potencia total del láser está definida por:

$$P = \int_p^{\infty} I(r)2\pi r dr = \pi r_0^2 I_0 \quad (1.2.4)$$

Si la intensidad del láser no es constante (“láser pulsado”) en t , el perfil temporal del haz puede caracterizarse por:

$$p(t) = \begin{cases} \frac{I_0(t)}{I_{0;\max}}, & t < t_{\text{pulso}} \\ 0, & t > t_{\text{pulso}} \end{cases} \quad (1.2.5)$$

en donde $I_{0;\max}$ es la intensidad pico en $t = t_{\max}$. El pulso también suele caracterizarse por la duración de la intensidad del haz medida por el ancho de línea a la mitad del máximo (FWHM), esto es, t_{FWHM} en $I_{\text{FWHM}} = I_{0;\max}/2$.

La *Fluencia transitoria local* [17, 20] del láser se define como:

$$F_{tr}(r, t) = \int_{-\infty}^t I(r, t') dt' \quad (1.2.6)$$

y representa la energía por unidad de área que incide en una lugar específico hasta el tiempo t . Así, la energía total entregada por el pulso láser está dada por:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(r, t') 2\pi r dr dt' \quad (1.2.7)$$

Se define, entonces, la *Fluencia del pulso* – i.e. densidad de energía-, como:

$$F = \frac{E}{\pi r^2} \quad (1.2.8)$$

Para un pulso de duración finita, la densidad de potencia será entonces:

$$\phi = \frac{F}{\delta t} = \frac{E}{\delta t \pi r^2} \quad (1.2.9)$$

Como puede observarse, para una densidad de energía dada, la potencia aumentará para pulsos con una duración cada vez más corta y también con una disminución del área del haz. En este caso, cuando se enfoca el haz con una lente, el radio del haz del láser a una distancia z del foco de la lente está dado por [20]:

$$r(z) = r_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.2.10)$$

en donde r_0 es el radio del haz en el foco dado por $r_0 = \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right) f_l$, con $f_l = f/2r_l$ en donde f es la distancia focal de la lente y r_l es el radio del haz en la lente. La cantidad $z_R = 2\pi r_0^2/\lambda$ indica la distancia en donde el diámetro del haz cambia por un factor de $\sqrt{2}$ y se le denomina “Longitud de Rayleigh”. La profundidad del foco está dada por la siguiente relación:

$$p_f = \frac{\pi r_0^2}{\lambda} \sqrt{\xi^2 - 1} \quad (I.2.11)$$

Así, por ejemplo, si se requiere un margen de error del 2% en la distancia focal, esto es que $\xi = r(z = p_f)/r_0 = 1.02$, la profundidad del foco es aproximadamente $60 \mu\text{m}$ para $r_0 = 10 \mu\text{m}$ y $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$.

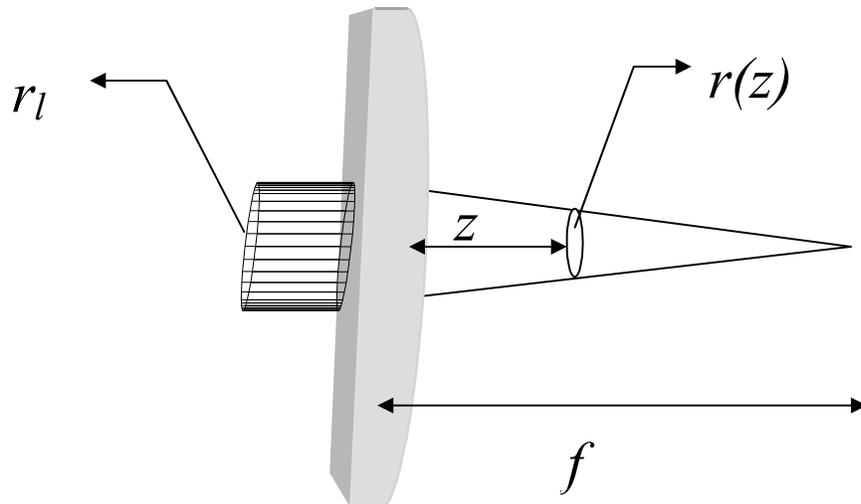


Figura I-4 Un haz de luz monocromática incide en una lente con una distancia focal f . El haz tiene un radio r_l en la lente. Después de atravesar la lente el haz tiene un radio $r(z)$ a una distancia z de la lente.

1.2.2 Ángulo de incidencia y polarización.

Cuando el haz incide sobre el material con un ángulo de incidencia θ_0 con respecto a la normal a la superficie, el área irradiada aumenta por un factor de $1/\cos\theta_0$ y la intensidad de la radiación incidente en la superficie disminuye por ese mismo factor. Por otra parte, si la luz láser está polarizada, la reflectividad y la absorción del haz en la superficie del material también cambiarán afectando la cantidad de energía absorbida por el material. Ambos parámetros pueden ser utilizados para controlar la intensidad del haz.

1.2.3 Tipos de Láseres.

De acuerdo a la duración de los pulsos, los láseres más comunes utilizados en la ablación láser son:

1.2.3.1 Láseres de onda continua.

Estos láseres son utilizados para ablacionar materiales ya sea en un punto fijo (remoción de material por penetración) o en modo de barrido en donde se traslada ya sea el blanco o el láser. Se pueden obtener pulsos de milisegundos o microsegundos al cortar mecánicamente el haz del láser, o al aplicar un control de voltaje externo modulado. En la tabla I-1 se muestran los láseres de onda continua más comunes [21].

Tipo de láser	Nombre y material que produce el efecto láser.	Potencia	Longitud de Onda (nm)
Estado Sólido	Nd:YAG. Nd ³⁺ en matriz de YAG.	0.2 mW – 10 W	1064; 532; 355; 264.
	Ti:Safiro	150 mW – 1 W	840 – 1100
	GaAs	empalme p-n	840
	AlGaAs		50 mW
	GaInAsP		20 mW
Gas	HeNe	0.2 mW – 20 mW	632.8
	Ar	10 mW – 25 W	UV – 514
	CO ₂	10 mW – 25 kW	1060 – Lejano IR
	HeCd	1 mW – 10 mW	442; 325
	Kr	1 mW – 10 mW	476 – 647
	Xe	1 mW – 10 mW	Visible

Tabla I-1 Láseres de onda continua más comunes.

1.2.3.2 Láseres Pulsados.

1. Láseres de nanosegundos.

Estos láseres son los más comunes en los experimentos de ablación [17, 20]. En los láseres de estado sólido, como el Nd:YAG, o en los de gas, como el láser de nitrógeno, la duración del pulso puede cambiarse adecuando la dinámica del láser. Esto es, cambiando o modulando el factor de calidad (Q – factor) de la cavidad del láser. La idea básica de este sistema consiste en que solo por un tiempo breve se permite el paso del haz de luz en la cavidad, pero que la acción de bombeo – el efecto por medio del cual se genera la inversión de estados electrónicos responsables de la emisión- se mantiene constante de tal manera que una gran inversión de población se encuentra disponible cuando la condición de láser se satisface. Este interruptor Q (Q-switch) se consigue por medio de un acoplador acusto óptico o un dispositivo electro óptico [19]. En el caso de los

láseres de excímero, contracción de “dímero excitado”, en donde el medio activo es una molécula compuesta por una mezcla de gases inertes y halógenos, los cuales pueden formar un dímero sólo en su estado excitado. Esto produce una gran inversión de población pero con una vida media mucho más corta que en los láseres de gas o estado sólido por lo que solo pueden ser pulsados. Los principales láseres de pulsos de nanosegundos aparecen en la tabla I-2.

Tipo de Láser	Nombre y material que produce el efecto láser.		Energía (J) o Potencia (W)	δt (ns)	Longitud de Onda (nm)
Estado Sólido	Nd:	Er ³⁺ , Nd ³⁺ , Ho ³⁺ en matrices de YAG, YLF, vidrio.	1 mJ – 1 J	7 – 10	1064; 532; 355; 264.
	Er:		1 mJ – 100 mJ	7 – 10	1400 - 1900
	Ho:				
	Rubí		1 mJ – 100 J		694
Exímero	KrF		10 mJ – 10 J	5 – 30	248
	XeCl				308
	ArF				193
	XeF				351
	KrCl				222
Pigmento (Dye)	Rodamina	Requieren de otra fuente de luz (láser) para ser excitados.	1 mJ – 1 J	Cualquier tipo de pulso.	Sintonizables desde el UV hasta el IR
	Cumarina				
	Estilbene				

Tabla I-2 Láseres de pulsos de nanosegundos más comunes.

2. Láseres de picosegundos y femtosegundos.

La manera más común para la generación de pulsos cada vez más cortos, del orden de picosegundos (10^{-12} s) y femtosegundos (10^{-15} s) se logra mediante el método de amarre de modos (mode locking): una cavidad láser contiene una gran cantidad de ondas longitudinales estacionarias en la envolvente espectral de la transición láser. Aunque el láser es casi monocromático, los modos de estas ondas están tan cerca unos de otros que puede haber miles de ellos en un pequeño intervalo alrededor de la frecuencia principal. Si no hay ninguna influencia para escoger algún modo en particular,

entonces el ruido cuántico aleatorio disparará los modos de la misma manera aleatoria y la acción láser ocurrirá de manera continua con distintas fases con respecto a los otros modos longitudinales. Si hay alguna influencia que Q-interrumpa la acción del láser y que luego permita el paso de una ráfaga pequeña de luz, entonces ese pulso de luz utilizará la inversión de población que se ha acumulado en ese lapso de tiempo y se producirá un pulso más intenso. Esta es la forma en que funciona un oscilador láser. Una vez iniciado, el pulso amarrado, circulará por la cavidad por un período $t = 2L/c$, en donde L es la longitud de la cavidad y c es la velocidad de la luz. Si se le permite el paso por el interruptor Q, entonces el ciclo de un pulso se repetirá cada $2L/c$ segundos. Este método requiere que el láser oscile en muchos modos longitudinales por lo que no puede ser utilizado en muchos de los láseres de gas con líneas de emisión estrechas. Es utilizado en láseres de ión de Kr o Ar, de estado sólido, semiconductores y pigmentos.

El método de amarre de modos está limitado por la ganancia del ancho de la envolvente espectral del medio que produce el efecto láser. Una manera de generar pulsos cada vez más cortos es por medio del esparcimiento fuera del láser de esta envolvente espectral. Así, un pulso producido por el amarre de modos pasa a través de una fibra óptica, que esparce la longitud de onda de su espectro junto con una dispersión temporal ordenada. Entonces, el índice de refracción de la fibra provoca que la longitud de onda del haz para la cual este índice sea el más pequeño, la atravesará más rápidamente, generando un pulso que varía con el tiempo. Este pulso se comprime temporalmente al hacerlo pasar por una línea de retraso (delay – line) con un retraso diferencial de longitud de onda que compensa el retraso en la fibra [21 y referencias citadas ahí].

1.3 Interacción Láser – Material.

1.2 Mecanismos de absorción de luz.

En los experimentos de ablación láser, esto es, en experimentos en donde una parte sustancial de materia ($> 10^4 \mu\text{m}^3$) es removida de la superficie del blanco por la interacción de un haz láser, las longitudes de onda utilizadas son desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. En este intervalo espectral, la absorción de luz láser por sólidos puede ser descrita satisfactoriamente por modelos semiclásicos de oscilador armónico (p. ej., el modelo de Drude – Lorentz) con correcciones cuánticas cuando sea necesario. Dependiendo de las características del material (metales, semiconductores o aislantes), la energía depositada (absorbida) excita tanto electrones libres como transiciones electrónicas o vibracionales en átomos, moléculas ionizadas o defectos ópticamente activos. El mecanismo, densidad y vida media de la excitación inducida dependen de la estructura electrónica, composición, topografía y población de defectos del sólido irradiado, así como de la longitud de onda del láser y la duración del pulso. De esta forma, el haz de luz, a una frecuencia ω ($= c/\lambda$), interactúa con los electrones e induce una polarización \vec{P} en el material, la cual se superpone al campo eléctrico de la onda \vec{E} :

$$\vec{P} = \varepsilon(\omega)\vec{E} \quad (1.3.1)$$

en donde $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ es la función de respuesta dieléctrica compleja que puede ser transformada en el índice de refracción complejo $n_c = n + ik$ [22, 23]:

$$\begin{cases} n = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ k = \frac{1}{2} \left(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (1.3.2)$$

en donde n y k son el índice de refracción y el coeficiente de extinción respectivamente. Para una incidencia a un ángulo θ_0 con respecto a la normal, las reflectancias para polarización paralela (campo eléctrico transversal, ET) y normal

(campo magnético transversal, MT), dadas como la razón entre las intensidades incidentes y reflejadas, se expresan como:

$$\begin{cases} R_{\parallel}(\theta_0) = \frac{[(n^2 - k^2)\cos\theta_0 - u^2] + [2nk\cos\theta_0 - v^2]}{[(n^2 - k^2)\cos\theta_0 + u^2] + [2nk\cos\theta_0 + v^2]} \\ R_{\perp}(\theta_0) = \frac{(n\cos\theta_0 - u)^2 + v^2}{(n\cos\theta_0 + u)^2 + v^2} \end{cases} \quad (1.3.3)$$

en donde, para simplificar, se ha escrito:

$$\begin{aligned} 2u^2 &= (n^2 - k^2 - \sin^2\theta_0) + \sqrt{(n^2 - k^2 - \sin^2\theta_0)^2 + 4n^2k^2} \\ 2v^2 &= -(n^2 - k^2 - \sin^2\theta_0) + \sqrt{(n^2 - k^2 - \sin^2\theta_0)^2 + 4n^2k^2} \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Para las longitudes de onda en las cuales el material absorbe la radiación electromagnética ($k \neq 0$), la intensidad de la radiación sigue la bien conocida relación de Beer – Lambert, en donde el coeficiente de absorción α es el inverso de la longitud de absorción:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad \text{con} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.3.5)$$

La absorción se debe fundamentalmente a la acción de los siguientes mecanismos:

1. **Absorción por portadores de carga libres.** Para los metales, tanto los electrones de conducción como los de valencia pueden participar en la excitación producida por el haz; los primeros a través de la respuesta óptica de los electrones en la banda de conducción y los últimos por una respuesta ínter bandas, cuyo umbral corresponde a la separación energética de las bandas de valencia y de conducción. El intervalo de longitudes de onda para el cual los electrones de conducción absorben fotones por calentamiento directo del gas de electrones ocurre desde el ultravioleta hasta el infrarrojo. La función de respuesta dieléctrica para el gas de electrones en un metal, para la frecuencia ω , es:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (1.3.6)$$

$$\omega_p^2 = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}$$

en donde ω_p es la frecuencia de plasma, n_e es la concentración de electrones, e es la carga del electrón, ε_0 es la permitividad del vacío y m_e es la masa del electrón; Γ es la constante de amortiguamiento que aparece al considerar el movimiento de los electrones sujeto a una fuerza de amortiguamiento debida a las colisiones entre éstos y la red atómica [22, 24]. Esta constante de amortiguamiento está relacionada con la velocidad de Fermi, v_F y el camino libre medio de los electrones l , esto es, la distancia entre dos colisiones sucesivas promedio para un electrón. Al tiempo $\tau = 1/\Gamma = l/v_F$ se le conoce como “tiempo de relajación” y en un metal estándar es de $\sim 10^{-14}$ s [25, 26]. El movimiento colectivo del gas de electrones en contra del fondo iónico, y por lo tanto con la red cristalina, produce el aumento aparente de la masa del electrón, y el cuanto de energía asociado con esta interacción es lo que se conoce como *polarón*. Los tiempos de relajación electrón – fonón, τ_{e-f} , suelen ser del orden de $10^{-12} - 10^{-10}$ s.

2. **Absorción intrínseca.** En el caso de semiconductores y aislantes, en ausencia de excitaciones todos los electrones se encuentran en estados ligados, i. e., la banda de conducción se encuentra vacía, por lo que resulta que son transparentes excepto para longitudes de onda cercanas a las frecuencias de resonancia de los electrones con el campo electromagnético de la onda. La función de respuesta dieléctrica puede ser descrita a través del modelo clásico de Lorentz, en el cual la fuerza de enlace de los electrones en el material se aproxima por un conjunto de osciladores armónicos amortiguados. La respuesta al campo electromagnético del haz estaría dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (1.3.7)$$

en donde ω_p es, de nuevo, la frecuencia de plasma, y Γ es la constante de amortiguamiento que describe la amplitud de la frecuencia de resonancia ω_0 . Si bien en este modelo clásico una resonancia significa que la frecuencia de la radiación electromagnética está acoplada con la frecuencia de resonancia ω_0 del oscilador armónico, en mecánica cuántica esta resonancia corresponde a la transición entre dos estados separados por la banda de energía:

$$E - E_g = \Delta E = \hbar\omega_0 \quad (1.3.8)$$

A su vez, se tiene que multiplicar el factor de la constante de fuerza teniendo en cuenta la probabilidad de la transición. Este proceso de absorción es conocido como absorción *intrínseca* o *fundamental*. Para los fotones con energía $\hbar\omega < E_g$ el semiconductor es transparente (i.e. los fotones no son absorbidos). En la región de longitudes de onda pequeñas ($\hbar\omega$ grande) se observa un espectro continuo de absorción intensa limitada por un *borde de absorción* con una cierta pendiente para $\hbar\omega < E_g$. Este borde se encuentra generalmente en la región infrarroja del espectro. De acuerdo a la estructura de las bandas en el semiconductor, esta *absorción intrínseca* puede ocurrir interbandas, esto es, entre dos bandas; o en una sola banda, esto es, intra banda. La transición más importante es la primera y está relacionada con transiciones ópticas *directas* o *indirectas*:

- Transiciones *directas*: En este caso, como ocurre en cristales de InSb, GaAs o Cu₂O [25, 26], las transiciones electrónicas se producen entre los estados energéticos correspondientes a los extremos de las bandas permitidas, esto es, en donde los valores del vector de onda k es casi cero, de tal manera que se cumpla que:

$$k' - k = k_f \quad (1.3.9)$$

en donde k y k' son los vectores de onda del electrón en los estados inicial y final y k_f es el vector de onda del fotón. Para longitudes de onda mayores de 1 μm , el valor de k_f es muy pequeño comparado con el de k , por lo que $k = k'$. Para estas transiciones, el coeficiente de absorción α es

de la forma $\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ en donde A es un coeficiente que tiene que ver con la probabilidad de la transición [25, 27]. En cristales muy puros no debe existir absorción de fotones con energía menor que E_g .

- **Transiciones indirectas:** En sólidos con estructuras de bandas complicadas, como es el caso del Si y el Ge [25 – 27], las transiciones ocurren cuando la diferencia $k'-k \neq 0$. En estos casos es necesaria la participación de fonones (cuantos de las vibraciones de la red), ya sea por absorción o emisión de estos, que aseguren la conservación del momento al variar el vector de onda del electrón. Para estos casos, la

variación del coeficiente de absorción es
$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{A^* (\hbar\omega - E_g \pm E_p)^2}{\pm \left(\exp\left(\pm \frac{E_p}{kT}\right) \mp 1 \right)}$$
, en

donde A^* también es una constante que depende de la probabilidad de la transición y los signos (\pm) ocurren cuando $\hbar\omega > E_g \pm E_p$ [25, 27].

Estas excitaciones electrónicas pueden tener una duración de 10^{-12} – 10^{-6} seg. En materiales amorfos la ausencia de una estructura cristalina permite la infracción de las reglas de transición. La probabilidad de que ocurra una transición indirecta es mayor pues no necesita la compensación del vector de onda por un fonón y por lo tanto aumenta la absorción. Así, por ejemplo, la absorción debida a transiciones indirectas del a-Si aumenta en un factor de 10 comparado con el c-Si a temperatura ambiente y para energías del fotón por debajo de la banda prohibida [28]. En estos casos, el coeficiente de absorción tiene la forma

$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$ para las transiciones directas mientras que para las transiciones indirectas prohibidas, el coeficiente de absorción en el borde de absorción aumenta al cuadrado del valor para el cual la energía del fotón excede el umbral.

3. **Absorción excitónica:** Cuando la energía del fotón absorbido es capaz de hacer pasar a un electrón de la banda de valencia a un estado excitado,

pero ligado aún al hueco generado, (generándose un par hueco – electrón cuyo movimiento relativo al centro de masas del par es similar al del electrón y el protón en el átomo de hidrógeno), la energía de formación de dicho estado y correspondiente al del estado hidrogenoide, recibe el nombre de excitón. Puede desplazarse a través del cristal, transportando la energía de excitación pero no carga. Los excitones pueden formarse con bastante facilidad en los dieléctricos, ya que en ellos la atracción coulombiana del electrón y el hueco es notoria; en cambio, en los semiconductores esta atracción es pequeña y por lo tanto la energía de enlace también lo es. Así se tiene, por ejemplo, que el Si, con una energía de banda prohibida en el infrarrojo (1.17 eV) tiene una energía de enlace de excitón de 14.7 meV, mientras que para el KBr la banda prohibida tiene un valor de 6.0 eV (lejano UV) y el enlace de excitón es de 400 meV [27]. Por esta razón, la longitud del enlace del excitón puede abarcar varias celdas elementales en los cristales (con un radio aproximado de 15 nm). El espectro de energías del excitón está dado por:

$$\hbar\omega = E_g - \frac{E_{exc}}{m^2}, \quad \text{con } m = 1, 2, 3, \dots \quad (I.3.10)$$

en donde E_{exc} es la energía del excitón. En el caso de sólidos de banda prohibida indirecta, la formación de excitones requiere la asistencia de un fonón. Los fotones con una energía mayor que la energía base de excitón ($m = 1$) producen tanto pares electrón – hueco como excitones. Aquellos con energía entre la primera banda de excitón E_g producen excitones, mientras que para energías mayores a E_g producen pares electrón - hueco. El excedente de energía cinética para excitones así como para pares electrón – hueco se transfiere a los fonones por interacciones electrón – red en tiempos del orden de picosegundos. Así, la absorción de fotones en el visible o en el ultravioleta produce tanto excitaciones electrónicas como excitaciones vibracionales en las regiones superficiales del sólido irradiado.

4. **Absorción por impurezas.** La presencia de impurezas en semiconductores y dieléctricos produce cambios en la estructura de bandas

al aumentar (o disminuir) la presencia de portadores de carga, por lo que es posible la violación de las reglas de transición, esto es, la aparición de transiciones prohibidas. Así la estructura de bandas se vuelve mucho más compleja por lo que el espectro de absorción puede presentar una mayor cantidad de transiciones indirectas. Cuando se añaden huecos o electrones a los semiconductores, estos se comportan como un estado hidrogenoide embebido en el sólido (semejante al excitón), por lo que es de esperarse que el electrón (o hueco) en el átomo donante (o en el aceptor) puede ser excitado ópticamente de un estado ligado a otro. Además, se espera que estas transiciones obedezcan las reglas de selección similares a las del átomo de hidrógeno, i. e., transiciones dipolares permitidas para transiciones entre estados s y p , pero prohibidas para estados con la misma simetría ($s \rightarrow s$ o $p \rightarrow p$ por ejemplo). Este tipo de excitaciones pueden tener vidas medias más largas que los procesos de absorción anteriores ($<10^{-7}$ s).

1.2 Procesos multifotónicos y efectos no lineales en los mecanismos de absorción.

Los mecanismos de absorción de luz mencionados en la sección anterior son independientes de la intensidad I para intensidades relativamente bajas (potencia por unidad de área) de la radiación electromagnética. Sin embargo, un aumento en la intensidad de la radiación elevará la temperatura en los metales en función del número y la energía de los fotones absorbidos, mientras que para los semiconductores y aislantes se provocará el aumento en el número de las excitaciones en las bandas de conducción – valencia que establecen la densidad inicial de los pares electrón – hueco. Al acoplarse con los distintos mecanismos de relajación, estos determinarán la energía y la densidad de electrones y huecos disponibles para recombinaciones tales como el calentamiento y las transiciones Auger (aquéllas transiciones en la cual un electrón es removido de los niveles de capa cerrada, dejando una vacancia; un electrón de un nivel de energía mayor puede caer en esta liberando energía, la cual puede manifestarse con la emisión

de fotones o puede transferirse a otro electrón el cual es expulsado del átomo). Para intensidades de moderadas a altas (en el intervalo de MW/cm²) el mecanismo de relajación por medio del cual los electrones y los huecos se recombinan, y la respuesta de la red a la creación y movimiento de excitones dependen de manera complicada tanto de la razón de la energía del fotón $\hbar\omega$ y la banda prohibida E_g como de la estructura electrónica y la configuración de enlaces del sólido y sus defectos incorporados. Cuando la energía del fotón es mayor o igual que E_g , la interacción láser – material está dominada por transiciones de un solo fotón. Pero cuando la energía del fotón es menor a E_g , entonces la luz láser puede inducir tanto transiciones de un solo fotón entre estados superficiales o de defectos y la banda de conducción; o transiciones multifotón (o de fotones múltiples) entre las bandas de conducción y de valencia, esto es, el electrón puede absorber dos o más fotones simultáneamente (en menos tiempo que el tiempo de relajación) y alcanza un nivel energético excitado que corresponde a la suma de la energía de ambos fotones, estado para el cual no es necesaria la existencia de un nivel intermedio y que además puede no corresponder a ningún estado electrónico o vibracional del átomo, manteniéndose en un estado excitado “virtual”. Estas transiciones pueden verse acentuadas con la presencia de defectos, con lo cual aumenta la densidad de las excitaciones electrónicas y los pares electrón – hueco [29]. Cuando la intensidad de la radiación láser es aún mayor, [del orden de GW/cm² y mayores] la ley de Beer deja de ser válida, debido a que la probabilidad por unidad de tiempo de crear algún producto en una reacción particular, estará en función del producto de la intensidad de la radiación incidente por la sección eficaz. Así, la intensidad de la radiación a una profundidad z en el blanco estará dada por:

$$I(z) = I_0 \exp \left\{ - \left(\sum_i \alpha_i(\omega) + \sum_j \beta_j(\omega) I + \sum_k \gamma_k(\omega) I^2 + OS \dots \right) \right\} \quad (I.3.11)$$

en donde α_i , β_j y γ_k son los coeficientes de absorción de uno, dos y tres fotones respectivamente, correspondientes a las especies absorbentes $\{i, j, k\}$ y OS se refiere a términos de orden superior. Así, α_i es el coeficiente de absorción lineal de la ley de Beer. Estos coeficientes de absorción están relacionados con la

densidad de cada especie absorbente y su correspondiente sección eficaz. El número de excitaciones electrónicas o vibracionales por unidad de tiempo en una sección del sólido irradiado está dado por: $N^{(n)} = \sigma^{(n)} \times \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^n$ para una excitación multifotónica de orden n , en donde σ es la sección eficaz de la excitación e I es la intensidad de la radiación. Para valores típicos de secciones eficaces para absorciones de uno dos y tres fotones, el número de excitaciones interbandas para pulsos de nanosegundos y densidades de energía de 1 J cm^{-2} es del orden de 10^{-2} para excitaciones de un solo fotón, pero del orden de $10^{-7} - 10^{-10}$ para excitaciones de dos y tres fotones [29]. Así, al aumentar la intensidad también aumenta la probabilidad de absorciones de dos y tres fotones. Para pulsos de nanosegundos, y energías de 100 mJ, la probabilidad de absorción de dos fotones es del orden de 10^{-7} , pero en el caso de femtosegundos la probabilidad de absorción de dos y tres fotones llega a ser hasta de 0.5 [10, 29].

Además de la absorción multifotón, es necesario considerar los efectos ópticos no lineales, dadas las altas intensidades y duración de los pulsos de que se disponen en los láseres actuales, en el tratamiento sobre los mecanismos de la ablación láser. Los efectos ópticos no lineales se deben a los cambios dinámicos sobre todo en semiconductores y aislantes producidos por el campo óptico aplicado. La polarización inducida \mathbf{P} en el material puede expandirse en una serie de potencias del campo eléctrico aplicado $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ como sigue [10, 23, 29]:

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (1.3.12)$$

en donde los índices se refieren a las coordenadas cartesianas en el material y a la dirección de la polarización del campo óptico aplicado. Las susceptibilidades ópticas $\chi^{(q)}$ son tensores que están en función de la frecuencia y en principio, pueden calcularse a partir de las propiedades ópticas del medio irradiado. La susceptibilidad óptica a primer orden, $\chi^{(1)}$, está relacionada con el coeficiente de absorción α y el índice de refracción n por medio de las ecuaciones:

$$n^2 = \chi^{(1)} + 1; \quad \alpha = \frac{\omega}{nc} \chi^{(1)} \quad (1.3.13)$$

Algunas características y sus efectos ópticos, de acuerdo a las correspondientes susceptibilidades ópticas son:

- Segundo orden, $\chi^{(2)}$: Generación de 2° armónico y rectificación óptica. Dado que la susceptibilidad óptica a segundo orden es cero para materiales centro simétricos, la generación de segundo armónico puede utilizarse como diagnóstico de superficies dado que el rompimiento de simetría en éstas, permite la generación de segundo armónico.
- Tercer orden, $\chi^{(3)}$: Este es un tensor de cuarto grado con 81 componentes, las cuales pueden reducirse al considerar los elementos de simetría aplicables a la mayoría de los medios. Sus efectos asociados son: (a) Generación de 3° armónico, (b) dispersión Raman y Brillouin, (c) Conjugación de fase y (c) auto enfoque. Este último efecto es particularmente catastrófico en un material con índice de refracción del tipo $n(I) = n + n_2 I$. En un material dieléctrico éste puede actuar como una lente con un foco que varía tanto con la distancia al eje del haz como con la distancia del plano focal de la lente utilizada para enfocarlo. Para materiales sin un eje de simetría principal, la susceptibilidad a tercer orden se relaciona con el índice de refracción no lineal y con el coeficiente de absorción no lineal de acuerdo a las siguientes relaciones [30]:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n} \Re_e [\chi^{(3)}] \quad y \quad \beta = \frac{96\pi^2 \omega}{n^2 c^2} \Im_m [\chi^{(3)}] \quad (1.3.14)$$

Para una intensidad alta, el haz del láser se romperá en múltiples haces cuando el auto enfoque compense la tendencia del haz por auto difractarse. Se puede mostrar ([30]), que el diámetro d de uno de estos haces está dado por:

$$d = \frac{0.61\lambda}{\sqrt{2nn_2I}} \quad (1.3.15)$$

y la potencia de uno de éstos haces define la potencia necesaria para el autoenfoco, llamada *potencia crítica*, y está dada por:

$$P_{crit} = \frac{\pi^2}{4} d^2 I = \frac{\pi (0.61\lambda)^2}{8n_2} \quad (I.3.16)$$

la cual es independiente del diámetro del micro haz. La potencia crítica de algunos materiales se presenta en la tabla I-3, de la cual se observa que el efecto de auto enfoque bien puede presentarse en experimentos de ablación con láseres de nanosegundos.

Material	Banda Prohibida.(eV)	Índice de refracción	Índice de refracción no lineal (cm ² W ⁻¹)	P _{crit} (W)
CS ₂	3.9	1.700	2.6 x 10 ⁻¹⁸	3.7 x 10 ⁴
Sílice fundida	7.8	1.458	2.7 x 10 ⁻²⁰	4.2 x 10 ⁶
BK-7	5.6	1.517	3.4 x 10 ⁻²⁰	3.2 x 10 ⁶
Al ₂ O ₃	7.3	1.768	2.5 x 10 ⁻²⁰	3.7 x 10 ⁶
BaF ₂	9.2	1.475	2.9 x 10 ⁻²⁰	3.9 x 10 ⁶
CaCo ₃	5.9	1.590	2.3 x 10 ⁻²⁰	4.5 x 10 ⁶
LiNbO ₃	3.9	2.200	1.0 x 10 ⁻¹⁹	7.5 x 10 ⁻⁵
KBr	6.0	1.530	6.1 x 10 ⁻²⁰	1.8 x 10 ⁶
Te vítreo	3.6	2.000	1.7 x 10 ⁻¹⁹	4.9 x 10 ⁵

Tabla I-3 Potencias críticas de auto foco P_{crit} para diversos materiales dieléctricos a la longitud de onda λ de 1064 nm [29].

I.2 Procesos de Relajación.

Una vez que la energía del haz láser ha sido absorbida por el sólido, la segunda etapa del proceso de interacción láser - material consiste en el mecanismo de termalización de los electrones excitados, esto es, la serie de mecanismos por los cuales se disipa su energía en el resto del material, los cuales están definidos por la competencia entre procesos de relajación localizados –tales como el confinamiento en defectos (*trapping on defects*) y en distorsiones de la red; y no localizados –principalmente la dispersión electrón – fonón. La ablación de material ocurrirá cuando los procesos localizados mantengan la energía absorbida por un tiempo mayor que algunos cuantos períodos vibracionales (una duración suficiente como para que los enlaces se rompan y el átomo o molécula se aparte de su posición de equilibrio) y así evitar que los procesos no locales disipen la energía y el sistema regrese a su estado base. Los procesos de ablación pueden tratarse como una de las diversas transiciones no radiantes posibles, que involucran los procesos de transformación de energía elementales siguientes [29]:

1. Energía electrónica a vibracional por dispersión electrón - fonón. Este es el principal mecanismo de relajación en metales y semiconductores elementales, el cual es esencialmente no local. Esto se debe, en gran medida, a la eficiencia del acoplamiento electrón – fonón de estos materiales. Así, la forma en la cual es posible la ablación láser en estos sistemas estará dada ya sea por la presencia de defectos [31] o por la duración del pulso: es necesario que este termine antes de que la difusión térmica fuera del área irradiada empiece a calentar los alrededores, disipando la energía. Los experimentos con láseres de pulsos ultracortos (de fs) indican que el proceso principal de ablación es, en este sentido, por acoplamiento electrón - fonón [32].
2. Energía de excitación electrónica a energía de configuración o de una coordenada de configuración a otra. En materiales aislantes de enlace iónico, la excitación electrónica tiene la forma de la creación

de un hueco en el anión; si se llega a formar un excitón, esta energía puede evolucionar a la formación de una nueva configuración electrónica por reacción, como por ejemplo en un par defecto intersticial – vacancia.

3. Energía vibracional de un grado de libertad a otro. Finalmente, también es posible para la energía vibracional de un determinado grado de libertad, como podría ser la vibración de un enlace particular en una molécula, llegue a convertirse en modo vibracional distinto.

Como se mencionó en la sección correspondiente a las excitaciones ópticas fundamentales en sólidos, los diversos procesos de relajación y transporte tienen vidas medias que van del orden de pico segundos a femto segundos. Un caso especial corresponde a las excitaciones en defectos o impurezas en el material. Los niveles de energía de defectos capaces de donar o aceptar carga se encuentran dentro de la banda prohibida, lo cual genera diversas posibilidades para localizar y liberar energía, y que pueden ocurrir en tiempos tan largos como de 1 ns [29]. El papel que tienen los defectos en los procesos que siguen a la fotoexcitación son:

1. Actúan como centros de recombinación para electrones y huecos, por lo que eliminan pares hueco – electrón como potenciales disipadores de energía.
2. Al debilitar los enlaces locales, pueden funcionar como “centros de nucleación” para una rápida multiplicación de sitios de ablación en el material.
3. Pueden almacenar la energía absorbida en un sitio de la red por largos períodos de tiempo en modos localizados, por lo que contribuyen al rompimiento de enlaces.

La competencia entre los procesos localizados y no – localizados de relajación y sus constantes de tiempo características, varían con las propiedades del material, longitud de onda y duración del pulso láser, y ha sido bien estudiada tan sólo para unos cuantos casos (ver por ejemplo [29] y referencias citadas ahí).

Se debe hacer énfasis, también, que con las altas intensidades que se pueden obtener con los láseres, los mecanismos de excitación y relajación de energía pueden alterarse de manera muy significativa con respecto a aquéllos que son relevantes para intensidades de luz bajas. Así, por ejemplo, en moléculas poliatómicas los estados vibracionales altamente excitados pueden tener vidas medias de $10^{-13} - 10^{-11}$ s [33].

En general, la termalización de la energía de excitación, esto es, el proceso por el cual la energía se disipa en calor, puede ser descrita por el tiempo de relajación τ_R . Se considera a un proceso térmico cuando $\tau_R \ll \tau_T$, en donde τ_T caracteriza a la duración de la excitación externa inicial. En el caso de la irradiación por láser ésta τ_T es la duración del pulso, τ_p . Si ocurre que $\tau_R \ll \tau_p$ entonces el detalle de los mecanismos de excitación se vuelven irrelevantes y por lo tanto, el haz puede considerarse simplemente como una fuente de calor.

1.4 Ablación Láser.

La ablación láser es el resultado de la conversión de una excitación electrónica o vibracional inicial, producida por la absorción de luz láser, en energía cinética de movimiento nuclear que da lugar a la expulsión de átomos, moléculas, iones, electrones y aún de cúmulos, desde la superficie irradiada. En este proceso, la cantidad de materia removida excede típicamente un décimo de monocapa por pulso (se define a la monocapa como a la película o capa de un compuesto que tiene el espesor de una molécula); la superficie es modificada en su topología, estructura y en su composición a escala mesoscópica. La formación de una “pluma” de ablación –una nube de gas en expansión, con una densidad que puede ser media o baja y débilmente ionizada es la característica principal para diferenciar este proceso con otros procesos de evaporación. Más aún, la ablación láser es un fenómeno mesoscópico que involucra propiedades del material a escalas para las cuales las propiedades masivas del material –la elasticidad y la compresibilidad, por ejemplo- son importantes en su descripción [34]. En ese sentido, la ablación láser está asociada con la longitud característica $d_{meso} \cong$

$\tau_{\text{láser}} \cdot v_s$, en donde $\tau_{\text{láser}}$ es la duración del pulso láser y v_s es la velocidad del sonido promedio del material, con lo que se considera que la excitación, la termalización y la inestabilidad de la red son producidas por el pulso láser durante toda su duración [29, 34]. Esta longitud, que puede llegar a ser de decenas de micras en algunos materiales, está asociada, por un lado, con la idea de que la ablación implica la excitación y la remoción de un volumen del orden de $10^4 \mu\text{m}^3$ del material irradiado, y por el otro, estas escalas de tamaño son consistentes con las longitudes de difusión típicas asociadas con la respuesta térmica a la ablación láser [10, 29, 34]. Estas constantes de difusión están dadas por la densidad y la velocidad del sonido del material y es en este sentido la importancia que tienen las propiedades mecánicas y térmicas masivas de material [34]. Dadas las características propias de cada material, la ablación láser es un fenómeno con un umbral de ablación, esto es, la remoción de material ocurre a partir de un valor crítico de la energía entregada por el láser.

En la literatura se pueden encontrar una gran variedad de modelos teóricos sobre la ablación láser que describen el proceso para diferentes condiciones: longitud de onda (UV, Vis, IR), densidades de potencia ($10^4 - 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$), duración del pulso (fs, ps, ns), tipo de material usado como blanco (metales, sólidos orgánicos, semiconductores, dieléctricos...), atmósfera ambiente (vacío, gas ambiente). De acuerdo a la duración del pulso láser, la interacción láser – materia suele describirse de dos maneras: térmica y no térmica. Como se mencionó anteriormente, esta distinción se debe a los tiempos de relajación de la excitación fotoinducida del material irradiado.

1.4.1 Procesos Térmicos.

Para pulsos del orden de ns y mayores, se considera que la energía óptica se convierte instantáneamente en calor y que la estructura se encuentra en equilibrio termodinámico al finalizar el pulso; los procesos de relajación en el material eventualmente provocan que la estructura vibre y esta vibración se transmitirá por todo el material mediante los procesos de difusión normales a través de los enlaces de los átomos (o moléculas) de la estructura. Son estas

vibraciones las que genéricamente se detectan como calor. Si se absorbe suficiente energía entonces las vibraciones se vuelven de gran amplitud tal que el enlace molecular se estira al punto en que sus propiedades mecánicas cambian y se dice, entonces, que sufre una transición de fase (fusión). A mayor energía, entonces, los enlaces moleculares se pierden y el material se empieza a evaporar. El material evaporado todavía es capaz de absorber un poco de radiación, dado que sólo está formado por electrones ligados; sin embargo, si el gas está lo suficientemente caliente, los electrones pueden estar libres y entonces se tiene un plasma [15 - 20]. Esta interacción puede ser descrita, por tanto, de acuerdo a la segunda Ley de Fourier sobre conducción de calor, en la cual el balance de calor en un elemento diferencial del volumen del material, como se muestra en la figura I-5, está dado por [35]:

Calor entrante – Calor saliente = Calor acumulado + Calor generado.

La diferencia entre el calor entrante y el calor saliente depende de las razones de conducción y de convección. Si se considera el transporte de energía tan sólo la dirección x , el flujo de calor debido a la conducción estará dado por:

$$Q(x,t)_c = \left\{ -k \frac{\partial T}{\partial x} + k \left[\frac{\partial T}{\partial x} + \left(\frac{\partial(\partial T/\partial x)}{\partial x} \right) \delta x \right] \right\} \delta y \delta z \quad (1.4.1)$$

$$= k \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \delta x \delta y \delta z$$

por lo que la conducción total en las tres dimensiones es:

$$k \nabla^2 T \delta x \delta y \delta z \quad (1.4.2)$$

En el caso del flujo de calor debido a la convección, se tiene que:

$$Q_{cv} = \rho C_p U_x \delta z \delta y T - \rho C_p U_x \delta z \delta y \left(T + \frac{\partial T}{\partial x} \delta x \right) \quad (1.4.3)$$

$$= -\rho C_p U_x \nabla T \delta x \delta y \delta z$$

(esto es, una pérdida positiva de calor para un gradiente de temperaturas negativo).

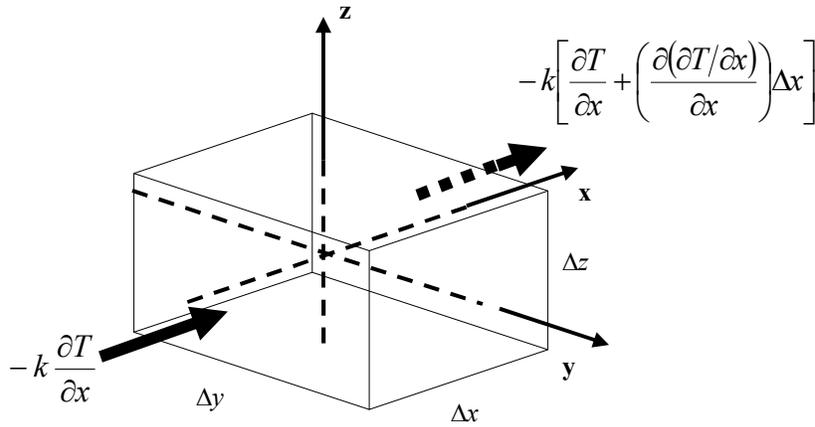


Figura I-5 Conducción de calor en un elemento diferencial de volumen.

En donde, t = tiempo (s), ρ = densidad (kg m^{-3}), k = conductividad térmica, T es la temperatura (K), C_p = capacidad calorífica a presión constante ($\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$) y U_x = velocidad (m s^{-1}) del material calentado con respecto a la fuente de calor. Para el caso de la acumulación, se tiene que es igual a:

$$Q_{Ac} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \delta x \delta y \delta z \quad (1.4.4)$$

y la generación de calor:

$$Q_g = Q_g \delta x \delta y \delta z \quad (1.4.5)$$

en donde Q es la fuente de calor generado por unidad de volumen (W m^{-3}), por lo que la ecuación de balance total resulta ser:

$$k \nabla^2 T - \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -Q = Q_c + Q_{cv} + Q_{Ac} + Q_g \quad (1.4.6)$$

por lo que,:

$$-\frac{U}{D_T} \nabla T + \nabla^2 T - \frac{1}{D_T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{Q_g}{k} \quad (1.4.7)$$

$$D_T = \frac{k}{C_p} = \frac{k}{c n_{mol}}$$

es, en principio, la ecuación básica que requiere resolverse.

La fuente de calor Q puede escribirse para el caso de la irradiación láser en una dimensión como:

$$Q(x,t) = (1 - \Re)\phi\delta t + W(x,t) \quad (1.4.8)$$

El primer término de esta ecuación corresponde a la energía del láser absorbida por el material, por lo que \Re es la reflectividad del material y $\phi\delta t$ es la densidad de energía del láser (J cm^{-2}). El segundo término $W(x,t)$ corresponde a la energía adicional requerida o proveída si ocurren cambios de fase o reacciones químicas.

Existen en la literatura una gran cantidad de modelos que describen la interacción láser – material que se basan en la solución a esta ecuación [10, 20, 36 – 42 (por citar algunos)], y en todos se considera al flujo de calor en una sola dimensión, lo cual está justificado al considerar que las longitudes de absorción y de difusión de calor del material irradiado suelen ser mucho menores que el diámetro de haz láser [10].

Cuando la duración del pulso del láser es mayor a 100 ns y la irradiancia es menor que 10^6 W/cm^2 , el proceso dominante en la remoción de material del blanco es la vaporización térmica y se considera que el problema puede ser tratado como un proceso cuasi estacionario y la interacción del haz con el vapor puede ignorarse. Sin embargo, para pulsos del orden de nanosegundos e irradiancias del orden de $10^8 - 10^9 \text{ W/cm}^2$ las partículas (cúmulos, moléculas, átomos, iones y electrones) que componen el vapor tienen una gran energía cinética y pueden interactuar con el haz láser formando un plasma. Los límites de validez de la ecuación de calor son principalmente:

- La ecuación de calor es una descripción macroscópica promedio del medio en donde las fluctuaciones térmicas son pequeñas. Si se considera la escala de tamaños para la cual tal descripción es apropiada, considérese un cubo de longitud l con N átomos (o moléculas) por unidad de volumen. Entonces, las fluctuaciones de temperatura serán:

$$\frac{\delta T}{T} \approx (Nl^3)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.4.9)$$

por lo que $l \approx (\delta T/T)^{-2/3} N^{-1/3}$. Si la fluctuación de temperatura $\delta T/T = 10^{-3}$ entonces se obtiene un valor de $l \approx 0.02 \mu m$ para los sólidos ($N \approx 10^{23} \text{ átomos/cm}^3$) y para los gases de $l \approx 1 \mu m$ para $N = 10^{18} \text{ átomos/cm}^3$. Por lo tanto cuando el proceso ocurre en estructuras submicrométricas y con gases a bajas presiones resulta inadecuada su aplicación.

- Los valores de las constantes termodinámicas y ópticas de los materiales generalmente se obtienen de mediciones estacionarias (o cuasi estacionarias) a partir de pequeños gradientes de temperatura. En la ablación láser los gradientes de temperatura típicos son del orden: $\nabla T \approx \Delta T/l$ en donde l es una longitud característica, como el foco del láser, la longitud de difusión térmica, la longitud de penetración óptica, etc. En todo caso, ∇T puede llegar a ser de $10^5 - 10^{10} \text{ K/cm}$, por lo que los valores de los parámetros térmicos relevantes en la ablación pueden variar significativamente con respecto a los problemas de conducción de calor convencionales, por ejemplo, la conductividad térmica k .
- La topología de la superficie del material irradiado afecta de manera sustancial tanto las propiedades ópticas como las térmicas.

A pesar de estos límites de validez, uno de los primeros modelos utilizados para hacer una descripción de la interacción láser – material [43, 44] y que permite comprender la física básica de este fenómeno, (además de dar una estimación en ordenes de magnitud), utiliza las longitudes de difusión térmica L_T y la longitud de penetración de la luz L_0 , para definir los siguientes regímenes:

- Absorción débil $L_0 > L_T$: en este caso la energía del láser alcanza una longitud de penetración, dada por la ley de Beer (ec. 1.3.5), en el material menor que la longitud de difusión térmica; esto es, se comporta con un decaimiento exponencial con la profundidad.
- Absorción fuerte: $L_0 < L_T$. A diferencia del caso anterior, la rápida conducción de la foto excitación depositada se transmite por la rápida

conducción de calor, por lo que el volumen calentado es mayor que el volumen irradiado. La conducción de calor ocurre en la misma escala de tiempo que la del pulso.

Si ahora se considera que el volumen calentado es isotérmico, sin pérdidas de calor y en una dimensión, entonces la ecuación (1.4.2) toma la forma:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{D_T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.4.10)$$

con las siguientes condiciones a la frontera:

a) En la superficie del material el cambio de temperatura es igual a la cantidad de energía absorbida:

$$x \rightarrow 0: -k \frac{\partial T}{\partial x} = (1 - \mathfrak{R}) \phi \delta t \quad (1.4.11)$$

b) La variación de la temperatura es nula conforme a mayor profundidad en el material:

$$x \rightarrow \infty: \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (1.4.12)$$

c) En un principio el blanco se encuentra a una temperatura inicial T_0 :

$$t = 0 \rightarrow T = T_0 \quad (1.4.13)$$

La solución de esta ecuación se calcula por medio de la función de Green, y su resultado es [16]:

$$T_{x,t} = \frac{2(1 - \mathfrak{R})\phi\delta t}{k} \left\{ (D_T \delta t)^{1/2} \operatorname{ierf} \left[\frac{x}{2(D_T \delta t)^{1/2}} \right] \right\} \quad (1.4.14)$$

con:

$$\operatorname{ierf} = \frac{e^{-u^2}}{\pi^{1/2}} - u [1 - \operatorname{erf}(u)]$$

Al utilizar las aproximaciones convenientes a la función de error, el aumento de la temperatura al final del pulso está dado aproximadamente por [44]:

$$T_{x,\delta t} \cong 1.13(1-\mathfrak{R})\phi\delta t \frac{\sqrt{D_T\delta t}}{\rho C_p}, \quad L_0 \ll L_T \quad (I.4.15)$$

$$T_{x,\delta t} \cong \alpha(1-\mathfrak{R})\phi\delta t \frac{1}{\rho C_p}, \quad L_0 \gg L_T$$

La vaporización del material ocurrirá solamente si la energía del láser aumenta la temperatura del volumen calentado hasta el punto de fusión ($T = T_{fus}$), lo funde, y entonces transmite el calor de sublimación a alguna fracción del material fundido. Así, el término $W(x,t)$ de la ecuación (I.4.8) se escribe en términos del calor latente de fusión ΔH_{fus} y de evaporación ΔH_v , en términos de la entalpía (pues es un proceso a presión constante) queda como [10]:

$$W(x,t)dV \approx U_{ls}\Delta H_{fus}dF_{ls} + U_{vs}\Delta H_v dF_{vl} \quad (I.4.16)$$

en donde U_{ls} , U_{lv} , y dF_{ls} , dF_{lv} , son las velocidades y elementos de superficie de las interfaces líquido – sólido y vapor – líquido respectivamente, del elemento de volumen dV . Si ahora se utiliza una aproximación de la entalpía total ($\Delta H(T)$), ignorando la energía cinética del vapor [10], se tiene:

$$\Delta H(T) \approx \int_{T_0}^T \rho(T')C_p(T')dT' + \mathcal{H}(T-T_{fus})\Delta H_{fus} + \mathcal{H}(T-T_v)\Delta H_v \quad (I.4.17)$$

El primer término de esta ecuación corresponde la densidad de entalpía requerida para calentar el material desde la temperatura T_0 a la temperatura T (en sólidos y líquidos es igual a la densidad de energía). El segundo término corresponde al calor latente de fusión y el tercero al calor latente de evaporación. La función $\mathcal{H}(T-T_j)$ es la función de Heaviside:

$$H(T-T_j) = \begin{cases} 0, & T < T_j \\ 1, & T > T_j \end{cases} \quad (I.4.18)$$

Para conocer el umbral de densidad de energía del láser $(\phi\delta t)_{umbral, v}$, al menos en una aproximación en orden de magnitud, se puede considerar que tanto la densidad como la capacidad calorífica del material permanecen constantes. Así, la energía necesaria para elevar la temperatura del volumen irradiado (del material) a la temperatura de fusión T_{fus} en un tiempo δt será (sin tomar en cuenta la evaporación):

$$(\phi\delta t)_{umbral,v} = \frac{\Delta H_{fus} \cdot n_{mol} L_t + (T_{fus} - 298K) \cdot c \cdot n_{mol} \cdot L_t}{(1 - \mathfrak{R})} \quad (I.4.19)$$

en donde se considera que inicialmente el blanco está a temperatura ambiente (298 K). Una energía mayor que este umbral produce el vapor. Suponiendo que la densidad de energía del láser está por encima del umbral, el número de partículas de vapor creadas por cada pulso del láser es:

$$\Delta N = \frac{(1 - \mathfrak{R})(\phi\delta t - (\phi\delta t)_{umbral,v}) \cdot \delta A \cdot \left(6.02 \times 10^{23} / mol\right)}{\Delta H_v} \quad (I.4.20)$$

En donde δA es el área de irradiación láser en el material. El espesor correspondiente del material removido del blanco es entonces:

$$\Delta z = \frac{\Delta N / \left(6.02 \times 10^{23} / mol\right)}{\delta A \cdot n_{mol}} \quad (I.4.21)$$

Este modelo simple resulta inadecuado cuando se aplican a densidades de potencia del orden de 10^8 W/cm² ya que sobre estima la cantidad de material removido, pues supone que el volumen calentado es isotérmico [17], no considera la conducción lateral de calor, ni las pérdidas de radiación y omite los efectos del vapor de la pluma. Esta se desarrolla rápidamente y puede impedir que la luz del láser llegue al blanco, reduciendo la duración efectiva del pulso. Así, por ejemplo, el valor calculado del umbral de ablación para el cobre con este modelo, es de 2.11 J/cm² (los valores utilizados para la fórmula (I.40) aparecen en la tabla I-2 [10]) por lo que al calcular la cantidad de átomos de cobre vaporizados por pulso, con una densidad de potencia de 2.4×10^9 W/cm² en el UV, se obtiene un valor de 4.55×10^{17} átomos/pulso. El espesor de la región vaporizada es, entonces, de 0.535 μ m. Sin embargo, varios resultados experimentales reportan umbrales de energía de varios J/cm² [17, 45].

	k (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	c (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	n_{mol} (mol/m ³)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	ΔH_v (kJ/mol)	L_t	T_{fus} (K)	\mathcal{R}
Cobre	401	24.5	1.41 x 10 ⁵	13.1	325	2.41 μm	1357	0.34

Tabla I-4 Valores de las constantes termodinámicas del cobre.

Durante y después de que el pulso ya ha terminado, el vapor producido es muy denso y tiene la forma de un disco plano de área δA , y un espesor L_t . Si ahora se supone que el frente de la pluma se mueve durante el pulso a una rapidez promedio (utilizando la teoría cinética) de:

$$u_0 = \left(\frac{8k_B T_m}{\pi m_g} \right)^{1/2} \quad (I.4.22)$$

con m_g la masa de los átomos o moléculas en este gas y que supone que se encuentra a la temperatura de fusión del blanco, el espesor inicial de la pluma (esto es, su espesor al final del pulso) será $L_t + u_0 \delta t$ y su densidad inicial será:

$$n_0 = \frac{\Delta N}{\delta A(L_t + u_0 \delta t)} \quad (I.4.23)$$

Este modelo es solo una aproximación de la ablación láser y a la fecha no existen modelos teóricos que la describan totalmente por lo que únicamente se suele simular alguna de las partes del proceso. Como puede verse son la densidad de energía (fluencia) del láser, esto es, la energía del haz por unidad de área y por unidad de tiempo, y las propiedades termo – ópticas del material, los parámetros críticos que influyen en el proceso. Como una primera aproximación, puede considerarse que la temperatura del material sólido encerrado en este volumen aumenta hasta el punto de fusión y entonces se funde. Si todavía hay energía remanente, la evaporación empezará cuando una fracción de los átomos dentro del volumen calentado reciban el calor de evaporación.

1.4.2 Mecanismos de Expansión de la Pluma de Ablación.

Como resultado del enorme gradiente de presiones en la región irradiada del material empezará la emisión de partículas desde la superficie, la cual presenta efectos de dinámica de gases bien definidos, cuya existencia requiere de una distinción básica entre los mecanismos colectivos de emisión de partículas de la ablación láser. La acción del láser en primera instancia conlleva la liberación de partículas de la superficie en lo que se denomina como *mecanismos primarios* [34, 46 – 48] y que corresponden a mecanismos para los cuales las partículas emitidas se comportan en “vuelo libre”, esto es, la distribución de las partículas emitidas se comportan de acuerdo a la *Ley de emisión cosenoidal* de la teoría cinética de los gases, propuesta por Knudsen en 1915 [15, 10]:

$$J_{\Omega}(\theta, \varphi) = \frac{z d\omega \cos \theta}{\pi} \quad (1.4.24)$$

la cual da el número total de partículas emitidas por segundo, en términos de la razón de partículas emitidas z por unidad de ángulo sólido en la dirección especificada por los ángulos polar (θ) y azimutal (φ), como se muestra en la figura I-6..

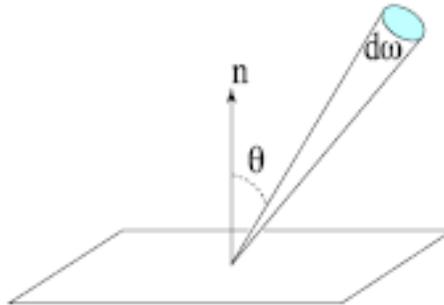


Figura I-6 Ley de emisión cosenoidal de la distribución de partículas emitidas y que no sufren colisiones entre sí.

Estos mecanismos primarios incluyen la *vaporización normal*, la *explosión de fase* (o *ebullición explosiva* o *explosión de vapor*); otros efectos relacionados con estos mecanismos, como el *ablación exfoliacional* (exfoliational sputtering) y la *ablación hidrodinámica* (hydrodynamic sputtering), ocurren después de haberse irradiado con un gran número de pulsos la misma zona. Sin embargo, cuando la cantidad de

material removido corresponde aproximadamente al de una monocapa por pulso, entonces es de esperarse que las partículas formen una capa en la cual se encuentran en equilibrio termodinámico entre sí (conocida como *capa de Knudsen*). Esta capa de material fundido se expande desde un cráter superficial - producido por la irradiación láser- principalmente en la dirección normal a la superficie del blanco. Su temperatura inicial es la temperatura de fusión del blanco; el vapor se enfría rápidamente durante esta expansión adiabática y adquiere una gran velocidad de flujo en la dirección normal a la superficie para continuar su movimiento de acuerdo a una expansión libre. En estos casos, la distribución de partículas emitidas se desvía de la distribución cosenoidal (ec. I.4.24) y adquiere la forma:

$$J_{\Omega}(\theta, \varphi) \approx \cos^p(\theta) \quad (I.4.25)$$
$$p > 1$$

También puede ocurrir, además de la formación de esta capa de Knudsen, una *expansión adiabática inestable*, con una distribución muy perfilada en la dirección normal a la superficie. Los valores típicos de p están en el intervalo de 2 – 12 [10, 48], pero se han reportado valores tan altos como 30 [49].

Cuando la temperatura del material evaporado es muy alta, este se encuentra ionizado y por lo tanto llega a formarse un plasma. Dadas las múltiples colisiones entre las especies evaporadas, se puede considerar que el plasma se encuentra en equilibrio térmico local. Esto significa que en una pequeña región de la pluma, se establece el equilibrio térmico entre los electrones, los iones y las especies neutras y pueden caracterizarse por una temperatura común. Más aún, el grado de ionización (i. e., la fracción de iones y electrones) puede ser descrito por medio de la ecuación de Saha (sección 1.4.3 más adelante).

I.4.3 Mecanismos Primarios

I.4.3.1 Vaporización Normal.

El término *Vaporización Normal* se refiere a la emisión de partículas desde la superficie del blanco con un flujo dado por la ecuación de Hertz-Knudsen [46 - 48]:

$$\text{flujo} \equiv \xi (p_{sv} - p_v) (2\pi k_B T)^{-1/2}, \quad (\text{Partículas} / \text{cm}^2 \text{s}). \quad (\text{I.4.26})$$

En donde ξ es el coeficiente de condensación, p_{sv} es la presión de vapor en equilibrio y p_v es la presión parcial o el vapor presente permanentemente en el ambiente. Dada la conservación de momento, las especies evaporadas producen una *presión de retroceso* que actúa en el material no ablacionado, y que es del orden de la presión de vapor de saturación p_{sv} [10]. Al multiplicar por el volumen promedio del espaciamiento atómico del blanco d^3 se obtiene la velocidad de retroceso de la superficie y que en una dimensión queda descrita por [48]:

$$\begin{aligned} \left. \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right) \right|_{x=0} &= \xi (p_{sv} - p_v) (2\pi k_B T)^{-1/2} d^3 \\ &\approx \xi \left[p_b \exp \left\{ \frac{\Delta H_v m}{k_B} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \right\} - p_v \right] (2\pi k_B T)^{-1/2} d^3 \end{aligned} \quad (\text{I.4.27})$$

en donde p_b es la presión de vapor; esta ecuación supone que no hay recondensación y es una aproximación ya que expresa al término p_{sv} en términos de la ecuación de Clausius-Clapeyron ($\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$), y supone una relación exponencial entre p_{sv} y $1/T$, por lo que el término T_b queda expresado en términos de $p_{sv}(T)$ el cual está en función de $p_b(T)$. Dado que la presión de vapor es distinta de cero (para cualquier $T > 0$ K), se sigue que la temperatura de superficie de vaporización normal (T_s) no es fija, (por lo que no se puede hablar de una temperatura de vaporización T_b). La velocidad de las partículas emitidas muestran una velocidad (v) normal a la superficie del blanco mayor que cero y escapan sin ninguna interacción entre ellas y su distribución de velocidades es tipo Maxwell.

1.4.3.2 Explosión de Fase o Ebullición Explosiva.

Cuando se utilizan densidades de energía lo suficientemente altas y pulsos cortos (\sim ns y menores) de tal manera que la temperatura del blanco alcanza $\sim 0.90T_{Tc}$ (en donde T_{Tc} es la temperatura crítica termodinámica) en/y por debajo de la superficie, ocurre la nucleación homogénea de burbujas de vapor. El blanco pasa por una transición rápida de un líquido sobrecalentado a una mezcla de vapor y gotas pequeñas en fase líquida, los cuales eventualmente son expulsados de la superficie del blanco una vez terminado el pulso: el vapor es detectado en tiempos cortos (<500 ns) y las gotas después (>25 μ s) [50, 51]. La tasa de nucleación homogénea de vapor aumenta de excesivamente cerca de T_{Tc} , de tal forma que el número de núcleos críticos pasa de $\sim 10^{-25}$ a $\sim 10^{25}$ $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas de 0.88 a 0.92 T/T_{Tc} [51].

1.4.3.3 Ablación Exfoliacional.

Esto ocurre cuando se desprenden del blanco escamas o placas del material debido a la repetición de choques térmicos causados por los pulsos láser. Esto es frecuente en materiales que tienen una expansión térmica lineal, un módulo de Young grande, una alta temperatura de fusión y la temperatura producida por la irradiación es cercana a la temperatura de fusión del material [34, 48].

1.4.3.4 Ablación Hidrodinámica.

En este proceso, conocido también como “splashing” (“salpicado”), gotas grandes del material se forman y son expulsadas del blanco como resultado de la fusión transitoria del sistema. Después de varios pulsos en la misma zona del blanco se desarrollan asperezas en la superficie, sobre todo si hay fusión. Estas asperezas se irán desprendiendo de la superficie fundida con cada pulso debido a la combinación entre el cambio de volumen en la fusión seguido de la expansión del líquido. Las asperezas se separarán de la superficie como gotas cuando el producto de su masa por su aceleración ($\propto r^3$) sea mucho mayor que la fuerza que la mantiene a la superficie:

$$f = -\frac{\partial(4\pi r^2 \sigma)}{\partial r} = -8\pi r \sigma \quad (I.4.28)$$

en donde r es el radio de la gota y σ es la energía de superficie del líquido (en unidades de $J\text{ cm}^{-2}$). Experimentalmente se observa que el tamaño de estas gotas es de $0.5 < r < 5\ \mu\text{m}$ [48].

I.4.4 Mecanismos Secundarios.

I.4.4.1 La Fase de la Capa de Knudsen.

Cuando la cantidad de partículas emitidas es del orden de media monocapa en nanosegundos, las partículas colisionan entre sí de tal forma que alcanzan un estado de equilibrio térmico. La región en donde esto ocurre es lo que se llama capa de Knudsen, en donde el flujo de velocidades (u) normal a la superficie del blanco (u_{KL}) está dada por [48]:

$$u_{KL} = a_{KL} = \left(\gamma k_B T_{KL} / m \right)^{1/2} \quad (I.4.29)$$

la cual presenta una distribución angular de flujo muy perfilado similar a $\cos^4 \theta$, debido a las colisiones entre las partículas. Aquí, a_{KL} es la velocidad del sonido en la frontera de la capa de Knudsen, γ es la razón de las capacidades caloríficas (= C_p/C_v). Cuando se ha formado esta capa de Knudsen (*Knudsen Layer*) la distribución de velocidades adquiere la forma de una distribución de Maxwell con una velocidad en la dirección normal dada por $v_x - u_{KL}$:

$$f_{KL}^{\pm}(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{KL}} \right)^{3/2} \frac{E_I^{(j/2-1)}}{\Gamma(j/2) (k_B T_{KL})^{j/2}} \times \exp \left[\frac{2E_I + m(v_x - u_{KL})^2 + v_y^2 + v_z^2}{2k_B T_{KL}} \right] dv_x dv_y dv_z \quad (I.4.30)$$

en donde E_I es la energía interna total y j es el número de grados de libertad accesibles a las partículas emitidas a temperatura T_{KL} . Bajo estas condiciones de formación de una capa de Knudsen, la temperatura de la superficie T_s obtenida a

partir del espectro de tiempo de vuelo (TOF) con una velocidad máxima \hat{v} está dada por [34]:

$$k_B T_s = \left(\frac{m \hat{v}^2}{2} \right) \left(\frac{T_s}{\eta T_{KL}} \right) \quad (1.4.31)$$

en donde η es un parámetro que depende de γ y θ (la distribución angular del flujo y que se determina experimentalmente). Si bien la mayoría de las partículas tienen un flujo en dirección normal (f_{KL}^+) a la superficie del blanco, también se muestra que una fracción de las partículas emitidas es dispersada de regreso a la superficie del blanco (f_{KL}^-) en donde se recondensan [48, 49].

1.4.4.2 Relajación tipo celda de efusión.

Cuando la cantidad de partículas emitidas excede el valor necesario para la formación de la capa de Knudsen, la emisión de partículas se comporta como la combinación de los procesos de formación de capa de Knudsen seguida de una expansión adiabática fuera de equilibrio para después continuar con una expansión libre. Si además la temperatura de la superficie del blanco es lo suficientemente alta, de tal manera que la expansión ocurra principalmente por vaporización normal, se dice que el flujo se produce por procesos del tipo “celda de efusión”; en este caso, las partículas retro-dispersadas al blanco pueden recondensarse o ser reflejadas por este. Ya sea el caso, la densidad de especies decrece monótonicamente con el tiempo y cuando el proceso termina, la distribución de la densidad del vapor en expansión tiene un máximo que se aleja de la superficie. La velocidad \hat{u} de de este frente de expansión, representa la máxima velocidad de flujo posible de las partículas emitidas en el vacío. Para el movimiento en la dirección normal a la superficie, el frente en expansión tiene una velocidad dada por la suma de la velocidad de capa de Knudsen (a_{KL}) y la del flujo emanado [15]:

$$\hat{u}_x = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} a_{KL} \quad (1.4.32)$$

que corresponde a energías dadas por:

$$\frac{1}{2} m \hat{u}_x^2 = \frac{\gamma(\gamma+1)^2}{2(\gamma-1)^2} k_B T_{KL} \quad (I.4.33)$$

al utilizar la energía cinética promedio por partícula en la frontera de la capa de Knudsen.

1.4.4.3 Expansión Normal.

Cuando una expansión adiabática fuera de equilibrio termina, puede iniciarse una *expansión normal*, equivalente a la técnica de remover un diafragma rápidamente para iniciar la expansión de un gas desde un reservorio (“vs”). La diferencia fundamental con los otros mecanismos radica en el hecho de que el flujo no muestra un máximo de la densidad. La velocidad del frente de expansión \hat{u} , aplicable cuando no hay un gas ambiente, representa la máxima velocidad de flujo posible de las partículas emitidas. Tanto para el movimiento normal a la superficie como para el lateral, para flujos con cualquier dimensionalidad, el frente de expansión se mueve con una velocidad dada por:

$$\hat{u}_i = \hat{u}_x = \hat{u}_y = \hat{u}_z = \frac{2}{\gamma-1} a_{vs} \quad (I.4.34)$$

en donde $a_{vs} = (\gamma k_B T_{vs} / m)^{1/2}$ es la velocidad del sonido en el reservorio. Esta ecuación (I.4.34) corresponde a energías dadas por [48]:

$$\frac{1}{2} m \hat{u}^2 = \frac{2\gamma k_B T_{sv}}{(\gamma-1)^2} \quad (1.4.35)$$

cuando se utiliza la energía cinética promedio por partícula inicialmente aplicable al reservorio.

1.4.5 Formación del Plasma

El pulso láser puede provocar la fotoemisión de electrones de la superficie del blanco y también puede ionizar átomos en la pluma de vapor en expansión antes de que el pulso termine, formando un plasma. Con el comienzo de la formación de este plasma, el acoplamiento de la luz láser y el sustrato se vuelve no lineal. Siguiendo el planteamiento de Bäuerle [10], se pueden clasificar los regímenes de la interacción láser – plasma – blanco, en función de las

intensidades del haz. Ya se ha definido el umbral de vaporización $\phi_{\text{umbral,v}} (\equiv \phi_v)$ de la intensidad del haz por lo que se puede caracterizar el umbral de la formación del plasma por $\phi_p \equiv \phi_p(\lambda)$; en consecuencia $\phi_v \leq \phi \leq \phi_p$. Con la formación del plasma, la pluma absorbe una buena parte de la radiación del láser impidiendo que esta llegue al blanco, antes de que el pulso láser termine. Al aumentar la intensidad por encima de ϕ_p , el volumen del plasma en la pluma se expande y su dirección se perfila en la dirección normal al sustrato. El proceso de absorción de luz por el plasma se debe al efecto de *brehmsstrahlung* inverso, esto es, la absorción de fotones por electrones y el coeficiente de absorción del plasma está descrito en [10] y tiene la forma:

$$\alpha_{IB} \approx C \lambda^3 \frac{Z^2 N_i N_e}{T_p^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_p}\right) \right], \quad (1.4.36)$$

$$C \approx \frac{2\sqrt{2}e^6}{3(3\pi)^{1/2} \hbar c^4 m_e^{3/2} k_B^{1/2}} \approx 1.37 \times 10^{-35}$$

en donde Z es la carga promedio del ión, λ es la longitud de onda, T_p es la temperatura del plasma, considerándose que la temperatura de los iones y los electrones están en equilibrio; N_i y N_e corresponden a las densidades de iones y electrones en el plasma respectivamente y m_e es la masa de los electrones. El producto $N_i N_e$ puede encontrarse a partir de la ecuación de Saha [16]:

$$\ln\left(\frac{N_i}{N_0}\right) = -5040 \left[\frac{V_I}{T_p} \right] + 1.5 \ln(T_p + 15.385) \quad (1.4.37)$$

en donde N_0 es el número de partículas en el plasma ($N_0 = N_i + N_e$) y V_I es el primer potencial de ionización. En esta ecuación se considera que el plasma se encuentra en equilibrio térmico, por lo que $N_i = N_e$. Así, por ejemplo, de la ecuación (1.4.37) se puede observar que la fracción de ionización de 10^{14} átomos de un material con $V_I = 7$ eV confinado en un volumen típico de ablación (ec. 1.4.21) de 0.002 cm^3 ($n_n = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) es tan sólo de 0.0001 para una $T = 3000$ K, la cual aumenta a 0.80 para $T = 10,000$ K [53, 54]. El aumento de la intensidad del haz eventualmente alcanza un valor crítico para el cual la luz es absorbida no solo por el proceso de Bremsstrahlung inverso, sino también por foto excitación y foto

ionización de átomos o moléculas. Este proceso aumenta el número de electrones energéticos que pueden ionizar a las especies en la pluma. Esto se traduce en lo que se conoce como “ionización en cascada” o “avalancha de ionización” del vapor, esto es, el rompimiento óptico del material evaporado [10, 15]. En la etapa inicial del rompimiento óptico, la concentración de electrones aumenta exponencialmente con el tiempo. A presiones bajas del vapor de la pluma, los electrones tienen que ganar la suficiente energía dentro del campo del láser para ionizar las especies en la fase gaseosa antes de escapar del volumen del plasma. En este régimen, el umbral de la intensidad para el rompimiento óptico puede ser descrito en términos de la presión y el área de focalización del haz r^2 [10]:

$$\phi_p^{opt} \approx \frac{\omega^2}{r^2 p^2} \quad (I.4.38)$$

la cual disminuye al aumentar la longitud de onda.

En cambio, a altas presiones, esto es, cuando la presión producida por el material evaporado es del orden de 10^2 atm (como suele ocurrir en experimentos de ablación con pulsos de nano segundos), las pérdidas de energía en los electrones se deben principalmente a colisiones con los átomos y no a la fuga de electrones. En este régimen se obtiene [10]:

$$\phi_p^{opt} \approx \frac{m_e^2 c \omega_c^2 V_I}{2\pi m_g e^2} \propto p^2 \quad (I.4.39)$$

en donde $\omega_c = \sigma_{eg} v_e N_g$ con σ_{eg} es la sección eficaz de colisiones electrón – especie neutra, v_e es la velocidad de los electrones y m_g es la masa de la especie neutra. Esta ecuación es una aproximación porque considera únicamente la presencia de especies neutras en la pluma. En blancos sólidos, la intensidad ϕ_p^{opt} es hasta dos o tres órdenes de magnitud menor que los valores encontrados por este cálculo, lo cual se debe a:

- Emisión de electrones y iones del blanco.
- La alta temperatura en la superficie del blanco.
- La baja energía de ionización promedio en un vapor denso y a alta temperatura.

- La rugosidad de la superficie del blanco puede aumentar el campo eléctrico superficial.
- El aumento del campo eléctrico local debido a la reflexión del haz en la superficie del blanco.

La formación del plasma produce que la luz láser sea absorbida totalmente por éste evitando que llegue al blanco. Dependiendo de la longitud de onda, el valor crítico para que ocurra este “apantallamiento por plasma” (*plasma shielding*) se encuentra en el intervalo de densidades de potencia de $10^7 - 10^{10}$ W/cm² [10, 18, 20]. Tomando en cuenta este efecto del plasma, la intensidad del haz efectiva que llega al blanco puede ser descrita por [54]:

$$\phi_{eff} = \phi_0 \exp(-H\alpha_{IB}) \quad (I.4.40)$$

en donde ϕ_0 es la intensidad del haz y H es el espesor del plasma.

Cuando la densidad de la pluma decae lo suficiente, en vacío, la expansión de las especies en fase de vapor es adiabática y alcanzan una velocidad de flujo terminal: las partículas continúan su viaje hacia el sustrato en un flujo molecular libre.

I.4.6 Procesos No Térmicos.

Cuando la duración del pulso láser es menor que los tiempos de relajación de la excitación fotoinducida en el material, esto es, cuando se utilizan láseres con pulsos de pico y femto segundos, la descripción en términos de un modelo térmico resulta inadecuada puesto que la energía es depositada en el material en tiempos mucho más cortos que el tiempo que el sistema necesita para reaccionar térmicamente (y que es del orden de picosegundos). Dado que tanto la influencia de la conducción de calor en el material como el apantallamiento del haz incidente se ven muy disminuidos con pulsos de picosegundos –y que pueden ignorarse con pulsos de femtosegundos, la remoción de material está muy localizada y por lo tanto requiere de una menor energía. Con pulsos ultracortos, los mecanismos de ablación que no son relevantes en la ablación con láseres de nanosegundos se vuelven sumamente importantes; tal es el caso de la desorción de especies

excitadas, absorción óptica no lineal, efectos fuera de equilibrio relacionados con las excitaciones electrónicas y/o vibracionales, ionización en cascada, absorción multifotón y fenómenos relacionados con calentamiento muy cercano a la temperatura crítica de los materiales. Las diferencias mas notables con la ablación con pulsos de nanosegundos son:

- Con pulsos ultracortos, se evita el apantallamiento por el plasma, ya que la excitación es anterior a la expansión de la pluma.
- Para cualquier tipo de material, la ablación es no estacionaria y empieza 1 – 10 ps después de que ha terminado el pulso [58 – 60]

Como ya se mencionó antes (sección I.3.2) los tiempos en los que ocurren las colisiones electrón – fonón en metales, son del orden de 10 – 20 fs, pero estas son relativamente ineficientes dadas las diferencias de momento entre electrones y fonones, por lo que la energía se disipa en escalas de tiempo de algunos picosegundos [55]. En metales, el proceso de relajación de la fotoexcitación inicial se describe por la constante de acoplamiento electrón – fonón, G , que aparece en las ecuaciones acopladas en el modelo unidimensional, de dos temperaturas, para un sistema calentado por un láser acoplado a un baño de calor por difusión, llamado “modelo de dos temperaturas” [10, 29, 56, 57]:

$$\begin{cases} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla T_e) - G(T_e - T_l) - S(r, t) \\ C_l(T_l) \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e - T_l) \end{cases} \quad (1.5.1)$$

en donde los subíndices e y l se refieren a los electrones y la red respectivamente, C y K son las capacidades caloríficas y conductividad térmica y $S(r, t)$ es el término correspondiente a la fuente de calor (en este caso, el láser). Esta ecuación presenta tres límites, los cuales dependen de la razón de los tiempos de enfriamiento de los iones (τ_i), electrones (τ_e) y la duración del pulso δt . Así, en el límite cuando $\delta t \leq \tau_e \leq \tau_i$, los electrones no se encuentran en equilibrio térmico con la red al terminar el pulso, y la interacciones electrón – fonón ocurrirán hasta que

este equilibrio sea alcanzado. Si la energía depositada en los modos no localizados de los fonones llega hasta temperaturas cercanas a la temperatura crítica (T_c), para la cual ocurren las transformaciones de las fases sólida o líquida a la fase gaseosa, la evaporación ocurre entre los 2 – 10 ps después de que el pulso ha terminado [10, 34, 61]. Así, una vez terminado el pulso, los electrones se enfrían de manera exponencial hasta que las temperaturas de los iones y los electrones alcanzan el equilibrio. Cuando la fluencia del láser es mayor que el umbral de ablación, se observa que hay evaporación sin que se satisfaga la condición de pasar por la fase de fusión (figura I-6(a) [32]). Sin embargo, la irradiación con un gran número de pulsos produce la aparición de inestabilidades hidrodinámicas en la fase fundida que se presentan en la forma de subestructuras en el fondo de los cráteres de ablación.

En el caso de pulsos de pico segundos, $\tau_e \leq \delta t \leq \tau_i$, los electrones han empezado el proceso de termalización durante el pulso y la morfología de la superficie ablacionada queda determinada por la competencia entre los procesos de fusión, vaporización y solidificación. En la figura I-6(b) se muestra como el proceso de evaporación genera una presión de retroceso y una estructura anular hacia el exterior de la zona irradiada; las estructuras en esta zona surgen a partir de la competencia entre una rápida fusión - solidificación y las inestabilidades hidrodinámicas del frente fundido. En este régimen de duración de pulso, la temperatura electrónica se vuelve cuasi estacionaria mientras que la temperatura de los iones aumenta linealmente con el tiempo. Un hecho interesante es que el enfriamiento de los electrones determina la temperatura de la red y el umbral de ablación es el mismo que para el caso de pulsos de femtosegundos [32].

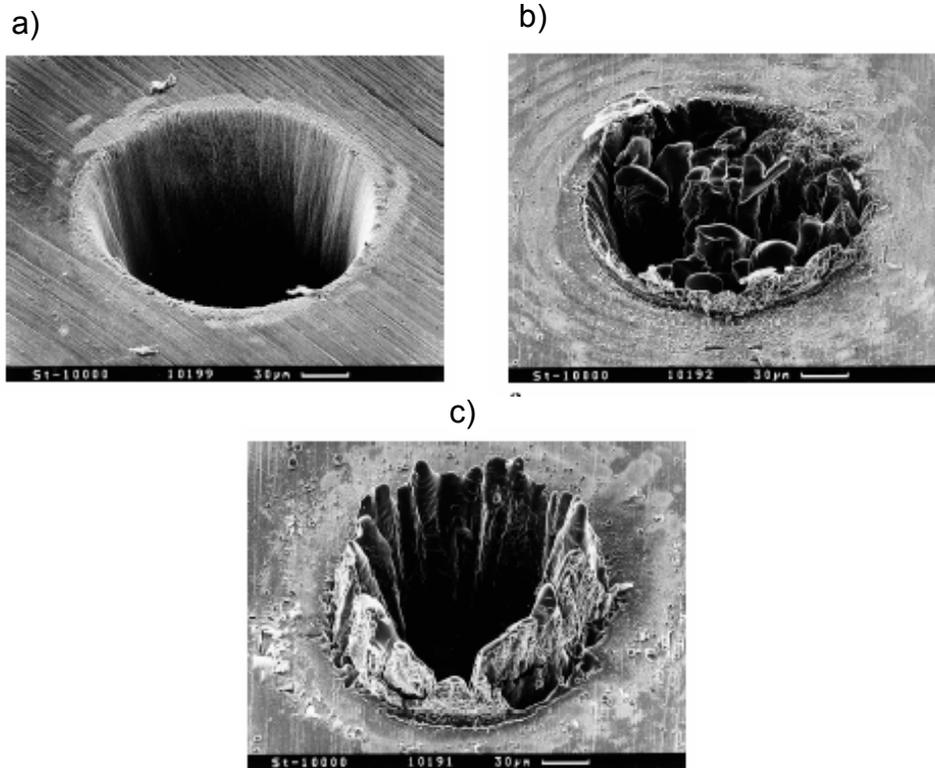


Figura I-7 Micrografías de SEM que muestra la ablación láser de acero inoxidable de una placa de 100 μm de espesor para distintas condiciones. La longitud de onda del láser utilizado es de 780 nm en todos los casos y 10^4 pulsos. (a) Duración del pulso de 200 fs, fluencia de 0.5 J cm^{-2} , energía de 120 μJ por pulso. (b) Duración del pulso de 80 ps, fluencia de 3.7 J cm^{-2} , energía de 900 μJ por pulso. (c) Duración del pulso de 3.3 ns, fluencia de 4.2 J cm^{-2} , energía de 1 mJ por pulso. [46, 49]

Al comparar con el régimen de nanosegundos, se observa (figura I-6(c) [32]) un amplio frente fundido y también aparece material salpicado (en fase líquida) así como material recondensado de la fase de vapor. Además, se puede apreciar una onda térmica que se propaga al material adyacente a la zona irradiada. La combinación de estos efectos produce la corona alrededor del pozo y la aparición de la estructura tipo columna la cual pareciera estar congelada justo en el momento de ser expulsada de la superficie. La mayor corrección a este tratamiento se da al incluir efectos de dinámica de gases en la interfase vapor – líquido [10, 34, 45].

El modelo de dos temperaturas describe satisfactoriamente tanto el umbral de ablación, la fusión del material y el tamaño de la zona afectada en el blanco, sin

embargo, no alcanza a describir el proceso de ablación correctamente pues este proceso se caracteriza por efectos producidos por las altas tensiones mecánicas generadas en el material, un fuerte sobrecalentamiento y la transición de fase de un estado supercrítico a uno gaseoso. La descripción de estos fenómenos se ha modelado microscópicamente a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann para el transporte de electrones y las interacciones red – electrón [10, 62] o partir de simulaciones de dinámica molecular para metales [60, 63], o sólidos orgánicos [33, 64 – 66]. También se han utilizado modelos híbridos que combinan el modelo de dos temperaturas y simulaciones de dinámica molecular [61]. Estos modelos muestran que un elemento determinante en el mecanismo de ablación en pulsos ultracortos son los efectos fotomecánicos provocados por las tensiones inducidas por la irradiación láser. Cuando la duración del pulso es menor que el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio mecánico, esto es:

$$\delta t < \tau_M \approx \frac{L_P}{c_s} \quad (1.5.2)$$

en donde L_P es la longitud característica del depósito (ya sea la longitud de absorción o la longitud de difusión térmica) y c_s es la velocidad del sonido en el material [33], se considera que el sistema se encuentra en el régimen de *confinamiento de tensiones* o *inercial*. Bajo este régimen, el aumento de la temperatura de la red ocurre en condiciones de volumen constante, por lo que se alcanzan presiones termoelásticas muy grandes. Tan sólo unos cuantos picosegundos después de la terminación del pulso, la presión por debajo de la superficie irradiada puede ser hasta de 7 GPa. La profundidad del daño está determinada por el balance entre el esfuerzo (estrés) que aumenta con la profundidad y el reblandecimiento térmico debido al calentamiento producido por el haz del láser.

CAPÍTULO II Semiconductores de Tamaño Nanométrico.

En este capítulo se presentan las propiedades más importantes de los efectos de tamaño en materiales semiconductores. También se hace una revisión de las técnicas de síntesis más importantes y en particular sobre el depósito por láser pulsado (PLD) y los diversos mecanismos de nucleación y crecimiento de nanopartículas en esta técnica.

II.1 Semiconductores de tamaño nanométrico.

II.1.1 Introducción.

Desde el punto de vista del arreglo atómico, los materiales masivos (bulk) se pueden clasificar en cristalinos o amorfos, los cuales difieren entre sí en que los primeros tienen ordenamientos de corto y largo alcance y los segundos tan sólo tienen un ordenamiento de corto alcance. A bajas temperaturas, el estado de menor energía libre en un sólido es el de un cristal perfecto, esto es, un arreglo de átomos periódico tridimensional. Sin embargo, desde principios del siglo XX se sabe que los sólidos que se desvían de esta estructura perfectamente ordenada pueden presentar características muy atractivas. Estas desviaciones pueden dividirse en dos clases: La primera se obtiene al desordenar térmicamente la estructura cristalina de un material y luego congelar el estado desordenado por medio del templado, como por ejemplo, los vidrios. La segunda clase de materiales desordenados corresponde a aquellas desviaciones producidas al

incorporar defectos tales como vacancias, dislocaciones, fronteras o interfases de grano, etc. La incorporación de estos defectos altera significativamente la densidad atómica y el número de coordinación en la región en donde se encuentran los defectos. En un material dado, los cambios en la estructura provocados por la incorporación de defectos difieren de los cambios que se obtienen al congelar el arreglo atómico de alta temperatura, lo cual se debe a que ambas estructuras tienen un origen físico distinto. La estructura a alta temperatura se debe a la energía térmica almacenada en el material mientras que la estructura producida por defectos se debe a la incompatibilidad introducida en la red y no requiere necesariamente de ninguna energía térmica almacenada. De hecho, la estructura de la frontera de grano es el arreglo atómico de mínima energía en el campo de potencial de cristales adyacentes [4]. A consecuencia de esto, su estructura depende de las fuerzas interatómicas de enlace y la cristalografía de la frontera (i.e. la desviación de la orientación entre dos cristales, la inclinación de la frontera y la posición traslacional de ambos cristales entre sí). Es así que en cualquier material existen una gran variedad de estructuras de frontera de grano pero que, sin embargo, en los materiales convencionales (con tamaños de grano mayores a $1\ \mu\text{m}$) estas estructuras atómicas no aparecen en los estudios cristalográficos pues la fracción de átomos localizados en las fronteras es del orden de 10^{-4} o menos. En la actualidad se están realizando esfuerzos espectaculares por fabricar materiales de tamaños del orden de 10^{-9} m, llamados “nanométricos” o “nanomateriales”. La idea central de los nanomateriales consiste en generar una nueva clase de sólidos “desordenados”, en los cuales, se introducen una alta densidad de defectos tal que un gran porcentaje de los átomos (o moléculas) del material estén en la frontera. Así, las partículas de tamaño nanométrico, que no tienen un arreglo semejante al ordenamiento cristalino de largo alcance, resultan muy importantes en el desarrollo de nuevos materiales. El ordenamiento de corto alcance en la frontera, -que influye en las propiedades termodinámicas, magnéticas y electrónicas-, y el pequeño tamaño de grano, -que afecta la sinterización, plasticidad y difusividad-, provoca que las propiedades físicas y químicas de un material de tamaño nanométrico sean más intensas con

respecto a las propiedades correspondientes del mismo material masivo. En la figura II.1 se muestra el esquema de la clasificación de los sistemas de tamaño nanométrico de acuerdo a su dimensión [67]:

- Cúmulos de átomos o ensamblado de cúmulos de dimensión cero (fig. II-1-0).
- Multicapas y sobrecapas moduladas de una y dos dimensiones, como los nanotubos y los nanocables (fig. II-1-1 y 2).
- Estructuras tridimensionales de nanocristales equiaxiales (fig. II-1-3).

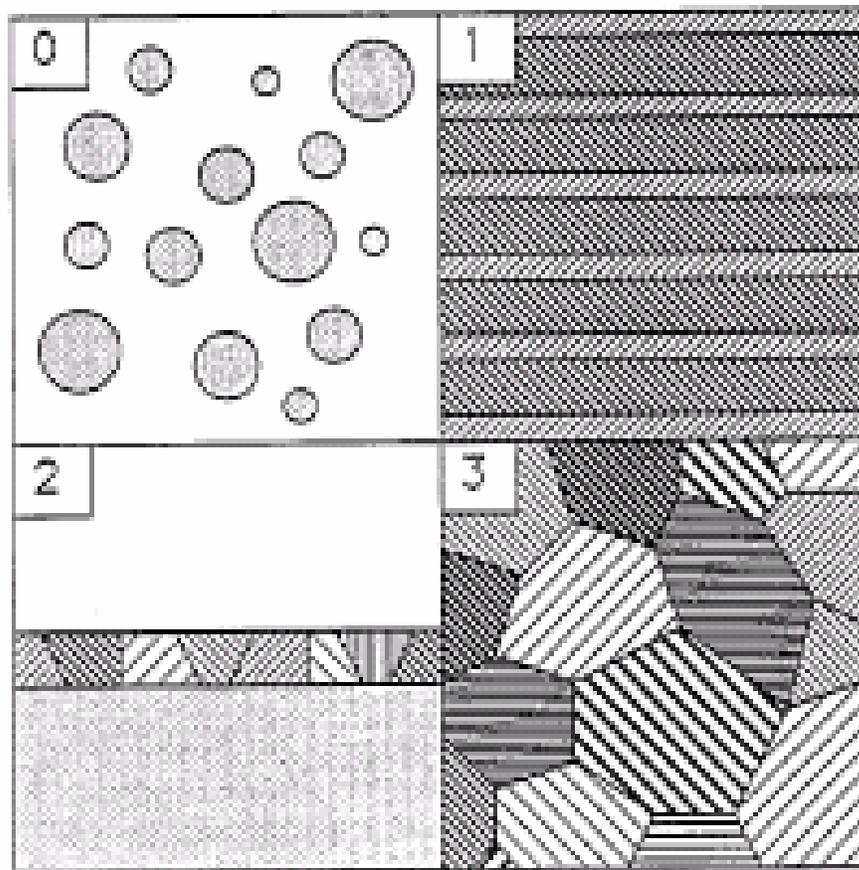


Figura II-1 Esquema de los cuatro tipos de materiales nanocrystalinos clasificados de acuerdo a su dimensionalidad [67].

Los materiales nanocrystalinos pueden contener fases cristalinas, cuasi cristalinas o amorfas (algunas veces llamadas “nanovidrios” [68]) y pueden ser de

materiales metálicos, intermetálicos, cerámicos, semiconductores, compuestos y materiales orgánicos.

En general, las propiedades de los nanomateriales tienen orígenes distintos, como por ejemplo: i) Una fracción grande de átomos en la superficie, ii) el confinamiento espacial y iii) la reducción de las imperfecciones. Algunas de las propiedades que sufren cambios notables con la disminución de tamaño son [4, 67 - 76]:

- **Propiedades Termodinámicas:** El cambio de la energía de superficie de las partículas produce:
 - Aumento en la capacidad calorífica.
 - Disminución de la temperatura de fusión.
 - Aumento en la expansión térmica.
 - Disminución en la temperatura de transición de fase.
- **Propiedades Mecánicas:** Al disminuir la el tamaño, disminuye la probabilidad de encontrar imperfecciones en nanocristales, como dislocaciones, micro maclas, impurezas, etc., las cuales son responsables de la existencia de tensiones y esfuerzos en los materiales masivos. La disminución de tamaño impide la formación de tales esfuerzos –que ocurren debido a gradientes de temperatura e inhomogeneidades generadas durante su sinterización. Otro mecanismo responsable en el cambio de las propiedades mecánicas es la regularidad y perfección de las caras en los cristales. La reducción de tamaño se traduce en:
 - Aumento de la resistencia mecánica.
 - Aumento de la dureza y del límite elástico.
 - En general, las propiedades mecánicas tienen valores muy cercanos a las predicciones teóricas, v. gr. casi perfecta elastoplasticidad.
- **Propiedades Magnéticas.**
 - Disminución de la temperatura de Curie, T_C .
 - Menor coercitividad magnética.
 - Superparamagnetismo: Al disminuir su tamaño, las partículas de materiales ferromagnéticos se vuelven inestables debido que su energía

de superficie es suficiente para que sus dominios magnéticos cambien su dirección de polarización espontáneamente. Esto da como resultado que se vuelvan materiales paramagnéticos. Sin embargo, un material ferromagnético convertido en paramagnético al disminuir su tamaño se comporta de manera distinta a los paramagnetos convencionales [68, 76].

- **Propiedades eléctricas:** Los efectos debidos al tamaño en la conductividad eléctrica de nanoestructuras y nanomateriales se deben a distintos mecanismos, que pueden agruparse en las siguientes categorías: dispersión superficial incluyendo la debida a las fronteras de grano y al transporte de carga de origen cuántico.
 - Reducción de la conductividad eléctrica cuando el tamaño de las nanoestructuras es menor al camino libre medio de los electrones.
 - Transporte Cuántico:
 - Conducción Balística.
 - Carga de Coulomb.
 - Conducción por efecto túnel.
- **Propiedades Térmicas:** La reducción de tamaño se traduce en una menor conductividad térmica y, en consecuencia, en cambios de las constantes termodinámicas con respecto al material masivo.
- **Propiedades Ópticas:** La reducción de tamaño en los materiales tiene efectos muy pronunciados en sus propiedades ópticas. Estos efectos pueden clasificarse en dos grupos: Uno se debe al confinamiento del sistema el cual provoca que aumente el espaciamiento de los niveles electrónicos de energía, e inclusive la inversión de niveles. El otro corresponde a la resonancia del plasmón de superficie. Las consecuencias de estos efectos se observan en:
 - Resonancia del plasmón superficial:
 - Corrimiento al azul de la frecuencia y ensanchamiento de la banda de plasmón.
 - Disminución de la intensidad del coeficiente de absorción.
 - Confinamiento cuántico:

- Corrimiento al azul del de la banda prohibida de energía.
- Índices de refracción no lineales
- Coeficientes de absorción de dos fotones dependientes del tamaño, esto es, absorción saturable.
- Conjugación de fase óptica,
- Foto oscurecimiento.
- Fotoluminiscencia.

En los semiconductores, el factor que más influye en sus propiedades ópticas se debe al confinamiento cuántico, el cual se observa en el corrimiento hacia el azul de su banda prohibida de energía (band gap) cuando el tamaño de la partícula es del orden de su distancia de excitón. En este sentido los materiales semiconductores nanoestructurados han mostrado ser materiales con propiedades ópticas muy prometedoras por lo que pueden tener varias aplicaciones en la optoelectrónica. Los sistemas de semiconductores nanoestructurados más estudiados (y que son casi todos los semiconductores) son: sistema III-V (InP, InAs, GaAs, y GaN); el silicio poroso (PS), Si y Ge; sistema II-VI (CdS, CdSe, CdTe, ZnSe y aleaciones); CuCl, CuBr ZnO, Fe₂O₃. SiO₂, MoS₂, HgS, GaP, Cd₃P₂, BiI₃, PbI₂, [71, 72, 77]

II.1.2 Nanoestructuras.

Los nanomateriales son policristales con una o distintas fases, y cuyos tamaños de grano están en la región nanométrica (con valores típicos menores a 100 nm al menos en una de las dimensiones). Los átomos en un cúmulo de tamaño nanométrico pueden ser identificados como “átomos cristalinos” y “átomos de la frontera” de acuerdo a su configuración de vecinos cercanos. Los “átomos cristalinos” tienen una configuración de vecinos cercanos semejante a los átomos en la red, mientras que la configuración de vecinos cercanos de los átomos en la frontera es distinta. Esto se debe a que los átomos o moléculas en la superficie del cúmulo tienen menos vecinos cercanos o un número de coordinación menor, por lo que tienen enlaces no-saturados (dangling bonds) o incompletos expuestos en

la superficie. Estos enlaces producen una fuerza dirigida hacia el interior del cúmulo por lo que la distancia de los enlaces entre los átomos o moléculas superficiales y los átomos o moléculas en la capa interior inmediata son menores que en la correspondiente a los átomos o moléculas interiores. Cuando el tamaño de las partículas se reduce, entonces la disminución de la distancia de estos enlaces se vuelve muy significativa y las constantes de red de las nanopartículas sólidas muestran una reducción importante [4, 78]. En otras palabras, en un sistema de tamaño nanométrico se crea una estructura de baja energía a expensas de las regiones fronterizas, las cuales son regiones en donde todas las imperfecciones de la red se concentran de tal manera que se forma una estructura fuera de equilibrio o metaestable [68]. Es claro que conforme el tamaño de las partículas disminuye, el porcentaje de átomos en la superficie aumenta. Por ejemplo, la evolución de las nanopartículas de una fase líquida o de vapor involucra tres pasos fundamentales: nucleación, coalescencia y crecimiento. Cuando la concentración de los bloques constituyentes de un sólido (ya sean átomos o iones) se vuelve lo suficientemente grande, se agregan en pequeños cúmulos a través del proceso de nucleación homogénea. Con el suministro continuo de los bloques constituyentes, los cúmulos tienden a coalescer y crecer hasta formar un ensamblado cumular grande. En este tipo de crecimiento las nanopartículas tienden a formarse a partir de un cúmulo de capa completa de átomos con estructura cúbica o hexagonal cerrada. Como se muestra en las figuras de la Tabla II-1 [67], tal estructura puede construirse a partir de un átomo central rodeado por una primera capa de 12, una segunda de 42, una tercera de 92 átomos, etc. El número de átomos en la n -ésima capa está dada por:

$$10n^2 + 2 \quad (II.1)$$

En general, el arreglo geométrico está determinado tanto por la composición y las propiedades del material sintetizado así como por el mecanismo de formación del condensado de nanopartículas. Así, para la mayoría de las nanopartículas de metales de transición se observan distintas estructuras que no

son características de la estructura cristalina del material masivo. Estas son: Cubooctaedro, icosaedro y el decaedro [70], las cuales son características de cortes o fragmentos de la estructura fcc. Las dos primeras estructuras son muy comunes en cúmulos de oro, Cr y otros metales. Los cúmulos con un número pequeño de átomos (<150 – 200) cristalizan en la forma de icosaedro, pero cuando el número de átomos aumenta la estructura se vuelve inestable y se transforma en cubo octaedro. Las estructuras decaédrica e icosaédrica son muy comunes en la estructura de maclas de la estructura fcc {1 1 1},

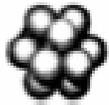
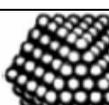
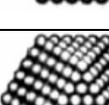
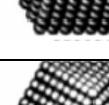
Cúmulos de capa completa		Número total de átomos	Átomos en la superficie (%)
Una Capa		13	92
Dos Capas		55	76
Tres Capas		147	63
Cuatro Capas		309	52
Cinco Capas		561	45
Seis Capas		1415	35

Tabla II-1 La relación entre el número total de átomos en cúmulos de capa completa y el porcentaje de átomos en la superficie [69].

El proceso de sinterización de materiales semiconductores nanoestructurados tiene efectos dramáticos en su arreglo geométrico. Por ejemplo, en semiconductores del tipo II – VI, que son muy estables desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión (y cuyas estructuras macroscópicas son hexagonal, tipo wurzita (CdS y CdSe), o cúbica (CdTe) [4, 25]), cuando se producen nanoestructuras por evaporación, se obtienen estructuras bidimensionales con una mezcla de fases cúbica y hexagonal [79]; en cambio, cuando se sintetizan por fundición o por procesos químicos se obtienen nanopartículas en fase hexagonal (inclusive el CdTe, que como ya se mencionó tiene estructura cúbica) [79]. En el Ge, cuando se producen nanopartículas por técnicas de agregación en gas [80] se encuentra que las partículas pueden tener tanto la fase tetragonal o la fase cúbica tipo diamante [72]. Sin embargo, cuando se produce por técnicas de CVD, se reportan nanopartículas de Ge con fases amorfas, tetragonales o cúbicas dependiendo de las condiciones del depósito [82].

II.1.3 Propiedades Ópticas.

En la sección I.3.1 se discutió sobre los mecanismos más importantes de absorción de luz en materiales semiconductores. Tales mecanismos son: la absorción intrínseca, correspondiente a las transiciones interbandas (directas e indirectas) e intrabandas; la absorción excitónica, producida por el estado ligado entre un hueco y un electrón, esto es, un excitón y la tercera que se debe a la absorción por impurezas. Cuando el tamaño del cristal se reduce, los efectos de las energías de superficie disminuyen las impurezas, por lo que las distintas energías que caracterizan a un material semiconductor en el régimen nanométrico son: las energías de confinamiento cuántico del electrón ΔE_e y del hueco ΔE_h . La segunda es el promedio de la atracción de Coulomb entre el electrón y el hueco en el nanocristal, la cual corresponde a la energía de excitón V_{exc} . La tercera es la energía de interacción V_{int} que ocurre entre dos excitaciones formadas en el nanocristal. En su pionera investigación sobre el confinamiento cuántico en nanocristales semiconductores, Efros y Efros [83] introdujeron tres regímenes de

confinamiento cuántico, los cuales dependen de la razón del radio del nanocrystal R con el radio efectivo de Bohr de los electrones, huecos y pares electrón – hueco, respectivamente. A grandes rasgos, los estados energéticos de cada una de estas excitaciones son tratadas a partir de la partícula en un pozo de potencial cuadrado o esférico y es la energía del excitón, V_{exc} , la que determina cada uno de éstos regímenes. La mayoría de los modelos se aplican a puntos cuánticos de semiconductores de banda directa (del tipo III - V y II – IV) y con dos bandas parabólicas. Además, se suele considerar que los nanocristales son usualmente grandes en comparación con sus constantes de red y, por lo tanto, su estructura de bandas tiene muy pocas variaciones en comparación con el correspondiente material masivo (i. e., la aproximación de función envolvente) dado que supone solamente la parte envolvente de la función de onda la que se modifica por la existencia del potencial de confinamiento [73, 74, 84, 85]. Para aquéllos estados que se encuentran en la vecindad del borde de absorción, se utiliza la aproximación de masa efectiva para la función envolvente. Esto significa que, en lugar de ondas planas, la función envolvente es la función de onda de la partícula en el pozo de potencial tridimensional adecuado. Uno de los problemas en el estudio de la absorción fundamental es la contribución de la polarización de la superficie, que aparece por la interacción (tipo Coulomb) apantallada por la presencia de los electrones y los iones de la capa de valencia, entre electrones y huecos excitados cuando se irradia con luz por encima de la banda prohibida, a la cual contribuyen las diferentes condiciones dieléctricas del material en la partícula y del medio que la contiene.

Los distintos regímenes de confinamiento quedan determinados al comparar el tamaño de la nanopartícula con el radio de Bohr de un excitón en el semiconductor masivo, con constante dieléctrica ϵ_1 :

$$a_B = \frac{\epsilon_1 \hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (II.1.1)$$

en donde $\hbar = h/2\pi$ con h la constante de Planck, e es la carga del electrón y m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente.

Los estados electrónicos excitados para cada régimen son, entonces:

- **Confinamiento Fuerte:** Este régimen funciona para sistemas muy pequeños (~ 2 nm de diámetro), en donde las energías cinéticas individuales del electrón y el hueco están cuantizadas. En este caso la energía de excitón, $V_{exc} > \Delta E_e, \Delta E_h$, de tal manera que sólo sea necesario considerar los estados confinados del electrón y del hueco y ya que $R \ll a_B$ entonces en primera aproximación la energía del primer estado excitado da como resultado un corrimiento con respecto a la energía de la banda prohibida [85, 86]:

$$\Delta E \approx \frac{\pi e a_B}{8 \epsilon_1 R^2} - \frac{1.786 e^2}{4 \pi \epsilon_1 R} + \dots os \quad (II.1.2)$$

en donde ϵ_1 es la constante dieléctrica del semiconductor masivo.

- **Confinamiento Intermedio:** Para estructuras un poco mayores ($\sim 4-15$ nm), se habla del régimen de confinamiento intermedio si la masa efectiva de los huecos es mucho más grande que la de los electrones. En este caso, el radio de la nanoesfera tiene que ser pequeño en relación al radio de Bohr de electrón, $\left(a_e = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_e e^2} \right)$, y grande en comparación al radio de Bohr del hueco, $\left(a_h = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_h e^2} \right)$, esto es: $a_h \ll R \ll a_e$. Bajo esta circunstancia la influencia del

confinamiento cuántico del electrón y el hueco es sustancialmente distinta. En este régimen los huecos se encuentran en el centro de la esfera y resienten el efecto producido por el estado confinado de los electrones. El comportamiento da el resultado de acoplamiento electrón – hueco y en una primera aproximación se considera que la masa efectiva del hueco es muy grande; la energía mínima de los estados del hueco (que son los que más contribuyen al estado electrónico del sistema) son [87]:

$$E_x \approx \left(\frac{a_B a_e}{R^2} \pi^2 - 4.876 \frac{a_B}{R} \right) \frac{a_B a_e}{R^2} \quad (II.1.3)$$

- **Confinamiento Débil:** El régimen de confinamiento débil es apropiado para nanoestructuras relativamente grandes (típicamente > 20 nm), para los cuales

es conveniente introducir coordenadas relativas y de centro de masa para los pares electrón – hueco, como suele hacerse en los semiconductores masivos [88], por lo que los efectos del confinamiento, pueden tratarse como una pequeña perturbación del problema en el límite masivo. Sin embargo, su solución no es sencilla y existen varias soluciones propuestas [74, 85 – 87, 92]. En este régimen suele considerarse que los efectos debidos al confinamiento no interfieren con el movimiento relativo del par hueco - electrón, por lo que sólo se considera su efecto en el movimiento del centro de masa. En el caso en que $R > 4a_B$ el corrimiento en la banda de energía es [85]:

$$\Delta E = \frac{\pi e a_B}{8\epsilon (R - \eta a_B)^2} \quad (\text{II.1.4})$$

en donde η es un factor de corrección, introducido por [85], el cual está en función de la razón de las masas efectivas del electrón y el hueco.

En un modelo simple [los detalles del modelo están en 87] para una partícula esférica, en el cual se descartan la interacción coulombiana, el acoplamiento spin – órbita y los efectos de polarización superficiales, la respuesta óptica de un nanocrystal estaría dada por las transiciones interbandas, las cuales involucran electrones y huecos con números cuánticos idénticos. En un modelo así, la energía de un fotón necesaria para la creación de un par electrón – hueco es:

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2} \left(\frac{\kappa_{n,l} a_B}{R} \right)^2 \quad (\text{II.1.5})$$

en donde $\kappa_{n,l}$ corresponden a las raíces de las funciones de Bessel [89]. La susceptibilidad óptica interbandas de una nanopartícula es [87]:

$$\chi(\omega) = -\frac{|p_{cv}|}{V} \sum_{n,l} \frac{2l+1}{\hbar\omega - E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2} \left(\frac{\kappa_{n,l} a_B}{R} \right)^2 + i\gamma} + (\omega \rightarrow -\omega) \quad (\text{II.1.6})$$

en donde p_{cv} es el elemento de la matriz de polarización entre las bandas de conducción y valencia, V es el volumen de la partícula y γ es un ancho de línea fenomenológico (razón de desfase). El factor $2l+1$ es resultado de la degeneración

de los niveles, y el término $(\omega \rightarrow -\omega)$ indica la contribución de las frecuencias negativas.

Si se compara la tensión de oscilador en la ecuación (II.1.6) con el bien conocido resultado para excitones en semiconductores masivos [27]:

$$\frac{|P_{cv}|^2}{\pi a_B^3} \quad (\text{II.1.7})$$

se amplifica por un factor de $\left(a_B/R\right)^3$ en la fuerza de oscilador para la nanopartícula, la cual influye tanto en la parte real como imaginaria de la susceptibilidad. En la absorción (parte imaginaria) hay un aumento así como un corrimiento al azul de las bandas de absorción como resultado de la aparición de los niveles de energía al disminuir el radio.

El término $i\gamma$ en la ecuación (II.1.6) es un modelo para el ensanchamiento de las resonancias de las nanopartículas. El origen físico de este ensanchamiento es el desfase que ocurre en una nanopartícula, esto es, la dispersión producida por procesos homogéneos, como la dispersión del par electrón – hueco con imperfecciones, impurezas, fonones o recombinaciones de pares radiantes. Y también, por procesos inhomogéneos que ocurren en muestras que tienen nanopartículas de distintos tamaños: una distribución de tamaños produce una distribución de las energías resonantes. Cada nanopartícula contribuye a la absorción total con un peso dado por la probabilidad de encontrar una partícula con un tamaño dado en la muestra. Así, si el coeficiente de absorción para una partícula de radio R es $\alpha(\omega, R)$ entonces se puede calcular el coeficiente de absorción promedio de la muestra como:

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} dR P(R) \alpha(\omega, R) \quad (\text{II.1.8})$$

en donde $P(R)$ es la distribución de probabilidades de los radios de las nanopartículas. Para el análisis del espectro de absorción se puede utilizar una función Gaussiana de los tamaños [74] además de la teoría de Maxwell – Garnett

[90, 91] de la susceptibilidad efectiva de un sistema de microesferas embebidas un un medio dieléctrico.

Cálculos numéricos [92] sobre la susceptibilidad óptica a tercer orden $\chi_p^{(3)}$ (sección I. 3. 1) indican una fuerte dependencia con el radio de la partícula: se muestra un aumento en las bandas de absorción negativa lo que indica una fuerte absorción de la frecuencia de bombeo debida a la degeneración de los estados de dos pares electrón – hueco, y que los efectos de Coulomb y de superficie son sumamente importantes aún para partículas muy pequeñas. La interacción de Coulomb es responsable del aumento de la energía de enlace de biexcitón –entre dos excitones- y las modificaciones a las transiciones dipolares.

II.1.4 Formas de Producción.

Aunque existen muchos métodos para sintetizar materiales nanoestructurados, estos pueden clasificarse en dos enfoques obvios: la edificación “desde abajo” (bottom – up) y la edificación “desde arriba” (top – down). El desgaste (attrition) o molido (milling) de los materiales pertenecen a la segunda categoría, mientras que la dispersión coloidal es un buen ejemplo del enfoque “desde abajo”. La litografía puede considerarse como un enfoque híbrido ya que el crecimiento de películas delgadas es del tipo “desde abajo” mientras que el grabado mecánico o fotograbado (etching) corresponde al segundo. Aunque ambos enfoques presentan ventajas y desventajas, las técnicas de producción “desde abajo” son las más utilizadas dado que el enfoque “desde arriba” tiene el problema de que suelen producir imperfecciones en la estructura de la superficie de los nanomateriales, tales como esfuerzos internos, defectos superficiales y contaminantes [4, 68]. Además, este enfoque (“desde arriba”) presenta pocas opciones para la producción de nanoestructuras dado que las herramientas son muy grandes para objetos tan pequeños. Resulta, entonces, que todo el énfasis en la producción de nanomateriales recae en el enfoque “desde abajo”, esto es, la edificación del material a partir de los constituyentes mínimos: átomo por átomo, molécula por molécula o cúmulo por cúmulo. Las técnicas utilizadas pueden agruparse en tres grandes métodos de producción:

1. Procesos Químicos de mojado.

Las técnicas químicas de mojado, como la coprecipitación, el complejamiento y el sol – gel son los métodos más populares para la formación de nanomateriales, principalmente por razones operacionales. Estos procesos comprenden la síntesis de nanopartículas en soluciones de las sales correspondientes y la adición controlada de aniones (o cationes) o por hidrólisis. En el caso de semiconductores no óxidos, las nanopartículas se sinterizan por pirolisis de precursores organometálicos disueltos en solventes anhídridos a temperaturas elevadas, en ambientes controlados y en la presencia de un polímero estabilizador o materiales de cobertura (capping materials), [4, 77] (i.e. una distribución uniforme de tamaños y estabilidad [93]). En el caso de materiales óxidos el método preferido es el de sol – gel, el cual consiste en hidrólisis y condensación de precursores [4 y referencias citadas ahí]. La condensación da como resultado la formación de cúmulos de óxidos o hidróxidos metálicos, que generalmente presentan contaminación de material orgánico embebido o enlazado, productos tanto de una hidrólisis incompleta o de ligaduras orgánicas no hidrolisables [4 y referencias citadas ahí]. En general, los procesos químicos de mojado requieren o de un proceso de calcinación final o de la evaporación de los solventes involucrados, lo cual los hace inadecuados para diversas aplicaciones y, además, produce que las partículas aumenten de tamaño, generando una distribución no uniforme.

2. Técnicas de aerosol.

La formación de nanopartículas por el método de aerosol difiere de los otros métodos en distintos aspectos. En primer lugar, puede considerarse que su enfoque es “desde arriba” y en segundo lugar, las nanopartículas pueden ser policristalinas cuando se compara con las estructuras monocristalinas o amorfas preparadas por otros métodos. Por este método, primero se

prepara un líquido precursor, el cual puede ser una solución de una mezcla simple de los elementos constituyentes deseados o una suspensión coloidal. Tal líquido se enrarece para formar un líquido aerosol, esto es, una solución de gotas uniformes en un gas, que pueden simplemente solidificarse por la evaporación del solvente o que pueden reaccionar con los elementos químicos presentes en el gas. Las partículas así generadas son esféricas y su tamaño está determinado por el tamaño de las gotas líquidas iniciales y la concentración. Bajo esta técnica se producen por ejemplo nanopartículas de TiO_2 a partir de TiCl_4 o de aerosoles de alcóxidos de titanio [4, 94].

3. Depósito Físico de Vapor (PVD).

El depósito físico de vapor es el proceso por el cual se transfieren especies – atómicas, moleculares o cúmulos – desde una fuente o blanco y que se depositan en un sustrato para formar una película sin involucrar reacciones químicas. Se han desarrollado distintos métodos para cumplir con este objetivo y que, a grandes rasgos, pueden clasificarse en dos categorías: chisporroteo (sputtering) y evaporación. La diferencia radica en que, en las técnicas de chisporroteo la expulsión del material ocurre por el impacto de un gas de iones (plasma), mientras que en los de evaporación, el material es removido de la fuente térmicamente. Así:

a. Espurreo (Sputtering):

Esencialmente, estas técnicas consisten en usar iones muy energéticos de átomos o moléculas bien conocidas desde una fuente que actúa como un electrodo y subsecuentemente depositarlos en un sustrato que funciona como otro electrodo [15]. Las más utilizadas son el dc y el RF sputtering: bajo esta técnica se han producido nanopartículas y nanoestructuras de distintos materiales: TiO_2 , ZnO , Ag , Si , CuO_2 , por mencionar sólo algunos [94]. Otra técnica utilizada es la evaporación por haz electrónico [15].

b. Evaporación.

La evaporación es el método más simple para el depósito de películas delgadas. Un sistema típico consiste en una fuente de evaporación, en donde se vaporiza el material, y un sustrato que se coloca a una distancia apropiada de la fuente. Aunque no necesariamente, tanto la fuente como el sustrato se encuentran dentro de un sistema de vacío o en presencia de un gas ambiente. La presión del vapor deseado del material se genera por simple calentamiento a temperaturas elevadas y la concentración de las especies en formación se controla al variar la temperatura de la fuente y el flujo del gas portador. Este flujo se controla al utilizar un dispositivo, conocido como “celda de Knudsen” [15], en el cual el vapor en expansión pasa por un orificio por lo que el flujo se expande en una sola dirección. Bajo esta técnica se producen películas delgadas de CdS, PbS, CdSe, NaCl, KCl, MgCl, MgF₂, CaF₂, y PbCl₂, por mencionar algunas [95]. Un caso especial para el depósito de películas delgadas monocristalinas es la “Difusión Molecular Epitaxial” (MBE) [4], el cual trabaja a ultra alto vacío ($10^{-9} - 10^{-10}$ Torr) –evitando la colisión de las partículas evaporadas entre sí, además de evitar la contaminación- que permite la fabricación precisa de nanoestructuras y nanocristales de una capa atómica. Además, esta técnica permite la caracterización *in situ* y el monitoreo del depósito por distintas técnicas [4, 96]. En estas condiciones, la formación de nanoestructuras está principalmente mediada por la interacción con el sustrato [97, 98].

4. Depósito Químico de Vapor.

El depósito químico de vapor es un proceso mediante el cual se hace reaccionar un compuesto volátil de un material con otros gases, para producir un sólido no volátil, el cual se deposite atómicamente en la superficie de un sustrato, involucra reacciones químicas que transforman las moléculas en fase gaseosa, llamadas precursoras, que luego se

depositan como película delgada o polvos en la superficie de un sustrato. Las reacciones en la fase gaseosa (homogéneas) están mezcladas intrínsecamente con las reacciones, de naturaleza heterogénea, en la superficie del sustrato. Sin embargo, el aumento en la temperatura y en las presiones parciales de los reactivos produce que las reacciones en la fase gaseosa se vuelvan cada vez más importantes lo que conlleva a la nucleación homogénea de partículas, (la cual debe evitarse para obtener películas de buena calidad, v.g. sección II.2). La gran variedad de reacciones químicas se agrupan en: pirólisis, reducción, oxidación, formación de compuestos, desproporcionamiento y transferencia reversible, las cuales dependen tanto de los precursores utilizados como de las condiciones del depósito aplicadas [4, 98]. Toda esta variedad de precursores y reacciones posibles da lugar a distintos métodos de CVD. Entre los más importantes están el MOCVD (CVD metalorgánico) el PECVD (Plasma Acentuado CVD), LPCVD (CVD a baja presión), CVD asistido por láser y el CVD asistido por aerosol. Una técnica especial es la conocida como Depósito de Capa Atómica (ALD) también conocida como Crecimiento Epitaxial de Capa Atómica (ALE), Crecimiento de Capa Atómica (ALG), CVD de Capa Atómica (ALCVD) y Crecimiento de Capa Molecular Epitaxial (MLE). Bajo esta técnica, la superficie del sustrato es tratada químicamente de tal manera que los precursores reaccionen con el sustrato formando enlaces químicos. Dado que los precursores no actúan entre ellos sólo puede depositarse una sola capa a la vez [99]. Como ejemplo de materiales nanoestructurados preparados por estas técnicas se tiene el TiO_2 [100], el Níquel [101] y semiconductores de los grupos III-V y II-VI [98, 102] por citar algunos.

II.2 Crecimiento de Películas por Ablación Láser (Depósito por Láser Pulsado).

Una de las técnicas que se utilizan para el depósito físico de vapor (PVD) es el depósito por láser pulsado (PLD). En esta, se utiliza como fuente térmica el

haz de fotones de un láser pulsado y el material expulsado del blanco (ya sea por evaporación o ablación (sección I.4)) se deposita en un sustrato. Dado que la fuente es externa a la cámara donde se encuentran el blanco y el sustrato, el depósito por ablación láser es una de los métodos de PVD más simples para el crecimiento de películas delgadas, además que esto la hace una técnica “limpia”, una gran ventaja respecto a otras técnicas de PVD ya que se evita al máximo la contaminación de la película depositada. Adicionalmente esta técnica provee de un mayor grado de flexibilidad en el uso de materiales y arreglos geométricos para el depósito [15, 17, 96]. Otras ventajas que ofrece son: a) cualquier material puede ser ablacionado; b) la naturaleza pulsada del PLD permite controlar la tasa de crecimiento de la película; c) la cantidad de material evaporado se localiza únicamente en el área definida por el foco del láser; d) en condiciones óptimas las razones (estequiometría) de los componentes elementales de la película y del blanco son las mismas, aún para sistemas químicos complejos; e) las energías cinéticas de las especies ablacionadas están en un intervalo que promueve la movilidad superficial mientras que se evitan los desplazamientos masivos y f) tiene la capacidad de producir especies con estados electrónicos fuera del equilibrio químico lo que abre posibilidades de producir materiales novedosos o metaestables inalcanzables en condiciones térmicas. El depósito por láser pulsado presenta algunas desventajas técnicas y fundamentales, en particular: a) La aparición de partículas (splashing), a veces de material de tamaño macroscópico expulsado durante el proceso de ablación y que se pueden depositar en el sustrato (Sección I.4); b) la formación de impurezas en el blanco; c) defectos cristalográficos en la película por el bombardeo de partículas ablacionadas con una alta energía cinética; d) un flujo inhomogéneo con energías cinéticas en la pluma con una fuerte dependencia angular, que en el depósito se traduce en un tamaño no uniforme de la muestra.

El principio del depósito por láser pulsado se presenta en la figura II.2, en donde se muestran los elementos básicos para el crecimiento de películas delgadas. El sistema blanco – sustrato se coloca en una cámara de vacío,

generalmente a presiones de 10^{-6} – 10 Torr, y a la que generalmente se puede introducir un gas, reactivo o inerte.

El crecimiento de películas delgadas para un material dado depende de los siguientes factores:

- Parámetros del láser: Longitud de Onda, duración del pulso y densidad de potencia del láser.
- Interacción plasma – sustrato.
- Dinámica de la expansión de la pluma: presión y naturaleza del gas en la cámara de ablación.

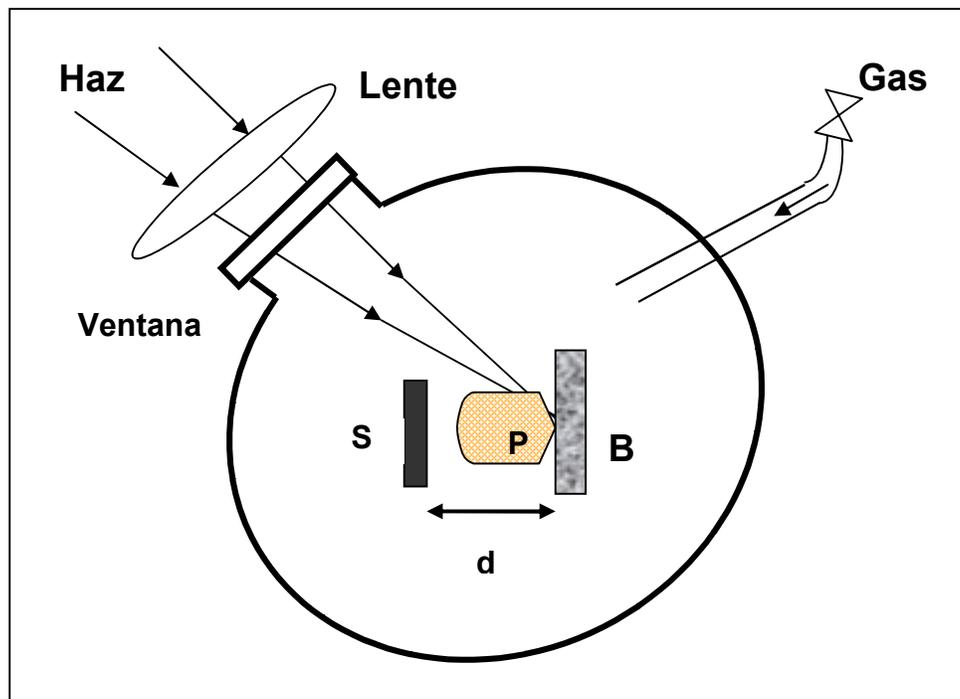


Figura II-2 El principio del depósito por láser pulsado (PLD). Un láser de alta intensidad se enfoca en un material (B) en una cámara de vacío. La superficie del material en donde se enfoca el láser se vaporiza. Al material liberado, parcialmente ionizado, o “pluma de ablación” (P) se le permite posarse en forma de una película delgada en un sustrato “S” colocado a una distancia “d” del blanco en la dirección del flujo. El crecimiento puede modificarse por la presencia de un gas.

La diversidad de películas delgadas crecidas utilizando el PLD es enorme y va más allá de este trabajo hacer una lista de todos los materiales producidos [una síntesis hasta 1994 se presenta en 10 ó en 49, 103].

II.2.1 Formación de cúmulos y nanopartículas por ablación láser.

La formación de partículas es un serio problema del depósito de películas delgadas por láser pulsado, ya que para muchas de las aplicaciones en óptica y microelectrónica se requieren películas delgadas sin rugosidades [96]. El depósito congruente se consigue mediante el control del flujo (flujo coherente) del material evaporado, sin fluctuaciones estadísticas, tal y como ocurre en el MBE. Las partículas generadas por ablación láser tienen un origen complejo, en el cual operan diversos mecanismos al mismo tiempo, y se clasifican de acuerdo a la fase con la cual fueron expulsadas del blanco: sólida, líquida o vapor [104]. En la sección I.4.1.1 se presentaron los mecanismos de expansión de la pluma de ablación. En resumen, los mecanismos relevantes para la producción de partículas son:

1. **Exfoliación:** Se trata de la expulsión de partículas sólidas de tamaño micrométrico (o mayores) que son expulsadas mecánicamente o térmicamente del blanco debido al impacto del láser cuando existen protuberancias como cráteres, microgrietas o pozos, presentes ya sea en el blanco sin irradiar o formadas progresivamente por la irradiación del láser. La exfoliación está también promovida por la expansión rápida de burbujas de gas atrapadas en capas interiores del blanco, debidas a la irradiación láser, y que provocan la expulsión de material superficial.
2. **Ablación hidrodinámica:** La expulsión de materia fundida de la superficie del blanco, provocada por sobrecalentamiento o por la presión de recule inducidas por la irradiación láser. Este fenómeno es comúnmente conocido por “splashing” y produce partículas de forma esférica de tamaño micrométrico.
3. **Emisión de cúmulos directamente de la superficie del blanco:** Los mecanismos de vaporización normal y ebullición explosiva (sección I.4) son los responsables de la expulsión de cúmulos (conjunto de entre 5 – 100 átomos o moléculas) de la superficie del sustrato. Este es el principal mecanismo de

producción de nanopartículas con láseres de pulsos ultra cortos (pulsos de orden de fs) de acuerdo al modelo de [66].

4. **Nucleación mediada por la interacción con la superficie del sustrato:** Las especies evaporadas en la pluma de ablación pueden sufrir efectos de nucleación, coalescencia y agregación en la superficie del sustrato, y por lo tanto, serán los distintos mecanismos de difusión superficial los que determinarán el tipo de crecimiento y nucleación de las nanopartículas producidas.
5. **Condensación en fase de vapor:** Durante la expansión de la pluma de ablación las especies en fase de vapor pueden condensarse si la supersaturación (la razón entre la presión de vapor (p_v) de las especies evaporadas y la presión del vapor (p)) es la adecuada; esto se observa cuando existe la presencia de una alta presión de un gas en la cámara de ablación. En general, el tamaño de las partículas es del orden de nanómetros y tienen forma esférica o poliédrica.

La producción de nanopartículas por ablación láser se centra, fundamentalmente en los últimos tres mecanismos. Ya desde los inicios del depósito por láser pulsado se reconoció la presencia de cúmulos en la pluma de ablación durante su expansión. Es así que en el caso de láseres continuos y de pulsos de nanosegundos, desde 1986 está bien documentada la formación de cúmulos en alto vacío para elementos que pueden agregarse fácilmente, como el azufre, el silicio y el carbono, [105 y referencias ahí citadas], incluyendo fulerenos [106]. La utilización de gases –inertes o reactivos- en la cámara de ablación ha mostrado que la condensación y formación de cúmulos ocurre durante la rápida expansión de la pluma de vapor/plasma generada en frente del blanco. Para los metales, la pluma de ablación se compone principalmente de especies atómicas por lo que la formación de cúmulos metálicos requiere de una pluma de ablación muy densa (i.e. la ablación de una gran cantidad de material) o de la presencia de un gas ambiente que promueva la agregación de especies. El tiempo de nucleación, el tamaño y composición de las nanopartículas condensadas en fase de vapor dependen tanto de los parámetros del láser como del tipo y presión del

gas ambiente en la cámara. Este mecanismo es el más utilizado para la producción de nanopartículas de metales, aleaciones, cerámicas y semiconductores [10,103, 104 y referencias ahí citadas], aunque el sistema más estudiado es el Si. Este proceso es semejante a los procesos de condensación de gases involucrados en las fuentes de evaporación térmicas mencionadas anteriormente. La dinámica de la formación de cúmulos se estudia experimentalmente *in situ* por fotoluminiscencia (PL) inducida por láser con resolución temporal, dispersión de Rayleigh, espectroscopía de absorción de rayos X, [10, y referencias ahí citadas] y espectroscopía de emisión [v. gr., 107] así como por medidas de tiempo de vuelo (TOF) [v. gr., 108]. El efecto en el depósito de cúmulos y nanopartículas se estudia, *in situ*, por la medición de tasa de depósito en microbalanza [109] y espectroscopía de masas [10, 105 y referencias ahí citadas], principalmente. En el caso de la irradiación por medio de láseres de pulsos ultracortos, el principal mecanismo de formación de cúmulos es su emisión directamente del blanco. Se han producido nanopartículas de Si, con radios de 5 – 25 nm, en alto vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr) que muestran que su formación ocurre durante la primera etapa de la expansión de la pluma, esto es, las nanopartículas son resultado del rápido templado desde el estado extremo que se alcanza en la superficie del blanco después de sufrir la irradiación láser [110], que da lugar a la foto fragmentación y fotodisociación de la superficie del blanco [111].

El depósito de nanopartículas por láser pulsado es un fenómeno complejo en el cual participan, en mayor o menor grado, tanto los mecanismos de formación por ablación láser como de la interacción de las especies ablacionadas (átomos neutros, iones, moléculas, electrones, etc.) con el sustrato. Así, por ejemplo, se ha reportado el depósito alternado, en presencia de Ar a distintas presiones (10^{-6} – 0.1 Torr), de nanoestructuras de Cu en Al_2O_3 [112] en el cual se muestra que los procesos de nucleación y crecimiento en vacío y a las presiones de Ar utilizadas son muy similares entre sí y son dominados por efectos en el sustrato. Sin embargo, para presiones mayores a 50 mTorr, que si bien disminuye la movilidad superficial (con lo cual se evita el crecimiento de las partículas) también favorece la anisotropía nanocrystalina del material depositado.

La expansión de la pluma de ablación en vacío ha sido tratada teóricamente desde distintas perspectivas: numéricas [113, 114], analíticas [47, 115, 116] y combinaciones de ambas [52, 117], parten de de la solución de las ecuaciones de dinámica de gases [véase por ejemplo 118 - 120]:

$$\begin{aligned} (a) \quad & \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \\ (b) \quad & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \nabla p = 0 \\ (c) \quad & \frac{\partial S}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) S = 0 \end{aligned} \tag{II.2.1}$$

en donde ρ , p , \mathbf{v} , y S son la densidad, presión, velocidad y entropía respectivamente. Las ecuaciones (a), (b) y (c) corresponden a las ecuaciones de continuidad, Euler (conservación de momento) y de expansión adiabática respectivamente. En los modelos numéricos (métodos Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (MD)) se introducen los efectos de la presencia de iones y electrones, moléculas y sus estados ionizados además de cúmulos.

La expansión de la pluma en presencia de un gas ambiente en la cámara de ablación es un problema de dinámica de gases mucho más complejo dada la aparición de nuevos procesos físicos tales como desaceleración, termalización de las especies ablacionadas, interpenetración, recombinación, formación de ondas de choque y la formación y crecimiento de cúmulos [2, 6, 121 - 124].

El análisis teórico de la formación de nanopartículas por condensación en fase de vapor por ablación láser se ha estudiado por [2, 125 - 127] bajo una generalización del marco de la teoría de la condensación de Zeldovich – Raizer [119], en el cual la condensación ocurre en un fuerte estado fuera de equilibrio termodinámico. Tan es así que durante la expansión de la pluma de ablación en vacío pueden alcanzarse razones de enfriamiento hasta de 10¹¹ K/s, por lo que las razones de nucleación y crecimiento de cúmulos tienen una fuerte variación al interior de la pluma [122]; esto es, el tamaño de los cúmulos es mayor al interior de la pluma mientras que su tamaño disminuye hacia la frontera (en expansión) de

la misma [128]. Esta es la razón por la cual la ablación láser no permite fabricar cúmulos con una distribución de tamaños pequeña [129].

II.2.2 Condensación en Fase de Vapor.

La teoría clásica de la nucleación en fase de vapor [130] indica que en esta fase suelen ocurrir de tiempo en tiempo fluctuaciones durante las cuales las moléculas se juntan formando cúmulos, que son los núcleos de la fase líquida. En un vapor no saturado, esto es, cuando la fase gaseosa es estable, los cúmulos son muy inestables y pronto se rompen (o se evaporan). En cambio, en un vapor sobresaturado tan sólo los cúmulos de tamaño muy pequeño son inestables y su aumento de tamaño (por la adición de nuevas moléculas) es desfavorable energéticamente dado el aumento en la energía superficial en la interfase líquido – gas. Sin embargo, el aumento de tamaño para cúmulos lo suficientemente grandes es favorable energéticamente, pues el efecto de la energía volumétrica favorable (dada la liberación de calor latente) se vuelve mayor que el efecto superficial. Para cada grado de sobresaturación se tiene bien definida la dimensión crítica del cúmulo. Los núcleos sobrecríticos (i. e. con un radio mayor que el crítico) son estables o “viables” y exhiben una tendencia para un crecimiento mayor y la transformación subsiguiente a gotas líquidas. La razón de formación de estos núcleos viables de centros de condensación es proporcional a la probabilidad de la evaporación de estos cúmulos de tamaño crítico. La formación de estos cúmulos requieren de la energía $\Delta\Phi_{\text{máx}}$ necesaria para vencer la barrera de potencial y por ende, la probabilidad (w) de dicha fluctuación es proporcional a:

$$w \propto \exp\left(\frac{-\Delta\Phi_{\text{máx}}}{kT}\right) \quad (\text{II.2.2})$$

en donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La barrera de potencial $\Delta\Phi_{\text{máx}}$ o energía de activación depende del radio crítico del cúmulo y está únicamente relacionada con el grado de sobresaturación. En las transformaciones de fase de primer orden, la presión solo depende de la temperatura. Así, si se

define la presión de vapor como la presión para la cual un gas puede coexistir en equilibrio con una masa infinitamente grande de su propio líquido, i. e.,

$$p_v = p(T, r \rightarrow \infty) \quad (II.2.3)$$

Por otra parte, la presión para la cual un gas puede coexistir en equilibrio con una gota de radio r de su propio líquido no es $p_v(T)$ sino una mayor, $p_r(T)$, tal que:

$$p_r(T) > p_v(T) \quad (II.2.4)$$

Y la diferencia entre ambas se debe a la tensión superficial de la gota. Si consideramos que tanto el vapor como la gota se encuentran en equilibrio termodinámico, las presiones serán constantes en cada una de las fases y el potencial termodinámico $\Omega = -pV$ total del sistema estará dado por:

$$\Omega = -p_r V_r - p_g V_g + 4\pi r^2 \gamma \quad (II.2.5)$$

en donde γ es el coeficiente de tensión superficial V es el volumen molecular de cada una de las fases y el subíndice g se refiere a la presión del vapor.

Las presiones de ambas fases se encuentran en equilibrio termodinámico, por lo que los potenciales químicos, μ_g y μ_r de ellas serán iguales:

$$\mu_g(p_g, T) = \mu_r(p_r, T) \equiv \mu \quad (II.2.6)$$

Para μ y T constantes, se tiene que considerar que también las presiones son constantes. También, dado que el volumen total, $V_g + V_r = V$, es constante, la condición de un mínimo de Ω es de la forma:

$$\begin{aligned} d\Omega &= -p_g dv_g - p_r dv_r + \gamma ds \\ &= -dv_g (p_r - p_g) + \gamma ds \end{aligned} \quad (II.2.7)$$

La diferencia de presiones se obtiene cuando se considera el volumen y el área de una gota esférica:

$$\begin{aligned} v_r &= \frac{4\pi r^3}{3}; \quad s = 4\pi r^2 \\ \Rightarrow & \\ p_r - p_g &= \frac{2\gamma}{r} \end{aligned} \quad (II.2.8)$$

por lo que el radio crítico r^* estará definido por esta misma ecuación como:

$$r^* = \frac{2\gamma}{p_{r^*} - p_g} \quad (\text{II.2.9})$$

También, bajo estas condiciones, la energía $\Delta\Phi_{\text{máx}}$, queda descrita por la energía libre de Gibbs, ΔG , la cual tendrá dos componentes: una que se debe a la energía volumétrica y la otra que se debe a la energía de superficie. Así:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.2.10})$$

en donde Δg_v corresponde a la energía libre por unidad de volumen de la fase líquida. El radio r^* del núcleo crítico se encuentra en el punto en donde $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ y se define la energía libre crítica, ΔG_v^* , a partir de este radio:

$$\begin{aligned} r^* &= -\frac{2\gamma}{\Delta g_v} = \frac{2\gamma}{p_{r^*} - p_g} \\ \Rightarrow \Delta G^* &= \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta g_v)^2} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(p_{r^*} - p_g)^2} \end{aligned} \quad (\text{II.2.11})$$

Si escribimos esta expresión en términos de la **presión de vapor** del material, p_∞ , de tal manera que:

$$\delta p_g = p_g - p_\infty; \quad \delta p_{r^*} = p_{r^*} - p_\infty \quad (\text{II.2.12})$$

entonces, podemos describir la ecuación (II.2.5) como:

$$\mu_g(p_g, T) - \mu_g(p_\infty, T) = \mu_r(p_{r^*}, T) - \mu_r(p_\infty, T) \quad (\text{II.2.13})$$

y desarrollando ambos términos respecto a la relación (II.2.5), suponiendo las diferencias δp pequeñas, y dado que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$ se tiene que:

$$v_g \delta p_g = v_{r^*} \delta p_{r^*} \quad (\text{II.2.14})$$

Así, la diferencia de presiones en la expresión (II.2.11) puede escribirse en términos de δp_{r^*} y δp_g , y sustituyendo δp_{r^*} en función de δp_g a partir de la ecuación (II.2.7) se tiene que la energía de activación $\Delta\Phi_{\text{máx}}$ (la energía libre de Gibbs) es:

$$\Delta\Phi_{\text{max}} = \frac{16\pi\gamma^3 v_{r^*}^2}{3(v_g - v_{r^*})^2 (\delta p_g)^2} \quad (\text{II.2.15})$$

Para conocer el tiempo de la fluctuación, se sustituye la diferencia δp_g por la diferencia $\delta T = T - T_v$ de la temperatura T de la fase en equilibrio con el núcleo y la temperatura T_v de equilibrio de ambas fases definida como en el caso de la presión de vapor. Para este efecto se hace uso de la ecuación de Clausius – Clayperon [120] para transformaciones de fase de primer orden, que indica que:

$$\delta p = \frac{l}{kT\Delta v} \delta T \quad (\text{II.2.16})$$

en donde $l (= T\Delta S)$ es el calor latente de la transformación (ΔS es la entropía), por lo que se obtiene:

$$\Delta\Phi_{\max} = \frac{16\pi\gamma^3 v^{*2} T_\infty^2}{3l^2 k^2 (\delta T)^2} \quad (\text{II.2.17})$$

De esta forma la probabilidad de la fluctuación es:

$$w \propto \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^{*2} T_\infty^2}{3l^2 k^2 (\delta T)^2}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^{*2}}{3l^2 k^3 T_v}\right) \left(\frac{1}{\theta^2}\right) \quad (\text{II.2.18})$$

en el último término de esta ecuación se ha hecho la sustitución por el sobreenfriamiento, $\theta = \frac{T_v - T}{T_\infty}$, en donde T_∞ es la temperatura a la que se encuentra la presión de vapor p_∞ del material; el término de sobreenfriamiento, de acuerdo a la teoría de Zeldovich – Raizer [119], gobierna el proceso de condensación. Así, el tiempo de nucleación t_n estará dado por el inverso de esta probabilidad.

II.2.3 Crecimiento de núcleos en fase de vapor.

Después de su formación, los núcleos presentes en el vapor pueden crecer en etapas sucesivas, que corresponden a: el crecimiento controlado por la cinética, la difusión, la transición y por último, coalescencia (maduración de Ostwald (Ostwald's ripening [10, 131]), como se muestra en la figura II-3:

- I) Cinética controlada: En la región controlada por la cinética, los núcleos son pequeños comparados con el camino libre medio del gas, λ_m , tal que $r^* < r < \lambda_m$, por lo que su crecimiento es proporcional a la sección eficaz, i.e., $\frac{d(r_n^3)}{dt} \propto r_n^2$, así que el radio del núcleo aumenta linealmente con el tiempo.
- II) Difusión: Cuando el tamaño de los núcleos es comparable con el camino libre medio en el vapor, ($r_n \sim \lambda_m$), el flujo de partículas condensadas, J está relacionado con la difusión, esto es, $J \propto D/r$, en donde D es el coeficiente de difusión [10, 131], por lo que $\frac{d(r_n^3)}{dt} \propto r_n^2 J$ y, entonces, $r_n \propto t^{1/2}$.
- III) La competencia en el crecimiento entre gotas de mismo tamaño impide que éstas continúen creciendo, por lo que el radio permanece constante. Esto también ocurre debido a cambios en la presión de vapor local relacionados con fluctuaciones en la densidad de los núcleos.
- IV) La última etapa del crecimiento corresponde a la etapa de maduración de Ostwald, que ocurre cuando el sobreenfriamiento disminuye, y la distribución de tamaños cambia debido al incremento de los cúmulos mayores y la disminución de los pequeños, hasta que eventualmente, todas las partículas alcanzan el mismo tamaño. En esta etapa, entonces, $\frac{d(r_n^3)}{dt} \approx cte. \Rightarrow r_n \propto t^{1/3}$

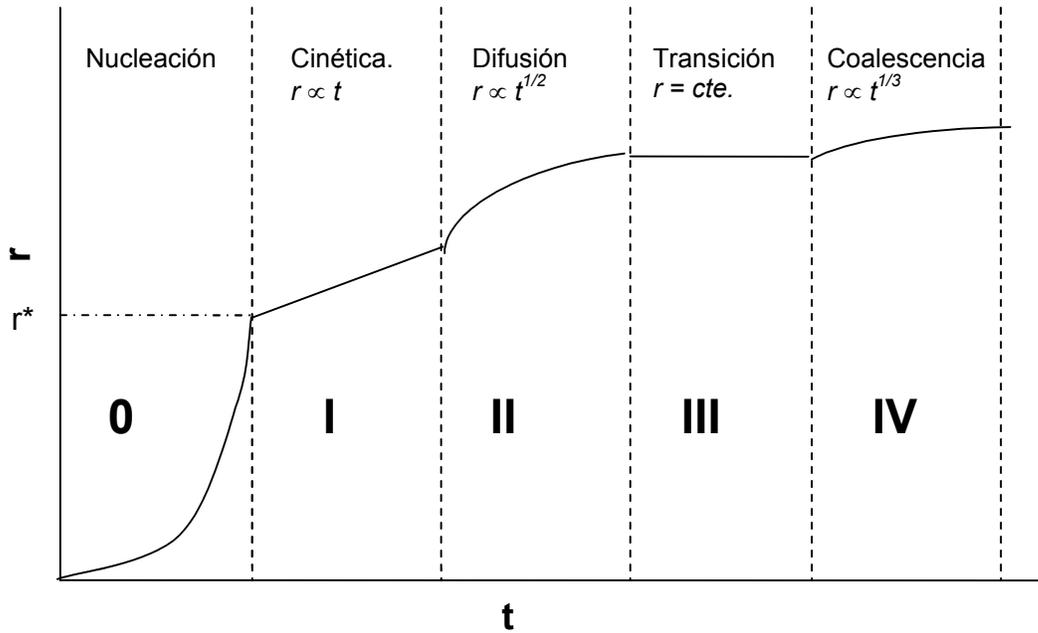


Figura II-3 Nucleación y crecimiento en fase de vapor, como función del tiempo. Cada una de las etapas se explican en el texto.

Esta descripción macroscópica del crecimiento de gotas ignora las interacciones directas entre ellas y en el caso de la ablación láser solo puede utilizarse para densidades de energía muy por debajo del umbral de ablación, esto es, en condiciones de evaporación cuasiestacionarias. A mayores fluencias, la expansión rápida de la pluma y la presencia de partículas cargadas cambian este esquema. Las características específicas de la nucleación durante la expansión de la pluma están relacionadas con la dinámica del sobreenfriamiento $\theta = \theta(t)$, la cual depende simultáneamente tanto de la expansión de la pluma como del calor de la transición de fase. Bajo la teoría de Zeldovich-Raizer [119], se encuentra que el grado de condensación, número de cúmulos y su tamaño dependen de la velocidad del vapor en expansión, que a su vez depende de su tamaño inicial, masa evaporada y energía interna; y este grado de condensación (crecimiento de los núcleos) termina debido al efecto de templado. Sin embargo, este modelo se desarrolló para el análisis de la producción de polvo cósmico durante una colisión de un meteorito grande con la superficie de un planeta sin atmósfera, en el cual

consideran que la temperatura permanece constante, cosa que no ocurre con la expansión de la pluma de ablación. Aún así, este modelo resulta muy útil para predecir la distribución de tamaños de nanopartículas producidas por ablación láser, con una muy buena coincidencia con los resultados experimentales [132]. A grandes rasgos, la presencia de cúmulos en la pluma de ablación produce tres tipos distintos de ondas que se propagan desde la frontera de la pluma en expansión hacia su centro, en la superficie del blanco:

- La onda de saturación, en donde el vapor de la pluma en expansión se vuelve saturado debido al enfriamiento adiabático.
- La onda de sobreenfriamiento, en la cual se alcanza el máximo del sobreenfriamiento, θ_{max} , es precisamente en el frente de esta onda que se forman la mayoría de los cúmulos, pues la probabilidad w es máxima. Los cúmulos empiezan a crecer para un número crítico de átomos (y que en experimentos de ablación con un láser de excímero, con una densidad de energía de 2 J/cm^2 , este número es de 20 para Si, Ge y C [122, 6])
- Cuando la pluma se expande en el vacío, se produce una “onda de templado”, en la cual termina el crecimiento de los cúmulos cuando el número de colisiones entre las partículas en la pluma es insignificante.

II.2.4 Depósito de cúmulos por láser pulsado (PLD)

En resumen, la formación de nanopartículas por PLD puede entenderse como un método de edificación “desde abajo” a partir del siguiente esquema, muy idealizado, en el cual la síntesis puede separarse en cuatro pasos, que ocurren durante la expansión de la pluma de ablación [2, 133]: Nucleación, crecimiento, enfriamiento y depósito de cúmulos.

1. La nucleación está determinada por los parámetros termodinámicos del blanco y por las condiciones iniciales, como la temperatura y densidad del vapor del material ablacionado.

2. El crecimiento de los cúmulos solamente ocurre durante la expansión colisional entre las partículas ablacionadas. Por lo tanto, el proceso principal que determina el crecimiento será la dinámica de expansión de la pluma, la cual está fuertemente influenciada por los efectos del gas ambiente tales como el confinamiento de la pluma debido a las colisiones entre las partículas ablacionadas y las moléculas del gas ambiente [126].
3. Los cúmulos se generan generalmente con una gran cantidad de energía interna y pueden estar, dependiendo del material, tanto en fase sólida o líquida. La estabilización de los cúmulos se dará por mecanismos de enfriamiento: radiativo, evaporativo o por colisiones. Los dos primeros mecanismos dominan la expansión de la pluma en el vacío y el último está presente durante la expansión difusiva de la pluma en el gas ambiente. La eficiencia de este último mecanismo (la colisión de las partículas ablacionadas con el gas ambiente) depende de la temperatura y la densidad del gas; la eficiencia entre la transferencia de energía durante las colisiones depende de sus respectivas masas atómicas y están determinadas por la hidrodinámica de la expansión de la pluma.
4. El parámetro crítico del depósito de cúmulos libres en un sustrato es la supersaturación, esto es, la razón entre la presión de las especies atómicas, o cúmulos ablacionados y la presión de vapor del material depositado. Esto es equivalente a considerarla como la energía cinética (E) por átomo en un cúmulo libre de N átomos: si la cantidad E/N es menor que la energía de enlace en el cúmulo, entonces no se fragmentará ni habrá rearrreglos estructurales en la superficie del sustrato. En caso contrario, la energía del impacto puede ser tan alta como para evaporar o derretir los cúmulos; por lo tanto, una condición necesaria para el depósito estable de cúmulos en un sustrato es una gran desaceleración de éstos. Así, para una energía

dada, la presión y carácter del gas ambiente es fundamental para el tamaño de los mismos.

De esta forma, el tamaño de los cúmulos puede ser controlado tanto por los parámetros del láser: energía, longitud de onda y duración del pulso; y por las condiciones del gas ambiental: presión, flujo y naturaleza del gas. Dado que los cúmulos (o nanopartículas) son conjuntos de entre 10 y 2000 átomos, se pueden sintetizar dos tipos de nanoestructuras al depositar cúmulos en un sustrato: En el régimen de submonocapa (esto es, cuando la cobertura no es total) se obtiene islas separadas (y a veces ordenadas); y, cuando el régimen de depósito es mayor se obtienen películas delgadas nanoestructuradas o materiales ensamblados por cúmulos [4].

Los procesos elementales que ocurren en el sustrato durante el depósito de cúmulos son: el depósito, la difusión y evaporación de cúmulos, y por último, su interacción con la superficie del sustrato. Dado que estos procesos ocurren más lentamente que el depósito atómico, y dado el carácter colectivo del movimiento del cúmulo (o de la nanopartícula) el depósito de cúmulos es más simple desde el punto de vista teórico [134]. Al considerar las escalas de tiempo, en términos del flujo F , que corresponde al número de partículas por unidad de área que llegan a la superficie, los procesos relevantes son a) la difusión en el sustrato, b) la reevaporación y c) la coalescencia.

La difusión puede considerarse como un movimiento browniano en la superficie, esto es, la trayectoria de la partícula es azarosa. Se puede cuantificar ya sea por el coeficiente de difusión usual D , o por el tiempo de difusión τ , (el tiempo necesario para que la partícula se mueva una distancia equivalente al diámetro de la misma). Ambas cantidades están relacionadas por [135, 136]:

$$D = \frac{d^2}{4\tau} \quad (\text{II.2.19})$$

en donde d es el diámetro de la partícula. Este tiempo de difusión es mucho más lento que en el caso de la difusión atómica [98 y referencias ahí citadas)]. Claro, que las superficies presentan defectos tales como escalones, terrazas, vacancias o impurezas químicas adsorbidas. La presencia de estos defectos en una

superficie pueden alterar significativamente la difusión de las partículas. La reevaporación de cúmulos del sustrato está descrita desde la perspectiva de la difusión y puede ocurrir por efecto de colisiones de otros cúmulos, ya sea previamente depositados o en la fase de vapor. Se define a la longitud de difusión $X_s = \sqrt{D\tau_e}$, como la distancia recorrida por el cúmulo en la superficie del sustrato antes de la desorción, en el intervalo de tiempo τ_e . En la difusión de islas bidimensionales, el mecanismo de difusión más común es el del movimiento atómico individual, esto es, el movimiento de la isla completa se descompone en el movimiento de átomos individuales no correlacionados en ella, como ocurre en la evaporación – condensación y en la difusión periférica. De acuerdo con diversos estudios teóricos, la constante de difusión es proporcional al número de átomos (o a la masa de la isla) a una cierta potencia que depende del mecanismo específico. Otro mecanismo propuesto es el de la maduración de Ostwald, en la cual los átomos se pueden evaporar de la isla aleatoriamente y átomos en el gas bidimensional se pueden condensar en esta, lo que conlleva a fluctuaciones en la posición del centro de masa de la isla. Otro mecanismo corresponde a la difusión colectiva, en donde el movimiento de la isla se debe al movimiento simultáneo (correlacionado) de por lo menos, varios átomos en ella [137]. Estos mismos mecanismos para la difusión pueden aplicarse en el caso de islas tridimensionales, sin embargo, el movimiento dado por la difusión de átomos individuales da como resultado una difusión muy pequeña, cosa que no se observa experimentalmente [134]. Un resultado interesante, hecho mediante modelos de dinámica molecular, sugieren que si se modela tanto el sustrato como la isla a partir de átomos en un potencial tipo Lennard – Jones, uno de los parámetros que determinan la difusión es la razón entre los parámetros de la red cristalina del cúmulo con los parámetros de la red cristalina del sustrato [138]. De esta forma, las islas formadas por la agregación atómica en el sustrato pueden acomodarse fácilmente en la geometría del sustrato, mientras que los cúmulos previamente formados pueden mantener su configuración metaestable.

El último proceso relevante en el depósito de cúmulos es la interacción entre ellos. El caso más simple es cuando la agregación es irreversible y las

partículas no interactúan entre sí y tan sólo permanecen yuxtapuestas al contacto, lo cual ocurre a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la coalescencia entre cúmulos empezará a activarse. Si bien para el caso de partículas de tamaño del orden de micras o mayores, la teoría clásica de la coalescencia, en la cual se considera que las partículas son de forma esférica, con una tensión superficial y constantes de difusión isotrópicas y constante, no puede aplicarse en el caso de nanopartículas, en donde la forma de estas es generalmente anisotrópica y las energías superficiales son de estados meta estables. De nuevo, estudios de dinámica molecular y simulación Monte Carlo [139] muestran que los mecanismos de coalescencia más importantes son a) la deformación plástica y b) la difusión superficial. Si las partículas están en un estado líquido, la coalescencia ocurre en tiempos dados por la hidrodinámica: la fuerza de deformación está dada por la curvatura superficial $\frac{\gamma}{R^2}$ en donde γ es la tensión superficial y R es el radio de la partícula. Al utilizar la ecuación de Navier-Stokes, puede estimarse el campo de velocidades generados por esta fuerza y que da como resultado:

$$\eta \Delta v = \frac{\gamma}{R^2} \quad (\text{II.2.20})$$

en donde η es la viscosidad del líquido y Δv es la velocidad del fluido. Los tiempos de difusión calculados así dan como resultado un tiempo de 10 ps, en concordancia con diversos estudios de dinámica molecular [140].

En el caso de películas con un espesor mucho mayor a una monocapa (i. e., mayores al espesor de una molécula) en donde la microestructura es un apilamiento aleatorio de nanopartículas, y en donde la difusión superficial se ve limitada por el depósito, una partícula podrá difundirse en la superficie hasta que quede enterrada por subsecuentes partículas. En este caso, las partículas que llegan a una superficie ya cubierta no se difunden, ya que forman enlaces fuertes con la capa previamente depositada.

Dado que el depósito y sinterización de nanoestructuras en un sustrato por PLD no se reduce únicamente al depósito de cúmulos condensados durante la expansión de la pluma, pues, como se ha dicho antes, la conformación de la pluma no es uniforme, la presencia de átomos neutros, iones y electrones,

también afectan la morfología del material depositado que depende, entonces, de los siguientes factores [141]:

- I. Los procesos termodinámicos relacionados con las energías superficiales tanto de la superficie del sustrato como de las especies que arriban.
- II. La energía de la interfase especies - sustrato.
- III. La sobresaturación (la razón de la presión del vapor (formado por las especies presentes en la fase) con la presión de vapor, $p_v(T)$, del material evaporado).

Estos procesos se muestran en la figura II-4, y, dependiendo de estos factores, el crecimiento y nucleación de islas y, eventualmente, de películas delgadas en un sustrato puede ser de tres tipos:

- Volmer-Weber (V-W): crecimiento tridimensional de islas.
- Frank – Van der Merwe (F-vM): crecimiento bidimensional de cobertura completa.
- Stranski – Krastinov (S-K): crecimiento bidimensional de cobertura completa, seguido del crecimiento de islas tridimensionales.

Estos mecanismos de crecimiento para el régimen de depósito atómico, en las fases incipientes en la formación de películas delgadas, también ocurren en la formación tanto de nanopartículas aisladas como de películas nanoestructuradas. Por simplicidad, en el estudio del depósito de cúmulos en la literatura se suele utilizar la misma nomenclatura que para el depósito de especies atómicas [104, 143]. Por lo que, a las estructuras formadas en la superficie del sustrato por agregación de cúmulos (o nanopartículas) se les denomina islas.

Los cúmulos, al ser entidades más grandes que las islas atómicas, pueden interactuar específicamente menos con el sustrato y sus impurezas, por lo que no hay una manera única de organizar cúmulos en una superficie. Se puede intentar

localizarlos en sitios seleccionados, como defectos, o se puede encapsularlos en moléculas orgánicas para obtener arreglos ordenados en un sustrato [142].

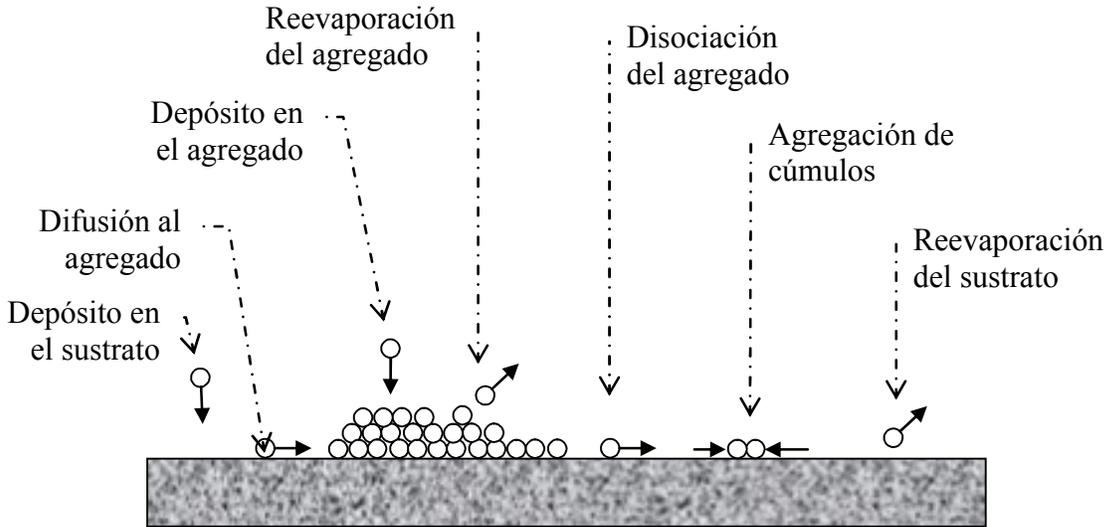


Figura II-4 Diagrama de los procesos atómicos en la nucleación de cúmulos tridimensionales de átomos epitaxiales en la superficie del sustrato. Cada proceso puede involucrar un cambio de la energía libre diferente.

Los cúmulos, o nanopartículas, que son depositadas en el sustrato pueden interactuar (o no) con éste, dependiendo si estos pueden mezclarse (o no). Ambos componentes se mezclarán si estos sólo forman compuestos que tengan un mayor potencial químico que cualquiera de los componentes separados. Cuando no hay mezcla, entonces, existe una barrera de activación muy grande para la formación de un compuesto o a la penetración del componente depositado a la parte masiva (bulk) del sustrato. Esta situación puede comprenderse mejor a partir del “ángulo de mojado” como se aprecia en la figura II.5 [98]:

Si se considera un cúmulo colocado encima de un sólido no deformable, las energías que actúan en equilibrio serán, rescribiendo la ecuación (II.2.10), ya con la presencia del sustrato:

$$\Delta G = \Delta G = A_1\Gamma_{c-v} + A_2\Gamma_{s-c} - A_3\Gamma_{s-v} \quad (\text{II.2.21})$$

en donde A_i corresponde a la geometría de la superficie del cúmulo y las Γ_i corresponden a energías de superficie en presencia del sustrato (que tiene el mismo significado de γ en el caso de la nucleación en fase de vapor) de:

- $c-v$ = cúmulo – vapor.
- $s-c$ = sustrato – cúmulo.
- $s-v$ = sustrato – vapor

En equilibrio, las fuerzas en estas tres componentes (sustrato, cúmulo y vapor) deben estar balanceadas. Por lo que, de acuerdo a la figura (II-5), las componentes tangenciales de las fuerzas ejercidas por la interfase sustrato – vapor debe ser igual y opuesta a las fuerzas ejercidas por las interfases sustrato – cúmulo y sustrato – vapor. El balance de fuerzas nos lleva a la muy conocida ecuación de Young [130]:

$$\Gamma_{c-v} \cos \Psi + \Gamma_{s-c} = \Gamma_{s-v} \quad (II.2.22)$$

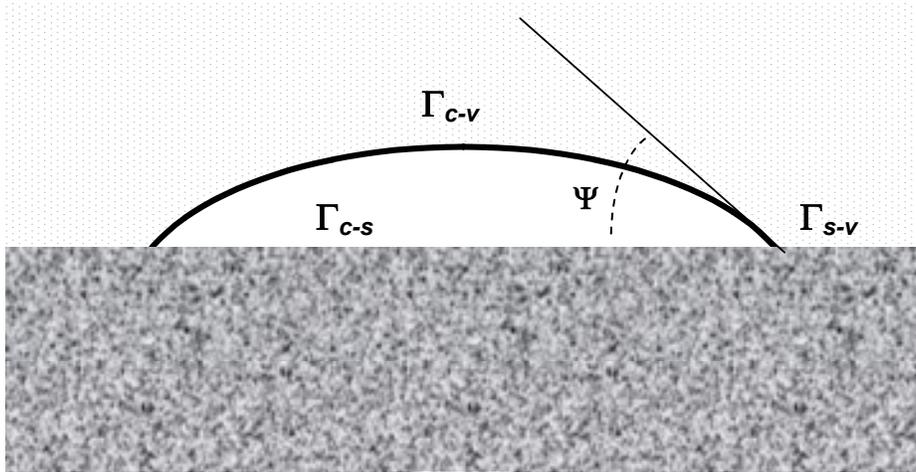


Figura II-5 El ángulo de mojado Ψ está definido por la tangente de la interfase cúmulo – vapor en el punto de intersección con el sólido. $\Psi < 90^\circ$ indica una interacción cúmulo – sustrato atractiva, mientras que $\Psi > 90^\circ$ indica una interacción repulsiva. Γ_i corresponden a las energías de superficie.

Cuando $\Psi = 0^\circ$, el depósito se extiende sobre toda la superficie y lo cubre uniformemente, esto es, moja la superficie. Si ahora, $\Psi > 0^\circ$, el depósito forma una

gota y no moja la superficie. En términos de las energías de superficie, esto corresponde a:

$$\begin{aligned}\Psi = 0^\circ &\Rightarrow \Gamma_{s-v} \geq \Gamma_{s-c} + \Gamma_{c-v} \\ \Psi > 0^\circ &\Rightarrow \Gamma_{s-v} < \Gamma_{s-c} + \Gamma_{c-v}\end{aligned}\tag{II.2.23}$$

El ángulo de mojado de los cúmulos depositados determinará, en buena medida, el tipo de crecimiento de las islas: tridimensional (V-W), bidimensional (F-vM) o mixto (S-K).

II.2.4.1 Crecimiento y nucleación del tipo Volmer – Weber (tridimensional)

La energía libre de Gibbs para la película delgada está dada por la contribución de cada uno de los factores mencionados, dado como [143]:

$$\Delta G = A_1 r^2 \Gamma_{c-v} + A_2 r^2 \Gamma_{s-c} - A_2 r^2 \Gamma_{s-v} + A_3 r^3 \Delta G_v\tag{II.2.24}$$

En donde:

- r = radio del cúmulo.
- Γ = energías de interfase:
 - $c-v$ = cúmulo – vapor.
 - $s-c$ = sustrato – cúmulo.
 - $s-v$ = sustrato – vapor
- ΔG_v = Cambio en la energía libre volumétrica en la condensación del cúmulo.

Al igual que en el caso de la nucleación homogénea, si la derivada de éste último término, para un determinado tamaño, con respecto a los átomos en el cúmulo, resulta ser positiva, los cúmulos (o islas) no son estables y por lo tanto todos los cúmulos/islas de ese tamaño tenderán a encogerse. En una primera aproximación:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{V_n} \ln\left(\frac{p}{p_e}\right) = -\frac{kT}{\Omega} \ln(\xi) \quad (\text{II.2.25})$$

en donde:

- p = presión de los cúmulos que llegan.
- p_e = presión de vapor de equilibrio de los átomos en la capa.
- k = Constante de Boltzman.
- T = Temperatura absoluta.
- V_n = Volumen atómico de los cúmulos/átomos en la película.
- ξ = súper saturación.

Esta expresión es sólo válida para la condensación libre de cúmulos/átomos presentes en el vapor, dado que no toma en cuenta el intercambio de átomos entre un cúmulo y la superficie del sustrato, pero esta simplificación no afecta las conclusiones generales: que el cambio en la energía libre volumétrica será negativo para una presión de las especies que arriban que exceda la presión de vapor de equilibrio y, por lo tanto, la energía libre volumétrica será cada vez más negativa al aumentar la sobresaturación. Así, tanto un aumento en la razón de depósito de las especies, F , como una reducción de la temperatura del sustrato aumentará la sobresaturación.

Los términos de la energía libre de superficie serán positivos si:

$$A_1\Gamma_{c-v} + A_2\Gamma_{s-c} > A_2\Gamma_{s-v} \quad (\text{II.2.26})$$

Esta desigualdad se satisface para un crecimiento de cúmulos/islas tridimensional. Si esto no fuera así, sería más favorable energéticamente que la película forme una sola capa en el sustrato, lo cual conlleva al crecimiento de una monocapa completa. En el caso de una energía libre volumétrica negativa y una energía libre de superficie neta positiva, la energía libre total de formación de islas aumentará con la adición de especies en tamaños pequeños y será máxima para un tamaño de núcleo crítico y disminuirá con la adición de especies para islas más grandes que éste núcleo crítico. En un estado de equilibrio, la razón negativa de

crecimiento de islas menores al tamaño crítico estará balanceada por el gradiente negativo de la densidad numérica de cúmulos con respecto a su tamaño.

El radio del cúmulo de tamaño crítico está dado al encontrar el mínimo de la energía libre, ecuación (II.2.24) respecto a r . Así:

$$r^* = \frac{-2(A_1\Gamma_{c-v} + A_2\Gamma_{s-c} - A_2\Gamma_{s-v})}{3A_3\Delta G_v} \quad (II.2.27)$$

Al sustituir este radio crítico en la expresión de la energía libre del cúmulo, encontramos la barrera de energía libre de nucleación/islas:

$$\Delta G^* = \frac{4(A_1\Gamma_{c-v} + A_2\Gamma_{s-c} - A_2\Gamma_{s-v})^3}{27(A_3\Delta G_v)^2} \quad (II.2.28)$$

En una primera aproximación, se puede escribir a la razón de nucleación (o coalescencia de cúmulos) como:

$$J_c = \{F\} x \{Concentración\ de\ centros\ de\ nucleación\} \quad (II.2.29)$$

La razón de llegada de cúmulos o átomos es proporcional a la concentración de cúmulos o átomos móviles en la superficie y al coeficiente de difusión superficial.

La concentración de núcleos críticos será proporcional a la cantidad:

$$\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (II.2.30)$$

Por lo que:

- Tanto una disminución en la energía libre superficie/interface neta, como
- Un aumento en la magnitud de la energía libre volumétrica ΔG_v , producirán:
 1. Disminución de r^* .
 2. Disminución de ΔG^* .
 3. Aumento en la razón de nucleación del cúmulo, o agregados J_c .

Para una combinación dada de película – sustrato, no se suele tener el control sobre los términos de superficie e interfase en las ecuaciones de nucleación, excepto por la posibilidad de crear interacciones con un gas de fondo (background) o con un haz incidente de iones o con la introducción de la reconstrucción de superficie específica. En la práctica, el cambio en la energía libre volumétrica en la nucleación del cúmulo puede hacerse más negativo si se aumenta la razón de depósito o si se disminuye la temperatura del sustrato, lo que contribuye a que la súper saturación de átomos en la superficie aumente. La disminución de la temperatura del sustrato tiene, además, el efecto de disminuir el coeficiente de difusión superficial para los átomos adsorbidos del vapor incidente. En la nucleación de precipitados de una solución sólida sobresaturada, la competencia entre un aumento de súper saturación y una disminución de la difusión (debida a una disminución de la temperatura del sustrato) da como resultado una razón de nucleación máxima a cierta temperatura, con una disminución de la razón de nucleación por encima o por debajo de dicha temperatura. Para el caso de depósito de películas delgadas, sin embargo, se continúan añadiendo átomos/cúmulos de la película al sistema hasta que ocurre algún tipo de nucleación de la película. Entonces, la formación de la película no se retrasa a bajas temperaturas. En todo caso, puede retardarse la formación de un compuesto o estructura cristalina en equilibrio, de tal manera que puede producirse una microestructura meta estable. Un ejemplo común de este fenómeno es el cambio de fase de cristal a amorfo a bajas temperaturas del sustrato [143].

II.2.4.2 Nucleación y crecimiento de Frank – Van der Merwe.

Si la desigualdad (II.2.26) no se satisface, energéticamente será mucho más favorable la formación de monocapas completas, en la superficie del sustrato, antes que la de cúmulos tridimensionales. Para un modelo simplificado de cúmulos formados como semiesferas, la condición de crecimiento de monocapas completas se puede escribir como:

$$\frac{\Gamma_{s-v}}{\Gamma_{c-v}} - \frac{\Gamma_{c-s}}{\Gamma_{c-v}} \geq 1 \quad (\text{II.2.31})$$

Para el caso del depósito de una película en una superficie limpia del mismo material $\Gamma_{c-s} = 0$ y se satisface que $\Gamma_{c-v} = \Gamma_{s-v}$. Para el depósito de materiales diferentes, la nucleación de monocapas completas será promovida por un enlace de película – sustrato fuerte (un calor de enlace negativo), una energía de superficie baja de la película, y una alta energía de superficie del sustrato. Aún así, el crecimiento de monocapas completas involucra la nucleación y el crecimiento de islas, de una monocapa de espesor, que crecen hasta completar la coalescencia antes que se desarrollen cúmulos de tamaño significativo en la siguiente capa de la película. Este caso corresponde al de una barrera de nucleación inexistente, dado que el cambio en la energía libre de la formación de islas bidimensionales siempre será negativo. Bajo estas condiciones, un modelo simplificado de nucleación de islas bidimensionales, como el cálculo de enlace de pares (pair – binding) [144] se puede usar para relacionar la razón de depósito y la temperatura del sustrato con la densidad de islas. Donde no hay una barrera de energía libre para la nucleación, la formación de islas solamente requiere del encuentro a vecinos cercanos de dos o más átomos móviles, o cúmulos, para formar una entidad inamovible. Las tendencias generales, el aumento en la densidad de islas con el aumento en la razón de depósito o la disminución de la temperatura del sustrato, son las mismas a las calculadas y observadas para el crecimiento de cúmulos tridimensionales. Sin embargo, el detalle de las formas funcionales de estas dependencias será diferente. Para un sistema que tiene nucleación bidimensional de cúmulos o átomos de la película, en el sustrato, el grado para el cual el crecimiento verdadero de monocapas completas sea alcanzado depende de la densidad de cúmulos “nucleados”. Una densidad alta de nucleación tiende a promover el llenado de monocapas completas, dado que los átomos en el vapor que afectan directamente en pequeños cúmulos se irán más fácilmente a los bordes de estos cúmulos antes que encontrarse con otros átomos móviles o átomos pertenecientes a un núcleo para formar una capa nueva.

II.2.4.3 El mecanismo de nucleación y crecimiento de Stranski – Krastinov.

Este modo de formación de películas se ha observado en una variedad de sistemas, entre los cuales se incluyen Ag depositado en W, Ag en Si [144] y Ge en Si [145]. Su consecuencia básica es que los átomos de la película forman inicialmente monocapas completas en el sustrato limpio, y subsecuentemente hay nucleación de cúmulos tridimensionales en estas capas, típicamente después de que se hayan depositado entre 1 y 5 monocapas. En vista de los comentarios de la sección anterior sobre el crecimiento homoepitaxial, esta conversión de crecimiento de cúmulos puede parecer inusual, pero puede explicarse fácilmente. La característica más obvia que puede producir la nucleación tridimensional de cúmulos sobre monocapas completas es un aumento en la tensión superficial, al aumentar el grueso de las capas, debido al desarreglo en los espaciamentos de la red. Esto ha sido demostrado concluyentemente para el caso del depósito de Ge en Si. Para los casos en que la nucleación tridimensional de cúmulos ocurre a un espesor de capa de una o dos monocapas; los fuertes enlaces químicos entre el sustrato y la película pueden estar involucrados de tal forma que alteren la energía de superficie de las capas iniciales. Sea cual fuesen los mecanismos que conlleven este modo particular de crecimiento para un sistema en particular, los mismos factores en los crecimientos de Frank – Van Der Merwe y Volmer – Weber controlarán la nucleación y el crecimiento de las capas iniciales y de las islas subsecuentes.

II.3 Efectos de la micro estructura de la superficie del sustrato.

Lo expuesto anteriormente, sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento, supone que la nucleación ocurre homogéneamente en lugares fortuitos en la superficie del sustrato. En muchos experimentos de depósito, sin embargo, los defectos de la superficie del sustrato, tales como escalones atómicos, defectos puntuales e intersecciones de dislocaciones, proveen de sitios

de baja energía para los cuales la nucleación ocurre preferentemente. En presencia de tales sitios de nucleación heterogéneos, las razones de nucleación y de densidad de núcleos pueden controlarse por la distribución de sitios de baja energía para bajas sobresaturaciones. Para una sobresaturación lo suficientemente alta, la razón de nucleación homogénea puede sobrepasar la razón heterogénea. En principio, la nucleación heterogénea de películas puede tratarse con los mismos elementos utilizados para el caso de la nucleación homogénea; en estos casos hay que tomar en cuenta los sitios de baja y alta energía en el sustrato, por lo que las ecuaciones se vuelven más complejas. Al comparar los experimentos de nucleación de películas, el hecho más importante en los efectos heterogéneos es que las diferencias en la preparación de los sustratos pueden dominar cualquier diferencia en la cinética.

CAPÍTULO III Selenio

Dado que el objetivo de este trabajo consiste en la producción de nanopartículas (o de películas delgadas de nanopartículas) de selenio, este capítulo es una revisión de las propiedades ópticas de sus formas alotrópicas y estructuras cristalinas y de las formas de producción y propiedades del selenio en tamaño nanométrico. También se presenta una revisión de los experimentos de ablación láser y del depósito por láser pulsado de películas delgadas de selenio.

III.1 Introducción.

El selenio, descubierto en 1817 por J. J. Berzeliuz, es un semiconductor miembro del grupo VI A de la tabla periódica y muchas de sus propiedades físicas y químicas son similares a las del azufre y el telurio, miembros del mismo grupo. La naturaleza progresiva del carácter metálico de los elementos con el aumento del número atómico se observa en el hecho de que tanto el oxígeno y el azufre son aislantes, el telurio y el selenio son semiconductores y el polonio es un metal. En algunos aspectos, sobre todo en los concernientes a la estructura molecular, la semejanza entre el selenio y el azufre es mucho más pronunciada que entre el selenio y el telurio. Más de 50 años después de su descubrimiento sus peculiares propiedades fueron estudiadas por Willoughby

Smith, entre las cuales destaca su fotoconductividad –su resistencia eléctrica varía inversamente con la iluminación- lo cual atrajo la atención de A. Graham Bell, en 1878, para el desarrollo del fonógrafo, un dispositivo capaz de transmitir sonido al ser modulado un haz de luz incidente en un receptor hecho de un cristal de selenio al cual estaba conectado un teléfono. La modulación se hacía con un espejo rotatorio o con espejo vibrante. Ese año Bell hizo un exitoso experimento por lo cual patentó el dispositivo en 1880, sin embargo, la idea fue desechada ya que la calidad de la comunicación resultaba pobre por lo que Bell no continuó con su desarrollo. El selenio se ha estudiado ampliamente dadas sus diversas aplicaciones: en xerografía (máquinas fotocopadoras) y celdas fotovoltaicas, rectificadores (convierte corriente alterna en corriente directa) [146]. También se usa en la industria del vidrio y en la fabricación de acero, en ventanas de láser de CO₂, y en detectores de infrarrojo [146, 147]. En el Laboratorio de Óptica Cuántica de la UAM – I se han estudiado películas delgadas de selenio amorfo (a-Se), que presentan propiedades de conjugación de fase [148, 149] y foto oscurecimiento [150, 151]. También, el a-Se, el más simple de los vidrios calcogenuros, es utilizado para modelar teóricamente [152] y experimentalmente [153] sistemas desordenados, dada su facilidad para formar distintas estructuras moleculares; así, el selenio es un modelo de sólido molecular (i. e. con una red molecular de dimensión menor a 3). En la tabla III-1 se presentan las propiedades físicas del selenio [154], y en las figuras III-4 y III-5 se presentan los espectros de absorción en el intervalo UV/VIS y el espectro Raman respectivamente, de las tres fases más estudiadas del selenio.

Propiedad	Modificación alotrópica o estado físico	Valor
Número Atómico		34
Peso Atómico		78.96
Posición en la tabla periódica		Grupo IV A Período 4

Capítulo III: Selenio

Propiedad	Modificación alotrópica o estado físico	Valor	
Estados de valencia		2, 4, 6	
Configuración electrónica		$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^4$	
Formas alotrópicas	Trigonal (gris) α -monoclíco (rojo) β -monoclínico (rojo) Vítreo Amorfo rojo Amorfo negro		
Potenciales de ionización. (eV)		I	9.75
		II	21.5
		III	32
		IV	43
		V	68
		VI	82
		VII	155
Radio iónico cristalino (Å)		Se ⁻²	1.91
		Se ⁻¹	2.32
		Se ⁺¹	0.66
		Se ⁺⁴	0.50
		Se ⁺⁶	0.42
Longitud de enlace: Vecino cercano, misma cadena o anillo. (Å)	Trigonal α -monoclínico β -monoclínico Vítreo Líquido	2.373 \pm 0.0055 3.48 2.34 2.34 (varía con la temperatura de templado) 2.36	
Longitud de enlace: Vecino cercano, cadena o anillo adyacente. (Å)	Trigonal α -monoclínico β -monoclínico	3.436 3.48 3.44	
Ángulos de enlace	Trigonal α -monoclínico β -monoclínico	103.1 \pm 0.2° 105.9 \pm 1.7° 105.5°	
Constantes de la red (Å)	Trigonal (grupo espacial P3 ₁ 21 o	a : 4.3662 c : 4.9536	

Capítulo III: Selenio

Propiedad	Modificación alotrópica o estado físico	Valor
	P ₃ 21)	c/a : 1.134 β : 120°
	α -monoclínico (grupo espacial P ₂ ₁ /n)	a : 9.054 c : 9.083 c : 11.601 β : 90.81°
	β -monoclínico (grupo espacial P ₂ ₁ /a)	a : 12.85 c : 8.07 c : 9.31 β : 93.13°
Punto de fusión	Trigonal	217 °C
Punto de ebullición normal	Líquido – Vapor	684.9 ± 0.1 °C
Presión de vapor (Torr - °C)	Líquido - Vapor	1 (344 °C) 10 (431.5 °C) 40 (496.7 °C) 100 (547.4 °C) 400 (636.5 °C) 760 (684.7 °C) 2 atm (742.8 °C) 5 atm (831.3 °C) 10 atm (909.3 °C) 20 atm (999.1 °C) 40 atm (1103.6 °C) 100 atm (1271.4 °C) 150 atm (1359.5 °C)
Calor de disociación	Se ₂ (g) → 2 Se(g)	72.94 ± 0.05 kcal/mol
Calor de fusión	Trigonal → Líquido	6.69 kJ/mol
Calor de evaporación	Líquido → Vapor	95.48 kJ / mol
Calor de combustión	Trigonal	-236.9 kJ/mol (298 K)
Capacidad calorífica	Trigonal (Policristalino)	24.53 J/K mol (298.16 K)
	Vítreo	25.639 J/K-mol (298.16 K)

Propiedad	Modificación alotrópica o estado físico	Valor
	Líquido	29.302 J/K-mol
Entropía	Trigonal	42.5 ± 0.2 J/K-mol.
Conductividad térmica.	Trigonal	5.93 x10 ⁻³ cal/cm-seg-K (Temp. Ambiente)
	Vítreo	1.21 x10 ⁻³ cal/cm-seg-K
Constantes críticas		T _c : 1757 K P _c : 249 atm. V _c : 168.6 cc/g-átomo
Volumen molar		16.39 cc/g-átomo

Tabla III-1 Propiedades Físicas y Químicas del Selenio.

III.2 Estructura Electrónica.

El átomo de selenio tiene 34 electrones, seis de ellos fuera de la estructura de capa cerrada: dos electrones 4s y cuatro electrones 4p. La visión más extendida considera [155] a los dos electrones 4s como parte de la configuración de capa cerrada, dados sus niveles de energía y por lo tanto no participan en ningún enlace químico. Así que la acción química ocurre con los cuatro electrones 4p. Dado que hay tres orbitales *p* ortogonales, cada uno está disponible hasta para dos electrones. De hecho, uno de estos orbitales está efectivamente ocupado por dos electrones apareados, a los cuales se les denomina usualmente en la literatura como electrones no-ligados (nonbonding) o de par solitario (lone-pair) [ibid] y su energía casi no es afectada por -y de hecho no participan en- el enlace químico. El enlace químico ocurre en los otros dos orbitales *p*, cada uno ocupado por un solo electrón, cuando dos átomos vecinos de otro átomo de Se, con orbitales *p* singularmente ocupados, se acercan lo suficiente de tal forma que se alinean y traslapan para coincidir e interactuar con aquellos del átomo original, por lo que la estructura electrónica del sólido es tal como aparece en la figura III.1. De esta figura se puede observar que la banda más alta de valencia en el Se no está formada a partir de los estados ligados si no por los estados no ligados o de par solitario. Por esta

razón, los semiconductores calcogenuros (aquéllos que tienen S, Se o Te como parte principal de su composición, como el Se, el GeSe_2 , y As_2S_3) se les suele denominar como “semiconductores de par solitario”. Una característica de esta división ligado/no-ligado en la densidad de estados de valencia, que se muestran en la figura III.3, aparece como el pico doble en el espectro ultravioleta de absorción, común a todos los calcogenuros.

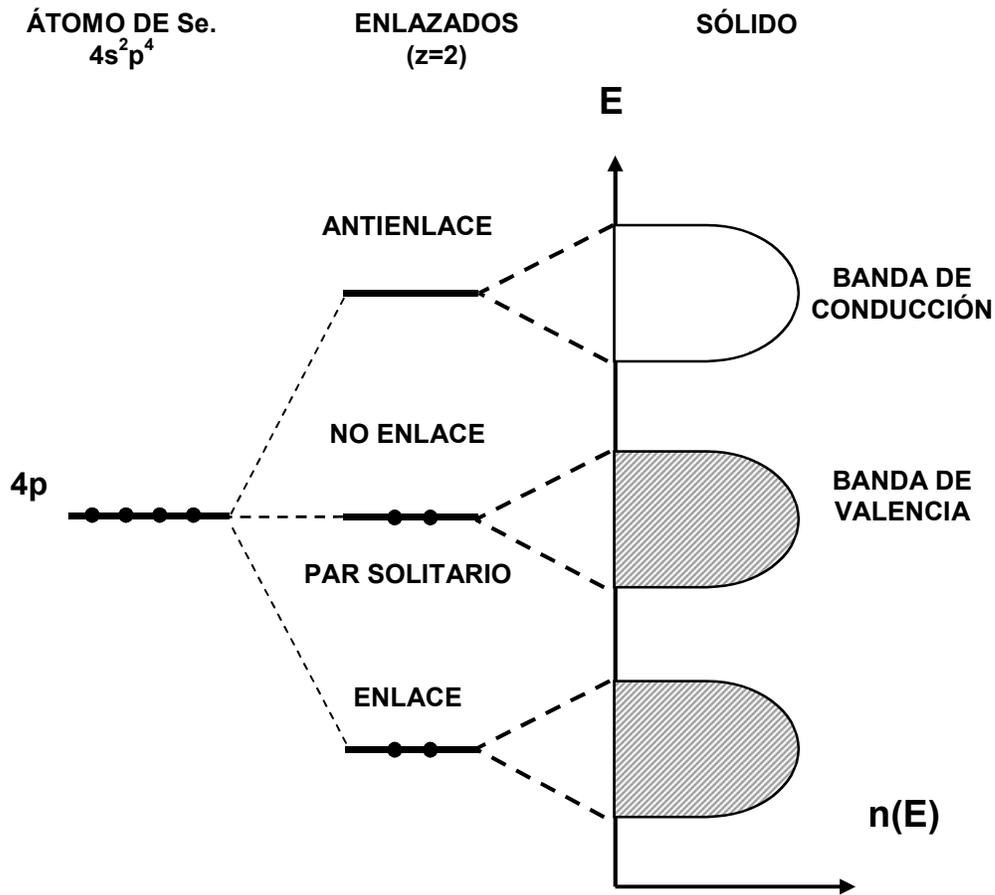


Figura III-1 Esquema de enlaces para la estructura electrónica del selenio sólido [155].

III.3 Modificaciones Alotrópicas.

El carácter de los enlaces no saturados (dangling bonds) en el Se, formados por las diversas combinaciones de los dos orbitales p ocupados por un solo electrón, permite que presente diversas formas alotrópicas, esto es, que presentan diversos estados con propiedades físicas diferentes: dos fases cristalinas –selenio monoclinico (α y β) y selenio trigonal- y en fase amorfa se presenta de color rojo en polvo y de color negro en vidrio.

III.3.1 Selenio Trigonal.

La figura III-2 muestra la estructura del Se trigonal (t-Se), el cual es un cristal formado de cadenas helicoidales, es la variedad más estable y es de color gris metálico. La estructura trigonal del Se lo hace birrefringente con un eje óptico en el eje c de la estructura. Es generalmente aceptado que el selenio trigonal es un semiconductor extrínseco de tipo p , con un borde de absorción óptico de ~ 1.8 eV [156; 157]. La anisotropía del cristal trigonal se presenta en las dos bandas prohibidas de energía directa, de $E_{g\parallel} = 2.11$ eV y $E_{g\perp} = 1.98$ eV. Las propiedades ópticas del selenio son de un gran interés dado sus propiedades fotoconductoras, fotovoltaicas y su respuesta como rectificador de corriente cuando se le ilumina con luz visible.

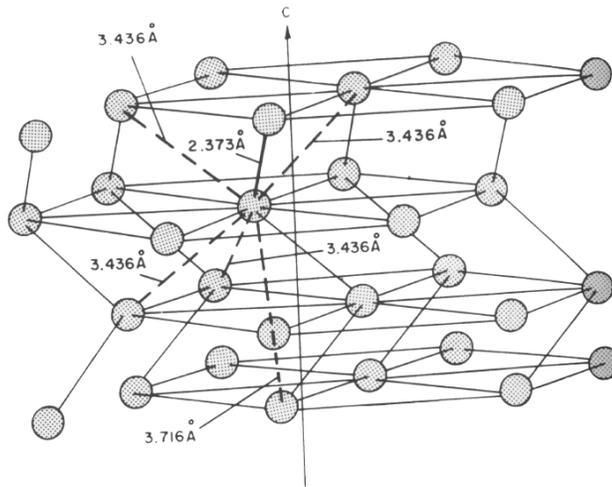


Figura III-2 Estructura de la fase trigonal (también conocida como hexagonal) del selenio [13]

El t-Se pertenece al grupo $P3_121$ (D^4_3) y el espectro vibracional (Raman e IR) presenta 4 modos vibracionales fundamentales (en la primera zona de Brillouin, $\mathbf{k} = 0$), los cuales se muestran en la tabla III-2 con sus respectivas frecuencias y parámetros de oscilador.

Simetría	Espectro	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	s	γ
A_2	IR (\parallel)	102	0.85	0.07
E	IR ($\perp c$), Raman	142	0.73	0.05
E	IR ($\perp c$), Raman	231	0.02	0.04
A_1	Raman	237	—	—

Tabla III-2 Frecuencias de los fonones ópticos fundamentales en el t-Se; s y γ corresponden a la tensión de oscilador (la contribución de la constante dieléctrica estática a la banda de absorción) y al parámetro de amortiguamiento (adimensional) respectivamente, de acuerdo a un modelo de la constante dieléctrica de osciladores clásicos [159].

El espectro UV presenta las excitaciones de la banda de valencia correspondientes a dos transiciones directas, de simetría H en ~ 2.1 y ~ 2.6 eV, y una de simetría A en ~ 3.2 eV. La más baja excitación, (2.1 eV) puede atribuirse principalmente a la interacción entre las cadenas, mientras que las transiciones de mayor energía surgen de los enlaces covalentes en las cadenas [156, 157, 160].

III.3.2 Selenio Monoclínico.

El Se monoclínico (α y β) es un cristal formado por anillos de Se_8 , de color rojo oscuro, el cual fue producido por primera ocasión hacia 1817, y fue en 1855 que Muthman [159], al producirlo por evaporación de una solución saturada de Se en bisulfuro de carbono como solvente, reportó dos modificaciones cristalinas distintas. Ambas modificaciones, α y β aparecen en la figura III-3. El selenio monoclínico pertenece al grupo $P2_1/n$ (C_{2h}^5) y su celda unitaria contiene 32 átomos

agrupados en 4 moléculas. El enlace en las moléculas es covalente mientras que el enlace que mantiene a las moléculas en la red es del tipo van der Waals, muy similar al del azufre ortorrómbico. La molécula de Se_8 tiene simetría D_{4d} y posee once frecuencias vibracionales fundamentales: $2A_1 + 3E_2 + 2E_3$ (Raman), $B_2 + 2E_1$ (IR) y B_1 (inactiva), y la asignación de los modos se basa en la comparación de las bandas del α -Se con aquéllas de la molécula del S_8 , las cuales se muestran en la tabla III-2 [159].

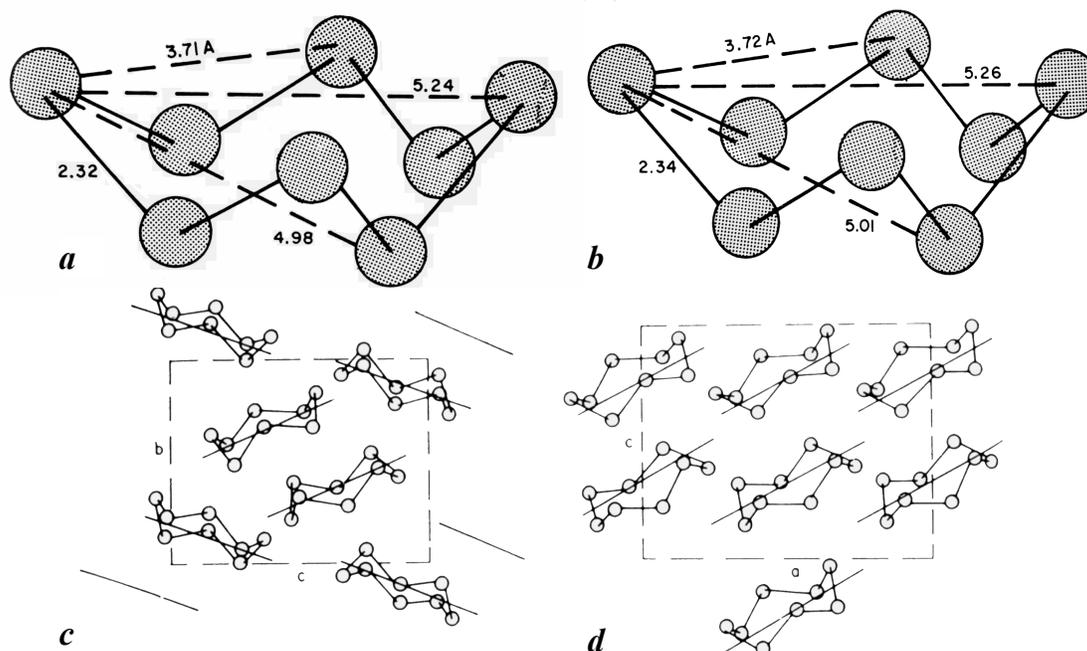


Figura III-3 Estructura del selenio monoclinico, formado por anillos de Se_8 . a) y b) α -Se; c) y d) β -Se [13].

El espectro de absorción del α -Se ha sido medido en el intervalo 277 – 1154 nm y se encuentra que tiene un umbral de absorción bien definido en 2.25 eV y con estructuras en 2.85 eV y 3.75 eV [161].

Simetría	Espectro	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
E_2	Raman	50
E_2	Raman	84
E_1	IR	92
E_1	IR	97
A_1	Raman	114
B_2	IR	116
B_2	IR	122
E_3	Raman	128
E_3	Raman	239
A_1	Raman	249
E_1	IR	254
E_2	Raman	254

Tabla III-3 Asignaciones de simetría para los espectros a primer orden IR y Raman de la molécula de Se₈ en el α -Se de acuerdo a las asignaciones de la molécula de S₈ en el azufre ortorrómbico [159].

III.3.3 Selenio Amorfo.

El Se amorfo (a-Se) en polvo es de color rojo o negro. Tiene una muy baja temperatura de transición al vidrio ($T_g = 40$ °C) y un punto de cristalización bajo (95 – 150 °C). En particular, en el Laboratorio de Óptica Cuántica de la UAM-I se han estudiado las propiedades ópticas no – lineales, tales como conjugación de fase [147] y foto-oscuramiento en películas delgadas de a-Se [148, 149]. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar estas propiedades, que se deben principalmente a re arreglos estructurales fotoinducidos por la irradiación del láser, como la transición de amorfo a las fases cristalinas α -monoclínico o tetragonal por calentamiento de la muestra [151, 162] oxidación inducida [163], o por la participación de la excitación de los pares electrón – hueco, que presenta un corrimiento hacia el azul de la banda de absorción de la película [164]. Algunos autores proponen otro mecanismo en el cual el láser induce una densificación del material a través de re arreglos de las cadenas de Se en la fase amorfa, que

promueve el corrimiento al azul de la banda de absorción [165]. Todos estos mecanismos implican cambios estructurales en la geometría molecular. El selenio presenta una gran variedad de geometrías moleculares: se han reportado estructuras que contienen selenio en todas las covalencias entre uno y seis y, en estructuras cíclicas, anillos con cuatro, cinco, seis y ocho elementos [166], unidas por fuerzas débiles de tipo Van der Waals [167]. Aunque el Se en fase de vapor consiste en mezclas de cúmulos en un intervalo de $\text{Se}_2 - \text{Se}_9$ existe muy poca información disponible sobre la mayoría de estas especies [168]. Solamente las fases cristalinas, formadas por cúmulos de Se_6 y Se_8 , han sido estudiadas por métodos cristalográficos convencionales. Mediante las espectroscopias Raman, infrarroja (IR) y UV/VIS se han estudiado tanto las fases romboédrica Se_6 y monoclinica Se_8 como trímeros y tetrámeros de Se aislados en matrices de argón y nitrógeno sólido (a bajas temperaturas) [168, 169]. Se han obtenido espectros de fotoelectrones de $\text{Se}_5 - \text{Se}_8$ al medir haces moleculares con un gran contenido de cúmulos de Se. Se considera que la estructura del a-Se tiene las siguientes características: i) cadenas polimerizadas de coordinación 2 con $10^3 - 10^4$ átomos, y una muy pequeña fracción de moléculas de Se_7 y Se_8 , ii) longitudes y ángulos de enlace en las cadenas desordenadas de aproximadamente 2.35 Å y 105° respectivamente, iii) ángulos diedrales que tienden a distribuirse alrededor de los 90° dada la repulsión entre los pares solitarios [169, 170 y referencias ahí citadas].

Las propiedades ópticas de a-Se se distinguen de aquéllas de las fases cristalinas en el hecho de que el sólido amorfo, al no tener ninguna dirección especial asociada a ningún eje cristalino, es isotrópicamente óptico. Esta característica se muestra en el espectro de absorción al no presentar ningún rasgo abrupto (picos o bandas bien definidas), tal y como ocurre en los cristales. En los cristales semiconductores, estos rasgos abruptos – como por ejemplo, picos o bandas en el espectro óptico – son consecuencia del ordenamiento de largo alcance, esto es, son puntos críticos de la densidad de estados electrónicos $n(E)$ del espacio \mathbf{k} para los cuales $\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})$ se hace cero (sección 1.3.1) y su contribución se ve reflejada en el espectro. El espectro de absorción del a-Se tiene similitudes con aquéllos de su contraparte cristalina, y esto es consecuencia de

que estos sólidos de par – solitario son similares en su estructura electrónica y por lo tanto, poseen el mismo ordenamiento de corto alcance.

En los materiales amorfos, ante la ausencia de una característica clara en el espectro de absorción, se define una banda prohibida óptica, de carácter fenomenológico, conocida como “umbral de Tauc” [172], en donde la porción superior del espectro de absorción queda descrito por:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{B(\hbar\omega - E_0)^r}{\hbar\omega} \quad (\text{III.1})$$

en donde $\alpha(\hbar\omega)$ es el coeficiente de absorción, en función de la energía del fotón $\hbar\omega$; E_0 es la energía correspondiente al “umbral de Tauc” o “borde de absorción”; A es una constante relacionada con la densidad de estados y movilidad de los electrones (y huecos) y r es un exponente que refleja el carácter de la transición electrónica asociada con el proceso óptico y que su valor se encuentra, normalmente, en el intervalo $1 < n < 3$ [173, 174]. Se puede justificar esta relación (ec. III.1) si se considera que en un cristal, un fotón de energía $\hbar\omega$ induce una transición de un estado ocupado de energía E a un estado desocupado de energía $E + \hbar\omega$ sólo si esta transición satisface ciertas reglas de selección. Entonces, de todos los pares de estados electrónicos separados por la energía $\hbar\omega$ sólo unos cuantos contribuyen a la absorción óptica. Sin embargo, tales restricciones no son aplicables a los sólidos amorfos: en este caso todos los estados contribuyen. Si, por ejemplo, consideramos un semiconductor de banda directa (parabólica) y suponemos una aproximación que involucre que los elementos de la matriz de la densidad de estados permanezcan constantes en un intervalo cercano al umbral de energía, la parte imaginaria de la constante dieléctrica (que es la relacionada con la absorción), puede escribirse como:

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) = B \int_{\delta E_0} n_v(E) n_c(E + \hbar\omega) dE \quad (\text{III.2})$$

en donde $n_v(E)$ y $n_c(E)$ son las densidades de estados de las bandas de valencia y conducción respectivamente. Ahora, si se supone que el comportamiento de las densidades de estados cercanos a los límites de las bandas están dados por:

$$\begin{cases} n_v(E) \approx (E_v - E)^{1/2} \\ n_c(E) \approx (E - E_c)^{1/2} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

entonces, se obtiene en la ecuación (III.2) que:

$$\varepsilon_2 \approx (\hbar\omega - E_0)^2, \quad (E_0 = E_c - E_v) \quad (\text{III.4})$$

y, por tanto $\alpha(\hbar\omega)$ es proporcional a ε_2 de la relación (III.1). En todo caso, de una gráfica de $\alpha^{1/2}$ vs. $\hbar\omega$ se obtiene una línea recta cuya intersección con la abscisa, i. e., $\alpha^{1/2} = 0$ provee de un excelente medio experimental para obtener el borde de absorción E_0 .

La constante B está relacionada con la densidad de estados y la movilidad de los electrones (y huecos) por lo que depende de las masas efectivas de éstos. Su valor está dado por [175]:

$$B = \frac{4}{3} \frac{e^2 (2\mu^*)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (\text{III.5})$$

en donde n es el índice de refracción, c es velocidad de la luz en el vacío, h es la constante de Planck, e es la carga del electrón m_e^* es la masa efectiva del electrón y μ^* es la masa reducida de las masas efectivas del electrón y el hueco.

Para los valores de absorción bajos ($\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$), y energías menores a E_0 , se tiene un comportamiento exponencial de la absorción, al cual se suele referirse como “cola” de absorción (absorption tail), que contrasta con la súbita disminución de la absorción en los cristales. Este comportamiento está asociado al desorden intrínseco asociado a los sólidos amorfos: una posible explicación es la existencia de campos eléctricos locales inducidos por el desorden. En el caso del a-Se, puede deberse a la contribución del orden de medio alcance, el cual tiene una fuerte contribución a los espectros Raman e IR a bajas frecuencias [171].

En el caso del a-Se, el valor de E_0 es 2.1 eV, a temperatura ambiente [174, 175] y la forma del coeficiente de absorción obedece la relación:

$$\alpha\hbar\omega \approx \varepsilon_2 (\hbar\omega)^2 \propto (\hbar\omega - E_0) \quad (\text{III.6})$$

la cual contrasta con la relación III.4, y se cree que ocurre así debido a un aumento brusco en la densidad de estados en los bordes de las bandas [174], y lo cual se debe, probablemente, a la naturaleza unidimensional de las estructuras tipo cadenas presentes en a-Se.

En la tabla III-3 se presentan la modos vibracionales y frecuencias que aparecen tanto en los espectros Raman e IR para el a-Se [159, 171].

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Espectro	Asignación	
		ref [159]	ref [171]
50	Raman	Se ₈ , E ₂	
80	Raman	Se ₈ , E ₂	Vibración angular (Bending)
95	IR	Se ₈ , E ₁	
112	Raman	Se ₈ , A ₁	
120	IR	Se ₈ , B ₂	
135	IR	Cadena, E	
138	Raman	Cadena, E	Vibración angular (Bending)
235	Raman	Cadena A ₁ , E	
250	Raman	Se ₈ , A ₁ , E ₂ ,	Tirón (Stretching)
254	IR	Se ₈ , E ₂ ,	Tirón (Stretching)
490	IR	2° orden	
744	IR	3° orden	

Tabla III-4 Modos vibracionales y frecuencias observadas del a-Se y su asignación en términos de las vibraciones de las cadenas y anillos [159] y de acuerdo a modelos de ordenamiento de medio alcance en las cadenas [171]

Las asignaciones de simetría de los modos vibracionales del a-Se se han hecho tradicionalmente [véanse 159 en relación a los espectros de las estructuras cristalinas (trigonal y monoclínica) sin embargo, modelos teóricos recientes [171], y experimentos de absorción de rayos X [153] sugieren que, dado que la estructura del a-Se se compone de cadenas de Se desordenadas, las vibraciones Raman e

IR deben tomar en cuenta la contribución del ordenamiento de medio alcance entre ellas.

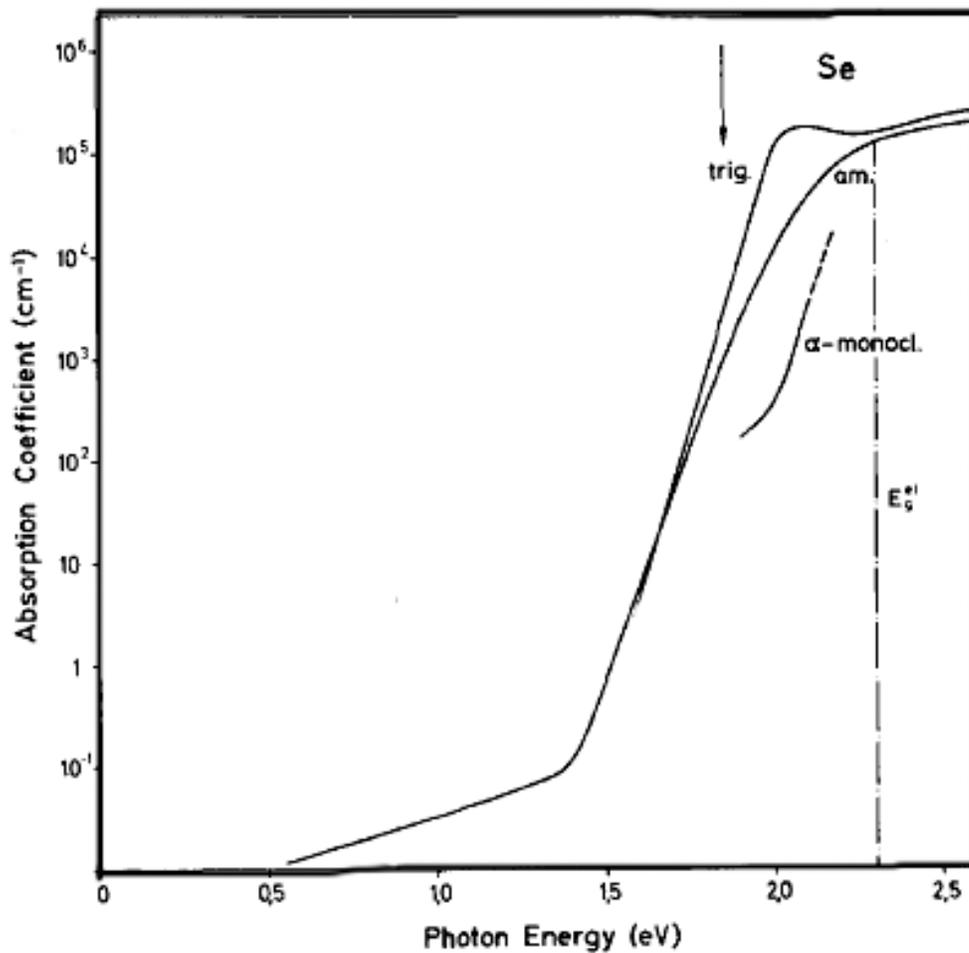


Figura III-4 Coeficiente de absorción en el intervalo de energías en la región del umbral de absorción para el t-Se, α -Se y el a-Se [156].

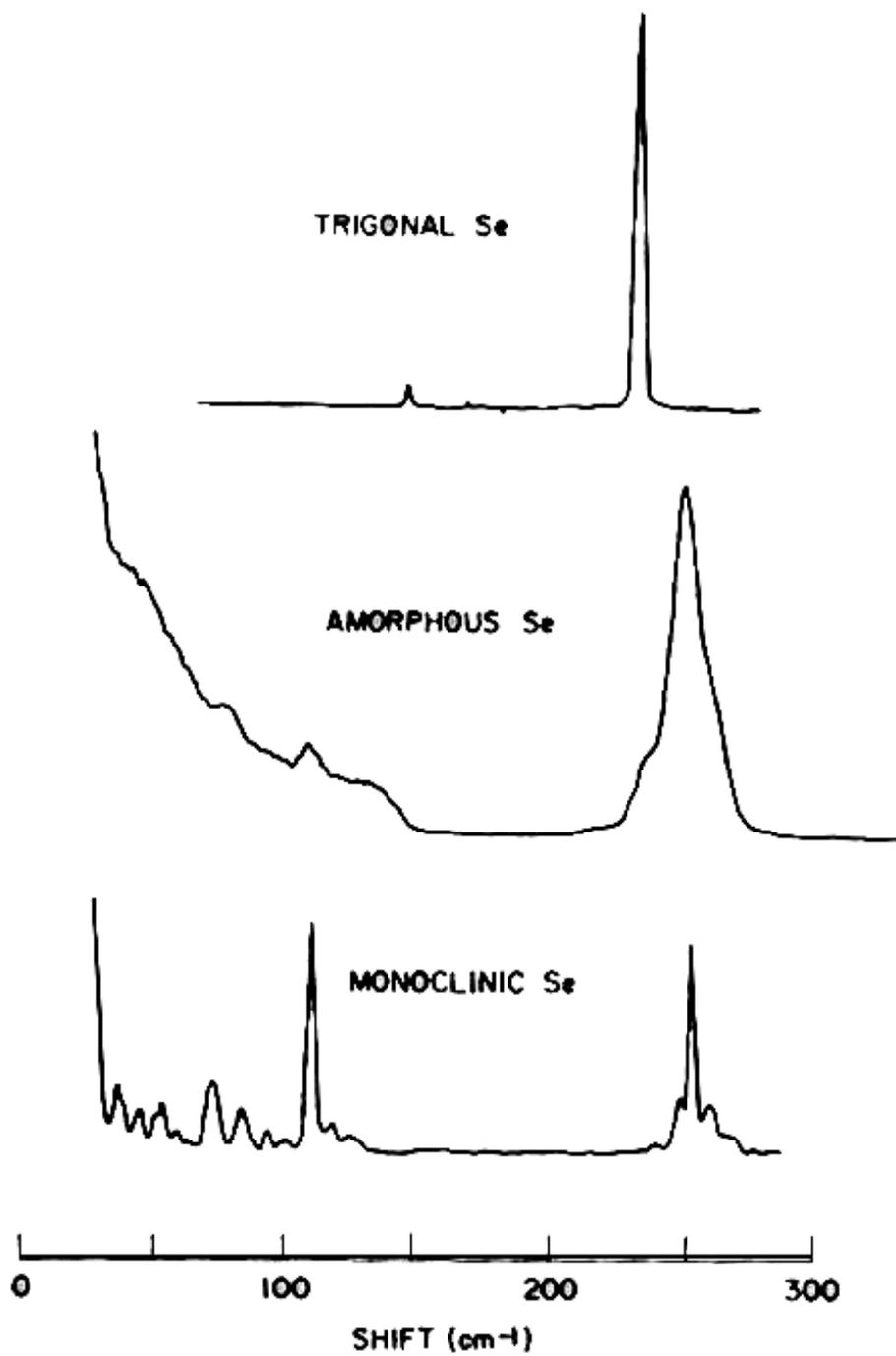


Figura III-5 Espectro Raman del t-Se, a-Se y el α -Se en el intervalo de frecuencias de los modos vibracionales fundamentales [159].

III.4 Toxicidad del Selenio.

Aunque el selenio es tóxico en grandes dosis (>400 microgramos por día) es un micro nutriente esencial en los animales. En los humanos sirve como un cofactor para la reducción de enzimas antioxidantes; estimula el sistema inmunológico e interviene en el funcionamiento de la glándula tiroides. Está presente en el aminoácido selenocisteína y existe una correlación entre el consumo de suplementos de selenio y la prevención del cáncer.

La absorción de compuestos de Se en el cuerpo ocurre usualmente a través de los pulmones por polvos o humos que contengan Se y a través de la piel. El selenio y la mayoría de los seleniuros metálicos tienen una baja toxicidad dada su baja biodisponibilidad. En cambio, los selenatos y selenitos son muy tóxicos y tienen una acción semejante al del arsénico. En el caso de la intoxicación que surge de áreas ricas en seleníferos, el selenio es ingerido generalmente por comida crecida en tales áreas. La intoxicación por selenio (selenosis) presenta los siguientes síntomas: depresión, letargo, mareo, nerviosismo, ocasionalmente dermatitis, problemas gastrointestinales y olor a ajo en el aliento y sudor. De todos estos padecimientos el síntoma más común ocurre como problemas gastrointestinales. El envenenamiento crónico por selenio también presenta síntomas de pérdida de cabello, uñas, cirrosis, edema pulmonar y eventualmente la muerte.

La exposición al polvo y vapor del selenio debe evitarse utilizando ropa adecuada, goggles de seguridad y tapabocas. Debe trabajarse en un área bien ventilada y evitarse el contacto con la piel. En caso de ocurrir debe lavarse con agua abundante la región afectada [157].

III.5 Nano Estructuras de Se.

A la fecha, diversas estructuras de tamaño nanométrico de selenio, sus métodos de sinterización y propiedades, se encuentran reportadas en la literatura [165, 170, 177 – 191]. Desde el punto de vista de las propiedades de materiales de baja dimensionalidad, el estudio del Se posee un significado especial dada su

habilidad de formar largas cadenas unidimensionales y anillos cerrados (que pueden considerarse como puntos cuánticos de dimensión cero (sección II.1.1)), y en ese sentido existen estudios sobre el confinamiento de este tipo de estructuras en materiales nanoporosos [192 – 196].

El intervalo de tamaño de nanoestructura para los distintos regímenes de confinamiento (sección II-3) está dado por los radios efectivos de Bohr para excitón, electrón y huecos, los cuales aparecen en la tabla III-5 para las distintas variedades alotrópicas del Se. De acuerdo a estos valores, un confinamiento fuerte estaría dado para partículas con un diámetro menor a ~2 nm. Como el radio de Bohr efectivo para electrones y huecos es menor que el de excitón, entonces las nanoestructuras de selenio, en todas sus variedades alotrópicas estarán en un régimen de confinamiento débil para tamaños mayores 2 nm. Sin embargo, la aproximación de confinamiento fuerte ha sido utilizada para hacer una estimación del tamaño a partir de los espectros de absorción y el corrimiento del umbral en [177, 179] que están en buena concordancia con micrografías de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) [177].

Variedad Alotrópica	Constante dieléctrica	Masa efectiva (en términos de la masa efectiva del electrón)			Radio de Bohr. (Å)		
		e	h	Reducida	exc.	e	h
t-Se	10.32 ^a	0.6 ^a	2.7 ^a	0.47 ^a	11.6 ^a	0.73	0.16
a-Se	6.0 ^c	0.25 ^b	0.5 ^b	0.5 ^b	1.0	0.5	0.5

Tabla III-5 Radios de Bohr efectivo para el excitón (exc.), electrón (e) y hueco (h) para el t-Se y el a-Se. Los valores de las masas efectivas están dados por ^a [197] para el t-Se y ^b [198] para el a-Se. La constante dieléctrica para el a-Se está dada por [199].

En la tabla III-6 se muestran las nanoestructuras de selenio (en sus distintas variedades alotrópicas) producidas hasta la fecha y los distintos métodos de síntesis. También se han hecho estudios de las estructuras de selenio que ocurren al confinarlo en materiales nanoporosos, los cuales aparecen en la tabla III-7.

La reducción del tamaño produce cambios en diversas propiedades de cada una de las variedades alotrópicas, como son:

- **Selenio Trigonal:**
 - En nanopartículas, se observa un corrimiento del umbral de absorción de 0.55 eV hacia mayores energías (hacia el azul), con respecto al umbral del t-Se masivo [180].
 - En estructuras nanotubulares aparece, también, un corrimiento al azul de las bandas de absorción intrínsecas [184]:
 - 2.1 → 2.26 eV; 2.6 → 2.84 eV; 3.2 → 3.37 eV
 - Aumento en la fotoconductividad.
 - Cambio en la temperatura de fusión, de 217 °C → 221.8 °C.
 - En películas ultradelgadas, $d < 15$ nm [170], el espectro de fotoluminiscencia (PL) a 11 K, el pico en 0.79 eV sufre un corrimiento a 0.82 eV al cambiar el tratamiento térmico (para la nanocristalización de la película), esto es, al cambiar el tamaño de la nanoestructura depositada.

Nanoestructura	Ref.	Tamaño (nm)	Fase	Síntesis.
Nanopartículas	177	4 - 300	α m-Se	WChD: microemulsión por el método de micela reversible.
	178	300	a- Se; α m-Se	Reacción biológica: Respiración tóxica de bacterias.
	179	4.3	α m-Se	WChD: Precipitación en solución y posterior evaporación.
	180		t-Se	PVD: Implantación de iones de Se, a 330 keV en sílice fundida.
	181	5 - 100	a-Se; α m- Se \rightarrow t- Se (NT)	WChD: Reducción de ácido seleneico en polisacáridos. Al calentar a 80 °C se obtienen nanobarras.
	182	20 - $\sim\mu$ m	a-Se	WchD: Reacción química a temperatura ambiente.
Nanotubos y arreglos de nanotubos.	183	60/ 1000	t-Se	WchD: Precipitación en citocromo c_3
	184	10 – 800 / \sim 100's μ m	t-Se	WchD: Reducción de ácidos selenosos en solución a 100 °C
	185	60 / \sim 10's μ m	α m-Se	WchD: crecimiento en solución sólida.
	186	50 / 5 μ m	t-Se	WchD: precipitación en solución acidificada.
	187	180 – 250 / 1 – 2 cm	t-Se	WchD: método solvotérmico.
	188	40 – 120 / 1 – 2.5 μ m	t-Se	WchD: método de poliol – microondas.
	189	50 – 150 / 1.5 – 2.0 μ m	t-Se	WchD: Reducción de solución de ácido seleneico por ultrasonido.
	190	20 – 100's / 10 μ m	t-Se	PVD: Ablación Láser, a 300 °C. λ = 1064 nm; p = 7 ns.
Películas ultradelgadas.	170	Espesor:42 – 64	t-Se	PVD: Sublimación lenta a 350 °C Recocido de película de a-Se.
	165	20 nm	a-Se	PVD: Evaporación térmica en mica cubierta de C.
	191	c: 30 nm	t-Se	WchD: Solución de selenosulfatos en ácido y agentes oxidantes.

Tabla III-6 Nanoestructuras de Se reportadas en la literatura y sus procesos de sinterización.

WChD: Depósito Químico Mojado; PVD: Depósito Físico en fase de vapor.

- **Selenio α - monoclinico.**

- En nanopartículas, se observa un corrimiento al azul de la banda prohibida a 2.39 eV \rightarrow 2.6 eV que se observa tanto en espectros de absorción como de fotoluminiscencia [179]. El umbral de absorción (banda óptica) tiene un corrimiento de 0.6 eV hacia el azul, para partículas con radios de 16 nm [177], al aplicar la ecuación del corrimiento en el régimen de confinamiento fuerte (sección II-3).

- **Selenio amorfo.**

- En partículas en suspensión, con tamaños entre 20 – 240 nm, se observa un corrimiento del borde de absorción y tal como se aprecia en la figura III-8, el color de la suspensión de nanopartículas cambia de acuerdo al tamaño de estas [182], sin embargo los autores no hacen el análisis en términos de confinamiento cuántico sino por esparcimiento de luz dada por la teoría de Mie. En partículas producidas por el método de micela inversa [177], con tamaños entre 2 – 20 nm, se observa un corrimiento del borde de absorción que está de acuerdo a la aproximación de confinamiento fuerte. Sin embargo, se observa el proceso de maduración de Ostwald con un crecimiento de las partículas durante el proceso de reacción.
- En el grabado holográfico de rejillas en películas ultradelgadas [165] se observa un corrimiento al azul conforme la densidad de rejillas aumenta. Este corrimiento es explicado por un proceso de densificación activado térmicamente en las cadenas de Se.

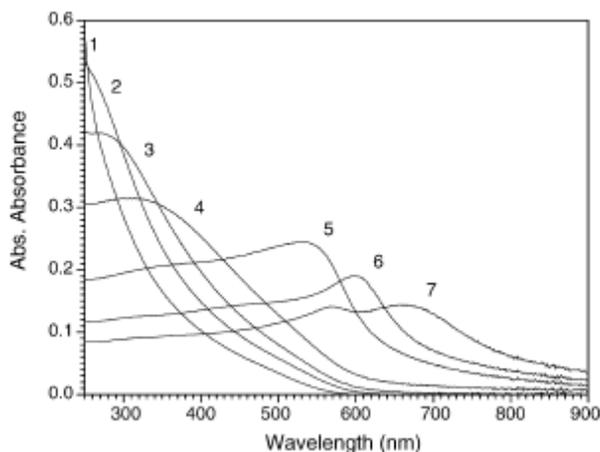


Figura III-6 Imágenes fotográficas, y espectro de absorción de nanopartículas de α -Se en suspensión coloidal. El tamaño de las mismas es distinguible por el color de la suspensión. De izquierda a derecha: (2) 20.0 ± 6.1 nm, (3) 70.9 ± 9.1 nm; (4) 101.6 ± 9.8 nm; (5) 146.1 ± 23 nm; (6) 182.8 ± 33.2 nm y (7) 240.4 ± 32.2 nm. Los índices en el espectro de absorción corresponden a los de las muestras en la fotografía [37].

- **Material Confinado en material Nano Poroso.**

- El estudio de selenio confinado en materiales nanoporosos sirve como un magnífico modelo para el análisis del comportamiento de sólidos moleculares. El aislamiento de estructuras moleculares – como anillos con distintos números de átomos, cadenas helicoidales y cadenas lineales- permite entender la interacción ínter cadenas o ínter anillos en sólidos además de los enlaces químicos involucrados. En ese sentido, estudios de absorción de rayos X en cancrinita [167] y espectroscopia Raman en zeolitas [192 – 194] presentan los

cambios en la estructura molecular debidos al confinamiento (v. gr. la formación de cadenas lineales –en oposición a las cadenas helicoidales presentes en el a-Se y t-Se masivos). Estos cambios se observan, por ejemplo, en moléculas de Se_8 confinadas en cancrinita, para las cuales el umbral de absorción sufre un corrimiento a menores frecuencias cuando aumenta la concentración de Se en los poros [192] o, en el caso de cadenas lineales de Se, el espectro de fotoluminiscencia presenta una banda de energía en 1.54 eV la cual no había sido reportada pero que, sin embargo, apenas se aprecia un pequeño corrimiento al azul del umbral de absorción [195].

Confinamiento en materiales nanoporosos	Ref.	Estructura Molecular	Síntesis
	47	Se_8 en nanocanales de Zeolita	PVD: Sublimación lenta a 350 °C
	48	t-Se; cadenas y anillos de Se_8 . en AFI	PVD: Sublimación lenta a 450 °C
			Inserción de selenio molido a alta presión.
	49	Anillos de Se_6 en AFI	PVD: Adsorción física de vapor a 250 °C
	22	Cadenas lineales en cancrinita	PVD: Adsorción física de vapor a 500 °C
	50	Cadenas en Zeolita 13X	Reacción de estado sólido calentado a 350 °C
51	a-Se; cadenas de Se → t-Se, Se_8 en AFI	PVD: Adsorción física de vapor a 560 °C	

Tabla III-7 Selenio confinado en materiales nanoporosos y los métodos de síntesis.

También se encuentran reportados en la literatura las propiedades termodinámicas y estructurales de nanocristales de t-Se para distintos tamaños en 13 – 70 nm [200 – 204]. Las muestras se prepararon al recocer a distintas temperaturas a-Se (363 – 482 K) y enfriadas a temperatura ambiente lentamente a una razón de 0.2 K/min. Los parámetros de la red y de Debye – Weller tienen una fuerte dependencia con el tamaño de grano, con aumento en microtensiones preferentemente en la dirección c de la estructura trigonal. Sin embargo, las capacidades caloríficas de los nanocristales no cambian significativamente con respecto al material masivo -como es de esperarse de acuerdo a la discusión de la

sección II-1. Esta discrepancia se explica por la interacción en las fronteras de grano de la nanoestructura generada, y –en el caso de los nanocristales de Se– poseen una menor energía superficial que la esperada. Estas diferencias aparecen, por tanto, en el hecho de que las entalpías de cristalización del a-Se y las del Se líquido sobre enfriado y el t-Se masivo son distintas –cuando la opinión generalizada es que son iguales (a partir de estos resultados los autores sugieren que esta diferencia ocurrirá siempre en la nanocristalización de sólidos amorfos). Estos trabajos sugieren la existencia de un límite de tamaño de grano en materiales policristalinos por debajo del cual el estado amorfo es favorecido energéticamente. En el caso del t-Se este tamaño de grano es de ~4 nm.

III.6 Ablación Láser de Selenio.

Los bajos puntos de fusión (221 °C) y evaporación (685 °C) del Se lo hacen un material fácilmente evaporable y/o ablacionable por luz láser lo cual se ha aprovechado para la fabricación de películas delgadas [205 – 208] y el estudio de las especies presentes en el vapor de Se, dadas las posibles variedades alotrópicas moleculares del Se [146, 209 - 211]. La respuesta del a-Se a las longitudes de onda provenientes de los láseres más comunes utilizados para la ablación (Nir-Vis-UV) puede ubicarse a partir de sus longitudes características en el proceso de ablación/evaporación láser, L_0 y L_T (definidas en la sección I-1) y que aparecen en la tabla III-6; de estos valores se aprecia que el material pertenece al régimen de absorbente débil ($L_0 > L_T$), lo cual indica que el perfil espacial del volumen calentado por el haz disminuye exponencialmente de acuerdo a la ley de Beer. De acuerdo con el modelo de ablación para procesos térmicos (sección I-4) se obtiene el umbral de ablación para el a-Se es:

$$(1 - \mathfrak{R})(\phi\delta t)_{umbral} \sim 6 \text{ mJ/cm}^2 \quad (\text{III.4.1})$$

En donde se considera que el volumen calentado es un cilindro del área del foco del láser y una profundidad dada por la longitud de difusión térmica. Cuando se considera la reflectividad del a-Se [156] la energía necesaria del haz láser debe

ser mayor, tal y como se aprecia en la tabla III-6 para las longitudes de onda de la línea fundamental y los armónicos del Nd:YAG, para un ángulo de incidencia de 45° -común en los experimentos de depósito por láser pulsado [20]. Al utilizar densidades de energía mayores que este umbral el material irradiado se evaporará.

λ (nm)	$\alpha(\text{cm}^{-1})$ [173]	L_0	\mathfrak{R} (%) [156]	$(\phi\delta t)_{\text{umbral}}$ (mJ/cm ²)	L_T
1064	~ 1	~ 1 cm	<5	~8	80.4 nm
532	~ 5 x 10 ⁵	~ 200 nm	~26	~11.5	
355	~ 7.5 x 10 ⁵	~ 130 nm	~28	~11.8	
264	~ 7.5 x 10 ⁵	~ 130 nm	~28	~11.8	

Tabla III-8 Valores de la longitud de absorción óptica L_0 (ref [175]) y de la longitud de difusión térmica L_T , calculada a partir de los datos de la Tabla III-7. También se muestran los valores de la reflectividad \mathfrak{R} (%), el coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ y el umbral de ablación $(\phi\delta t)_{\text{umbral}}$ para un ángulo de incidencia de 45° del haz, para las longitudes de onda correspondientes a la línea fundamental y armónicos del láser de Nd:YAG.

III.6.1 Experimentos de Depósito por Láser Pulsado de Se.

La fabricación de películas delgadas de Se amorfo por PLA en el Laboratorio de Óptica Cuántica de la UAM-I y que se encuentra reportado principalmente en [205 y 206], (y que sirve de motivación en el presente trabajo para la producción de nanopartículas), fue realizada en depósitos de Se amorfo sobre vidrio (portaobjetos) limpiado con acetona y a temperatura ambiente. El parámetro que cambió en las muestras realizadas fue la energía del pulso y el número de pulsos. La mayoría de las muestras se realizaron con el segundo armónico ($\lambda = 532$ nm) y con la línea fundamental ($\lambda = 1064$ nm) y a una presión de 10⁻⁵ Torr. Durante el depósito se hizo espectroscopía de emisión del plasma y

las películas se caracterizaron por espectrofotometría, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía electrónica Auger.

- El análisis por difracción de rayos X muestra que la estructura de la película es amorfa y por espectroscopía electrónica Auger se encontró que sobre la superficie hay impurezas de oxígeno y carbono. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido, de la superficie de las películas depositadas utilizando el segundo armónico, muestran la presencia de algunas partículas del orden de micras.
- De las muestras depositadas con la línea fundamental (1064 nm), se encuentra que las películas están muy salpicadas, i. e., presentan el fenómeno de ablación hidrodinámica (“splashing”, sección I.4.3.4). La tasa de depósito es particularmente alta y es del orden de 1 nm de espesor. Esto es comprensible pues, a partir de los valores de la tabla III-6, se puede apreciar que el volumen calentado por el haz es proporcional a la longitud de penetración L_0 (~ 1 cm) por lo que la cantidad de material evaporado es muy alta. Para las películas depositadas con el segundo armónico (532 nm) la calidad fue muy superior. Los espesores varían desde 300 – 1800 nm. La tasa de depósito, con 550 mJ es de 0.21 nm por pulso. Con un 70 % de la energía máxima de salida del láser esta tasa se redujo a 0.1 nm por pulso. La distancia promedio entre los átomos del Se amorfo en película delgada es de alrededor de 0.3 nm, lo cual significa que se necesita más de un pulso para depositar una monocapa. En resumen, se encuentra que: a) La tasa de depósito es mucho más alta utilizando la línea fundamental del láser. b) Las películas depositadas con la línea fundamental resultan mucho más salpicadas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por [207], en los que además muestran que la evaporación con la línea fundamental produce un depósito semejante al de la evaporación por celda de efusión, pues la distribución angular del material depositado concuerda con la ley cosenoidal. Las densidades de energía en todos estos experimentos son muy altas comparadas con la densidad de energía del umbral de ablación, y

la tasa de crecimiento se comporta de manera lineal con la densidad de energía utilizada.

- Los resultados por espectroscopía de emisión del plasma indican que aparece en todos los espectros un intenso fondo continuo. Cuando se deposita en la línea fundamental (1064 nm) no aparecen las líneas de emisión características del Se, y solo se ve el fondo continuo cuyo máximo se ajusta a una temperatura de 4278 °C según la ley de Wien. Cuando se utiliza el segundo armónico (532 nm) se pueden apreciar en los espectros de emisión las líneas del Se II y Se III mas no del Se I. Aparecen otras bandas, no reportadas en la literatura, que probablemente corresponden a la emisión de cúmulos o moléculas excitadas de Se. Una banda ancha, centrada en $\lambda \sim 420$ nm probablemente corresponde a la emisión de moléculas de Se_2 . A una mayor densidad de potencia del láser, la intensidad de las líneas de Se III aumenta con respecto a la de las líneas de Se II lo cual implica que la proporción de Se doblemente ionizado y excitado aumenta.

La presencia del plasma influye en la densidad de energía efectivamente depositada en el blanco (por la absorción de Bremsstrahlung) y el haz del láser puede provocar la foto fragmentación de cúmulos directamente expulsados del blanco [20], lo cual puede servir de “filtro” para homogeneizar el tipo de especies presentes al inicio de la expansión de la pluma de ablación.

El estudio de las especies presentes en la pluma de ablación de selenio se ha realizado principalmente por espectroscopía de masas [209] y espectroscopía de masas de tiempo de vuelo [210, 211]. Si bien los resultados varían de acuerdo a las condiciones de ablación, en conjunto indican que la molécula de Se_2 es la más abundante en la pluma al principio de la expansión. Conforme la pluma se expande, la presencia de cúmulos más grandes se hace cada vez mayor, lo cual advierte el fenómeno de la nucleación, aún en alto vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr). La distribución no homogénea de las especies producidas por ablación se observa en el hecho de que la energía cinética de las especies doblemente ionizadas es dos veces más grande que la de las especies ionizadas [210, 212], lo cual es

evidencia del mecanismo de “ionización en cascada” (sección I.5). Otro resultado corresponde al hecho de que la variedad alotrópica del blanco no influye en la fase del material depositado, la cual siempre es amorfa. El análisis de las imágenes de AFM [207] muestra la superficie de la película depositada se compone de cadenas poliméricas de estructura sinuosa e interconectadas; también es posible distinguir, en menor densidad, estructuras anulares que se interconectan con las cadenas.

La interacción de las especies en fase de vapor con la superficie del sustrato pueden modificar y/o favorecer tanto la configuración de alguna de las variedades alotrópicas del Se, como la formación de aleaciones. En el caso de las especies presentes en la pluma de ablación, su distribución inhomogénea y alta energía cinética pueden producir distintas estructuras en el sustrato lo cual afecta la cinética de formación de agregados y/o islas. Así, por ejemplo, tanto en el depósito atómico electroquímico [213] como en el depósito molecular epitaxial [214] de Se en Au (111) o Cu (111) [215] se obtienen estructuras ordenadas (Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$) para el depósito de $\frac{1}{3}$ de monocapa. Al aumentar la tasa de depósito se forma otro tipo de estructuras, como anillos de Se₈ en el oro y, en cambio, se forma una aleación de Cu – Se en el cobre.

Todos estos resultados indican que, con el objetivo de producir nanopartículas de Se, además de la utilización de longitudes de onda en el UV-Vis, (en particular la línea del segundo armónico del láser, 532 nm) se requiere investigar las condiciones experimentales durante el depósito, tales como:

1. Parámetros del láser: densidad de energía y número de pulsos.
2. Naturaleza del sustrato.
3. Presión, naturaleza y flujo del gas ambiente.

Con la salvedad de que la variación de alguna de estas condiciones afectará las demás.

CAPÍTULO IV Dispositivo Experimental

En este capítulo se presenta la descripción tanto de los experimentos realizados con el objetivo de producir nanopartículas de a-Se, como de las técnicas de caracterización y medición de las propiedades ópticas del material depositado. Para este propósito se describe el sistema de depósito por láser pulsado (PLD) utilizado para luego continuar con las técnicas de caracterización, las cuales pueden dividirse en dos partes fundamentales:

1. Aquéllas que involucran la visualización de nanopartículas depositadas en los sustratos (SEM, AFM, STM, Perfilometría).
2. Aquéllas que involucran la estructura (molecular y/o cristalina) del material depositado (Raman, IR, Rayos X).

Al final se describen las técnicas de medición de las propiedades ópticas así como de los modelos para su análisis. Por último, se presentan los datos y caracterización relevantes de los materiales utilizados (blanco de selenio y los distintos sustratos).

Tal y como se explicó en la sección II.2, la producción de nanopartículas por PLD es un proceso “desde abajo” en el cual intervienen los siguientes efectos:

- Interacción láser-material.
- Expansión del material evaporado.
- Interacción con el sustrato.

Como proceso “desde abajo” esta claro que se trata de un proceso de escala; el depósito recurrente de material ablacionado en el sustrato (dado por el número de pulsos (disparos del láser) así como de la densidad de potencia del láser) inevitablemente conduce a la formación de una película delgada; en este sentido se deben evitar las condiciones para obtener un depósito coherente a nivel atómico y encontrar aquéllas para las cuales se obtiene un depósito cumular; esto es, para ciertas condiciones se debe encontrar ya sean nanopartículas aisladas en el sustrato o películas delgadas formadas por nanopartículas. Con el objetivo de producir nanopartículas de Se por Depósito por Láser Pulsado, es necesario investigar las condiciones adecuadas de ablación y depósito. Para ese propósito se hicieron depósitos de películas delgadas para los cuales se variaron las siguientes condiciones:

- Parámetros del láser: Densidad de energía y número de pulsos.
- Naturaleza del sustrato.
- Presión, naturaleza y flujo del gas ambiente, aire o argón, en la cámara de ablación, durante el depósito.

En otra serie de experimentos, las muestras preparadas se sometieron a tratamiento térmico para investigar la nanocrystalización de las películas depositadas bajo distintas condiciones.

Por último, se prepararon películas delgadas en multicapas de nanopartículas de Se embebidas en TiO_2 .

Las muestras depositadas fueron caracterizadas de acuerdo a los siguientes criterios:

- Caracterización Estructural o de fase: Rayos X, espectroscopias Raman e infrarrojo (IR)

- Morfología de la superficie: Microscopías de Fuerza Atómica (AFM), de barrido por efecto túnel (STM), electrónica de barrido (SEM) y Perfilometría.

Por último, dada la importancia de las propiedades ópticas de los semiconductores nanoestructurados se prepararon un conjunto de películas delgadas, preparadas de acuerdo a las condiciones mencionadas anteriormente, a las cuales se midieron sus propiedades ópticas: medidas de absorción (IR-cercano, UV-Vis) y Elipsometría. En este sentido, también se presentan los modelos para la interpretación y análisis de estas mediciones.

IV.1 Depósito Por Láser Pulsado.

Para los experimentos realizados en este trabajo se usó la longitud de onda del segundo armónico (532 nm) de un láser de Nd:YAG pulsado (10 ns), marca LUMONICS. Este láser tiene la posibilidad de duplicar, triplicar y cuadruplicar la frecuencia fundamental de la longitud de onda en la que emite (1064 nm). También, permite trabajar a distintas frecuencias, 1-20 Hz, con la posibilidad de utilizar un controlador externo para variar la frecuencia del disparo (pulso). La energía del haz se puede cambiar, variando el voltaje aplicado al amplificador desde 30 mJ hasta 1200 mJ. En la tabla IVA-1 se muestran la variación de la densidad de energía del láser en función del voltaje de amplificador para la longitud de onda del segundo armónico (532 nm) del láser. Así, por ejemplo, para un área de 2 mm² las densidades de potencia serán del orden de 10⁸ - 10⁹ W cm⁻². En la figura IV-1 aparece un esquema del sistema de ablación. Las densidades de potencia también pueden variar al cambiar el enfoque del haz en el blanco.

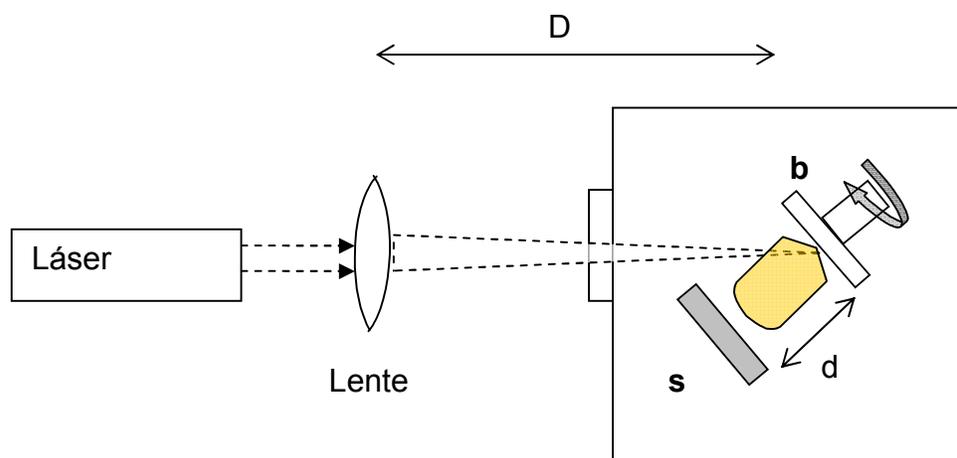


Figura IV-1 Esquema del sistema de ablación: D es la distancia focal (enfoque) del haz láser; d es la distancia entre el blanco (b) y el sustrato (s). El blanco gira para evitar el daño en un solo punto.

Para los experimentos realizados se utilizaron dos cámaras de vacío: la utilizada para la ablación de selenio consiste en un tubo de vidrio de 60 mm de diámetro y pared de 2.5 mm de espesor con dos tapas metálicas que lo sellan. Es una cámara pequeña cuya construcción es muy económica y es fácil de limpiar y descontaminar. En una de las tapas que la sellan hay dos conexiones: una para el acceso controlado de gases y la otra se conecta a sistema de vacío, el cual consiste en una bomba turbomolecular (ALCATEL modelo ATP 150) apoyada por una bomba mecánica; con este sistema es posible alcanzar presiones hasta del orden de 10^{-4} Torr. Las presiones dentro de la cámara de ablación se miden utilizando un sensor tipo *pirani* y un sensor de cátodo frío. Sobre esta misma tapa se monta un pequeño motor especial para trabajar al vacío, el cual hace girar al blanco con lo cual se evita el daño en un punto particular de éste. Además, de esta forma se evita que partículas producidas por los procesos de ablación exfoliacional e hidrodinámica, que producen partículas de un tamaño del orden de micras (ver sección I.4.3) y que tienen una menor velocidad en la dirección normal a la superficie del blanco en comparación con las otras especies en la pluma de ablación, se desvíen hacia los lados con lo cual se evita el “salpicado” en la superficie del sustrato. En la otra tapa se puede instalar un horno con su termopar y el porta substratos. La distancia entre el sustrato y el blanco se puede ajustar

con la longitud del porta substratos (en la figura IV-2 se tiene una fotografía del sistema utilizado y en la figura IV-3 se tiene un esquema del mismo).

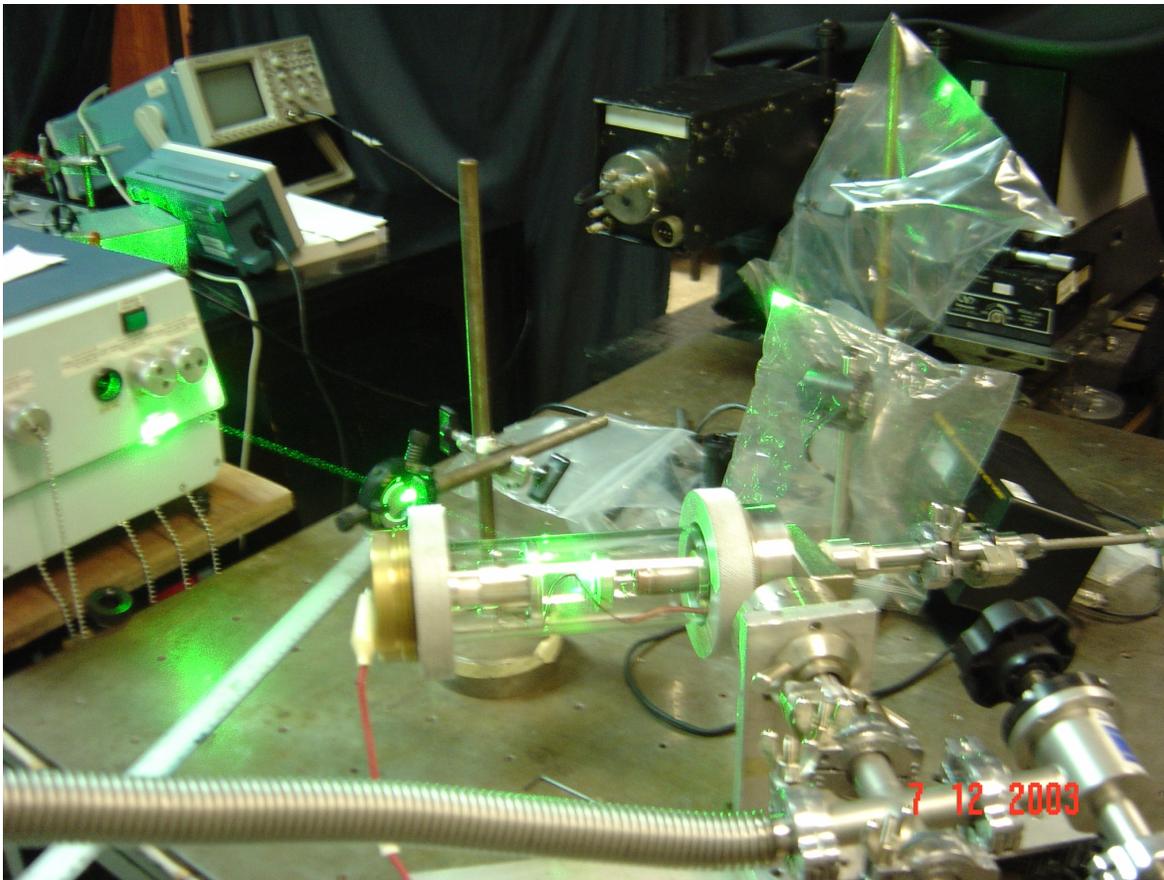


Figura IV-2 Láser de Nd:YAG y cámara de ablación utilizados para el depósito de películas delgadas utilizados en los experimentos.

La cámara de vacío para el depósito de películas de TiO_2 es una cámara de vacío estándar con estructura de acero inoxidable y con la típica apariencia de escafandra [216], la cual permite el cambio de ventanas (vidrio o cuarzo) para poder utilizar distintas longitudes de onda del láser y que, al igual que la otra cámara de vacío, también cuenta con una bomba de vacío turbomolecular apoyada por una bomba mecánica lo que permite alcanzar un vacío de $\sim 10^{-6}$ Torr en el sistema. También cuenta con un horno en el porta sustrato y el blanco se monta en un motor que lo hace girar para evitar el daño en un sólo punto. Aún así,

la posición del haz en el blanco se cambió después de cada experimento para evitar dañarlo. La distancia entre el blanco y el sustrato también se puede ajustar.

El haz del láser se enfocó con una lente esférica con una distancia focal de 140 mm y con un profundidad del foco de 2.5 mm, por lo que el margen de error en la focalización en el blanco es del 2% (véase sección I.2.1).

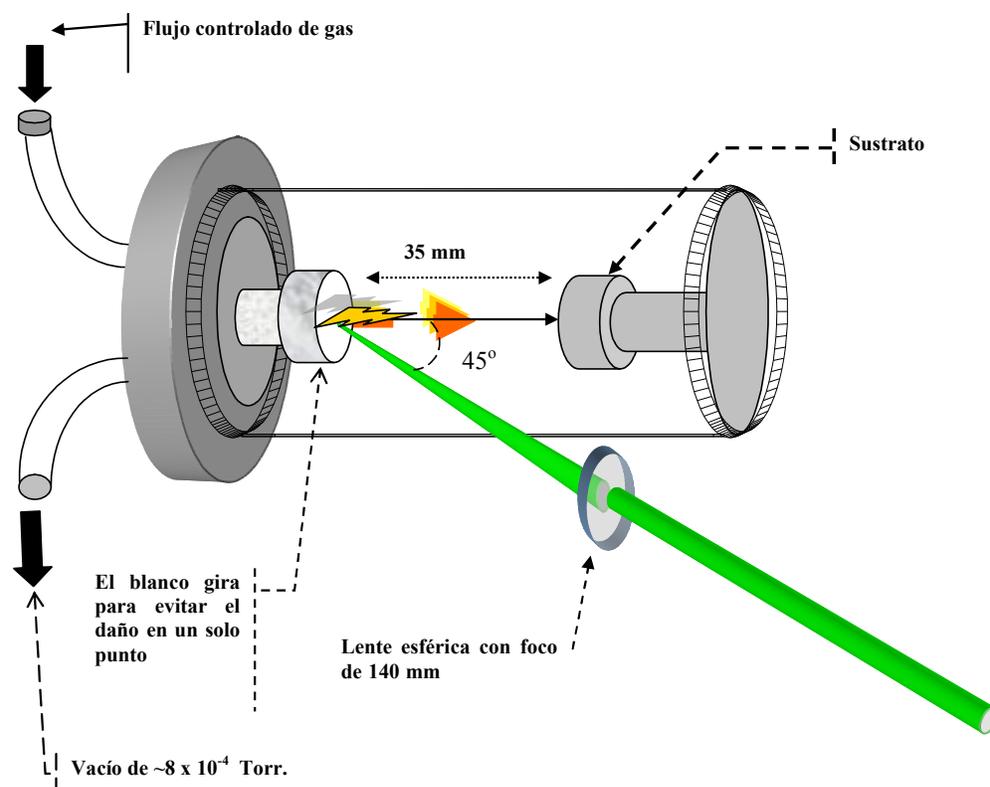


Figura IV-3 Esquema de la cámara de ablación mostrada en la fotografía que aparece en la figura IV-2.

IV.2 Experimentos.

Se hicieron pastillas de 5 mm de ancho y 20 mm de diámetro, a una presión de 4.8 ton cm^{-2} de Selenio comercial amorfo (Baker 99.99 %) como blanco.

El material ablacionado fue depositado en los siguientes sustratos:

- Obleas de silicio Si (100), el cual se limpió con acetona, ultrasonido en una solución de tricloroetileno (al 1%) y agua destilada, y un baño en ácido fluorhídrico para terminar con un baño de agua destilada.
- Pastillas de bromuro de potasio, KBr, de 1 mm de ancho y 15 mm de diámetro.
- Portaobjetos de vidrio, limpiado con jabón neutro, enjuagado con abundante agua, baño de ultrasonido en agua destilada por cinco minutos, baño de ultrasonido en metanol por 5 minutos y luego secado en aire a presión.
- Películas de oro en vidrio con terrazas de Au (111) especiales para la visualización por microscopia de fuerza atómica (AFM) de estructuras en su superficie, preparadas con un procedimiento descrito en la literatura [217 – 219]

IV.3 Técnicas de caracterización.

IV.3.1 Caracterización estructural.

1. **Espectroscopía Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) y Espectroscopía infrarroja (IR) por transformada de Fourier (FTIR):** Los espectros se midieron con el sistema 800 de Nicolet, el cual es un espectrómetro IR por transformada de Fourier el cual tiene acoplado un aditamento Raman con geometría de retrodispersión (backscattering) que permite el análisis por Transformada de Fourier de la dispersión Raman. Cuenta con un un láser de onda continua (CW) de Nd-YAG con la línea fundamental (1064 nm). La energía del láser varió de 30 mW a 300 mW. Los espectros IR se tomaron en el intervalo de 400 – 4000 cm^{-1} (IR-medio). El espectro de reflectancia difusa del blanco se obtuvo por medio de la configuración de “Mantis Religiosa” (Spectra Physics); los espectros de las películas depositadas se obtuvieron por microscopía IR, tanto por reflexión

como por transmisión. Se hicieron medidas de transmisión de las películas depositadas tanto en vidrio como en KBr en el IR medio, cercano y también en el visible. Estas mediciones se hicieron en el Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

2. **Espectroscopía Raman por dispersión.** Los espectros se midieron a temperatura ambiente, en aire, con un doble monocromador a Spex 1403 usando la línea de 632.8 nm de un láser de He-Ne (Spectra Physics) con una potencia de 5 mW y con una configuración de retrodispersión (backscattering). La señal fue detectada con un fotomultiplicador y un sistema de conteo de fotones estándar.
3. **Difracción de rayos X (XRD):** Para la obtención de difractogramas de rayos X se utilizó el difractómetro Siemens D5000, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las medidas de la intensidad de las reflexiones de Bragg se hicieron con un paso angular de $2\theta = 0.04^\circ$ a un tiempo fijo de conteo de 10 s y con intervalos típicos de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. En el caso de la presencia de cristales, su tamaño se determinó a partir de la fórmula de Scherrer [220]:

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

en donde $B(2\theta)$ corresponde al ancho del pico de la difracción en 2θ a la mitad del máximo (FWHM), λ es la longitud de onda ($\text{CuK}\alpha$) y L es el tamaño del cristal en la dirección de la reflexión (hkl). Aunque esta ecuación se obtuvo para cristales cúbicos, se suele aplicar para los anchos de los picos en cristales no cúbicos. En estos casos, para cada reflexión hkl , se interpreta el valor de L como el promedio de la dimensión del cristal en la dirección perpendicular a la de los planos reflejados. Sin embargo, en materiales nanoestructurados, se debe tener cuidado con las estructuras de maclas que pueden dar resultados diferentes al del tamaño real [4] así como la contribución debida a la presencia de micro tensiones, [220, 70].

IV.3.2 **Morfología de la superficie.**

1. **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** Para la visualización de las estructuras depositadas en los diferentes sustratos se utilizó el microscopio electrónico de Barrido, de la UAM-I, marca Zeiss, modelo DSM950, con una resolución de 4 nm y que puede operar hasta con un voltaje de 30 kv., el cual tiene instalado un detector de WDX para análisis elemental.
2. **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM):** Sistema Nanoscope III, Digital Instruments USA. Este sistema se utilizó para la visualización de las estructuras depositadas en el los diferentes sustratos. La obtención de las imágenes se realizó ex situ, en las condiciones atmosféricas del laboratorio y operando en el modo de “tapping” [221]. En este modo de funcionamiento, la punta del AFM oscila cerca de su frecuencia de resonancia y solo toca a la muestra periódicamente. Esto permite un daño mínimo en la muestra y provee mejores imágenes para muestras “suaves”. La obtención de imágenes se realizó con sondas de silicio (puntas TESP) de digital DI, especiales para la obtención de imágenes en el modo de “tapping”. Estas puntas son 4 o 5 veces más afiladas que aquellas utilizadas en el modo de contacto, las cuales están montadas en una viga voladiza (cantilever) de 125 μm de longitud, 30 μm de ancho y un grueso de 3 – 5 μm ; una constante de resorte de 17 – 64 N/m. Las frecuencias de resonancia utilizada fueron de 294 – 375 KHz. En cada experimento el mapeo empezó con un área de 20 μm x 20 μm y gradualmente se redujo a 1 μm x 1 μm . Todas las imágenes se grabaron a una razón de mapeo lenta de 1 Hz para evitar el daño en la muestra. Debido a estas precauciones, no se observó daño alguno tanto en la punta AFM como en las muestras. Las imágenes se obtuvieron en los modos de fase, altura y amplitud simultáneamente. Como es bien sabido, el contraste en el modo de altura está relacionado con la topología de la superficie. Las imágenes de amplitud muestran las diferencias de dureza locales, las cuales son muy útiles en el estudio de materiales compuestos. La obtención de imágenes por el modo de fase mapea la fase de la oscilación del cantilever durante el

mapeo de tapping. Así detecta variaciones en la adhesión, fricción, viscoelasticidad y algunas otras propiedades mecánicas de la muestra [222 – 227]. Como se mencionó anteriormente, al monitorear los cambios en la fase, la frecuencia o amplitud de la respuesta del AFM, nos conduce a una serie de datos que son complementarios a la topografía [228]. Las imágenes obtenidas en los modos de amplitud y fase tienen una mejor resolución que aquellas obtenidas mediante el modo de altura, lo cual permite una identificación y caracterización más sencilla de objetos muy pequeños en la superficie. El análisis cuantitativo del tamaño de las partículas y de la rugosidad de la superficie (RMS) se hizo en el modo de altura con el software de Nanoscope. El análisis de la rugosidad se basa en el cálculo de la desviación estándar de todos los valores de la altura dentro del área de consideración y se expresa como el factor RMS[Rq] [228 – 233].

3. Perfilometría:

El perfilómetro es un aparato que permite conocer el espesor de capas delgadas y la morfología (rugosidad) de superficies. La punta de una aguja barre la superficie y sus irregularidades se traducen en diferencias de presión al otro extremo de la aguja; estos cambios de presión se traducen en señales eléctricas, las cuales se amplifican y así poder graficarlas. El resultado es un perfil de la superficie y si la medición se realiza desde un sector en donde no hay depósito, hacia el centro de la muestra -en donde se espera haya la mayor cantidad de material depositado- se puede conocer el espesor de la película depositada. Sin embargo, en las mediciones aquí realizadas, estas se hicieron desde una región del sustrato libre de depósito hacia 0.30 centímetros hacia el centro de la película con lo cual se obtiene un perfil de la frontera de la muestra, útil para una caracterización de la distribución del material depositado, pero con el cual no se obtiene el espesor promedio de la película. Estas medidas se hicieron en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

IV.3.3 Propiedades Ópticas.

1. **Medidas de absorción óptica:** Los espectros de densidad óptica se hicieron en el intervalo de 300 – 800 nm utilizando una lámpara de tungsteno (luz blanca) y utilizando la técnica de Lock-In. El arreglo se muestra en la figura III-2. El amplificador de “lock – In” mide un voltaje dado por corriente alterna (AC) y otorga un voltaje de corriente directa (DC), proporcional al voltaje de AC, amplificándolo. Se denomina lock-in (encerrado) porque contiene y mide la frecuencia de interés en particular ignorando las demás señales.

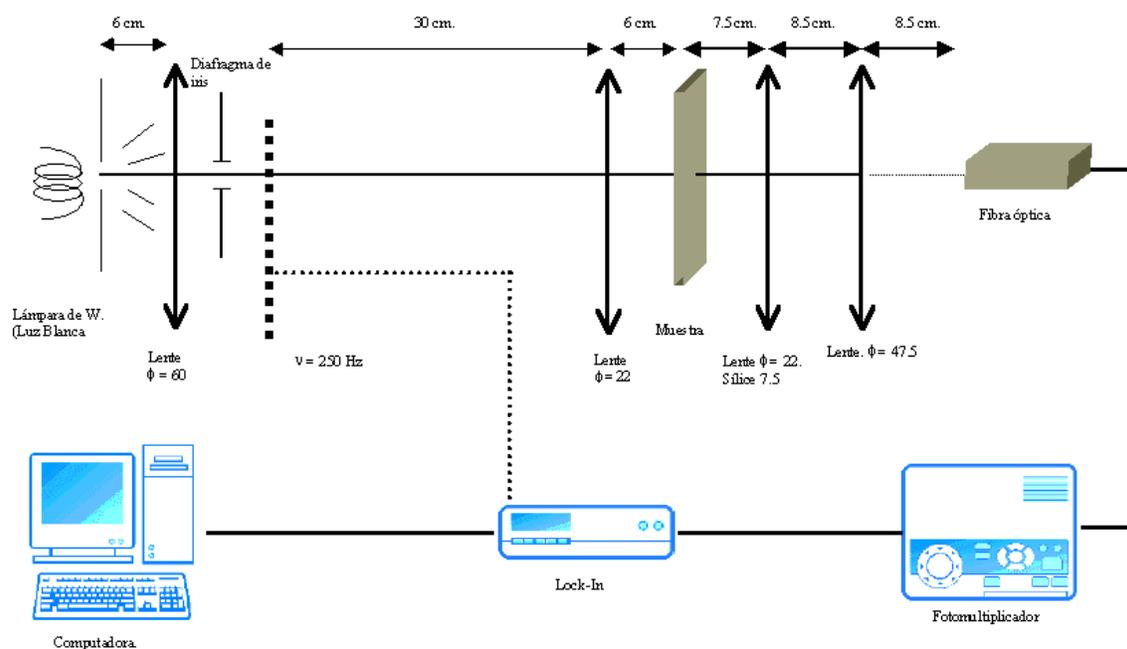


Figura IV-4 Esquema del sistema utilizado para las medidas de absorción óptica en el intervalo de longitudes de onda de 300 – 800 nm.

El espectro de absorción se midió para las películas depositadas en vidrio de portaobjetos, y se utilizó como intensidad del haz incidente I_0 la

intensidad de la luz transmitida I_p del portaobjetos, de tal manera que el espectro de absorción corresponda únicamente a la señal de la película depositada. Así, a partir de la ley de Beer:

$$\begin{aligned} I &= I_p \exp(-\alpha d) \\ \Rightarrow \\ \ln\left(\frac{I_p}{I}\right) &= \alpha d = A \end{aligned} \quad (IV.2)$$

en donde d es el espesor óptico de la muestra y α es el coeficiente de absorción, correspondientes únicamente a la película por lo que A corresponde a la absorción óptica¹.

El borde de absorción para cada muestra se obtuvo a partir de la ecuación del modelo de Tauc para semiconductores amorfos (véase la sección III.2.3 para una justificación de este modelo):

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{B(\hbar\omega - E_0)^r}{\hbar\omega} \quad (IV.3)$$

de acuerdo al procedimiento propuesto por [173], en el cual se considera a la función:

$$Y = \ln\left(\frac{I_p}{I}\right)\hbar\omega = C(\hbar\omega - E_0)^n \quad (IV.4)$$

en donde C es una constante para un espesor dado, por lo que es dimensionalmente distinta a B . Si ahora se deriva la ecuación (IV.3):

$$\begin{aligned} \frac{dY}{d(\hbar\omega)} &= nC(\hbar\omega - E_0)^{n-1} = Y' \\ \Rightarrow \\ \frac{Y}{Y'} &= \frac{1}{n}(\hbar\omega - E_0) \end{aligned} \quad (IV.5)$$

Esta ecuación es más útil para el análisis de los datos experimentales pues se obtiene a la razón Y/Y' como una función lineal de $\hbar\omega$. Si estos valores están determinados a partir de los datos de la absorción A , entonces se tiene un método directo para conocer tanto el borde de absorción E_0 como

¹ Se suele definir a la Absorbancia o Densidad Óptica como $\text{Log}_{10}(I_0/I)$.

el exponente n . Si se conoce el espesor de la muestra, entonces también se obtiene el valor de la constante B [173].

Otro método utilizado para la determinación del borde de absorción, así como de la constante C y del exponente n , fue el ajuste del espectro de la absorbancia de acuerdo a la ecuación (IV.3) por medio del método de Levenberg - Marquardt de minimización de mínimos cuadrados de curvas no lineales [234 - 236]. Al juntar ambos procedimientos, esto es, al fijar el valor del borde de absorción E_0 y del exponente n a partir de las ecuaciones IV.5 se obtiene un valor para la constante $C = dB$, en donde d es el espesor de la muestra –el camino óptico-, lo que permite simplificar el procedimiento de ajuste

Cuando el camino óptico del medio, es mayor –o del orden- de la longitud de onda utilizada en las regiones del espectro en donde la absorción de luz del material es casi cero, aparecen en el espectro una serie de bandas producto de la interferencia entre los haces reflejados y transmitidos. La aparición de estas bandas de interferencia permite calcular el espesor de la película, así como la componente real de su índice de refracción, para éstas longitudes de onda. Se utilizó el procedimiento sugerido por Goodman [237], en el cual, la distancia entre máximos y mínimos de absorción, (o franjas de interferencia), está relacionado con el grosor de la película:

$$d = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2n(\lambda_a - \lambda_b)} \quad (IV.6)$$

En donde λ_a, λ_b corresponden a la longitud de onda de los distintos máximos (o mínimos), M_{ab} es el orden de la interferencia y que corresponde al número de franjas entre λ_a , y λ_b (por lo que no es necesario tomar dos longitudes de onda consecutivas para el análisis). De acuerdo a este modelo, el índice de refracción de la película, n , está relacionado con la intensidad relativa de las bandas, esto es, con la diferencia de altura entre

un máximo y un mínimo de la transmisión (T_{MAX} y T_{MIN} respectivamente). Al

definir $\rho = \frac{T_{MAX}}{T_{MIN}}$, se obtiene:

$$n = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho) + \left[(n_0^2 + n_2^2)^2 (1 - 2\rho)^2 - 4n_0^2 n_2^2 \right]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2} \quad (IV.7)$$

en donde n_0 es el índice de refracción del aire y n_2 es el del sustrato. Este procedimiento es válido únicamente en la región del espectro electromagnético para la cual el coeficiente de absorción (o índice de extinción) es casi cero. En el caso del Se esto ocurre en la región del cercano infrarrojo (Near-Ir, 600 – 2500 nm), y estas medidas se hicieron en el sistema 800 de Nicolet así como en el elipsómetro Vase en modo de transmisión.

2. **Medidas de Elipsometría:** Las mediciones de elipsometría se hicieron con el equipo VASE de J. A. Woollam Co., Inc. en el Instituto de Óptica “Daza de Valdez” del Consejo Superior de Investigación Científica, de Madrid, España. La medición de los ángulos elipsométricos se hicieron en el intervalo espectral $250 \text{ nm} < \lambda < 1700 \text{ nm}$, para ángulos de incidencia con respecto a la normal de la superficie de 60° , 65° y 70° . Las mediciones se hicieron para las películas depositadas en vidrio de portaobjetos.

La elipsometría es una técnica de medición muy sensible que utiliza la polarización de la luz para caracterizar películas delgadas, superficies y la microestructura de un material. Su alta sensibilidad se debe a que mide el cambio relativo de la fase en un haz de luz polarizada reflejada, por lo que es superior a la sensibilidad de la intensidad de una medida usual de reflectancia. Cuando se mide la reflectancia R_s y R_p de las componentes de la polarización s y p del haz incidente (componentes de la radiación perpendicular y paralela al plano de incidencia) se encuentran relacionadas

con el índice de refracción complejo por las fórmulas de Fresnel (sección I.3.1)²:

$$\mathfrak{R}_s = |r_s|^2 = \left| \frac{\cos \phi - (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}}{\cos \phi + (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}} \right|^2 \quad (\text{IV.8a})$$

y

$$\mathfrak{R}_p = |r_p|^2 = \left| \frac{\tilde{n}^2 \cos \phi - (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}}{\tilde{n}^2 \cos \phi + (\tilde{n}^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}} \right|^2 \quad (\text{IV.9b})$$

en donde r_s y r_p son las reflectividades complejas para las componentes s y p de la luz polarizada, respectivamente, y ϕ es el ángulo de incidencia. El índice de refracción complejo, \tilde{n} puede conocerse al medir tanto \mathfrak{R}_s y \mathfrak{R}_p a un ángulo ϕ fijo. El nombre de elipsometría proviene del hecho de que cuando luz linealmente polarizada, que no tiene ni polarización s ni polarización p , incide a un ángulo oblicuo en un medio, la luz reflejada tiene polarización elíptica. La razón $\rho = \frac{r_p}{r_s}$ se determina al medir la orientación de la razón de los ejes de la elipse de polarización correspondiente a la luz reflejada, los cuales definen los ángulos elipsométricos ψ y Δ que son los que se obtienen directamente de las mediciones. Así $\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$. En materiales masivos el índice de refracción complejo, $\tilde{n} (= |n_r + \kappa_i|)$, puede determinarse a partir de ρ y ϕ por medio de la expresión [237]:

$$\tilde{n}^2 = \sin^2 \phi \left(1 + \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right) \quad (\text{IV.10})$$

Gracias a las propiedades analíticas tanto de la función de respuesta dieléctrica así como del índice de refracción, se pueden conocer una de sus componentes (real o imaginaria) cuando se conoce la otra, por medio de las relaciones de Kramers – Kroenig. Así, se pueden conocer ya sea la función

² En estas ecuaciones se considera que el índice de refracción del medio es 1 (aire), por lo que no aparece explícitamente en las ecuaciones.

de respuesta dieléctrica o el índice de refracción al aplicar las ecuaciones (I.12) de la sección I.3.1. En el caso de películas delgadas y estructuras por capas es posible conocer no solamente la información sobre las constantes ópticas, sino también otras propiedades como: espesor de películas delgadas (una o varias capas), concentración de dopantes, rugosidad superficial e intercapas, cristalinidad, anisotropía óptica, entre otras. Sin embargo, esta información es asequible únicamente por medio del ajuste de los datos a por medio de modelos teóricos [238].

IV.4 Blanco de Selenio.

Tal y como se mencionó anteriormente, el material utilizado para la elaboración del blanco es Selenio comercial Baker (CAS 7782-49-2) con una pureza del 99.99% para el cual el fabricante no da ninguna indicación sobre la fase estructural en la que se encuentra. En ese sentido, se hicieron medidas de espectroscopias Raman e Ir –Medio para identificar su fase cristalina.

IV.5 Raman e Ir-Medio.

Se hicieron mediciones de espectroscopía Raman e infrarroja (Ir) del Se Baker para determinar tanto su calidad como su estructura. Estos espectros Raman se obtuvieron con el sistema 800 de Nicolet descrito anteriormente.

El espectro Raman del Se Baker, utilizado como blanco para ablación láser, aparece en la figura IV-5; presenta un pico intenso en 250 cm^{-1} , un hombro en 233 cm^{-1} , y bandas débiles centradas en ~ 489 , ~ 200 y $\sim 179\text{ cm}^{-1}$. La banda a 250 cm^{-1}

se asigna a la vibración A_1 característica del selenio amorfo a-Se, y que corresponde a la vibración de cadenas de Se_8 [133, 168, 170]. La banda débil en 489 cm^{-1} corresponde al espectro a 2º orden ($2A_4$) del Se trigonal, así como el hombro a 233 cm^{-1} (E), lo cual nos indica de la presencia de t-Se en el Se Baker.

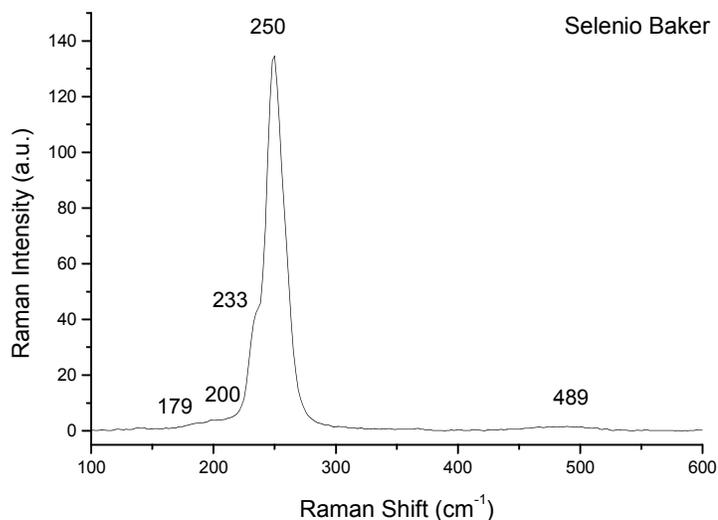


Figura IV-5 Espectro Raman del Se (Baker).

En la figura IV-6 se tiene el espectro IR, en unidades de Kubelka-Munk (obtenido por reflectancia difusa), el cual presenta una fuerte banda en 488 cm^{-1} y otras bandas en 739 , 1108 , 1650 , 2700 , 2850 y 2950 cm^{-1} . Las bandas a 488 cm^{-1} y 739 cm^{-1} se han reportado como bandas a 2º y 3º orden respectivamente del espectro IR del a-Se [157]. Las otras bandas corresponden a bandas de CO y CO_2 (~ 2400) y remanente de acetona (utilizada para la fabricación del blanco).

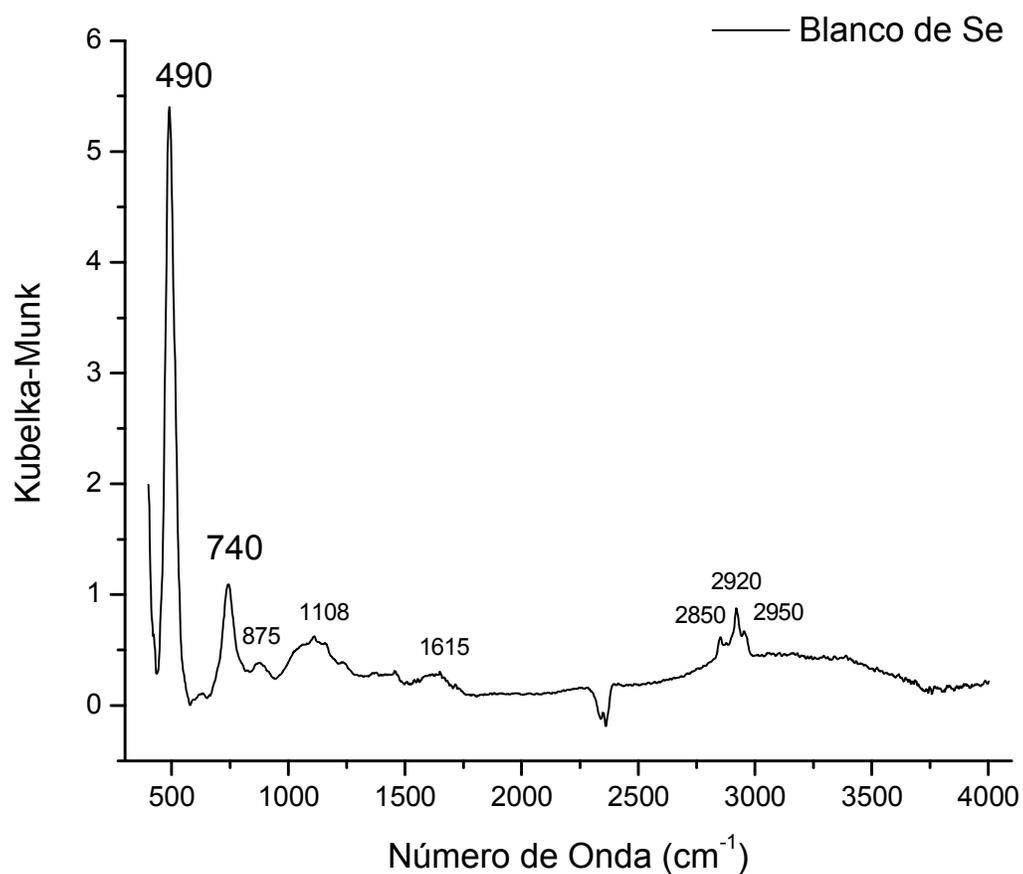


Figura IV-6 Espectro IR - medio del Selenio Baker. Las bandas en 875, 1108, 1615 y ~ 3000 cm⁻¹ corresponden a contaminación por acetona debida al proceso de empastillamiento del selenio para la fabricación del blanco. Estas bandas desaparecen al evaporarse la acetona con el transcurso del tiempo.

IV.6 Sustratos

IV.6.1 Obleas de Silicio Monocristalino Si (1 0 0)

El uso del Si (1 0 0) como sustrato radica en la importancia de sus aplicaciones tecnológicas. El silicio es un semiconductor con la estructura cristalina tipo diamante –hexagonal compacta (hcp)- y cuya configuración electrónica es $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. El enlace covalente se produce por la hibridización de los orbitales s y p que dan como resultado el enlace híbrido sp^3 y que determina la estructura cristalina. El traslape de los orbitales híbridos en sitios vecinos con coordinación tetraédrica producen niveles electrónicos ligantes y antiligantes que se ensanchan en las bandas de valencia y de conducción respectivamente. Las superficies de una red tipo diamante exponen orbitales híbridos que “cuelgan” (dangling) al vacío: en un corte del material masivo cada uno de tales orbitales se encuentra ocupado a la mitad ya que los dos enlaces híbridos son compartidos por las superficies en el corte. Así, la superficie (1 1 1) contiene un híbrido colgante por celda unitaria superficial. Cada uno de los dos átomos por celda de la superficie (1 1 0) penden en un orbital híbrido único mientras que dos híbridos colgantes en la celda superficial (1 0 0) están adheridos a un único átomo. De esta forma, la tensión superficial de la superficie (1 1 1) será la menor y, de hecho, es el plano de corte natural del Si. La superficie (1 0 0) del Si se compone principalmente de terrazas formadas por escalones de una sola capa [135; 239]. En la figura IV-7 aparece la imagen de SEM del sustrato limpio. En ella se pueden apreciar las terrazas mencionadas así como también escalones con dirección (1 1 1) producidos por cortes en la superficie, y en cuya vecindad se forman estructuras de superficie complicadas: $\text{Si} (1 0 0) \rightarrow \text{Si} (1 1 4) \rightarrow \text{Si} (1 1 3) \rightarrow \text{Si} (5 5 12) \rightarrow \text{Si} (1 1 1)\text{-}7\times 7 \rightarrow \text{Si} (1 1 1)$ [239].

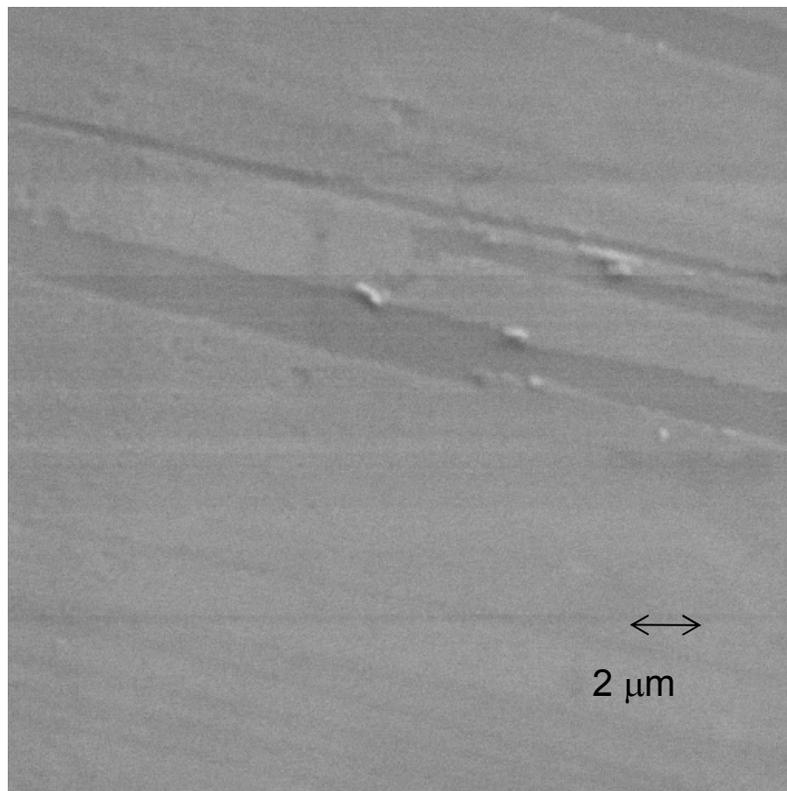


Figura IV-7 Imagen de SEM de la superficie del sustrato de Si (100), con una amplificación de 5000 X

Esta superficie tiene una alta energía superficial por lo que fácilmente se forma una capa de óxido de silicio (SiO_2) de aproximadamente una monocapa (2 nm) cuando el sustrato se mantiene a la intemperie. En estas condiciones, la longitud de difusión de cúmulos (o nanopartículas) en la superficie se da preferentemente en la dirección $[\bar{1}2\bar{1}0]$. En ultra alto vacío, en cambio, la superficie Si (1 0 0) – (1 x 1) (i.e. la superficie original) tiende a reconstruirse en la superficie Si (1 0 0) – (2 x 1) al eliminar completamente los enlaces volantes originales.

IV.6.2 Películas de Au (1 1 1)

La superficie del oro orientada en la dirección (1 1 1) es extremadamente útil en la visualización por las microscopias de fuerza atómica (AFM) y de barrido por efecto túnel (STM) dado que se componen de grandes terrazas, hasta de media micra de radio, en donde los átomos tienen coordinación uno, dos y tres (el

número de coordinación es el número de sitios atómicos de la superficie que pueden enlazarse directamente con los átomos adsorbidos). En la figura IV-8 se observan imágenes del sustrajo por AFM en donde se puede apreciar la superficie de un grano de la película (fig. IV-8a) con una superficie con un radio de una micra, y en donde también se observa la frontera de grano. En esta superficie la longitud de difusión es isotrópica, esto es, no hay una dirección preferencial, salvo en las superficies de grano que, por relajación, presente escalones en cuyas fronteras (generalmente reconstrucciones con dirección [100] [98]) se tendrían centros de agregación de cúmulos y por lo tanto, de formación de islas.

Esta superficie es ideal para la investigación por AFM, ya que estructuras muy pequeñas son fácilmente reconocibles en ella. Las figuras IV-6 a-b muestran las imágenes de AFM del sustrato de la película de oro sin depositar. Se pueden observar en la figura IV-8a terrazas perfectamente planas en lo alto de granos grandes (de tamaño de micras). La textura de la superficie con numerosos granos divididos por brechas profundas se puede apreciar mejor en la figura IV-8b. La tabla IV-1 presenta las características más importantes de la superficie de la película de oro obtenidas por AFM. En estas imágenes se pueden apreciar que en promedio existen dos tipos de grano en la superficie del sustrato.

Sistema	RMS [Rq] (nm)	Tipo de granos	Diámetro del grano (μm)	Altura del grano (nm)	Distancia entre granos (nm)
Au (111) substrate	9.00 ± 2.00 (Superficie del sustrato)	1	0.5 ± 0.1	30 ± 5	40 ± 20
	0.78 ± 0.05 (Superficie del grano)	2	$1.5 \pm .5$		

Tabla IV-1 Características del sustrato de Au (111). Los datos se obtuvieron del análisis de las imágenes de AFM.

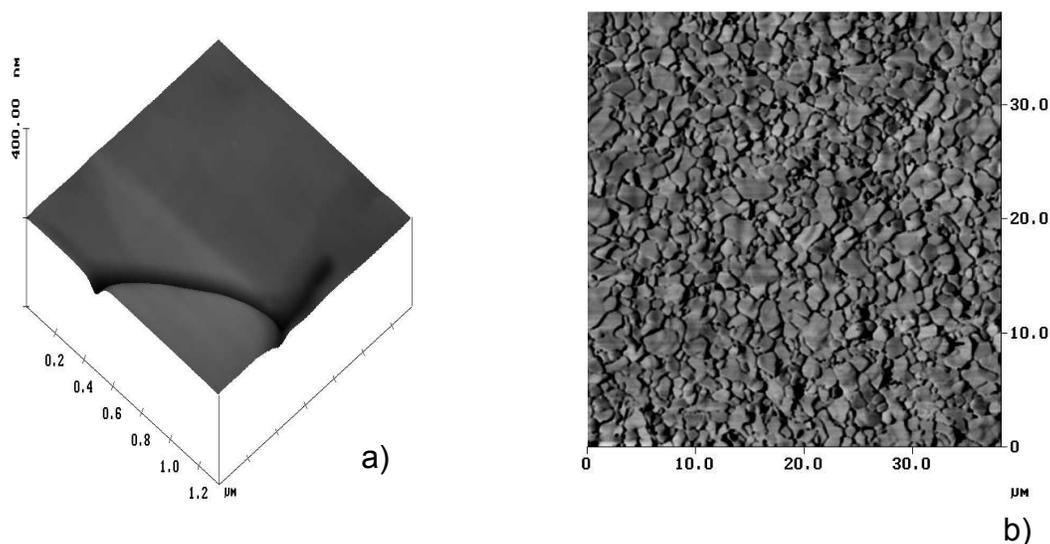


Figura IV-8 Imágenes de AFM en modo de “tapping” a) y en modo de fase b), presentadas como gráficas tridimensionales y bidimensionales respectivamente, que muestran la superficie limpia del sustrato de la película de oro, que consiste en granos muy grandes con terrazas de Au(111) en la superficie

IV.6.3 Vidrio de Portaobjetos y Pastilla de KBr

La medición de las propiedades ópticas del selenio depositado requiere de sustratos adecuados para las distintas regiones del espectro electromagnético. Dado que el KBr es utilizado como ventana para las medidas de absorción (o densidad óptica) en el IR Medio, se encontró que las pastillas elaboradas no presentan ninguna característica que pueda afectar la interpretación de los espectros de las muestras, el cual tiene un índice de refracción de $n \sim 1.55$.

Para las medidas de absorción en la región del espectro electromagnético correspondiente al UV-VIS-NIR (250 – 1700 nm) se utilizó vidrio de portaobjetos común. El índice de refracción en esta región se midió por elipsometría de acuerdo a la ecuación IV.10, y tal como aparece en la figura IV-9, su valor es casi constante.

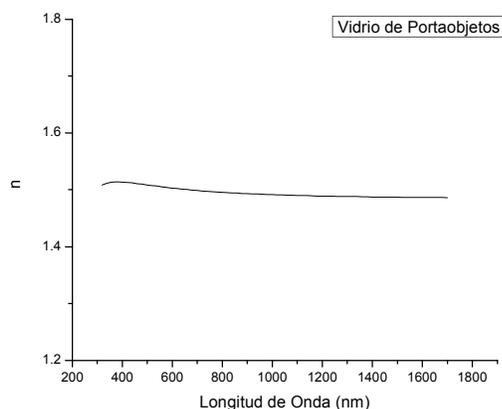


Figura IV-9 Índice de refracción del vidrio de portaobjetos en la región UV-VIS-NIR del espectro electromagnético.

La morfología de la superficie del vidrio de portaobjetos se analizó por microscopia de fuerza atómica (AFM). Como se observa en la figura IV-10 se trata de una superficie muy rugosa que en principio, no permite distinguir entre sus rasgos característicos y aquéllos de las partículas a depositarse. La superficie no presenta sitios preferentes de adsorción por lo que el depósito debe ser uniforme en la superficie.

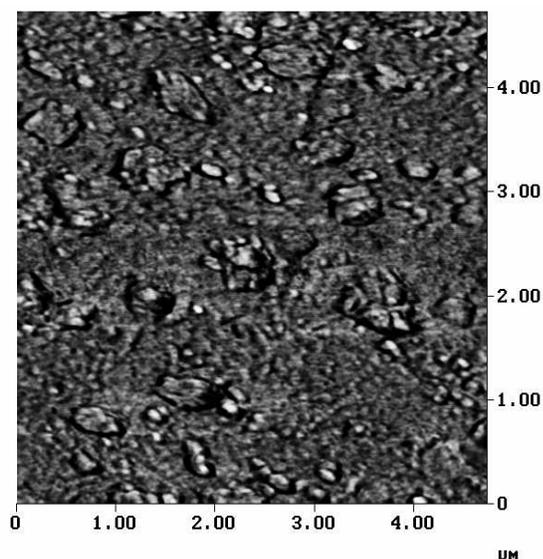


Figura IV-10 Micrografía en modo de fase obtenida por AFM de la superficie del portaobjetos de vidrio. Esta superficie presenta una rugosidad $RMS[Rq] = 2.64 \pm 0.05$ nm.

CAPÍTULO V Resultados I: Depósito por Láser Pulsado.

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de los experimentos de depósito de a-Se en los diferentes sustratos por ablación láser, con el objetivo de producir nanopartículas depositadas en un sustrato. Este capítulo se divide en tres partes:

1. Estudio de las condiciones del depósito:
 - Condiciones del láser –densidad de energía y número de pulsos- necesarias para la producción de nanopartículas.
 - Dependencia con el sustrato: Una vez obtenidas las condiciones adecuadas del láser, se presentan los resultados del depósito en distintos sustratos.
 - Dependencia de la morfología y estructura de las partículas depositadas en función de la presión del gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito.

V.1 Depósito de Selenio en obleas de Silicio monocristalino, Si (1 0 0).

El objetivo de esta primera serie de experimentos pretende definir el régimen de pulsos del láser, adecuado para obtener partículas aisladas sobre la superficie del sustrato. Así, las condiciones de densidad de potencia del láser y la presión en la cámara de ablación fueron semejantes a las utilizadas en los experimentos de depósito de películas delgadas de selenio amorfo (a-Se) [205] realizadas previamente en el Laboratorio de Óptica Cuántica de la UAM-I y cuyos resultados se describen en la sección III.4.1. La caracterización de la morfología y topología de la superficie de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) obliga a hacer el depósito de Se utilizando una mascarilla sobre el sustrato (vidrio de cubreobjetos), de tal forma que haya una región (limpia) en el sustrato para poder compararla con la región con depósito.

Se depositaron distintas cantidades de Se, dependiendo del número de pulsos, sobre la superficie de obleas de Si. Así, se hicieron 5 muestras de Se en Si, en las cuales se aplicaron 1, 10, 100, 1000 y 10,000 pulsos. La densidad de potencia utilizada fue de $10.4 \times 10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. La presión en la cámara de vacío fue del orden de 10^{-3} Torr.

A simple vista, las muestras con 100, 1000 y 10,000 pulsos tienen una coloración anaranjada. Esta coloración es más intensa para las muestras expuestas al mayor número de pulsos. Las muestras se caracterizaron por medio de Microscopía electrónica de barrido (SEM), y por microscopía de fuerza atómica (AFM).

V.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El haz de electrones del microscopio produce efectos de carga en la superficie de las muestras lo que impide trabajar con voltajes de operación superiores a los 15 kV por lo que no se pueden obtener imágenes con una magnificación mayor a 4000 X. En la muestra con un depósito de 10,000 pulsos el barrido electrónico deja a su paso líneas en la superficie de la muestra, que es un grabado debido al haz de electrones. En la muestra con un depósito de 1000 pulsos, la superficie aparece lisa salvo en una pequeña región en la que se observan algunas partículas. En la figura V-1 se tiene la imagen correspondiente, con una magnificación de 2600 X. Se observa que se trata de una superficie lisa sobre la cual se encuentran partículas esféricas, la más grande de 1 μm de diámetro. Para poder ver el espesor de la película depositada, se hicieron mediciones en el borde de la muestra inclinada. La figura V-2 presenta la imagen con una amplificación de 4000 X, de la región del borde. Los bordes de la oblea de Si sin depósito presentan muescas afiladas. En esta imagen, se observa que dichas muescas están cubiertas por una película ya que no aparecen tan afiladas como en la muestra sin depósito. Sin embargo, no se aprecia en la imagen el ancho de la película.

En las muestras con menor cantidad de Se depositado, 1, 10 y 100 pulsos, no se pudo observar nada por SEM, dados los efectos de carga en la superficie ya mencionados. Estos efectos de superficie pueden ser eliminados al evaporar carbón u oro en la superficie de las muestras, pero esto no es adecuado ya que se espera observar estructuras de Se de tamaño nanométrico.

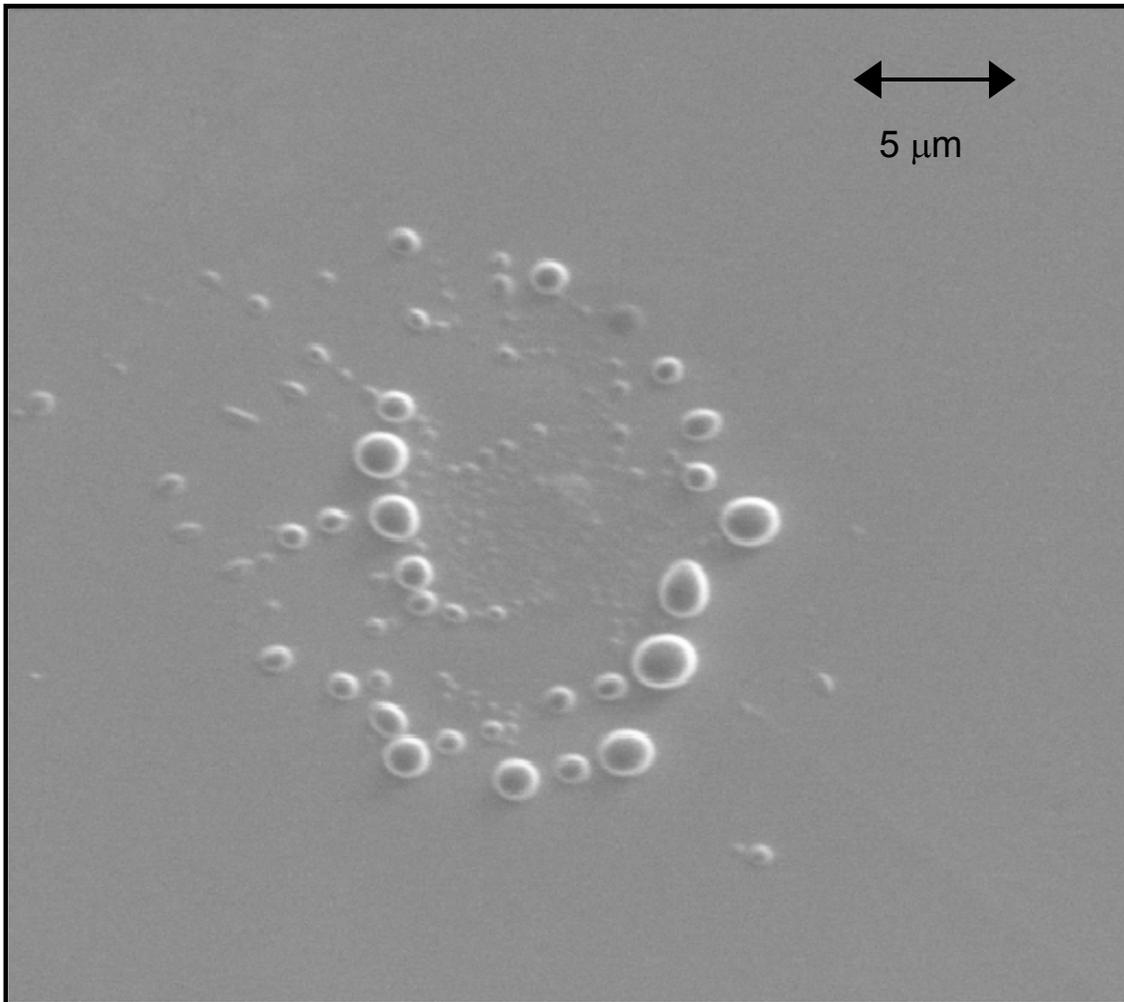


Figura V-1 Imagen de SEM de la muestra con depósito de Se en obleas de Si (100) preparada con 1000 pulsos del láser en Si (100). Ampliación de 2600 X. Voltaje de operación de 15 kV.

Aunque se hicieron mediciones de estas muestras con otras técnicas, puesto que la de 100 pulsos presenta una coloración anaranjada a ojo, que indica que se puede detectar un cambio (FT-Raman, FTIR y Raman) los resultados fueron muy pobres. Un problema grave es la detección del material depositado, al igual que las características propias del Se: efectos de carga impiden buenos resultados por SEM y su bajo punto de fusión no permiten una exposición prolongada al láser para la espectroscopia Raman, probable responsable de las gotas que se observan en la figura V-1.

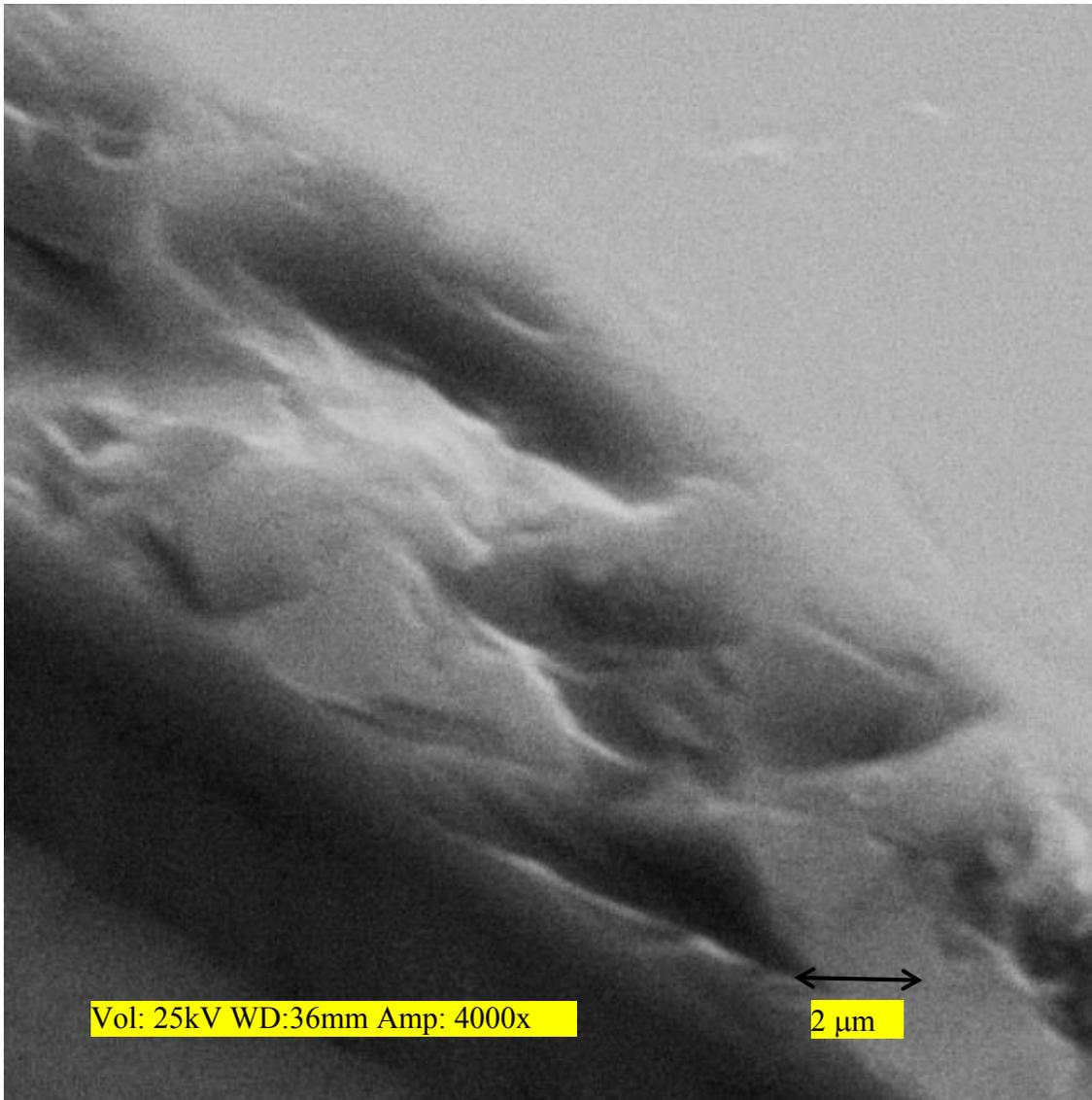


Figura V-2 Imagen por SEM del borde de la muestra de la muestra con depósito de 1000 pulsos en Si (100). Amplificación de 4000 X

Como se mencionó anteriormente, el color de las muestras indica la presencia de Se en su superficie. Dado que esto ocurre en la muestra con 100 pulsos, se hicieron nuevas muestras pero con un menor número de pulsos: 10, 20 y 40 pulsos. La muestra con 10 pulsos y la oblea de Si limpia fueron analizadas por microscopía de fuerza atómica (AFM). Estos resultados se presentan en la a continuación.

V.1.2 Microscopia de Fuerza Atómica.

Se analizaron la superficie de las siguientes muestras:

1. Se depositado con un pulso del láser.
2. Depósito de Se con 10 pulsos del láser.

En las figuras V-3 y V-4 se presentan las imágenes en gráficas tridimensionales y que claramente enfatizan las características topográficas del área medida. Ambas imágenes corresponden al sustrato de Si después de estar expuesto a 1 pulso (V-3) en el modo de altura y 10 pulsos (V-4a y V-4b), en el modo de altura y de fase. En ambas figuras se pueden apreciar partículas aisladas de Se. Con un pulso solo aparecen pocas partículas depositadas preferentemente en los defectos de la superficie. En cambio, después de 10 pulsos, se observan las partículas depositadas en todo el sustrato, aún como cúmulos aislados, sin ninguna indicación de algún proceso de asociación entre ellas. La tabla V-1 muestra el análisis estadístico de las características de la superficie del Se/Si (100). Este análisis consistió en la medición del diámetro y la altura de las partículas en diversas regiones de varias micrográficas. Aunque no se hizo análisis alguno en Si sin depósito, es obvio que el aumento en el número de pulsos del láser da como resultado un aumento en la cantidad de material depositado. Las pocas partículas que aparecen en el depósito con un solo pulso tienen un diámetro grande comparado con su altura, y por lo tanto, las partículas parecen discos planos. En el caso de la muestra con un depósito de 10 pulsos aparecen dos tipos característicos de partículas, cuya diferencia entre ellas radica principalmente en su altura (3 nm y 20 nm) aunque también es apreciable en su diámetro.

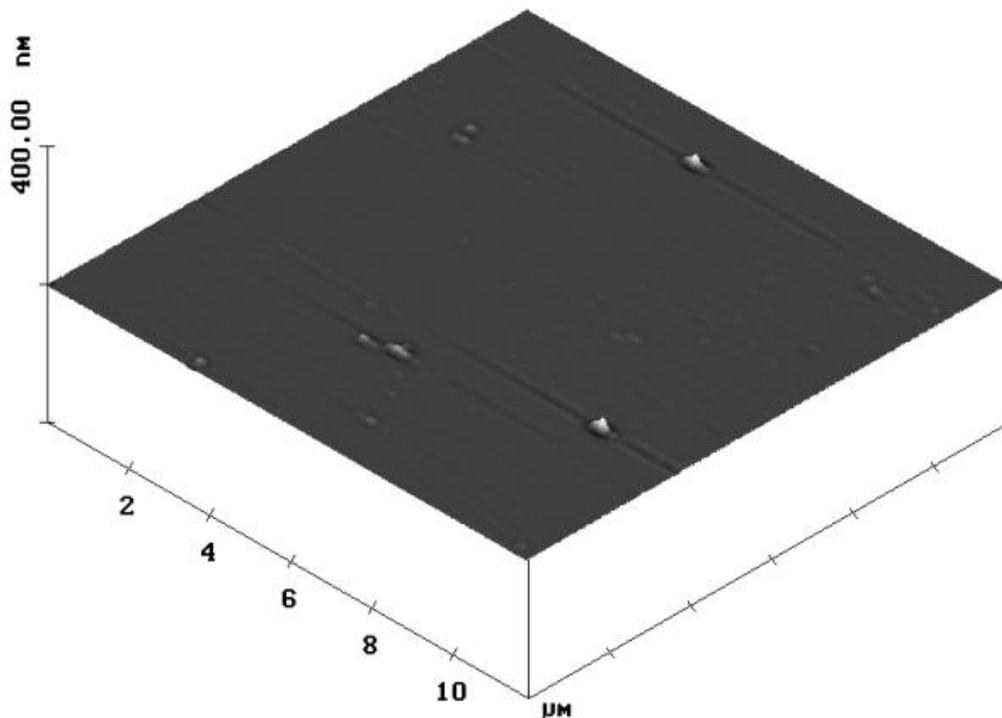


Figura V-3 Topografía de la superficie del sustrato de Si (100) poblado por partículas de Se con el depósito provocado por un solo pulso del láser.

En la figura V-4 b aparece la imagen en el modo de fase de la misma área de la figura V-4 a y demuestra como el modo de fase puede ser útil para una mejor detección de nano estructuras; como se puede ver en la figura, las partículas de Se tienen un contraste distinto al resto de la superficie lo cual permite determinar su localización. También en estas imágenes se pueden apreciar las terrazas y estructuras de maclas en la superficie del sustrato que se advierten como “rayas” en la superficie.

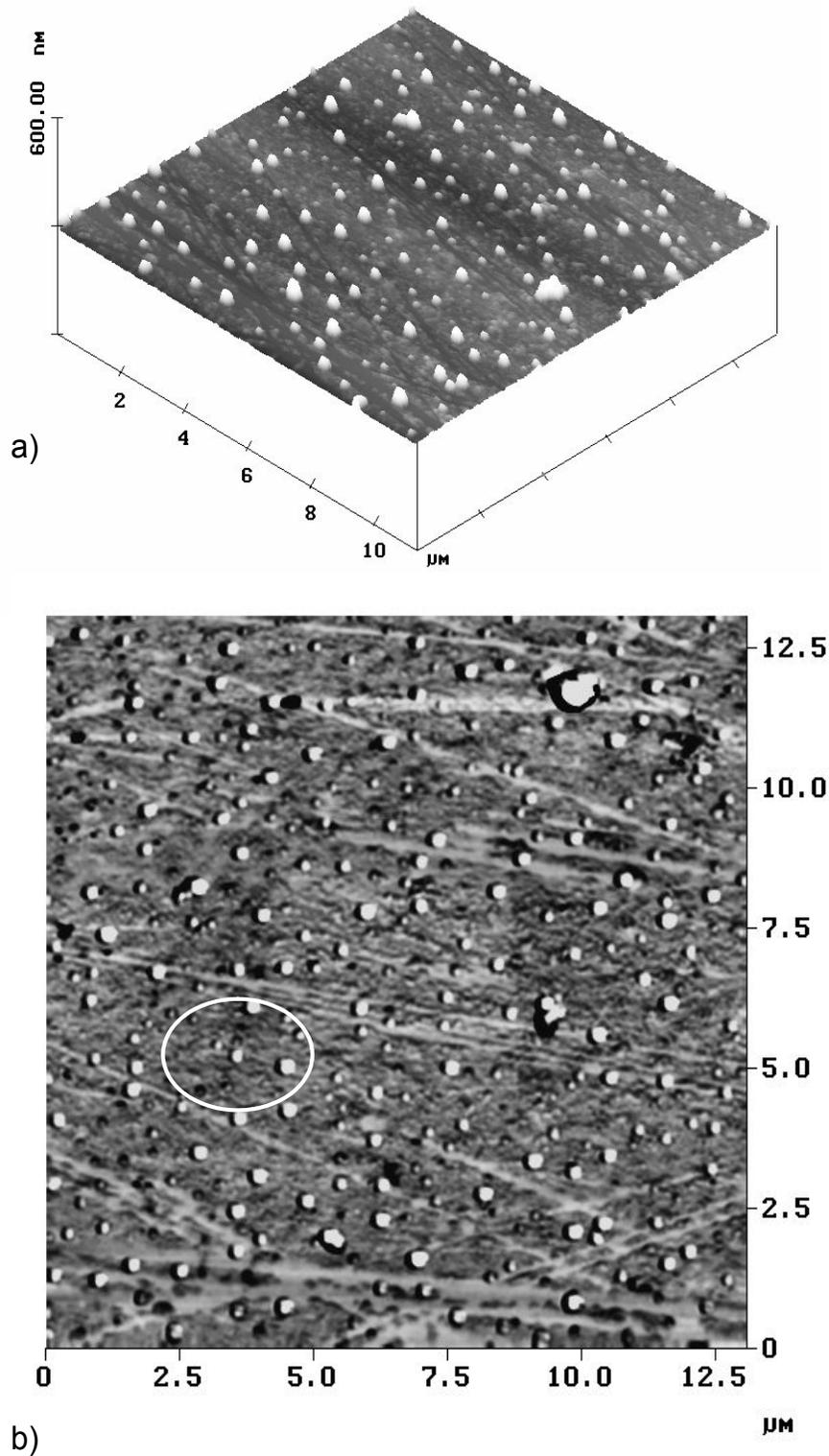


Figura V-4 Topografía de la superficie del sustrato de Si (100) poblado por partículas de Se depositadas después de 10 pulsos del láser. a) Modo de amplitud. b) En el modo de fase claramente se enfatiza la forma y posición de las partículas en la superficie. La distribución y de la región señalada se explica en el texto.

Sistema	Número de pulsos	Densidad de potencia. ($\times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$) $\lambda = 532 \text{ nm}$	RMS[Rq] (nm)	Tipo de partícula	Densidad de partículas (partículas por $100 \mu\text{m}$ cuadrados)	Diámetro promedio de las partículas. (nm)	Altura promedio de las partículas. (nm)
Se en oblea de Si (100)r	1	10.4	0.27 ± 0.05	Partícula aislada.	~ 5	360 ± 90	7.5 ± 4.5
	10	10.4	4 ± 0.05	Partícula aislada.	105 ± 10	97 ± 49	3 ± 1
						219 ± 36	20 ± 10

Tabla V-1 Características de la superficie de Si (100) cubierta por partículas de Se. El error de las medidas está dado por la estadística de las medidas en distintas regiones de la muestra.

La naturaleza aislada de las partículas en la superficie del Si sugiere que las interacciones entre las partículas de Se son más débiles, que las que ocurren en su interacción con el sustrato. De tal manera que el material depositado durante un pulso forma su propio agregado, compuesto por el material ablacionado durante el mismo pulso en lugar de juntarse a estructuras preexistentes provenientes de pulsos anteriores. Esto también es sugerido por el hecho de que el tamaño promedio de las partículas en la muestra con un depósito de 10 pulsos es menor al tamaño promedio de las partículas de la muestra con el depósito de un solo pulso. La forma de disco plano de las partículas de Se indica que el crecimiento es bidimensional y que su mecanismo de crecimiento es progresivo. De acuerdo con el análisis de las imágenes de AFM, un aumento de 10 en el número de pulsos da como resultado un aumento de 15 veces en la rugosidad de la superficie (factor RMS) lo cual puede ser causado por un aumento en la densidad de partículas de Se en el sustrato [240]. La longitud de difusión de las partículas en el sustrato disminuye al aumentar el número de pulsos lo que es de esperarse pues aumenta la cobertura (la densidad superficial de partículas en el sustrato). Si bien el material tiende a agregarse en los escalones de la superficie, un resultado interesante se observa al analizar regiones de la superficie

en donde no hay “rayas”, como en la región señalada en la figura V-4 (b): las distancias entre las partículas pequeñas corresponden aproximadamente a la mitad de las distancias que hay entre las partículas grandes, tal como se observa en la tabla V-2.

	Diámetro (nm)	Altura (nm)	Distancias (nm)
Partículas A	97 ± 49	3 ± 1	620 ± 120
Partículas B	219 ± 36	20 ± 10	970 ± 90

Tabla V-2 Distancias promedio entre los dos tipos de partículas que, como ejemplo, aparecen en la región señalada de la figura V-4b.

Sin embargo, aunque estos resultados no muestran la posibilidad de la formación de una capa inicial de a-Se en la superficie del sustrato, experimentos del depósito de Se en superficies (1 0 0) de Si por medio de una celda electroquímica [241, 242] muestran la formación inicial de una película gruesa de Se que cubre completamente la superficie de Si (1 0 0) cuando se deposita a temperatura ambiente. Un proceso de recocido a 300 °C produce una capa de SiSe₂ con una configuración similar a la del SiO₂. Un aumento en la temperatura de recocido promueve la formación de una submonocapa de átomos de Se en sitios puente de la superficie Si (1 0 0) mientras que el resto del material se ha evaporado. Es claro que existen grandes diferencias entre el depósito por láser pulsado (PLD) y otros métodos convencionales de depósito en fase de vapor. Además del hecho que el PLD es un proceso pulsado, el cual genera una tasa de depósito casi instantánea (de hasta 5 órdenes de magnitud mayores que en los procesos convencionales) una gran fracción de las partículas depositadas son iones cuyas energías cinéticas son de alrededor 100 eV [243]. Esto da como resultado que las especies más energéticas presentes en la pluma de ablación impacten en el sustrato implantándose en este [244 - 246]. Resulta, entonces, que en el depósito por láser pulsado de a-Se en las superficie (1 0 0) de Si y dada la

densidad de potencia utilizada, la cual se encuentra muy por encima del umbral de ablación del a-Se ($\sim 6 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sección III.4) que la energía de las partículas que llegan al sustrato es mucho mayor que en el depósito electroquímico, por lo que las especies de Se que llegan al sustrato bien pueden desplazar oxígenos de la capa superficial de SiO_2 (sección IV.5) implantándose en la superficie, de tal forma que el resto del material que llega al sustrato tendrá un crecimiento tipo Stranski-Krastinov, esto es, primero se forma una capa de a-Se, y posiblemente alguna mezcla de $\text{SiSe}_2/\text{SeO}_2$, para después formarse una subcapa de a-Se que se agregará en sitios de baja energía producidos por esta mezcla. El depósito de a-Se en pulsos del láser posteriores se agregará preferentemente en estos sitios.

Otro efecto que no debe descartarse es el “auto – rociado” (self-sputtering o “resputtering”) en el cual las partículas que inciden en el sustrato desplazan a partículas previamente depositadas [247] pero que, sin embargo, el bajo número de pulsos no permite diferenciarlo de los mecanismos ya mencionados.

V.2 Depósito de Se en Au (111).

V.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), de barrido por tunelaje (STM) y difracción de rayos x (XRD).

Los resultados obtenidos de los experimentos anteriores sugieren que el número de pulsos del láser para estudiar el depósito de partículas aisladas de Se en la superficie del sustrato debe ser entre 1 – 5. Como se mencionó en el capítulo IV, la superficie de Au (111) es idónea para el análisis de las muestras por microscopia de fuerza atómica y de barrido por tunelaje. Así, se hicieron varios experimentos de depósito variando los siguientes parámetros:

- La densidad de potencia del láser.
- El número de pulsos.
- La presión de un gas ambiente presente en la cámara de ablación durante el depósito

En la primera serie de experimentos se investigó el efecto de la densidad de potencia del láser en el depósito con un solo pulso. En la segunda serie, la densidad de potencia se mantuvo constante y fue el número de pulsos el que varió. En el tercero, se mantuvo la densidad de energía constante y se varió la presión de un gas inerte, argón, durante el depósito producido por un solo pulso. A esta última serie no solamente se le hicieron mediciones por AFM y STM sino también se le hicieron medidas de difracción de rayos X (XRD). El depósito se hizo en películas de Au formadas por granos cristalinos de tamaño micrométrico con terrazas de Au orientadas en la dirección (111) perfectamente planas.

V.2.1.1 Experimentos de depósito en función del número de pulsos.

El depósito de Se produce cambios en las características y morfología de la superficie del sustrato, aún con un solo pulso del láser, como se puede observar en la figura V-5a que muestra la imagen (en modo de amplitud, en el cual se revelan las diferencias de dureza locales) del sustrato con el depósito después de un pulso del láser. La imagen revela dos tipos de partículas: los granos propios de la superficie del sustrato –superficies de $1 \times 1 \mu\text{m}$ - y partículas muy pequeñas de Se ($\sim 100 \text{ nm}$). La diferencia entre ambos tipos de partículas es tan grande que se puede hacer una sencilla identificación únicamente con los criterios de tamaño y morfología. La imagen en la figura V.5.b presenta la superficie del sustrato de Au después de estar expuesto a 5 pulsos del láser en el blanco de Se. En esta imagen se observa que la superficie Au (111) está completamente cubierta por partículas yuxtapuestas de un diámetro promedio de 125 nm. También se observan partículas mayores en las fronteras de grano (que forman agregados tipo “cadena) con un diámetro promedio de 340 nm. El promedio de las características de las partículas de Se en ambos experimentos se presentan en la tabla V-3. Al igual que el análisis del depósito en Si (1 0 0) se midió la altura y el diámetro de las partículas observadas en distintas regiones de las micrografías obtenidas de distintas secciones de las muestras. La densidad de potencia en el láser se mantuvo constante ($10.4 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$). Como es de esperarse, el aumento del número de pulsos del láser da como resultado un aumento en la cantidad de Se depositado. Además de partículas aisladas las imágenes de AFM muestran la existencia de agregados de partículas de Se (más grandes que 100 nm), que se observan después de 1, 3, y 5 pulsos. Tal y como aparece en la figura V.5.b se forman cadenas de agregados preferentemente en la frontera de los granos de Au.

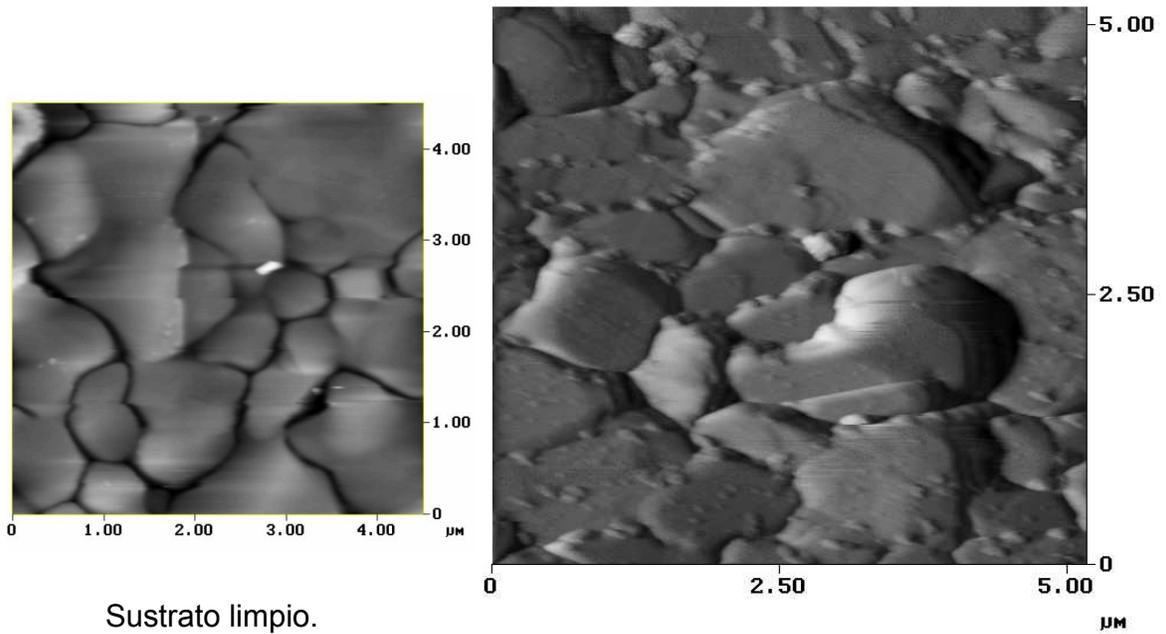
Tal y como ocurre en el caso del depósito en Si (100), el selenio depositado tiende a agregarse en sitios de baja energía superficial, como en la frontera de grano de las terrazas de Au (111); esto indica que –al igual que con la superficie de Si- la interacción entre las partículas de Se es más débil entre sí que su interacción con el sustrato [240].

Sistema	Número de pulsos.	Densidad de potencia. ($\times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$) $\lambda = 532 \text{ nm}$	RMS [Rq] (nm)	Tipo de partículas	Diámetro de las partículas. (nm)	Altura de las partículas (nm)
Se/Au (111)	1	10.4	4.75 ± 0.05	Partículas aisladas	100 ± 20	3 ± 1
	3	10.4	11.78 ± 0.05	Partículas aisladas	75 ± 5	10 ± 4
	5	10.4	6.98 ± 0.05	Partículas aisladas	125 ± 25	12 ± 2
				Agregados	339 ± 3	14 ± 4

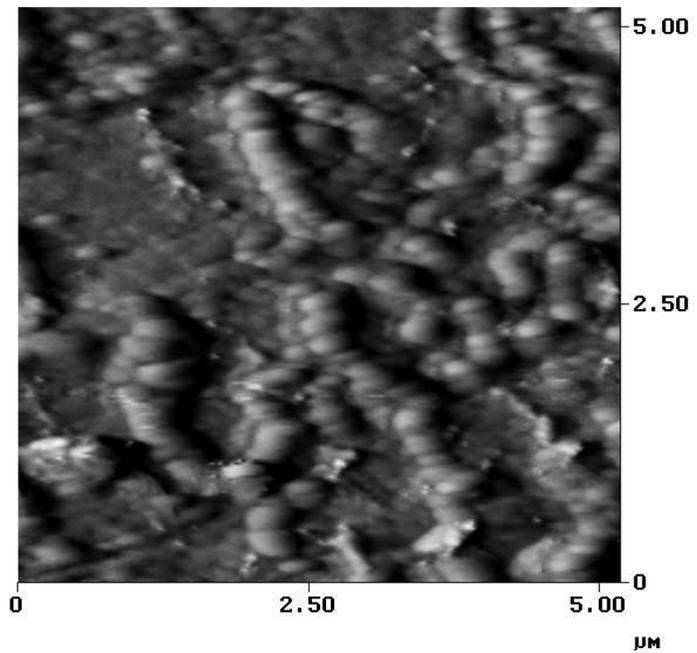
Tabla V-3 Características del sustrato de Au (111) con depósito de Se y el número de pulsos. Los datos se obtuvieron con el análisis de las imágenes de AFM.

Al comparar las imágenes de la figura V-5a con la imagen de la figura en la figura V-3 (depósito en Si (100) con un solo pulso) se observa que el selenio encuentra puntos de acumulación en los escalones que ocurren en la superficie Au (111) lo cual sugiere que las longitudes de difusión en esta superficie son mucho menores que en el Si (100). Esto no es de extrañar puesto que el carácter metálico de la superficie Au (111) indica un enlace Au-Se más intenso que Si-Se, por lo que la distribución del selenio depositado tiende a homogeneizarse en la superficie de los granos de Au. De esta forma, después del depósito del primer pulso, en el 2° pulso, las especies de Se más energéticas presentes en la pluma de ablación se implantarán en el material ya depositado, disminuyendo la energía de superficie, con el consecuente aumento en la longitud de difusión por lo que especies menos energéticas se difundirán hacia sitios de menor energía –como las fronteras de grano; este proceso se repetirá en pulsos posteriores. Así, en la muestra preparada con tres pulsos, la rugosidad en la superficie Au (111) aumenta, pero el promedio del tamaño de las partículas aisladas es menor que en la muestra con un pulso, lo cual indica que buena parte del material depositado o se ha fundido con el material ya depositado o se ha difundido, aumentando el tamaño de las estructuras tipo cadena en las fronteras de grano. Del análisis de la muestra con un depósito de 5 pulsos se observa que las superficies Au (111) están totalmente cubiertas por discos planos (con un diámetro promedio de $\sim 125 \text{ nm}$) sin señales de coalescencia entre ellos, lo cual sugiere un mecanismo de

crecimiento progresivo tipo Stranski-Krastinov, semejante al caso del depósito en Si (100).



a)



b)

Figura V-5 Imágenes de AFM en el modo de amplitud del sustrato de Au (111) cubierto por partículas de Se después de 1 a) y 5 b) pulsos del láser consecutivos. También se muestra una imagen del sustrato sin depósito.

V.2.1.2 Experimentos de depósito con variación de la densidad de potencia del láser.

La figura V-6a muestra la superficie de la película de oro cuando se deposita selenio con la menor densidad de potencia del láser posible después de un solo pulso. El análisis de las imágenes de AFM revela que el tamaño de las partículas depositadas disminuye al disminuir la densidad de potencia del láser. Los resultados aparecen en la tabla V-4. Como en el caso anterior, se pueden observar agregados en la frontera de los granos de Au. También se aparecen un mayor número de partículas aisladas dispersas en la superficie de los granos, como islas en forma de disco. De la tabla V-4 se infiere que el diámetro de estas partículas es mucho mayor que su altura.

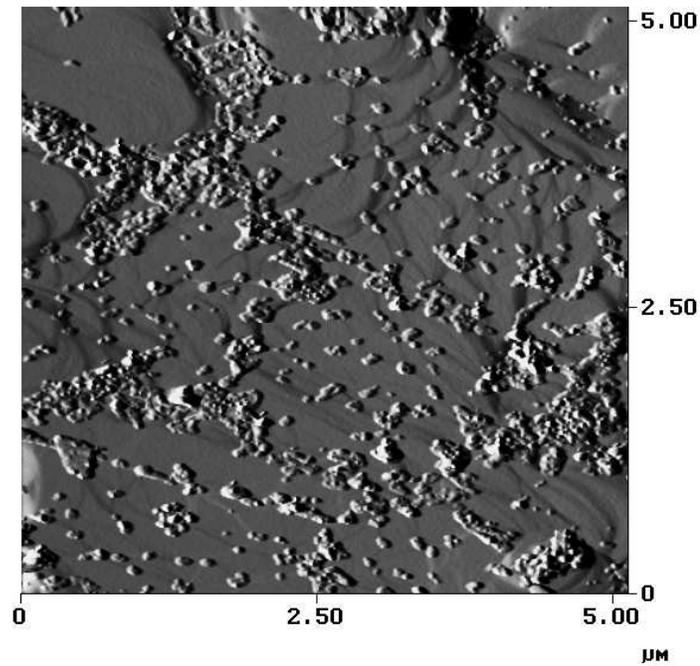
Un resultado interesante de este estudio es que el aumento de la densidad de potencia del láser produce en un solo pulso un aumento notable en el depósito de partículas de Se, las cuales se localizan principalmente en la frontera de los granos del sustrato, después de migrar a lo largo de su superficie. Más aún, el aumento en la densidad de potencia del láser da como resultado tanto un aumento en el tamaño de las partículas en la superficie Au (111) como una mayor agregación de partículas en las fronteras de grano. También se observa un cambio en la morfología de las partículas en la superficie Au (111): a la menor densidad de potencia las (pocas) islas en la superficie permanecen tan sólo yuxtapuestas ya que se pueden identificar pequeños discos planos unidos a otros. En cambio, a la máxima densidad de potencia, los partículas en la superficie aparecen homogéneas (también en forma de discos planos), y presentan un ordenamiento –sobre la superficie de las terrazas de Au (111) - semejante a lo que ocurre en la superficie de Si. Así, por ejemplo, en la terraza señalada por la elipse en la imagen en la figura V-6b se observa una hilera de partículas, separadas entre sí por una distancia promedio de 152 ± 17 nm, en la dirección de la hilera. En cambio, la distancia promedio en dirección perpendicular a esta hilera, es de

288 ± 5 nm, lo que nos indica de la presencia de sitios preferenciales de agregación cuando las partículas incidentes tienen la suficiente energía superficial para romper con las barreras de activación propias de la superficie del oro.

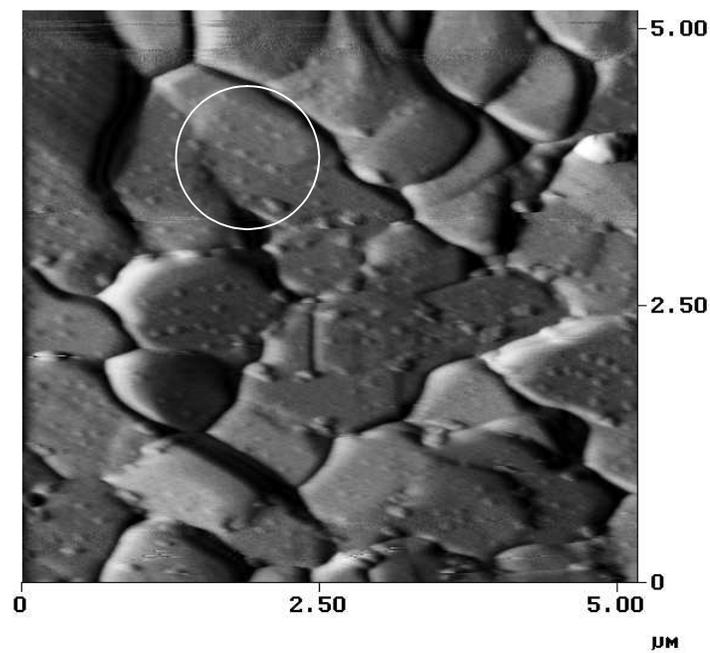
Sistema	Número de pulsos.	Densidad de potencia. ($\times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$) $\lambda = 532 \text{ nm}$	RMS [Rq] (nm)	Tipo de partícula	Diámetro de la partícula. (nm)	Altura de la partícula (nm)
Se/Au (111)	1	1.35		Partícula aislada.	45 ± 20	5 ± 2
	1	2.45		Partícula aislada.	60 ± 10	15 ± 5
	1	4.25	9.19 ± 0.05	Partícula aislada.	100 ± 30	16 ± 1
				Agregados	250 ± 10	20 ± 3
	1	10.4	4.75 ± 0.05	Partícula aislada.	110 ± 10	3 ± 1

Tabla V-4 Características de la superficie del sustrato de Au (111) con el depósito de Se en función de la densidad de potencia del láser.

Como es bien sabido [248] el oro es el único metal cúbico centrado en la cara (fcc) cuyas superficies (111) se reconstruyen en dominios de apilamiento de fallas (stacking fault domains) que involucran transiciones periódicas de regiones con un modelo de apilamiento tipo FCC (ABC...) y un apilamiento de átomos superficiales con estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp) del tipo (ABA...). Es así que esta geometría de la superficie Au (1 1 1) provee de sitios naturales de adsorción y de agregación para los cúmulos incidentes de selenio por lo que su ordenamiento ocurrirá a lo largo de estas fronteras de dominios (fcc) – (hcp).



a)



b)

Figura V-6 Estas imágenes de AFM muestran la diferencia en la distribución de las nanopartículas de Se en el sustrato de la película de oro (granos grandes) después de un pulso del láser a dos densidades de potencia distintas: $1.35 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$ a) y $10.4 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$ b). Las imágenes se obtuvieron en el modo de amplitud. En la región señalada se hizo la medición de las distancias entre las partículas.

En las figuras V-7 y V-8 aparecen las gráficas del diámetro y la altura de las partículas en función de la densidad de potencia aplicada. El aumento en el diámetro es mayor que el aumento en la altura. Más aún, se observa que el diámetro de las partículas alcanza un valor de saturación como función de la densidad de potencia w . Esto sugiere que el crecimiento de las partículas ocurre bidimensionalmente (2D) pues se distribuyen a lo largo de la superficie como islas aisladas con la forma de disco. Este crecimiento bidimensional también es sugerido por el hecho de que los agregados tienen la misma altura que las partículas individuales [240]. La línea continua en la figura V-7 representa un ajuste simple de los datos utilizando la ecuación de un crecimiento tipo Arrhenius:

$$D = D_0(1 - e^{-bw}) \quad (\text{V.1})$$

En donde D es el diámetro de la partícula y D_0 es el diámetro máximo, el cual es de alrededor de 114 nm. Estos resultados concuerdan con lo obtenidos con el depósito de películas delgadas de Se [sección IV], que muestran que la cantidad de material removido del blanco aumenta con la densidad de potencia del láser, hasta el punto en que los efectos del apantallamiento de plasma (por la absorción de Brehmsstrahlung inverso) impiden que la totalidad de la energía otorgada por el láser sea entregada en el blanco por lo que la cantidad de material ablacionado alcanza un límite. Sin embargo, las especies ablacionadas tendrán una mayor energía a mayores densidad de potencia lo que permite que la longitud de difusión en la superficie del sustrato sea mayor, pero esto no significa que los cúmulos puedan crecer indefinidamente: existe una barrera de energía libre para la nucleación de acuerdo a las distintas energías de interfase (superficie – vapor, vapor – cúmulo y superficie – cúmulo) y el cambio en la energía libre volumétrica de condensación del agregado (como se mencionó en la sección II) y que limitan el crecimiento de las partículas [240]. Todo esto debe considerarse antes de dar un significado físico a la constante b (sección V.5).

De la gráfica de la figura V-8 se observa que para las densidades de potencia comprendidas entre 0.245 y 0.425 GW cm⁻² la altura de las partículas tiene un máximo y la distribución de alturas es muy amplia para la densidad de

potencia de 0.245 GW cm^{-2} , mientras que su diámetro no ha alcanzado el valor de saturación y su distribución de diámetros es reducida en comparación con la distribución de alturas y que sugiere la competencia entre dos tipos de crecimiento: bidimensional (tipo Frank – Van Der Weber) y tridimensional (tipo Stranski – Krastinov). Esto refuerza la hipótesis de que el material depositado a la mayor densidad de potencia –y que tienen una mayor energía- se agregan por mecanismos de coalescencia antes que por pura yuxtaposición, por lo que, como se aprecia en la figura V-6b, las partículas en las superficies Au (111) parecen tener una estructura homogénea a diferencia de las partículas de la figura V-6a que tienden a formar “cadenas” de agregados cuyas partículas aparecen unidas pero aún distinguibles entre sí. Aunque tampoco puede descartarse el efecto de auto rociado [247] (“re-sputtering” o “self-sputtering”) pero que, sin una medición de la cantidad total de material depositado, no puede asegurarse.

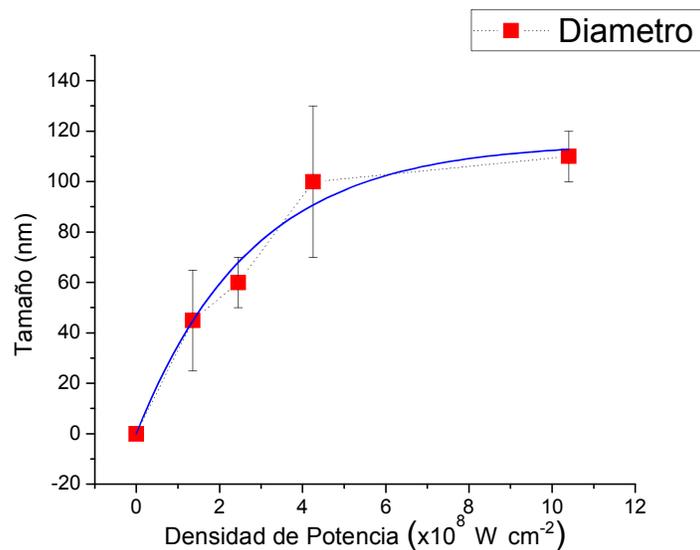


Figura V-7 Diámetro de las partículas de Se en de la densidad de potencia (un solo pulso). La línea continua representa el ajuste de los datos a un crecimiento tipo Arrhenius. Las barras de error corresponden a la desviación estándar del promedio del diámetro de las partículas.

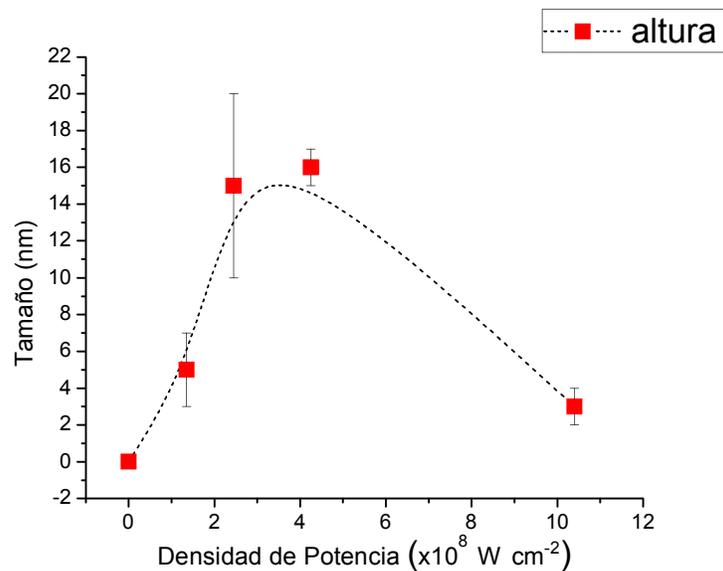


Figura V-8 Altura de las partículas de Se en de la densidad de potencia (un solo pulso). La línea punteada es tan sólo una ayuda para la visualización. Las barras de error corresponden a la desviación estándar del promedio de las alturas de las partículas.

En la figura V-9a se tiene la imagen de microscopia de barrido por tunelaje (STM) de una región de la muestra con el depósito de Se con un solo pulso y a la densidad de potencia más baja ($1.35 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$), en una región de la superficie del sustrato en donde aparentemente, de acuerdo a las imágenes de AFM, no hay selenio depositado (figura V-6^a). Las mediciones por STM se realizaron únicamente en esta muestra debido a la necesidad de hacer el estudio en la superficie con menos cantidad de material depositado posible. Desafortunadamente no es posible hacer la medición en exactamente las mismas regiones estudiadas por AFM, debido a problemas operativos propios del instrumento. La imagen de la figura V-9a se realizó a una razón de mapeo de 25 Hz, en un área de 228.2 nm, con un voltaje de 3.4 V y una corriente de 1.214 nA en el modo de altura, con un mapeo en la dirección z (altura) de 3 nm. En esta imagen se observan dos grandes estructuras que corresponden a las fronteras entre los escalones y las fronteras (hcp) – (fcc) de la superficie Au (111). Sin embargo, toda la superficie parece haber sufrido de “corrosión”, esto es, no se observa el ordenamiento característico de esta superficie.

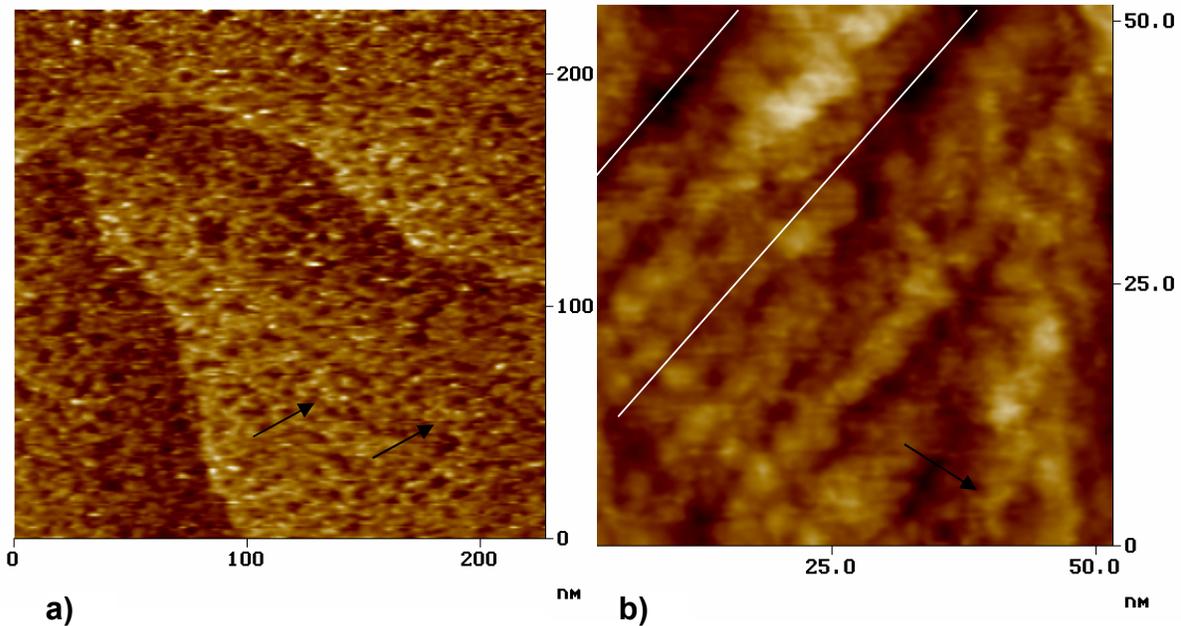


Figura V-9 Imágenes de STM de la muestra con depósito de Se hecho a la menor densidad de potencia utilizada y con un solo pulso del láser. El mapeo corresponde a una región en donde aparentemente la superficie del sustrato no tiene material depositado. a) En esta imagen las dos prominentes cordilleras corresponden a las fronteras entre las regiones (fcc) – (hcp) propias de la superficie Au (111). Las flechas señalan estructuras anulares en la superficie. b) Acercamiento de la región mostrada en la figura anterior en donde se pueden apreciar estructuras anulares, como la señalada por la flecha y cadenas en la superficie que muestran que la superficie se encuentra cubierta de selenio. Las líneas blancas señalan las líneas de corrugación de la superficie Au (111).

En cambio, en la imagen de la figura V-9b, se observa un acercamiento de la misma región. Esta imagen se realizó a una razón de mapeo de 6.1 Hz, en un área de 51.62 nm con un voltaje de 1.31 V, una corriente de 620 pA, y con un intervalo de mapeo en la dirección z de 2 nm. De esta figura se aprecian estructuras tipo anillos y cadenas que no corresponden a la superficie Au (111) por lo que indican que esta ha sido cubierta por Se. En la imagen de la figura V-9b se observan partículas que tienen en promedio un diámetro de 4.4 ± 0.5 nm y una altura aproximada de 2 nm, y que tienen una tendencia a ordenarse a lo largo de líneas de corrugación, las cuales son artefactos de la medida debido a la geometría de la punta de STM [248] tal y como se señalan en la figura. Si bien el depósito electroquímico (que es un depósito atómico) de Se en superficies de Au (111) produce superficies reconstruidas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ para depósitos menores a 1/3 de monocapa, estas líneas de corrugación sugieren la existencia de fronteras de reconstrucción $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ de la superficie Au (111) y los escalones de la misma

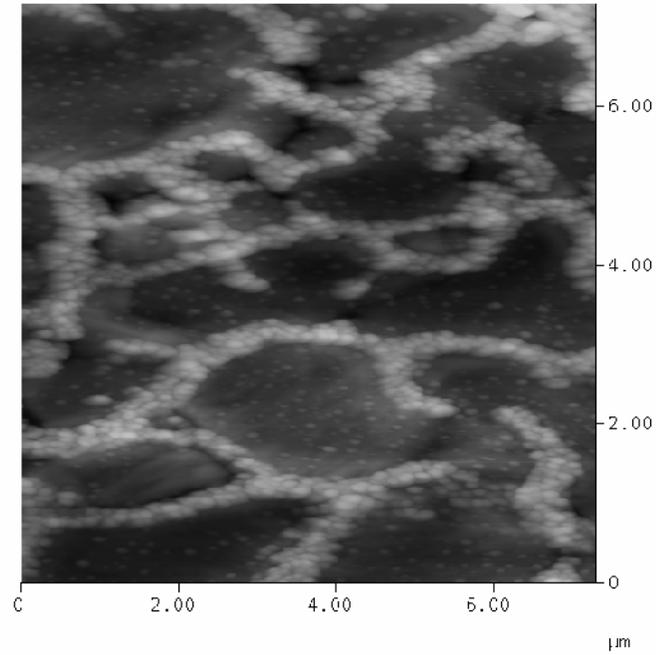
por lo que no hay un acomodo intersticial de los átomos de selenio en la superficie del oro. Tanto las imágenes de AFM como las de STM indican que la tasa de depósito por PLD es mucho mayor que en el caso del depósito atómico y que, como ocurre en el depósito en superficies de Si (100), primero se forma una capa en la superficie del sustrato (formada por las especies más energéticas en la pluma de ablación) sobre la cual se depositan las especies menos energéticas en la pluma las cuales se difunden a sitios de baja energía formando agregados ya sea en la superficie de los granos de la superficie o, preferentemente, en las fronteras de grano. El régimen de crecimiento de nanopartículas es del tipo Stranski-Krastinov, pues la energía de superficie del sustrato es mucho mayor que la energía de superficie del Se por lo que el enlace Se-Au(111) es más intenso que el enlace Se – Se que se traduce en una magnitud menor de difusión superficial que en el caso del depósito en Si (100), como de hecho ocurre.

V.2.1.3 Experimentos de depósito en función de la presión de un gas ambiente (Ar).

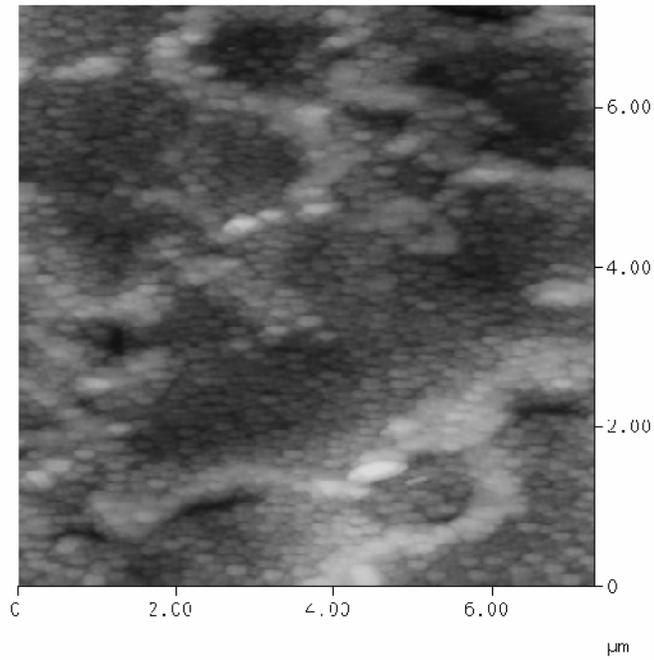
Tal y como se mencionó en el capítulo II, la presencia de un gas ambiente durante el depósito es un mecanismo de enfriamiento de la pluma por el cual es posible fomentar la nucleación y el crecimiento de cúmulos en esta, además de disminuir la energía cinética con la que las especies atómicas y cúmulos ablacionados llegan al sustrato. Para evitar la recombinación del vapor de selenio con el gas ambiente se eligió un gas inerte argón (Infra, 99.999 % puro). Las presiones de gas ambiente (P_{Ar}) están en el intervalo 0.5 mTorr – 2.5 Torr para evitar efectos de ablación por ionización en cascada: dada la energía de ionización del Se (1520 kJ/mol) y que la expansión de la pluma de ablación comienza con la formación de un plasma con muy altas energías, las colisiones entre las especies evaporadas y el gas ambiente producen una mayor ionización del material ablacionado que a su vez el efecto de apantallamiento de plasma (Sección I.4.5). También, es bien conocido el hecho de que el efecto de la masa molecular del gas ambiente en la distribución de la densidad de materia en la pluma de ablación es cualitativamente igual al efecto debido a la presión: el comportamiento de la pluma

de ablación en presencia de una presión de Ar de 75 mTorr es semejante a la de la presencia de una presión de He a 750 mTorr. Sin embargo, un aumento en la presión o en la masa molecular del gas ambiente disminuye la energía cinética de las partículas ablacionadas [249]. La densidad de potencia utilizada fue de $1.35 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$, y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. El uso de esta densidad de potencia –la más baja utilizada en los experimentos anteriores– se debe a la preferencia del efecto de la presión por sobre la energía de las partículas ablacionadas ya que se hubiera requerido una mayor presión del gas para que su efecto fuera notable; además, podría ocurrir que el flujo de gas en la cámara produjera efectos indeseados en la expansión de la pluma de ablación. Las muestras se hicieron a las siguientes presiones: 0.05, 0.1, 0.5, 1.5 y 2.5 Torr. Para conocer la estructura del material depositado se tomaron espectros de difracción de rayos X, a un paso angular de $2\theta = 0.04^\circ$ con un tiempo fijo de conteo de 10 segundos y en el intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$.

En la figura V-10 aparecen los resultados de AFM para las muestras depositadas a distintas presiones de Ar: a) 0.05 Torr y b) 1.5 Torr [250]. Diversas imágenes se tomaron de cada muestra, en distintas regiones, en las cuales se midió el diámetro de las partículas que se observan en la superficie de los granos, así como el espesor y la altura de las estructuras del material depositado en las fronteras de grano del sustrato. La comparación con las imágenes del sustrato (Au) sin depósito indica que el depósito ocurre de manera similar que en el caso al vacío. Así, a presiones bajas la mayor parte del material depositado se difunde hacia las fronteras de grano del sustrato (Au), en donde ocurre la mayor parte del proceso de agregación, formando estructuras tipo cadenas de agregados. En la superficie de los granos de Au se observan pocas partículas aisladas (fig. V-10 a). El aumento de la presión en la cámara de ablación tiene el efecto de que más material se deposita en la superficie Au (111) y, como puede apreciarse en la figura V-10 b, el depósito tiende a hacerse más uniforme, pero sin el fenómeno de coalescencia entre los distintos agregados y cadenas, sino únicamente yuxtaposición pura.



a)



b)

Figura V-10 Imágenes en modo de amplitud del sustrato de Au (1 1 1) cubierto de partículas de Se después de un pulso del láser para presiones de Ar 0.05 Torr (a) y 1.50 Torr (b)

En la tabla V-5 y en la figura V-11 aparecen los análisis de las imágenes de AFM. Se encuentra que el tamaño promedio de los agregados en la superficie Au (111), como las cadenas en la frontera de los granos tiene un máximo (~254 y ~677 nm respectivamente) para una presión de 1.5 Torr. A una presión mayor durante el depósito, el tamaño promedio de ambos tipos de estructuras disminuye. En todas las muestras se observa que tanto los agregados en la superficie, como los agregados en la frontera (estructuras tipo cadenas) de los granos, están formados por partículas en forma de discos planos.

Presión (Torr)	CADENAS		AGREGADOS	
	Espesor ± SD (nm)	Altura ± SD (nm)	Diámetro ± SD (nm)	Altura ± SD (nm)
0.05	448 ± 92	24.1 ± 6.1	178 ± 26	10.0 ± 3.0
0.1	483 ± 130	24.1 ± 6.2	109 ± 18	4.4 ± 1.7
0.5	695 ± 168	24.7 ± 6.0	97 ± 27	4.2 ± 1.8
1.5	677 ± 191	35.4 ± 9.8	254 ± 73	9.7 ± 4.4
2.5	399 ± 98	21.0 ± 4.5	98 ± 26	7.0 ± 1.7

Tabla V-5 Diámetro y altura de las partículas agregadas en la superficie de los granos de Au (111) y el espesor y altura de los agregados –en forma de cadenas- en la frontera de los granos de Au de las muestras de Se depositado a distintas presiones de gas ambiente (Ar). Densidad de Potencia: $1.35 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$; $\lambda = 532 \text{ nm}$. SD = Desviación estándar.

Otro aspecto importante, que se observa en las gráficas de la figura V-11 es el hecho de que la altura y distribución de alturas de las estructuras tipo cadena casi no sufre variación para las muestras preparadas en el intervalo de presiones de 0.1 – 1 Torr, aunque se puede distinguir una tendencia hacia un crecimiento monótono con el aumento en la presión. Esto no es de extrañar ya que es precisamente en la región de la frontera de grano el lugar preferente de agregación. Sin embargo, para una presión de 1.5 Torr, tanto la distribución de alturas (que aparece como barra de error en la figura V – 11) como la altura de las “cadenas” alcanza un máximo, para luego disminuir a la presión de 2.5 Torr. Esta disminución de los tamaños puede deberse a la competencia entre los siguientes dos procesos:

- a) Disminución de la tasa de depósito. El aumento de la presión impide la expansión de la pluma de ablación por lo que el plasma está confinado en una región del espacio menor. Así las colisiones de las especies ionizadas aumenta en número, produciendo el efecto de ionización en cascada, por lo que el aumento del apantallamiento de plasma es mayor y por ende una menor cantidad de energía del láser es absorbida por el blanco con la consecuente disminución de material ablacionado. También ocurre que la disminución de camino libre (por el aumento de la presión) en la cámara de ablación, produce que parte del material ablacionado se disperse en dirección opuesta al sustrato –lo que se observa en material depositado en la parte posterior de la cámara. Así, tanto el aumento del apantallamiento de plasma como la retro dispersión de las partículas ablacionadas contribuyen con una disminución de la tasa de depósito, pero este hecho, por si solo explica la disminución de tamaño de las partículas en el sustrato.
- b) Disminución de tamaño debido a la dinámica de expansión de la pluma y condensación en fase de vapor. De acuerdo a lo descrito en la sección II.2, una vez formados los núcleos críticos, el crecimiento es proporcional al camino libre medio (cinética controlada) de tal forma que si este disminuye también lo hace el radio del cúmulo, (y también disminuye el tiempo mismo de esta etapa) por lo que el proceso que gobierna el crecimiento es el de la difusión y de transición. Pero el mismo aumento de la presión en la cámara de ablación disminuye el camino de difusión, homogeneizando el tamaño de los núcleos (y que impide su crecimiento) por lo que el proceso final –la maduración de Ostwald- estabiliza su tamaño final. Si esta última etapa se alcanza mucho antes de que los cúmulos (o partículas) lleguen al sustrato no tendrán una energía suficiente para romper la energía de activación en la superficie Au (111) por lo que la longitud de difusión en el sustrato será menor y a su vez, no tendrán energía suficiente para coalescer. Para una combinación dada de densidad de potencia/presión en la cámara de ablación, el depósito será más parecido a un proceso de en el cual la

ablación láser y la posterior expansión de la pluma tendrán el efecto de producir un vapor en estado de equilibrio.

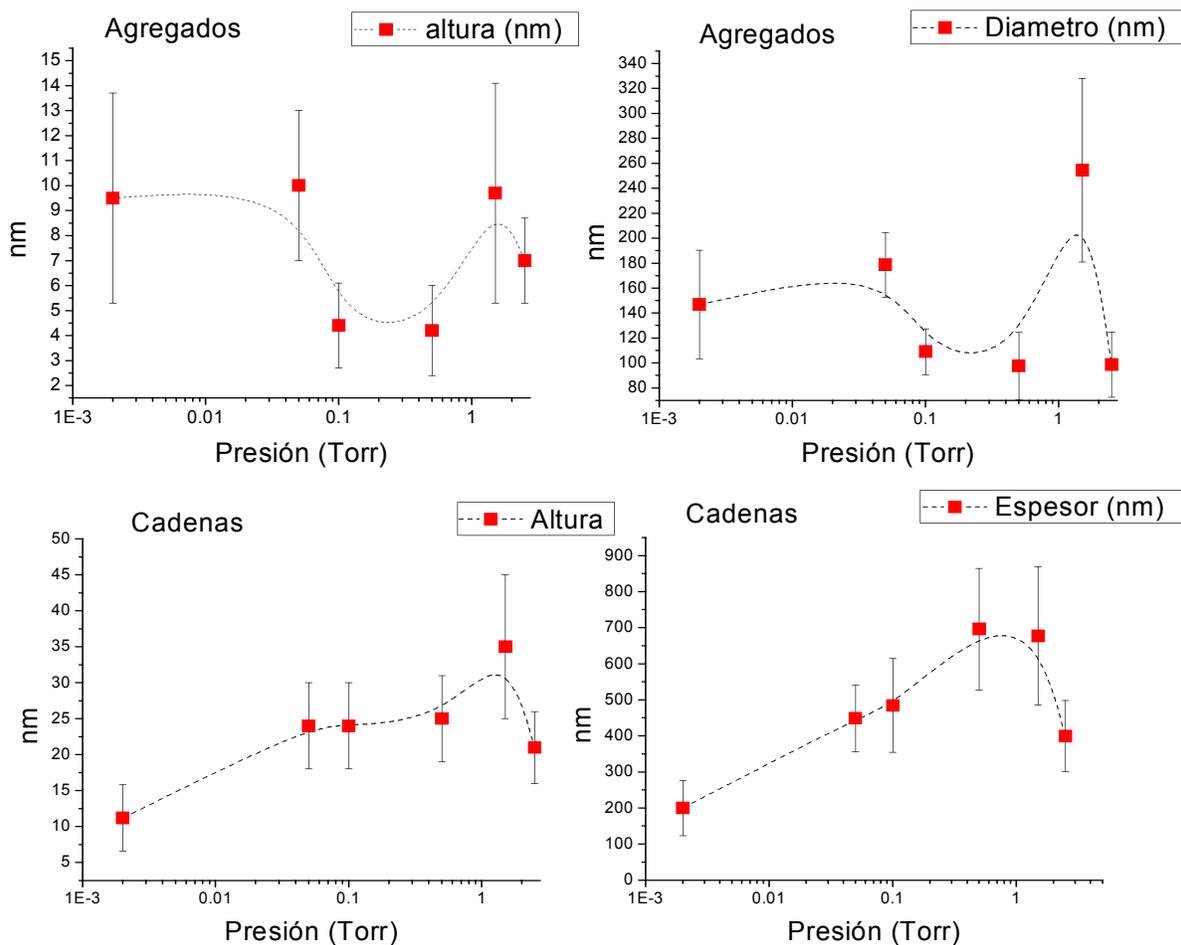


Figura V-11 Diámetro y altura de las partículas agregadas en la superficie de los granos de Au (1 1 1) y el espesor y altura de los agregados –en forma de cadenas- de Se en la frontera de los granos de Au. Escala logarítmica en el eje X. Las líneas punteadas son una ayuda para la visualización. En todas las gráficas también se presenta el diámetro y altura de las estructuras que se observan en la muestra que aparece en la figura V-6 a, por comparación.

Difracción de rayos X.

Los resultados de los difractogramas de rayos X aparecen en la figura V-12. La muestra preparada a 0.05 Torr no presenta ningún pico, lo cual sugiere el carácter amorfo del selenio depositado. Sin embargo, para las muestras preparadas a mayores presiones de Ar, aparecen dos picos débiles en los difractogramas.

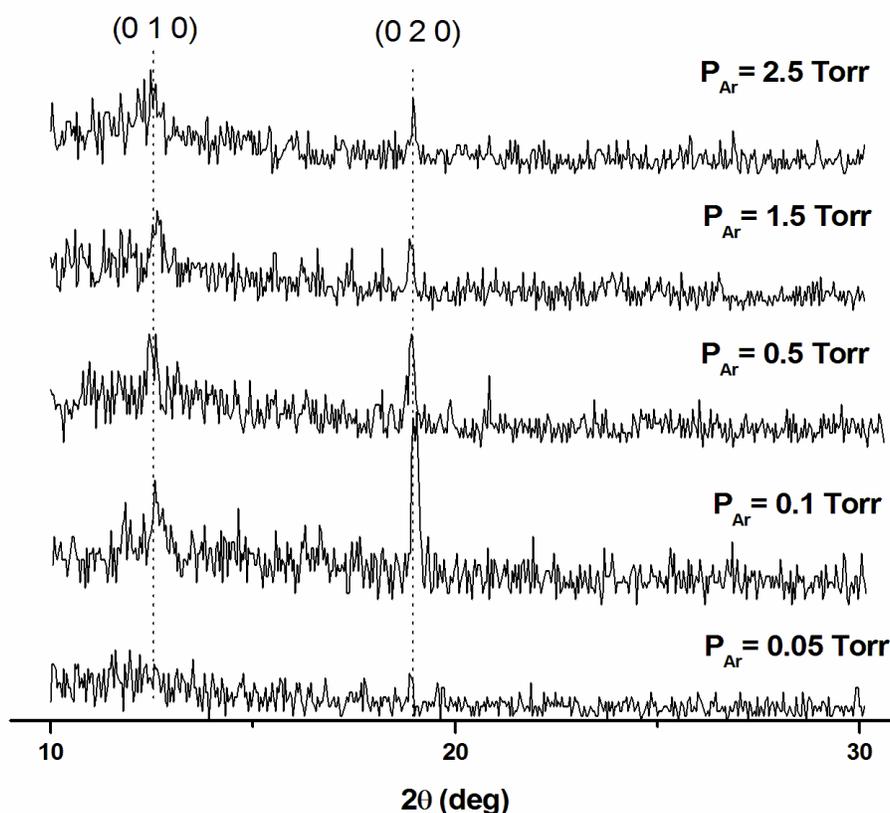


Figura V-12 Patrones de difracción de las muestras. Las flechas señalan la posición de los picos con sus respectivos índices de Miller.

La comparación de los picos observados con el estándar (ICDD- 241202) indica que al menos parte del selenio depositado es cristalino y con la fase monoclinica, orientado principalmente en la dirección (0 2 0). El tamaño de los cristales, al menos en una de las direcciones del cristal, se determinó por el

método de Scherrer, descrito en el capítulo IV, y estos resultados aparecen en la tabla V-6 y en la gráfica de la figura V-13. En esta gráfica se aprecia un crecimiento constante del tamaño del cristal, en la dirección (0 2 0), para presiones mayores a 0.5 Torr.

Estos resultados muestran el efecto de termalización del gas ambiente en la energía cinética de las especies de selenio ablacionadas. La presencia del gas ambiente en la cámara de ablación provee de un mecanismo de enfriamiento que favorece la condensación y estabilización de los cúmulos presentes en la pluma. De manera que cuando éstas llegan a la superficie del sustrato las longitudes de difusión se reducen sustancialmente. Sin embargo, estos resultados no muestran si la cristalización del selenio ocurre por mediación del carácter cristalino del sustrato o es un efecto secundario del proceso de termalización inducido por el gas ambiente [250].

Presión (Torr)	Se - Cadenas		Se - Agregados		Se – Longitud del cristal (nm)
	Espesor (nm)	Altura (nm)	Diámetro (nm)	Altura (nm)	
0.05	449 ± 93	24 ± 6	179 ± 26	10 ± 3	no
0.1	484 ± 130	24 ± 6	109 ± 18	4 ± 1.7	41.5
0.5	696 ± 168	25 ± 6	98 ± 27	4 ± 1.8	34.9
1.5	677 ± 191	35 ± 10	255 ± 73	10 ± 4.4	52.4
2.5	399 ± 99	21 ± 5	99 ± 26	7 ± 1.7	69.9

Tabla V-6 Características de las partículas de Se depositadas en sustratos de Au (1 1 1) a distintas presiones de Ar. Los datos fueron obtenidos del análisis de las imágenes de AFM y de los difractogramas de rayos X.

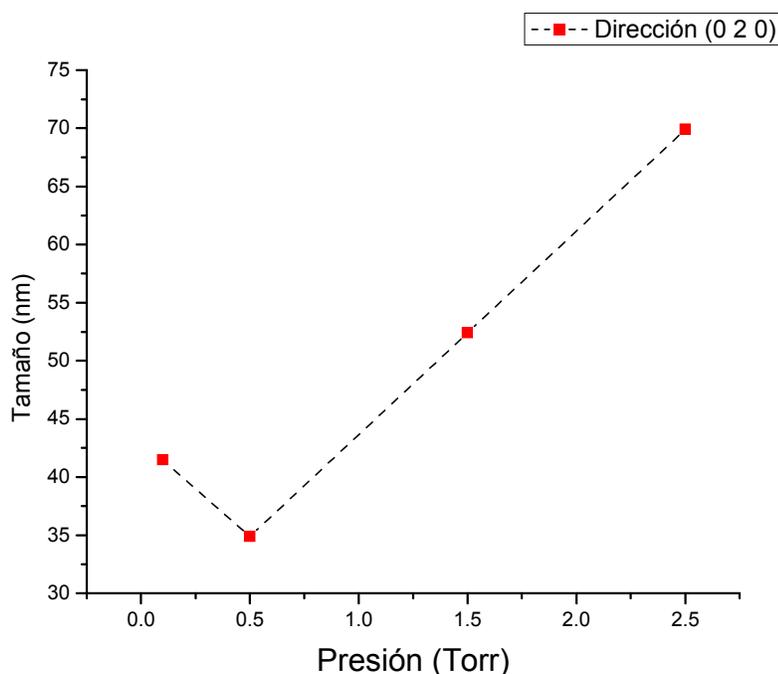


Figura V-13 Tamaño del cristal de α -Se en la dirección (020) en función de la presión de Ar en la cámara de ablación durante el depósito de Se en sustrato de Au (111).

V.3 Depósito de Se en KBr.

La posibilidad de analizar la estructura del Se depositado en una superficie por medio de espectroscopia Infrarroja, en la región del IR – Medio, indujo la tarea de depositar Se en pastillas de KBr con las mismas condiciones que en el caso del depósito en obleas de Si. La razón para utilizar KBr radica en el hecho de que éste no presenta absorción en esta región del espectro. Dado que el selenio amorfo tiene bandas de absorción de segundo orden en esta región, en 490 cm^{-1} y 740 cm^{-1} , se prepararon películas delgadas con un depósito de 500 pulsos en adelante -una cantidad de material depositado suficiente para ser detectado por el equipo. Se prepararon 5 muestras con 500, 1000, 2000, 3000, 4000 y 5000 pulsos con una densidad de energía de $10.4 \times 10^8\text{ Wcm}^{-2}$. La presión en la cámara de vacío fue del orden de 10^{-3} Torr. A simple vista, las muestras presentan una coloración anaranjada que se vuelve más intensa conforme el número de pulsos aumenta.

Los espectros en el IR-medio se obtuvieron por transmisión y por microscopia infrarroja.

Se tomaron imágenes por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), para la superficie de una pastilla de KBr (Figura V-14a) y de la muestra con un depósito de mil pulsos (Figura V-14b). La superficie de KBr tiene una rugosidad $RMS[Rq] = 0.05$ mm mucho mayor que la de la superficie con selenio depositado ($RMS[Rq] = 0.0005$ mm) sobre la cual, como aparece en la figura V-14b, el material aparece “salpicado”.

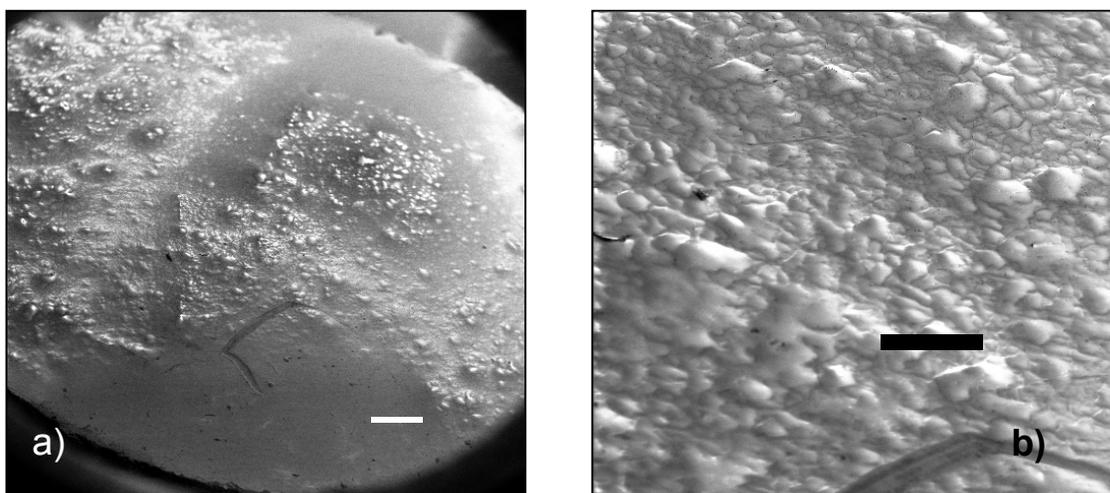


Figura V-14 Se en KBr mil pulsos. a) $V = 5$ kv WD: 19mm Amp: 10x. La marca señala una distancia de 1mm. b) 5 kV, WD = 20 mm, amp. 38 X; la marca señala 500 μ m.

Los resultados del estudio IR realizado a estas muestras aparecen en la figura V-15. Si bien los modos IR activos del Se amorfo aparecen en el lejano IR ($0 - 400$ cm^{-1}), los picos más sobresalientes en los espectros corresponden a las vibraciones de tensión (stretching) de CO ($1500 - 1700$ cm^{-1}). Esto indica que la absorbancia de las muestras es muy pobre, de tal manera que las bandas del a-Se apenas y son distinguibles entre el ruido de la señal. Las características más prominentes en los espectros es el patrón de interferencia que se traduce en oscilaciones periódicas, para las muestras con un depósito mayor a los 3000 pulsos, en donde se observan dos máximos y con el cual es posible calcular el espesor de la película de Se depositada. Sin embargo, este efecto de interferencia

solo se ha reportado en otra región del espectro, en el UV, en películas de espesor nanométrico [205, 234], de tal forma que el espesor de la película depositada debe ser mucho mayor. Para calcular este “espesor” se utilizó el procedimiento descrito en la sección IV.3.3 y los resultados aparecen en la tabla V-7.

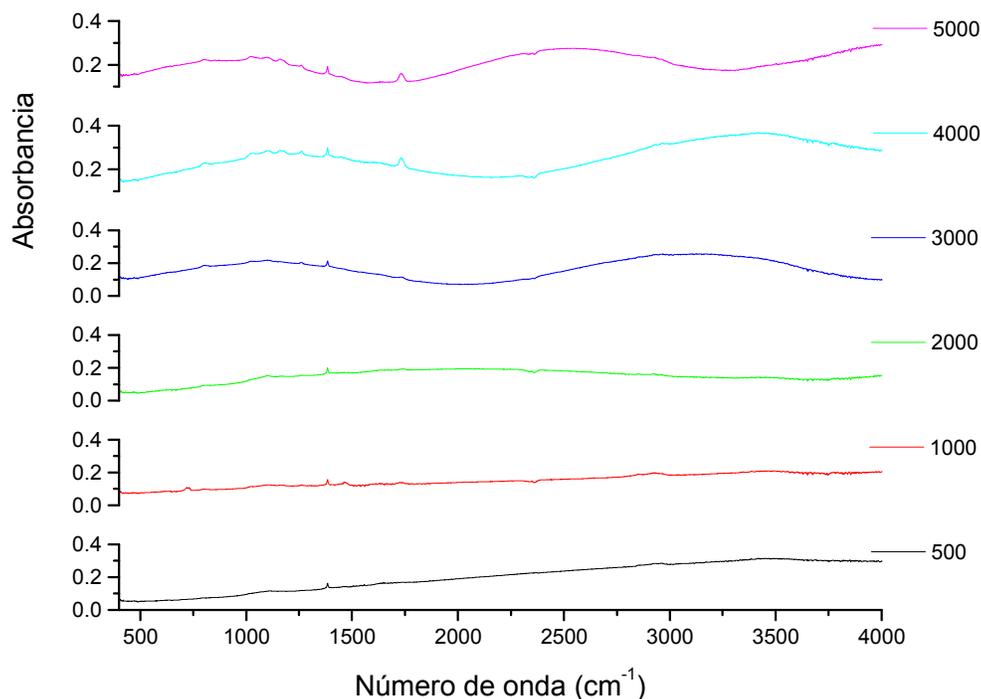


Figura V-15 Espectros IR, por transmisión de las muestras de Se depositado en KBr

Muestra/Número de pulsos	Espesor (camino óptico) (nm)	Índice de refracción, n ($\lambda = 2.35 \mu\text{m}$)	Tasa de depósito (nm/pulso)
3000	462 ± 6	4.32	0.12 ± 0.002
4000	525 ± 1	4.65	0.17 ± 0.0002
5000	750 ± 35	4.25	0.15 ± 0.007

Tabla V-7 Resultados de la medición del camino óptico de las muestras de Se depositado en pastillas de KBr.

De estos resultados se puede apreciar que la tasa de depósito permanece casi constante y que el aumento en el número de pulsos produce una película delgada con una mayor rugosidad, lo cual también se observa en la disminución del índice de refracción. Claro está que estas variaciones pueden ser producto de la superficie de los sustratos pues el carácter artesanal de la producción de las

pastillas de KBr utilizadas produce marcas singulares en cada una de las muestras por lo que resulta poco apropiado para una medición precisa de las propiedades ópticas (índice de refracción o camino óptico) de la película en sí. Sin embargo, a pesar de estos problemas, se puede apreciar el carácter progresivo del depósito por láser pulsado que indica que para estas condiciones de vacío y densidad de potencia, la tasa de depósito es (casi) constante; así, se puede conocer el espesor de una película a partir de la tasa de depósito y el número de pulsos.

V.4 Depósito de Se en el sustrato de portaobjetos.

El depósito de selenio en vidrio de portaobjetos permite la caracterización tanto de las propiedades ópticas por medidas de absorción en la región UV-Vis-Ir-cercano como de las estructurales (dispersión Raman y difracción de rayos x) del material depositado. Además, tiene la ventaja de que estos cambios son observables a simple vista. Las muestras se prepararon en función de los parámetros estudiados en los sustratos anteriores, particularmente en función de la presión de un gas en la cámara de ablación durante el depósito. Para tal efecto, para una presión determinada, se prepararon diversas muestras que difieren entre sí en cuanto a la densidad de potencia así como del número de pulsos utilizados para el depósito. Las condiciones de preparación de estas muestras que aparecen en la tabla V-8, junto a las mediciones realizadas sobre ellas. El propósito de realizar películas delgadas bajo estas condiciones es investigar (como en el caso del depósito en KBr) las propiedades estructurales y la producción de películas delgadas formadas por nanopartículas formadas por condensación en fase de vapor.

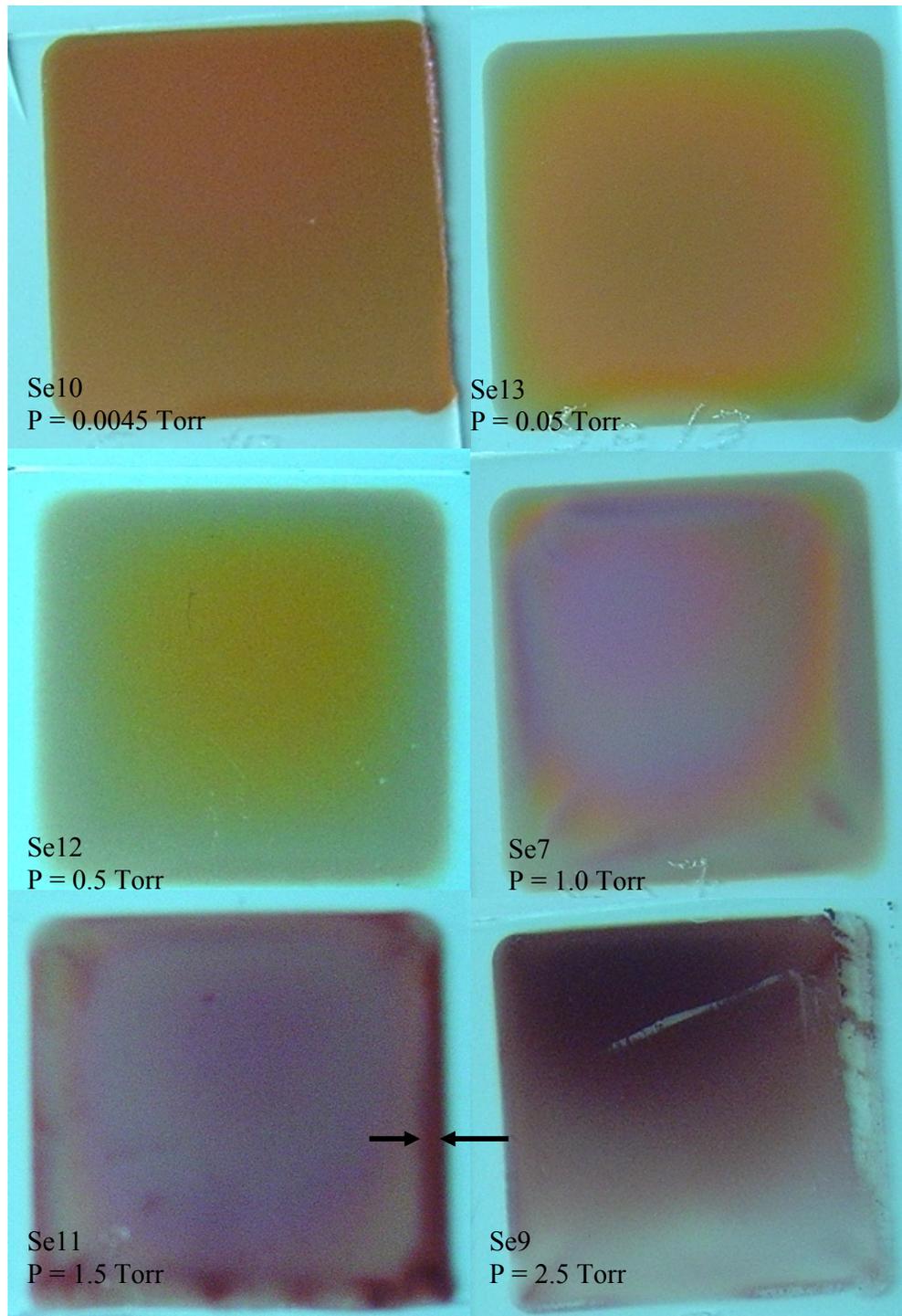


Figura V-16 Fotografías de las películas delgadas preparadas a distintas presiones de gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito. La densidad de potencia del láser fue de 0.47 GW/cm^2 . *Sen* se refiere al número de la muestra. Las flechas en la muestra Se11 indican la región del borde de la máscara del portasustrato en donde se aprecia un sitio de agregación del selenio depositado.

Capítulo V: Resultados I. Depósito por Láser Pulsado

Muestra	Energía (mJ)	Densidad de Potencia (x 10 ⁸ W/cm ²)	Número de pulsos	Presión (Torr)	Mediciones
MSe 1	207	10.4	10	0.0008	Raman, Mid Ir, SEM, AFM
MSe 2			15		
MSe 3			20		
MSe 4			30		
MSe 5			40		
MSe 6			80		
MSe 7			1000		
MSe 8			10,000		
			X 1000	Presión de Argón.	
SeVi 1	207	10.4	6	0.05	UV-Vis Elipsometría Trat. Térmico
SeVi 2				2	
SeVi 4				1	
SeVi 5				0.5	
SeVi 6				0.1	
Tratamiento Térmico			X 1000		
SeAr 1	33.2	4.7	6	2.5	UV-Vis Rayos X
SeAr 2				1.5	
SeAr 3				0.004	
SeAr 4				0.05	
SeAr 5				0.5	
SeAr 14				1	
Sin Tratamiento Térmico			X 1000		
Se 10	33.2	4.7	6	0.0045	UV-Vis Rayos X
Se 13				0.05	
Se 12				0.5	
Se 7				1	
Se 11				1.5	
Se 9				2.5	
Se 6				2.5	
Se 14				2.5	
Medidas del Espesor Óptico.			X 1000		
SV 1	38.5	5.4	15	0.012	Ir-cerca
SV 2			10	0.025	
SV 3			15	0.5	
SV 4			30	0.5	
SV 5			30	2.5	
SV 6	37.7	5.3	20	0.05	
SV 7			20	0.5	
SV 8			20	1	
SV 9			10	1	
SV 10			10	15	
SV 11			15	1.5	
SV 12			20	1.5	
SV 13			10	2	
SV 14	15	2			

Muestra	Energía (mJ)	Densidad de Potencia ($\times 10^8$ W/cm ²)	Número de pulsos	Presión (Torr)	Mediciones
SV 15			20	2	
SV 16			20	2.5	
SV 17			10	2.5	
SV 18			15	0.004	
SV 19			15	0.008	
SV 20			15	0.05	
SV 21			25	0.5	
SV 22	40	5.7	20	0.5	Ir-cerca
SV 23			30	0.5	
SV 24			10	0.5	
SV 25			15	1	
SV 26			40	1	
SV 27			20	0.5	
SV 28			40	0.5	
SV 29			30	1.5	
SV 30			30	2	
SV 31			30	2.5	
SV 32			38.2	5.4	
SV 33	40	0.25			

Tabla V-8 Muestras depositadas en vidrio de portaobjetos junto con las condiciones de depósito y las técnicas de caracterización aplicadas en cada una de ellas.

El parámetro que presenta el mayor efecto en el depósito de películas delgadas de Se, a una densidad de potencia dada, es la presión de gas ambiente presente en la cámara de ablación, y como se puede apreciar en la figura V-16, a simple vista se observan cambios tanto en la distribución del material en la superficie del sustrato como en el color de las muestras. En cambio, salvo en el espesor de la película, para las muestras preparadas a un vacío $< 10^{-3}$ Torr y un gran número de pulsos (> 5000 pulsos), tanto las propiedades estructurales como ópticas casi no presentan ninguna variación en función de las densidades de potencia utilizadas (0.14 - 1.04 GW/cm²).

V.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica.

Las mediciones con AFM se hicieron sobre la muestra con un depósito de Se con 20 pulsos del láser, preparada a una densidad de potencia de 18.9×10^8 W/cm² y a una presión en la cámara de ablación de 8×10^{-4} Torr. La muestra presenta un color anaranjado muy tenue. El análisis tanto de la imagen de la superficie limpia (sin depósito), figura V-17a, como de la que aparece en la figura V-17b presentan varias dificultades dado que la morfología de la superficie del portaobjetos es muy compleja, tal y como se describe en la sección IV-6 y en los datos de la tabla V-9. Las imágenes obtenidas en el modo de fase -que reflejan las propiedades mecánicas de la muestra- y las obtenidas en el modo de amplitud (dureza local) son más útiles pues permiten identificar con mayor claridad los bordes de las nanoestructuras. Sin embargo, no puede decirse que se hayan identificado exitosamente partículas aisladas de Se. De los resultados de la tabla V-9 resulta sorprendente el hecho de que no haya muchas diferencias entre ambas superficies. Al parecer, el tamaño de las partículas del sustrato y las del Se son muy similares, lo cual hace suponer que el Se crece de manera uniforme en la superficie del sustrato de vidrio y forma una película cuyas características topográficas son muy cercanas a las de la superficie del vidrio limpio. Esto se refleja en el pequeño cambio del factor RMS [Rq] de rugosidad promedio de la superficie, de 2.64 en la muestra sin depósito, a 5.49 nm para la muestra con Se depositado después de 20 pulsos del láser [240]. Suponiendo que la rugosidad de la superficie está en función del tamaño las partículas de la película, esto indica que el tamaño de las estructuras de ambas superficies es muy similar. Estos resultados indican que el selenio depositado moja totalmente la superficie del vidrio, esto es, el ángulo de mojado es $\sim 0^\circ$, por lo que la relación entre las energías de superficie es (sección II.2.2):

$$\Gamma_{s-v} \geq \Gamma_{s-c} + \Gamma_{c-v} \quad (V.1)$$

en donde Γ son las energías de superficie entre el sustrato – vapor (s-v), sustrato – cúmulo (s-c) y cúmulo – vapor (c-v). A su vez, la rugosidad propia del sustrato provee de múltiples sitios de baja energía que se traduce en una pequeña

longitud de difusión (comparada con el depósito en Au (111) y Si (100)) de tal manera que, para estas condiciones de vacío/densidad de potencia, el depósito de Se en esta superficie es congruente.

La alta energía de las especies ablacionadas también sugiere la posibilidad de que estas se implanten en el sustrato. En el depósito de selenio por implantación de iones de selenio en sílice fundida [180] se encuentra que el selenio rompe enlaces de SiO₂. Dado que las energías involucradas en la ablación láser son mucho mayores que en la implantación de iones, está claro que $\Gamma_{s-v} \gg \Gamma_{s-c} + \Gamma_{c-v}$ por lo que el crecimiento de películas delgadas de a-Se por ablación láser en este sustrato será del tipo Frank – Van der Merwe.

Sistema	Número de pulsos.	Densidad de potencia. (x 10 ⁸ W cm ⁻²)	RMS[Rq] (nm)	Tipo de partícula	Densidad de partículas (% de la superficie)	Diámetro de las partículas. (nm)	Altura de las partículas. (nm)
Vidrio de portaobjetos.	---	---	2.64 ± 0.05	Partículas aisladas.	85	125 ± 25	9.5 ± 0.5
				Agregados	15	300 ± 10	25 ± 2
Se en la superficie del vidrio de portaobjetos.	20	18.9	5.49 ± 0.05	Partículas aisladas. (1)	80	90 ± 10	8 ± 1
				Partículas aisladas. (2)	20	294 ± 56	45 ± 2

Tabla V-9 Resultados del análisis de AFM de las muestras de vidrio de portaobjetos antes y después del depósito de Se.

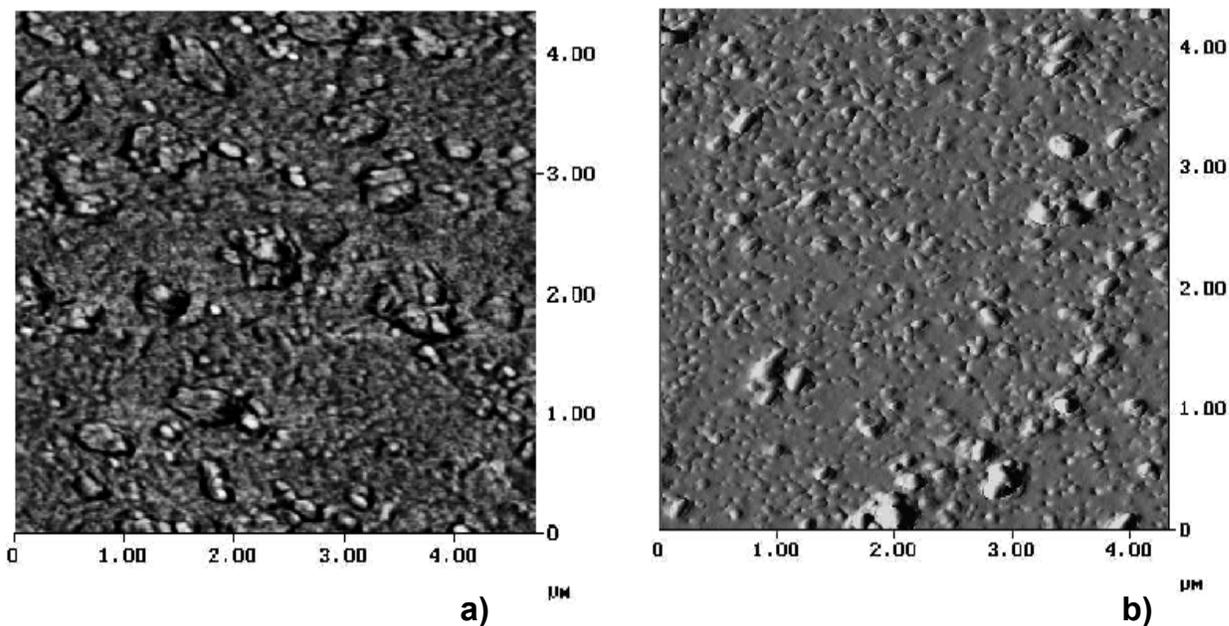


Figura V-17 Imágenes de AFM del sustrato de vidrio después del depósito de Se con 20 pulsos del láser. La imagen se tomó en el modo de amplitud.

V.4.2 Caracterización Estructural.

Si bien se prepararon muestras con distinto número de pulsos: 10, 15, 20, 30, 40, 80, 1000 y 10,000, para su caracterización por las espectroscopias vibracionales, tan sólo las películas delgadas con un mayor espesor fueron las que dieron señal. Estas muestras se hicieron a una presión de $\sim 10^{-4}$ Torr, y a una densidad de potencia del láser de $10.4 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$. A diferencia del depósito sobre las obleas de Si, todas las muestras presentan una coloración anaranjada, (aún para la muestra preparada con el menor número de pulsos), coloración cuya intensidad aumenta a mayor número de pulsos.

La caracterización de las películas delgadas preparadas en presencia de una presión de gas Ar como gas ambiente durante el depósito, se hizo en las muestras preparadas bajo las condiciones que se presentan en la tabla V-10.

Muestra	Presión de Ar (Torr).	No. de pulsos (x 1000)	Energía (mJ)	Densidad de Potencia ($\times 10^8$ W cm ⁻²)r	Medida
MSe8	0.0008	10	207	10.4	Raman
SV 1	0.012	15	38.5	5.4	
SV 5	2.5	30			
SV 2	0.025	10			
SV 10	1.5	10			
					Ir medio
					Reflectancia

Tabla V-10 Muestras preparadas en función de la presión de gas ambiente (Ar) en la cámara de ablación durante el depósito, para su caracterización por espectroscopía Raman e Ir medio.

V.4.2.1 Espectroscopía Raman.

En la figura V-18 aparece el espectro Raman por dispersión [sistema descrito en la sección IV] de las muestra de MSe8 depositada en vidrio (portaobjetos) (las condiciones del depósito fueron un depósito de 10,000 pulsos, a una densidad de potencia de 1.04 GW/cm² y a una presión de 0.8 m Torr), en el intervalo de 200 – 300 cm⁻¹. Esta medición se realizó a temperatura ambiente. El aspecto más notable en el espectro es la banda, muy ancha, en 250 cm⁻¹; y que también aparece en el espectro Raman del Se Baker. También aparece una banda en 233 cm⁻¹, característica del selenio trigonal. La intensidad de esta banda aumenta conforme aumenta el tiempo de exposición al láser [240], aunque la potencia de éste se mantuvo a un nivel bajo (5 mW) durante la medición. Esto indica que la muestra sufre un proceso de cristalización por el calentamiento producido por el láser durante la medición del espectro Raman (como ocurre en [253] –sin embargo, también es factible el proceso de fotocristalización inducida por la concentración de pares electrón – hueco [251, 254]). El ancho de estas bandas, ~17 y ~20 cm⁻¹, también indica que la estructura del material depositado es principalmente amorfa.

La asignación que tradicionalmente se ha hecho (sección III-3) considera que la banda en ~250 cm⁻¹ corresponde a los modos de tirón (stretching) de anillos

de Se_8 , mientras que la banda (u hombro) en $\sim 233 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de tirón de las cadenas helicoidales del t-Se. Sin embargo, la estructura del a-Se se compone principalmente de polímeros de cadenas con número de coordinación 2 formadas por miles de átomos y una pequeña fracción de moléculas anulares como Se_7 y Se_8 . La aparición intensa de la banda en $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ debe ser un efecto de un ordenamiento a mediano alcance de la estructura del material, ya que la polarizabilidad inducida –responsable del espectro Raman– se extiende espacialmente mucho más lejos que las longitudes de escala asociadas a un ordenamiento de corto alcance [252], por lo que la contribución al espectro Raman de las pocas estructuras anulares presentes en esta película de a-Se será muy significativa. Es así que esta banda surge de la combinación de las vibraciones de de tirón (stretching) del enlace de Se-Se entre cadenas y anillos de Se_8 [255].

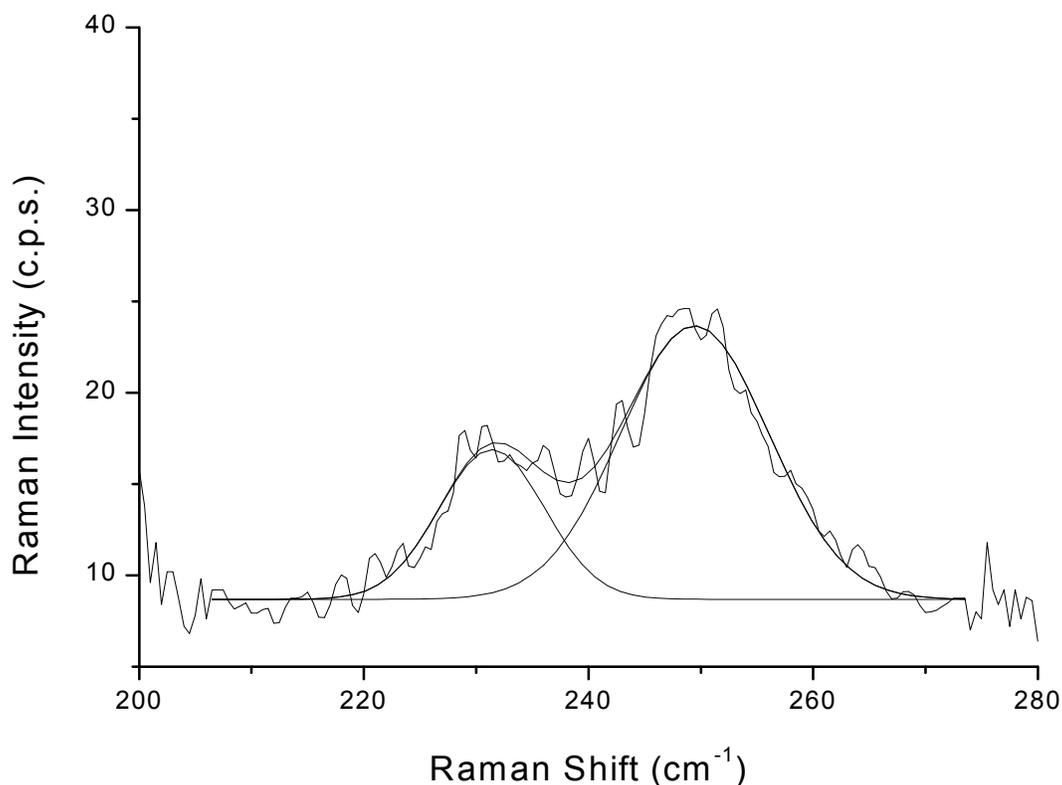


Figura V-18 Espectro Raman de la muestra de depósito de Se en vidrio de portaobjetos después de 10,000 pulsos del láser. La línea continua es el ajuste de las bandas.

La presencia de un gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito produce cambios en el espectro Raman tal y como se observa en las figuras V-19 y V-20. Los espectros se obtuvieron por espectroscopia FT-Raman, con el propósito de evitar lo más posible el calentamiento de las muestras.

En la figura V-19 se observa el espectro Raman, junto con su ajuste por lorentzianas, de la muestra preparada a una presión de gas ambiente de 12 mTorr, y a una densidad de potencia de 0.54 GW/cm^2 y 15 mil pulsos, la cual presenta una banda centrada en $\sim 233 \text{ cm}^{-1}$ y que, al igual que el espectro de la figura V-18 está asociada a las cadenas helicoidales del t-Se. Esta banda presenta un hombro en $\sim 254 \text{ cm}^{-1}$, y que, dada la resolución del instrumento (4 cm^{-1}), coincide con la banda en 250 cm^{-1} del espectro de la figura V-18. Así, la intensidad de las bandas se haya invertida con respecto al de la figura anterior, lo cual sugiere que la muestra se ha cristalizado debido a la excitación del láser durante la medición del espectro; sin embargo, el tiempo en que la muestra estuvo expuesta al láser del FT-Raman fue de tan sólo tres minutos -2 minutos menos que en la muestra previa- además de que la muestra absorbe menos radiación del láser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) por lo que el proceso de fotocristalización de la muestra parece poco probable. En este sentido, es claro que la presión del gas ambiente en la cámara y la menor densidad de potencia del láser utilizada para la ablación del material promueven la formación de estructuras tipo cadena, mucho más susceptibles a ordenarse en presencia de una fuente de calor externa (como la del haz del láser utilizado para la medición del espectro FT-Raman); pero tampoco puede descartarse la posibilidad de que la disminución de la banda en 254 cm^{-1} se deba a una disminución en la cantidad de estructuras anulares en la material durante el depósito y no al efecto de cristalización de la muestra.

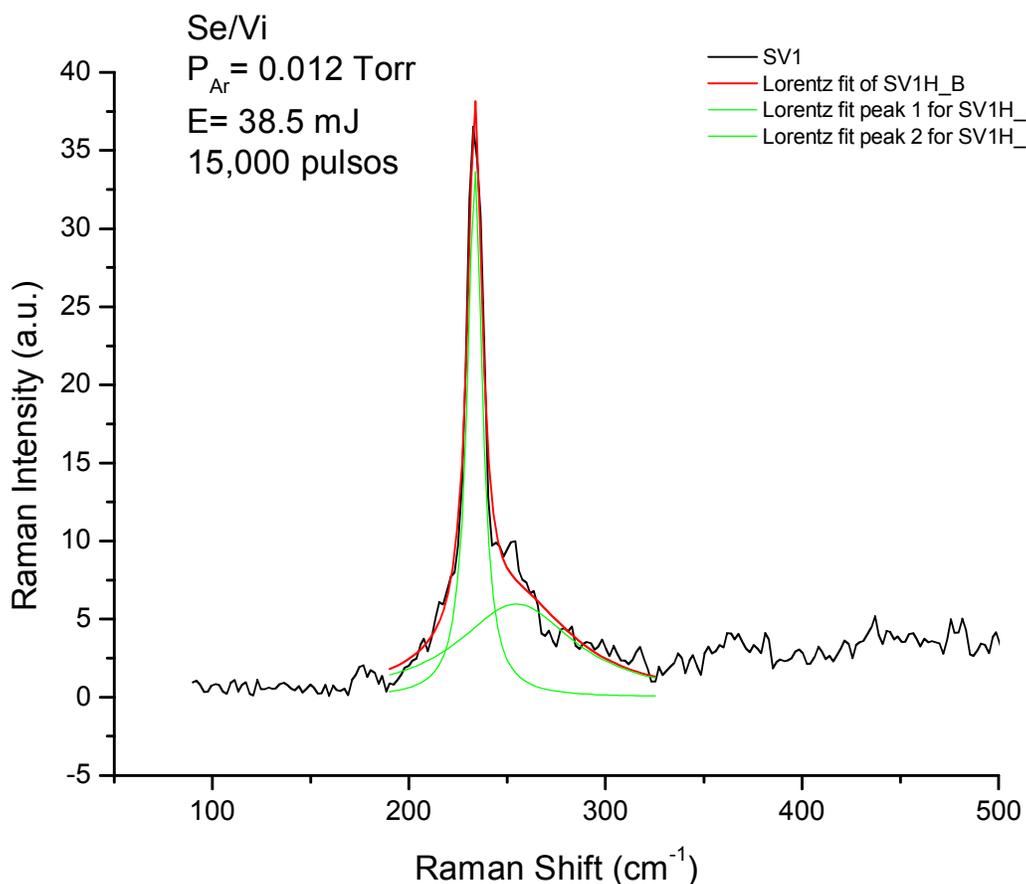


Figura V-19 Espectro Raman de la muestra preparada a una presión de Ar de 0.012 Torr durante el depósito. Las líneas en verde y rojo corresponden al ajuste por lorentzianas.

En la figura V-20 aparece el espectro Raman de la muestra SV5, preparada a una presión de gas ambiente de 2.5 Torr y un depósito de 30,000 pulsos –pero a la misma densidad de potencia que la muestra previamente discutida. El espectro presenta una sola banda en 250 cm^{-1} sin indicación alguna de cristalización inducida por lo que el aumento en la presión de gas ambiente durante el depósito produce un material mucho más estable que el producido a presiones de gas ambiente menores. Dado que esta banda se encuentra asociada a la vibración de tirón de moléculas anulares de Se_8 se puede decir que la proporción de estructuras anulares / estructuras tipo cadenas ha aumentado y que la presencia

de un gas ambiente durante el depósito favorece la formación de este tipo de estructuras.

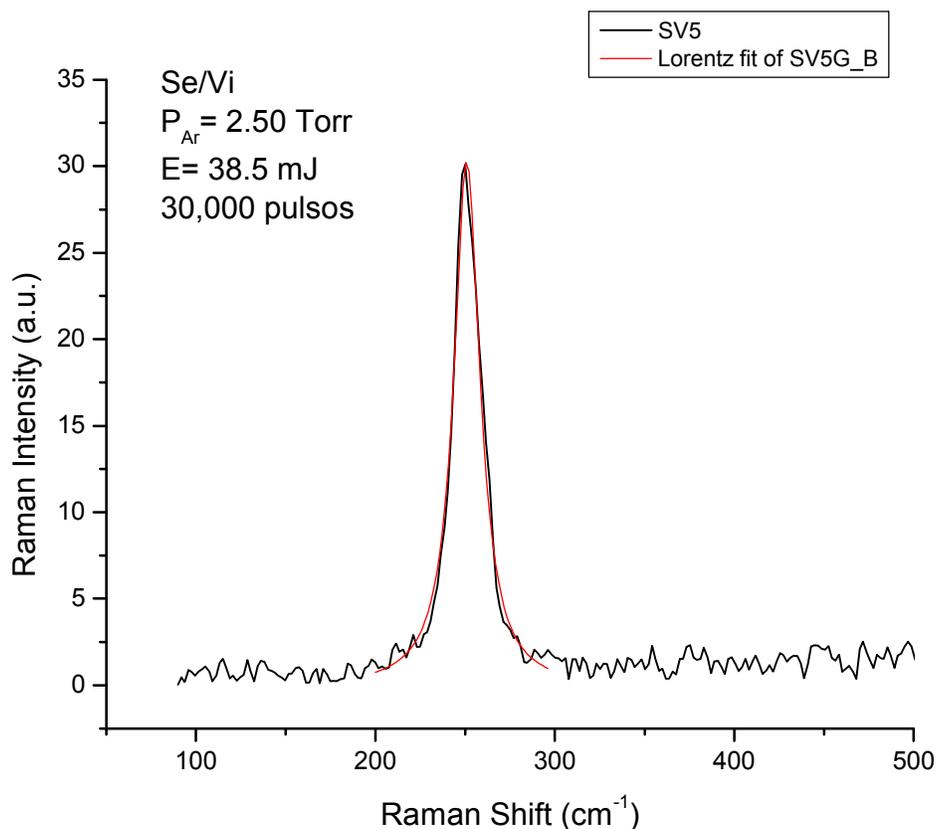


Figura V-20 Espectro Raman de la muestra preparada a la mayor presión de gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito. La línea en rojo corresponde al ajuste por lorentzianas de la banda.

Las bandas observadas en las gráficas de las figuras V-19 y V-20 se encuentran en la tabla V-11, así como sus áreas ancho a la altura media del máximo (FWHM) y las características de éstas no presentan algún corrimiento de alguna de las frecuencias lo que podría sugerir un cambio estructural.

Muestra	Presión Ar (Torr)	ν (cm ⁻¹)	Área	FWHM (cm ⁻¹)
SV1	0.0012	233	489 ± 25	9.2 ± 0.4
		254	664 ± 55	70 ± 6
SV5	2.5	250	826 ± 12	17.4 ± 0.3

Tabla V-11 Posición de las bandas, áreas y anchos de banda a mitad del máximo de las bandas observadas en los espectros Raman de las muestras preparadas a dos presiones de gas ambiente distintas.

V.4.2.2 Espectroscopia Ir.

Para los espectros de reflectancia por microscopio IR, se utilizó como referencia el espectro de una placa de oro para restar el fondo (background). También se midió el espectro del vidrio de portaobjetos como referencia. Los espectros de las muestras preparadas en vacío y a una alta densidad de potencia del láser, y de la referencia, aparecen en la figura V-21.

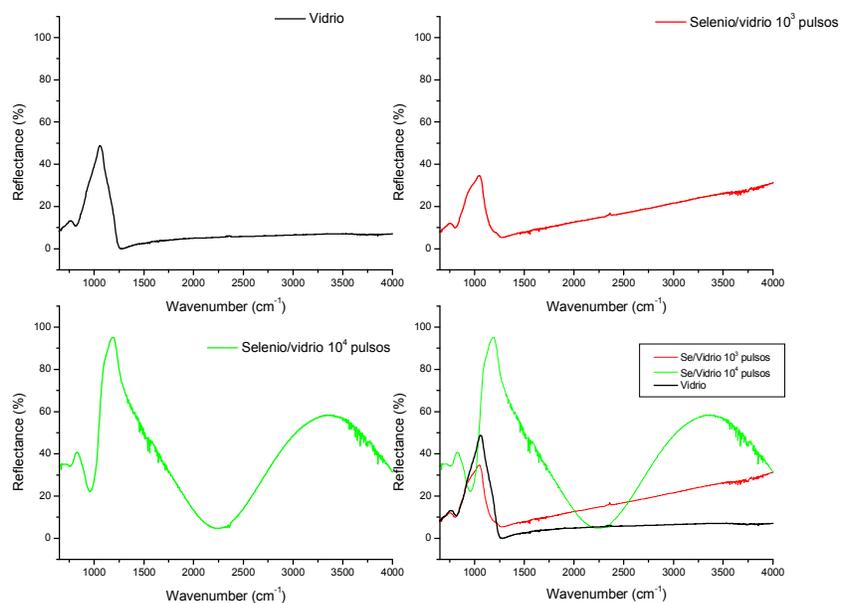


Figura V-21 Espectros de reflectancia en el IR medio de las muestras depositadas en vidrio. En la gráfica —en la esquina inferior derecha— se presentan los espectros juntos para una mejor comparación.

Como se puede observar de la figura V-21, para un depósito de 1000 pulsos hay un descenso de la reflectancia con respecto a la del vidrio de portaobjetos, en la región de $650 - 1500 \text{ cm}^{-1}$; pero la reflectancia aumenta monótonicamente para números de onda mayores. Así mismo, las bandas características del portaobjetos, principalmente del SiO_2 , sufren cambios, en principio, debidos a la presencia de Se: En estudios de nanopartículas de Se en sílice fundido formadas por implantación de iones, Henderson *et al* [180] reportan un descenso en la reflectividad para las bandas de la sílice fundida en 1220 y 1104 cm^{-1} y la aparición de otra banda (un hombro) a 1050 cm^{-1} . Cuando se hace un tratamiento térmico (la muestra se recoce), se recupera la reflectancia y desaparece el hombro localizado en $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$. Estos autores consideran que la disminución de la reflectancia se debe al daño producido en el sustrato por el haz de iones; esto es, la banda a 1104 cm^{-1} , asociada a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si, disminuye su reflectancia al disminuir el número de osciladores capaces de interactuar con los fotones incidentes. El daño producido en la superficie produce, entonces, el aumento de enlaces Si-O los cuales tienen una resonancia en $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$, y por ende, la aparición de esta banda. En los espectros de la figura V-22 presentan, más o menos, los mismos rasgos reportados por Henderson [180]. Sin embargo, hay que notar que las bandas reportadas para la sílice fundida no coinciden totalmente con el espectro del portaobjetos. Esto probablemente se debe a la calidad de este último. La disminución en la reflectancia en las muestras de Henderson [180] es mucho menor a la disminución de la reflectancia de las muestras que aparecen en la figura V-21. También es necesario aclarar que hay un corrimiento de las bandas en los espectros de las muestras con depósito de Se debido, probablemente, los efectos de interferencia por el espesor de las películas delgadas – y que, incidentalmente, esta interferencia puede servir para medirlo, tal y como ocurre en el depósito en KBr. Esto es aún más notable en la muestra con un depósito de 10,000 pulsos, pues es en este espectro donde la deformación de las bandas propias del portaobjetos es mucho más pronunciada –debida probablemente a los efectos de las bandas de interferencia- y que también se traduce en un aumento de la reflectancia.

El efecto de la presencia de un gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito también se aprecia en el espectro de reflectancia en Ir de la figura V-22. A pesar de que estas muestras se prepararon a una densidad de potencia del láser menor que las muestras anteriores, para la muestra preparada a 0.025 Torr se observa la deformación de las bandas asociadas al modo de compresión (stretching) del enlace Si – O – Si en $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$, pero esto no ocurre para la muestra preparada a una presión de 1.5 Torr. Si bien estas muestras se prepararon con un gran número de pulsos, (10,000), no se observan los efectos de interferencia, lo cual indica que el espesor de estas películas es menor.

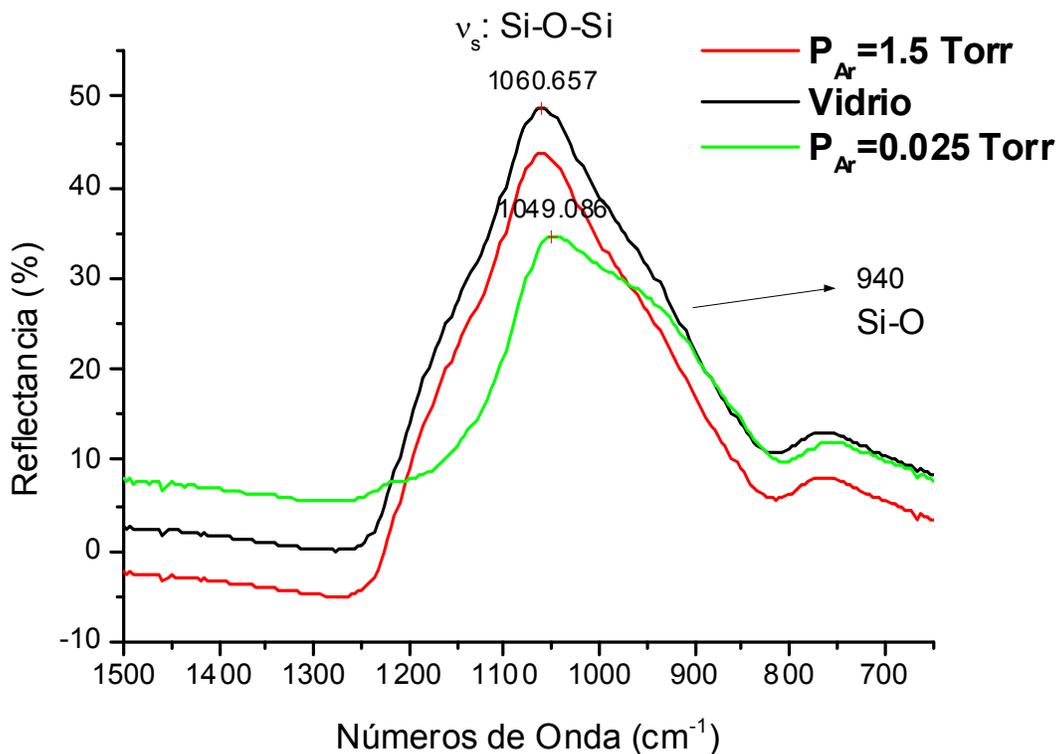


Figura V-22 Espectros de reflectancia en el Ir medio (Mid – Ir) de las muestras preparadas en presencia de un gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito. Las bandas señaladas indican la posición de las frecuencias vibracionales de compresión (stretching) del enlace Si – O – Si del vidrio de portaobjetos.

V.4.2.3 Rayos X.

Para estudiar el efecto que produce la presencia del gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito, se prepararon películas delgadas a distintas presiones de gas Ar: 0.004, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 Torr. Las condiciones del depósito de cada muestra aparecen en la tabla V-10.

Muestra	Presión de Ar (Torr).	No. de pulsos (x 1000)	Energía (mJ)	Densidad de Potencia ($\times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$)r
SeAr 1	2.5	6	33.2	4.7
SeAr 2	1.5			
SeAr 3	0.004			
SeAr 4	0.05			
SeAr 5	1			
SeVi 4	0.1		207	10.4

Tabla V-12 Condiciones de depósito para las muestras preparadas para su caracterización por rayos X.

En la figura V-23 aparecen las medidas de rayos X de estas películas e indican que para las muestras preparadas a presiones de Ar menores a 0.5 Torr el material es amorfo. La estructura más prominente en todo los difractogramas es la banda, en forma de joroba, que proviene la señal del sustrato. El selenio amorfo consiste en regiones moleculares tipo anillos y tipo cadenas. Sin embargo, al aumentar la presión, esto es, a partir de una presión de 0.5 Torr, los difractogramas de rayos X muestran algunos patrones de cristalización, en la dirección (101), correspondientes a estructuras tipo cadenas (t-Se), alrededor de $2\theta \sim 28^\circ$. Estos resultados sugieren que el material depositado a altas presiones se compone principalmente de material ordenado, probablemente en estructuras tipo cadenas helicoidales (propias del t-Se). Sin embargo, la intensidad de estos

picos es muy débil, comparado con el ruido de fondo, por lo que no se puede asegurar que el material este solo constituido por este tipo de estructuras, además de que los resultados por espectroscopia Raman indican una mayor presencia de moléculas de Se_8 .

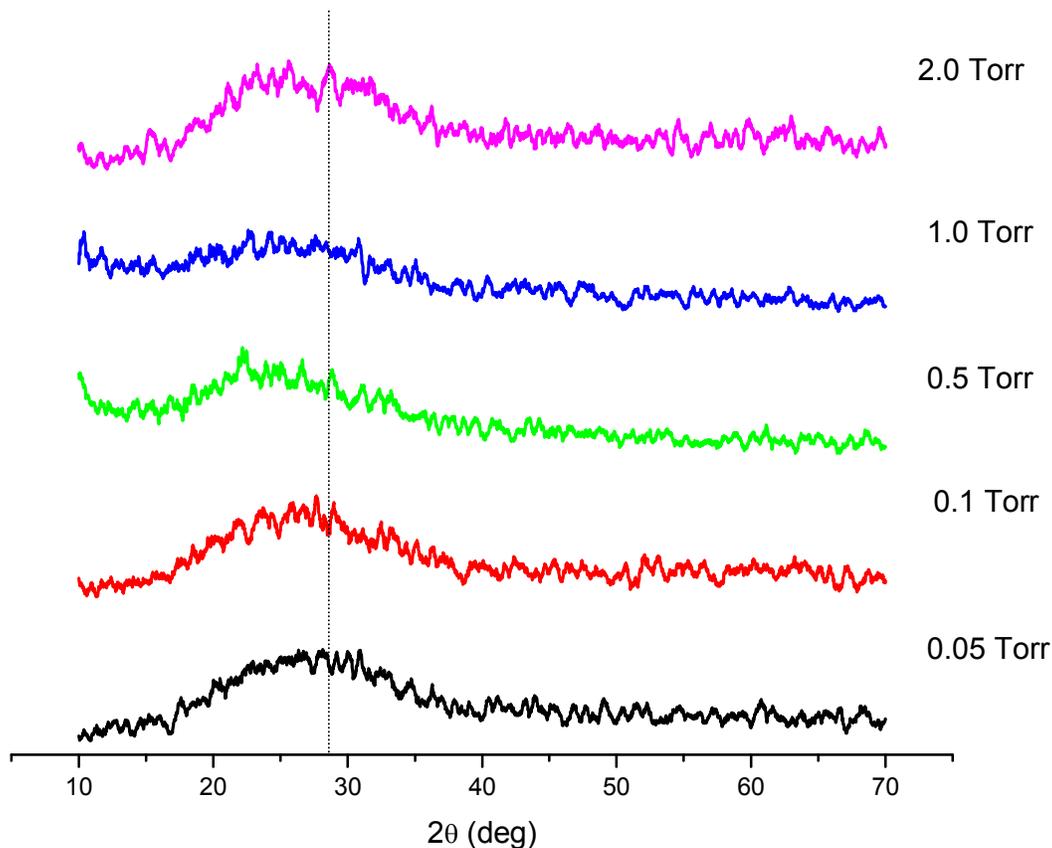


Figura V-23 Difractogramas de rayos X de las muestras depositadas en función de la presión de Ar en la cámara de ablación durante el depósito. La línea punteada señala la posición de los picos fr-Se (101).

V.4.2.4 Perfilometría.

El depósito por PLD produce generalmente películas delgadas con un espesor inhomogéneo. Para hacerlas de espesor constante se emplean varios recursos (v.gr. mover el sustrato cada determinado número de pulsos) pero dada la configuración típica esto no ocurre así. Tal y como se menciona en la sección I.4.2., la distribución del material en la pluma de ablación (PA) resulta mucho mayor en la dirección normal (z) de la superficie del blanco que en la dirección radial (r). Tal y como se muestra en la figura V-24, la película delgada tendrá un espesor máximo en la región de la superficie del sustrato situada en $r = 0$ el cual disminuirá conforme r aumenta. El efecto de la presión de gas ambiente en la cámara de ablación debe producir cambios notables en el perfil de la película delgada tanto en su espesor como en su rugosidad.

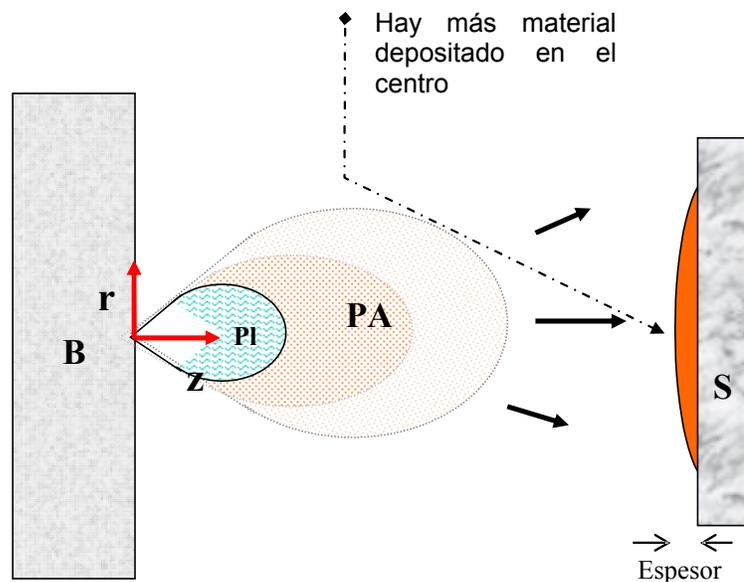


Figura V-24 Efecto de la expansión de la pluma de ablación (PA) en el espesor de la película delgada depositada en la superficie del sustrato (S). Si se elige el origen de coordenadas en el punto en donde el haz del láser (no aparece en la figura) incide en el blanco (B) se tiene que la pluma de ablación tiene una mayor densidad hacia $r = 0$ y disminuye cuando r aumenta. PI = plasma de ablación.

La superficie de las películas delgadas de Se depositadas a la presión más baja del sistema ($\sim 10^{-4}$ Torr) y con un gran número de pulsos, presentan un perfil liso y uniforme, esto es, una rugosidad menor al 0.5% la cual es independiente del intervalo de densidades de potencia del láser utilizadas ($0.135 - 1.04$ GW/cm²), tal y como se observa, por ejemplo, en la figura V-25.

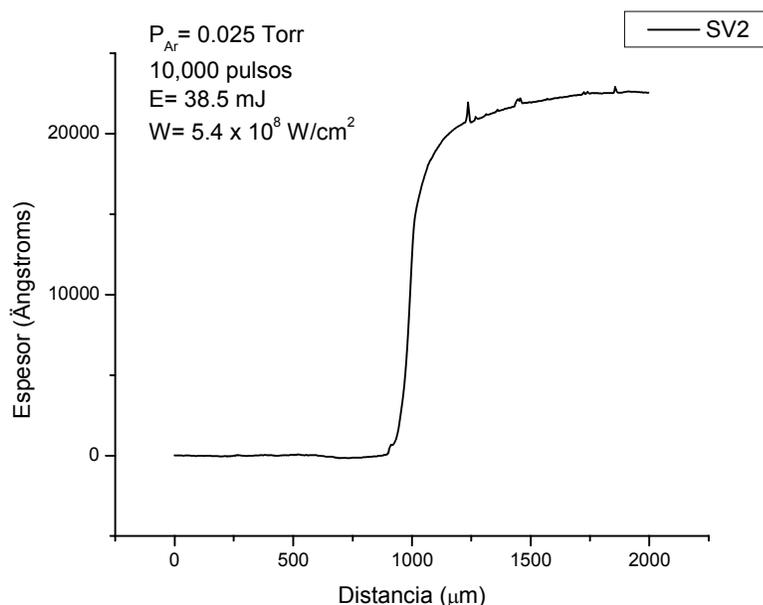


Figura V-25 Perfil de la frontera de la superficie de una película delgada de Se. Las condiciones del depósito aparecen en la figura. El espesor del borde de la película está dado por la altura del escalón, que en este caso es de 2260 nm con una rugosidad RMS[Rq] = 12 nm.

Sin embargo, la presencia de un gas ambiente durante el depósito produce cambios dramáticos en la rugosidad de la película depositada, la tasa de depósito y en la distribución del material en la superficie del sustrato. Resulta notable, también, que es precisamente en la frontera del depósito, esto es, en el borde de la máscara, en donde se aprecia un sitio de agregación de material –que puede observarse a simple vista en las muestras que aparecen en la figura V-16. Así, en la muestra SV6, figura V-26, preparada con una densidad de potencia de 0.53

GW/cm^2 , $P_{\text{Ar}} = 0.05$ Torr y 20,000 pulsos, el espesor promedio en la región contigua a la frontera de la película es de 415 nm pero con una rugosidad de 557 nm. Sin embargo, en el borde del enmascaramiento se observa una estructura que tiene una altura de 16,000 nm.

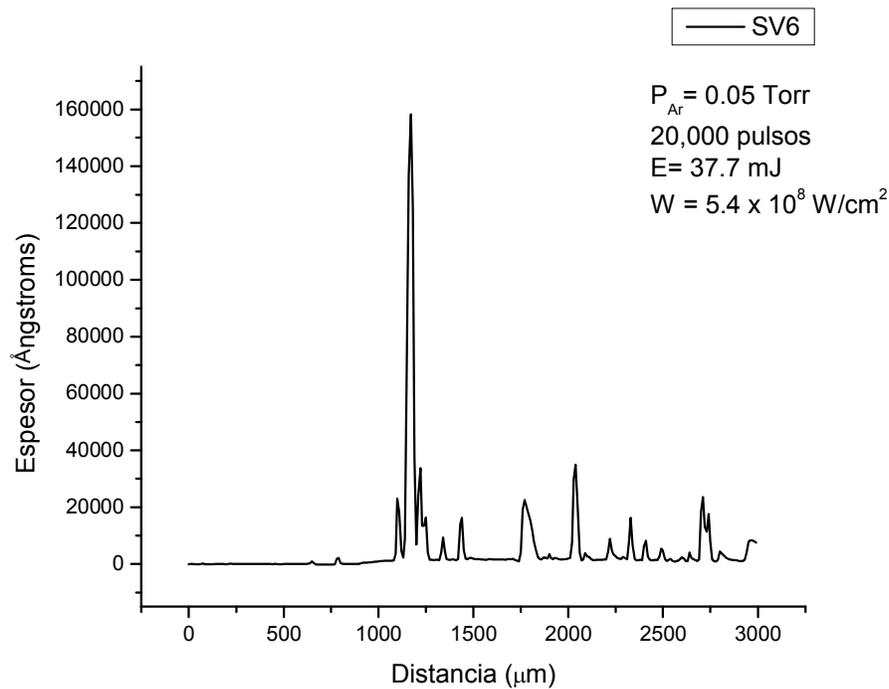


Figura V-26 Perfil de la frontera de una película de Se depositada a una presión de gas ambiente de 0.05 Torr. Las condiciones del depósito aparecen en la figura. El espesor promedio y su rugosidad RMS[Rq] se discuten en el texto.

Tal y como se observa en la figura V-27, a mayores presiones se observa un comportamiento semejante y la evolución de la tasa de depósito se puede apreciar al comparar la tendencia en la altura hacia el centro de la muestra.

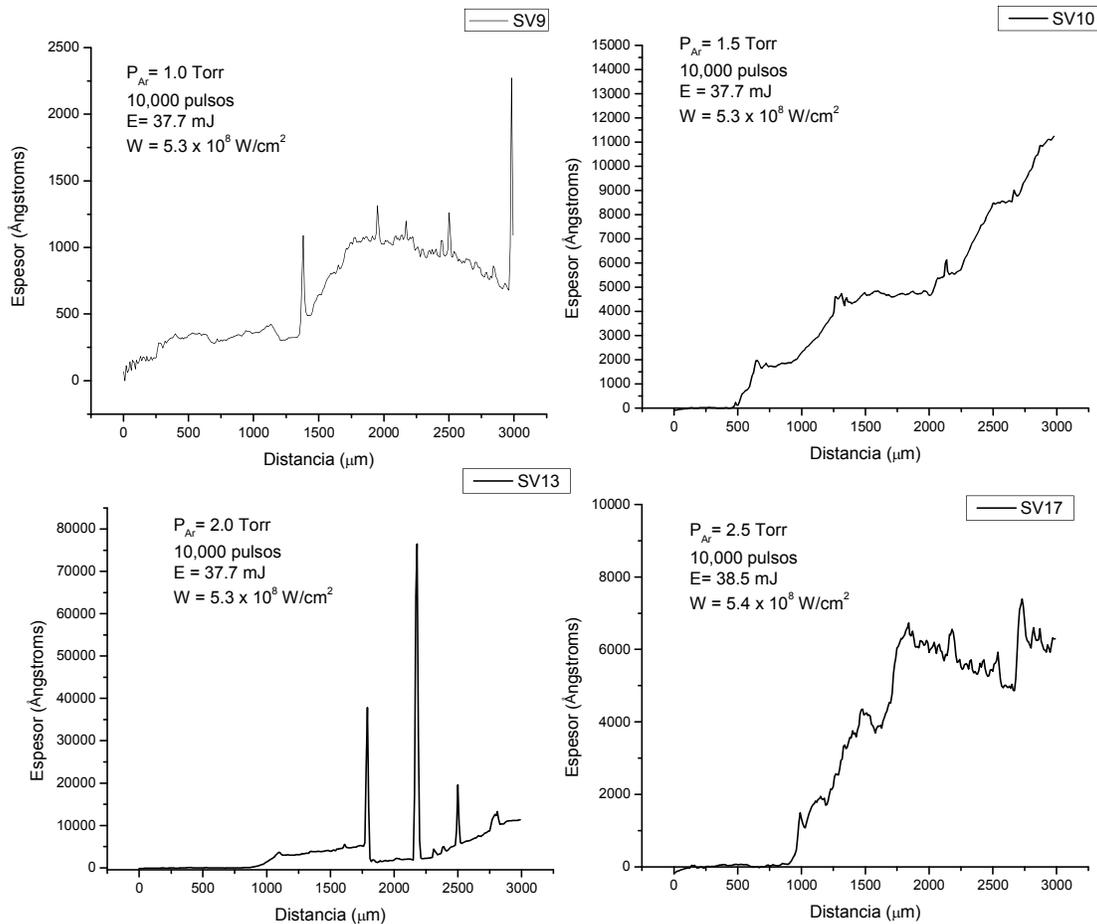


Figura V-27 Perfil de la frontera de las películas delgadas preparadas a distintas presiones de gas ambiente durante el depósito. Las características de las condiciones de preparación aparecen junto a cada perfil.

Sin embargo, dada la inhomogénea distribución del material depositado en el sustrato, sobre todo en las muestras depositadas a las mayores presiones utilizadas ($P > 1.5$ Torr), esta comparación tan solo puede considerarse como una tendencia cualitativa, pues la medición del perfil depende del borde de la película elegido. La comparación más adecuada consiste en utilizar la tasa de depósito (espesor de la muestra por pulso) en la parte del perfil más cercana al centro de la muestra, y cuyos resultados aparecen en la Tabla V-13 y la figura V-28.

Muestra	P_{Ar} (Torr)	No. de Pulsos (x 1000)	Altura (nm)	RMS [Rq] (nm)	Tasa de depósito (nm/pulso)
SV 2	0.025	10	2,260	12	0.2260
SV 6	0.05	20	415	558	0.0208
SV 3	0.5	15	876	125	0.0584
SV 9	1.0	10	106	18	0.0106
SV 10	1.5	10	1,109	26	0.1109
SV 13	2.0	10	781	332	0.0781
SV 17	2.5	10	591	52	0.0591

Tabla V-13 Espesor y tasa de depósito obtenidas por perfilometría de las películas delgadas preparadas en función de la presión de gas ambiente durante el depósito. La altura es la altura promedio de la superficie y la rugosidad RMS[Rq] es la desviación estándar.

Tasa de Depósito

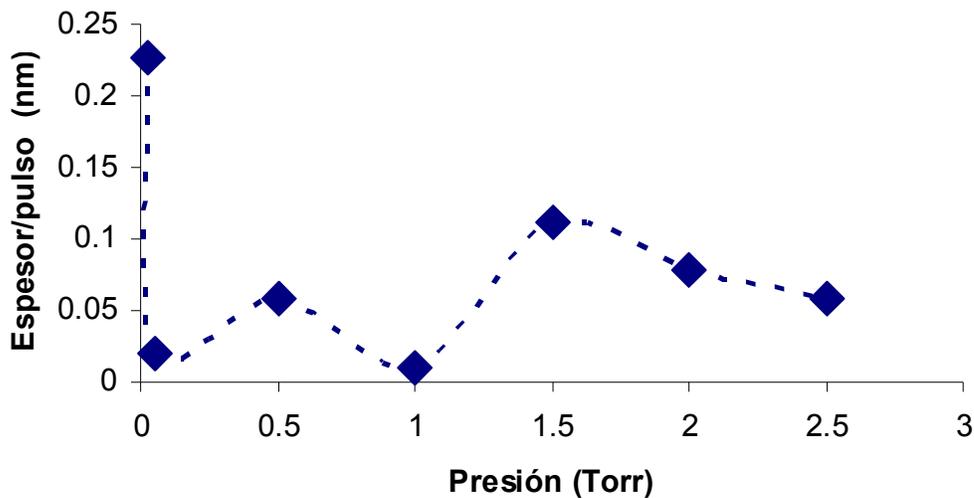


Figura V-28 Tasa de depósito (Altura del perfil/pulso) hacia el centro de las películas delgadas en función de la presión de gas ambiente.

Mayor información del depósito en función de la presión de gas ambiente se obtiene de la rugosidad de las muestras. La gráfica de la figura V-29 indica un

comportamiento de la rugosidad inverso al de la tasa de depósito: las muestras con mayor rugosidad son aquellas que presentan el menor espesor.

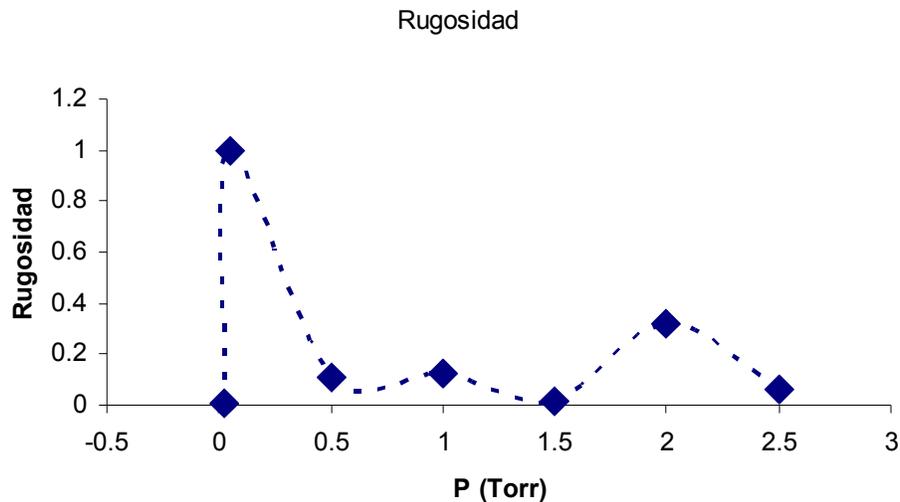


Figura V-29 Gráfica de la rugosidad RMS[Rq] normalizada a la muestra con mayor rugosidad.

Estos resultados muestran claramente el efecto de la presión de gas ambiente en la dinámica de expansión de la pluma: dada la densidad de potencia de 0.54 GW/cm^2 , a la presión de 0.025 Torr se tiene un depósito congruente y uniforme en la superficie del sustrato y a partir de 0.05 Torr el depósito produce películas delgadas con un espesor inhomogéneo y con una alta rugosidad. El caso de la muestra SV6, preparada con el doble de pulsos que las muestras de esta serie y a una presión de 0.05 Torr, tiene la mayor rugosidad, y buena parte del material se concentra en el borde de la película. Este comportamiento puede explicarse por el mecanismo de autorociado (“selfsputtering” o “auto sputtering”) ya que esta alta concentración de material en el borde de la muestra no puede explicarse únicamente por mecanismos de difusión superficial. Este efecto disminuye con el aumento de la presión de gas ambiente, dado que las colisiones de las especies ablacionadas con el gas ambiente disminuirán su energía, por lo que el depósito se volverá a ser “congruente” en el sentido de que la rugosidad de

la película corresponderá al tamaño de los cúmulos (o nanopartículas) depositadas.

V.5 Discusión de los resultados del depósito por PLD.

En su conjunto, todos estos resultados muestran un panorama del depósito por láser pulsado (PLD) y la formación de nanopartículas de selenio amorfo, en el cual intervienen una gran cantidad de procesos. De acuerdo a los parámetros investigados (condiciones del láser, sustrato, presión de gas ambiente en la cámara de ablación) se puede decir que:

1. **Condiciones del láser:** la densidad de potencia del láser afecta tanto la cantidad como la energía de las especies ablacionadas. Un aumento en la densidad de potencia produce especies ablacionadas cada vez más energéticas formando un plasma compuesto de especies ionizadas (átomos, moléculas y cúmulos) y electrones. Sin embargo, este plasma impide (por el proceso de apantallamiento de plasma (sección I.4)) que la totalidad de la energía entregada por el láser se deposite eficazmente en el blanco por lo que la cantidad de material ablacionado alcanza un nivel de saturación para un valor crítico de la densidad de potencia del láser. Para densidades de potencia mayores a este valor crítico la cantidad de material ablacionado probablemente permanece igual pero la energía de las especies ablacionadas será mayor lo cual debe observarse en el tipo de estructuras que se forman en el sustrato.
2. **Naturaleza del Sustrato:** La alta energía cinética de las especies presentes en la pluma de ablación hace del depósito por láser pulsado un proceso muy alejado del equilibrio termodinámico por lo que son los parámetros dinámicos y cinéticos, esto es, los mecanismos de difusión superficial y termalización (coalescencia y agregación) en la superficie, los que determinan la morfología de la capa depositada, procesos que aparecen esquemáticamente en la figura V-30. Si bien algunos de estos

procesos se explicaron en la sección II.2.3, cuando se considera la superficie del sustrato, los sitios de baja energía como terrazas, escalones y defectos proveen de lugares de disipación de energía ideales para la agregación y la coalescencia de cúmulos por lo que la naturaleza del sustrato afecta la morfología y distribución en la superficie del material depositado. A bajas presiones ($< 10^{-3}$ Torr) de gas ambiente en la cámara de ablación, la estructura del selenio depositado es amorfa, independientemente del sustrato y de la densidad de potencia del láser. Las imágenes de STM del depósito en oro indican que se ha formado una capa uniforme en la superficie de todo el sustrato formada por las especies más energéticas presentes en la pluma de ablación (iones, moléculas ionizadas y electrones) las cuales disminuyen la energía de superficial del sustrato, lo que permite que las especies ablacionadas con menor energía (cúmulos formados en fase de vapor durante la expansión de la pluma) se difundan en la superficie.

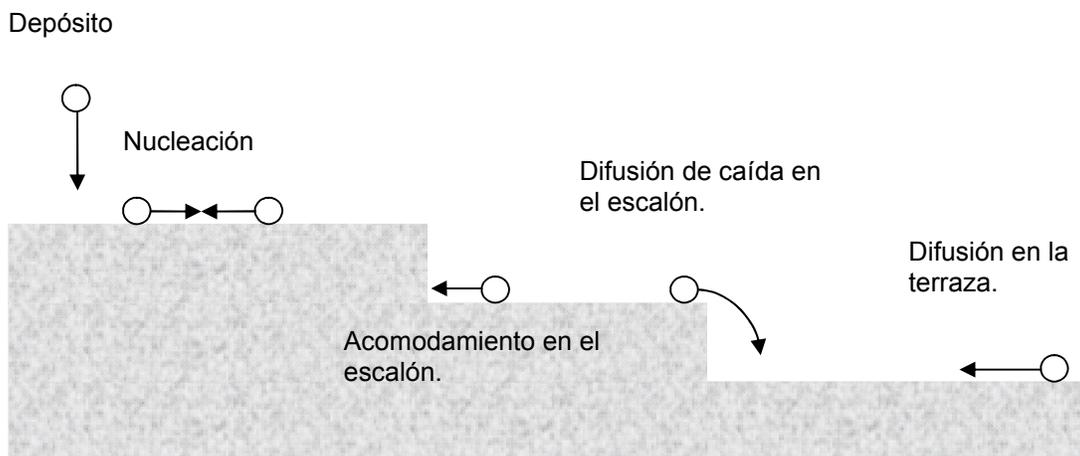


Figura V-30 Procesos de superficie que intervienen en el crecimiento de películas delgadas.

Es en las superficies Si (100) y Au(111) en donde los efectos de difusión y nucleación resultan más dramáticos que en la superficie de vidrio de portaobjetos. En las superficies cristalinas la disipación de energía se da principalmente por mecanismos de difusión (y una coalescencia parcial del material depositado que se traduce en la formación de islas en forma de

discos planos) mientras que en el vidrio la disipación de energía ocurre por implantación: tal como lo muestran los espectros en el Ir medio, la llegada de las especies más energéticas de selenio rompe enlaces de Si – O y no hay indicios de efectos de difusión superficial, por lo que el selenio se distribuye uniformemente en la superficie del sustrato. En la figura V-31 se muestra esquemáticamente el depósito y crecimiento de islas en la superficie de los sustratos: el crecimiento de islas por flujo al escalón (fig. V-31 (1) tal y como ocurre en la superficie Si(100) y en las fronteras de los granos de Au(111)) y el crecimiento de capas por coalescencia (fig. V-31 (2), como ocurre en las superficies Au(111) y en la superficie de vidrio de portaobjetos).

El mecanismo de crecimiento de los cúmulos en las superficies cristalinas corresponde al mecanismo tipo Stranski-Krastinov (sección II.2.4.3) en el cual, después del crecimiento de una capa que “moja” completamente la superficie del sustrato, el crecimiento se da por la formación de islas tridimensionales que sufren una menor tensión superficial. Si bien la relación altura/diámetro de las islas depositadas indica que se trata de discos planos, las mediciones tanto de AFM y STM no pueden dar información sobre el ángulo de mojado pero el perfil de las estas estructuras indica que se encuentran uniformemente “desparramadas” (“splat”) sin cambios bruscos, lo cual sugiere que el ángulo de mojado, Ψ , es menor a 90° así que las islas “mojan” completamente la capa inicial.

3. **Presión de gas ambiente presente en la cámara de ablación:** Tal y como se discutió en la sección II.2.2 la presencia de un gas ambiente en la cámara de ablación provee de un mecanismo de enfriamiento de las especies en la pluma de ablación por colisiones con las moléculas del gas. La presión de gas ambiente se aprecia en dos efectos notables en el depósito: por un lado, el plasma en la pluma de ablación sufre un confinamiento espacial lo que produce que las colisiones entre las partículas de este aumenten con lo cual la temperatura del plasma también aumenta (lo cual se ve reflejado en un aumento en su brillantez) por lo que

es de esperarse que el efecto de Brehmsstrahlung inverso sea mayor con el consecuente aumento del efecto de apantallamiento de plasma; por otro lado, la presencia de gas ambiente incrementa las colisiones entre las especies presentes en la frontera de la pluma con el gas y hacia el interior incrementa las colisiones entre los iones y electrones, favoreciendo la formación de núcleos.

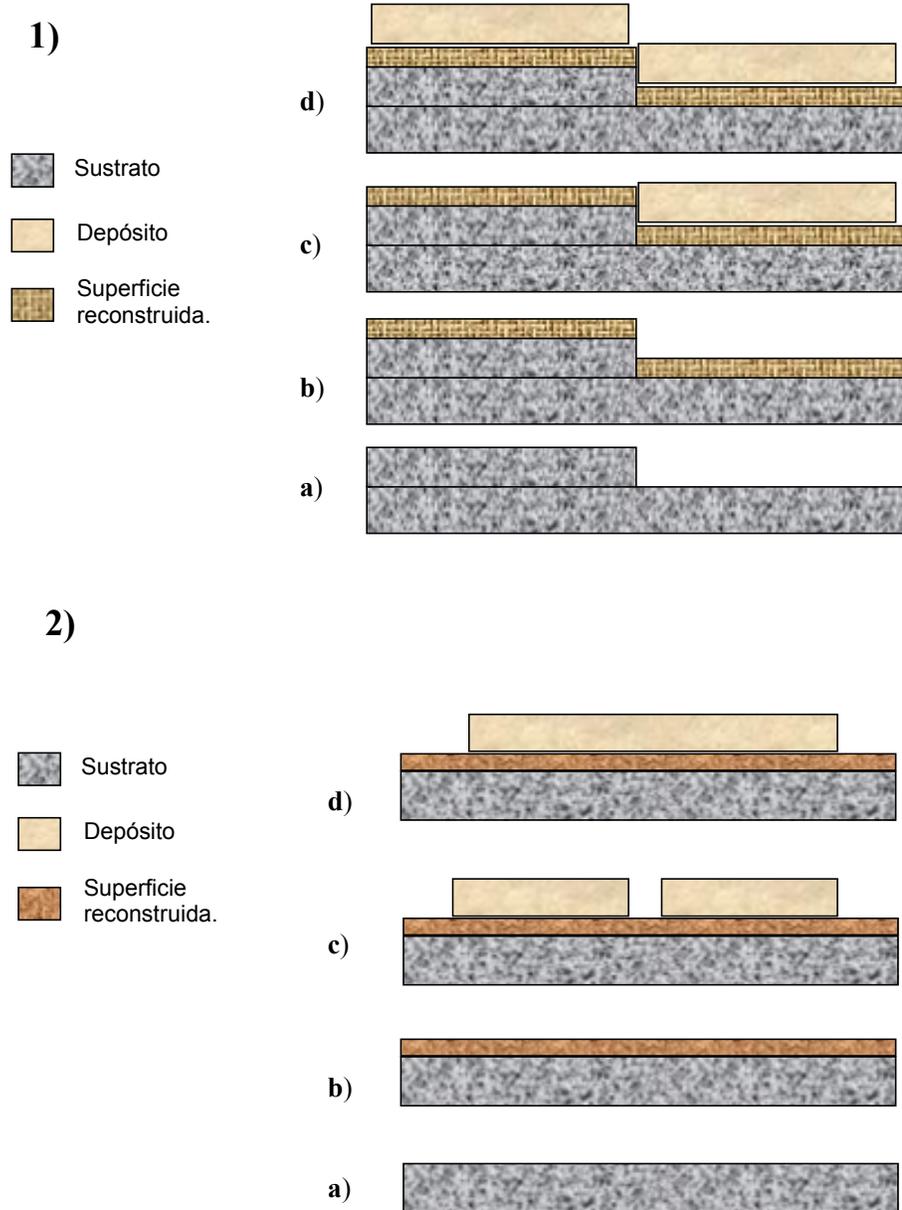


Figura V-31 Procesos de superficie que intervienen en el crecimiento de películas delgadas: 1) Crecimiento por flujo al escalón; 2) Crecimiento de capas por coalescencia de islas.

El mismo confinamiento espacial de la pluma influye, a su vez, en un incremento del tiempo de enfriamiento, esto es, el tiempo durante el cual los procesos de nucleación y crecimiento en fase de vapor (figura II-3) ocurren. El incremento en la presión de gas ambiente incrementará el tamaño de los núcleos disminuyendo, a su vez, su energía cinética; tal y como se aprecia de los resultados del depósito en Au(111), un aumento en la presión de gas ambiente produce una disminución tanto de las longitudes de difusión así como de los efectos de coalescencia, de tal manera que la disminución del tamaño de las partículas para el depósito a mayor presión de gas ambiente (2.5 Torr) indica que los cúmulos (o nanopartículas) depositadas no coalescen entre sí. Esto a su vez implica que la interacción con la superficie Au(111) es mucho mayor que la interacción entre los cúmulos depositados por lo que el proceso de termalización en la superficie se reflejará en un ordenamiento de la estructura de las islas lo cual se aprecia en los efectos de cristalización. Dado que los cristales de selenio formados en la superficie del sustrato están en la fase α -monoclínica, la cual es un ordenamiento de anillos de Se₈, implica que la presencia de gas ambiente promueve la formación de estas moléculas en fase de vapor. En el depósito en vidrio esto se ve reflejado en los espectros Raman en donde únicamente se observa la banda asociada a la presencia de moléculas de Se₈ y (o a la polimerización de cadenas surgidas entre sucesivas estructuras anulares) y no a la presencia de cadenas helicoidales, como ocurre en el depósito a baja presión. El hecho de que el aumento de la presión de gas ambiente incrementa el tamaño de los cúmulos formados en fase de vapor se ve reflejado en el incremento en el tamaño de los cristales de α m-Se en el depósito en Au (111). En el depósito en vidrio de portaobjetos y con un gran número de pulsos el aumento en la presión de gas ambiente se traduce en un depósito no congruente, lo cual se ve reflejado en los resultados de las medidas de Perfilometría. En ese sentido, el mecanismo de crecimiento de

películas de selenio bajo este régimen corresponde al del crecimiento “multicapa” como se muestra en la figura V-32.

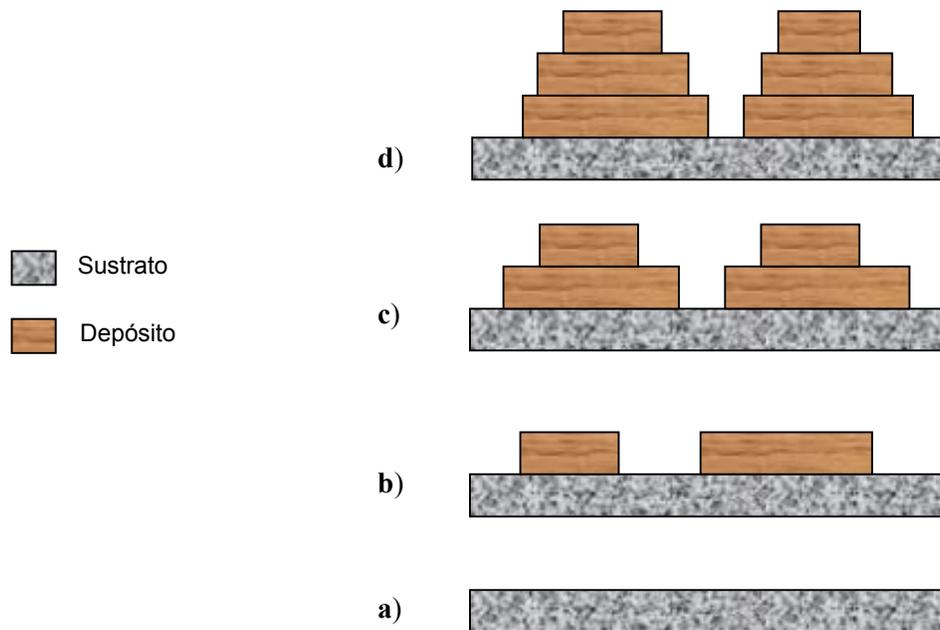


Figura V-32 Crecimiento multicapa: los cúmulos depositados no coalescen y tienen poca difusión superficial. El material depositado en pulsos posteriores se superpondrá de manera poco ordenada sobre el material previamente depositado.

Para una combinación dada de densidad de potencia del láser y presión de gas ambiente se puede identificar una presión de “corte” para la cual la competencia de mecanismos de difusión/coalescencia y crecimiento multicapa produce un máximo en el tamaño promedio de las partículas en la superficie de oro y que se observa claramente en las gráficas de la figura V-11.

Un efecto notable de la presión de un gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito ocurre cuando se utiliza un gran número de pulsos para formar una película delgada: a bajas presiones el selenio ablacionado no se deposita únicamente en el sustrato sino también en las paredes de la cámara de ablación, principalmente en la región entre el blanco y el sustrato; el aumento de la presión de gas ambiente produce que

el selenio se deposite no únicamente en esta misma región sino también en la parte posterior al blanco, lo que indica que las colisiones del material ablacionado y las moléculas del gas desvían al selenio en dirección contraria a su trayectoria original lo cual explica, también, la disminución de la tasa de deposito para altas presiones de gas ambiente. Otro efecto importante en el depósito con una gran cantidad de pulsos es el mecanismo de autorociado, figura V-33, en el cual el material incidente desplaza al material depositado en pulsos anteriores; así, este material desplazado luego se deposita en otros sitios de la superficie, lo cual explica la alta concentración de selenio en el borde de la película. Este efecto disminuirá con el aumento de la presión de gas ambiente pues la energía de las especies en la pluma de ablación será menor y ya no tendrán el ímpetu necesario para desplazar al material previamente depositado por lo cual la tasa de depósito aumentará y disminuirá la rugosidad de la película.

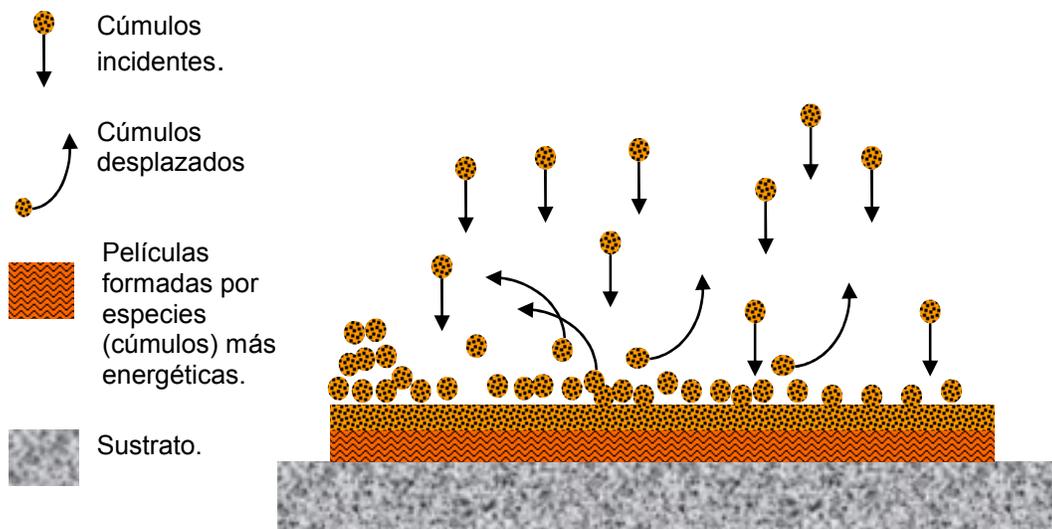


Figura V-33 Mecanismo de autorociado (“resputtering” o “selfsputtering”) por el cual especies incidentes desplazan a material previamente depositado. La presencia de un gas ambiente provoca que las especies no tengan la suficiente energía como para coalescer con el material ya depositado pero aún así tienen suficiente energía como para desplazarlo.

En su conjunto esta serie de experimentos indican que los cúmulos de selenio se forman durante la expansión de la pluma de ablación y que el tamaño de estos está en función de la combinación Densidad de energía / Presión de gas ambiente (inerte). En términos de lo expuesto en la sección II.2, la supersaturación –responsable de la energía libre de condensación de cúmulos en fase de vapor, depende tanto de la densidad de potencia del láser así como de la presión en el medio. Así, la constante b de la ecuación V.1 y que describe el crecimiento de islas en la superficie Au(111) en función de la densidad de potencia:

$$D = D_0(1 - e^{-bw})$$

Que tiene dimensiones de [densidad de potencia]⁻¹ puede entenderse a partir de:

$$\left[\frac{\text{Potencia}}{d^2} \right]^{-1} = \left[\frac{d^2}{\text{Potencia}} \right] = \left[\frac{d^2 t}{\text{energía}} \right]$$

en donde d es área, t es tiempo y, de acuerdo a la ecuación (II.2.19), se tiene que la constante b está relacionada con el coeficiente de difusión D y el tiempo τ en que el cúmulo se evapora, de tal manera que debe ser de la forma:

$$b \sim \frac{4r^2}{\varepsilon}$$

en donde r es el radio del cúmulo y ε es una energía que involucra la energía libre de Gibbs (ec. II.2.28) y la razón de nucleación (ec. II.2.29) para las superficie de reconstrucción Au(111)/Se. En los experimentos con variación en la presión de gas ambiente las curvas señaladas indican, como ya se mencionó, la competencia entre mecanismos de difusión y coalescencia en donde la superficie de reconstrucción varía en cada experimento.

CAPÍTULO VI Resultados II: Propiedades Ópticas.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la medición de las propiedades ópticas de las películas delgadas de a-Se depositadas en vidrio de portaobjetos en función de la densidad de energía del láser, el número de pulsos y la presión de gas ambiente en la cámara de ablación. Las medidas de espectroscopia Raman y de difracción de rayos X indican que la presión de gas ambiente en la cámara de ablación es el parámetro que más influye en las propiedades estructurales del material depositado pues sugieren que a partir de una cierta presión –en combinación de la densidad de potencia, se promueve la formación de estructuras anulares sobre estructuras tipo cadena en el selenio. Así mismo, la distribución en el sustrato del material depositado y el tipo de depósito (implantación, adsorción o autorociado) dependen de la combinación presión de gas (ambiente)/densidad de potencia. Esto debe presentar efectos importantes en el espectro electromagnético del material por lo que la medición de sus propiedades ópticas debe dar información adicional sobre su estructura y las características del depósito [256].

VI.1 Medidas de Absorción óptica.

Tal y como ocurre en las medidas de perfilometría, las muestras preparadas a la menor presión del sistema (~ 0.5 mTorr) y con un gran número de pulsos, tienen una distribución uniforme de material en la superficie del sustrato, y por lo tanto presentan un espectro de absorción óptica UV-Vis-IR cercano independiente de la región de la muestra en donde se haga la medición, tal y como aparece en la figura VI-1.

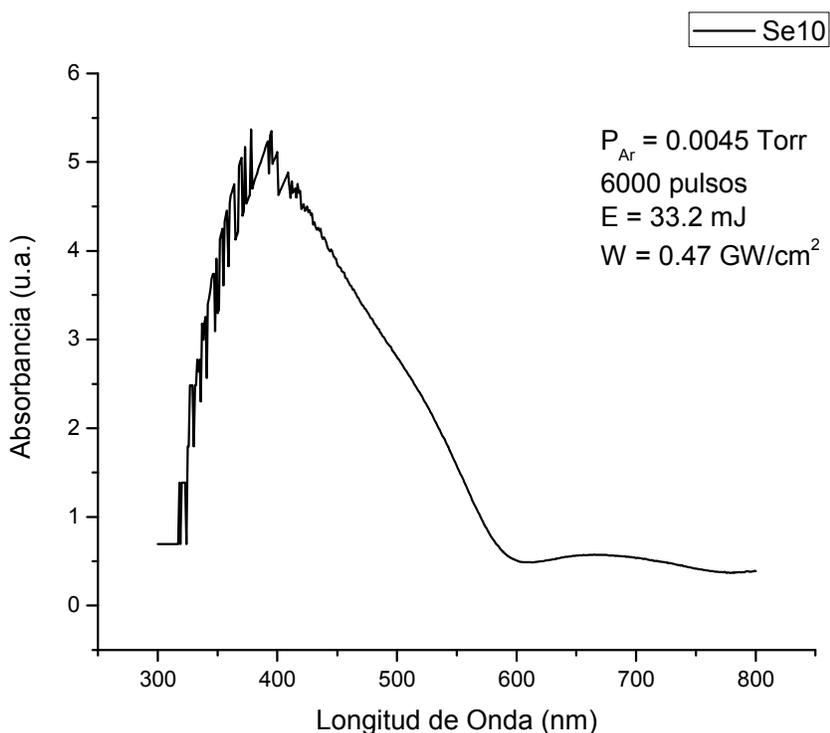


Figura VI-1 Espectro de absorción óptica de la muestra Se10, misma cuya fotografía aparece en la figura V-16. Las condiciones del depósito aparecen en la figura. Este espectro no varía al hacerse la medición en otra región de la muestra.

Sin embargo, en las muestras preparadas a presión de gas ambiente en la cámara de ablación el espectro de absorbancia resulta distinto para distintas regiones de la muestra, aún para muestras -como las que aparecen en las gráficas de las figuras VI-2-, preparadas a una mayor densidad de potencia que la presentada en la figura anterior.

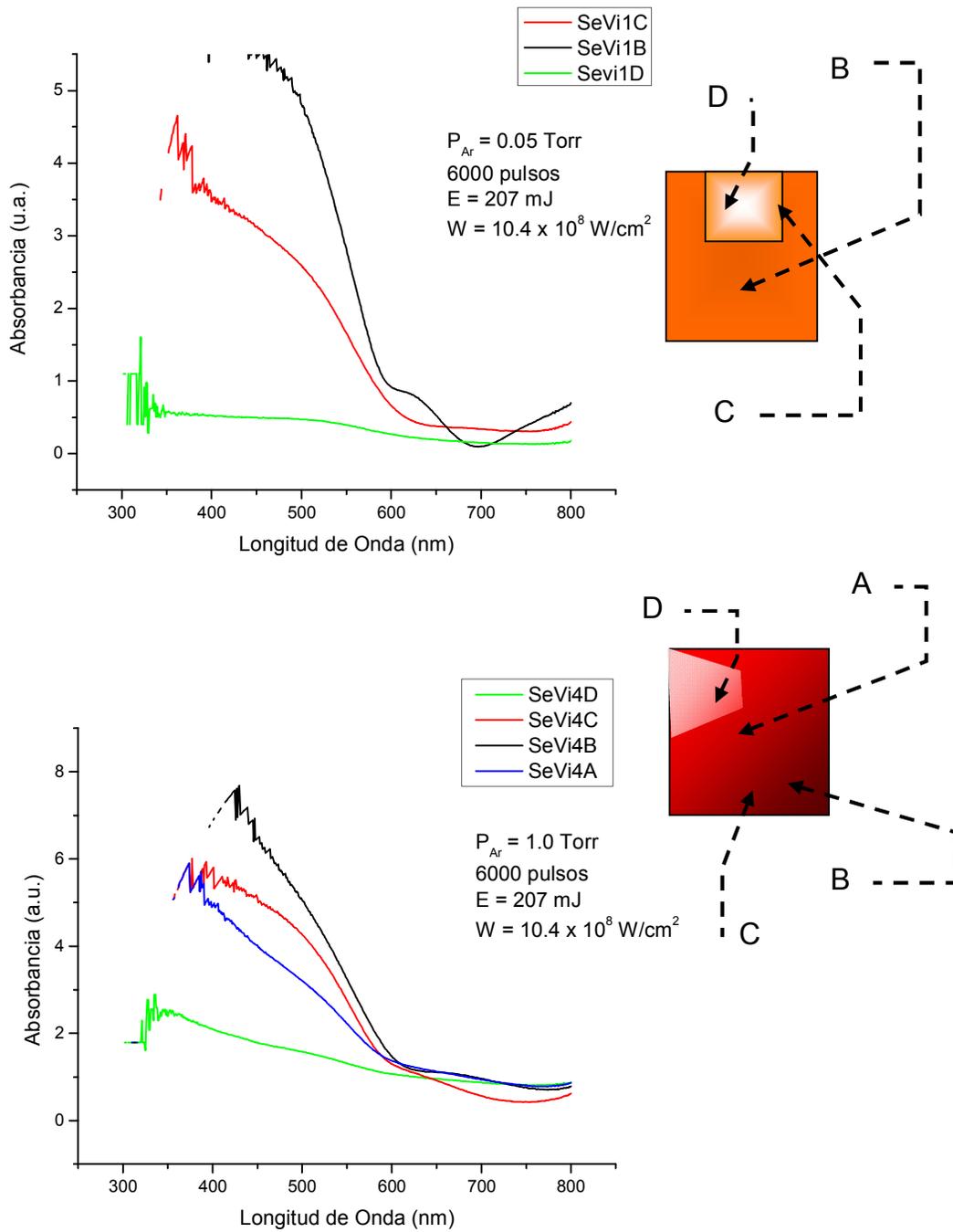


Figura VI-2 Espectros de absorbancia de las muestras preparadas a 0.05 y 1.0 Torr respectivamente, en los que se observan los cambios debidos a la distribución inhomogénea del selenio depositado. También se presentan los esquemas de las regiones de las muestras en donde se hicieron las mediciones (A, B, C, etc.). Las medidas en las regiones D corresponden a la región de enmascaramiento del sustrato.

El efecto de la presión de gas ambiente en la tasa de depósito puede apreciarse al comparar el espectro de absorbancia en la región con mayor grosor de las distintas muestras. En la figura VI-3 aparece el espectro de transmitancia ($Absorción = \ln(1/Transmitancia)$) Uv-Vis-Ir_{Near} de las películas delgadas de la serie SeVi -preparadas con un depósito de 6000 pulsos a una densidad de potencia del láser de $10.4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$. El efecto de la presión del gas ambiente se ve, por un lado, en los diferentes patrones de interferencia que se observan en longitudes de onda mayores a los 650 nm –y que se deben al espesor de las películas delgadas– y, por otro lado, en la intensidad de la luz transmitida. Los espectros de transmisión (que corresponden al sistema película delgada – vidrio de portaobjetos) indican que el espesor de las películas delgadas es lo suficientemente alto como para que aparezcan estas bandas de interferencia en la región 650 – 1700 nm, (y que sirven para medir su espesor, tal y como ocurre en las muestras depositadas en KBr con su espectro en el IR medio (sección V.3)). Esto no es así en el caso de la muestra preparada a la mayor presión (2.0 Torr), en cuyo espectro se aprecian los efectos de esparcimiento (dispersión de luz) por lo que el borde de absorción no está tan bien definido como en las demás. Una mención aparte merece la muestra SeVi 6, preparada a una presión de 0.1 Torr: de su espectro, en color negro en la figura VI-3, su transmitancia a lo largo de su espectro en la región del Ir – cercano (700 – 1400 nm) resulta menor que aquéllos de las muestras SeVi 4 (1.0 Torr) y SeVi 5 (0.5 Torr), cuando se esperarían niveles de transmitancia semejantes a los de la muestra preparada a la menor presión, Sevi1 (0.05 Torr), lo cual indica una presión para la cual el depósito es tal que el camino óptico de la muestra es mucho mayor. Si esto se debe al esparcimiento-difusión (de luz) de la muestra entonces este resultado es semejante al de las medidas de perfilometría (sección V.4.3) en donde para la combinación Densidad de potencia/Presión de gas ambiente, ($0.54 \text{ GW cm}^{-2}/0.05 \text{ Torr}$, muestra SV6) produce una muestra con una rugosidad semejante a lo que ocurre con la combinación $1.04 \text{ GW cm}^{-2}/0.1 \text{ Torr}$ (muestra SeVi6).

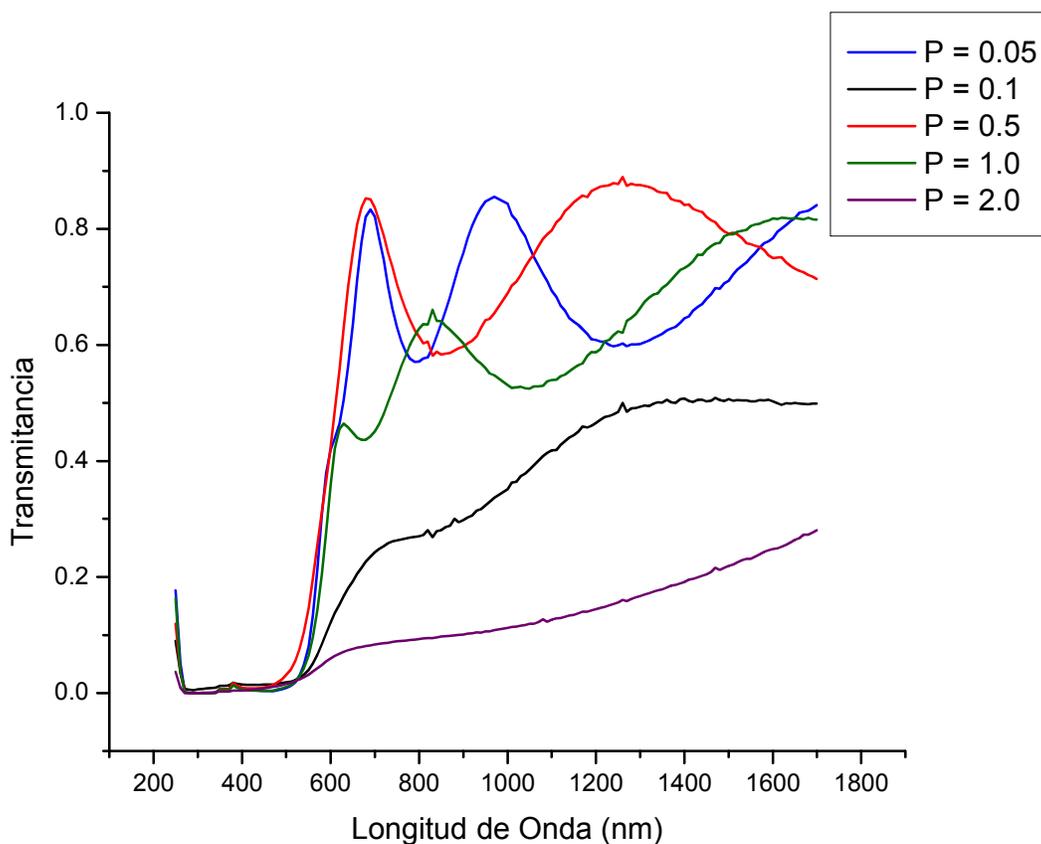


Figura VI-3 Medidas de transmitancia para las muestras de la serie SeVi, depositadas a distintas presiones de Ar. En estos espectros no se ha restado la contribución del sustrato –vidrio de portaobjetos- al espectro de transmitancia. Estos espectros se obtuvieron con el elipsómetro WASE 32 en el modo de transmisión.

El borde de absorción y las constantes asociadas con el modelo de Tauc [172, 173] para semiconductores amorfos (sección III.2.3):

$$\alpha(E) = \frac{B(E - E_0)^n}{E} \quad (\text{VI.1})$$

se calcularon a partir de todas las medidas de absorbancia realizadas en cada una de las muestras de las series SeVi y Se. En este sentido, la absorbancia queda descrita en términos de este modelo como:

$$A(E) = d\alpha(E) = \frac{C(E - E_0)^n}{E} \quad (\text{VI.2})$$

en donde d es el camino óptico (espesor) de la muestra. Este camino óptico en la región con el mayor grosor de las películas delgadas de la serie SeVi, fueron calculados a partir de las ecuaciones [237] (sección IV.3.3):

$$d = \frac{M_{ab} \lambda_a \lambda_b}{2n_1(\lambda_a - \lambda_b)} \quad (\text{VI.3})$$

Y

$$n_1(\lambda) = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho) + \left[(n_0^2 + n_2^2)^2 (1 - 2\rho)^2 - 4n_0^2 n_2^2 \right]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{VI.4})$$

En donde d es el espesor (camino óptico de la muestra), M_{ab} es el orden de la interferencia; λ_a y λ_b corresponden a dos máximos o dos mínimos en el espectro de la transmitancia (no necesariamente consecutivos) y $\rho = \frac{T_{MAX}}{T_{MIN}}$ es la razón entre el valor máximo y mínimo de la transmitancia en λ_a (o λ_b). Estos resultados aparecen en la tabla VI-1 y a partir de ellos se puede apreciar la variación tanto de las constantes ópticas del modelo de Tauc como de las medidas del espesor de las muestras en función de la presión de gas ambiente presente en la cámara de ablación durante el depósito. A partir de los resultados de la tabla VI-1, También puede apreciarse la variación de estas constantes ópticas en distintas regiones de una misma muestra lo cual es una indicación de la distribución inhomogénea del selenio depositado en la superficie del sustrato. Así, por ejemplo, en la muestra SeVi4, cuyo espectro de transmitancia en la región del borde de absorción aparece en la figura VI-2, se tienen valores del borde de absorción de 2.0 eV (correspondiente del valor del a-Se masivo) en una región al centro de la muestra, hasta de 1.6 eV (menor que el borde de absorción de 1.8 eV del t-Se) en otra región, cercana a un extremo de la película.

Capítulo VI: Resultados II. Propiedades Ópticas

Densidad de potencia (GW/cm ²)	Muestra	P Ar (Torr)	C=dB (sin dimensiones)	E ₀ (eV)	n	Espesor d (nm)	
1.04	SeVi1	0.05	B	26.5 ± 0.2	2.07 ± 0.007	0.84 ± 0.04	346 ± 24
			C	4.5 ± 0.03	2.07 ± 0.001	0.63 ± 0.07	56 ± 7 *
			D	1.77 ± 0.01	1.96 ± 0.04	0.6 ± 0.07	22 ± 3 *
	SeVi6	0.1	A	24.4 ± 0.1	2.00 ± 0.001	1.0 ± 0.02	305 ± 40 *
	SeVi5	0.5	A	21.1 ± 0.2	2.01 ± 0.007	1.03 ± 0.007	250 ± 26
			B	17.6 ± 0.03	1.95 ± 0.007	1.1 ± 0.04	
	SeVi4	1.0	A	25.1 ± 0.1	1.94 ± 0.007	1.1 ± 0.02	314 ± 40 *
			B	23.0 ± 0.2	2.0 ± 0.07	1.0 ± 0.2	289 ± 31
			C	13.4 ± 0.01	2.02 ± 0.007	0.7 ± 0.007	168 ± 21 *
			D	4.7 ± 0.08	1.6 ± 0.03	0.96 ± 0.06	59 ± 8 *
	SeVi2	2.0	A	12.5 ± 0.1	1.82 ± 0.1	0.6 ± 0.1	156 ± 21 *
			B	12.4 ± 0.1	1.75 ± 0.1	0.7 ± 0.07	155 ± 20 *
			C	8.0 ± 0.1	1.70 ± 0.001	0.82 ± 0.02	100 ± 14 *
			D	1.35 ± 0.01	1.69 ± 0.01	0.98 ± 0.1	17 ± 2 *
0.47	Se10	0.005	18.5 ± 0.3	2.02 ± 0.001	1.1 ± 0.01	-	
	Se13	0.05	10.7 ± 0.1	1.90 ± 0.001	1.1 ± 0.05		
	Se12	0.5	7.0 ± 0.03	2.07 ± 0.007	0.76 ± 0.03		
	Se7	1.0	17.7 ± 0.1	1.97 ± 0.01	0.9 ± 0.06		
	Se11	1.5	16.0 ± 0.1	1.79 ± 0.007	1.05 ± 0.04		
	Se9	2.5	8.4 ± 0.07	1.7 ± 0.08	0.5 ± 0.07		
	Se6	2.5	12.2 ± 0.03	1.85 ± 0.001	0.77 ± 0.02		

Tabla VI-1 Constantes ópticas del modelo de Tauc para las muestras depositadas a distintas presiones de gas ambiente en la cámara de ablación. Se prepararon dos series de muestras, a distintas densidades de potencia y con el mismo número de pulsos (6000). El camino óptico corresponde a la región más gruesa de las muestras de las serie SeVi, para aquellas muestras para las cuales fue posible calcularlo. En esta serie se hicieron mediciones en distintas regiones de cada muestra. Dado un promedio de los valores de *B* (Tabla VI-2) se obtuvo un espesor aproximado de las otras regiones, el cual se señala con (*).

Para determinar si estos cambios son producidos por fenómenos de esparcimiento (esparcimiento de Rayleigh o de Mie), difusión de luz o por cambios

en la estructura molecular del material depositado conviene comparar los valores de la constante $C = dB$, -en donde d es el espesor y B es la constante del modelo de Tauc (y que tiene un valor constante en el intervalo de las frecuencias ópticas [172, 173])- en las distintas mediciones sobre una misma muestra, para luego compararlo con las otras muestras. Si no hay cambios estructurales, entonces la constante B debe ser la misma en cada una de las mediciones. Esto es, si se tienen N medidas en regiones distintas de una sola muestra se tiene que:

$$C_1 = Bd_1; C_2 = Bd_2; \dots C_N = Bd_N, \quad (V.5)$$

de tal forma que si se conoce el espesor d_i de la i -ésima medida, entonces se puede conocer el valor de la constante B , así como el espesor en las distintas regiones donde se hicieron mediciones. Desafortunadamente, se requiere conocer el espesor de la muestra en otra región de la misma muestra para poder asegurar que el valor de B es efectivamente el mismo. En la tabla VI-2 se encuentran los valores de B encontrados a partir de las mediciones en las regiones de las muestras en donde se conoce el espesor (obtenido por el método de envolventes, ec. VI.3 y VI.4). De estos valores se infiere, entonces, que el valor de B en las distintas muestras es el mismo, al menos en el intervalo dado por su incertidumbre, por lo que un cálculo del camino óptico (espesor d) de las distintas medidas de la absorbancia, es una buena aproximación. Este cálculo del camino óptico de las medidas de absorbancia de la serie SeVi aparece en la tabla VI-1.

Muestra/medida	P (Torr)	B ($\times 10^{-2}$ 1/nm)	E_0	n
SeVi1 B	0.05	7.3 ± 0.6	2.07 ± 0.007	0.84 ± 0.04
SeVi5 A	0.5	8.4 ± 1	2.01 ± 0.007	1.03 ± 0.007
SeVi4 B	1.0	8.0 ± 1	2.0 ± 0.07	1.0 ± 0.2

Tabla VI-2 Valores de la constante B del modelo de Tauc calculadas a partir del espesor de las muestras y la constante C del ajuste, junto con los valores de la energía del borde de absorción E_0 y n .

La dependencia de las constantes del modelo de Tauc (C , E_0 y n) de las muestras con la presión de gas ambiente se realizó sobre aquéllas medidas para las cuales la absorbancia es la mayor. En las gráficas de la figura VI-4, se puede observar que en ambas series de muestras el comportamiento tanto de C (proporcional al espesor de la muestra) como del borde de absorción (E_0) siguen una tendencia similar para los cuales disminuyen sus valores conforme aumenta la presión en el intervalo $0.005 < P < 0.5$ Torr para luego incrementar su valor en $0.5 < P < 1.5$ Torr y luego volver a disminuir para $P > 1.5$ Torr. En ambas series, para presiones mayores a 1.5 Torr, los valores de C tienden a coincidir, mientras que a presiones menores el valor de C de la serie Se –preparada con una densidad de potencia de aproximadamente la mitad de la utilizada en la serie SeVi pero con el mismo número de pulsos- es consistentemente menor, lo cual claramente indica que el espesor de la muestra es proporcional a la densidad de potencia utilizada. Un resultado interesante de la tabla VI-1 es el cambio del exponente n del modelo de Tauc (que indica el orden de la transición electrónica): para el selenio masivo (“bulk”) su valor es de 1, más sin embargo, en las muestras se aprecia que su valor se halla entre 0.6 ± 0.02 (para aquéllas regiones más delgadas de las muestras) y 1.1 ± 0.2 para las muestras preparadas a presiones de gas ambiente de 1.0 Torr. Los valores de n cercanos a $\frac{1}{2}$ pueden deberse a efectos de esparcimiento mientras que los valores entre 0.8 – 1.1 pueden deberse a la presencia de una pseudo banda prohibida de energía [256] –cuyo origen puede deberse también a efectos de esparcimiento. Así, el comportamiento de n –que tiene que ver con el orden de la transición electrónica involucrada en la absorción- tiene un comportamiento particularmente distinto a bajas presiones: en el caso de la serie SeVi, n sufre un aumento brusco desde un valor de 0.84 a una presión de 0.05 Torr a 1 a 0.1 Torr, para luego aumentar monótonicamente hasta un valor de 1.1 en 1 Torr, para finalmente disminuir a un valor de 0.6 para una presión de 2.0 Torr. En cambio, en la serie Se este aumento brusco sólo se observa para presiones de 0.005 con un valor de 1.1 a 1.14 para una presión de 0.05 Torr. Conforme la presión aumenta, el valor de n vuelve a disminuir a valores menores

de 1, para luego volver a alcanzar un valor de 1.05 en $P = 1.5$ Torr y luego alcanzar valores de 0.6 a presiones mayores, como ocurre en la serie SeVi.

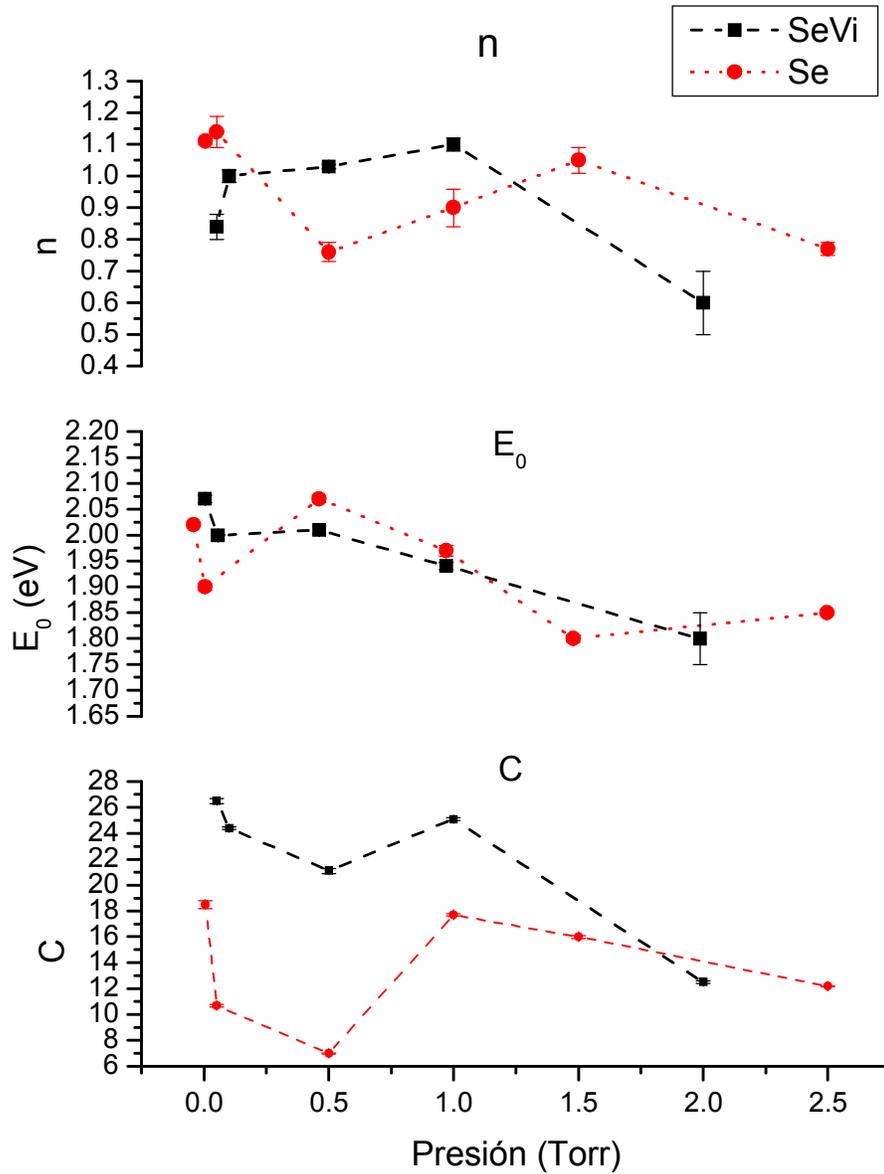


Figura VI-4 Dependencia de las constantes ópticas de las muestras de la serie SeVi (negro) y Se (rojo) con la presión de gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito. Los valores de las constantes de la serie SeVi corresponden a aquellas medidas para las cuales la absorbancia es la mayor.

Como ya se mencionó previamente, el índice de extinción k del selenio es casi cero en la región del cercano infrarrojo (NIR, 600 – 1200 nm), lo cual permite

utilizar el tratamiento de Goodman (ec. IV-6 y IV-7 [237]) para el estudio de la tasa de depósito cuando el camino óptico de las muestras es lo suficientemente grande como para producir bandas de interferencia en el espectro. Para ese propósito, las muestras de la serie SV se prepararon a densidades de potencia de 0.53, 0.54 y 0.57 GW/cm² - similar a las densidad de potencia de la serie SeAr (0.47 GW/cm²) y para las cuales los efectos de la presión de gas ambiente son más dramáticos. Para las muestras que presentan franjas de interferencia en su espectro de transmitancia los resultados obtenidos aparecen en la tabla VI-3.

Densidad de Potencia (GW/cm ²)	Muestra	Presión (Torr)	No. De pulsos (x1000)	Espesor (nm)	RMS[Rq] (nm)
5.3	SV18	0.004	15	361	25
	SV19	0.008	15	469	21
	SV6	0.050	20	314	2
	SV8	1.000	20	4125	1777
	SV12	1.500	20	3884	1848
	SV15	2.000	20	3434	818
	SV16	2.500	20	3607	329
	SV17	2.500	10	3876	904
5.4	SV1	0.012	15	4187	432
	SV2	0.025	10	2529	756
	SV33	0.250	40	455	53
	SV3	0.500	15	341	19
	SV4	0.500	30	439	37
	SV32	0.760	40	573	176
	SV5	2.500	30	3552	592
5.7	SV22	0.500	20	305	48
	SV23	0.500	30	422	72
	SV27	0.500	20	317	58
	SV28	0.500	40	953	279
	SV29	1.500	30	3520	1353
	SV31	2.500	30	4511	2092

Tabla VI-3 Resultados de la medición del camino óptico por transmitancia en el cercano Ir.

De los resultados de la Tabla VI-3 se desprende, como es de esperarse, que existe una fuerte dependencia del espesor de las películas con la densidad de potencia y la presión de gas ambiente. Así, por ejemplo, al comparar la tasa de depósito (camino óptico por pulso) de las muestras SV1 y SV2, resultan muy similares entre sí –dentro del intervalo de sus respectivas incertidumbres (o rugosidad (RMS[Rq])), a pesar del aumento del 50% de la presión de gas ambiente en la muestra SV2. Sin embargo, una disminución del 10% en la densidad de potencia produce cambios notables en la tasa de depósito: las muestras SV18 y SV19, preparadas a una presión menor que las muestras SV1 y SV2, poseen un espesor menor en un orden de magnitud y además el espesor de la muestra preparada a mayor presión (SV19) es mayor que la muestra preparada a menor presión (SV18), a pesar de haberse preparado con el mismo número de pulsos. En la figura VI-5 se puede apreciar el comportamiento del camino óptico de las películas en función de la presión de gas ambiente, para una densidad de potencia de 0.53 GW/cm^2 y un depósito de 20,000 pulsos. En esta figura, el círculo en gris corresponde al camino óptico de la muestra preparada bajo las mismas condiciones pero a la presión de 0.5 Torr y para la cual el cálculo del camino óptico es malo pues en su espectro de transmitancia solo se observa media franja de interferencia, por lo que se encuentra en el límite inferior de medición de camino óptico en la región del espectro medido. De esta figura y de los resultados de la tabla VI-14 se observa un patrón regular en el cual el camino óptico disminuye conforme la presión de gas ambiente aumenta y que a determinada presión –que depende de la densidad de potencia utilizada- desciende bruscamente para luego aumentar a un tamaño relativamente constante, y de un valor comparable al camino óptico producido a bajas presiones, cambiando la rugosidad (o el esparcimiento) de las muestras. Este cambio brusco en el depósito del selenio ocurre alrededor de los 0.5 Torr independientemente del intervalo de densidades de potencia utilizadas ($0.53 - 1.04 \text{ W/cm}^2$). Así, por ejemplo, para las muestras de las series SeVi y Se es precisamente a esta presión que el valor de la constante C disminuye para luego volver a aumentar con la presión.

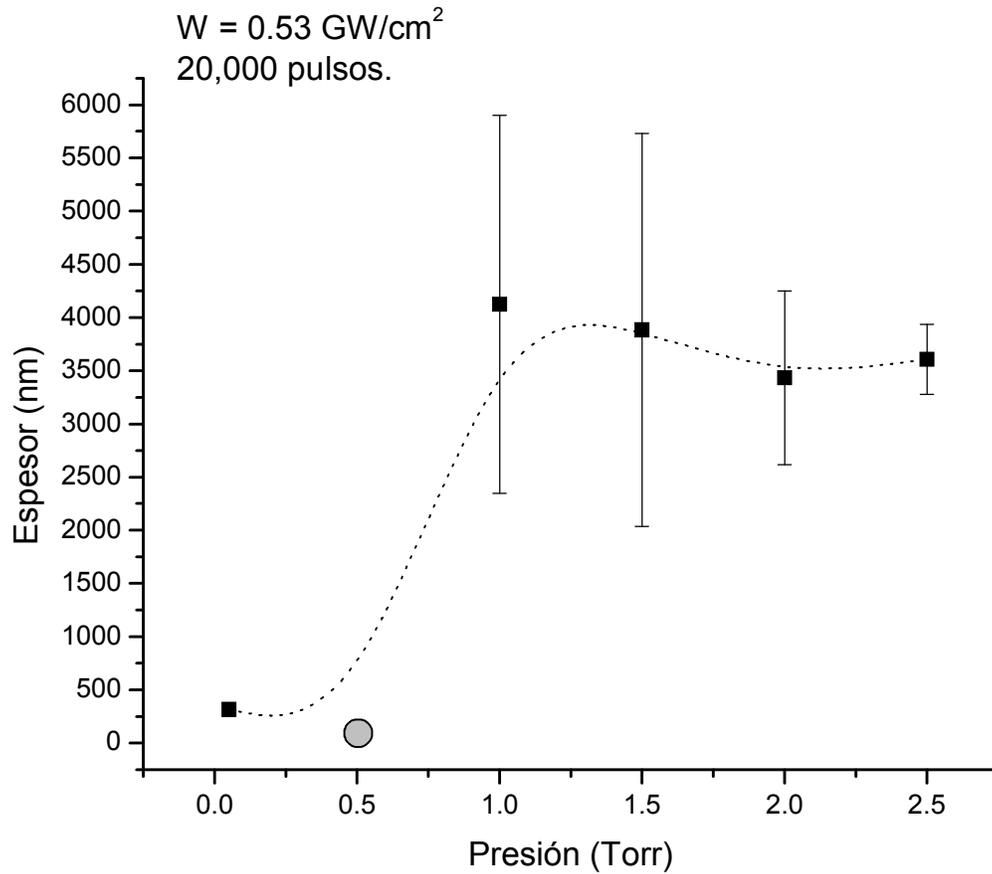


Figura VI-5 Comportamiento del camino óptico de películas delgadas en función de la presión de gas ambiente durante el depósito. La línea punteada es tan sólo una ayuda para la vista.. Las barras de error corresponden a la rugosidad media de la muestra y que puede relacionarse con el espaciamiento de la muestra.

El espectro de la parte real del índice de refracción, n , de las muestras preparadas a distintas presiones de gas ambiente y a una densidad de potencia de 5.7 GW/cm² está graficado en la figura VI-6. De esta figura se aprecia que la muestra con el mayor índice es aquella preparada a la menor presión de gas ambiente, y por lo tanto la más densa, así que su comportamiento presenta una variación constante en el intervalo del IR cercano. Conforme la presión de gas ambiente en la cámara aumenta, el índice de refracción disminuye, como se observa en el espectro de la muestra preparada a 0.025 Torr (línea naranja en la

figura), aunque su variación a lo largo del espectro electromagnético permanece, también, constante. En cambio, en las muestras preparadas a una mayor presión de gas ambiente durante el depósito, el índice de refracción presenta cambios bruscos a lo largo del espectro lo cual es una clara indicación de los efectos de esparcimiento de luz en las muestras. Cabe hacer notar que en todas las muestras el índice de refracción adquiere valores entre 2 y 3 para todas las muestras en el intervalo del Ir cercano.

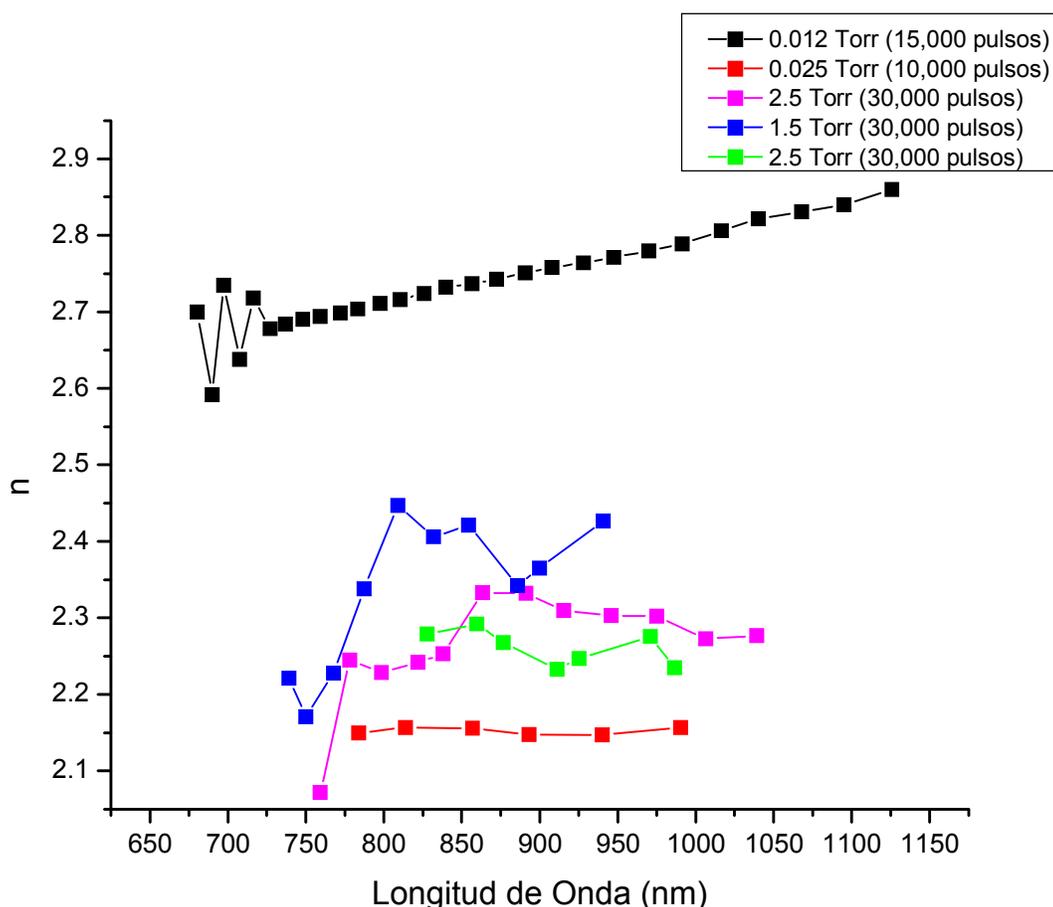


Figura VI-6 Comportamiento de la parte real del índice de refracción para distintas muestras preparadas a diferentes presiones de gas ambiente. Las líneas son tan solo una ayuda para su visualización. El índice de refracción se calculó para aquellas longitudes de onda en donde aparecen los máximos y mínimos de los patrones de interferencia en los espectros de transmitancia de las muestras.

Estos resultado señalan la presencia de poros en las muestras preparadas a presiones de gas ambiente mayores a 1.0 Torr. En este sentido, si se considera que los poros son esferas de aire ($\varepsilon = n^2 \approx 1$) embebidas en a-Se, se puede utilizar la teoría de Maxwell Garnett de la función de respuesta dieléctrica del medio efectivo [257] con la cual se obtiene la ecuación de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{(\varepsilon_f - 1)}{1 + (\varepsilon_f - 1)F} = p \frac{(\varepsilon_{aSe} - 1)}{1 + (\varepsilon_{aSe} - 1)F} \quad (\text{VI.6})$$

en donde ε_f , ε_{aSe} , son las funciones de respuesta dieléctrica efectiva y del a-Se respectivamente; F son los factores de despolarización (que depende de la forma geométrica de las inclusiones en el medio y que para esferas $F = 1/3$) y p es el “factor de llenado” (filling factor), también llamado “densidad de empaquetamiento” (packing density). De esta ecuación se desprende que para una densidad de empaquetamiento nula, el índice de refracción tiende a 1, esto es, tiende al índice de refracción de los poros. En cambio, si la densidad de empaquetamiento es 1, entonces el índice de refracción corresponde al del material de la película. Para densidades de empaquetamiento intermedias, se encuentra que el índice de refracción se encuentra entre 1 y aquél del material de la película. Al obtener la densidad de empaquetamiento, es posible conocer la densidad de la película, dada por:

$$\rho = p\rho_0 \quad (\text{VI.6})$$

en donde ρ_0 es la densidad del material masivo³. En la tabla VI-4 aparece el cálculo de la densidad de empaquetamiento relativa de las muestras que aparecen en la figura VI-6, para la cual se tomo como referencia el índice de refracción de la muestra SV1 (cuyo índice de refracción aparece en color negro en la figura VI-6), en la región del espectro entre 750 – 1050 nm.

³ En general, si los poros son de otro material distinto al aire, la densidad de la película estará dada por: $\rho = p\rho_0 + (1 - p)\rho_v$, en donde ρ_v es la densidad de la sustancia que compone a los poros (o inclusiones).

Muestra	Presión (Torr)	Pulsos (x 1000)	p
SV1	0.012	15	1
SV2	0.025	10	0.80 ± 0.01
SV5	2.5	30	0.84 ± 0.04
SV8	1.0	20	0.86 ± 0.04
SV12	1.5	20	0.86 ± 0.04
SV28	0.5	40	0.87 ± 0.04
SV29	1.5	30	0.87 ± 0.06
SV31	2.5	30	0.84 ± 0.021

Tabla VI-4 Densidad de empaquetamiento relativa a la muestra SV1 de las películas delgadas, preparadas con una densidad de potencia de 0.54 – 0.57 GW/cm².

En los resultados de la tabla VI-4 se encuentra que la densidad de empaquetamiento de las películas delgadas disminuye con el aumento de la presión de gas ambiente y que, a partir de 20,000 pulsos, permanece casi constante. También se puede inferir de estos resultados que el número de pulsos es un factor importante en la densidad de empaquetamiento: la muestra SV2 tiene la menor densidad de entre todas las muestras a pesar de que la presión de gas ambiente presente en la cámara de ablación durante el depósito fue de 0.025 Torr. Otro aspecto interesante es el hecho de que el índice de refracción de la muestra SV1, en esta región del espectro, es mayor que el que se obtiene en películas delgadas preparadas por otros métodos de depósito físico de vapor [258, 175].

Estos resultados, así como los presentados en el capítulo V, indican que la presión de gas ambiente provee de un mecanismo eficiente no sólo de nucleación y crecimiento de cúmulos en fase de vapor, sino también es un mecanismo de enfriamiento rápido –templado- de estos cúmulos, lo cual se traduce en el depósito de películas porosas. Esta porosidad es más evidente en el depósito con un bajo número de pulsos (número dado por la combinación (densidad de potencia – presión de gas ambiente)) por lo que se pueden entender los cambios en el color de las muestras presentadas en la figura V-16 como consecuencia del esparcimiento (“Light scattering”). Así, cuando una partícula se encuentra

expuesta a una onda electromagnética, los electrones en esta oscilan a la misma frecuencia que la de la onda incidente. De esta forma, un electrón que oscila radia energía electromagnética con la misma frecuencia de la de la oscilación y es esta radiación la que constituye la luz esparcida. Sus propiedades dependen de la composición, tamaño, forma y homogeneidad de la partícula así como del índice de refracción del medio en el que se encuentra. La luz esparcida por una esfera homogénea queda descrita en la solución de Mie a las ecuaciones de Maxwell [259] y estas relaciones comprenden el comportamiento de partículas esféricas de cualquier material y tamaño. Existen en la literatura revisiones muy extensas en este campo (como en [91] y para partículas inhomogéneas y de forma distinta a la esférica en [260]). El esparcimiento de luz para partículas de selenio suspendidas en solución se encuentra reportado en [182, 261 - 263]. En el caso de las muestras⁴ SV9 (1.0 Torr), SV10 (1.5 Torr), SV13 (2.0 Torr) y SV24 (0.5 Torr), depositadas a una densidad de potencia de 0.54 GW/cm² y 10,000 pulsos, y para las cuales su espectro de absorbancia en la región del Ir-cercano no presenta franjas de interferencia, se hizo el análisis de esparcimiento utilizando la teoría de Mie (partículas esféricas) en la región del espectro entre 720 – 1150 nm, región en donde el índice de refracción del selenio es sólo real (no absorbente). Dado que la teoría de Mie es válida para partículas aisladas, separadas al menos por una distancia de tres radios entre sí [91], el ajuste es una medida de la rugosidad media de las muestras. De esta manera, se puede considerar la conformación de estas películas delgadas como constituida por agregados esféricos dispersos - compuestos por cúmulos de a-Se depositados en fase de vapor- cuyo comportamiento óptico resulta semejante al de los aerosoles o nubes de polvo. De acuerdo a la ley de Beer-Lambert, la intensidad de un haz incidente decrece a una distancia d por la fracción $\exp(-\alpha d)$, en donde el coeficiente de extinción α puede calcularse al hacer la suma de las contribuciones de las n -ésimas ondas magnéticas y eléctricas parciales a_n y b_n :

⁴ A las muestras SV9, SV10 y SV13 se midió el perfil en el borde de las mismas, resultados que aparecen en el Capítulo V.

$$\alpha = N \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_n (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (\text{VI.7})$$

En donde:

$$a_n = \frac{\psi'_n(y)\psi_n(x) - m\psi_n(y)\psi'_n(x)}{\psi'_n(y)\zeta_n(x) - m\psi_n(y)\zeta'_n(x)}, \quad (\text{VI.8})$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(y)\psi_n(x) - \psi_n(y)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(y)\zeta_n(x) - \psi_n(y)\zeta'_n(x)},$$

n = número de partículas por centímetro cúbico.

λ_0 = longitud de onda de la luz en el vacío.

n_0 = Índice de refracción del medio.

m = Índice de refracción de las partículas relativo al del medio.

$\operatorname{Re}(\dots)$ = parte real de (...).

r = radio de la partícula.

$$x = 2\pi r / \lambda$$

$$y = mx$$

Esta solución, que involucra las funciones de Riccati-Bessel ψ_n y ζ_n y sus derivadas ψ'_n y ζ'_n fue encontrada por Debye [264]. Si ahora se introducen las funciones A_n y B_n [261]:

$$A_n = \frac{3i(2n+1)}{2rx^2} a_n \quad (\text{VI.9})$$

$$B_n = \frac{3i(2n+1)}{2rx^2} b_n \quad (\text{VI.10})$$

Entonces el coeficiente de absorción α (ec. VI.7) queda como:

$$\alpha = NV \sum_n \operatorname{Im}(A_n + B_n) \quad (\text{VI.11})$$

En donde V = volumen de la partícula e $\operatorname{Im}(\dots)$ = parte imaginaria de (...). Se define, entonces, el coeficiente de extinción de Mie, K , correspondiente a una dada fracción de volumen NV , como [91, 260]:

$$K = \frac{\alpha}{NV} = \sum_n \operatorname{Im}(A_n + B_n) \quad (\text{VI.12})$$

Esta función K es muy útil dado que está linealmente relacionada con la absorbancia medida experimentalmente. Las unidades de K , α , A_n y B_n están dadas en cm^{-1} . Se define el factor de eficiencia Q_{ext} como:

$$Q_{ext} = \frac{\alpha}{N\pi r^2} = K \frac{4}{3} r = \frac{4}{3} r \cdot \sum_n \text{Im}(A_n + B_n) \quad (\text{VI.13})$$

En el presente análisis, el cálculo de K se realizó por medio de *Mathematica* 5.2 y se utilizaron los primeros 40 miembros de la suma en la ecuación VI.12. En la figura VI-7 aparece el espectro de K para distintos radios de partículas en la región 250 – 1150 nm para el cual se utilizó el índice de refracción reportado en [258]. Estos resultados concuerdan bastante bien con los cálculos reportados en [261, 263].

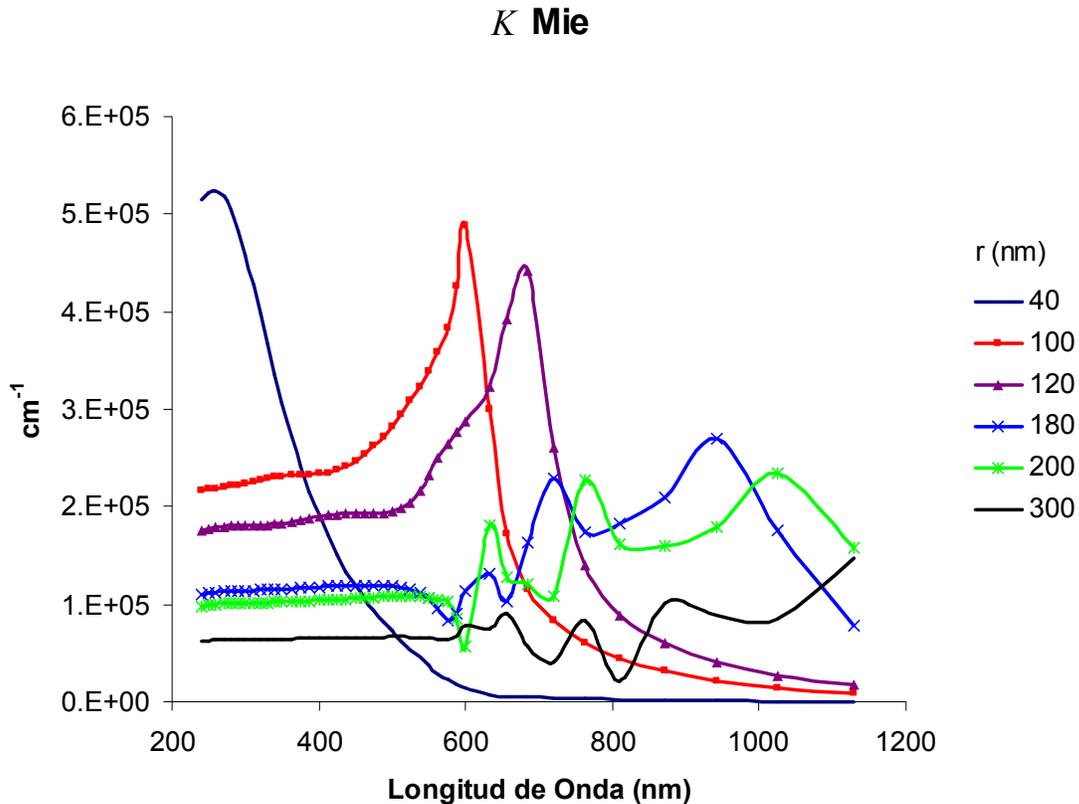


Figura VI-7 Coeficiente de extinción de Mie (K) para distintos radios de partículas en función de la longitud de onda. El índice de refracción utilizado es el reportado en [258].

Un aspecto fundamental en el análisis de las muestras es el hecho de la distribución de tamaños que componen las películas delgadas. Tal y como lo ocurre en [261], la forma de las curvas, la longitud de onda, y la intensidad correspondiente a los distintos máximos del coeficiente de extinción están fuertemente influenciados por la distribución de tamaños de las partículas. Si las partículas son heterodispersas, esto es, tienen distintos radios, con $N(r)dr$ partículas con radios entre r y $r + dr$ por unidad de volumen, entonces:

$$\alpha = \int_0^{\infty} Q_{ext} N(r) \pi r^2 dr \quad (\text{VI.14})$$

En donde Q_{ext} depende de r debido a su presencia en el argumento $x = 2\pi r/\lambda$. La elección de una densidad de distribución $N(r)$ es complicada cuando las partículas presentan una gran dispersión de tamaños. Una distribución normal (gausiana) admite valores negativos de r , lo cual no tiene ningún significado físico, por lo que suele elegirse una densidad de distribución Log-Normal [91, 261, 262, 265]:

$$N(r; \mu, \sigma) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln r - \mu)^2}{2\sigma^2}}; \quad (\text{VI.15})$$

$$r \geq 0, \quad \sigma \geq 0, \quad -\infty \leq \mu \leq \infty.$$

En donde μ y σ son el promedio y la desviación estándar respectivamente, del logaritmo de r [266]. Para desviaciones estándar pequeñas ($\sigma \leq 0.1\mu$) la distribución Log-Normal puede aproximarse por una distribución normal.

Para el análisis de los espectros de absorbancia de las muestras ya mencionadas el procedimiento consistió en realizar tablas de valores de K para cada valor promedio de r , r_μ , con valores de σ entre $0.01r_\mu \leq r \leq 0.5r_\mu$, haciendo la integral VI.14 numéricamente, con la densidad de distribución Log-Normal y para cada valor de λ . Para $\sigma < 0.2 r_\mu$ el cálculo se realizó siguiendo el procedimiento descrito en [262] en el cual se calculó la función de distribución normal $N(r)$ para cada radio medio r_μ y la distribución estándar σ , los valores de $N(r)$ se calcularon para todos los radios de partículas entre $\mu_{\min} = \mu(1-5\sigma)$ y $\mu_{\max} = \mu(1+5\sigma)$ en

intervalos de 1 nm. De esta forma, para cada valor de μ , esta combinación de valores de K con los valores de la densidad de distribución permiten la construcción de un conjunto de curvas de $K(\mu, \sigma)$ con las cuales se puede comparar el espectro experimental. Este método tiene una precisión tanto de la distribución de tamaños como del tamaño de las partículas de $\pm 1\text{nm}$ [262]. El ajuste de los espectros de absorbancia medidos se hizo de acuerdo a la relación:

$$\begin{aligned} A(\lambda) &= l \cdot \alpha(\lambda) = NVl \cdot K(\lambda) \\ \Rightarrow & \\ \frac{A(\lambda)}{K(\lambda)} &= NVl \end{aligned} \tag{VI.16}$$

En donde l es el camino óptico de la muestra. De esta forma, se procedió a calcular este cociente para cada espectro con el conjunto de las curvas calculadas y el mejor ajuste ocurre para aquella $K(r_{\mu}, \sigma)$ para la cual la desviación estándar del cociente (VI.16) resulta mínima. Dada la posibilidad de una condensación rápida de las especies de ablación, tal que el material depositado se encuentre en una fase amorfa distinta a la producida por depósito físico de vapor (PVD), este análisis se hizo para dos conjuntos de K : uno calculado a partir del índice de refracción reportado en [258] y otro calculado a partir del índice de refracción de la muestra SV1. En la Tabla VI-5 están los resultados del ajuste para todas las muestras y en las figuras VI-8 – VI-9 aparecen las gráficas de los espectros de las muestras, su ajuste y el coeficiente de extinción para cada r promedio (r_{μ}) por ambos conjuntos de K y en las cuales se puede apreciar el efecto de la distribución de tamaños en el coeficiente de extinción.

De los resultados de la tabla como de las figuras se encuentra que el mejor ajuste ocurre cuando se utiliza el índice de refracción obtenido de la muestra SV1, salvo en el caso de la muestra SV24, preparada a una presión de 0.5 Torr, para la cual el error del ajuste es muy semejante. Tal y como se observa en las figuras VI-8 y VI-9 las curvas de extinción sufren cambios notables cuando se hace el cálculo al considerar la distribución de tamaños. En todos los ajustes se observa que las

muestras las partículas que las componen tienen una distribución de 10 – 40% respecto al radio medio (r_μ).

Muestra	P (Torr)	n_K [258]			n_{SV1}		
		$r_\mu \pm \sigma$ (nm)	$\langle A/K \rangle$ (nm)	Error ajuste (%)	$r_\mu \pm \sigma$ (nm)	$\langle A/K \rangle$ (nm)	Error ajuste (%)
SV24	0.5	220 ± 44	258 ± 6	2.3	200 ± 20	951 ± 24	2.5
SV9	1.0	160 ± 48	764 ± 23	3.0	145 ± 29	424 ± 6	1.5
SV10	1.5	190 ± 76	2440 ± 69	2.8	170 ± 68	2300 ± 21	0.9
SV13	2.0	270 ± 41	2930 ± 110	3.7	240 ± 72	852 ± 16	1.8

Tabla VI-5 Resultados del ajuste de los espectros de absorbanza por el modelo de esparcimiento de Mie para partículas esféricas de a-Se. n_K y n_{SV1} corresponden al cálculo hecho con el índice de refracción reportado en [258] y el obtenido para la muestra SV1. También se incluye el error (*err.*) en el ajuste.

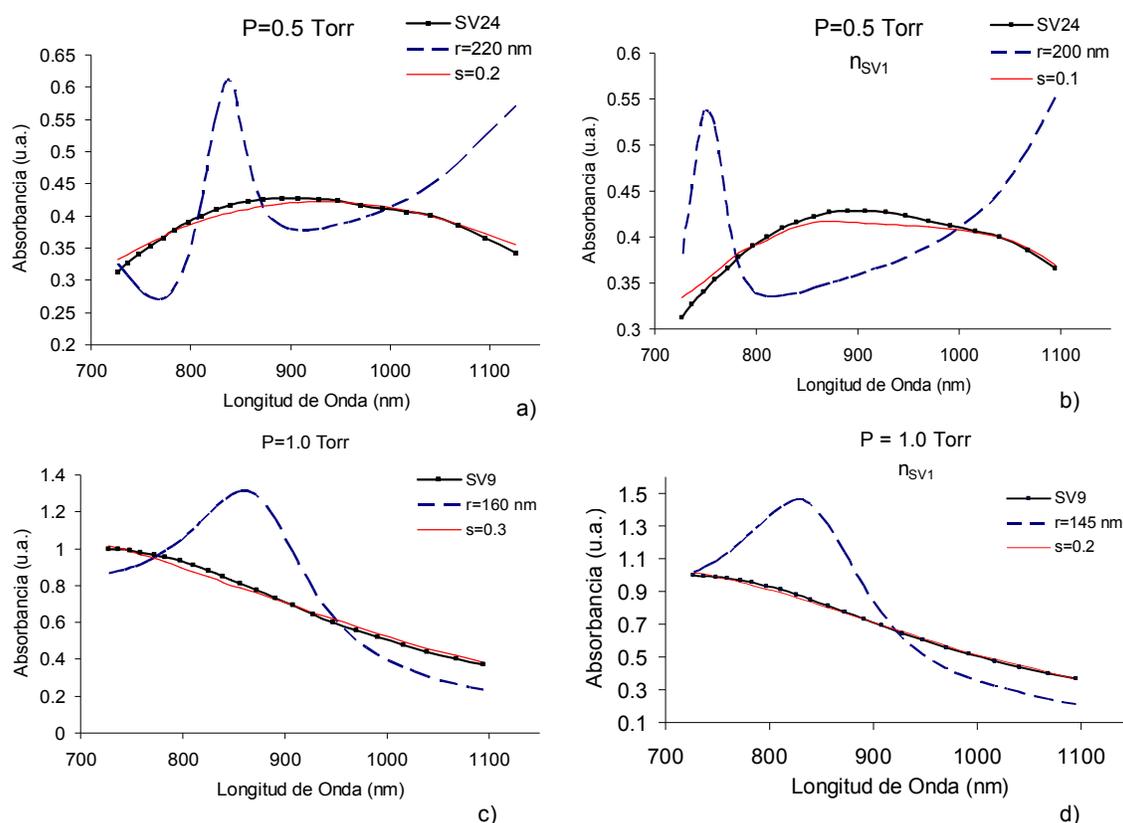


Figura VI-8 Espectros de absorbanza (línea continua y puntos) y su ajuste (línea cortada) en términos del coeficiente de extinción de Mie (línea cortada) para las muestras SV24 a) cálculo de K utilizando el índice de refracción de [258], b) índice de refracción de SV1; SV9, c) índice de refracción de [258] y d) índice de refracción de SV1. $s = \sigma/r_\mu$ corresponde a la curva de K con la distribución de tamaños dada por el radio medio r_μ y su desviación estándar σ .

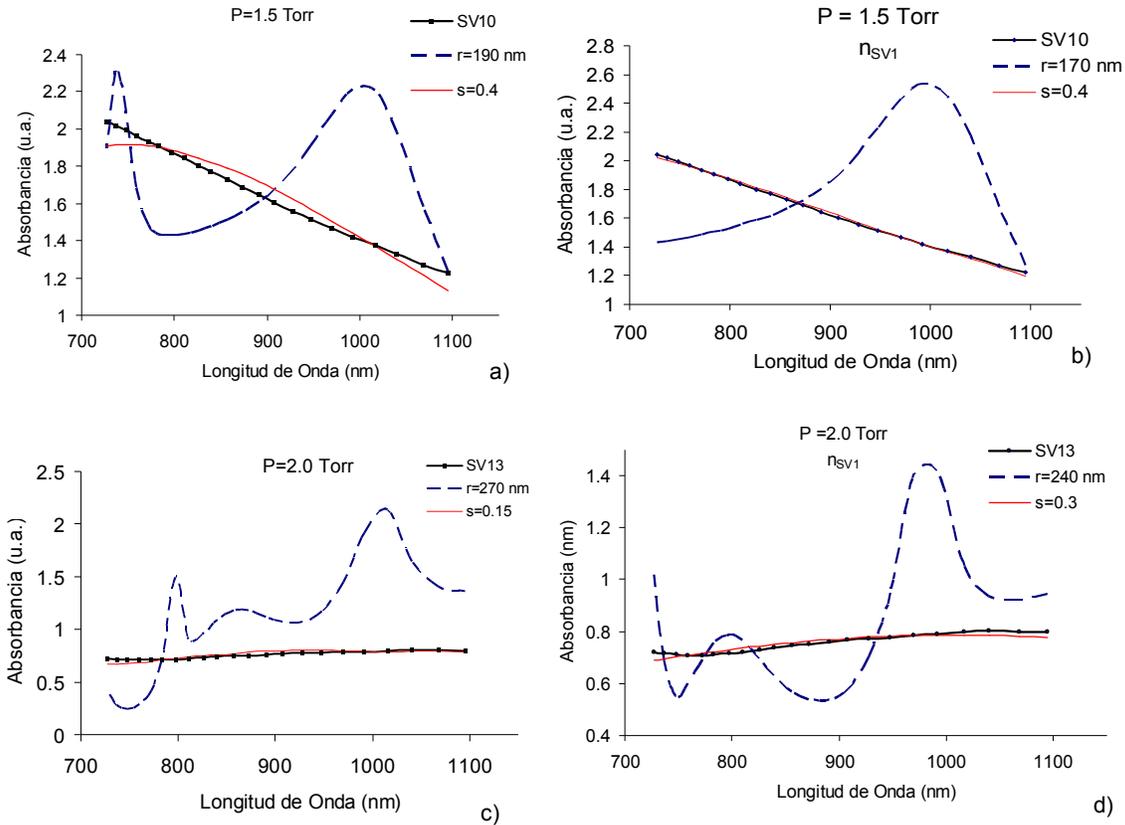


Figura VI-9 Espectros de absorbancia (línea continua y puntos) y su ajuste (línea cortada) en términos del coeficiente de extinción de Mie (línea cortada) para las muestras SV10 a) cálculo de K utilizando el índice de refracción de [258], b) índice de refracción de SV1; SV13, c) índice de refracción de [258] y d) índice de refracción de SV1. $s = \sigma/r_\mu$ corresponde a la curva de K con la distribución de tamaños dada por el radio medio r_μ y su desviación estándar σ .

Un aspecto fundamental de este análisis consiste en la elección del índice de refracción; en la figura VI-10 aparecen los dos índices de refracción utilizados (VI-10 a)), junto con el cálculo de K para distintos tamaños de partículas (40 nm (VI-10 b)), 160 nm (VI-10 c)) y 240 nm (VI-10 d))). Como se puede observar, el espectro de ambos índices es totalmente distinto: mientras que n para SV1 crece monótonicamente con λ , el índice de refracción n_K (reportado en [258]) disminuye de manera constante. Esta diferencia tiene efectos notables en el cálculo de K . Cuando el radio de las partículas es menor a 80 nm, su comportamiento en el Ir-cercano es casi el mismo con ambos índices de refracción, pero conforme el radio

aumenta, los máximos del coeficiente de extinción sufren un corrimiento en λ , el cual se ve reflejado en la diferencias de los radios medios de las partículas resultado del ajuste realizado con los dos conjuntos de curvas de extinción (n_{SV1} y n_K).

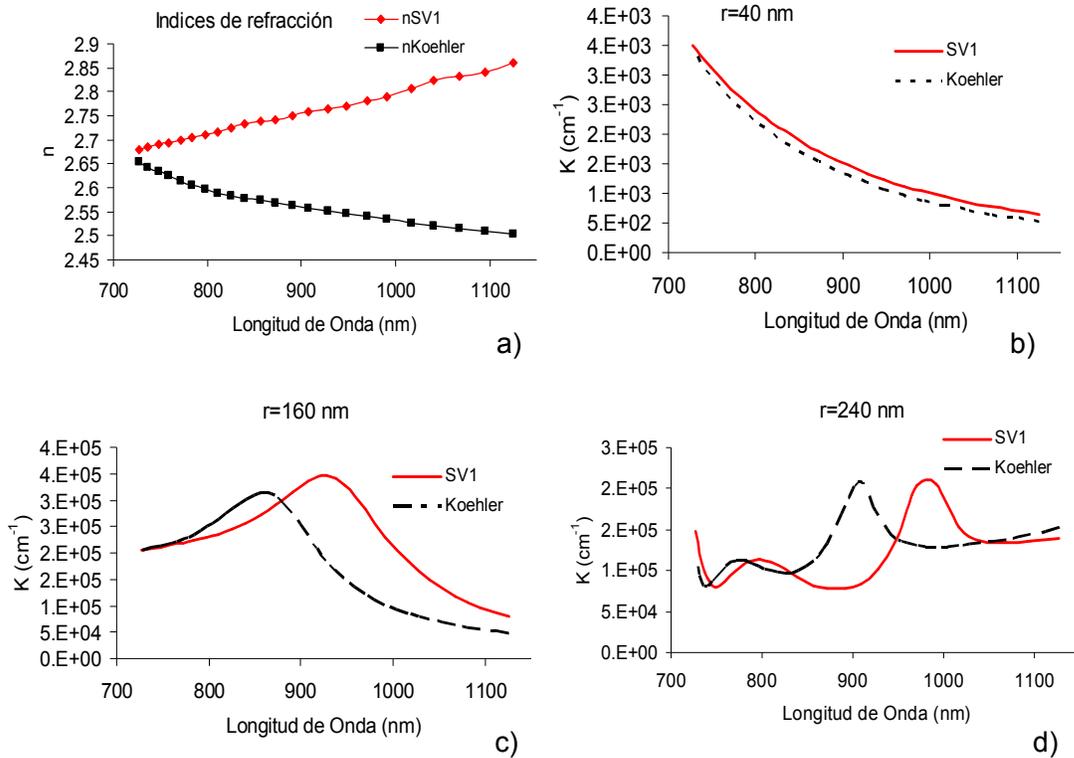


Figura VI-10 a) Índices de refracción utilizados en el cálculo del coeficiente de extinción de Mie: n_{SV1} (línea continua) y n_K (línea discontinua). Comparación entre los cálculos para partículas del mismo radio utilizando n_{SV1} (línea continua) y n_K (línea discontinua) para $r = 40$ (b)), 160 (c)) y 240 (d)) nm. SV1 se refiere al uso del índice de refracción de la muestra SV1 y Koehler se refiere al índice de refracción reportado en [258].

El comportamiento tanto del radio medio, r_{μ} , como del camino óptico d ($= A/K$) de las muestras en función de la presencia de gas ambiente durante el depósito se observa en las figuras VI-11 y VI-12 respectivamente. El comportamiento del tamaño de las partículas, así como su distribución –dada como barras de error en la figura VI-11, es muy semejante para ambos conjuntos

de curvas de ajuste (n_{SV1} y n_K), en las cuales se observa que el radio medio decrece para luego volver a aumentar a partir de $P=1.0$ Torr.

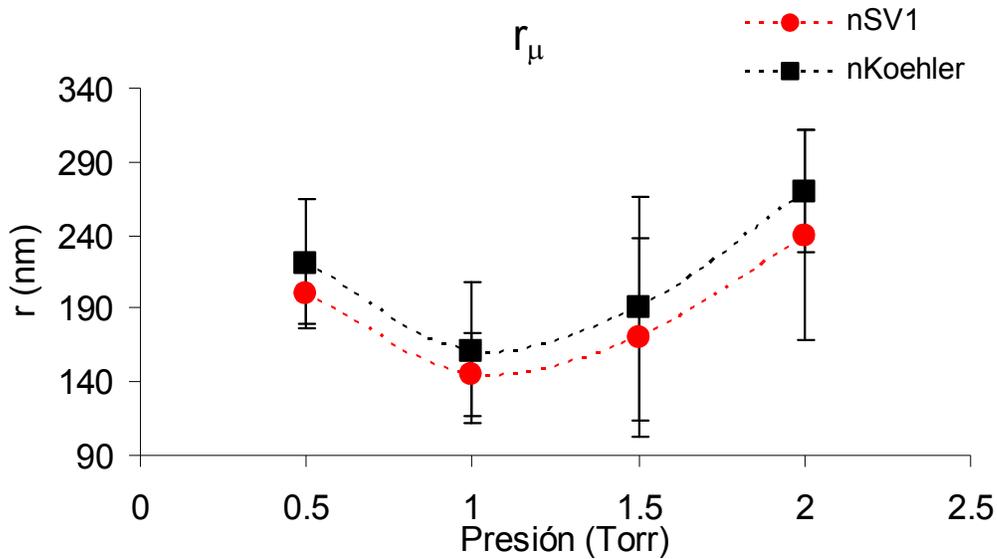


Figura VI-11 Comportamiento del tamaño, dado en términos del radio medio, r_{μ} , de las partículas en función de la presión de gas ambiente: ajuste con n_{SV1} (círculos), ajuste con n_K (cuadros). Las líneas de error representan a la distribución de tamaños para cada radio r_{μ} . Las líneas punteadas son sólo una ayuda para la vista.

En cambio, el comportamiento del camino óptico, figura VI-12, resulta muy distinto en ambos ajustes: en el caso de n_K aumenta conforme al aumento de la presión de gas ambiente, mientras que cuando se utiliza n_{SV1} su comportamiento es semejante al obtenido en otras muestras (figura VI-5) y también muy semejante al comportamiento del espesor de las muestras medido por perfilometría (sección V.4.3). De hecho, en las muestras SV9 ($P=1.0$ Torr), SV10 ($P=1.0$ Torr) y SV13 (2.0 Torr) las medidas de perfilometría y las correspondientes a este ajuste concuerdan con la distribución de material característica del depósito por PLD discutida en la sección V.4.3.

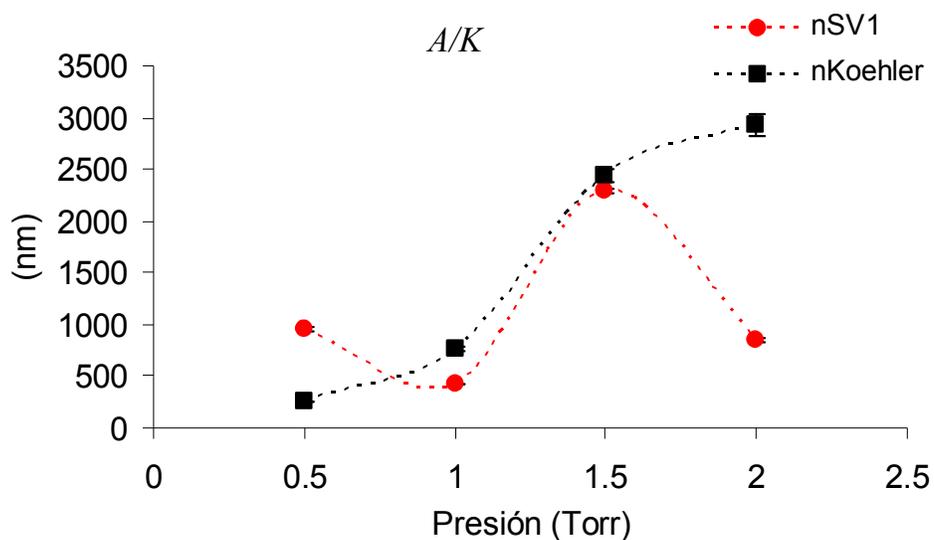


Figura VI-12 Comportamiento del camino óptico, dado por el cociente de la medición de la absorbancia y el coeficiente de extinción de Mie, en función de la presión de gas ambiente durante el depósito. Ajuste con los índices de refracción n_{SV1} (círculos) y n_K (cuadros). Las líneas punteadas son sólo una ayuda para la vista.

Tanto el error en el ajuste como el valor del camino óptico de las muestras indica que el índice de refracción de las partículas que componen las distintas películas delgadas es, al menos, similar al de la muestra SV1. Esto significa que las partículas depositadas son producto de la condensación en fase de vapor del material ablacionado, y que tal como se discute en la sección V.5., el aumento en la presión de gas ambiente incrementa el tamaño de las partículas depositadas, lo cual se ve reflejado en el aumento en el tamaño de los agregados, al menos para presiones mayores a 1.0 Torr. Claro está que el modelo de esparcimiento presentado aquí considera a las partículas depositadas se agregan en una geometría esférica lo cual no es necesariamente cierto, ya que es probable el efecto de desparrame (“splat”) en la superficie del sustrato y que es mas evidente en la muestra SV24, preparada a 0.5 Torr, desparrame que es resultado de la competencia entre los mecanismos de coalescencia y yuxtaposición, el cual desaparece para presiones mayores en donde la agregación se da por yuxtaposición. También, el tamaño de estos agregados (145 – 240 nm),

consistente con el comportamiento de condensación de aerosoles [265], resulta aproximadamente del doble de tamaño que en el depósito en Au (111) (sección V.2.1.3), lo cual indica una menor interacción entre el material depositado y el sustrato y mayor entre las especies depositadas.

VI.2 Elipsometría.

Se hicieron medidas de elipsometría para las muestras de la serie SeVi a tres ángulos de incidencia distintos (60° , 65° y 70°) y en la región UV-vis-NIR del espectro electromagnético (250 – 1700 nm). Estas medidas se efectuaron en la misma región para cada muestra correspondiente a las medidas de absorción que aparecen en la figura VI-3. Estas mediciones indican que para longitudes de onda menores al borde de absorción ($\lambda < 600$ nm) el espectro de $\Psi = R_s/R_p$ presenta oscilaciones periódicas las cuales indican –como es de esperarse- reflexiones internas entre la película y el sustrato, con una fuerte dependencia del ángulo de incidencia; por su parte, el espectro de Δ (la diferencia de fases entre R_s y R_p) también presenta claramente la dependencia con el ángulo de incidencia, pues las discontinuidades que aparecen, –cambios bruscos en forma de picos- revelan los cambios en el camino óptico de la luz. Bajo esta circunstancia, la aproximación de cuerpo masivo (ec. IV-10) no es válida en esta región del espectro y estas características se pueden apreciar en las gráficas de la figura VI-13 de la muestra SeVi1, por ejemplo.

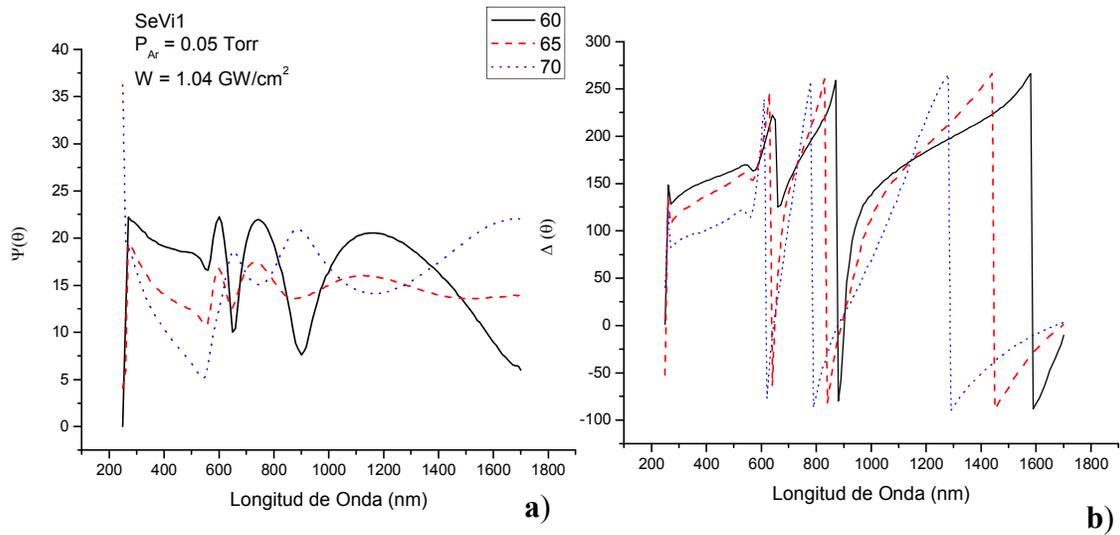


Figura VI-13 Valores experimentales de Ψ (a) y Δ (b) de la muestra SeVi1.

La presencia de un gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito hace que se deposite una película no congruente, esto es, con un aumento en la rugosidad de las muestras conforme el depósito se realiza a mayores presiones. Dada la sensibilidad de la elipsometría, la rugosidad de las muestras produce efectos de reflexión difusa en la superficie lo cual amplifica la dependencia con el ángulo de incidencia y tal y como se observa en la figura VI-14, los valores tanto de Ψ como de Δ en el espectro de la muestra SeVi5, cambian drásticamente aún para longitudes de onda menores que el borde de absorción.

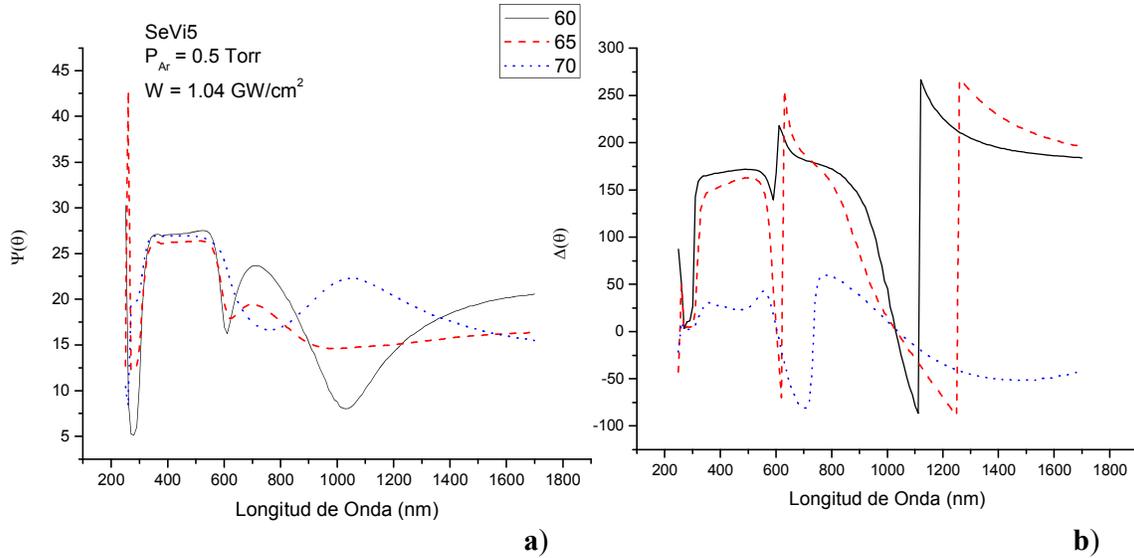


Figura VI-14 Valores experimentales de los ángulos elipsométricos Ψ (a) y Δ (b) de la muestra SeVi5.

Estos efectos se ven reflejados de manera notable en la aproximación de cuerpo masivo, el cual provee de una constante dieléctrica compleja efectiva $\langle \epsilon \rangle$. Si el camino óptico de la muestra es lo suficientemente grande como para que la luz no penetre hasta el sustrato y la película es homogénea, entonces el valor de $\langle \epsilon \rangle$ será el mismo para distintos ángulos de incidencia y este representa a la constante dieléctrica del material en sí. Así ocurre para la muestra SeVi1 en la región de longitudes de onda menores al borde de absorción como se observa en la figura VI-15a. En cambio, en las otras muestras el valor de $\langle \epsilon \rangle$ depende fuertemente del ángulo de incidencia (ver, por ejemplo, la figura VI-15b).

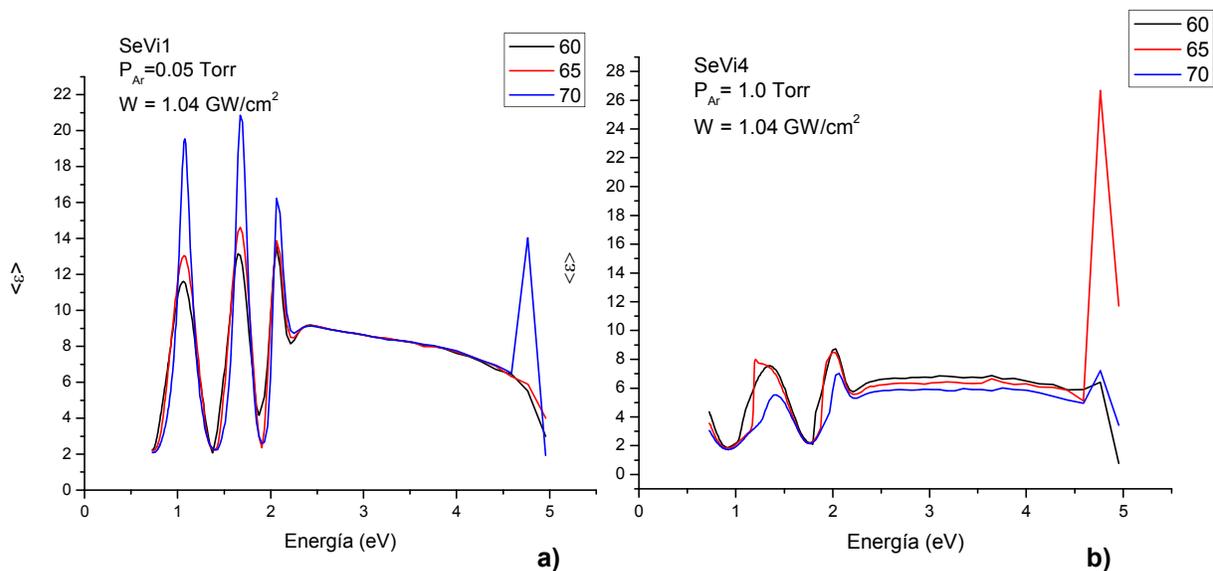


Figura VI-15 Constante dieléctrica efectiva $\langle \epsilon \rangle$ para las muestras a) SeVi1 y b) SeVi4. Nótese que en la región para energías mayores al borde de absorción (2 eV) los valores de $\langle \epsilon \rangle$ coinciden para los tres ángulos de incidencia en a); en cambio, esto no ocurre así en b) lo cual proviene de la contribución del sustrato a la constante dieléctrica efectiva. En la región de bajas energías (< 2 eV; > 600 nm) la contribución del sustrato es evidente en ambas muestras.

La variación con el ángulo de incidencia de la constante dieléctrica efectiva indica que las películas depositadas a presión de gas ambiente no son homogéneas. Conforme el ángulo de incidencia aumenta, el camino óptico de la luz será mayor y en cuerpos masivos se considera, como regla general [238], que el aumento del coeficiente de extinción (constante de absorción) en semiconductores provoca en el ángulo de Brewster un incremento de Ψ y una transición menos brusca para Δ . Esto ocurre en todas las muestras en su espectro en la región de energías mayores que el borde de absorción, por lo que una comparación para los dos ángulos de mayor incidencia (65° y 70°) de sus espectros –en donde la contribución del sustrato debe ser mínima– puede dar información acerca de la constitución de las muestras. En las figuras VI-16 y VI-17 aparecen los espectros de la constante de función dieléctrica efectiva de las 4

muestras restantes de la serie SeVi en la región de energías mayores al borde de absorción para estos ángulos de incidencia.

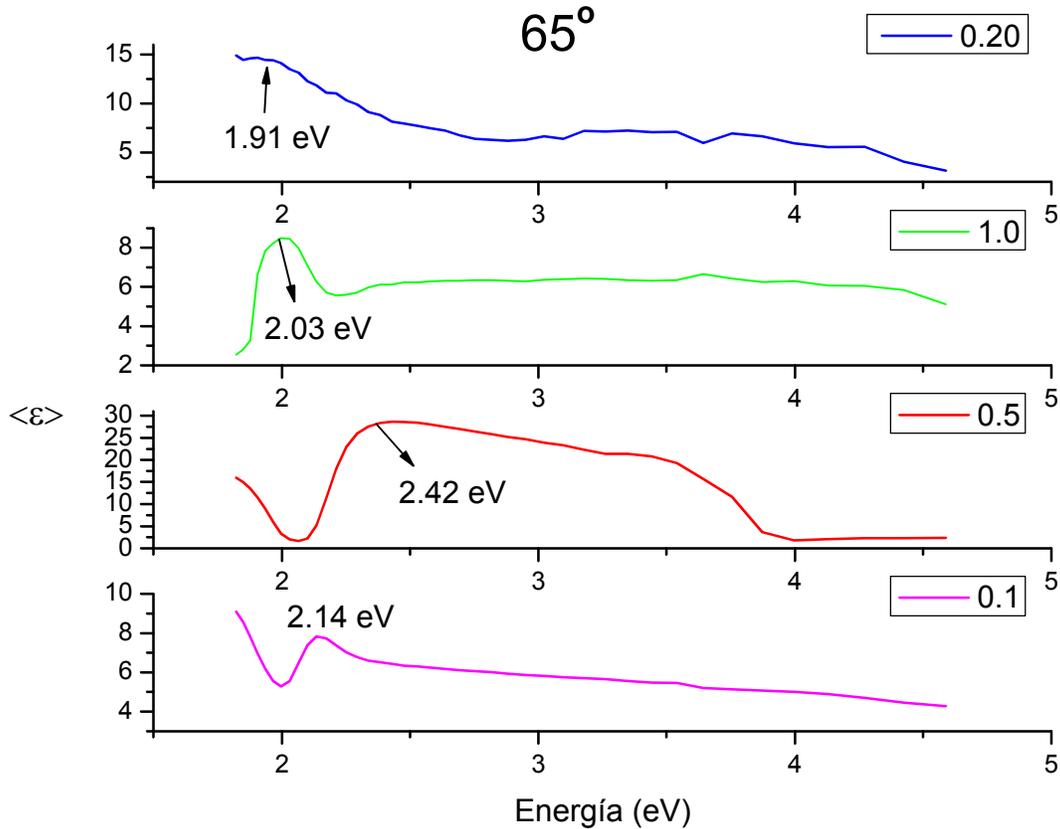


Figura VI-16 Constante dieléctrica efectiva de las muestras de la serie SeVi en la región de energías mayores al borde de absorción obtenidas por elipsometría a un ángulo de incidencia a 65°. En cada espectro se señala la banda de absorción asociada a la brecha de energía E_g

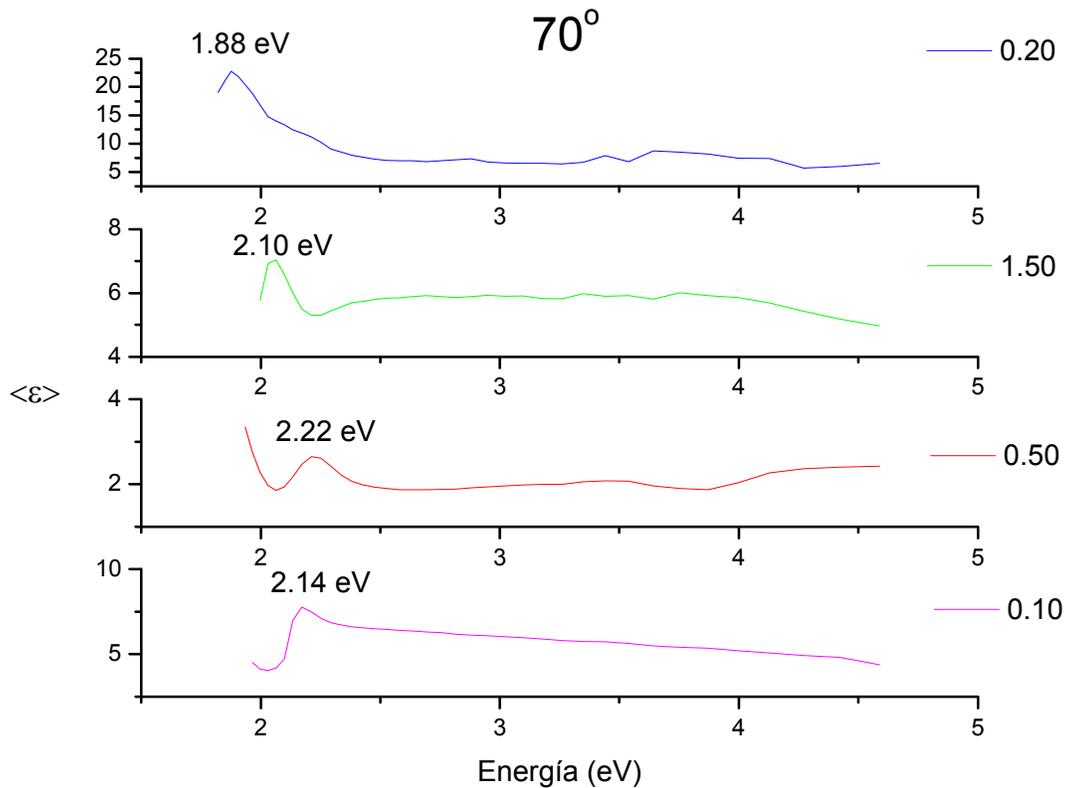


Figura VI-17 Constante dieléctrica efectiva de las muestras de la serie SeVi en la región de energías mayores al borde de absorción obtenidas por elipsometría a un ángulo de incidencia a 70° . En cada espectro se señala la banda de absorción asociada a la brecha de energía E_g .

En todos los espectros de las figuras VI-16 y VI-17 se observa una banda en el intervalo de energías 1.87 – 2.3 eV. Dado que la contribución a $\langle \epsilon \rangle$ proviene tanto de la parte real como imaginaria de la constante dieléctrica, se puede asociar esta banda con la pseudo banda prohibida de energía E_g del selenio depositado, cuyos valores han sido reportados en el intervalo de 2.13 – 2.65 eV y que dependen de la preparación de las películas de a-Se [205, 268]. El comportamiento de esta banda con la presión de gas ambiente, para cada ángulo de incidencia, se observa en la figura VI-18.

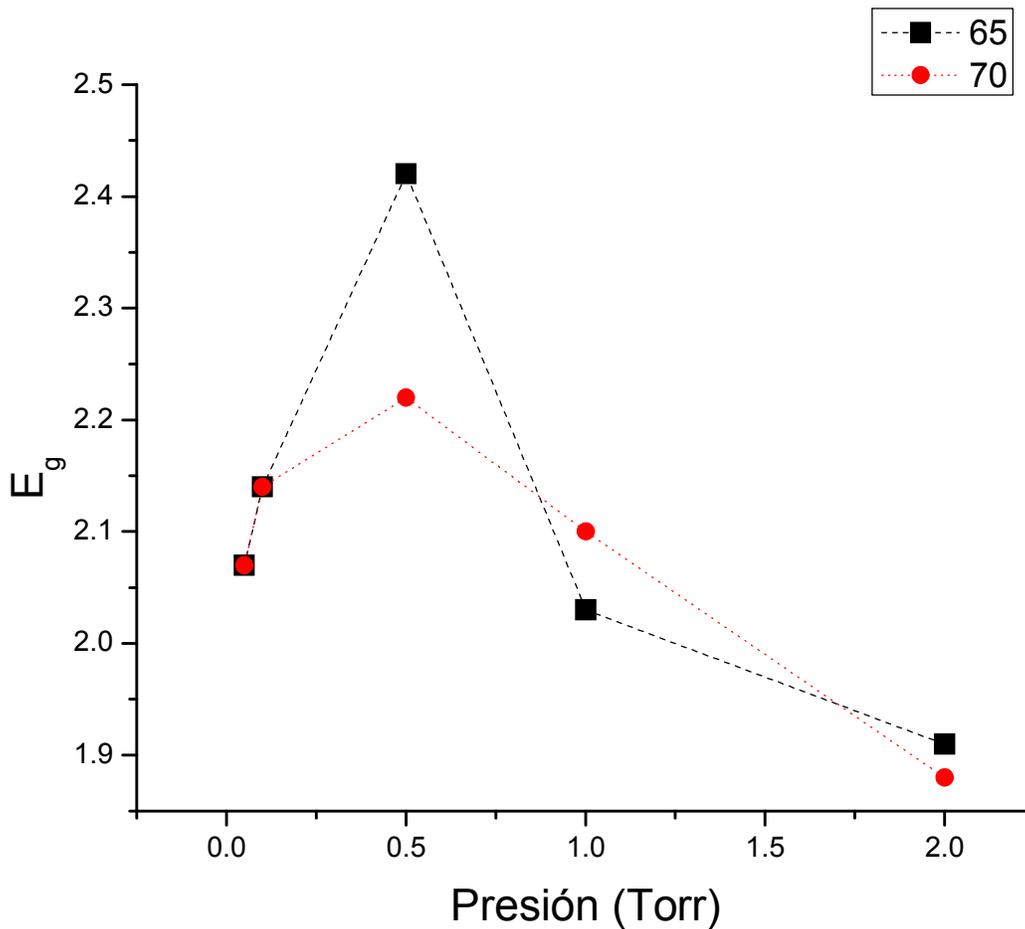


Figura VI-18 Comportamiento de la banda prohibida de energía E_g con la presión de gas ambiente durante el depósito, de las medidas de elipsometría: a 65° (cuadros) y 70° (círculos),

De la figura VI-18 se desprende que es la muestra SeVi5, preparada a 0.5 Torr de presión de gas ambiente, la que presenta las mayores diferencias en el espectro de la constante dieléctrica efectiva con respecto al ángulo de incidencia de la señal del elipsómetro, lo cual indica que en esta muestra los efectos de la reflexión difusa-esparcimiento son mayores por lo que la muestra presenta la mayor inhomogeneidad del material depositado.

En la tabla VI-6 aparecen los resultados de las muestras de la serie SeVi (preparadas a una densidad de potencia de 1.04 GW/cm²) tanto de los ajustes al modelo de Tauc de las medidas de absorción como de la energía de la pseudo

banda prohibida obtenida a partir de las medidas de elipsometría en función de la presión de gas ambiente en la cámara de ablación durante el depósito.

Muestra	Presión (Torr)	B ($\times 10^{-2}$ nm^{-1})	E_0 (eV)	n	E_{pg} (eV)		d (nm)
					65°	70°	
SeVi1	0.05	7.3 ± 0.6	2.07 ± 0.007	0.84 ± 0.04	2.43	2.43	346 ± 24
SeVi6	0.1	$7.9 \pm 0.6^*$	2.00 ± 0.001	1.0 ± 0.02	2.14	2.14	$308.8 \pm 0.4^*$
SeVi5	0.5	8.4 ± 1	2.01 ± 0.007	1.03 ± 0.007	2.42	2.22	250 ± 26
SeVi4	1.0	8.0 ± 1	2.0 ± 0.07	1.0 ± 0.2	2.03	2.10	289 ± 31
SeVi2	2.0	$7.9 \pm 0.6^*$	1.82 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.91	1.88	$158.2 \pm 0.1^*$

Tabla VI-6 Resultados de las medidas de absorción (ajustados de acuerdo al modelo de Tauc para semiconductores amorfos) y elipsometría para las muestras de la serie SeVi en función de la presión de gas ambiente en la cámara de ablación. B = Constante de Tauc; E_0 = Borde de absorción (banda de Tauc); n = orden de la transición; E_{pg} = energía de las pseudobanda prohibida; d = camino óptico. * Los valores de B y d utilizados en estas muestras corresponden al promedio de los valores de B de las muestras SeVi1, SeVi4 y SeVi5 a partir de los cuales se calculó el valor del camino óptico d .

La presencia de esta pseudo banda, cuyo origen se encuentra tanto en los efectos de esparcimiento producto de la rugosidad de las muestras como a efectos producidos en el desorden de cadenas helicoidales de Se [174] en la constante dieléctrica efectiva, $\langle \epsilon_{ef} \rangle$, puede explicar la variación del exponente n del modelo de Tauc (que para el a-Se masivo es $n = 1$) en las distintas mediciones. En este sentido, para poder discriminar los efectos propios del esparcimiento de aquéllos producto de la proporción de estructuras anulares/cadenas en las películas debe incorporarse en un modelo del coeficiente de absorción la presencia de esta pseudo banda de energía para la obtención de las constantes ópticas de las muestras. El modelo de Tauc se utiliza para describir mecanismos interbandas por lo que la parte imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon_2(E) = 0$ para $E < E_0$ por lo que

se omiten procesos de absorción intrabandas y aquéllos relacionados con defectos. Una parametrización que permite la incorporación de transiciones electrónicas múltiples es el modelo de Tauc – Lorentz [269] el cual utiliza el modelo de Lorentz de ε_2 para un conjunto de átomos que no interactúan. Si solo se considera una sola transición, $\varepsilon_2(E)$ está dado por:

$$\varepsilon_2(E) = 2nk = \frac{A_L E_g \gamma E}{(E^2 - E_g^2)^2 + \gamma^2 E^2} \quad (\text{VI.6})$$

en donde E_g es el pico de la energía de la transición, γ es el término del ensanchamiento y A_L está relacionada con la frecuencia de plasma. Si ahora se incorpora la densidad de estados adjuntos de Tauc (ec. VI.1) al hacer el producto en ambas ecuaciones, se obtiene:

$$\varepsilon_{2TL}(E) = \begin{cases} \frac{AE_g \gamma (E - E_0)^n}{(E^2 - E_g^2)^2 + \gamma^2 E^2} \cdot \frac{1}{E}, & E > E_0 \\ 0 & E \leq E_0 \end{cases} \quad (\text{VI.7})$$

Los parámetros de ajuste, E_g , E_0 y γ están en unidades de energía. Para el caso específico del a-Se se espera que $n = 1$ por lo que la constante A tiene unidades del cuadrado de la energía. Es evidente que este modelo no incorpora absorción por transiciones intrabandas ni cola de absorción (Urbach tail) como tampoco absorción por defectos, sin embargo, dada su naturaleza empírica, es capaz de ajustar los datos experimentales para valores muy por debajo del borde de absorción óptica [269, 270, 271]. Los resultados del ajuste por medio de este modelo de las mediciones de absorbancia SeVi1B (P=0.05 Torr), SeVi4B (P=1.0 Torr) y SeVi5C (P=0.5 Torr) aparecen en la tabla VI-7 y en todos los casos el mejor ajuste ocurre para el orden de la transición $n = 1$. Sin embargo, es tan sólo para la medida de la muestra preparada a la menor presión de gas ambiente que el ajuste concuerda tanto con los resultados obtenidos por el ajuste del modelo de Tauc como de elipsometría, por lo que la presencia de la pseudo banda en las muestras preparadas a presiones mayores a 0.5 Torr tienen su origen en los efectos de esparcimiento debidos a la rugosidad de las muestras, para lo cual la técnica de elipsometría es muy sensible. En este sentido, para estas muestras,

tanto el orden de la transición (n) como el valor del borde de absorción (E_0) también están en función de la rugosidad de las películas delgadas pues, como se observa en la gráfica del coeficiente de extinción de Mie (figura VI-7) para partículas esféricas con radios de 180 – 300 nm, su espectro es muy semejante al comportamiento de la función de respuesta dieléctrica efectiva $\langle \epsilon \rangle$ (figuras VI-15 – VI-17), obtenida por las medidas de elipsometría.

Muestra/medida	Presión (Torr)	A (eV ² /nm)	n	E_0 (eV)	E_g (eV)	γ (eV)
SeVi1B	0.05	21 ± 0.5	1	2.0 ± 0.003	2.46 ± 0.005	1.5 ± 0.03
SeVi5A	0.5	22 ± 0.6	1	1.92 ± 0.001	2.7 ± 0.01	1.8 ± 0.04
SeVi4B	1.0	29 ± 1	1	1.90 ± 0.004	2.7 ± 0.01	2.01 ± 0.08

Tabla VI-7 Constantes ópticas obtenidas del ajuste por medio del modelo de Tauc-Lorentz [269] para las mediciones de absorbancia en las regiones con mayor espesor óptico de las muestras de la serie SeVi.

VI.3 Discusión.

Tanto los resultados de las medidas de transmitancia como elipsometría muestran una clara dependencia de las propiedades ópticas de las películas delgadas con las condiciones de depósito. El parámetro que más influye es la relación Densidad de Potencia – Presión de gas ambiente. El análisis dimensional de su cociente:

$$\left[\frac{\phi}{P_{GA}} \right] = [L][T]^{-1} \rightarrow \langle v \rangle \quad (VI.8)$$

indica la dependencia de la velocidad de las especies en la pluma de ablación con ambos parámetros. Es así, que para una densidad de potencia dada, el aumento en la presión produce un depósito cada vez menos congruente, y que, como se discutió en la sección V.5, esto se traduce en un aumento en la rugosidad de las muestras por lo que los efectos de esparcimiento en el espectro de absorción de

luz se vuelven más importantes. Es precisamente el esparcimiento el responsable de:

- El corrimiento del borde de absorción de Tauc, E_0 .
- Aparición de largas colas de absorción, que se ve reflejado en los cambios en los valores de las constantes ópticas tanto del modelo de Tauc como del de Tauc-Lorentz.
- Aparición de pseudo bandas de energía en la región de energías mayores al borde de absorción E_0 .
- Variaciones notables en el índice de refracción en la región del Ir-cercano, con la aparición de bandas de absorción óptica que se debe a la porosidad de las muestras.

En cambio, el aumento en la densidad de potencia del láser produce películas delgadas cada vez más densas por lo que la parte real del índice de refracción aumenta en la región del Ir-cercano. Así, por ejemplo, en la muestra SeVi1, preparada a una densidad de potencia de 1.04 GW/cm^2 y a una presión de 0.05 Torr, tiene un índice de refracción en la región del Ir-cercano (figura VI-19) que es mucho mayor que el de la muestra SV1, preparada a 0.47 GW/cm^2 y a una presión de 0.012 Torr, que a su vez es mayor que el índice de refracción reportado en [258] (figura VI-10 a)). Tanto las muestras SV1 y SeVi1 se prepararon con 6000 disparos del láser (pulsos). Este comportamiento puede explicarse a partir de los efectos de tamaño de las inclusiones (poros) en las películas delgadas. Si bien en la aproximación de medio efectivo (Maxwell Garnett, Lorentz-Lorenz, etc.) sólo se exige que las inclusiones sean de un tamaño menor al de la longitud de onda de la luz incidente, es necesario incluir los efectos de tamaño (sección II.1.3). Para tamaños suficientemente pequeños, esto es, para aquéllos en que el número de átomos en la superficie de la inclusión es comparable al de los átomos en la fase masiva del material, el comportamiento óptico del material cambia ya que los átomos en la superficie afectan su polarizabilidad.

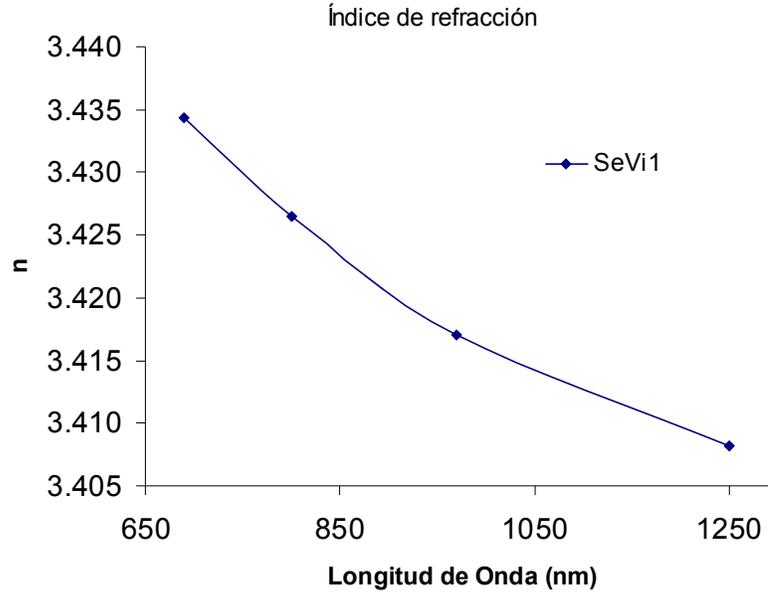


Figura VI-19 Índice de refracción de la muestra SeVi1 en la región del Ir-cercano.

A partir del modelo de Clausius-Mossoti [24] y el modelo de Lorentz-Lorenz (ec. VI.6) se puede mostrar el aumento en el índice de refracción para poros pequeños [257]. Si a un sólido con un índice de refracción n_0 :

$$n_0^2 = 1 + \frac{N_0 \beta}{1 - \frac{N_0 \beta}{3}} \quad (\text{VI.9})$$

en donde N_0 es el número de osciladores por unidad de volumen y β es su polarizabilidad, se crean poros al remover un cierto número de átomos N_m por unidad de volumen, con lo cual se crean N_s estados superficiales (como pueden ser enlaces volantes), cada uno con una polarizabilidad β_s , entonces el nuevo índice de refracción puede escribirse como:

$$n^2 = 1 + \frac{(N_0 - N_m) \beta + N_s \beta_s}{1 - \frac{(N_0 - N_m) \beta + N_s \beta_s}{3}} \quad (\text{VI.10})$$

De esta ecuación se desprende que una disminución del índice de refracción ocurre cuando la remoción de átomos es tal que:

$$N_m \beta > N_s \beta_s \Leftrightarrow \frac{N_m}{N_s} > \frac{\beta_s}{\beta} \quad (\text{VI.11})$$

Por otro lado, N_m es del orden del volumen del poro ($\sim l^3$) mientras que N_s es del orden de la superficie ($\sim l^2$), así que de acuerdo a la relación VI.11, se tiene que:

$$l \propto \frac{N_b}{N_s} > \frac{\beta_s}{\beta} \quad (\text{VI.12}).$$

De esta relación se observa que si los poros son muy pequeños, entonces el índice de refracción puede aumentar. En un modelo simple [257], con el cual se puede obtener un valor estimado del tamaño límite de aplicación de la ecuación de Lorentz-Lorenz, se considera que los poros son esféricos y con el mismo radio R , de tal manera que:

$$N_m = \frac{4\pi}{3} N_p \frac{R^3}{a^3}; \quad N_s = 4\pi N_p \frac{R^2}{a^2} \quad (\text{VI.13})$$

en donde N_p es la concentración de poros y a es la distancia interatómica. Si las polarizabilidades son casi iguales ($\beta \sim \beta_s$), se obtiene que:

$$R > 3a \quad (\text{VI.14})$$

Así, si la distancia interatómica es de 0.2 nm, entonces se deben tener poros con al menos un diámetro de 1.2 nm para obtener una disminución del índice de refracción. En este sentido, en el caso del a-Se, en donde la distancia interatómica es de 2.34 Å se puede considerar que en las muestras depositadas a las más bajas presiones de gas ambiente, se tienen poros con un diámetro menor a 1.4 nm. La presencia de estos pequeños poros indica que el material depositado consiste en cúmulos de selenio que, a pesar de su alta energía cinética al impactar en la superficie, todavía pueden formarse pequeños huecos durante el proceso de crecimiento de la película. Este análisis indica que el mecanismo de ablación –independientemente de la presencia de gas ambiente– es el de la “ebullición explosiva” (o explosión de fase) discutida en la sección I.4, y en la cual, cuando la densidad de potencia del láser es lo suficientemente alta, ocurre la nucleación homogénea de burbujas cuando la temperatura del blanco alcanza $\sim 0.9T_C$ (T_C es la temperatura crítica termodinámica). Como consecuencia, el blanco sufre una transformación abrupta de ser un líquido sobreenfriado a una mezcla de gotas líquidas y vapor, que luego son expulsados de éste. Dados los bajos valores del selenio de su temperatura de fusión (218 °C), temperatura crítica

(1257 °C), fluencia del láser de su umbral de ablación (6 mJ/cm^2) y las altas fluencias utilizadas en estos experimentos ($1 - 6.5 \text{ J/cm}^2$) el mecanismo de ebullición explosiva es el proceso de ablación más probable. La presencia de gas ambiente durante el depósito es entonces, un mecanismo efectivo para reducir la energía cinética de los cúmulos, favoreciendo su nucleación y crecimiento durante su viaje al sustrato que a su vez, reduce la difusión superficial y que limita la coalescencia de las partículas de selenio depositadas. Esto se traduce en la formación de películas delgadas con nanoestructuras complejas con huecos de diferentes tamaños y grandes áreas de superficies e interfases internas.

CAPÍTULO VII Otros resultados.

Se ha demostrado que el depósito por láser pulsado (PLD) es una técnica de fabricación de películas delgadas muy versátil ya que permite tanto la producción de sistemas compuestos (partículas aisladas de cierto material embebidas en una matriz de otro o la formación de un sistema multicapas de películas delgadas), a partir del depósito alternado de dos materiales distintos así como la formación de estructuras novedosas a partir de algún tratamiento térmico sobre las películas delgadas ya depositadas. En este capítulo se presentan otros resultados del depósito por láser pulsado:

1. La formación de películas delgadas nanoestructuradas a partir de un tratamiento térmico de películas delgadas de a-Se: se hicieron mediciones tanto de las propiedades estructurales como ópticas en función del tiempo y temperatura del tratamiento y de las condiciones del depósito por PLD (densidad de potencia – presión de gas ambiente).
2. Fabricación de una película delgada formada por partículas aisladas de a-Se embebidas en una matriz de TiO₂.

VII.1 Nanocrystalización de Se: Tratamiento térmico de películas de Se depositadas por PLD.

Los resultados de los capítulos anteriores indican que las condiciones de depósito para un sustrato dado, principalmente la combinación densidad de potencia/presión de gas ambiente, influyen en las propiedades ópticas y estructurales de la película depositada, por lo que se espera que también afecten tanto las propiedades térmicas (difusión, capacidad calorífica y razón de cristalización) como en las propiedades mecánicas (esfuerzos, elasticidad...), cambios que pueden aprovecharse para producir películas delgadas nanoestructuradas a partir, por ejemplo, de un tratamiento térmico posterior al depósito.

Con el objetivo de estudiar, por un lado, la formación de nanocristales de Se en películas delgadas depositadas por PLD y por otro, los efectos de la presión de gas ambiente durante el depósito en la estructura del material depositado, se hizo un tratamiento térmico a las muestras de las series MSe (MSe7 y MSe8), SeVi y SeAr -estas últimas preparadas bajo las mismas condiciones de densidad de potencia y número de pulsos que la serie Se (Se10 – Se14). El tratamiento térmico consistió en calentar las muestras a una temperatura determinada en atmósfera de gas inerte (para evitar la oxidación) durante un cierto tiempo para luego ser templadas a temperatura ambiente. Se preparó una pastilla de α -Se (Baker) la cual se calentó a una temperatura de 160°C durante 12 horas para obtener una referencia de t -Se. El difractograma de rayos X de esta referencia aparece en la figura VII-1.

Para las muestras MSe7 y MSe8, cuyas condiciones de depósito aparecen en el apéndice B y sus respectivos tratamientos térmicos aparecen en la tabla VII-1 el objetivo de esta parte de los experimentos era ver la influencia tanto de la temperatura como del tiempo de calentamiento en muestras preparadas en vacío

(0.0008 Torr). En estas muestras únicamente se midió sus difractogramas de rayos x.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
MSe7	180	16.3
MSe8	120	5

Tabla VII-1 Condiciones del tratamiento térmico de las muestras Se7 y Se8.

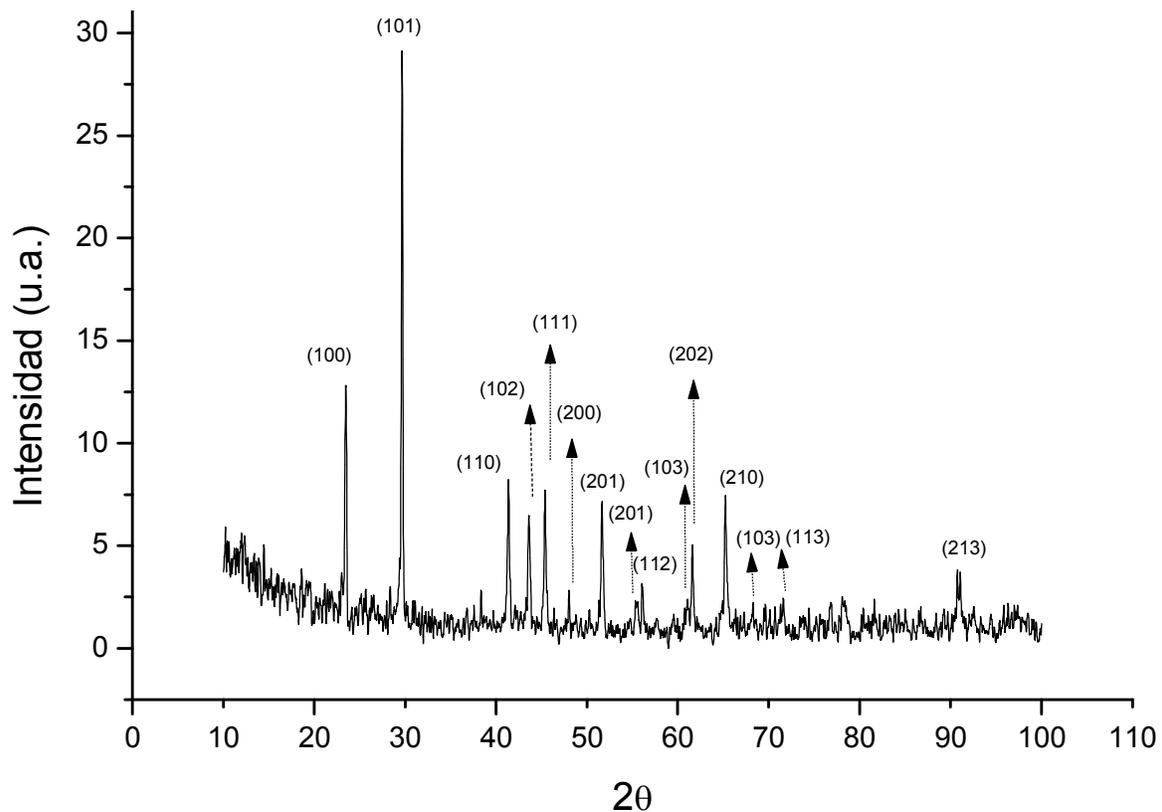


Figura VII-1 Difractograma de rayos X del selenio (Baker) con tratamiento térmico. La pastilla se calentó durante 12 horas a 160 °C en atmósfera de N₂ después de lo cual se templó a temperatura ambiente. En la figura se señalan los picos observados y se indexan de acuerdo a los índices de Miller del selenio trigonal (t-Se).

Para las muestras de las series SeVi y SeAr el tratamiento térmico consistió en calentarlas a una temperatura 100 °C en atmósfera de N₂ durante 30' (SeVi) y 60' (SeAr). En ambas series se hicieron medidas de absorción óptica en la región 250 – 800 nm y medidas de difracción de rayos x. Esta temperatura se eligió de acuerdo a los resultados discutidos en la sección III.3.4.

VII.1.1 Rayos X.

En la figura VII-2 aparecen los difractogramas de rayos x de las muestras MSe7 y MSe8. En ellos se puede apreciar que en ambas muestras el selenio depositado cristaliza en su fase trigonal y que a mayor temperatura y tiempo, este se ordena principalmente en la dirección (101). De acuerdo a la fórmula de Sherrer (ec. IV.1), el tamaño promedio de los cristales formados en esta dirección es de 39 nm para la muestra MSe7 y de 17 nm para la muestra MSe8, lo cual indica que la primera se ha ordenado preferentemente en la dirección (101) y que el tamaño promedio en esta dirección ha crecido. Ambas muestras, después del tratamiento térmico, poseen un color grisáceo – transparente y la alta temperatura aplicada en la muestra Se7 (180 °C) no parece haber producido una significativa evaporación de selenio. En el difractograma de esta última muestra también se puede apreciar la banda, una joroba en el difractograma centrada $2\theta \sim 25^\circ$, característica del vidrio de portaobjetos, mientras que en la muestra Se8, con un mayor depósito, la señal del vidrio es indetectable. Las medidas de difracción de rayos x se realizaron a un paso angular de $2\theta = 0.04^\circ$, con un tiempo fijo de conteo de 10 segundos y en el intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ (MSe8) y $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ (MSe7). De estos experimentos está claro que una mayor temperatura y/o tiempo de recocido produce cristales más grandes y ordenados.

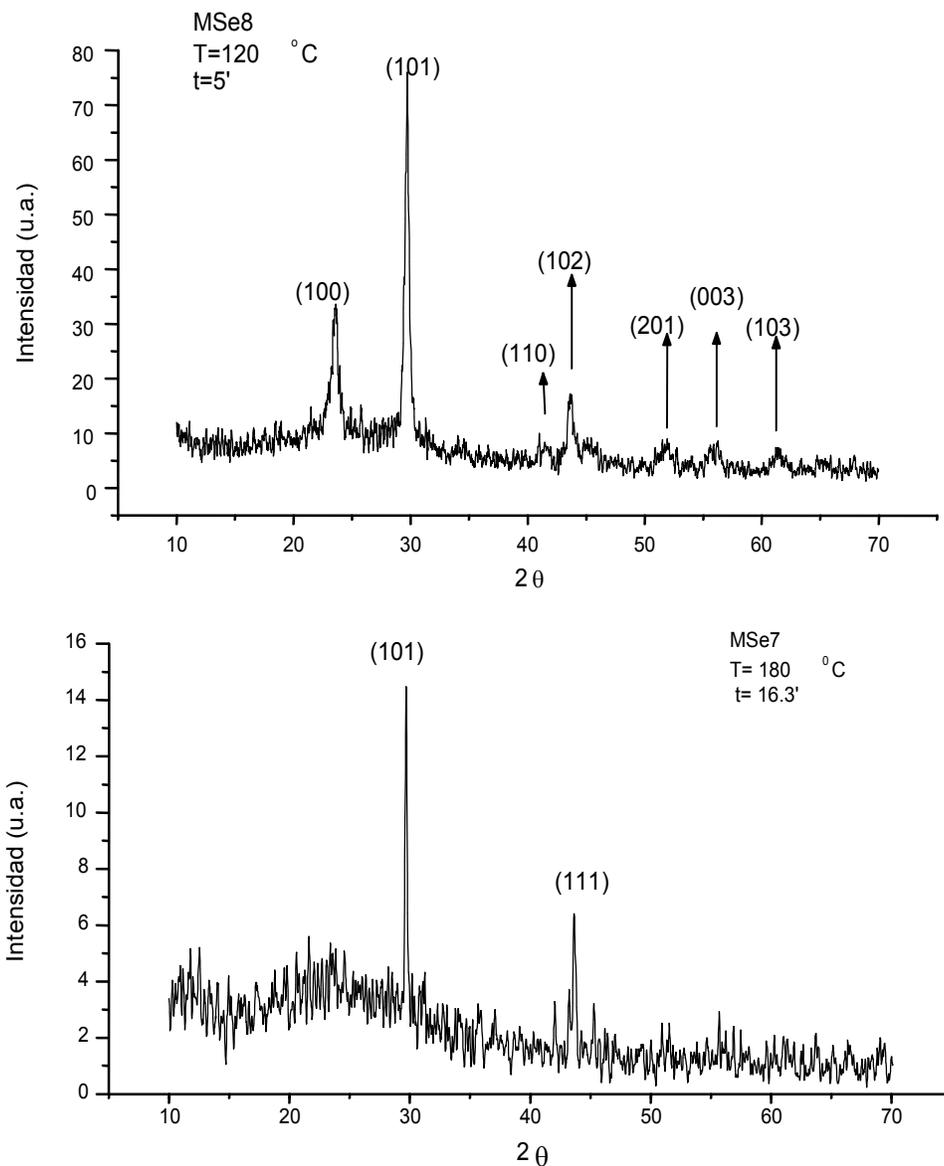


Figura VII-2 Difractogramas de rayos x de las muestras MSe7 (abajo) y MSe8 (arriba). Se señalan los índices de Miller del t-Se presentes en cada uno de los difractogramas.

Las mediciones de difracción de rayos X en las muestras de la serie SeVi, depositadas en presencia de gas ambiente, se hicieron a un paso angular de $2\theta = 0.04^\circ$, con un tiempo fijo de conteo de 10 segundos y en el intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. En la figura VII-3 aparecen los difractogramas de las muestras y se tiene que aquéllas preparadas a presiones por arriba de 1.0 Torr están compuestas de cristales trigonales. Al aumentar la presión los cristales se orientan principalmente

en la dirección (1 0 1) ($2\theta = 29.70$). El patrón de difracción de la muestra depositada a 0.05 Torr, y que no aparece en la figura, no presenta mayores cambios con respecto al difractograma de la muestra sin tratamiento térmico.

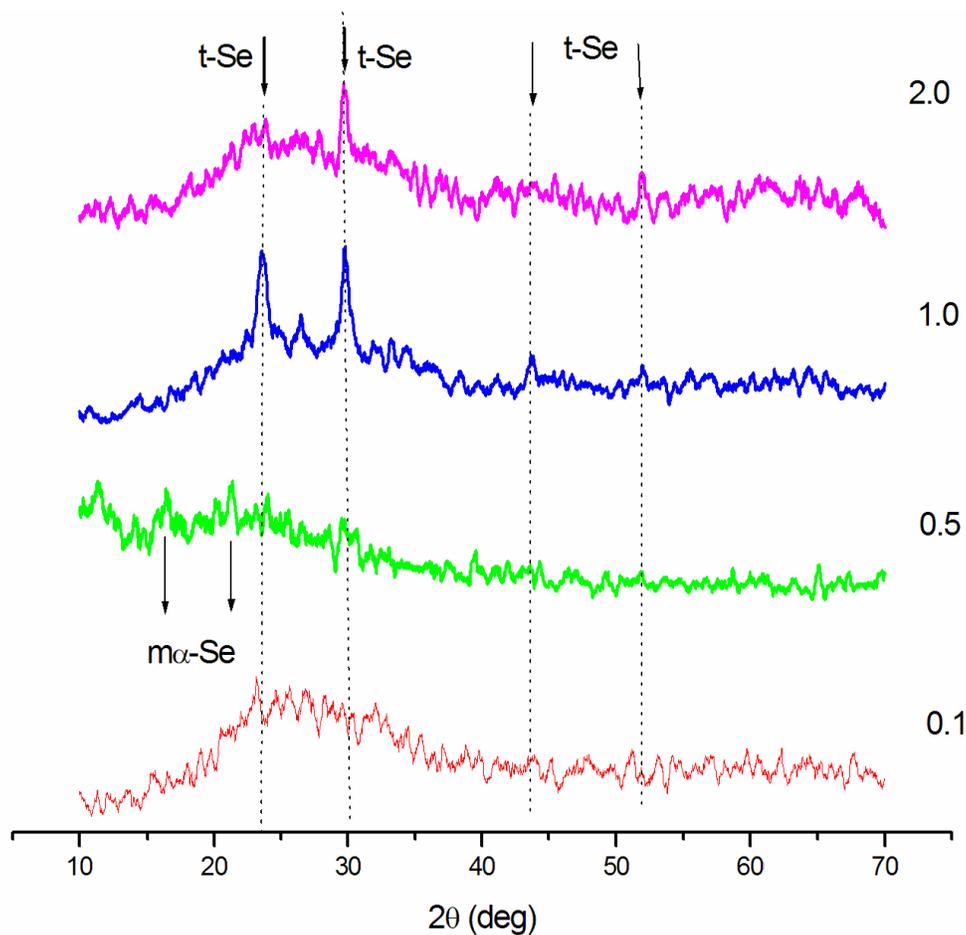


Figura VII-3 Difractogramas de rayos x de las muestras de la serie SeVi. Las muestras se calentaron a una temperatura de 100 °C durante 30 minutos y luego se templaron a temperatura ambiente en una lámina de aluminio. Se señalan los picos asociados a la fase trigonal del selenio (t-Se). Los números a la derecha se refieren a la presión de gas ambiente durante el depósito. En la muestra depositada a una presión de gas ambiente de 0.5 Torr se señala la posición de picos asociados a la fase monoclinica del selenio (m α -Se).

Está claro que la temperatura de recocido (100 °C) no es suficiente para cristalizar completamente la muestra lo que se ve reflejado en la menor intensidad de la señal de los picos con respecto a las intensidades en las muestras anteriores.

Para las muestras de la serie SeAr, cuya diferencia con la serie SeVi radica en la densidad de potencia utilizada, el tratamiento térmico fue a la misma temperatura pero duró el doble de tiempo. Los difractogramas de rayos x aparecen en la figura VII-4.

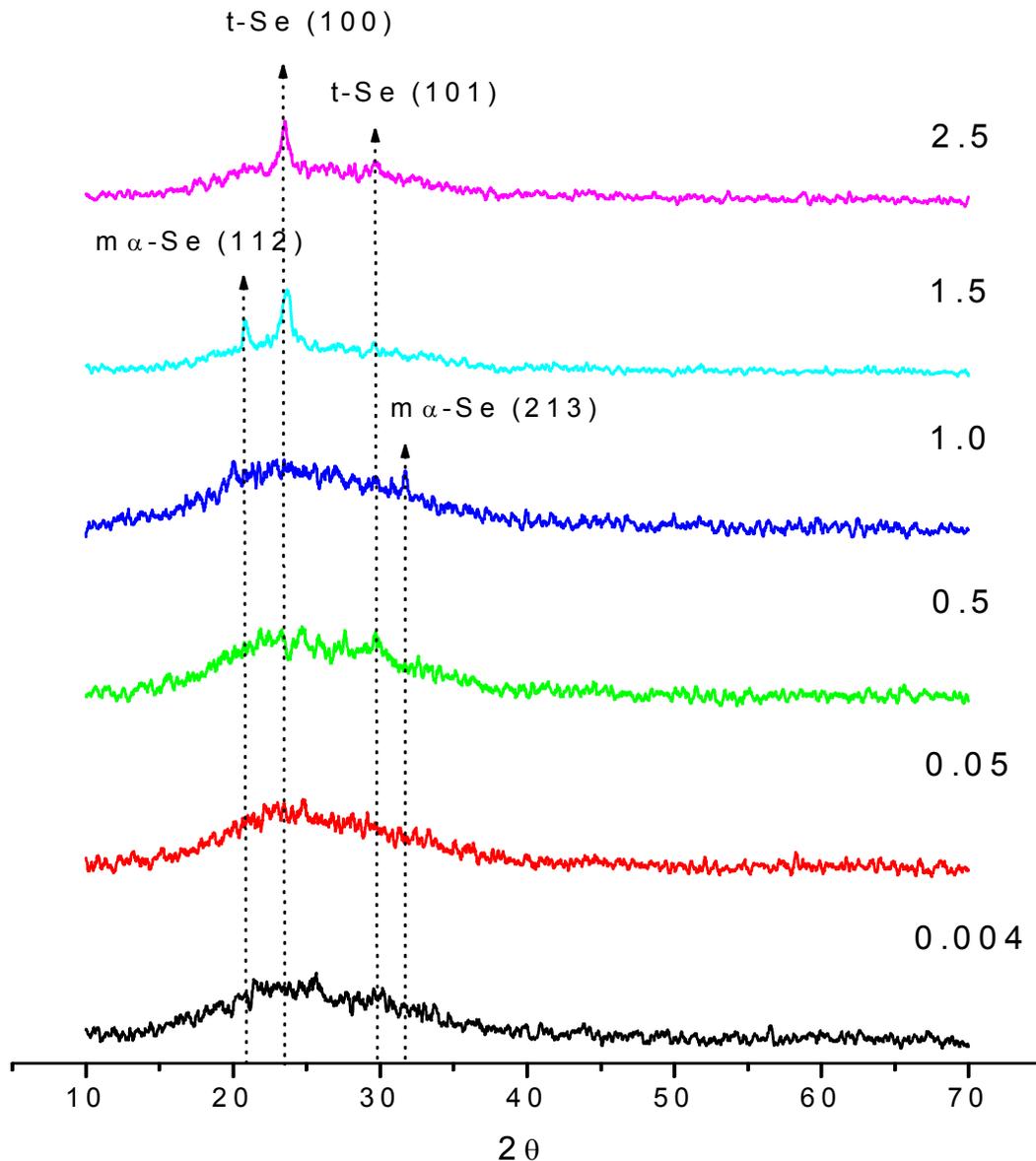


Figura VII-4 Difractogramas de rayos x de las muestras de la serie SeAr. Las muestras se calentaron a una temperatura de 100 °C durante 60 minutos y luego se templaron a temperatura ambiente en una lámina de aluminio. Se señalan los picos asociados a la fase trigonal del selenio (t-Se) y de la fase monoclinica ($m\alpha$ -Se). Los números a la derecha se refieren a la presión de gas ambiente durante el depósito.

En el caso de esta serie, a diferencia de la serie SeVi, la cristalización se observa claramente en las muestras preparadas a partir de una presión de gas ambiente de 1.0 Torr a pesar de que el tratamiento térmico duró el doble de tiempo. Notablemente, la cristalización tiende a ordenarse en la dirección (1 0 0) conforme la presión aumenta, sin embargo se aprecia la presencia de cristales en fase monoclinica como ocurre en la muestra preparada a 1.5 Torr.

En todas las medidas que aparecen en las figuras VII-3 y VII-4 se observa la señal del vidrio de portaobjetos, esto es, la joroba que se mencionó anteriormente. Una diferencia notable entre las medidas de ambas series radica en que el proceso de cristalización ocurre de distinta manera: en la serie SeVi, para presiones mayores a 0.5 Torr, el material cristalizado tiende a ordenarse en la dirección (1 0 1) conforme aumenta la presión de gas ambiente. En cambio, en la serie SeAr, es a presiones mayores que 1.0 Torr, que el material presenta dos de las fases cristalinas del selenio, monoclinica (en la dirección (1 1 2)) y tetragonal (en la dirección (1 0 0)). El tamaño de los cristales, obtenido por la fórmula de Sherrer (capítulo III), y en la dirección de los picos más prominentes en los difractogramas aparece en la tabla VII-2.

SeVi. W=1.04 GW/cm ² ; T=100 °C; t=30'		SeAr. W=0.45 GW/cm ² ; T=100 °C; t= 60'	
Presión (Torr)	Tamaño (nm) (1 0 1)	Presión (Torr)	Tamaño (nm) (1 0 0)
1.0	35.4	1.5	12.4
2.0	35.4	2.5	12.4

Tabla VII-2 Tamaño de los cristales de t-Se en las direcciones cristalográficas indicadas, de las muestras de la serie SeVi y SeAr, para las cuales es posible identificar una dirección preferente de cristalización.

De los resultados de la tabla VII-2 se concluye que el tamaño de los cristales, en la dirección de cristalización preferente en cada serie, es

independiente de la presión de gas ambiente, esto es, la diferencia entre ambos pares de muestras es el tamaño de los cristales que se han formado y que, por lo tanto, la relación {densidad de potencia – presión de gas} ambiente es el factor determinante – y no únicamente la presión de gas ambiente - en el proceso de cristalización. Claro está que en ningún caso puede decirse que este proceso está completo pero los resultados claramente indican las tendencias: el conjunto de condiciones [densidad de potencia/presión de gas ambiente] influyen en las estructuras moleculares/cristalinas presentes en el material depositado las cuales responden de manera distinta al tratamiento térmico; además, la rugosidad de las muestras, que está relacionada con el tamaño y forma de las partículas depositadas (y agregadas) en la superficie del sustrato, influye en las propiedades de difusión térmica de la película delgada.

VII.1.2 Medidas de Absorción Óptica.

En la figura VII-5 aparecen las gráficas de los espectros de absorbanza de las muestras de la serie SeVi con tratamiento térmico y, para su comparación, también aparecen los espectros de absorbanza de las mismas muestras antes del tratamiento térmico. En estas gráficas se puede apreciar como los espectros de las muestras depositadas a presiones menores a 0.1 Torr no sufren ninguna variación (salvo las diferencias en el nivel de absorbanza y que se deben a las regiones en la muestra en donde se hizo la medición) tal y como es de esperarse de los resultados de difracción de rayos x. Es a partir de que el depósito ocurre a presiones de 0.5 Torr y mayores que los espectros de las muestras con tratamiento térmico tienen cambios significativos en comparación con aquéllos antes del tratamiento.

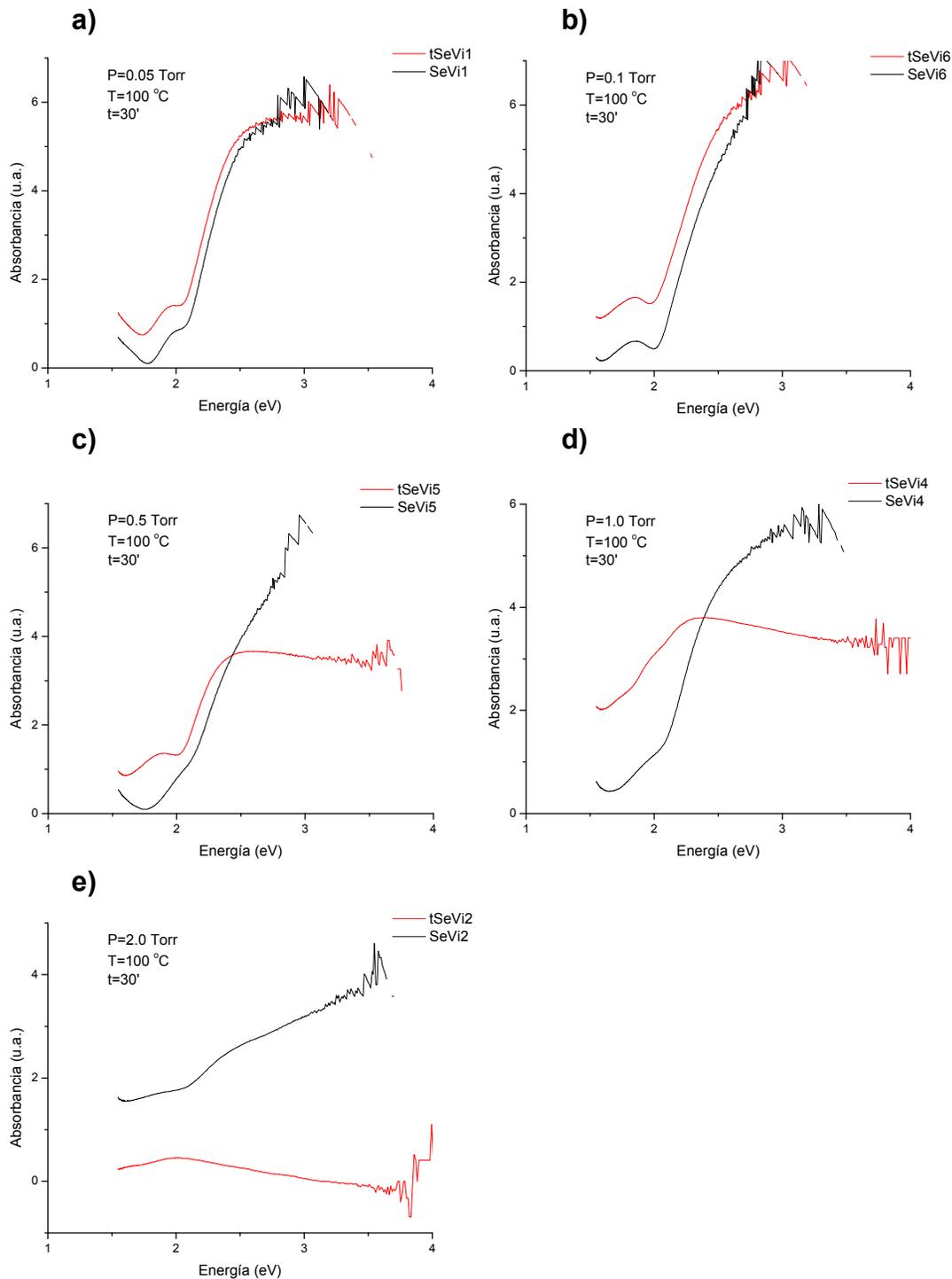


Figura VII-5 Espectros de absorbancia de las muestras de la serie SeVi antes (negro) y después (rojo) del tratamiento térmico. a) P = 0.05 Torr; b) 0.1 Torr; c) 0.5 Torr; d) 1.0 Torr; e) 2.0 Torr.

El efecto más notable del tratamiento térmico que puede apreciarse de los espectros de absorción de las muestras de la serie SeVi es el aumento de los efectos de esparcimiento de luz en las muestras depositadas a las mayores presiones de gas ambiente (1.0 y 2.0 Torr). Estos efectos de esparcimiento se traducen en largas colas de absorción lo cual impide una determinación precisa de las constantes ópticas por medio de un ajuste para semiconductores cristalinos de banda directa.

Estos efectos de esparcimiento de luz resultan más notables en los espectros de absorción de las muestras de la serie SeAr, los cuales aparecen en la figura VII-6.

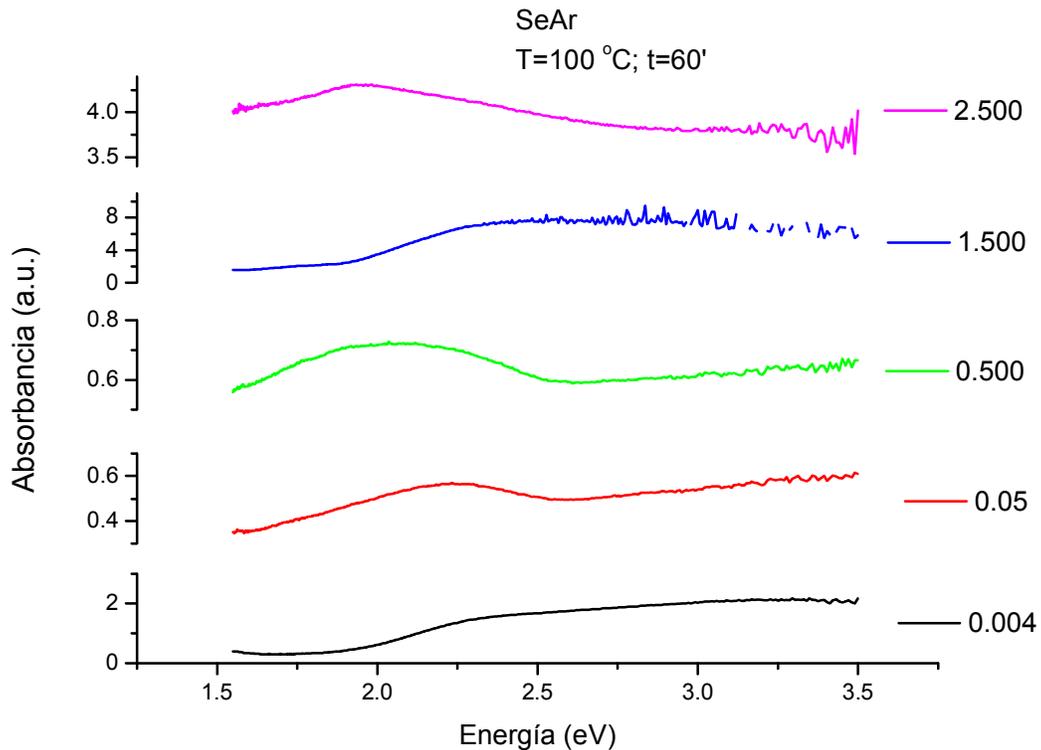


Figura VII-6 Espectros de absorción de las muestras con tratamiento térmico de la serie SeAr. Se indica la presión (Torr) de gas ambiente presente en la cámara de ablación durante el depósito. Si bien las mediciones se hicieron en el mismo intervalo de energías que las muestras de la serie SeVi, aquí se presenta el espectro hasta 3.5 eV para mayor claridad.

En esta figura se puede apreciar una joroba en el espectro (en el intervalo 1.6 – 2.5 eV) la cual es producida tanto por los efectos de esparcimiento como por la banda de energía, en un efecto similar a lo que ocurre en las medidas de elipsometría. Así, el análisis de las propiedades ópticas de las muestras para las cuales no es importante el esparcimiento se hizo por medio de la ecuación para la transición electrónica directa permitida ($n = 1/2$) para la absorción de luz en semiconductores cristalinos (sección I.3.1):

$$Abs(E) = A^* (E - E_0)^{1/2} \quad (VII.1)$$

De acuerdo con las medidas de absorbancia (Abs), $A^* = Ad$ en donde d es el espesor óptico y A es la constante asociada con estas transiciones. Dado que las muestras pueden estar formadas por una mezcla de fases (cristalinas y amorfas) el análisis también se hizo de acuerdo al modelo de Tauc, sin embargo el mejor ajuste ocurrió con la ecuación (VII.1). Para las muestras que presentan pérdidas por esparcimiento, la banda de energía E_g se determinó a partir del máximo de la joroba en los espectros de absorbancia. Estos resultados aparecen en la tabla VII-3.

Serie	Presión (Torr)	Muestra	E_0 (eV)	E_g (eV)	A^*
Sevi: W = 1.04 GW/cm ² . T = 100 °C t = 30'	0.05	SeVi1	SC		SC
	0.10	Sevi6	SC		SC
	0.50	Sevi5	2.01 ± 0.04		5.82 ± 0.55
	1.00	Sevi4	1.81 ± 0.02		9.7 ± 0.8
	<u>2.00</u>	<u>Sevi2</u>	<u>ND</u>	<u>2.03 ± 0.001</u>	
SeAr. W= 0.47 GW/cm ² T = 100 °C t = 60'	0.004	SeAr3	1.95 ± 0.03		2.5 ± 0.2
	<u>0.050</u>	<u>SeAr4</u>	<u>ND</u>	<u>2.24 ± 0.001</u>	
	<u>0.500</u>	<u>SeAr5</u>	<u>ND</u>	<u>2.07 ± 0.001</u>	
	1.000	SeAr14	1.93 ± 0.08		4.1 ± 0.2
	<u>1.500</u>	<u>SeAr2</u>	<u>ND</u>	<u>2.53 ± 0.003</u>	
	<u>2.500</u>	<u>SeAr1</u>	<u>ND</u>	<u>1.97 ± 0.001</u>	

Tabla VII-3 Propiedades ópticas de las muestras con tratamiento térmico. Los resultados que aparecen en cursiva y subrayados se obtuvieron de medir el máximo de la absorbancia en los espectros que aparecen en las figuras VII-5 y VII-6. SC= sin cambios. ND= No detectado.

Tal como puede apreciarse tanto de los resultados de la tabla VII-3 como de los espectros de absorción de las muestras con tratamiento térmico, no se puede identificar ninguna tendencia en función de la presión de gas ambiente durante el depósito.

VII.2 Depósito de selenio embebido en capas de películas delgadas de TiO_2 en vidrio de portaobjetos.

El TiO_2 es un material que presenta diversas propiedades químicas, ópticas y de transporte poco usuales tales como un índice de refracción y una permitividad altos, buena reflectancia de la luz visible y una degradación estequiométrica muy baja –que lo hace un material muy estable- entre otras [272]. Presenta cuatro fases alotrópicas:

- Rutilo, un cristal tetragonal y que generalmente se encuentra con la presencia de maclas.
- Anatasa u octaedrita, un cristal tetraédrico que tiene tendencia octaédrica.
- Bruquita, que es un mineral ortorrómbico y que, como la anatasa, su ocurrencia natural es escasa.
- Dióxido de Titanio (B), que es un cristal monoclinico.

La aplicación más importante del dióxido de titanio es como pigmento de color blanco dada su brillantez y, como ya se mencionó, su alto índice de refracción (~2.4 en la región visible del espectro EM), superado únicamente por el diamante. En película delgada, este índice de refracción y color (blanco opaco) lo hacen un excelente recubrimiento óptico reflejante para espejos dieléctricos. Su baja conductividad eléctrica es aprovechada en la industria de la microelectrónica como aislante a temperatura ambiente, mientras que su alta constante dieléctrica permite su uso en la fabricación de microcondensadores [273]; también tiene aplicación como electrodos de compuerta para dispositivos metal – óxido – semiconductor (MOS) [274] y como convertidores de energía solar [275]. En polvo se suele utilizar como pigmento que provee blancura y opacidad a productos tales

como pinturas, recubrimientos, plásticos, papel, tintas, comida y para la mayoría de las pastas de dientes.

Películas delgadas de TiO_2 se producen por las técnicas mencionadas en el capítulo III, generalmente en la fase de anatasa o amorfas. Por ablación láser se producen películas delgadas de gran calidad en todas las fases dependiendo de las condiciones del depósito (longitud de onda, presión de gas ambiente y temperatura del sustrato) [276]. Particularmente, las películas delgadas de óxido de titanio en fase amorfa presentan una alta transmitancia que puede ser tan alta como la de un sustrato de cuarzo, especialmente en la región visible del espectro [267].

El interés por producir un sistema de nanopartículas de selenio embebidas en películas delgadas de TiO_2 radica en las propiedades fotosensitivas de este último las cuales pueden –en principio- servir como guía de onda y compuerta para las propiedades electroópticas del selenio.

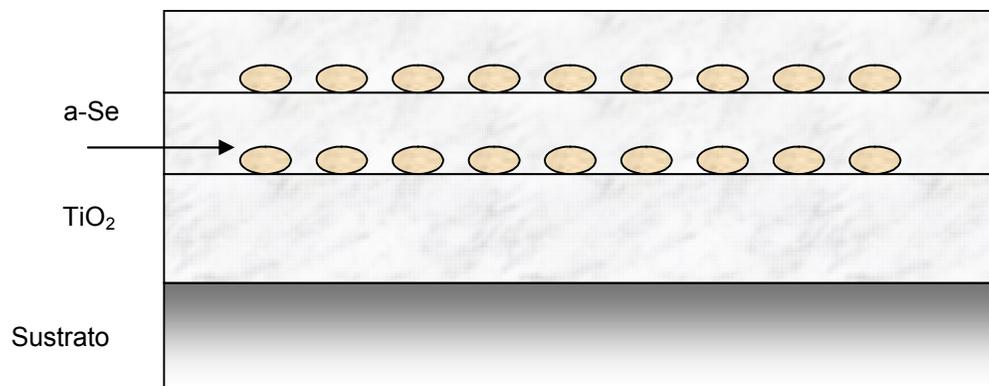


Figura VII-7 Esquema del sistema de capas intercaladas de TiO_2/Se .

Las muestras se prepararon intercalando el depósito de TiO_2 y Se en el sustrato (vidrio de portaobjetos) de acuerdo al arreglo experimental descrito en el capítulo IV. Así se prepararon tres muestras:

1. Película de TiO_2 sobre portaobjetos.

2. Dos muestras con 3 capas de TiO₂ alternadas con dos depósitos de Se (1 pulso); la diferencia entre estas dos muestras es el tiempo de depósito en las capas de TiO₂, y la densidad de potencia del láser en el depósito de Se (figura VII-7).

El depósito de TiO₂ se hizo en atmósfera de O₂ con una presión de 50 mTorr., usando la longitud de onda del segundo armónico (532 nm) del láser de Nd:Yag, y con una repetición del pulso de 10 Hz, y una densidad de potencia de $6.7 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$. La primera capa sobre el sustrato fue de TiO₂ con un tiempo de exposición de 10 minutos en todas las muestras.

En la primera muestra, TiO₂/Se (1) las capas subsecuentes de TiO₂ se hicieron con un tiempo de exposición de 30 minutos; las dos capas de Se se depositaron con un pulso, a una presión de $\sim 10^{-3}$ Torr. Y con una densidad de potencia de $10.4 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$. Después del depósito esta muestra presenta una coloración grisáceo opaca.

En la segunda muestra, TiO₂/Se (2) las capas subsecuentes de TiO₂ se hicieron con un tiempo de exposición de 20 minutos; las dos capas de selenio se depositaron con un pulso, a una presión de $\sim 10^{-3}$ Torr y con una densidad de potencia de $1.35 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$. Esta muestra no es tan opaca como la anterior.

Todas las muestras se prepararon a temperatura ambiente, por lo que se espera que las capas de TiO₂ se encuentren en fase amorfa y dado que el coeficiente de absorción del óxido de titanio a 532 nm es pequeño, lo que da como resultado un débil acoplamiento óptico de la radiación láser con el material, el mecanismo de ablación es fundamentalmente térmico por lo que también se pueden esperar efectos de ablación hidrodinámica (“splashing” o salpicado), como efectivamente ocurre.

Estas muestras se caracterizaron por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y por medidas de absorción óptica en el UV-Vis.

VII.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes de SEM muestran una morfología de la superficie de las dos muestras muy similar. Así, a modo de ejemplo, en la figura VII-8 aparece la imagen de la superficie de la muestra TiO_2/Se (2). En esta imagen se pueden observar gotas blancas de forma esférica, producto del efecto de “salpicado” (ablación hidrodinámica (sección I-7)) y con un tamaño promedio de 500 nm. También se observan otro tipo de partículas, discos en forma de caparazón, con diámetros variables –desde 50 nm hasta 3 μm - y con un ángulo de mojado cercano a los 90°. Esta muestra es la que tiene las capas de óxido de titanio más delgadas y las condiciones del depósito sugieren un espesor de aproximadamente 72 nm⁵, por lo que esta imagen indica que no se trata únicamente de un depósito atómico sino también acompañado de gotas en fase de vapor –producidas por condensación de la pluma de ablación.

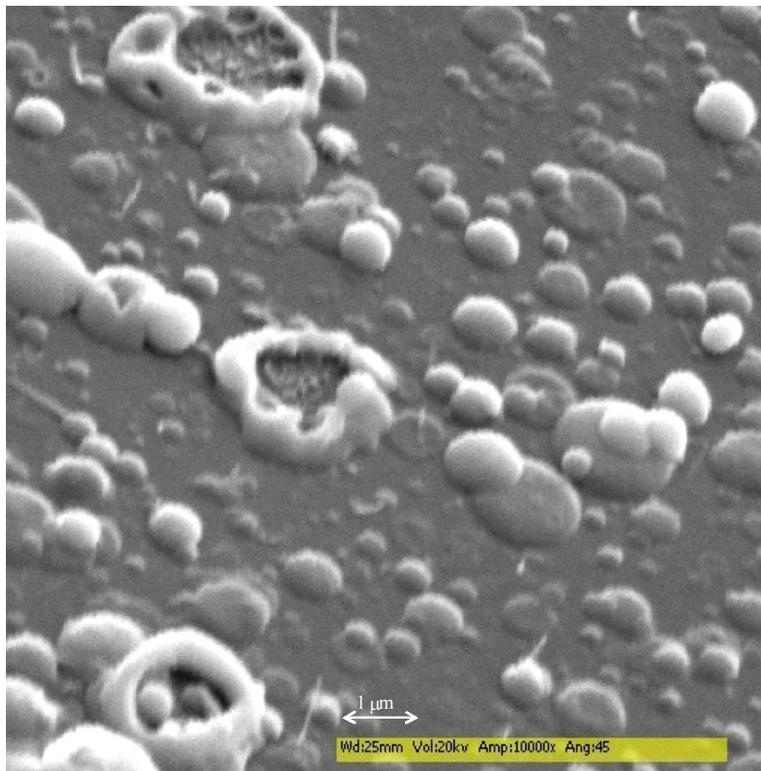


Figura VII-8 Micrografía de la superficie de la muestra TiO_2/Se (2). Se observa el salpicado característico de la ablación láser, con gotas hasta de 500 nm de diámetro (partículas esféricas claras) además de otro tipo de partículas que “mojan” totalmente la superficie.

⁵ Estas mismas condiciones de depósito, con el mismo sistema, aparecen reportadas en [8]

VII.2.2 Medidas de Absorción Óptica.

Se hicieron medidas de absorción óptica en el intervalo 300 – 800 nm (1.5 – 4.3 eV) de las tres muestras preparadas (TiO_2 , TiO_2/Se (1) y TiO_2/Se (2)) en las cuales se eliminó la contribución del sustrato de vidrio junto con la señal de la lámpara. En la figura VII-9 aparecen los tres espectros en los cuales se aprecian los efectos de esparcimiento pues presentan colas de absorción muy largas, además de una absorbancia baja.

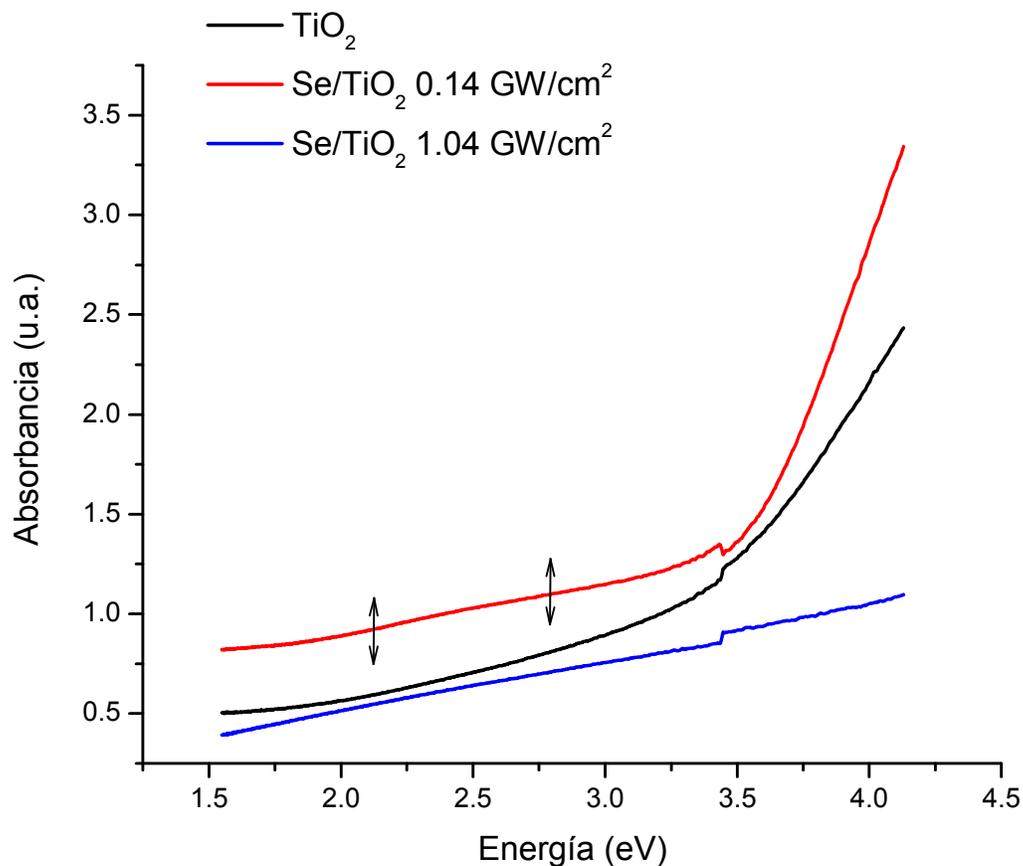


Figura VII-9 Medidas de absorción óptica de una película delgada de TiO_2 (negro) y de películas delgadas de sistemas multicapas de TiO_2/Se . La muestra (2) en rojo y la muestra (1) en azul. Estos espectros presentan largas colas de absorción debidas a pérdidas por esparcimiento. En la muestra (2) se aprecia una pequeña joroba en la región entre las flechas cuyo máximo ocurre en 2.24 eV.

Es tan sólo en la muestra (2), con las capas de TiO_2 más delgadas, en la cual apenas puede apreciarse una muy ligera joroba cuyo máximo ocurre en ~ 2.24 eV, semejante a la que aparece en los espectros de absorción óptica de las muestras de la serie SeAr con tratamiento térmico (figura VII-6). Dado que el depósito de TiO_2 en estas muestras resulta poco congruente, con la presencia de gotas de diversos tamaños, no puede hacerse el análisis de esparcimiento de Mie para los espectros de estas muestras ya que no puede identificarse las distintas contribuciones de las partículas de Se, TiO_2 , o su combinación. Sin embargo, la muestra (2) presenta un corrimiento de su borde de absorción –respecto al de la película de TiO_2 - a mayores energías, mientras que el espectro de la muestra (1) tiene un comportamiento semejante al de películas delgadas de nano cristales de TiO_2 (en fase anatasa) reportado en [277] el cual presenta esparcimiento de Rayleigh. Si, en efecto, la contribución más importante al espectro de esta muestra (2) proviene de la presencia de nano cristales de TiO_2 , eso indica que el proceso de termalización en la superficie del sustrato/capa de las especies ablacionadas de Se/ TiO_2 es el responsable de su formación.

Conclusiones y Perspectivas.

Conclusiones.

En este trabajo se estudiaron las condiciones de depósito por láser pulsado (PLD) necesarias para la obtención de nanopartículas de selenio. Se eligió a este material como un semiconductor “modelo” debido a que:

- Presenta un punto de fusión bajo, lo que permite la utilización de un intervalo amplio de densidades de potencia del láser.
- Su facilidad para formar estructuras anulares así como largas cadenas helicoidales lo convierten en un excelente candidato para formar puntos cuánticos, nanocables y nanotubos.
- Tiene interesantes propiedades ópticas no lineales como foto oscurecimiento y conjugación de fase.
- La síntesis de nanopartículas de a-Se por PLD no había sido reportada en la literatura en el momento de hacer este proyecto de investigación.

Se prepararon películas delgadas de a-Se por PLD bajo distintas condiciones del láser y presión de gas ambiente, sobre diversos sustratos (superficies de Au (111), Si (100), vidrio de portaobjetos y pastillas de KBr) y a partir del análisis de la morfología, estructura y propiedades ópticas de las películas delgadas depositadas se examinó la huella de los diversos parámetros involucrados:

- Parámetros del láser:
 - Longitud de Onda (λ) determina el proceso de acoplamiento

radiación-materia. El coeficiente de absorción del blanco, para una λ dada, establece el volumen de material calentado por el haz, que a su vez influye en la cantidad de material ablacionado (o evaporado). Así, se eligió la línea del 2° armónico del láser de Nd:YAG (532 nm) para la cual el fenómeno de salpicado resulta menor que en la línea fundamental lo cual evita que partículas grandes (del orden de micras) lleguen al sustrato.

- Densidad de Potencia (ϕ): la duración del pulso y la densidad de energía del haz establecen los mecanismos primarios de ablación en donde los procesos de relajación de las excitaciones producidas en el blanco se traducen en la cantidad, tipo (electrones; especies ionizadas y neutras; cúmulos y nanopartículas; gotas líquidas de 2 – 4 nm de diámetro), energía y distribución de las especies eyectadas. Todas estas condiciones determinan la dinámica de expansión de la pluma de ablación que, eventualmente, establece la cantidad, estructura, morfología y propiedades del material depositado. Esto se observa tanto en los experimentos de depósito sobre Au(111) como en la tasa de depósito en películas delgadas sobre vidrio de portaobjetos: el aumento en la densidad de potencia produce un aumento de los agregados en las superficies de Au(111) y una mayor longitud de difusión en la superficie del sustrato así como un incremento en la tasa de depósito de películas delgadas en vidrio de portaobjetos. El aumento en la energía de las especies ablacionadas se observa también en el incremento de la longitud de difusión en la superficie de los sustratos cristalinos Au (111) y Si (100), en donde el material se agrega mayormente en sitios de baja energía como en las fronteras de grano (Au (111)) o escalones (Si (100)). En estas superficies se observan partículas en forma de discos planos formadas por el mecanismo de nucleación y crecimiento superficial tipo Stranski-Krastinov. En el

caso del vidrio de portaobjetos, las especies ablacionadas se implantan –tal y como lo indican las mediciones del espectro del vidrio en el IR-medio- en la superficie del sustrato (rugosa) por lo que su longitud de difusión es nula y el depósito es congruente.

- Número de pulsos (disparos del láser) eventualmente fijan la cantidad de material depositado. El número de pulsos permite controlar el tamaño de los agregados en la superficie del sustrato, pues el crecimiento de estos es un mecanismo progresivo, esto es, que va de la aparición de islas bidimensionales para pocos pulsos (1 – 5), hasta la cobertura completa del sustrato para un mayor número de pulsos. Así es posible controlar el espesor de la película delgada y/o el tamaño de las partículas depositadas.
- Presión de gas ambiente: la relación *Densidad de Potencia* (ϕ) – *Presión de gas ambiente* (p), cuyo cociente $\frac{\phi}{p}$ representa un parámetro de la velocidad promedio de las especies durante la expansión de la pluma de ablación. Para una densidad de potencia dada, la presión de gas ambiente es un método de “enfriamiento” efectivo de las especies ablacionadas, lo cual promueve la nucleación y crecimiento de cúmulos. El depósito de a-Se en función de la presión de gas ambiente (argón) se hizo en superficies de Au (111) y de vidrio de portaobjetos. En el caso del depósito en oro se observa que el aumento de la presión produce que:
 - El material tiende a agregarse de manera uniforme en todo el sustrato y no sólo en las fronteras de grano, lo cual indica una longitud de difusión menor que a bajas presiones.
 - El sustrato induce la formación de cristales de selenio monoclinico lo cual también indica una disminución de la energía de las especies ablacionadas al llegar al sustrato. El tamaño de los cristales aumenta con la presión.

- La distribución de tamaños de las estructuras de Se en la superficie del sustrato disminuye en un intervalo de presiones de 0.1 – 0.5 Torr.

En el caso del depósito en vidrio de portaobjetos, la presión de gas ambiente produce el depósito de agregados que, conforme aumenta la presión, incrementa la rugosidad de las películas depositadas. Las medidas de sus propiedades ópticas muestran esparcimiento de luz y el análisis por teoría de Mie indica que las películas delgadas están formadas por agregados esféricos de diámetro mesoscópico (100 – 300 nm). Este efecto se observa por el corrimiento hacia el rojo del borde de absorción óptica del a-Se conforme aumenta la presión de gas ambiente durante el depósito. A bajas presiones ($< 10^{-2}$ Torr) las medidas de espectroscopia en el IR - medio señalan que el material ablacionado se implanta en la superficie del sustrato y coalesce –lo cual explica el depósito congruente de películas delgadas. Conforme aumenta la presión se reduce este mecanismo de implantación y el material depositado desplaza partículas depositadas previamente (“resputtering”) –que se traduce en una disminución de la tasa de depósito- y para mayores presiones las partículas se adsorben en la superficie ya sea del sustrato o de la película depositada en pulsos anteriores. La presión de gas ambiente también tiene el efecto de nucleación, coalescencia y agregación de las especies ablacionadas durante la expansión de la pluma de ablación: a presiones menores de 1 Torr la distribución de tamaños está entre 10 – 20 % del radio medio de las partículas y a presiones mayores esta distribución corresponde a un 40% del radio medio de los agregados. El análisis por los modelos de Clausius – Mossoti y Lorentz-Lorenz de las medidas del índice de refracción indican que estos agregados tienen huecos de aproximadamente 1.4 nm de diámetro. Esto explica los valores tan altos del índice de refracción de las películas delgadas en comparación al del a-Se masivo en la región del VIS - NIR. Los estudios por espectroscopia Raman indican

que la presión de gas ambiente favorece la formación de estructuras anulares (moléculas de Se_8) por sobre moléculas helicoidales por lo que –con la interacción con la superficie del sustrato (en Au (111)) - se forman cristales de $\alpha\text{-m-Se}$.

Así, la presión y naturaleza del gas ambiente en la cámara de ablación permite controlar el tamaño de los cúmulos que llegan al sustrato, además de que disminuye su energía cinética y disminuye el número de iones presentes en la pluma de ablación, lo que permite un control de los procesos de difusión superficial y agregación (o coalescencia) en la superficie del sustrato.

- Naturaleza del Sustrato. La difusión superficial y la agregación (o coalescencia) de cúmulos, está en función de las distintas energías de superficie del sustrato. Los defectos superficiales del sustrato como escalones, defectos puntuales, dislocaciones y fronteras de grano proveen de sitios de baja energía en los cuales ocurre preferentemente la nucleación y crecimiento (bidimensional o tridimensional) de islas. La relación entre las energías de superficie cúmulo-sustrato puede inducir rearrreglos estructurales en el material depositado que a su vez puede traducirse en un ordenamiento de los agregados o en implantación de cúmulos en el sustrato, formando una capa inicial con propiedades distintas a los de los agregados formados encima de esta.

Si bien estos resultados indican la formación de partículas de a-Se de tamaño mesoscópico (>100 nm), estos están de acuerdo con aquéllos logrados por otras técnicas de síntesis –en particular las técnicas de procesos de mojado químico (wet chemical process), sin la desventaja del crecimiento de las partículas en suspensión, -como adherencias de los solventes involucrados- pues las partículas sintetizadas por PLD han adquirido su tamaño y distribución de tamaños final. Sin embargo, el tamaño de las partículas sugiere que el proceso de nucleación y crecimiento de cúmulos por PLD es semejante al de los procesos de mojado químico pero a una escala de tiempo mucho menor.

Otro aspecto importante es la reproducibilidad de los experimentos, lo cual es fundamental para considerar a esta técnica como una alternativa de síntesis respecto a otras técnicas bien establecidas. Sin embargo, la técnica de depósito por láser pulsado presenta desventajas con respecto a otras, en lo concerniente a la síntesis de nanopartículas de materiales semiconductores:

- El área depositada es pequeña por lo que su utilización a escala industrial presenta complicaciones.
- La distribución de tamaños de las partículas depositadas es muy amplia (10 – 40 % respecto al radio medio).
- El fenómeno de “salpicado” (expulsión de gotas líquidas grandes).

Perspectivas.

Dado que se espera que partículas de a-Se con un diámetro menor a 40 nm esparzan luz en el azul del espectro electromagnético se sintetizarán películas delgadas de a-Se depositadas en vidrio de portaobjetos en un régimen de pulsos menor al reportado en el presente trabajo. Se harán mediciones de absorción óptica (400 – 1200 nm) para distintos ángulos de incidencia las cuales se analizarán por la teoría de esparcimiento de Mie para determinar el tamaño de las partículas depositadas. A manera de verificación del tamaño y distribución de tamaños, se harán medidas de microscopía electrónica de alta resolución.

Sería interesante la producción de nanopartículas de a-Se embebidas en una matriz de SiO₂, lo cual permitiría el estudio, por ejemplo, de sus propiedades termo ópticas en condiciones de confinamiento. Estos sistemas nanocompuestos tienen aplicaciones como obturadores ópticos.

Uno de los aspectos importantes en el depósito de nanopartículas por ablación láser es el control de la difusión superficial del material depositado en el sustrato. Para tal propósito conviene realizar el depósito en sustratos a bajas temperaturas ($\sim T$ de $I-N_2$), con lo cual es necesario el diseño de un portasustratos para este propósito.

Los resultados obtenidos para el a-Se son una guía para la producción de nanopartículas de otros materiales. Así, se pretende utilizar esta técnica para la síntesis de nanopartículas de C, CdTe, y AsGa.

Bibliografía.

1. R. P. Feynman "Plenty of Room at the Bottom", en www.its.caltech.edu/~feynman/
2. A. Kar y J. Mazumder, *Phys. Rev. E*, **49** (1994) 410.
3. P. Ayyub, R. Chandra, P. Taneja, A.K. Sharma y R. Pinto, *Appl. Phys. A*, **73** (2001) 67
4. G. Cao, "Nanostructures and Nanomaterials", Imperial College Press, Singapore (2004)
5. M.L. Hitchman y K.F. Jensen (Eds.) "Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications", Academic Press, (1997)
6. W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis, *Appl. Surf. Sci.* **154-155** (2000) 345.
7. M. H. Niemz, "Laser-Tissue interactions: Fundamentals and applications", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996).
8. F. Hillenkamp y M. Karas, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **200** (2000) 71
9. D. B. Chrisey y G. K. Hubler (eds.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films , Wiley-Interscience, NY (1994)
10. D. Bäuerle, "Laser Processing and Chemistry", Springer-Verlag, 3° ed. Berlin (2000).
11. A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, X. Fan, S. J. Pennycook, *Appl. Phys. A*, **70** (2000) 153
12. Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1835.
13. J. Jersch, F. Demming, J. Hildenhagen y K. Dickman, *Opt. Laser Technol.*, **29** (1997) 433.
14. J. Fitz-Gerard, S. Pennycook, H. Gao, R. K. Singh, *Nanostruct. Mater.*, **12** (1999)
15. J. E. Mahan, "Physical Vapor Deposition of Thin Films", Wiley, NY (2000), pp. 135 – 140

16. W. M. Steen, "Laser Material Processing", Springer, Berlín, 3a ed. (2003), pp. 64 – 67.
17. J. T. Cheung en "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", D. B. Chrisey y G. K. Hubler (eds.), John Wiley & Sons, New York (1994), pp. 1 – 22.
18. P. R. Willmott y J. R. Hubler, *Rev. Mod. Phys.* **72**, (2000) 315.
19. S. Lugomer, "Laser Technology", Prentice-Hall, NY, (1990).
20. C. P. Grigoropoulos, en "Laser Ablation and Desorption", J. C. Miller y R. F. Haglund (eds.), Academic Press, NY, (1998), pp. 173 – 223.
21. J. Hecht, "The Laser Guidebook", McGraw-Hill, 2a ed. (1999)
22. M. Born y E. Wolf, "Principles of Optics", Cambridge University Press, 7a. ed. (1999).
23. M. Bédrov, V. Rumiántsev e I. Toptiguin, "Electrodinámica Clásica", Ed. Mir, (1985).
24. J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & sons, 2ª. Ed. (1975)
25. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7º ed. John Wiley (1997)
26. P. V. Pávlov y A.F. Jojlov, "Física del Estado Sólido", Ed. MIR, (1985).
27. P. Y. Yu y M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", Ed. Springer – Verlag, 3a. ed. (2001)
28. M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser y G. D. Petit, *Phys. Rev., B* **1** (1970) 2632
29. R. F. Haglund, "Mechanisms of Laser – Induced Desorption and Ablation", en "Laser Ablation and Desorption". C. Miller y R. F. Haglund (eds.), Academic Press, NY, (1998) p. 15 – 139.
30. R. W. Boyd, "Nonlinear optics", Academic Press, NY, (1992).
31. P. Szabelski, T. Pańczyk y W. Rudziński, *Appl. Surf. Sci.* **202** (2002), 232.
32. B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben y A. Tünnermann, *Appl. Phys. A*, **63**, (1996), 109.
33. L. V. Zhigilei y B. J. Garrison, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 1281.
34. R. Kelly y A. Miotello, en "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", D. B. Chrisey y G. K. Hubler (eds.), John Wiley & Sons, New York (1994), p.55.
35. R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, "Fenómenos de Transporte", ed. Reverté, México (2001).

36. S. H. Jeong, R. Greif y R. E. Russo, *Appl. Surf. Sci.* **127 – 129** (1998) 177 – 173
37. W. Svendsen, O. Ellegaard, J. Schou, *Appl. Phys. A* **63** (1996) 247 – 255
38. K. Watanabe y T. Iguchi, *Appl. Phys. A* **69** (1999) S845 – S848.
39. A. Peterlongo, A. Miotello y R. Kelly, *Phys. Rev. E* **50** (1994) 4716 – 4727
40. C. L. Liu, J. N. Leboeuf, R. F. Word, D. B. Geohegan, J. M. Donato, K. R. Chen, A. A. Puretzky, *Mater. Sci. Eng. B* **47** (1997) 70 – 77
41. K. R. Chen, J. N. Leboeuf, R. F. Wood, D. B. Geohegan, J. M. Donato, C. L. Liu y A. A. Puretzky, *Appl. Surf. Sci.* **96 – 98** (1996) 45 – 49.
42. A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels y A. Vertes, *Spectrochimica Act. B*, **58** (2003) 1867 – 1893.
43. H. Schwartz y A. J. Demaria, *Nat. Electro. Conf. Proc.*, **XVII** (1962) 351 – 365.
44. M. von Allmen, *Laser-Beam Interactions with Materials*, Springer Series in Materials Science 2, Springer, Berlin (1987)
45. R. Viswanathan e I. Hussla, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** (1986), 796
46. R. Kelly y A. Miotello, *Nucl. Inst. Meth. B*, **122** (1997) 374 -400
47. R. Kelly, A. Miotello, A. Mele, A. Giardini Guidoni, J.W. Hastie, P.K. Schenck y H. Okabe, *Appl. Surf. Sci.* **133** (1998) 251 – 269.
48. R. Kelly, A. Miotello, A. Mele, A. Giardini Guidoni, “*Plume Formation and Charcaterization in Laser-Surface Interactions*” en “*Laser Ablation and Desorption*”. C. Miller y R. F. Haglund (eds.), Academic Press, NY, (1998), p. 225 – 289.
49. K. L. Saenger, “*Angular Distribution of Ablated Material*” en “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*”, D. B. Chrisey y G. K. Hubler (eds.), John Wiley & Sons, New York (1994)
50. Q. Lu, *Phys. Rev. E* **67**, (2003) 164101
51. R. Kelly y A. Miotello, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3177
52. R. H. Chen, T. C. King, J. H. Hes, J. N. Leboeuf, D. B. Geogehan, R. F. Word, A. A Puretzky y J. M. Donato, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 8373

53. D. B. Geohegan: "Diagnostics and Characteristics of Pulsed Laser Deposition Laser Plasmas" en "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", D. B. Chrisey y G. K. Hubler (eds.), John Wiley & Sons, New York (1994)
54. Q. Lu, S. S. Mao, X. Mao y R. E. Russo, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3072.
55. X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee y M. C. Downer, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 8016.
56. M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz y L. V. Tanatarov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **31** (1956) [Sov. Phys. JETP **4** (1957) 173].
57. S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich y T. L. Perel'man, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66** (1974) 776 [Sov. Phys. JETP **39** (1974) 375]
58. T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte y M. Sentis, *Thin Sol. Films* **453 – 454** (2004) 513 – 517
59. N. N. Nedialkov, S. E. Imanova y P. A. Atanasov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 638
60. D. S. Ivanov y L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 64114
61. C. Schäfer, H. U. Usbassek y L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 115404
62. N. M. Bulgakova, R. Stojan, A. Rosenfeld, I. V. Hertel y E. E. B. Campbell, *Phys. Rev. B* **69**, (2004), 0541021
63. E. Ohmura, I. Fukumoto, I. Miyamoto, *Int. J. Jpn. Soc. Prec. Eng.* **32** (1998) 248.
64. T. E. Itina, L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 303.
65. L. V. Zhigilei, E. Leveugle, B. J. Garrison, Y. G. Yingling, M. I. Zeifman, *Chem. Rev.* **103** (2003) 321.
66. D. Perez y L. J. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 255504.
67. K. Lu, *Mat. Sci. Eng. R* **16** (1996) 161
68. H. Gleiter, *Prog. Mat. Sci.* **33** (1989) 223.
69. G. Schmidt, en: "Nanoscale Materials in Chemistry", K. J. Kablunde (ed.), John Wiley & Sons, NY, (2001)
70. S. C. Tjong y H. Chen, *Mat. Sci. Eng. R*, **45** (2004), 1
71. A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **42** (1993) 173; *Adv. Phys.* **51**, (2002) 799.
72. A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **50**, (2001) 1

73. E. Hanamura, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 1273
74. H. Haug y S. W. Koch, "Quantum Theory of The Optical and Electronic Properties of Semiconductors", 3^a. Ed. World Scientific, Singapore (1990)
75. T. D. Krauss y L. E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4840
76. J. P. Bucher, D. C. Douglas y L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **66**, (1991) 3052
77. R. F. Khairutdinov, *Russ. Chem. Rev.* **67** (1998) 109
78. D. Tabor, "Gases, Liquids and Solids", 2° ed. Cambridge University Press (1980)
79. R. J. Bandaranayake, G. W. Wen, J. Y. Lin, H. X. Jiang y C. M. Sorensen, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 831
80. C. Bostedt, T. van Buuren, J. M. Pletzko, T. Möller y L. J. Terminello, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 1017
81. A. J. Williamson, C. Bostedt, T. van Buuren, T. M. Willey, L. J. Terminello y G. Galli, *Nanoletters*, **4** (2004) 1041.
82. J. Jiang, K. Chen, X. Huang, Z. Li y D. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1799
83. A. L. Efros y A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16** (1982) 772
84. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403
85. Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 9797
86. L. Brus, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2555
87. L. Bányai y S. W. Koch, "Semiconductor Quantum Dots", World Scientific, Singapur (1993).
88. C. Kittel, "Quantum Theory of the Solids" 2°. ed. Wiley, NY, (1987)
89. A. S. Davidov, "Quantum Mechanics", Neo Press, Michigan (1966)
90. M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, (1904) 385
91. C. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles", Dover, NY (1981)
92. Y. Z. Hu, M. Lindberg y S. W. Koch, *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 1713
93. A. Eychmuller y A. L. Rogach, *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 179.
94. P. Ayub, R. Chandra, P. Taneja, A. K Sharma y R. Pinto, *Appl. Phys. A*, **73** (2001) 67; H. Hahn, R. S. Averback, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 1113

95. D. M. Mattox, "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing", Noyes Publications (1998)
96. D. L. Smith, "Thin Film Deposition", ed. McGraw Hill, NY, (1995)
97. T. I. Kamins y R. Stanley Williams, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 1201
98. Kurt W. Kolasinski, Surface Science, Ed. Wiley, NY (2002)
99. M. Ritala y M. Leskelä, *Nanotechnology* **10** (1999) 19
100. W. Li, S. I. Shah, C.-P. Huang, O. Jung, and C. Ni, *Mater. Sci. Eng. B* **96**, 247 (2002)
101. Kevin L. Klug, P. Vinayak . A. Dravid, y D. Lynn Johnson *J. Mater. Res.*, **18**, (2003) 988
102. A. C. Jones, *J. Cristal Growth* **129** (1993) 728
103. D. H. Lowndes, en "Laser Ablation and Desorption" J. C. Miller y R. F. Haglund (ed.), academia Press, NY (1998)
104. L. C. Chen, en "Pulsed Laser deposition of Thin Films", D. B. Chrisey y G. K. Hubler (ed.), John Wiley, NY, (1994)
105. R. L. Heltich y C. Jin, "Laser Ablation and Laser Desorption Techniques with Fourier – Transform Mass Spectrometry (FTMS)" en J.C. Miller (ed.) "Laser Ablation: Principles and Applications" Springer Verlag, Berlín (1994).
106. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985), 162
107. S. S. Harilal, C. V. Bhindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi y A. C. Gaeris, *J. Appl. Phys.* **93**, (2003) 2380
108. N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov y O. F. Bobrenok, *Phys. Rev. E*, **62** (2000) 5624
109. T. Scharf y H. U. Krebs, *Appl. Phys. A* **75**, (2002) 551
110. S. Amoruso, R. Burzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Ianotti y L. Lanotte, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4502
111. P. Lorazo, L. J. Lewis y M. Meunier, *Proc. SPIE*, **4276** (2001) 57
112. C. N. Afonso, J. Gonzalo, R. Serna, J. C. G. de Sande, C. Ricolleau, C. Grigis, M. Gandais, D. E. Hole y P. D. Townsend, *Appl. Phys. A* **69** (1999) s201
113. M. I. Zeifman, B. J. Garrison y L. V. Zhigilei, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 2181

114. M. I. Zeifman, B. J. Garrison y L. V. Zhigilei, *Appl. Surf. Sci.* **197 – 198** (2002) 27
115. S. I. Anisimov, D. Bäuerle y B. S. Luk'yanchuk, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 12076
116. A. V. Gusarov, I. Smurov, *Appl. Surf. Sci.* **168** (2000) 96
117. T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte y M. Sentis, *Appl. Surf. Sci.* **208 – 209** (2003) 27
118. H. W. Liemann y A. Roshko, "Elements of Gasdynamics", Ed. Dover, NY (2001)
119. Ya. B. Zel'dovich y Yu. P. Raizer, "Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena" Ed. Dover, NY (2002)
120. L. D. Landau y E. M. Lifshitz "Mecánica de Medios Continuos", Ed. Reverté, Barcelona (1986)
121. N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz, *Appl. Phys. A* **69** (1999) s87
122. R. F. Wood, J. N. Loboef, K. R. Chen, D. B. Geogehan, A. A. Purtezky, *Appl. Surf. Sci.* **127 – 129** (1998) 151
123. R. F. Wood, J. N. Leboeuf, D. B. Geogehan, A. A. Poretzky y K. R. Chen, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1533
124. A. V. Bulgakov y N. M. Bulgakova, *J. Phys D: Appl. Phys.* **28** (1995) 1710
125. B. S. Luk'yanchuk, W. Marine y S. I. Anisimov, *Laser Phys.* **8** (1998) 291
126. B. S. Luk'yanchuk, W. Marine, S. I. Anisimov y G. A. Simakina, *Proc. SPIE* **3618** (1999) 434
127. M. S. Tillack, D. W. Blair y S. S. Harilal, *Nanotechnology* **15** (2004) 390
128. F. Garrelie y A. Catherinot, *Appl. Surf. Sci.* **138 – 139** (1999) 97
129. L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis y W. Marine, *J. Luminiscence* **80** (1999) 217
130. L. D. Landau y E. M. Lifshitz, "Física Estadística", Curso de Física Teórica vol. 5, Ed. Reverté, Barcelona (1969)
131. L. Ratke y P. W. Voorhees, "Growth and Coarsening", Springer, Berlín (2001)

132. L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis y W. Marine, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3829
133. Z. Pászti, G. Peto, Z. E. Horváth y A. Karaks, *Appl. Surf. Sci.* **168** (2000) 114.
134. P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1695
135. A. Zangwill, "Physics at Surfaces", Cambridge University Press, Gran Bretaña, (1988)
136. G. Attard y C. Barnes, "Surfaces", Oxford Science Publications, Oxford, 1998
137. J. C. Hamilton, M. S. Daw y S. M. Folies, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2760
138. X. Kang, L. T. Wille, H. Dressé y J. Eugéne, *Nucl Inst. and Meth. in Phys. Res. B* **122** (1997) 339
139. Pui-Man Lam, S. J. Liu y C.H. Woo, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 045408
140. G. Jeffers, M. A. Dubson y P. M. Duxbury, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5016
141. J. S. Horowitz y J. A. Sprague, "Film Nucleation and Film Growth in Pulsed Laser Deposition of Ceramics" en "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", D. B. Chrisey y G. K. Hubler (ed.), Wiley, NY; (1994)
142. R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, y R. G. Osifchin, *Science* **273** (1996) 1690
143. J. E. Greene en "Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies", O. Auciello y J. Engemman (ed.) NATO/ASI Series E 234, 39, Kluwer Academic Publishers, Holanda, (1993)
144. J. A. Venables, *Phys. Rev. B* **36** (1988) 4153
145. C. J. Tsai y H. A. Atwater, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **268**, (1990) 127.
146. W. C. Cooper, K. G. Bennett y F. C. Croxton, en "Selenium", R. A. Zingaro y W. C. Cooper (eds.), Van Nostrand Reinhold Co., NY (1974).
147. E. Haro Poniatowski, M. Fernández Guasti y S. Camacho López, *Opt. Lett.* **17**, (1992), 252.
148. L. Ponce, M. Fernández Guasti, E. Haro Poniatowski y E. Jiménez, *Optoelectrónica*, **93**, (1993).

149. E. Haro-Poniatowski, M. Fernandez-Guasti, S. Camacho-López, A. Gil-Villegas, J. González-Hernández, *Opt. Comm.* **119** (1995) 154.
150. P. Nagels, E. Sleenckx, R. Callaerts, E. Marquez, J. M. Gonzalez, A. M. Bernal-Oliva, *Solid State Commun.* **102** (1997) 539.
151. A. Kikineshy, *Opt. Eng.* **34** (1995) 1040.
152. N. Kazuma y A. Ikawa, *Phys. Rev. B.* **67**, (2003) 104203
153. A. V Kovalov, H. Oyanagi y K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 145502
154. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed. CRC Press, (2003)
155. R. Zallen, "The Physics of Amorphous Solids", Wiley, NY, (1998)
156. J. Stuke, *J. of Non-Cryst. Solids* **4** (1970) 1.
157. J. Stuke en "Selenium" R. A. Zingaro y W. C. Cooper (eds.) Van Nostrand Reinhold, NY (1974). Más sobre la toxicidad del selenio en: Goldhaber, SB. "Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity". Regulatory Toxicology and Pharmacology. **38** (2003) 232.
158. W. C. Cooper y R. A. Westbury en "Selenium", R. A. Zingaro y W. C. Cooper (eds.), Van Nostrand Reinhold Co., NY (1974).
159. R. Zallen y G. Lukovsky en "Selenium", R. A. Zingaro y W. C. Cooper (eds.), Van Nostrand Reinhold, NY, (1974)
160. J. D. Joannopoulos, M. Schluter y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **11** (1974) 11
161. Caywood, J. "Optical and Electrical Properties of α -Monoclinic Selenium", PhD. Thesis, California Institute of Technology (1969).
162. L. Song, P. Galarnau, R. A. Lessard, *Opt. Eng.* **28** (1989) 290.
163. K. Kolev, M. Wautelet, *Appl. Phys. A* **52**, (1991) 192
164. J. Dresner, G. B. Stringfellow, *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 303
165. J. M. Ballesteros, R. Hernández, J. M. Herreros, C. N. Afonso, A. K. Petford-Long y R. C. Doole, *Appl. Phys. A*, **65** (1997) 463.
166. A. W. Cordes, en "Selenium", R. A. Zingaro y W. C. Cooper (eds.), Van Nostrand Reinhold Co., NY (1974)
167. A. V. Kolobov, H. Oyanagi, V. V. Poborchii y K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 9035

168. S. Kohara, A. Goldblach, N. Koura, M-L. Saboungi, L. A. Curtiss, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998) 282.
169. G. Dana y L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9172
170. A. Umehara, S. Nitta, H. Furukawa, S. Nonomura, *Appl. Surf. Sci.* **119** (1997) 176
171. K. Nakamura y A. Ikawa, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 104203
172. J. Tauc, en "Amorphous and Liquid Semiconductors", J. Tauc (ed.), Plenum, Londres, (1974)
173. A. K. Ray y C. A. Hogarth, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** (1990) 458
174. N. F. Mott y E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2° ed. Clarendon Press, Oxford (1979)
175. A. Vasko, *J. Non-Cryst. Sol.* **3**, (1970) 225
176. J. L. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover, Nueva York, (1975)
177. J. A. Johnson, M-L. Saboungi, P. Thiyagarajan, R. Csenecsits y D. Meisel, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 59.
178. R. S. Oremland, M. J. Herbel, J. S. Blum, S. Langley, T. J. Beveridge, P. M. Ajayan, T. Sutto, A. V. Ellis y S. Curran, *Appl. Env. Microbiology*, **enero 2004**, 52.
179. M. Rajalakshmi y A. K. Arora, *Solid State Comm.* **110** (1999), 75
180. D. O. Henderson, M. Wu, A. Ueda, Y. S. Tung, R. Mu, Jinti Chen, Z. Gu, W. E. Collins, C. W. White, J. Budai, A. Meldrum, R. A. Zuhr y J. G. Zhu, *Nuc. Inst. And Meth. In Phys. Res. B* **141** (1998) 284.
181. S-Y. Zhang, J. Zhang, H-Y. Wang, H-Y. Chen, *Mat. Lett.* **58** (2004) 2590
182. Z-H. Lin, C. R. Chris Wang, *Mat. Chem. And Phys.* **92** (2005) 591.
183. A. Abdelouas, W. L. Gong, W. Lutze, J. A. Shelnutt, R. Franco e I. Moura, *Chem. Mater.* **12** (1999) 1510.
184. B. Gates, B. Mayers, B. Cattle y Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **12** (2002) 219
185. X. Gao, T. Gao y L. Zhang, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 6
186. Z. Zhang, Y. Xie, F. Xu, X. Liu, S. Zhang, X. Tian, *Sol. State. Sci.* **5** (2003) 525.

187. X-Y. Liu, M-S. Mo, J-h. Zeng, Y-T Qian, *J. Cryst. Growth* **259** (2003) 144
188. Y-J Zhu, X-L. Hu, *Mat. Lett.* **58** (2004) 1234
189. X. Wang, X. Zheng, J. Lu y Y. Lie, *Ultrasonics Chem.* **11** (2004) 307
190. Z-Y. Jiang, Z-X. Xie, S-Y. Xie, X-H. Zhang, R-B. Huang y L-S. Zheng, *Chem. Phys. Lett.* **368** (2003) 425.
191. B. Pejova e I. Grozdanov, *Appl. Surf. Sci.* **177** (2001) 152.
192. A. Goldblach, L. E. Iton y M. L. Saboungi, *Chem. Phys. Lett.* **281** (1997) 69
193. A. V. V. Poborchii, A. V. Kolobov, J. Caro, V.V. Zhuralev y K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **280** (1997) 17.
194. Z. Kang Tang, M. M. T. Loy, T. Goto, J. Chen y R. Xu, *Solid State Com.* **101** (1997) 333
195. L. He, Z. X. Shen, G. Gu, L. Qin, S. H. Tang, *Chem. Phys. Lett.* **300** (1999) 504
196. I. L. Li y Z. K. Tang, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 6364
197. S. Tutihasi e I. Chen, *Phys. Rev.* **158** (1967) 623.
198. K. J. Siemsen y E. W. Fenton, *Phys. Rev.* **161** (1967) 632.
199. B. Kramer, K. Maschke, P. Thomas y J. Treush, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1020.
200. N. X. Sun y K. Lu, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6058
201. N. X. Sun, K. Lu y Q. Jiang, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5885.
202. Y. H. Zhao, K. Zhang y K. Lu, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 14322.
203. Y. Zhao y K. Lu, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 14330.
204. N. X. Sun y K. Lu, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5987.
205. R. Diamant, "Depósito de capas delgadas por ablación con láser pulsado", Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 1998.
206. M. Fernández-Guasti, E. Haro-Poniatowski, R. Diamant, L. Ponce, J. Jiménez, *J. Mat. Sci.* **30**, (1995) 6253.
207. S. G. Hansen y T. E. Robitaille, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 359.
208. A. Peled, A. A. Friesem y K. Vinokur, *Thin Solid Films* **218** (1992) 201
209. R. T. Rumianowski y R. S. Dygdala, *Vacuum* **76** (2004) 501

210. A. K. Hearley, B. F. G. Johnson, J. S. McIndoe y D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* **334** (2002) 105.
211. X. Yang, Y. Hu y S. Yang, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 7837
212. Y. Franghiadakis, C. Fotakis, P. Tzanetakakis, *Appl. Phys. A* **68** (1997) 391
213. T. E. Lister y J. L. Stickney, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19568
214. S. Nagashima, *Appl. Surf. Sci.* **122** (1997) 116
215. S. Nagashima e I. Ogura, *Thin Sol. Films* **228** (1993) 64
216. S. M. Green, A. Piqué, K. S. Harshavardhan y J. Bernstein en "Pulsed Laser Deposition of Thin Films, D. B. Chrisey y G. K. Hubler, John Wiley & Sons, NY, 1994
217. N. Batina, T. Will, D.M. Kolb, *Disc. Faraday Soc.* (1992) 94.
218. D.M. Kolb, A.S. Dakouri, N. Batina, en "Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface", NATO ASI Series C, A.A. Gewirth, H. Siegenthaler (Eds.), Sophia, Antipolis, Kluwer, Dordrecht, (1995) Vol. **E 288**, p. 1
219. T. Will, M. Dietterle, D.M. Kolb en "Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface", NATO ASI Series C, A.A. Gewirth, H. Siegenthaler (Eds.), Sophia, Antipolis, Kluwer, Dordrecht, (1995) Vol. **E 288**, p. 37.
220. B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Dover, NY (1990).
221. S. M. maganov, M. H. Ahangbo, "Surface Analysis with STM and AFM", VCH, Weinheim, (1994).
222. A. G. Gilicinski y C. R. Hegedus en: "Film Formation in Waterborne Coatings", T. Proder, M. Inc. y M. Urban (eds.), (1996) p. 286.
223. R. Brandsch, G. Bar y M. H. Whangbo, *Langmuir*, **13** (1997) 6349.
224. S. N. Maganov, . Elings, V. W. Papkov, *Polymer*, **38** (1997) 297.
225. X. Chen; M. C. Davies; C.J. Roberts; S.J.B. Tendler; P.M. Williams; J. Davies; A.C. Dawkes; J.C. Edwards, *Ultramicroscopy*, **75** (1998) 171.
226. A. Omiake; G. Chen, G. W. Van Loon, J. H. Horton, *Langmuir*, **14** (1998) 4731.
227. D. Raghavan, M. Van Landingham, X. Gu, T. Nguyen, *Langmuir*, **16** (2000) 9448.

228. C. Schellenberg, S. Akari; M. Regenbrecht, K. Tauer, F. M. Petrat, M. Antonietti, *Langmuir* **15** (1999) 1283.
229. M. T. McDermott, C. A. McDermott, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **65** (1993) 937.
230. R. J. Phillips; T.D. Golden, M. D. Shumsky, J. A. Switzer, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2391.
231. D. Aubach, Y. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3525.
232. Y. G. Li; A. Lasia., *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 643.
233. E. Sosa; G. Carreño, C. Ponce-de-León; M. T. Oropeza; M. Morales; I. González, N. Batina, *Appl. Surf. Sci.* **153** (2000) 245.
234. K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.* **2** (1944) 164
235. D. Marquardt, *SIAM J. Appl. Math.* **11**, (1963) 431
236. G. E. P. Box, W. G. Hunter y J. S. Hunter, “Estadística Para Investigadores”, Ed. Reverté (2002).
237. A. M. Goodman, *Appl. Opt.* **17** (1978) 2779.
238. R. M. A. Azzam y N. M. Bashara, “Ellipsometry and Polarized Light”, Elsevier – North Holland, 2ª Ed. Ámsterdam (1987), 5ª reimpression (2003).
239. A. A. Baski, S. C. Edwin y L. J. Whitman, *Surf. Sci.* **392** (1997) 69.
240. M. Quintana, E. Haro-Poniatowski y N. Batina, *Appl. Surf. Sci.* **195** (2002) 175
241. R. D. Bringans y Marjorie A. Olmstead, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 12985.
242. R. D. Bringans y M. A. Olmstead, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7** (1989) 1232.
243. J. S. Horwitz y J. A. Sprague en “Pulsed Laser Deposition of Thin Films”, D. B. Chrisey y G. K. Hubler (ed), John Wiley & Sons, NY (1994).
244. S. Fahler, S. Kahl, M. Wisheit, K. Sturm y H. U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* **154 – 155** (2000) 419.
245. J-P. Barnes, A. K. Petford-Long, A. Suárez-García y R. Serna, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 6396.
246. A. Suárez-García, J-P. Barnes, R. Serna, A. K. Petford-Long, C. N. Afonso y D. Hole, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **780** (2003) p. Y1.2.1.

247. J. G. Hidalgo, R. Serna, E. Haro-Poniatowski y C. N. Afonso, *Appl. Phys. A* **79** (2004) 915
248. R. Wiesendanger, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy", Cambridge University Press, (1998).
249. A. G. Gusarov y A. G. Gnedovets, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 4352
250. M. Quintana, E. Haro-Poniatowski y N. Batina, *Appl. Phys. A* **79** (2004) 903
251. A. V. V. Poborchii, A. V. Kolobov y K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1167.
252. R. M. Martin y F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 3071.
253. D. Nesheva, I. P. Kotsalas, C. Raptis y E. Vateva, *J. Non-Cryst. Sol.* **224** (1998) 283.
254. D. Nasheva y D. Arsova, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176** (1999) R3
255. S. N. Yannopoulos y K. S. Andrikopoulos, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 4747.
256. R. M. Schaffert, "Electrophotography", Focal Press, London (1980)
257. O. Stenzel, "The Physics of thin film Optical Spectra, Springer, NY, (2005).
258. W. F. Koehler, F. K. Odencrantz y W. C. White, *J. Opt. Soc. Am.* **49** (1959) 109
259. G. Mie., *Ann. Physik.* **25**, (1908), 377.
260. C. F. Bohren y D. R. Fuman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley-VCH (2004)
261. J. Dauchot y A. Watillon, *J. Colloid Interface Sci.* **23** (1967) 62
262. A. Watillon y J. Dauchot, *J. Colloid Interface Sci.* **27** (1968) 507
263. J. Yguerabide y E. E. Yguerabide, *Anal. Biochem.* **262** (1998) 137.
264. P. Debye, *Ann. Physik.* **30** (1909) 59
265. R. McGraw, S. Nemesure y S. E. Schwartz, *J. Aerosol Sci.* **29** (1998) 761
266. D. D. Wackerly, W. Mendenhall III, R. L. Scheaffer, "Estadística Matemática con Aplicaciones", 6° ed. Thomson Learning, México (2002)
267. Z. Zhao, B. Tay y G. Yu. *Appl. Opt.* **43**, (2004) 1281
268. G. Navarrete, H. Márquez, L. Cota, J. Siqueiros y R. Machorro, *Appl. Opt.* **29** (1990) 2850.
269. G. E. Jellison y F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 371

270. Y. Hayashi, G. Yu, M. M. Rahman, K. M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3962.
271. Z. G. Hu, J. H. Ma, Z. M. Huang, Y. N. Wu, G. S. Wang, J. H. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3686
272. G. S. Brady y H. R. Clauser, *Materials Handbook*, 13° ed. Mc Graw Hill, Nueva Cork (1991) p. 849
273. K. Fukushima y H. Meixner, *J. Appl. Phys.* **65**, (1990) 619
274. W. D. Brown y W. W. Grannerman, *Solid State Electron.*, **21**, (1978) 837
275. M. A. Butter y S. Ginley, *J. Mater. Sci.* **15** (1980) 19
276. L. Escobar Alarcón, *Ablación Láser de Óxidos: Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas*, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, México (1999).
277. A. Usami y H. Ozaki, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2591

Apéndices.

Apéndice A: Energías del láser.

Voltaje del Amplificador (V)	Energía calculada para el 100 % del “spot” (mJ)	Densidad de Potencia. (x 10⁸ W/cm²)
0	27	1.35
300	29	1.45
400	49	2.45
500	85	4.25
600	134	6.70
700	207	10.4
800	305	15.3
890	378	18.9

Tabla A-1 Energías del haz para el 2° armónico (532 nm) del láser de Nd:YAG utilizados para los experimentos de depósito de selenio. La densidad de potencia se calculó para un pulso de duración $\delta t \sim 10$ ns (ancho total a la mitad del máximo de un pulso gaussiano) enfocado en un área de ~ 2 mm.

Apéndice B: Muestras depositadas en vidrio de portaobjetos y las técnicas utilizadas para su caracterización.

En la siguiente tabla se presentan las distintas muestras depositadas en vidrio de portaobjetos junto con las condiciones de depósito y las técnicas de caracterización aplicadas en cada una de ellas.

Muestra	Energía (mJ)	Densidad de Potencia (x 10 ⁸ W/cm ²)	Número de pulsos	Presión (Torr)	Mediciones
MSe 1	207	10.4	10	0.0008	Raman, Mid Ir, SEM, AFM
MSe 2			15		
MSe 3			20		
MSe 4			30		
MSe 5			40		
MSe 6			80		
MSe 7			1000		
MSe 8			10,000		
			X 1000	Presión de Argón.	
SeVi 1	207	10.4	6	0.05	UV-Vis Elipsometría Trat. Térmico
SeVi 2				2	
SeVi 4				1	
SeVi 5				0.5	
SeVi 6				0.1	
Tratamiento Térmico			X 1000		
SeAr 1	33.2	4.7	6	2.5	UV-Vis Rayos X
SeAr 2				1.5	
SeAr 3				0.004	
SeAr 4				0.05	
SeAr 5				0.5	
SeAr 14				1	
Sin Tratamiento Térmico			X 1000		
Se 10	33.2	4.7	6	0.0045	UV-Vis

Apéndice

Muestra	Energía (mJ)	Densidad de Potencia (x 10 ⁸ W/cm ²)	Número de pulsos	Presión (Torr)	Mediciones
Se 13				0.05	Rayos X
Se 12				0.5	
Se 7				1	
Se 11				1.5	
Se 9				2.5	
Se 6				2.5	
Se 14				2.5	
Medidas del Espesor Óptico.			X 1000		
SV 1	38.5	5.4	15	0.012	Near-Ir
SV 2			10	0.025	
SV 3			15	0.5	
SV 4			30	0.5	
SV 5			30	2.5	
SV 6	37.7	5.3	20	0.05	
SV 7			20	0.5	
SV 8			20	1	
SV 9			10	1	
SV 10			10	15	
SV 11			15	1.5	
SV 12			20	1.5	
SV 13			10	2	
SV 14			15	2	
SV 15			20	2	
SV 16			20	2.5	
SV 17	10	2.5			
SV 18	15	0.004			
SV 19	15	0.008			
SV 20	15	0.05			
SV 21	25	0.5			
SV 22	40	5.7	20	0.5	Near - Ir
SV 23			30	0.5	
SV 24			10	0.5	

Apéndice

Muestra	Energía (mJ)	Densidad de Potencia (x 10⁸ W/cm²)	Número de pulsos	Presión (Torr)	Mediciones
SV 25			15	1	
SV 26			40	1	
SV 27			20	0.5	
SV 28			40	0.5	
SV 29			30	1.5	
SV 30			30	2	
SV 31			30	2.5	
SV 32	38.2	5.4	40	0.76	
SV 33			40	0.25	

PUBLICACIONES SURGIDAS DEL PRESENTE TRABAJO.