

**Universidad Autónoma Metropolitana**

*Unidad Iztapalapa*

---

**Plasmas producidos por ablación láser:  
Caracterización y aplicación  
en el depósito de películas delgadas**

Tesis que presenta:

M. en C. *Alma Mireya Arrieta Castañeda*

Para la obtención del grado de Doctor en Ciencias  
(Física)

Asesores:

**Dra. Rebeca Sosa Fonseca**

**Dr. Luis Escobar Alarcón**

8 de diciembre de 2009

## Agradecimientos

A mis padres **Hermila y Angel**: por darme la vida y por el gran apoyo que siempre he recibido de su parte, incluso en las *muchas* ocasiones en las que no han estado de acuerdo conmigo, sin su apoyo no estaría presentando esta tesis.

A mis hijos **Arturo y Luis**: por el amor, condescendencia y paciencia que siempre han mostrado hacia mí, y porque son lo más importante en mi vida.

Agradezco especialmente:

- A Rebeca Sosa y Luis Escobar por haber aceptado ser mis directores de tesis y principalmente por ser mis amigos.
- A los Drs. M. Villagrán, M. Meléndez, J. L. Hernández y R. Olayo por aceptar revisar mi tesis.
- A E. Camps, S. Romero, M. Camacho, S. Muhl y E. Haro por permitirme colaborar con ellos, por sus valiosas observaciones y sugerencias, así como, su gran amistad.
- A staff del ININ: Ricardo, Serafín, Marco y Toño por el compañerismo y apoyo en el trabajo.
- A todas las personas que me proporcionaron equipos y/o apoyo técnico para hacer la caracterización de mis películas delgadas: P. González, Jorge, J. Azorín, T. Rivera, G. Fuentes, A. Martínez, A. Campero y G. Muñoz.
- A **Carlos** por su invaluable apoyo y paciencia.
- A todos mis amigos, que de alguna manera me brindaron su apoyo para terminar esta tesis.

## Resumen

La técnica de ablación láser es ampliamente utilizada en el depósito de materiales en forma de película delgada, con algunas ventajas respecto otras técnicas de depósito. El plasma formado por ablación láser involucra especies con energías iónicas y densidades del plasma que se pueden variar en intervalos amplios. Estas variaciones son ocasionadas básicamente por cambios en la energía de salida del láser, el tamaño del punto de enfoque y la presión de trabajo. Es importante señalar que pequeñas variaciones en estos parámetros ocasionan grandes variaciones en las características del plasma y, por tanto, en las propiedades del material que se forma. Por lo tanto, el diagnóstico del plasma resulta una herramienta muy importante para determinar las condiciones bajo las cuales se depositarán las películas delgadas, así como las propiedades del material formado.

En este trabajo se diagnosticó el plasma generado al ablacionar blancos de óxido de aluminio en vacío y grafito en atmósfera de nitrógeno. Las técnicas de diagnóstico incluyeron espectroscopía de emisión óptica y sondas electrostáticas, determinándose el tipo de especies excitadas, así como la energía cinética promedio de los iones presentes en el plasma y su densidad en diferentes condiciones experimentales. Se depositaron películas delgadas de óxido de aluminio y nitruro carbono sobre sustratos de silicio y vidrio, en las condiciones del plasma diagnosticado. La caracterización de las películas depositadas incluyó composición (EDS, EFA), microestructura (Raman, FL), morfología superficial (SEM), enlaces químicos (FTIR), propiedades ópticas (DO) y termoluminiscencia (TL). Los resultados muestran que la técnica permite preparar películas delgadas con espesores menores a una micra, que exhiben respuesta termoluminiscente. Se mostró que las películas de óxido de aluminio responden a radiación gamma, beta y UV; mientras que películas delgadas de a-CN<sub>x</sub>, con espesores de hasta 50 nm, presentan respuesta termoluminiscente al ser irradiadas con radiación gamma y radiación UV. Hasta donde sabemos es la primera vez que se reporta tal respuesta en películas con espesores menores a una micra. Adicionalmente, se encontró que las propiedades físicas de las películas de a-CN<sub>x</sub>; como el contenido de N, la brecha óptica, el espesor y la microestructura, dependen fuertemente de los parámetros del plasma utilizados para el depósito, lo cual no ocurre para el caso de óxido de aluminio. Se propuso un método alternativo novedoso para obtener la brecha óptica y los espesores de películas delgadas de a-CN<sub>x</sub> a partir de los espectros de absorbancia.

# Índice

1. Introducción	1
2. Ablación láser	5
2.1. Generalidades de la ablación láser	6
2.2. Diagnóstico del plasma	10
2.2.1 Espectroscopia de emisión óptica	11
2.2.2 Sondas electrostáticas	14
3. Técnicas experimentales	17
3.1. Materiales depositados	18
3.1.1 Oxido de aluminio	18
3.1.2. Nitruro de carbono amorfo	23
3.2. Técnicas de caracterización de películas delgadas	27
3.2.1. Perfilometría	28
3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
3.2.3. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)	32
3.2.4. Dispersión elástica de iones hacia delante (EFA)	33
3.2.5. Espectrofotometría UV-Vis	36
3.2.6. Espectroscopia IR	40
3.2.7. Espectroscopía Raman	42
3.2.8. Fotoluminiscencia	45
	III

3.2.9. Termoluminiscencia	49
4. Resultados	54
4.1. Oxido de aluminio	55
Diagnóstico del plasma de óxido de aluminio	
4.1.1. Espectroscopia de emisión óptica	56
4.1.2. Sondas electrostáticas	60
Caracterización de los depósitos de $Al_2O_3$	
4.1.3. Composición	65
4.1.4. Morfología superficial y microestructura	68
4.1.5. Fotoluminiscencia	73
4.1.6. Termoluminiscencia (gammas, betas, UV)	76
4.2. Nitruro de carbono amorfo	86
Diagnóstico del plasma	
4.2.1. Espectroscopia de emisión óptica	87
4.2.2. Sondas electrostáticas	90
Caracterización de los depósitos de $CN_x$	
4.2.3. Composición	95
4.2.4. Morfología superficial	100
4.2.5. Brecha prohibida y espesores	103
4.2.6. Microestructura	107
4.2.7. Termoluminiscencia	114

5. Conclusiones y perspectivas	117
6. Bibliografía	120
7. Apéndice	127
8. Publicaciones	143

# 1

## INTRODUCCIÓN

El plasma formado mediante la técnica denominada ablación láser, ha concentrado la atención de muchos especialistas. Esta técnica consiste esencialmente en producir un plasma haciendo incidir radiación láser de alta potencia sobre un blanco sólido, donde primeramente su superficie se funde, luego se vaporiza y finalmente el gas se ioniza para producir una mezcla de iones y electrones, resultando un plasma que posee altas densidades y energías. Dentro de las aplicaciones que tienen los plasmas producidos por ablación láser, destaca la obtención de materiales en forma de película delgada, que debido a las implicaciones tecnológicas que tiene, ha resultado de gran relevancia. Como sabemos, la tecnología y en particular la electrónica han evolucionado en los últimos años hacia escalas de integración cada vez mayores, requiriéndose la obtención de estructuras de tamaño al menos micrométrico con propiedades específicas, donde la configuración de película delgada resulta fundamental. Adicionalmente, es bien sabido que los materiales en forma de película delgada tienen propiedades que pueden diferir significativamente

de sus atributos en bulto, convirtiéndose así en materiales atractivos para una amplia variedad de aplicaciones.

El plasma formado por ablación láser involucra especies con alta energía cinética, lo que permite la obtención de películas delgadas de alta densidad y buena adherencia al sustrato. Adicionalmente esta característica del plasma, permite crecer películas delgadas con estructura cristalina, aún en sustratos a baja temperatura, sin necesidad de tratamientos post-deposito. Otra característica importante de la técnica, radica en el hecho de que se puede trabajar a alta presión en atmósferas reactivas o inertes, esto último ha permitido la preparación de películas delgadas de óxidos complejos, que sería muy difícil de lograr con técnicas convencionales. Además de que es posible utilizar una gran cantidad de materiales en el depósito (como blancos y como sustratos), el uso de blancos pequeños, obtener capas que conservan la estequiometría del blanco bajo condiciones experimentales adecuadas, la facilidad de controlar el espesor, la limpieza en el depósito, etc. [1-4]. Estas características únicas de la ablación láser, la han convertido en una técnica muy atractiva para la formación de películas delgadas de alta calidad con propiedades nuevas o mejoradas [5-8].

Es importante mencionar que un pequeño cambio en las condiciones experimentales de depósito, genera cambios en los parámetros del plasma, que a su vez generan cambios en las propiedades de las películas formadas. Es fundamental, por tanto, tener un conocimiento de los parámetros del plasma, esto permitiría establecer un control en las propiedades de los materiales que se forman, contribuiría a entender los mecanismos que determinan una propiedad específica y adicionalmente, puede utilizarse como medio de control para obtener resultados reproducibles. En la actualidad pocos grupos en el mundo realizan el diagnóstico del plasma de ablación [9-11]. En México sólo tres grupos realizan el diagnóstico por espectroscopía de emisión óptica, y el diagnóstico con sondas electrostáticas sólo se realiza en el ININ; y este trabajo reporta parte de estos resultados.

En otro campo, ha crecido el interés por el desarrollo de materiales dosimétricos para utilizarse en la región ultravioleta (UV), debido a los efectos en la salud humana de la luz solar UV, especialmente la componente solar UVB, asociada al cáncer de piel y al eritema<sup>1</sup>. Otra área en que resulta fundamental el desarrollo de materiales que sean capaces de detectar radiación ionizante, gamma o beta de alta energía, es en el área clínica. Particularmente las nuevas técnicas radioterapéuticas (radioterapia conformal, radiocirugía esterotaxica, etc.) requieren de una dosimetría con una alta resolución espacial, de manera que se puedan realizar medidas exactas en regiones con altos gradientes de dosis, por lo que desarrollar materiales en forma de película delgada con la propiedad de detectar radiación ionizante, particularmente con respuesta TL es fundamental. Uno de los materiales más utilizados para este propósito ha sido el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12,13], sin embargo, las dimensiones son del orden de milímetros y adicionalmente es necesario doparlo. Otros materiales que se han estudiados con este propósito incluyen películas de micras de espesor de: ZrO<sub>2</sub> dopada con Terbio y LiF [14,15], las que han sido expuesta a radiación UV y se ha estudiado su respuesta TL con la dosis, pero aun es muy escasa la información relativa a éste tipo de aplicación.

En este trabajo se han elegido como materiales de estudio, el oxido de aluminio y el nitruro de carbono amorfo, dado que han mostrado que cuando se depositan por ablación tienen propiedades TL [16-18]. Hasta donde sabemos es el primer grupo que reporta películas delgadas de espesores menores a una micra, con respuesta TL y es la primera vez que se obtienen materiales para uso como detectores de radiación con la técnica de ablación láser. Cabe mencionar que no es necesario dopar el oxido de aluminio con esta técnica, para obtener una buena respuesta TL y que el nitruro de carbono amorfo tiene la ventaja de ser equivalente a tejido biológico, por lo que seria potencialmente útil en dosimetría clínica.

El objetivo principal de ésta tesis consiste en tratar establecer una correlación entre los diferentes parámetros del plasma formado por ablación láser, con las

---

<sup>1</sup> Inflamación superficial de la piel caracterizada por manchas rojas.

propiedades de las películas delgadas preparadas en condiciones de plasma conocidas, es importante señalar que el trabajo de análisis de los plasmas por grupos que se dedican a la formación de materiales, se encuentra apenas en sus inicios existiendo pocos trabajos al respecto, y esto ocurre incluso a nivel internacional, por lo que este campo de trabajo se encuentra en su mayor parte inexplorado y por lo mismo, los resultados que se obtienen del diagnóstico de plasmas y su correlación con los depósitos o tratamientos de materiales resultan originales y de interés para la comunidad científica dedicada a la formación o tratamiento de materiales utilizando plasmas. Logrando esta correlación sería posible predecir las características del material antes de obtenerlo.

La tesis está dividida en 8 capítulos: el primero contiene las motivaciones y antecedentes que llevaron a la realización de este trabajo; el segundo es una descripción del método de depósito, del plasma de ablación y las técnicas utilizadas en el diagnóstico del mismo; el tercero contiene las características generales de los materiales depositados, así como, la descripción de las técnicas de caracterización aplicadas a los depósitos obtenidos; el cuarto capítulo contiene los resultados obtenidos, dividido en dos secciones, una para cada material; el quinto corresponde a las conclusiones y perspectivas de este trabajo, el sexto capítulo corresponde a la bibliografía, el séptimo capítulo es un apéndice que describe el método alternativo para obtener la brecha óptica de películas delgadas amorfas, generado durante el desarrollo de este trabajo, que requiere únicamente mediciones de absorbancia de la película, y finalmente se anexa un listado de las presentaciones en congresos y artículos a los que dio lugar este trabajo.

## 2

# ABLACIÓN LÁSER

El presente capítulo muestra las generalidades de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo, el capítulo se divide en dos secciones, en la primera se describe la técnica de ablación láser, mientras que en la segunda, se describen las técnicas de diagnóstico del plasma, que incluyen, espectroscopia de emisión óptica y la técnica de sondas electrostáticas.

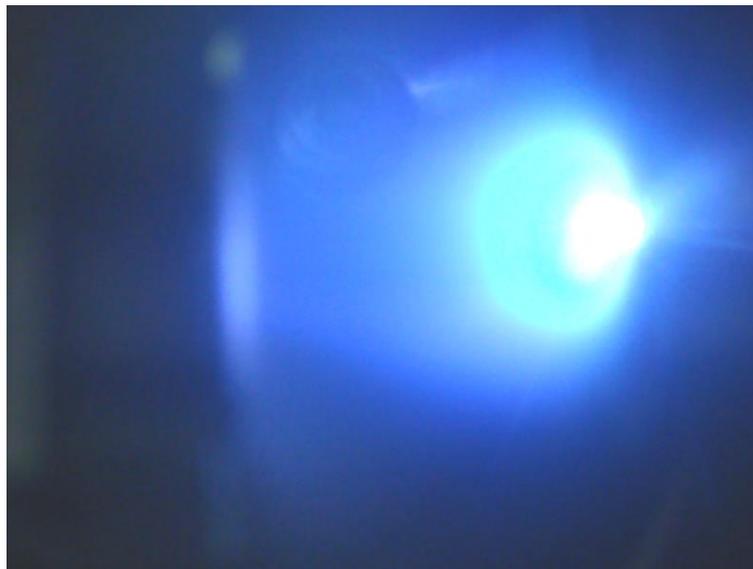
## 2.1 Generalidades de la ablación láser

La ablación láser, es una técnica utilizada para la síntesis de materiales en forma de película delgada (PLD por sus siglas en inglés, *Pulsed Laser Deposition*), que consiste básicamente en la ablación de blancos sólidos utilizando como fuente de energía pulsos láser de alta potencia, dicho proceso se lleva a cabo en el interior de una cámara de alto vacío dentro de la cual se coloca también el sustrato sobre el cual se desea depositar la película delgada. Es posible introducir una atmósfera, ya sea inerte o reactiva, de manera controlada a la cámara con el propósito de reducir la energía cinética de las partículas presentes en el plasma, o para promover reacciones para formar nuevos compuestos. Se ha mostrado que para ciertos óxidos es conveniente trabajar con una atmósfera de oxígeno para evitar la reducción del material y conservar mejor la relación adecuada entre los distintos elementos químicos para obtener la estequiometría deseada [19-23].

Esta técnica tiene algunas ventajas respecto a las técnicas de depósito convencionales. Entre las principales ventajas del método se pueden mencionar: la posibilidad de evaporar compuestos de elevada complejidad conservando la estequiometría; la limpieza del proceso debida, por un lado, a que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de evaporación, y por otro, al bajo nivel de incorporación de impurezas debido a la corta duración de proceso; la posibilidad de crecer películas cristalinas, incluso altamente orientadas, a bajas temperaturas del sustrato; así como poder controlar el espesor de la capa con buena precisión. Entre sus desventajas está el efecto llamado de salpicado, que consiste en el depósito de partículas grandes o gotas de material fundido que se depositan en la superficie de la película delgada estropeando, en algunos casos, su calidad; así como la imposibilidad de realizar depósitos en áreas grandes [2,20,21].

Con esta técnica es posible utilizar casi cualquier tipo de blanco y sustrato, además, es posible regular la temperatura del sustrato, permitiendo controlar características específicas en la película que se está formando.

En general para pulsos láser de duración de nanosegundos, que es el régimen comúnmente usado en PLD, el fenómeno puede dividirse en tres etapas fundamentales, la interacción de la radiación láser con el blanco, la propagación del plasma hacia el substrato y el crecimiento de las películas delgadas. La interacción de la radiación láser con el blanco provoca procesos que inician con el calentamiento superficial del blanco, la fusión superficial del material y la creación de un plasma en un régimen fuera de equilibrio que contiene átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de material. La radiación láser que sigue incidiendo puede ser absorbida por el plasma provocando el aumento de su temperatura y consecuentemente favorece una expansión súbita del mismo, así como, la excitación y un mayor grado de ionización del mismo; una característica distintiva de estos plasmas es la emisión de luz en la región óptica del espectro electromagnético (pluma de ablación) como la que se muestra en la siguiente figura [24,25].



El plasma formado por ablación láser, involucra iones que pueden tener energías que varían en un amplio intervalo, desde algunos electrón-Volts hasta valores cercanos a los keV [22]. Con la densidad del plasma ocurre lo mismo, se pueden tener valores de hasta  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (en el máximo, en equipos para tratamiento de materiales y muy cerca del punto de enfoque). Dichas variaciones son ocasionadas básicamente por

cambios en la energía de salida del láser, del tamaño del punto de enfoque (spot) y de la presión de trabajo. Es importante señalar que con pequeñas variaciones en estos parámetros se ocasionan grandes variaciones en las características del plasma y por lo tanto en las propiedades del material que se forma. Lo anterior puede representar una ventaja al hacer investigación, ya que se cuenta con una amplia gama de parámetros, sin embargo, sin el adecuado sistema de monitoreo del plasma los parámetros del mismo pueden variar sin que esto sea detectado y la reproducibilidad tendría serios problemas.

Se han desarrollado diversos modelos teóricos para tratar de describir los distintos aspectos del proceso de ablación, pero actualmente no se cuenta con un modelo que describa completamente dicho proceso. Además, se han aplicado varias técnicas experimentales de caracterización que han permitido describir algunos aspectos del fenómeno, pero este aún es un tema abierto.

El sistema de ablación láser utilizado en este trabajo consta de tres partes principales: una cámara de ablación, el sistema de vacío y el láser.

a) La cámara de alto vacío, la cual está construida de acero inoxidable, cuenta con diversos accesorios que permiten realizar experimentos en diversas condiciones: el porta-blanco, que se encuentra montado sobre un motor que lo mantiene girando durante el depósito con el propósito de irradiar un área mayor y evitar un deterioro importante del blanco; el porta-sustrato, el cual que se encuentra ubicado frente al blanco de manera paralela a este y que puede moverse para variar la distancia blanco-sustrato; pasamuros para entrada de gases, que permite trabajar con diferentes atmósferas controlando la presión de trabajo; varias ventanas que permiten, entre otras cosas, la entrada del haz láser, el monitoreo del plasma y del crecimiento de las películas delgadas, etc., la cámara utilizada en este trabajo se muestra en la figura 2.1.

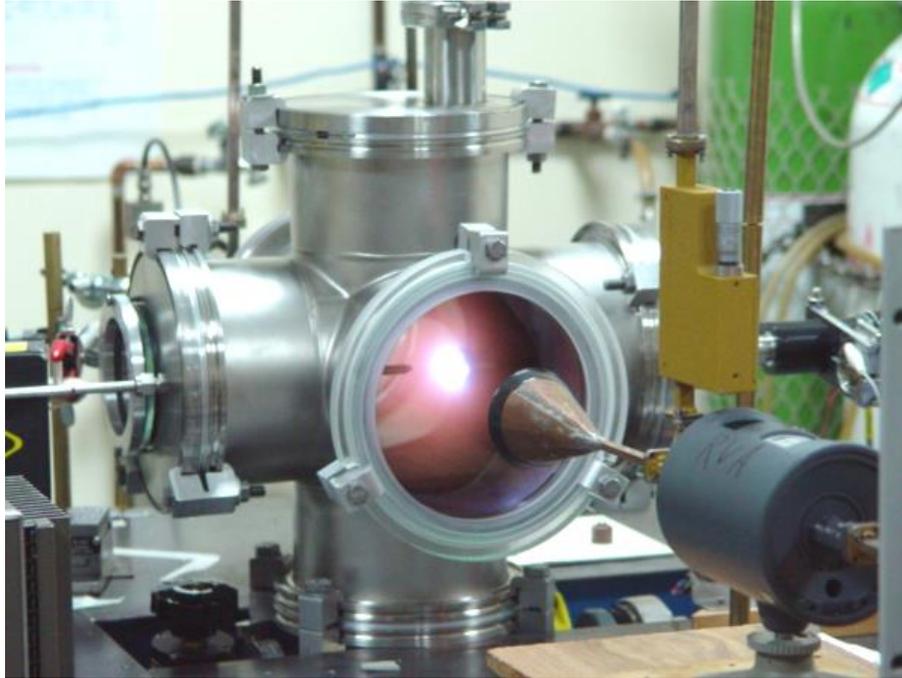


Figura 2.1. Cámara de ablación láser

b) El sistema de vacío lo constituye una bomba difusora (Veeco) enfriada por agua, apoyada por una bomba mecánica (Alcatel). Este sistema permite alcanzar presiones del orden de  $5 \times 10^{-6}$  torr; las presiones se miden utilizando un sensor tipo *pirani* y un sensor tipo *cátodo frío*.

c) El láser, del tipo de estado sólido, es un Nd:YAG pulsado (BM Industries), con emisión sólo en la línea fundamental de 1064 nm, que puede trabajar a frecuencias de repetición entre 2 y 20 Hz con una duración del pulso de 28 ns. La energía del haz láser se puede variar desde 30 mJ hasta 130 mJ. Enfocando el haz del láser sobre el blanco con una lente de 45 cm de distancia focal, se pueden lograr densidades de energía (Fluencias) de entre 5 y  $40 \text{ J/cm}^2$  sobre la superficie del blanco. El esquema del sistema de ablación se muestra en la figura 2.2.

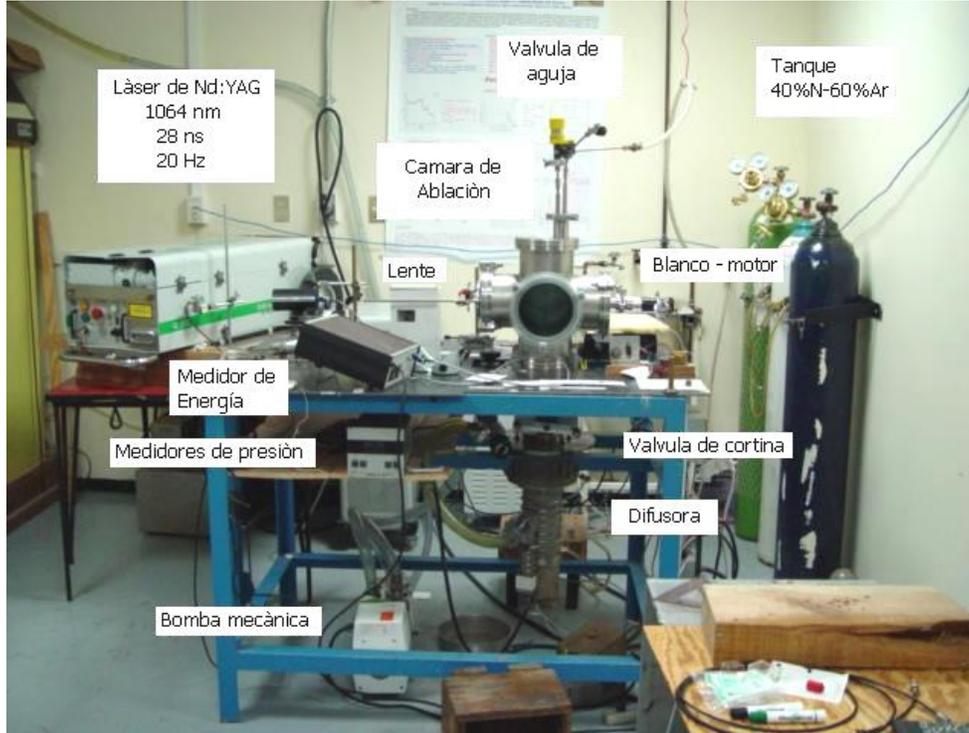


Figura 2.2. Fotografía que muestra el sistema de ablación láser utilizado en este trabajo.

## 2.2 Diagnóstico del plasma

El plasma formado por ablación láser, involucra iones que pueden tener energías que varían dentro de un amplio intervalo, desde algunos electrón-volts hasta valores cercanos a los keV. Con la densidad del plasma ocurre lo mismo, se pueden tener valores de hasta  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dependiendo fundamentalmente de la posición y de la densidad de energía utilizada. Lo anterior permite realizar depósitos con una amplia gama de parámetros de plasma para estudiar, sin embargo, sin un sistema adecuado de monitoreo del plasma, los parámetros del mismo pueden variar afectando la reproducibilidad de los resultados, lo cual tendría serios problemas. Por otro lado, el diagnóstico de plasmas representa una fuente importante de datos para la comprensión de los procesos físicos involucrados en la formación de películas delgadas que adicionalmente determinan las propiedades del material formado.

Dado que, los plasmas tienen una gran cantidad de grados de libertad, es

prácticamente imposible tomar en cuenta todas las propiedades del plasma y todos los parámetros involucrados en la producción del mismo [26], por lo que es necesario restringirse a los parámetros que se considere tendrán un efecto más importante en el caso de interés. Particularmente se considera que en la formación de películas delgadas utilizando plasmas, el tipo de especies excitadas, la energía cinética de los iones, así como la densidad de los mismos, jugaran un papel crucial en determinar las propiedades físicas de los materiales depositados. Por lo que en este trabajo se utilizaron dos técnicas de caracterización: la espectroscopia de emisión óptica y la técnica de sondas electrostáticas. Estas técnicas permiten obtener información de las especies excitadas, la densidad del plasma y la energía cinética media de las especies ionizadas que componen el plasma.

### **2.2.1 Espectroscopía de emisión óptica**

Esta técnica permite identificar las especies excitadas presentes en el plasma, y se basa fundamentalmente en el análisis de la radiación electromagnética, en la región visible del espectro, que es emitida por el mismo plasma y depende de sus características, es decir, tipo de partículas que lo componen, estructura y tipos de enlaces. El espectro electromagnético está dividido en diferentes regiones cuyas fronteras no están perfectamente delimitadas y cada región está asociada a la pérdida o ganancia de energía entre estados cuánticos de átomos o moléculas. Dependiendo de la región del espectro en el que se presenta la emisión, ésta representará un fenómeno cuántico determinado [27-29].

El plasma generado por ablación láser emite luz debido a varios procesos: la radiación característica resultado de transiciones electrónicas de átomos, iones y moléculas eyectados y excitados en el proceso mismo de ablación, el proceso de absorción de la radiación láser por el plasma que favorece la ionización y excitación del material emitido, la recombinación de electrones libres con iones también puede generar emisión de luz, la aceleración y desaceleración de partículas cargadas debido a la interacción entre ellas produce radiación *Bremsstrahlung*, esta emisión

será de un ancho espectral considerable, de modo que aparece como un fondo continuo en el análisis espectral de la emisión del plasma [30].

Los espectros de emisión óptica son gráficos de la intensidad de la luz emitida por el plasma como función de la longitud de onda. El espectro consta de picos muy estrechos o bandas superpuestas sobre un fondo fluctuante continuo de intensidad variante (llamado ruido). Los picos estrechos corresponden a las líneas espectrales que corresponden a la emisión por átomos o iones, mientras que las bandas espectrales corresponden a emisión de moléculas. La intensidad de las líneas espectrales ofrece información de la cantidad de partículas de cada especie presente, entre otras cosas. En términos generales, la identificación de una especie en el espectro, puede realizarse usando tablas de referencia (por ejemplo *National Institute of Standards and Technology*). Las tablas de referencia contienen las posiciones en las que se localizan las diferentes transiciones de átomos, iones o moléculas.

La espectroscopía de emisión óptica es también utilizada para obtener la evolución espacio-temporal de la pluma del plasma de ablación láser y en algunos casos se utiliza también para encontrar los parámetros de densidad, energía cinética media y temperatura electrónica de las diferentes especies que forman el plasma [31]. Cabe mencionar que debido a que el plasma de ablación está fuera de equilibrio y a la gran cantidad de procesos involucrados en la emisión de las partículas, determinar dichos parámetros del plasma es muy complicado.

En la figura 2.3, se muestra el arreglo experimental utilizado en este trabajo, para la adquisición de la luz emitida por el plasma. La cámara de ablación permite la observación directa de la emisión del plasma a través de una ventana de cuarzo<sup>2</sup>, la luz se recoge con un sistema de lentes y es dirigida a una fibra óptica de cuarzo colocada aproximadamente a 25 cm del plasma. La fibra transporta la luz emitida por el plasma a la rendija de entrada de un espectrómetro. El sistema de lentes puede

---

<sup>2</sup> Esta ventana permite el paso de luz UV

recoger luz a varias distancias a lo largo del eje de propagación de la pluma de ablación, típicamente de 0 hasta 4 cm, como se muestra en la figura 2.3. La luz se descompone en sus diferentes longitudes de onda utilizando un espectrómetro tipo Czerny-Turnner (Spectra Pro 500i) de 0.5 m de longitud, utilizando una rejilla de 1200 l/mm. Con una apertura de 40  $\mu\text{m}$  de la rendija de entrada se logra una resolución de 0.2 nm, que permite distinguir sin ambigüedad las emisiones individuales de cada especie presente en el plasma. El espectrómetro cuenta como detector con una cámara ICCD intensificada en el UV (fast-intensified charge coupled device, Princeton Instruments model 1024E). Este sistema permite observar una ventana espectral de 40 nm. La sincronización entre el pulso láser y la ICCD se realizó por medio de un fotodetector rápido de silicio.

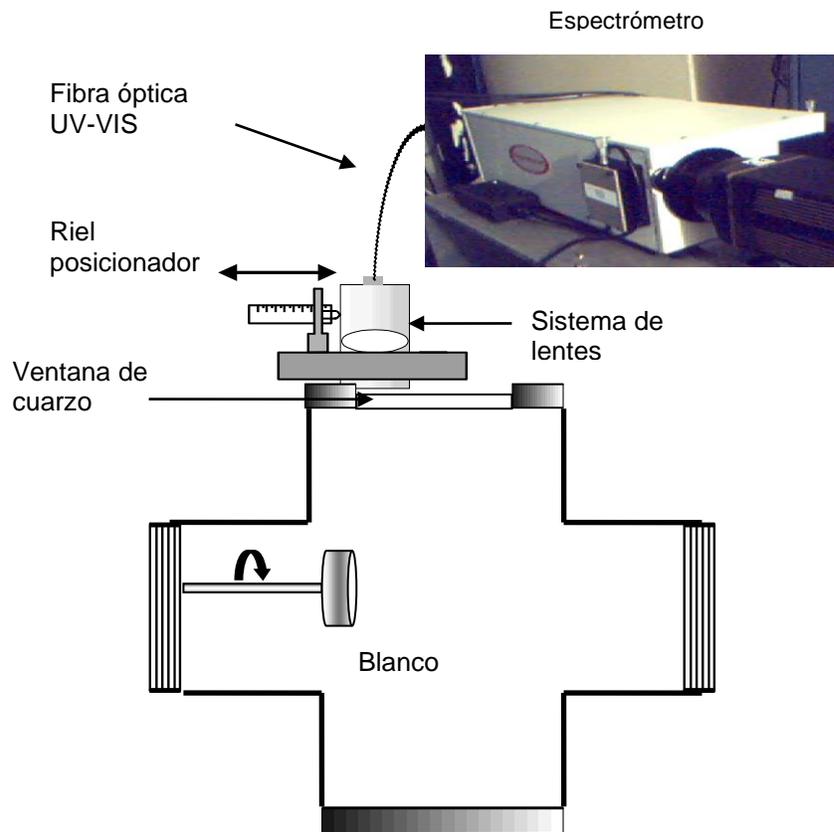


Figura 2.3. Esquema de la adquisición de la luz emitida por el plasma.

## 2.2.2 Sondas electrostáticas

### Técnica de sondas electrostáticas o de Langmuir.

Entre los principales métodos que se emplean para determinar los parámetros de plasmas, tales como la temperatura electrónica ( $T_e$ ), la densidad de plasma ( $n_0$ ), y los potenciales del plasma se encuentra el método de sondas eléctricas o sondas de Langmuir. En términos generales una sonda electrostática es un electrodo aislado, que expone una pequeña superficie al plasma, es decir, un pequeño electrodo sumergido en el plasma, conectado a una fuente de voltaje variable y polarizado con respecto al plasma. Dependiendo del tipo de superficie que expone la sonda, se aplican diferentes métodos de cálculo para obtener los parámetros del plasma. Dado que la sonda colecta partículas cargadas del plasma (electrones o iones positivos, de acuerdo con la polarización que se le dé al electrodo), se pueden medir curvas características voltaje-corriente, y a partir de ellas obtener información de funciones de distribución de la energía de las partículas cargadas, la densidad electrónica o iónica, la temperatura electrónica, el potencial del plasma, la energía cinética de las partículas cargadas, etc. [26]. En la figura 2.4 se muestra un esquema típico de conexión de la sonda.

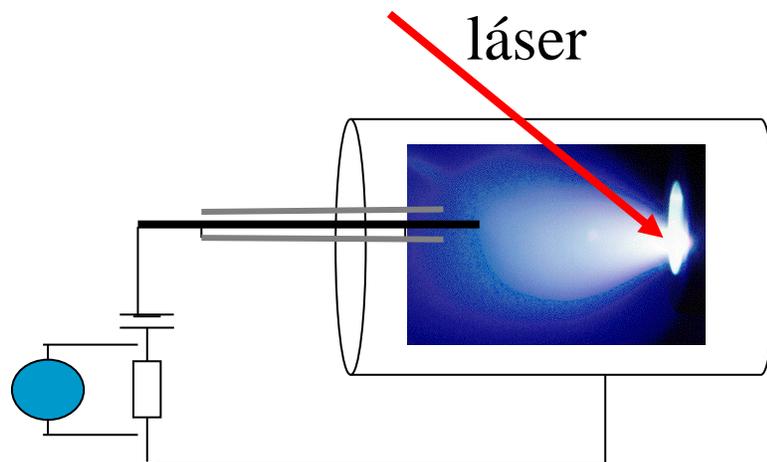


Figura 2.4. Esquema de la sonda electrostática

Las teorías estándar de las sondas de Langmuir generalmente se aplican a casos de plasmas estacionarios homogéneos. Con parámetros en el rango de presiones de  $10^{-5} - 10^{-2}$  torr, y densidad electrónica  $n_e$  de  $10^6 - 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  y tiempos de duración del plasma de por lo menos minutos. Es importante mencionar que el plasma de ablación es un flujo transitorio e inhomogéneo con tiempos de vida típicos de orden de los microsegundos. Pese a estas condiciones aparentemente “no ideales”, las sondas de Langmuir se emplean en el diagnóstico de la evolución temporal del plasma de ablación láser. Algunos investigadores han mostrado que las sondas pueden aplicarse tomando en cuenta que las condiciones del plasma están dentro de algunas regiones “extremas” de los plasmas estacionarios (densidades, temperaturas, velocidades térmicas de los electrones, despreciando el flujo y las colisiones<sup>3</sup>) [25,26]. De modo que medidas relativas de la densidad y temperatura transitorias se obtienen de la distribución obtenida con la técnica de tiempo de vuelo (TOF por sus siglas en inglés), de la cual se puede derivar la distribución de velocidades de las partículas cargadas y por lo tanto de la energía cinética si se conoce el tipo de ion que esta dando lugar a la curva de la sonda [11]. La energía cinética promedio de los iones se puede calcular con la ecuación:

$$\langle E \rangle = \frac{mL^2}{2} \frac{\int_0^{\infty} I(t)t^{-2} dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}$$

donde:  $I(t)$  es la distribución de corriente detectada por la sonda,  $m$  es la masa del ion,  $L$  es la distancia sonda-blanco y  $t$  es el tiempo.

La densidad de plasma se calculó utilizando la ecuación:

$$n_p = \frac{i_{sat}}{0.61Ae \sqrt{\frac{kT_e}{m}}}$$

---

<sup>3</sup> collisionless sheath

donde:  $i_{sat}$  es la corriente de saturación,  $m$  es la masa del ion,  $k$  es la constante de Boltzman,  $e$  es la carga del electrón,  $T_e$  es la temperatura electrónica y  $A$  es el área de la sonda. Los cálculos se realizaron utilizando un programa desarrollado en el Laboratorio de Plasmas de Microondas y Ablación Láser del ININ.

La sonda de Langmuir utilizada en este trabajo consta de un electrodo plano de 6 mm de diámetro, la cual se polariza a - 20 V (a-CN) y a - 40 V ( $Al_2O_3$ ), voltajes a los cuales es evidente que se está en la región de saturación de corriente iónica, la señal de la sonda se monitorea a través de una resistencia de 15  $\Omega$  utilizando un osciloscopio rápido (600 MHz de Tektronix)

# 3

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan algunas propiedades físicas de los materiales depositados y se describen las técnicas de caracterización aplicadas a las películas delgadas obtenidas: perfilometría, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía, Dispersión Elástica de Iones hacia Adelante (EFA, *Elastic Forward Analysis*), espectrofotometría de absorción, espectroscopia Infrarroja, espectroscopia Raman, fotoluminiscencia y termoluminiscencia.

### 3.1 Materiales depositados

Los materiales estudiados en este trabajo fueron óxido de aluminio y nitruro de carbono amorfo ( $a\text{-CN}_x$ ). Estos materiales fueron seleccionados a partir de resultados previos obtenidos en el Laboratorio de Plasmas de Microondas y Ablación Láser del ININ, los cuales mostraron que cuando son depositados en forma de película delgada con la técnica de ablación láser, sus propiedades termoluminiscentes muestran un gran potencial como detectores ultra-delgados de radiación, tanto ionizante como no ionizante [16-18]. En esta sección se presentan las características básicas de los materiales, como son: estructura y algunas propiedades físicas.

#### 3.1.1. Óxido de aluminio

El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), comúnmente referido como alúmina, es un material cerámico muy versátil, sus propiedades lo hacen especialmente apto para aplicaciones tecnológicas debido a su baja corrosión aún a temperaturas elevadas, alto punto de fusión (1770-2050°C), extrema dureza (1100-1650 kg/mm<sup>2</sup>) y excelentes propiedades dieléctricas y ópticas. La alúmina junto con la sílice es el ingrediente más importante en la constitución de cerámicas y barnices, impartiendoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. Su dureza ha permitido su predominante utilización en la industria del abrasivo, que es de las más antiguas y rentables. Además, debido a su grano fino, gran superficie efectiva y la actividad catalítica de la superficie es usada como: adsorbente, soportes de catalizadores, revestimientos, etc. [32-34]. Adicionalmente, las aplicaciones tecnológicas actuales han generado la fabricación de películas delgadas para usos como recubrimientos duros contra el desgaste y la corrosión [35], aislantes y semiconductores en microelectrónica [36-38], por su alto índice de refracción como guías de onda y tecnología óptica integrada [39,40] y aplicaciones biomédicas como material biocompatible y dental [41], entre otras.

El óxido de aluminio sin *dopar* fue propuesto a mediados de los años 50 como un material de gran potencial en la dosimetría termoluminiscentes (TL). Se mostró que sus propiedades luminiscentes estaban fuertemente influenciadas por la estructura, defectos<sup>4</sup> e impurezas contenidas en el cristal [42], esto generó un auge en la fabricación del material dopado con diferentes impurezas que permitieran intensificar sus propiedades TL. Algunos investigadores propusieron la utilización de rubíes y zafiros, así como cerámicas con diferentes purezas [43]. Investigaciones posteriores condujeron al desarrollo de un dosímetro de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  activado con magnesio, titanio e itrio [44]. Por otra parte, se desarrolló una técnica para la preparación de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  activado con silicio y titanio, calentando con flama de oxígeno-acetileno [45]. En la búsqueda de nuevos activadores se desarrolló un nuevo material TL basado en monocristales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , mediante la inclusión de vacancias de oxígeno en su estructura, fundiendo la alúmina en condiciones altamente reductoras y en presencia de grafito [46], haciendo al  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  el material TL más utilizado [47,48].

Los átomos de aluminio tienen una configuración  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , con valencia de  $3^+$  en todos sus compuestos<sup>5</sup>. Cada uno de los átomos de aluminio da tres electrones, y este total de seis electrones se añaden a tres átomos de oxígeno para formar tres iones (concretamente aniones  $\text{O}^{2-}$ ), este enlace interatómico con el 63% de carácter iónico y 37% de carácter covalente produce una molécula muy estable [49].

El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón, de esmeril (corindón con magnetita y otros minerales), y como ciertas piedras preciosas: el rubí, el zafiro, esmeralda oriental, amatista oriental, que son formas de alúmina coloreadas por la presencia de iones metálicos como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . La alúmina se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y de

---

<sup>4</sup> la deficiencia de oxígeno en la estructura produce emisiones luminiscentes

<sup>5</sup> exceptuadas unas cuantas especies monovalentes y divalentes gaseosas a altas temperaturas

la laterita (esta consta principalmente de hidróxidos aluminico y ferrico, sílice y menores proporciones de otros óxidos) [33].

La alúmina tiene estructura cristalina con una gran diversidad de fases (formas  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\rho$ ), todas las fases de óxido de aluminio surgen durante los tratamientos de calentamiento en la fabricación. El óxido de aluminio puro es obtenido industrialmente por ignición de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o  $\text{AlO}(\text{OH})$  a altas temperaturas; también se obtiene por combustión de Al y por medio de la calcinación de un hidróxido. Así, por ejemplo, sometiendo la hidrargírica  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a un tratamiento térmico ( $>450^\circ\text{C}$ ), se produce alúmina anhidra amorfa; a  $\sim 925^\circ\text{C}$  se transformará en alúmina gamma cristalina. Si se aumenta aún más la temperatura ( $>1000^\circ\text{C}$ ), la alúmina gamma se transforma irreversiblemente en alúmina alfa. La alúmina alfa es la fase estable en la que se transforman los otros estados cristalinos del óxido de aluminio a altas temperaturas. Aunque no se conocen con exactitud las temperaturas a las que se lleva a cabo el cambio de estructura del óxido de aluminio, se sabe que todas las fases tienden a la fase  $\alpha$  cuando se someten a altas temperaturas. Las fases más comunes son la  $\alpha$  y la  $\gamma$ . La estructura más estable termodinámicamente es la  $\alpha$  hexagonal u octaédrica y la de mayor aplicación en ciencia de materiales.

Como en todos los sólidos cerámicos, el empaquetamiento de los iones está determinado principalmente por los tamaños relativos de los iones y la condición de mantener la neutralidad de la carga. La estructura  $\alpha$  tiene forma de octaedro de alúmina, esta fase puede ser vista como una celda HCP (celda unitaria de estructura hexagonal de empaquetamiento cercano), los iones oxígeno están situados en las posiciones reticulares de la celda unitaria, como se muestra en la figura 3.1.a. En la estructura cristalina HCP, como en la estructura FCC (celda unidad de estructura cúbica centrada en las caras), hay tantas posiciones octaédricas intersticiales como átomos en la celda unidad. No obstante, dado que el aluminio tiene valencia +3 y el oxígeno -2, sólo puede haber dos iones  $\text{Al}^{3+}$  por cada tres iones  $\text{O}^{2-}$  para mantener la neutralidad eléctrica. Así, los iones aluminio pueden ocupar dos tercios de las

posiciones octaédricas del retículo hexagonal compacto, lo cual lleva a alguna distorsión de la estructura. La figura 3.1.b muestra el ordenamiento de los iones, los iones oxígeno ( $O^{2-}$ ) ocupan las posiciones de la celda HCP. Así los iones aluminio  $Al^{3+}$  que ocupan solamente dos tercios de las posiciones octaédricas intersticiales para mantener la neutralidad eléctrica, forman una hoja o lámina conocida como hoja de alúmina u octaédrica [50]. Esta es la fase más compacta teniendo una densidad de  $3.9 \text{ g/cm}^3$ . La fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de la alúmina es menos compacta con densidad de aproximadamente  $3.4 \text{ g/cm}^3$ , corresponde a una FCC en arreglo de 32 iones oxígeno y ocupación al azar de iones aluminio (24 = 16 octaédricos y 8 tetraédricos).

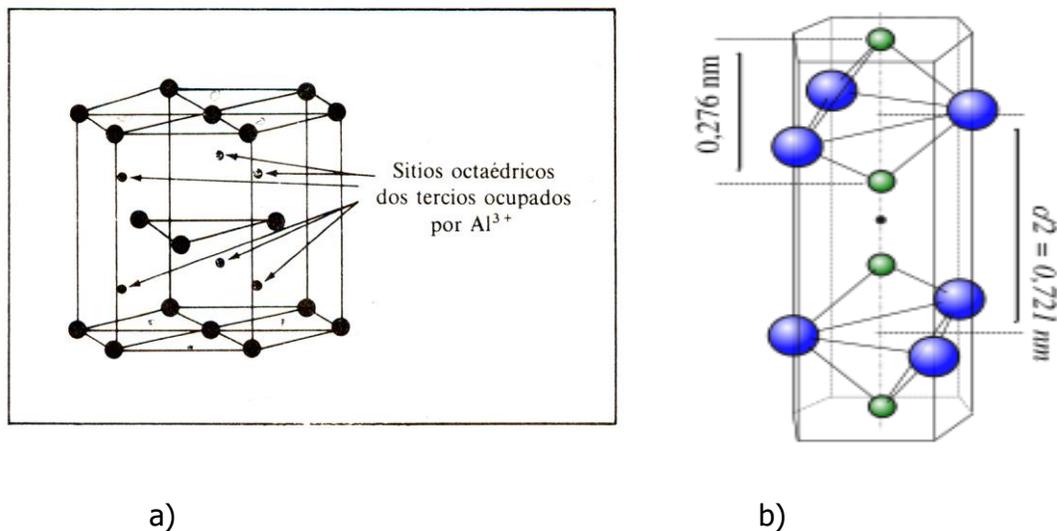


Figura 3.1. Estructura cristalina del óxido de aluminio: a) celda unitaria hexagonal de empaquetamiento cercano, b) ordenamiento de los iones  $O^{2-}$  (verde) y  $Al^{3+}$  (azul)

Esta estructura forma la base de la llamada "alúmina activada" muy utilizada en catálisis. La alúmina amorfa está formada por varias fases, sin tener estructura ordenada a niveles macroscópicos, normalmente los monocristales obtenidos durante la fabricación del óxido son de tamaños pequeños (entre  $\mu\text{m}$  y  $\text{mm}$ ), y granos mayores. La fabricación de monocristales de gran tamaño es costosa debido a la

necesidad de trabajar a altas temperaturas y a las dificultades intrínsecas del crecimiento de cristales.

Para sintetizar las películas delgadas de alúmina se han empleado variadas técnicas de depósito, entre las que se incluyen depósito químico y físico en fase vapor (CVD y PVD respectivamente). De los trabajos realizados con estas técnicas se ha observado que, para obtener la fase  $\alpha$  por CVD, el sustrato se debe calentar a temperaturas aproximadas a los 1000°C [51], mientras que algunas técnicas PVD, han disminuido considerablemente las temperaturas de formación de la fase  $\alpha$  por ejemplo: a 690 °C con magnetron sputtering pulsado [52,53], a 500–650 °C con arco catódico filtrado [54,55], a 580 °C con CVD asistido por plasma [56] y a 280 °C con sputtering rf [57]. Mientras que en la formación de la fase  $\gamma$  –alúmina se han reportado temperaturas del orden de 800 °C por CVD [58], 500–700 °C por CVD asistido por plasma [59] y 350–500 °C por diferentes técnicas PVD [60–62]; con la técnica de ablación láser se ha obtenido la fase  $\alpha$  a temperatura ambiente [16] o calentando el sustrato a 850°C [39], y la fase  $\beta$  entre 700 y 800°C [40]. En cuanto a las propiedades mecánicas y ópticas, se ha observado que dependen fuertemente de la técnica y los parámetros del plasma utilizados en el depósito [63-67].

### 3.1.2. Nitruro de carbono amorfo ( $a\text{-CN}_x$ )

Los materiales a base de carbono pueden ser muy diferentes unos de otros, la amplia variedad de propiedades físicas y químicas que presentan es un reflejo de la diversidad de sus estructuras atómicas. Las estructuras a las que dan lugar las diversas combinaciones de átomos de carbono son muy numerosas y diferentes entre sí. Las más conocidas y comunes en la naturaleza son el grafito, fase termodinámicamente estable a temperatura y presión ordinaria, y el diamante; pero existen otras estructuras menos comunes descubiertas recientemente y que normalmente se producen en los laboratorios para su estudio, como son: los nanotubos, los fullerenos, el grafito o el diamante de estructura hexagonal y el carbono amorfo de gran interés en la actualidad.

La incorporación de nitrógeno al carbono amorfo fue motivada por los cambios prometedores en sus propiedades optoelectrónicas y mecánicas de dureza y elasticidad [68]. Estas propiedades han hecho al material de gran utilidad en la tecnología actual, con diversas aplicaciones entre las que podemos señalar, recubrimientos duros, recubrimientos antirreflectores para celdas solares, recubrimientos protectores de ventanas contra radiación infrarroja, sensores de gas y detectores de radiación, por mencionar algunas. Dichas aplicaciones han generado la fabricación de películas delgadas del material con espesores menores a  $1\ \mu\text{m}$ , lo cual también produce nuevas modificaciones en sus propiedades físicas [69-72].

Los átomos de carbono poseen una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , lo que permite que los orbitales atómicos de los átomos de carbono puedan presentar hibridaciones<sup>6</sup> del tipo:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  [73,74].

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación  $sp$  dan lugar a cadenas de átomos, en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de

---

<sup>6</sup> Hibridación: es la mezcla de orbitales puros para generar un nuevo tipo de orbitales denominados híbridos, los cuales son diferentes tanto en energía como en orientación de los que les dieron origen.

carbono por un enlace tripe y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo y pueden presentar una estructura lineal o cíclica (forma alotrópica del carbono poco común).

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , cada átomo de carbono se une a otros 3 átomos formando un sistema de anillos condensados que dan lugar a láminas paralelas entre sí en una estructura plana que se denomina grafito. Los enlaces químicos en las láminas son covalentes entre orbitales híbridos  $sp^2$ , mientras que los enlaces entre las láminas son por fuerzas de Van der Waals. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes, como se puede observar en la figura 3.2 el grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente estable, contando con 3 orbitales  $s$  y un orbital  $p$  y el grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente inestable y mucho menos abundante.

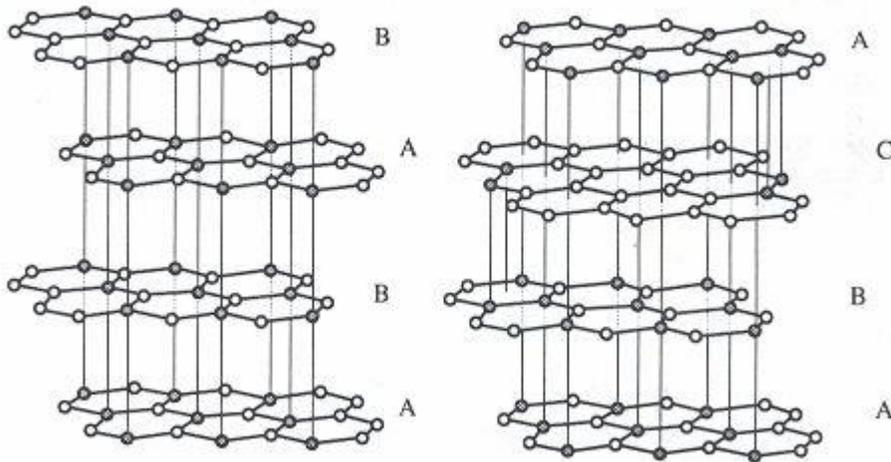


Figura 3.2. Grafito hexagonal y grafito romboédrico

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  cada átomo de carbono se une a otros 4 átomos formando una estructura tridimensional que da lugar a la otra forma alotrópica del carbono, el diamante.

El diamante cúbico es la estructura más habitual de esta forma alotrópica. Sin embargo, bajo ciertas condiciones el carbono cristaliza como diamante hexagonal o lonsdaleita (llamada así en honor a Kathleen Lonsdale), una forma similar al diamante pero hexagonal, como se puede observar en la figura 3.3.

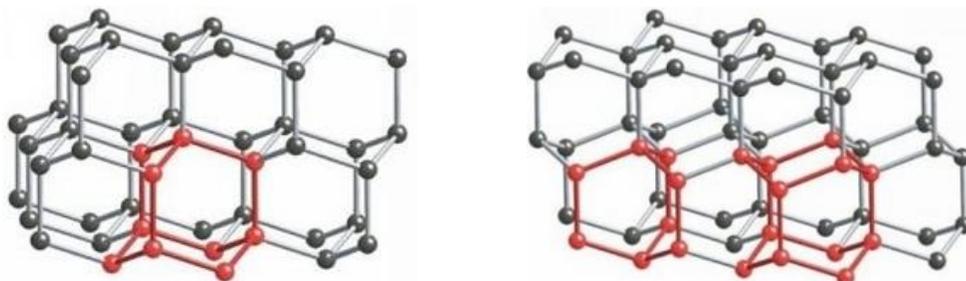


Figura 3.3. Diamante cúbico y diamante hexagonal

Así, mientras que el grafito es una red constituida completamente por enlaces  $sp^2$ , el diamante es una red constituida completamente por enlaces  $sp^3$ . Estas dos configuraciones de enlaces dan lugar a dos materiales completamente diferentes: mientras que el diamante es un semiconductor con una brecha óptica de 5.5 eV, el grafito no exhibe una brecha óptica y es un semimetal.

Existen otras formas alotrópicas del carbono en las cuales los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la  $sp^2$  y la  $sp^3$ . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas formando un fullereno. El fullereno más común es el  $C_{60}$  (de 60 átomos de carbono) y es similar a un balón de fútbol. Los nanotubos de carbono presentan también estas hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos también pueden ser del tipo monocapa (de una sola capa) o del tipo multicapa (varias capas concéntricas) [74].

Adicionalmente a las formas discutidas anteriormente también se presenta en forma amorfa, esta fase consta de átomos de carbono enlazados en cualquiera de las hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$  sin formar una estructura ordenada a niveles macroscópicos (no se ha observado la hibridación  $sp$ ). Una clasificación general del carbono amorfo se obtiene de acuerdo a su contenido de enlaces  $sp^3$ , así una película de carbono amorfo con bajo contenido de enlaces  $sp^3$  se denota a-C, mientras que una película con alto contenido  $sp^3$  se denota ta-C, donde la t representa el alto contenido en enlaces tetraédricos o tipo diamante [75]. Adicionalmente, si el material está dopado con otros elementos se agrega la inicial de los elementos dopantes. Dado que los métodos más comúnmente utilizados para preparar el carbono amorfo incluyen la presencia de gases que contienen hidrógeno ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_6H_6$ , etc.), los cuales son fragmentados en especies atómicas o moleculares (neutras o ionizadas), existe una clasificación de sus propiedades de acuerdo a su contenido de enlaces  $sp^3$  y a su contenido de hidrógeno [76].

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, en general se puede decir que el carbono amorfo es más denso y más duro entre mayor sea el contenido de enlaces  $sp^3$  [77,78]. El estudio de las propiedades ópticas y eléctricas es más complicado, debido a que no sólo dependen de la fracción de enlaces, sino de la distribución espacial de estos [79,80], aun cuando no se ha encontrado una relación directa con las estructuras del material.

Al dopar el carbono amorfo con nitrógeno se obtiene un material mucho más complejo, esto se debe a la gran similitud del nitrógeno con el carbono. El nitrógeno posee una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^3$ , por lo que también presenta hibridaciones del tipo:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . Esta diversidad en la configuración de enlaces, hace que el nitruro de carbono tenga nueve diferentes configuraciones posibles. Hasta la fecha varias estructuras<sup>7</sup> del  $C_xN_x$  se han producido por diferentes técnicas de depósito [80,81].

---

<sup>7</sup> Formas monoclinicas o triclínicas de CN, paracianogeno tipo CN,  $C_5N_4$ , romboidal, grafito tipo  $C_3N$ ,  $C_4N_2$  cúbico y

La determinación de las propiedades físicas y estructurales del nitruro de carbono amorfo ha resultado ser bastante más compleja que la del carbono amorfo, y dado que no existe un símil de referencia en la naturaleza, la descripción de sus propiedades se ha desarrollado en referencia a las características del carbono amorfo, debido en gran parte al hecho de que las técnicas de producción de nitruro de carbono se basaron originalmente en las mismas técnicas empleadas para producir carbono amorfo. Así la descripción de las propiedades físicas del nitruro de carbono también se realiza a partir de la descripción de la fracción  $sp^3/sp^2$ , del contenido de nitrógeno y tipos de enlaces<sup>8</sup> presentes en el material. Algunos de los resultados más generales obtenidos hasta el momento, han mostrado que independientemente del método de depósito, el máximo contenido de nitrógeno que se puede incorporar al material es de aproximadamente 40% [78], los enlaces entre C y N son generalmente de tipo  $sp^2$  y  $sp^1$ , la dureza y elasticidad del material aumenta con la incorporación de N, la brecha óptica disminuye con el aumento en el contenido de N y esto está asociado con el aumento en la conductividad del material [82]. Además, se ha concluido que las propiedades físicas de las películas formadas dependen fuertemente de los parámetros de depósito de cada técnica particular.

### 3.2 Técnicas de caracterización de películas delgadas

En términos generales, para las películas delgadas los factores más importantes que determinan su aplicación incluyen, entre otros, la composición de la película, la morfología o rugosidad de las superficies, la estructura cristalina, las propiedades ópticas y eléctricas, finalmente la adherencia entre la película y el sustrato. Estas características dependen fuertemente de la técnica utilizada en la fabricación del material, así como de las condiciones experimentales específicas; por lo que una vez que se ha obtenido la película delgada es necesario conocer algunas de estas propiedades físicas. Para ello existen varias técnicas de caracterización y su selección depende de la aplicación concreta que se dará a la película delgada. En

---

monoclínico, y nanotubos de grafito con  $C_3N_4$  y CN.

<sup>8</sup> Enlaces carbono-carbono o carbono-nitrógeno

este trabajo, la caracterización se realizó con el objeto de hacer un estudio sistemático de las propiedades físicas del material formado bajo diferentes parámetros del plasma utilizado para el depósito, para así poder correlacionar estos parámetros con las características del material formado. Cabe mencionar que en este trabajo no se hace ninguna referencia a teoría o método relacionados con el fenómeno de depósito de las películas delgadas, sólo se midieron algunas propiedades del material obtenido.

Las técnicas de caracterización que se aplicaron en este trabajo fueron las siguientes: perfilometría, microscopía electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía, dispersión elástica de iones hacia adelante, espectrofotometría UV-VIS, espectroscopía Infrarroja, espectroscopía Raman, Fluorometría y Termoluminiscencia. En las siguientes secciones se presentan las generalidades de las diferentes técnicas utilizadas. La presentación tiene como propósito ser lo más práctica posible, con poco énfasis en la descripción detallada de la instrumentación, principios físicos y fundamentos matemáticos asociados; pero proporcionando la suficiente información para comprender los principios en que se basan dichas mediciones o análisis.

### **3.2.1 Perfilometría**

El perfilómetro es un aparato que permite conocer el espesor de películas delgadas y/o la morfología superficial (rugosidad) de una muestra. Este tipo de medidor tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta barre la superficie aplicando sobre ella una fuerza constante siendo posible variar la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza en función de las características de la muestra. Las irregularidades de la muestra se traducen en diferencias de presión al otro extremo de la punta, estos cambios de presión se traducen en señales eléctricas, las cuales se amplifican. Un sistema de medición registra los desplazamientos verticales que sufre la punta en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en las alturas o espesores, los cuales dan lugar a una gráfica

de altura vs posición resultando en un perfil de la superficie estudiada [83]. Un perfilómetro puede medir espesores en un intervalo de aproximadamente 5 nm hasta 100  $\mu\text{m}$  de películas delgadas depositadas sobre una amplia variedad de sustratos. Para medir el espesor sólo se requiere de una pequeña área del sustrato sin depósito que permita observar el escalón que corresponde al paso del sustrato a la película. Haciendo un escalón o corte en la película delgada es posible medir su espesor. Las medidas de los espesores de las películas delgadas se realizaron en un perfilómetro *Sloan Dektak IIA* del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM).

### **3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*)**

La microscopía electrónica de barrido y el microanálisis por dispersión de energía constituyen una herramienta básica y de especial interés en áreas de aplicación tan variadas como: el control de calidad durante la fabricación de materiales, caracterización de contaminantes ambientales, en metalurgia, materiales de construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica, estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general; además, se aplica en botánica, en el estudio de cultivos celulares, en dermatología, en odontología y biomateriales, en hematología, inmunología, y en el estudio de la morfología de preparaciones biomédicas en general, etc.

Un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales tanto inorgánicos, como orgánicos, confiriendo información morfológica del material analizado. Crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, a partir de la exploración de la superficie punto por punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones generado por un filamento incandescente, de forma parecida al barrido de un haz de electrones

por la pantalla de una televisión, el haz es deflecionado hacia cada punto mediante bobinas electromagnéticas permitiendo realizar un barrido en la zona a estudiar.

El objetivo de la microscopía es obtener imágenes amplificadas con la mejor resolución posible. Es el equivalente electrónico del microscopio óptico de reflexión, cuya capacidad para resolver detalles finos se encuentra entre la de los microscopios ópticos y la de los microscopios electrónicos de alta resolución. En microscopía electrónica, se utilizan haces de electrones para poder “ver” características físicas con suficiente detalle; ésta técnica es ideal para examinar la morfología superficial de películas delgadas pudiendo distinguir características de tamaño submicrométrico.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido, se obtienen al enfocar un haz muy fino de electrones con energías típicamente de 25 keV sobre la superficie de la muestra que se desea analizar. La interacción del haz de electrones con la muestra bajo estudio, da lugar a diversos procesos físicos, como la emisión de electrones secundarios, reflejados o retrodispersados, Auger y transmitidos, así como catodoluminiscencia y emisión de rayos X. Cada uno de los procesos mencionados anteriormente, se puede usar junto con un sistema de detección adecuado para obtener algún tipo particular de información del material. Por ejemplo, la intensidad de emisión de electrones secundarios y retrodispersados es muy sensible al ángulo con el que incide el haz primario sobre la superficie de la muestra bajo estudio, esto es debido a las características topográficas de la muestra, de tal manera que detectando los electrones secundarios y retrodispersados, se puede obtener una imagen topográfica de la superficie de la muestra; la emisión de electrones Auger y de rayos X característicos depende de la composición química de la muestra, siendo posible entonces realizar análisis químico del material bajo estudio mediante la detección de este tipo de señales, la figura 3.4 muestra un esquema ilustrativo del fenómeno.

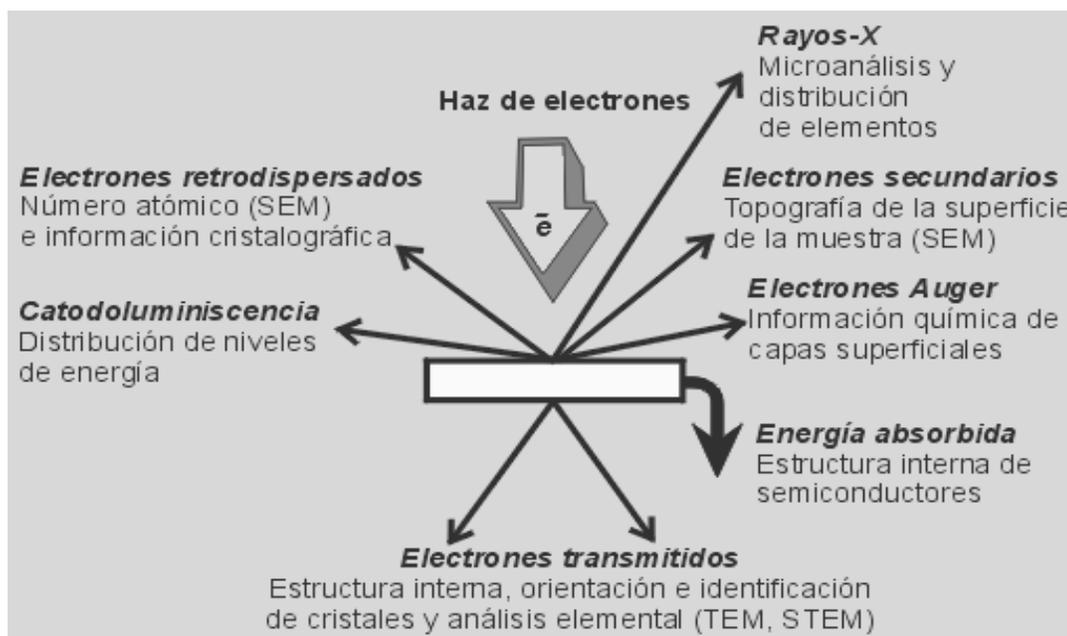


Figura 3.4. Esquema de la interacción del haz de electrones con la muestra bajo estudio en SEM.

La microscopía electrónica de barrido presenta muchas ventajas con respecto a la microscopía óptica, entre estas cabe señalar su muy alta amplificación, típicamente de 50 X a 40 000 X, muy alta resolución de 2 - 10 nm, su extraordinaria profundidad de campo (hasta 500 veces mayor) y la apariencia tridimensional de las imágenes.

Si las muestras que se van a estudiar por microscopía electrónica de barrido, son de materiales conductores, no se requiere ningún tipo de preparación. En el caso de que se trate de muestras no conductoras, en general es necesario recubrirlas con una capa muy delgada de materiales conductores, usualmente oro o carbono, para evitar que se carguen [84].

En este trabajo la morfología superficial de las películas obtenidas se estudió con un microscopio electrónico de barrido Phillips, modelo XL30, con la opción de realizar EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

### 3.2.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

La técnica de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X, EDS por sus siglas en inglés (*Energy Dispersive Spectroscopy*), nos permite realizar un estudio de las concentraciones de los elementos químicos que constituyen un material. Adicionalmente a la información que proporcionan los electrones secundarios y retrodispersados del SEM, que se producen cuando se irradia la superficie con electrones, se utiliza también la información que proporcionan los rayos X generados por la interacción de los electrones con el material de la muestra, utilizando el microanalizador de rayos X, que es un instrumento que captura y analiza la radiación X emitida por la muestra, esta radiación consta de dos partes una de las cuales se manifiesta como un continuo llamado radiación blanca o Bremsstrahlung y la otra es una serie de líneas con longitudes de onda discretas que forman el espectro de emisión característico de los elementos de que está constituido el material. Dicho espectro de líneas características de rayos X forman la "huella digital" de las diferentes especies atómicas, puesto que los niveles energéticos dependen del número atómico de los elementos, esto permite identificar a los elementos emisores a través del espectro de sus líneas características. Por lo tanto cuando se acopla una microsonda a un microscopio electrónico de barrido, se obtendrá no solo información sobre la morfología y geometría de la región analizada por el haz de electrones, sino también de la composición cualitativa y cuantitativa de la misma.

En el caso de que la muestra de estudio por microanálisis sea una película delgada, es importante tener presente la energía de los electrones que se usan, ya que mientras más energéticos sean éstos, penetrarán una mayor distancia en la muestra y se tendrá una contribución importante del sustrato, por lo que es recomendable usar voltajes de trabajo no mayores a 15 kV, aun así la profundidad de análisis típicamente es del orden de 1-2  $\mu\text{m}$ , por lo que resulta difícil realizar una buena cuantificación.

Entre las principales desventajas de la técnica está el hecho de que

únicamente se pueden analizar elementos desde el Na ( $Z = 11$ ) hasta elementos muy pesados, de tal manera que la cuantificación de elementos ligeros no es muy precisa o no se puede realizar [85].

Para el estudio de la composición de las películas delgadas, se utilizó una microsonda acoplada al microscopio electrónico de barrido Phillips, modelo XL30.

### **3.2.4 Dispersión elástica de iones hacia adelante (EFA)**

La técnica de dispersión elástica de iones hacia adelante, EFA por sus siglas en inglés (*Elastic Forward Analysis*), es una técnica destructiva capaz de proveer información de regiones superficiales de sólidos o de películas delgadas con espesores  $\leq 1 \mu\text{m}$ . Con esta técnica se puede determinar la composición del material<sup>9</sup>, así como, determinar si la concentración atómica de los diferentes constituyentes es constante ó varía de alguna forma con la profundidad de la película (perfiles de concentración) y la determinación del espesor másico ( $\text{g/cm}^2$ ). La técnica se basa en la colisión elástica entre un haz de partículas cargadas con los átomos del material a estudiar, y en la detección de los proyectiles que han sido dispersados por la muestra a analizar. Los proyectiles utilizados suelen ser iones ligeros como helio, litio o protones con una energía del orden de los MeV. Dichos iones son aceleradas hacia el material y del estudio de las partículas que son dispersadas obtenemos información sobre la naturaleza de los átomos del material y la profundidad a la que colisionó, el esquema del proceso de EFA se muestra en la figura 3.5.

---

<sup>9</sup> Esta técnica es capaz de detectar elementos ligeros como el H.

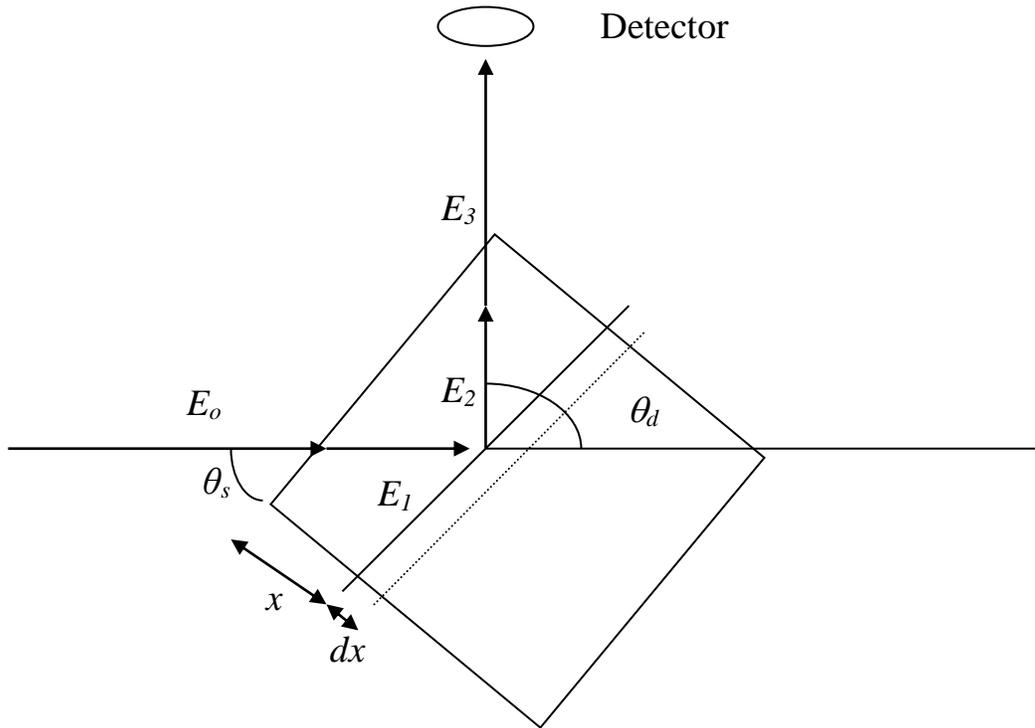


Figura 3.5. Proceso esquemático de EFA.

En EFA se hace incidir un haz monoenergético de iones de masa  $m_p$ , número atómico  $Z_p$  y energía inicial  $E_0$  a un ángulo  $\theta_s$ , sobre la superficie de una película delgada, los proyectiles al penetrar en ésta experimentarán procesos de pérdida de energía (inelásticos con los electrones del medio y elásticos con los núcleos), de tal forma que al arribar a una profundidad  $x$  de la película, su energía  $E_1$  será menor que la inicial y estará dada por:

$$E_1 = E_0 - \int_0^{x_e} S(E) dx$$

donde:  $x_e = x/\text{sen}\theta =$  longitud recorrida a la entrada,  $S(E) =$  poder de frenado, el cual es una función de la composición de la muestra, así como del tipo y energía del

proyectil.

Si a una profundidad  $x$  ocurren interacciones elásticas entre los proyectiles y los núcleos de la película, puede ocurrir que algunos proyectiles sean dispersados por los núcleos del medio en la dirección  $\theta_d$ ; la probabilidad que esto ocurra está dada básicamente por la sección diferencial de dispersión  $\sigma_d$ , la cual es una función de  $E_1$  y  $\theta_d$ , así como de las masas y números atómicos tanto de los proyectiles como del núcleo específico con el que ocurra la interacción. Debe enfatizarse que, en este caso, lo que llega al detector, son los proyectiles dispersados. La energía de los proyectiles dispersados ó de los núcleos de retroceso, estará dada por:

$$E_2 = kE_1$$

donde el factor cinemático para la dispersión  $k$ , se expresa como:

$$k = \left( \frac{m_p \cos \theta_d + [m_b^2 - m_p^2 \text{sen}^2 \theta_d]^{1/2}}{m_p + m_b} \right)^2$$

en tanto que para el retroceso:

$$k = \frac{4m_p m_b}{[m_p + m_b]^2} \cos^2 \theta_d$$

En ambos casos  $m_p$  y  $m_b$  representan la masa del proyectil y del átomo del blanco respectivamente.

Al salir del blanco, en cualquiera de los casos, la energía se expresa como:

$$E_3 = E_2 - \int_0^{x_s} S(E) dx$$

donde  $x_s = \frac{x}{\text{sen}(\theta_d - \theta_s)}$  = longitud recorrida a la salida

En base a las consideraciones anteriores, se generaría en el multicanal un espectro en el cual los átomos de un elemento contenido en una rebanada de material de espesor  $dx$ , localizada a una profundidad  $x$ , contribuirán al canal correspondiente a la energía  $E_3$  con un número de cuentas:

$$Y(E)dE = C\Omega\sigma(E, \theta)dN(x)dx$$

donde  $C$  = número de proyectiles incidentes,  $\Omega$  = ángulo sólido blanco-detector,  $\sigma$  = sección diferencial de dispersión ó de retroceso (en  $\text{cm}^{-2}/\text{steradian}$ ),  $N(x)$  = densidad de un elemento (en átomos/ $\text{cm}^3$ ),  $dE$  = ancho en energía del canal (en keV/canal) y  $dx$  = espesor de una rebanada de material (en cm) existiendo una relación entre  $dE$  y  $dx$  que depende del poder de frenado  $S(E)$ , el factor cinemático  $k$  y los ángulos  $\theta_d$  y  $\theta_s$ . Para realizar los cálculos y obtener la información composicional de una muestra, así como los perfiles de concentración en profundidad, se utilizan programas de simulación desarrollados en el Laboratorio de Plasmas de Microondas y Ablación Láser del ININ [86].

En este trabajo se utilizó un haz de iones de Li con energías de 4.0 MeV, que fueron acelerados en un acelerador Tandem Van de Graff. El ángulo entre el haz de iones incidente y la superficie de la muestra se fijó a  $30^\circ$  mientras que el ángulo entre las partículas detectadas y el haz de iones incidente se fijó a  $45^\circ$ .

### 3.2.5 Espectrofotometría UV-Vis

Las técnicas espectroscópicas se basan en detectar la absorción, reflexión y/o emisión de la radiación electromagnética por parte de un material después de haber interactuado con alguna forma de energía. La radiación electromagnética emitida o absorbida está relacionada con las transiciones cuánticas en el material. De esta forma, se pueden hacer análisis cualitativos o cuantitativos de una enorme variedad de sustancias. Dependiendo de la región del espectro electromagnético en el que sea utilizada esta técnica, será la información que se obtenga del material. El

material puede estar en estado gaseoso como átomos o moléculas libres, en fases líquidas o sólidas. El estudio de la interacción entre los diferentes tipos de radiación y la materia se llama espectroscopía, y el gráfico que describe la intensidad de esta interacción se llama espectro a partir del cual puede obtenerse una enorme cantidad de información sobre la estructura de la materia.

La **espectrometría ultravioleta-visible** o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de radiación electromagnética en la región ultravioleta-visible. Esta técnica permite realizar el estudio de las propiedades ópticas del material como: la brecha óptica y el índice de refracción. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes, el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano en un rango que va aproximadamente de 200 a 1200 nm. En esta región del espectro electromagnético, los materiales se someten a transiciones electrónicas en los niveles energéticos de los electrones de valencia de átomos o moléculas, es decir, de los electrones más externos de los átomos o moléculas. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado base, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado base al estado excitado.

Esta técnica es comúnmente utilizada en química para encontrar la relación existente entre la absorción de luz y la estructura del material y es posible cuantificar la presencia de una especie absorbente.

Cuando radiación electromagnética de intensidad  $I_0$  incide sobre una muestra, hay una pequeña porción que se refleja en la superficie de entrada a la muestra  $I_R$ , por lo tanto la intensidad de la radiación que atraviesa la muestra es inferior a la que proviene de la fuente, dentro de la muestra se produce la absorción de una cantidad importante de la radiación, es decir, que la intensidad de la luz que ingresa se ve reducida al llegar a superficie de salida del material y adicionalmente en esta cara nuevamente hay una fracción de radiación reflejada que reduce la intensidad de la

radiación emergente sin ser absorbida por la muestra  $I$ , como se puede observar en la figura 3.6.

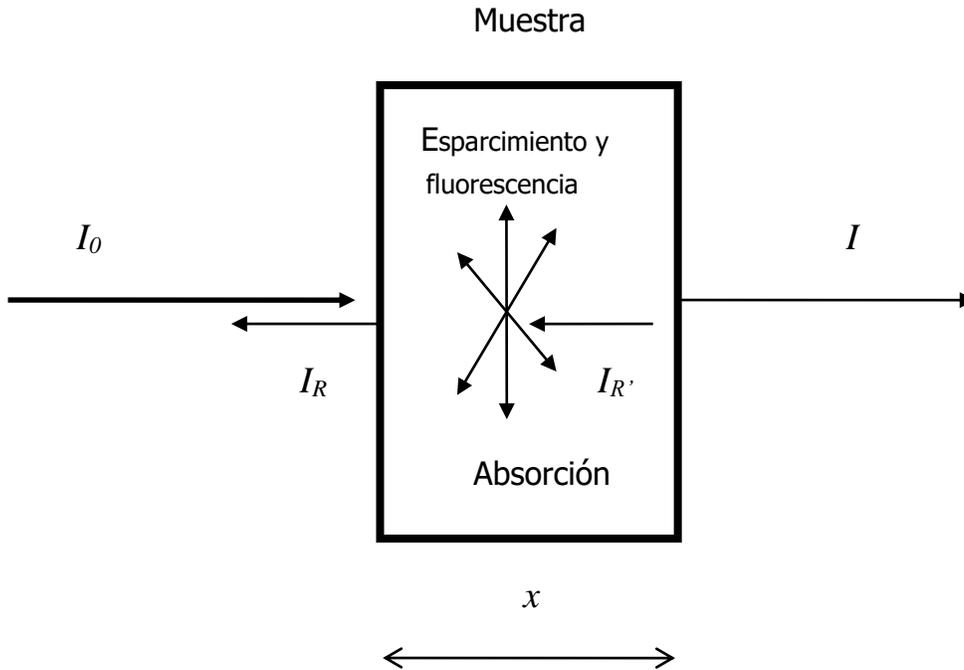


Figura 3.6. Esquema del proceso de interacción de radiación con un material.

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra,  $I$ , y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra,  $I_0$ . La relación  $I / I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje ( $T \%$ ). La absorbancia  $A$  o densidad óptica del material  $D.O.$  se basa en la transmitancia:

$$A = - \log (T)$$

Así, se obtiene un espectro ultravioleta-visible, que es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a la longitud de onda en el rango del ultravioleta-visible, la longitud de onda se representa con el símbolo  $\lambda$ .

Lambert y Beer dedujeron la relación entre la luz absorbida al atravesar un material y el camino recorrido por esta. Considere el haz de luz de intensidad  $I_0$  que penetra el material, después de haber atravesado la distancia  $x$  dentro del material, la luz tendrá la intensidad  $I$ , menor a  $I_0$  debido a la luz absorbida y esparcida por el material. Cuando haya atravesado una distancia adicional infinitamente pequeña,  $dx$ , la intensidad será  $I + dI$ . Evidentemente  $dI$  es negativo, dado que la intensidad se reduce al atravesar el material, así se tiene

$$dI/I = -\alpha dx \quad \text{como} \quad dI/I = d \ln I,$$

$$\text{entonces} \quad d \ln I / dx = -\alpha$$

$$\ln I = -\alpha x + \ln I_0 \quad \text{dado que} \quad I = I_0 \quad \text{para } x = 0$$

tenemos

$$I/I_0 = e^{-\alpha x} \quad (3.2.5.1.)$$

donde  $I/I_0$  es la transmitancia, como se mencionó anteriormente, y  $\alpha$  es una propiedad intrínseca del material denominada el coeficiente de absorción [87].

Las partes básicas de un espectrofotómetro UV-Vis son, una fuente de luz (contiene a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, y una lámpara de arco en el ultravioleta) esta emisión pasa por una rejilla de difracción o monocromador para separarla en las diferentes longitudes de onda de la luz que iluminarán la muestra, un soporte para la muestra, simultáneamente se recoge la porción de luz que transmite o refleja el material con un detector (puede

ser un fotodiodo o un CCD<sup>10</sup>). Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles. En el modo de transmisión, el espectrofotómetro también permite obtener espectros de reflectancia.

En este trabajo se realizaron mediciones de absorbancia y reflectancia del material depositado sobre vidrio y cuarzo, utilizando un espectrómetro UV-Vis (UV-160U UV-Visible), equipado con una esfera integradora (labsphere RSA-SZ-16). La esfera integradora permite la colección simultánea de la luz reflejada y la luz esparcida. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 350 a 1200 nm para evitar errores debidos a la absorción del vidrio.

### **3.2.6 Espectroscopia IR**

Esta técnica se basa en la interacción radiación-materia que se lleva a cabo usando un haz infrarrojo; de manera análoga que en UV-Vis, el haz de radiación se hace pasar por la muestra y ésta absorbe parte del mismo generando cambios de intensidad entre el haz inicial y el que llega al detector. La radiación infrarroja posee una cantidad de energía tal que no es suficiente para producir una transición electrónica como las que ocurren con el UV-Vis, pero si es capaz de ceder suficiente energía a los enlaces químicos, que tienen pequeñas diferencias de energía entre sus distintos estados vibracionales o rotacionales. Así, la absorción de esta radiación por parte de un material es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en el mismo.

No obstante, no cualquier material puede absorber la radiación infrarroja, para que éste fenómeno ocurra los grupos funcionales de una molécula deben sufrir un cambio neto en el momento bipolar eléctrico como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación.

---

<sup>10</sup> Charge Couple Device: convierte fotones en carga eléctrica, convertida en cuentas por segundo, amplificada, procesada y codificada digitalmente.

Así, la espectroscopía infrarroja (IR) es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación. Es una herramienta que se aplica a la determinación cualitativa y cuantitativa de enlaces químicos presentes en moléculas de muy diversos tipos, contenidas en sustancias gaseosas, líquidas ó sólidas. En las redes de los sólidos muestra modos vibracionales característicos en rangos similares de energías.

Cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración (tensión, flexión, etc.) de los enlaces químicos presentes. Por tanto, esta técnica permite detectar la presencia, en el material analizado, de diferentes impurezas, (p.e. átomos de hidrógeno formando enlaces, OH, NH, SiH, etc.). Es posible cuantificar el número de enlaces presentes en la muestra analizada, conociendo previamente la absorptividad asociada al tipo de enlace correspondiente.

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región infrarroja en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR: 0.8-2.5  $\mu\text{m}$ , 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio (MIR: 2.5-15.15  $\mu\text{m}$ , 4000-660  $\text{cm}^{-1}$ ) e infrarrojo lejano (FIR: 15.15-200  $\mu\text{m}$ , 660-50  $\text{cm}^{-1}$ ). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopía infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa. La técnica de transformada de Fourier supuso una revolución en la espectroscopía en general y particularmente en este tipo de espectroscopía, permitiendo la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones señal/ruido elevadas. Debido a que puede mejorar la resolución de los espectros, como consecuencia de una mayor energía de flujo del haz de luz hasta llegar al detector y de la mejora de la relación señal/ruido (S/N) por promediación de interferogramas, lo cual no sucede con los espectrofotómetros comunes.

Los componentes básicos de que consta un espectrofotómetro de IR son: la

fuelle de radiación IR (un láser (He-Ne), filamento de Nernst, o el Globar), una rejilla o monocromador capaz de descomponer el espectro de la radiación en sus diferentes longitudes de onda que pasan por la muestra. El porta-muestra, puede ser según el propósito, para aceptar gases, líquidos y sólidos. En todos los casos las paredes del contenedor de la muestra deben ser transparentes a todo el rango de la radiación (4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ). El detector mide la radiación que emerge de la muestra y la compara con la radiación de referencia. Las radiaciones infrarrojas no se pueden medir con detectores eléctricos, similares a los utilizados para detectar radiaciones UV-Vis., debido a la insuficiente energía del fotón correspondiente. Los detectores son térmicos, térmicos piroeléctricos o fotoconductores; y traducen las diferencias de intensidad de la radiación que sale de la muestra en impulsos eléctricos [88].

En este trabajo se realizaron mediciones de transmitancia IR de películas depositadas sobre silicio con un espectrofotómetro infrarrojo (Nicolet 500).

### **3.2.7 Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman al igual que IR, permite analizar la estructura molecular, cristalina o amorfa de muchos materiales, ya que los modos vibracionales y rotacionales son característicos de cada sustancia. Las moléculas tienen modos vibracionales y rotacionales que se excitan con energías generalmente mucho menores que las que se requieren para excitar niveles electrónicos. También las redes de los sólidos tienen modos vibracionales característicos en rangos similares de energías. La energía de excitación de estos niveles corresponde a la de los fotones en el rango de las microondas o del infrarrojo, como se mencionó en la sección anterior. Así esta técnica provee información química y estructural de casi cualquier material, no obstante, para que éste fenómeno ocurra la polarizabilidad de la molécula debe sufrir un cambio durante el movimiento de vibración o de rotación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material, no necesita ningún tipo de preparación especial y es no destructiva, salvo en casos muy específicos.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar la luz dispersada por dicha muestra. Cuando el material se ilumina con el haz, se observan varios fenómenos: la reflexión de luz, absorción, transmisión y esparcimiento de fotones. La mayor parte de la luz esparcida presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña<sup>11</sup> presenta un pequeño cambio de frecuencia, como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión (elástica) Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente es la que proporciona información sobre características específicas de la muestra y se conoce como dispersión (inelástica) Raman. Las variaciones de frecuencia observadas son equivalentes a variaciones de estados energéticos vibracionales de la molécula [85]. Los iones o átomos enlazados químicamente para formar moléculas o redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 3.7. El fotón incidente de energía  $h\nu_0$ , lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia del fotón emitido depende del salto energético realizado por la molécula. Si la frecuencia del fotón esparcido es la misma que la del fotón incidente  $\nu_0$ , se dice que el choque es elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones energéticas. Si la frecuencia del fotón esparcido es

---

<sup>11</sup> Sólo un fotón esparcido por cada  $10^{11}$  fotones incidentes.

distinta a la del fotón incidente, se dice que el choque es inelástico, dado que existe una transferencia de energía entre la molécula y el fotón; en este caso pueden distinguirse dos fenómenos:

- Raman Stokes: si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del fotón incidente ( $\nu_0 - \nu_{int}$ ), el fotón transfiere energía a la molécula y excita algún modo vibracional (o rotacional) de la molécula.
- Raman anti-Stokes: si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del fotón incidente ( $\nu_0 + \nu_{int}$ ), la molécula transfiere energía al fotón, desexcitando algún modo vibracional (o rotacional) de la molécula.

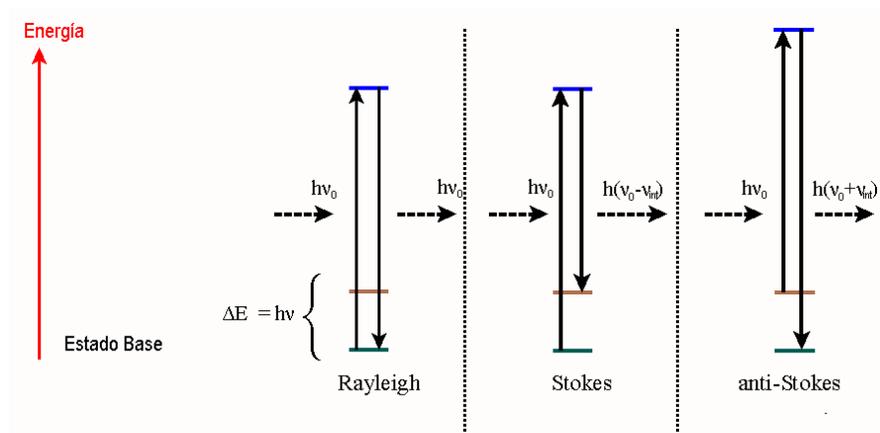


Figura 3.7 Diagrama de niveles de energía, tres formas de esparcimiento.

El espectro Raman es un gráfico de la intensidad de luz dispersada en función del número de onda normalizado  $\nu / c = 1 / \lambda$ , que se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . El gráfico está formado por la banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh. Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $\nu_0$  es independiente de la misma, y por ello suele tomarse como origen el centro de la banda Rayleigh. Por

lo general la intensidad de una señal es directamente proporcional a la concentración del grupo activo que la genera. Los modos vibracionales dependen de la simetría molecular del sólido por lo tanto un espectro Raman puede usarse para interpretar la estructura de un sólido [89].

La espectroscopía de Raman como la conocemos actualmente fue posible gracias al desarrollo tecnológico del láser. Dado que la dispersión Raman es menos intensa que la de Rayleigh, se requiere que la fuente de la radiación sea muy potente, por otra parte, en un espectro de Raman analizamos la diferencia entre la energía de la radiación incidente y la emitida por lo que es necesario que la fuente sea monocromática; los sistemas láser tienen estas propiedades.

Un sistema de espectroscopia de Raman consiste típicamente de las siguientes partes: la fuente de radiación (láser); detector de la luz esparcida (monocromador de muy buena resolución) y un detector muy sensible (CCD).

En este trabajo se utilizó un micro-Raman de alta resolución (LabRam HR 800), utilizando la línea 632.8 nm de un láser He-Ne en la configuración de retrodispersión.

### **3.2.8 Fotoluminiscencia**

La fotoluminiscencia es una técnica que permite la identificación de compuestos, la determinación de estructura (cristalinidad y enlaces), detección de impurezas y dopantes, determinación de brecha óptica y determinación de mecanismos de transferencia de energía. Es complementaria a la absorción de luz UV-Vis, pero tiene sensibilidad superior, con límites de detección tres órdenes de magnitud más pequeños, es posible identificar impurezas o dopantes en partes por billón y permite el análisis de mezclas de dos o más especies luminiscentes con diferentes velocidades de relajación.

La luminiscencia es un fenómeno físico por el cual ciertos materiales absorben varios tipos de energía, esta energía es absorbida por su estructura electrónica, excitando a los electrones del material y posteriormente cuando los electrones vuelven a su estado fundamental emiten un fotón de luz. Dependiendo de la clase de excitación que produce la luminiscencia, se le asignan diferentes nombres, que se señalan por prefijos, así tenemos varios tipos distintos, algunos ejemplos son: fotoluminiscencia: generada por radiación del espectro visible o ultravioleta, catodoluminiscencia: si el origen es un bombardeo con electrones acelerados, radioluminiscencia: si el origen es una irradiación con rayos  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ , quimioluminiscencia: si es causada por reacciones químicas, si la reacción química ocurre en un organismo viviente, tal como la luciérnaga, el proceso se llama bioluminiscencia; cabe mencionar que, el término termoluminiscencia es inapropiado, ya que se utilizó cuando se pensaba que ciertos materiales presentaban luminiscencia cuando se les aumentaba la temperatura, en realidad lo que ocurre es que el aumento de temperatura propicia la emisión fosforescente producida por otras causas diferentes al calentamiento.

La fotoluminiscencia (PL) es comúnmente referida a la espectroscopia de fluorescencia o fluorimetría. En la PL un material absorbe radiación UV-Vis, que provoca cambios en la energía de sus electrones externos<sup>12</sup>, los cuales son excitados a estados energéticos mayores, para posteriormente emitir radiación cuando regresan a un estado de energético inferior. Es conveniente distinguir claramente éste fenómeno de la refracción, reflexión o dispersión de un material. En los materiales luminiscentes, la radiación incidente es absorbida durante un tiempo significativo y la emisión posterior posee una longitud de onda notablemente menor a la de la energía incidente.

---

<sup>12</sup> transiciones electrónicas de un átomo o molécula, y de la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor cristalino.

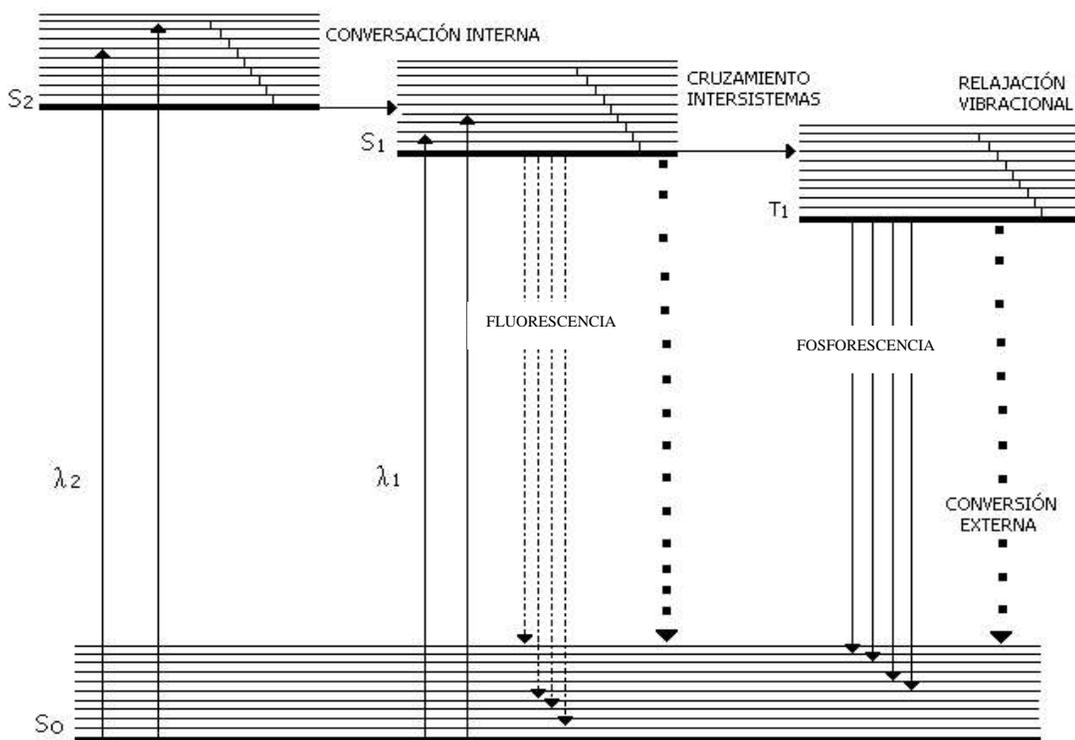


Figura 3.8. Diagrama de energía de un sistema fotoluminiscente.

Existen dos tipos de luminiscencia: La fluorescencia y la fosforescencia. Los materiales fluorescentes emiten la luz dentro de los nanosegundos (típicamente  $10^{-8}$  s) después de ser excitados, dado que, los electrones pasan directo del estado excitado a un nivel de energía inferior, la emisión concluye prácticamente cuando la excitación se detiene. En la fosforescencia, los electrones excitados pueden quedarse en una condición "metaestable" de energía por varias horas o más, estos materiales emiten luz continuamente, aun cuando la excitación de la fuente es interrumpida. Estos fenómenos tienen el mismo origen y solo difieren en la manera en que se liberan de la energía que les fue entregada. La figura 3.8 esquematiza el fenómeno, donde la línea horizontal  $S_0$  representa la energía del estado fundamental de la molécula, las líneas  $S_1$ ,  $S_2$  y  $T_1$  corresponden a estados excitados de diferentes energías. Cada nivel electrónico se encuentra asociados a varios niveles vibracionales de la molécula. La excitación de esta molécula puede tener lugar por

absorción de dos bandas de radiación, una centrada alrededor de la longitud de onda  $\lambda_1$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Una vez que la especie ha sido excitada a niveles energéticos superiores, la desactivación o pérdida de la energía en exceso se puede efectuar a través de diferentes procesos. El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por tanto, si la desactivación por fluorescencia es rápida con respecto a los procesos sin radiación, se observa tal emisión [90].

El espectro de emisión PL se obtiene excitando el material a una longitud de onda fija y monitoreando su emisión sobre un rango de longitudes de onda. El espectro de excitación PL se obtiene fijando el monocromador de análisis en una longitud de onda y realizando un barrido en la longitud de onda de excitación. Así para medir la respuesta fluorescente de un material es conveniente iluminarlo con una fuente de luz cuya intensidad y longitud de onda se puedan variar y controlar. Al mismo tiempo se requiere detectar la intensidad de luz que emite el material variando la longitud de onda de detección de manera independiente. Los componentes de los fluorómetros comprenden: fuente de radiación (lámpara de Xenón, Argón o Mercurio). Filtros (absorción e interferencias), dos monocromadores (excitación y emisión) y detectores (normalmente tubos fotomultiplicadores o fototubos).

Para obtener los espectros de fluorescencia se utilizó un espectrómetro de fluorescencia (PERKIN ELMER LS-5), equipado con una lámpara de Xenón de 10 W con obturador que permite bloquear la luz desde 10  $\mu$ s, rango de excitación de 200 a 800 nm y rango espectral del monocromador de análisis de 200 a 1000 nm.

### 3.2.9 Termoluminiscencia

La termoluminiscencia (TL) es un fenómeno fosforescente muy empleado en dosimetría<sup>13</sup> que se basa en la propiedad que tienen la mayor parte de los materiales cristalinos, de almacenar parte de la energía que absorben al ser expuestos a las radiaciones, generalmente ionizantes. Posteriormente, al ser calentados emiten dicha energía en forma de luz que puede medirse. Así un material TL es capaz de producir luz visible cuando es calentado a una temperatura por debajo del rojo. No se debe confundir con la incandescencia que ocurre a temperaturas más elevadas (~450°C). En la TL el calor no es la fuente primaria de energía sino el desencadenante de la reacción.

#### Luminiscencia en sólidos cristalinos

En el diagrama de energía de un sólido cristalino, se consideran tres espacios continuos de energía a los que se llama bandas. Se denomina banda de valencia ( $B_v$ ) a la que está constituida por el grupo de estados de energía que contiene a los electrones de la capa externa del átomo (electrones de valencia). La que contiene los estados de energía que no pueden ser ocupados por los electrones se llama banda prohibida (*band gap*), y la que corresponde a los primeros estados electrónicos excitados, es decir, estados electrónicos con exceso de energía, se llama banda de conducción ( $B_c$ ) y normalmente se encuentra vacía. En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, por lo que la existencia de cualquier alteración en esta estructura constituye un defecto. En la naturaleza no existen cristales perfectos, sino que contienen un cierto número de defectos que perturban el diagrama de energía.

La existencia de defectos en la red cristalina de un sólido es importante para que se produzca el fenómeno de luminiscencia, cuando el cristal es expuesto a cierto tipo de energía. El hecho de que los defectos perturben el diagrama de energía del

---

<sup>13</sup> radioterapia, radiodiagnóstico, protección radiológica, radiobiología, fechamiento arqueológico, etc.

cristal hace que se generen localmente niveles de energía metaestables "permitidos" dentro de la banda prohibida.

Los defectos o imperfecciones pueden estar constituidos por la ausencia de átomos, a los que se les denomina vacancia, o por átomos intersticiales; es decir, átomos que por razones diversas han sido desplazados de su posición normal en la red cristalina, dejando la correspondiente vacancia y quedando inmovilizados. Estos defectos pueden ser creados durante el crecimiento del cristal (defectos de estructura, impurezas, etc.) o pueden producirse como resultado de irradiar el cristal con radiación ionizante, en este caso algunos electrones adquieren la energía suficiente para ser sacados de la banda de valencia y ser transferidos a la banda de conducción, dejando los correspondientes huecos en la banda de valencia. También se pueden producir defectos agregando impurezas al sólido, esto ocurre cuando un átomo de la red es reemplazado por un átomo diferente. El átomo impureza puede ser más grande que el átomo original y en ese caso los átomos a su alrededor están sujetos a esfuerzos de compresión ó puede ser más pequeño que el átomo original y en este caso los átomos circundantes estarán sometidos a esfuerzos de tensión.

Cuando un sólido cristalino es expuesto a la acción de energía de excitación, se producen electrones libres y consecuentemente huecos; estos portadores de carga o entes móviles migran por la red y pueden ser capturados en los defectos antes mencionados; entonces decimos que están retenidos dentro de las trampas. En el caso, por ejemplo, de un electrón que se mueve en la banda de conducción, al pasar por la proximidad de una vacancia de un ión negativo o de un ión positivo intersticial, sufrirá la atracción electrostática de las cargas positivas correspondientes y podrá así ser inmovilizado en una trampa, dando lugar a la formación de centros de color. Se da el nombre de centros de color a determinadas configuraciones electrónicas originadas por defectos en la red cristalina, cuyos niveles de energía producen bandas de absorción óptica en longitudes de onda a las que el cristal es normalmente transparente. La absorción de luz hace que el cristal se coloree, por lo que a estas configuraciones se les llama centros de color. Al centro constituido por

un electrón atrapado en una vacancia de un ión negativo se le llama centro  $F$  (del alemán *Farbe* = color). Si el centro ha capturado dos electrones, se le llama centro  $F'$ . Por analogía con el centro  $F$ , se le llama centro  $V$ , a aquel constituido por un agujero situado en el lugar de una vacancia de un ión positivo. Estos centros se pueden agrupar para formar agregados de dos, tres o cuatro centros, dando origen a un centro  $M$ ,  $R$  o  $N$ , respectivamente.

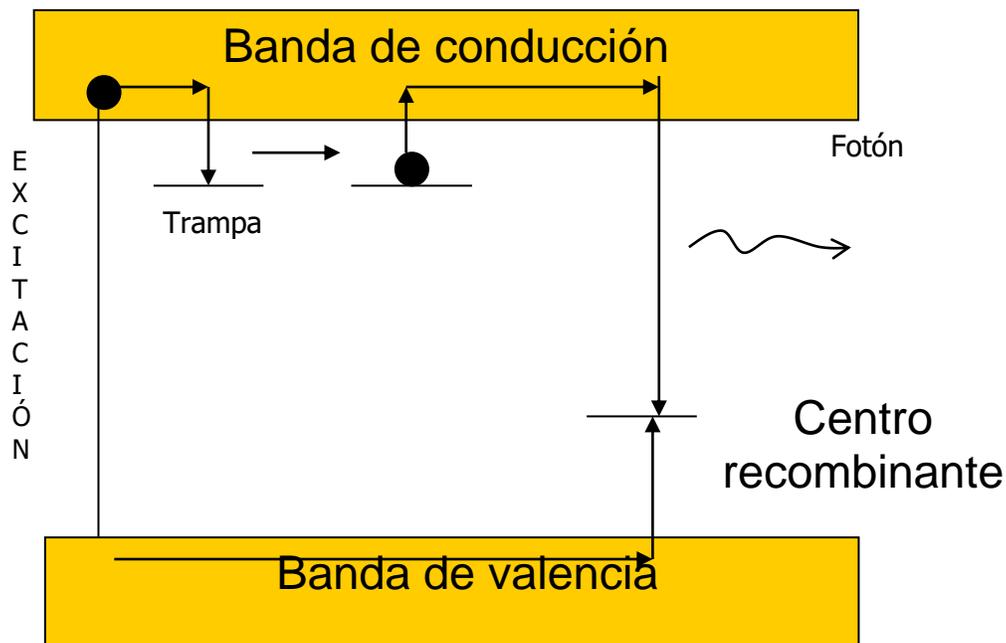


Figura 3.9. Esquema simplificado del modelo de bandas de energía del proceso de TL en una estructura cristalina.

El proceso físico que da lugar a la emisión TL de un sólido, está relacionado con el movimiento de portadores de carga (electrones y agujeros) entre diferentes estados de energía debidos a las imperfecciones en la red cristalina del sólido. El estudio de la cinética del proceso TL implica entonces, la investigación de las transiciones electrón-agujero entre estados de energía relacionados con las diferentes imperfecciones (impurezas y defectos), tanto durante la irradiación de la muestra como durante el proceso de lectura (calentamiento).

Los diversos fenómenos relativo a la excitación TL y al proceso de lectura se describen con referencia a las transiciones de electrones y agujeros entre la banda de Valencia y la de conducción del material y TL los estados localizados de los centros de atrapamiento y recombinación. La descripción de estos procesos se lleva a cabo mediante parámetros relacionados con las imperfecciones, tales como energía de activación o profundidad de la trampa y probabilidades de recombinación, factor de frecuencia. Dichos parámetros determinan el tipo de cinética<sup>14</sup> que se puede esperar; por ejemplo, linealidad de la respuesta TL en función de la dosis, dependencia de la rapidez de dosis durante la irradiación y primer orden, segundo orden o cualquier otro tipo de cinética durante la lectura.

El mecanismo general para explicar el fenómeno de TL es el siguiente: al irradiar el cristal, su estructura sufre alteraciones; en este proceso se liberan electrones de la red y se generan dos tipos de entes móviles: electrones y huecos, ambos portadores de carga, que pueden viajar por el cristal hasta quedar atrapados como defectos de la red, generando centros de color. La figura 3.9 muestra la situación y como la radiación excita un electrón fuera de la banda de valencia a la banda de conducción dejando una vacancia en la banda de valencia llamado agujero ó hueco. Los electrones y huecos son libres para moverse independientemente a través de sus respectivas bandas y son llamados portadores de carga. Todos los cristales reales presentan defectos en su red cristalina, ellos juegan un papel preponderante en el proceso TL. La existencia de defectos en la red cristalina de un sólido es importante para que se produzca el fenómeno de luminiscencia cuando el cristal es expuesto a cierto tipo de energía, se debe al hecho de que los defectos perturban el diagrama de energía del cristal, y hace que se creen localmente niveles de energía metaestables "permitidos" (trampa<sup>15</sup>) en la banda prohibida. La transición de electrones directamente de un estado metaestable al estado fundamental está prohibida. Los defectos de la red se pueden clasificar como: intrínsecos (vacancias,

---

<sup>14</sup> Cinética de desocupación de las trampas

<sup>15</sup> estados excitados de energía que tienen una vida media relativamente grande.

sitios intersticiales, etc), y defectos extrínsecos o de sustitución de iones por impurezas: la sustitución afecta la concentración de vacancias.

Posteriormente, durante el calentamiento del sólido irradiado, los electrones y los huecos son liberados de sus trampas para viajar por el cristal, hasta que se recombinan emitiendo un fotón de luz visible. A baja temperatura esta señal es casi nula ya que los portadores de carga no tienen suficiente energía cinética para escapar del pozo de potencial de la trampa. A medida que se incrementa la temperatura, la probabilidad de liberación también aumenta y una fracción de los portadores de carga llega a los centros de recombinación. La intensidad luminosa llega a un máximo y luego disminuye debido al decremento en la población de cargas atrapadas. Esta curva típica de liberación de emisión luminosa se denomina curva TL (o de brillo) y la integral bajo la misma es proporcional a la información almacenada; o sea, a la cantidad de radiación que ha incidido sobre el cristal. Si el cristal contiene más de un tipo de trampas (que es lo más común), este proceso se repite para cada grupo de trampas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL. Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión, por la energía de activación o profundidad de la trampa y por el factor de frecuencia.

La importancia de este fenómeno en la dosimetría de la radiación ionizante radica en el hecho de que la cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado.

Un lector TL calienta el material usando un ciclo de calentamiento reproducible, detecta la luz emitida por el material y la convierte en una señal de corriente que es amplificada (fototubo), integrada y medida en el propio lector. Por último, transfiere los datos adquiridos a un PC, en el que se analiza la curva de luz obtenida.

En este trabajo la respuesta TL se obtuvo empleando un lector TL Harshaw 4000.

## 4

# RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en el proceso de formación de las películas delgadas de óxido de aluminio y nitruro carbono. Se presenta el diagnóstico de los plasmas generados con la ablación de blancos de óxido de aluminio y grafito, en diferentes condiciones experimentales, fundamentalmente variando la fluencia láser o la presión. Se presentan los resultados de la caracterización de las películas delgadas crecidas bajo condiciones del plasma diagnosticado.

#### 4.1 Oxido de aluminio

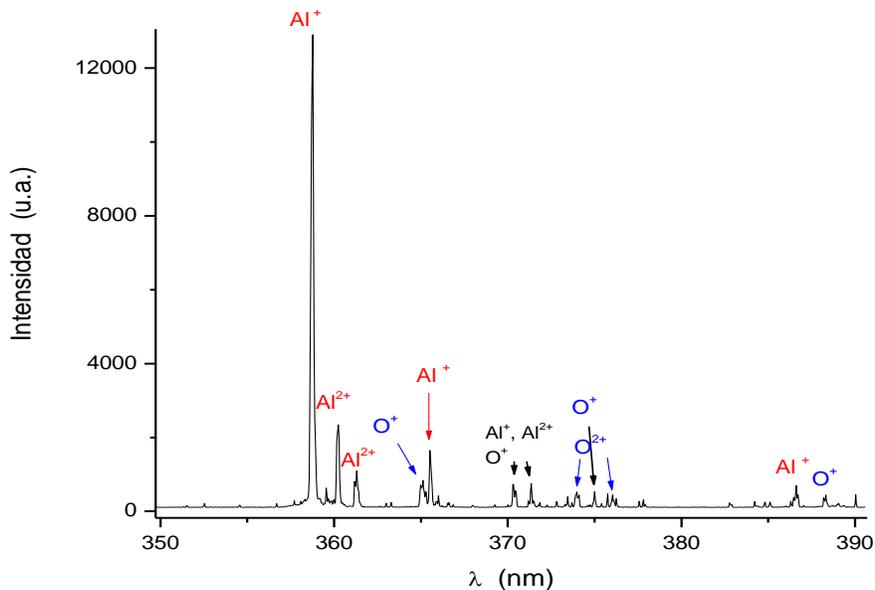
Para generar el plasma de óxido de aluminio se utilizó el láser de Nd:YAG en la línea fundamental (1064 nm), trabajando a una frecuencia de repetición de 20 Hz, enfocando el haz sobre la superficie de un blanco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de alta pureza (99.99 %). El depósito se realizó en vacío a una presión de  $1 \times 10^{-5}$  Torr con el sustrato a temperatura ambiente. Las películas delgadas se depositaron sobre sustratos de vidrio, silicio (100) y kapton, los cuales fueron limpiados previamente con agua destilada y alcohol etílico en baño ultrasónico. El tiempo de depósito se fijó en 30 min y manteniendo constante la distancia blanco-sustrato en 3.0 cm.

Se realizaron series de depósitos variando la densidad de energía (fluencia) láser entre  $4.0 \text{ J/cm}^2$  y  $19.0 \text{ J/cm}^2$ .

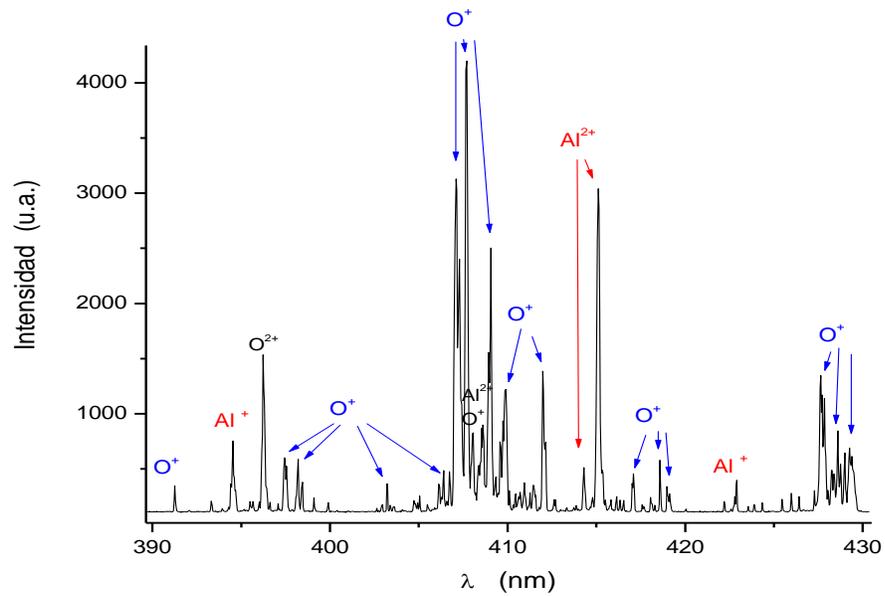
## Diagnóstico del plasma de óxido de aluminio

### 4.1.1 Espectroscopía de emisión óptica

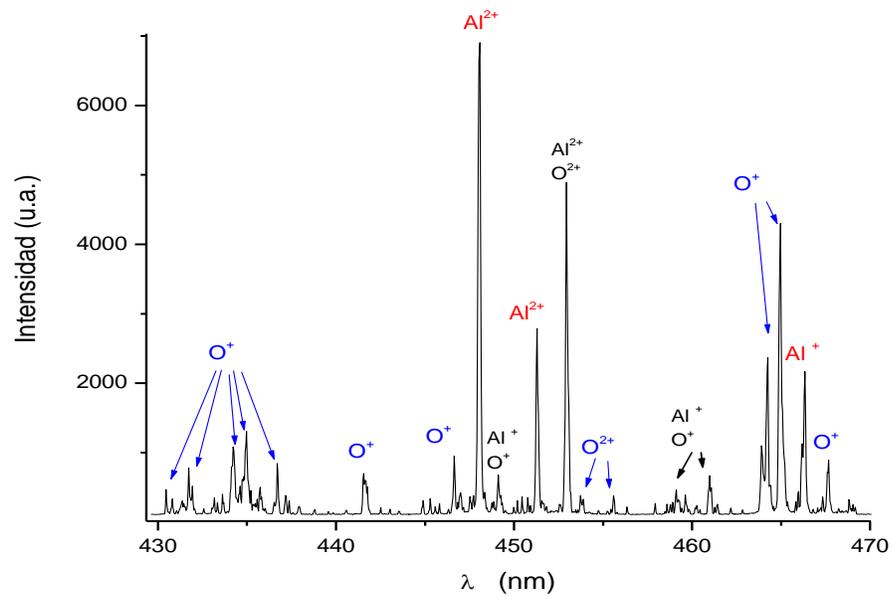
Los espectros de OES se tomaron en el intervalo de 350 a 470 nm, que es la zona donde se observa la mayor emisión de este plasma. Los resultados muestran que las especies excitadas son siempre las mismas en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo. La figura 4.1.1 muestra la emisión óptica del plasma obtenido a una fluencia de  $13.6 \text{ J/cm}^2$  y a una distancia de 3 cm del blanco. Como se puede observar en la región de 350 a 390 nm (figura 4.1.1.a), la emisión de 358.8 nm correspondiente al ion aluminio ( $\text{Al}^+$ ) es la de mayor intensidad; adicionalmente están presentes el doblete 365.2-365.5 nm y la emisión de 386.6 nm, también de la misma especie. Otras líneas identificadas en esta región corresponden a ion  $\text{Al}^{2+}$  (360.2, 361.2 y 371.3 nm),  $\text{O}^+$  (371.4, 373.9, 374.9 y 388.2 nm) y  $\text{O}^{2+}$  (374.0, 374.9 y 375.7 nm). Las intensidades relativas de emisión de las otras especies excitadas del plasma son menores al 25% de la correspondiente al ion aluminio en su emisión en 358.8 nm, y esto se puede asociar con la cantidad relativa de especies.



a)



b)



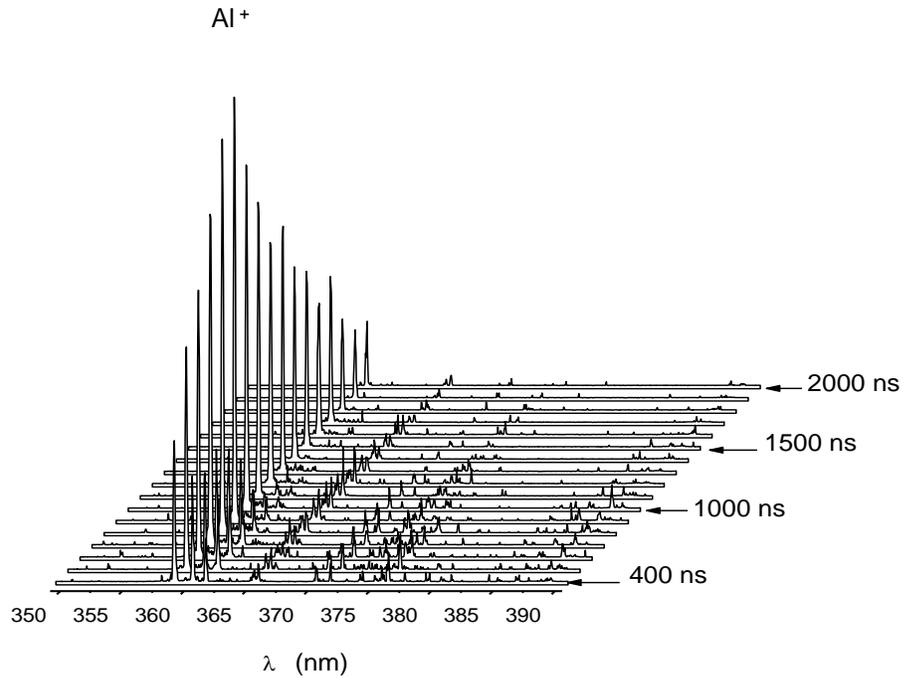
c)

Figura 4.1.1. Espectroscopia de emisión del plasma de ablación de un blanco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 3 cm del blanco con fluencia de  $13.6 \text{ J/cm}^2$ . a) región espectral 350 a 390 nm, b) región espectral 390 a 430 nm y c) región espectral 430 a 470 nm

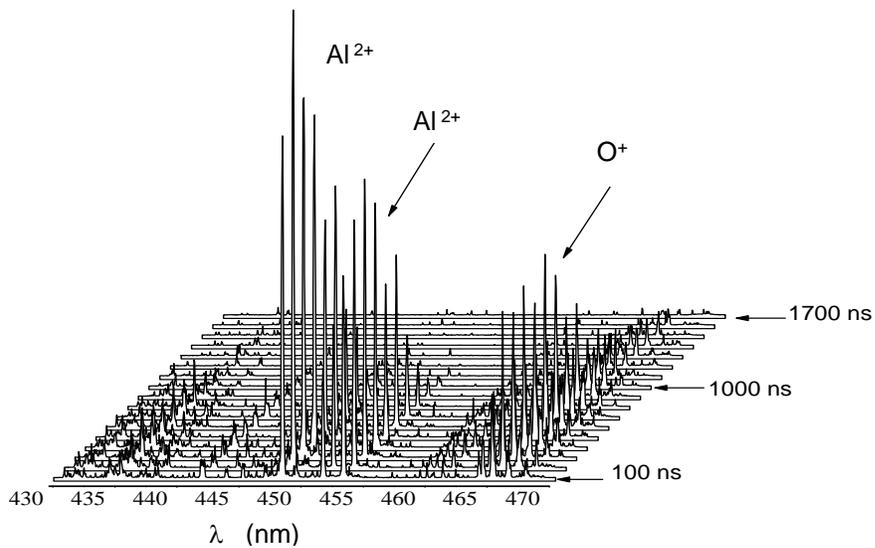
La región de 390 a 430 nm (figura 4.1.1.b) está dominada por la emisión correspondiente al ion oxígeno  $O^+$  (407.6, 407.9 y 408.8 nm), y adicionalmente se observan emisiones de  $Al^*$  (394.4 nm),  $Al^+$  (422.8 nm),  $Al^{2+}$  (415.1 nm) y  $O^{2+}$  (396.2 nm). Es importante puntualizar que, bajo las mismas condiciones de adquisición, la emisión de máxima intensidad del ion oxígeno en 407.6 nm observada en esta región, es aproximadamente el 30% de la máxima emisión observada para la línea del ion aluminio  $Al^+$  (358.8 nm), por lo que se puede considerar que el plasma está constituido principalmente de la especie  $Al^+$ . En la región de 430 a 470 nm (figura 4.1.1.c) el espectro de emisión está constituido principalmente por  $Al^{2+}$  (447.9, 451.2 nm),  $O^+$  (464.2, 464.9 nm) y  $Al^+$  (466.3 nm).

En términos generales, los resultados muestran que las especies excitadas presentes en el plasma son siempre las mismas, incluso con el cambio en la fluencia del láser como se puede observar en las figuras 4.1.1 y 4.1.2. No se observa la presencia del óxido de aluminio, ni de algún tipo de molécula o ión del óxido.

En la figura 4.1.2 se muestra la evolución temporal de las emisiones de este plasma. En este caso, el primer espectro está tomado 400 ns después de la interacción del láser con el blanco y los siguientes espectros están tomados en pasos de 100 ns. Como se puede apreciar en la figura 4.1.2.a, el máximo de la emisión en 358.8 nm ( $Al^+$ ) se tiene aproximadamente a 600 ns y persiste por tiempos mayores a 2.0  $\mu s$ . En la figura 4.1.2.b se puede observar el comportamiento temporal de las emisiones correspondientes a las líneas del  $Al^{2+}$  (447.9, 451.2, 464.2 nm) y del  $O^+$  (464.9 nm); en este caso se observa que el máximo de emisión de estas líneas aparece aproximadamente a 200 ns, 300 ns y 400 ns, respectivamente. Sin embargo, en este caso la emisión correspondiente al  $Al^{2+}$  prácticamente desaparece a 1.2  $\mu s$ , mientras que la línea correspondiente a la emisión  $O^+$  persiste hasta aproximadamente 1.5  $\mu s$ . Estos resultados sugieren que la especie excitada dominante en este plasma es el aluminio una vez ionizado,  $Al^+$  (358.8), porque su emisión es la más intensa y la de mayor tiempo de vida.



a)



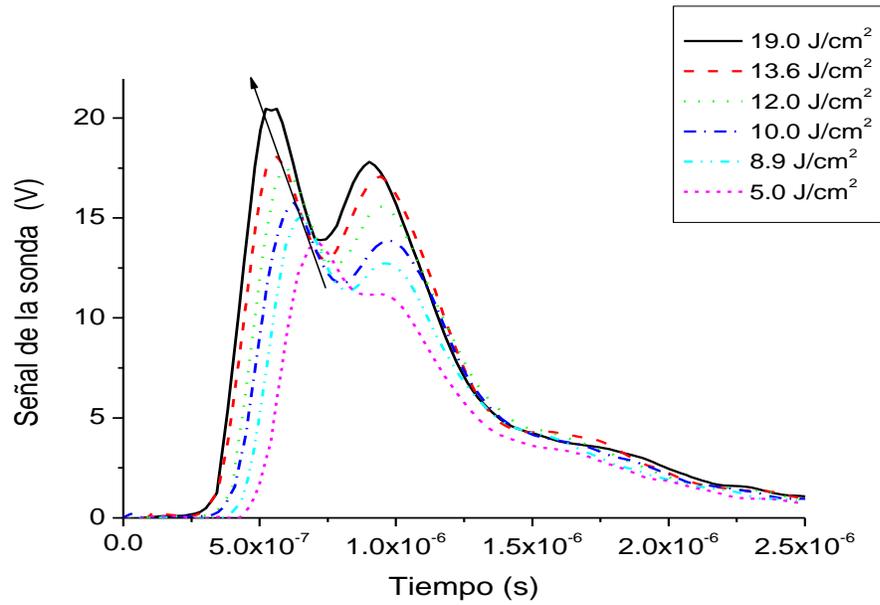
b)

Figura 4.1.2. Evolución temporal del plasma de ablación a 3 cm del blanco con fluencia de 10.0 J/cm<sup>2</sup>. a) región espectral 350 a 390 nm, evolución del Al<sup>+</sup> (358.8 nm), b) región espectral 390 a 430 nm, evolución temporal de Al<sup>2+</sup> (447.9 y 451.2 nm) y O<sup>+</sup> (464.2 y 464.9 nm)

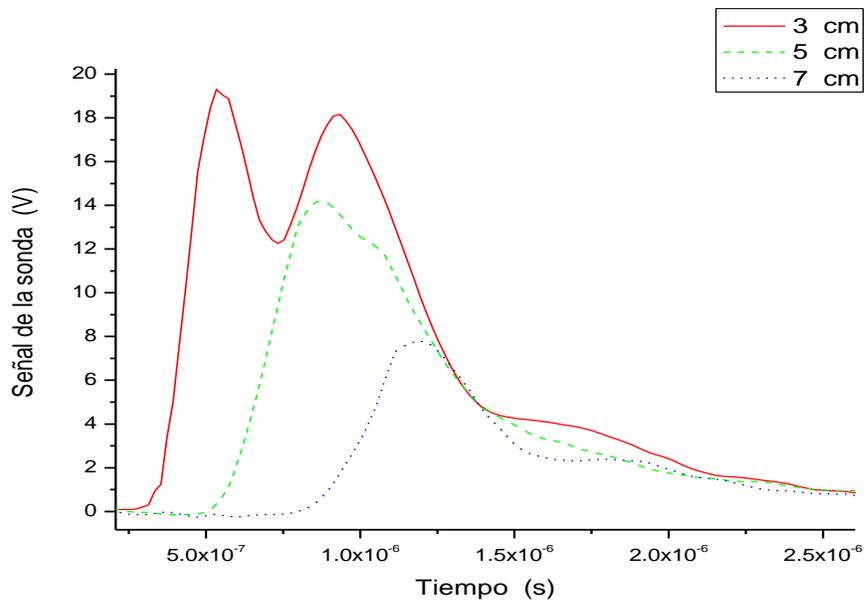
En términos generales la intensidad de las líneas espectrales disminuye cuando se disminuye la fluencia, debido principalmente a que a fluencias menores se produce una menor cantidad de partículas excitadas. Este cambio es más notorio en las especies del aluminio, las del oxígeno también disminuyen pero en menor proporción relativa y la especie neutra del Al tiene una emisión menor.

#### **4.1.2 Sondas electrostáticas**

La figura 4.1.3.a muestra un conjunto de curvas de tiempo de vuelo (TOF) para diferentes fluencias láser a una distancia al blanco fija en 3 cm. Como puede observarse la curva TOF presenta tres máximos, que pueden interpretarse como debidos a tres grupos de iones moviéndose con diferentes velocidades. Este tipo de estructura se ha observado al ablacionar diferentes materiales y parece ser una característica del plasma de ablación. La estructura es el resultado de la separación espacial de carga en la expansión del plasma, es decir, debido a que los electrones se mueven más rápido que los iones, pero al no poder escapar del plasma denso inicial, generan una capa de atracción electrostática que acelera a los iones de acuerdo a su relación carga-masa [11,91]. Dado que los potenciales de ionización del Al y el O son de 5.9 eV y 13.6 eV respectivamente, es de esperarse para este sistema que se favorezca una mayor formación de iones Al de tal manera que la señal detectada por la sonda sea generada principalmente por los iones Al<sup>+</sup>, lo cual es consistente con las observaciones obtenidas por OES.



a)



b)

Figura 4.1.3. Curvas de tiempo de vuelo del plasma de ablación de un blanco de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes: a) fluencias láser, b) distancias blanco-sonda.

Como puede observarse en la figura 4.1.3, la forma de la curva no cambia en el rango de fluencias utilizado y los tres grupos muestran el mismo comportamiento con el cambio en fluencia. Conforme la fluencia disminuye el máximo de la curva se corre a tiempos mayores, dado que a menores fluencias la energía cinética disminuye. Sin embargo, el cambio en el máximo no es el mismo para todos los grupos. El grupo más rápido tiene una mayor influencia del cambio en fluencia y su corrimiento en tiempo es de 200 ns para un cambio en fluencias de 8 a 14 J/cm<sup>2</sup>, mientras que para el segundo máximo es de 80 ns y para el máximo más lento es de apenas 3 ns. Además, la intensidad de los máximos decrece, mostrando que a fluencias bajas se tiene menor cantidad de material eyectado del blanco y menor grado de ionización. Sin embargo, el tercer máximo prácticamente mantiene la misma intensidad.

Para el caso en que la distancia blanco-sonda se incrementa, manteniendo la fluencia constante, es claro que la distribución de cargas cambia como se aprecia en la figura 4.1.3.b. El máximo de la señal TOF se corre a tiempos mayores y tiende a formar un único máximo, como se puede observar en la figura 4.1.3.b. La transformación de la señal se debe a que los iones rápidos transfirieren gradualmente momento a los iones lentos conforme se expande el plasma, transformándose en un plasma más homogéneo, con un máximo único de menor energía cinética. El máximo de la señal disminuye debido en parte a la expansión del plasma y a que los iones son más lentos, y esta situación favorece la recombinación de los iones con los electrones libres del plasma, lo cual también es consistente con las observaciones de OES.

Con el propósito de determinar a que especies correspondía cada máximo en las curvas de sonda, se construyeron curvas de tiempo de vuelo a partir de los resultados de OES, utilizando los datos de los espectros de la figura 4.1.2. La figura 4.1.4 muestra las curvas de tiempo de vuelo para el Al<sup>+</sup> (358.8 nm), Al<sup>2+</sup> (447.9 y 452.9 nm) y O<sup>+</sup> (464.9 nm), junto con la curva de sonda correspondiente obtenida bajo las mismas condiciones experimentales. Como se puede observar, los resultados de ambas técnicas concuerdan razonablemente bien, con sólo un

pequeño defasamiento en el tiempo de inicio de la señal OES respecto a la señal de sonda. Estos resultados infieren que la señal de sonda está formada predominantemente por iones Al. Así se puede decir que, el primer máximo que aparece a tiempos más cortos corresponde al ion  $Al^{2+}$ , indicando que este ion tiene la mayor energía cinética, mientras que la especie  $Al^+$  se retrasa, mostrando una menor energía cinética. Este tipo de comportamiento, con la especie de mayor estado de carga moviéndose más rápido ha sido reportado con anterioridad [11]. Estos resultados revelan que el pico rápido en la curva de sonda puede atribuirse a  $Al^{2+}$ , mientras que el pico lento correspondería a  $Al^+$ . La presencia del ion  $O^+$  parece no afectar de manera importante este resultado.

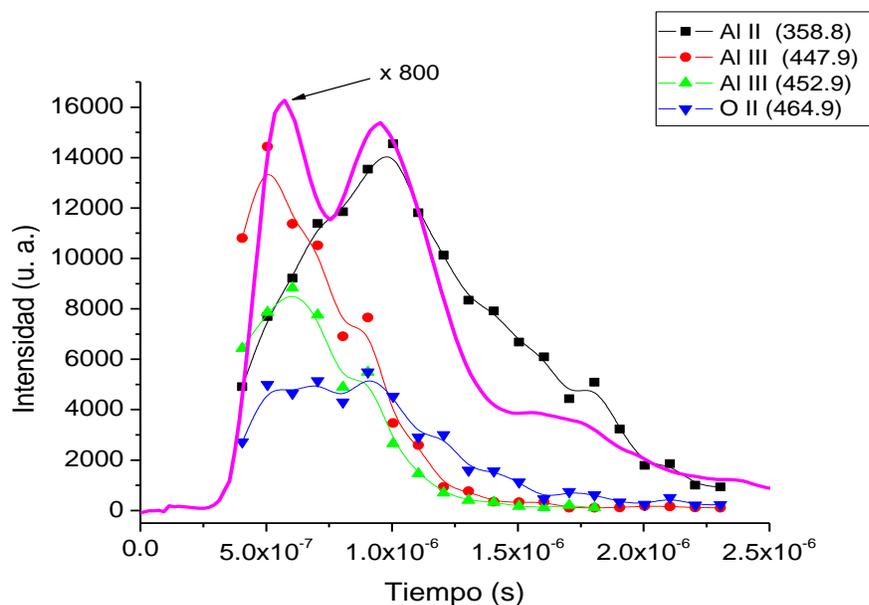


Figura 4.1.4. Curvas temporales OES y TOF del plasma de ablación de un blanco de  $Al_2O_3$  a distancia blanco-detector de 3 cm y fluencia de  $10.0 J / cm^2$  (las líneas sólo son una guía visual)

Los cálculos para obtener la energía cinética media de los iones del plasma se realizaron de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.1.2, considerando la deconvolución de la curva TOF en tres grupos; en el cálculo se consideró la masa

del  $\text{Al}^+$ , dado que a la sonda llegan predominantemente estos iones<sup>16</sup>, como lo muestra los resultados OES discutidos anteriormente. La figura 4.1.5 muestra la energía cinética media de los iones  $\text{Al}^+$  para cada máximo de la curva deconvolucionada (picos I, II y III) en función de la fluencia láser. Como se puede observar, la energía cinética media aumenta con el aumento en fluencia, teniendo el mismo comportamiento en los tres grupos de iones y confirmando el comportamiento cualitativo observado en las curvas de la figura 4.1.3. Así para el primer pico, la energía cinética media se incrementa de 270.0 eV (a  $5.0 \text{ J/cm}^2$ ) hasta 582.8 eV (para  $19.0 \text{ J/cm}^2$ ).

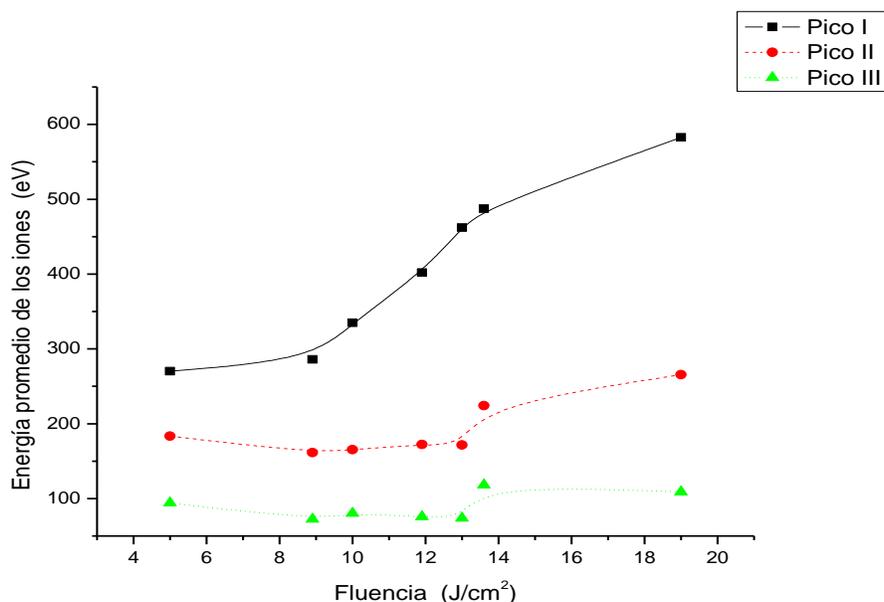


Figura 4.1.5. Energía cinética media de los iones de  $\text{Al}^+$  a diferentes fluencias del láser. (las líneas sólo son una guía visual)

La figura 4.1.6 muestra la densidad del plasma como función de la fluencia láser. La densidad del plasma fue calculada de los valores de corriente media para cada máximo de la curva TOF. Se puede observar que a medida que la fluencia láser aumenta, en general la densidad del plasma aumenta de manera aproximadamente

<sup>16</sup> La diferencia en la masa de los iones debida a un electrón es prácticamente despreciable.

lineal, aunque es de notarse que para la fluencia mas alta ( $19.0 \text{ J/cm}^2$ ), se observa una disminución de la densidad de la especie más rápida, mientras que la especie lenta sigue aumentando su densidad.

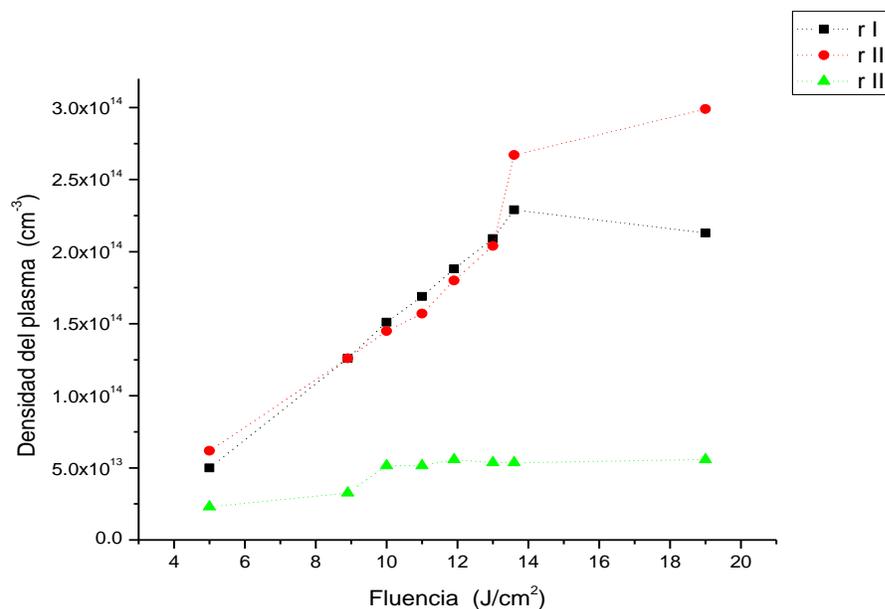


Figura 4.1.6. Densidad del plasma de ablación para diferentes fluencias del láser (las líneas sólo son una guía visual)

## Caracterización de los depósitos de óxido de aluminio.

### 4.1.3 Composición

La composición de las películas obtenidas en las condiciones del plasma diagnosticado se determinó por EDS y en algunos casos se confirmó por EFA, encontrándose buen acuerdo en los resultados obtenidos con ambas técnicas. Los resultados muestran que las películas contienen oxígeno y aluminio, no se observa la presencia de elementos contaminantes. La figura 4.1.7.a muestra el espectro de EFA

de una de las muestras, donde se observan las señales debidas a oxígeno y aluminio de la muestra, así como al silicio usado como sustrato; para análisis de la composición el espectro experimental fue ajustado con un programa desarrollado en el laboratorio LPMAL (ININ) encontrándose que la composición del material depositado fue  $Al_{0.41}O_{0.59}$ , que indica una ligera deficiencia de oxígeno con respecto al  $Al_2O_3$ . Esto puede ser atribuido al hecho de que por lo general el depósito de películas delgadas de óxidos por ablación láser tiende a producir películas delgadas deficientes en oxígeno cuando el depósito se lleva a cabo en vacío [7]. Adicionalmente se obtuvieron los perfiles de concentración atómica de los elementos que componen la película a lo largo del espesor. Como se puede observar en la figura 4.1.7.b, la concentración de oxígeno y aluminio a lo largo del espesor de la película es constante, revelando uniformidad en el depósito. Adicionalmente se puede observar que la interfase película-sustrato (Si) no es abrupta, indicando que existe una región de interdifusión de la película en el sustrato como resultado de las altas energías de los iones incidentes, lo cual favorece una buena adhesión con el sustrato.

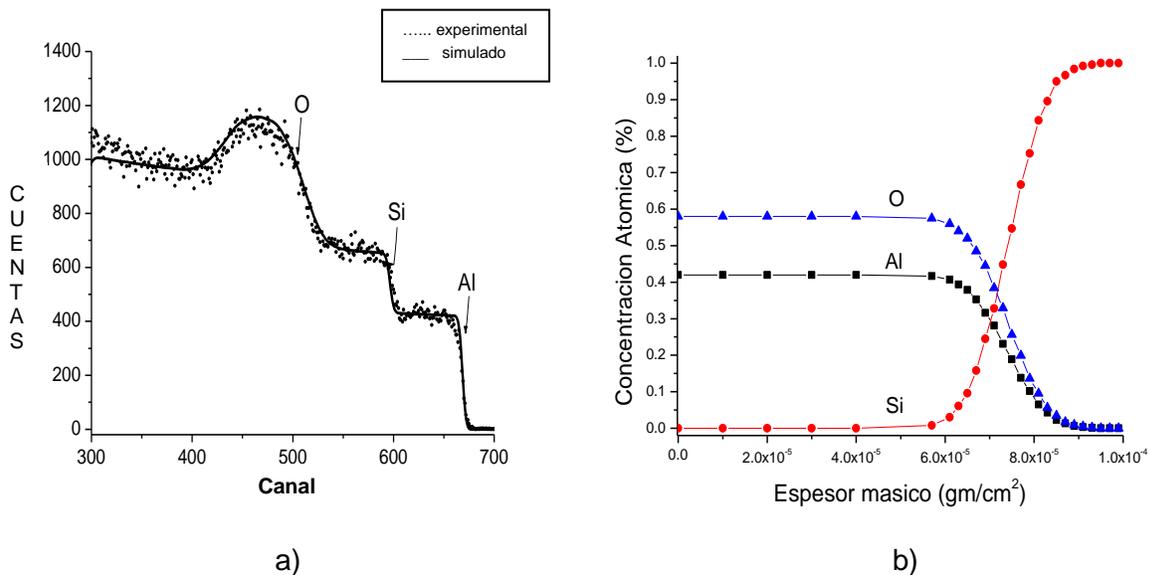
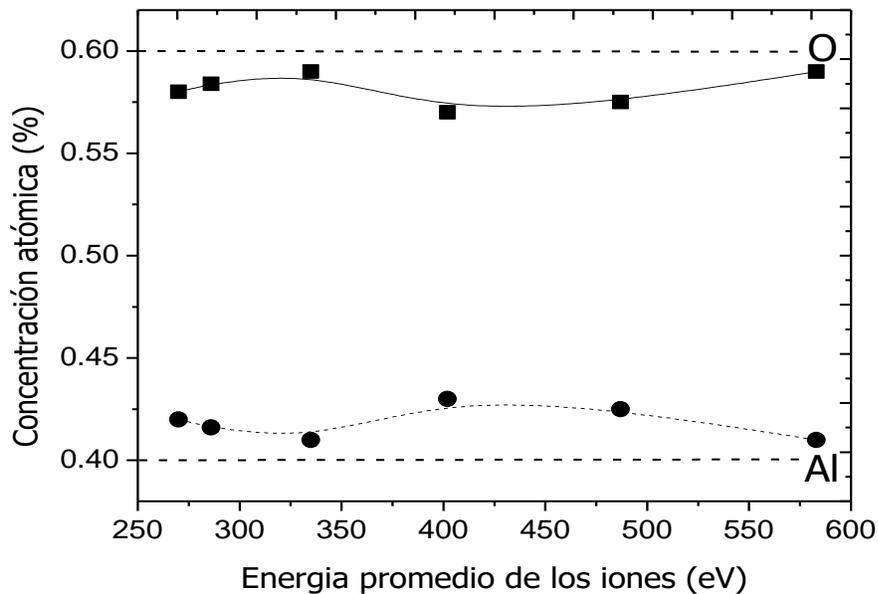
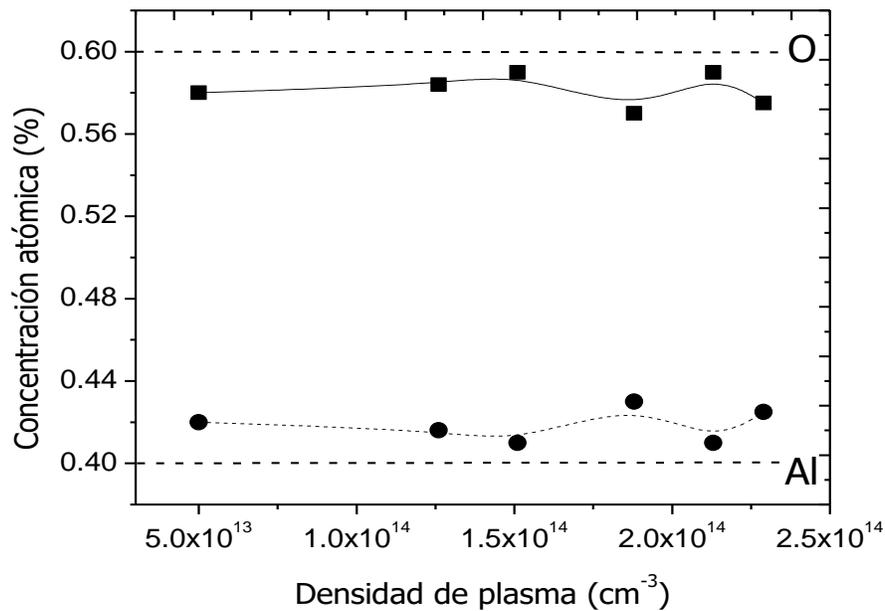


Figura 4.1.7. a) Espectro de EFA de una muestra de óxido de aluminio depositada sobre silicio con una composición de  $Al_{0.41}O_{0.59}$  y b) perfiles de concentración atómica de aluminio y oxígeno a lo largo del espesor de la película delgada.

En la figura 4.1.8 se presentan los resultados de concentración atómica del oxígeno y aluminio como función de la energía cinética promedio de los iones de aluminio ( $Al^+$  a) y de la densidad de plasma b). En general se observa que para ambos parámetros de plasma las concentraciones de dichos elementos se mantienen muy próximas a los valores que corresponden a las concentraciones del  $Al_2O_3$  obteniéndose en todos los casos un óxido subestequiométrico. Es claro que las concentraciones atómicas de O y Al en las películas delgadas obtenidas, son prácticamente independientes tanto de la energía cinética promedio de las especies en el plasma, como de la densidad de plasma utilizadas para el depósito, lo cual podría explicarse por el hecho de que cualesquiera que sean las condiciones de producción del plasma utilizadas en este trabajo, hay suficientes especies activas de O y Al para formar el óxido  $Al_2O_3$  debido a los estados de oxidación del Al (3+) y del O (2-).



a)



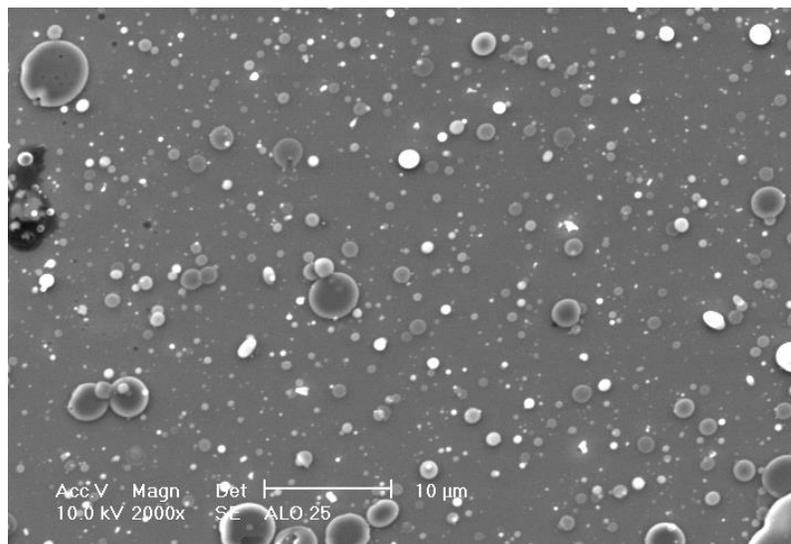
b)

Figura 4.1.8. Concentración atómica de oxígeno y aluminio como función de: a) la energía cinética promedio de Al<sup>+</sup> y b) la densidad del plasma.

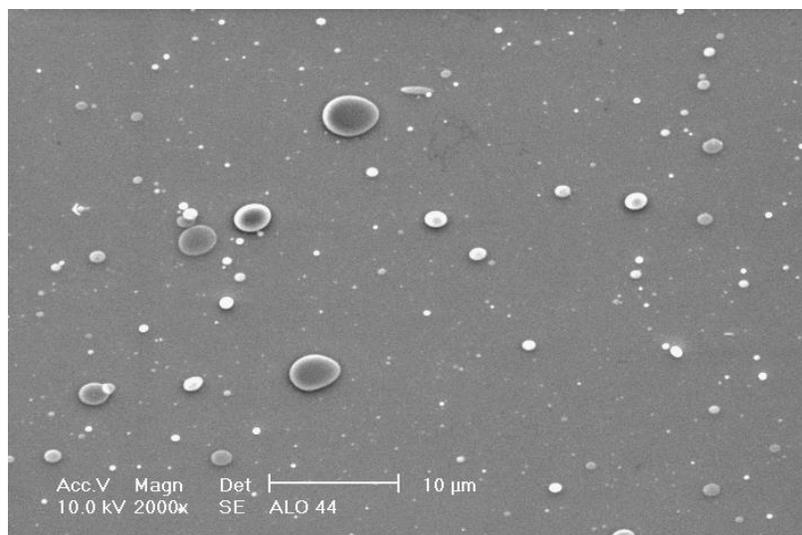
#### 4.1.4 Morfología superficial y microestructura

La morfología superficial de las películas fue analizada por medio de SEM. En general las películas depositadas muestran una superficie lisa con partículas salpicadas dispersas, que tienen diámetros en el rango de 0.2  $\mu\text{m}$  a 0.5  $\mu\text{m}$ . La figura 4.1.9 muestra dos micrografías de películas delgadas de óxido de aluminio crecidas a diferentes fluencias, como se puede observar el salpicado sobre la superficie disminuye a medida que se incrementa la fluencia láser, lo cual puede atribuirse a que al incrementarse la fluencia, las partículas llegan al sustrato con mayor energía cinética, lo que les confiere suficiente movilidad para acomodarse. Es importante señalar que el efecto de salpicado ha sido observado en una amplia variedad de materiales depositados por ablación láser y en general se considera una característica no deseable de la técnica. Sin embargo, para las aplicaciones de las

películas delgadas en este trabajo, se encontró que el salpicado es muy importante, ya que al parecer, favorece la respuesta TL de las películas de óxido de aluminio al incrementarse los defectos debido a las fronteras de grano. Los espesores de las películas delgadas varían con el tiempo de depósito, las películas depositadas en este trabajo tienen espesores de aproximadamente 300 nm para un tiempo de depósito de 30 min.



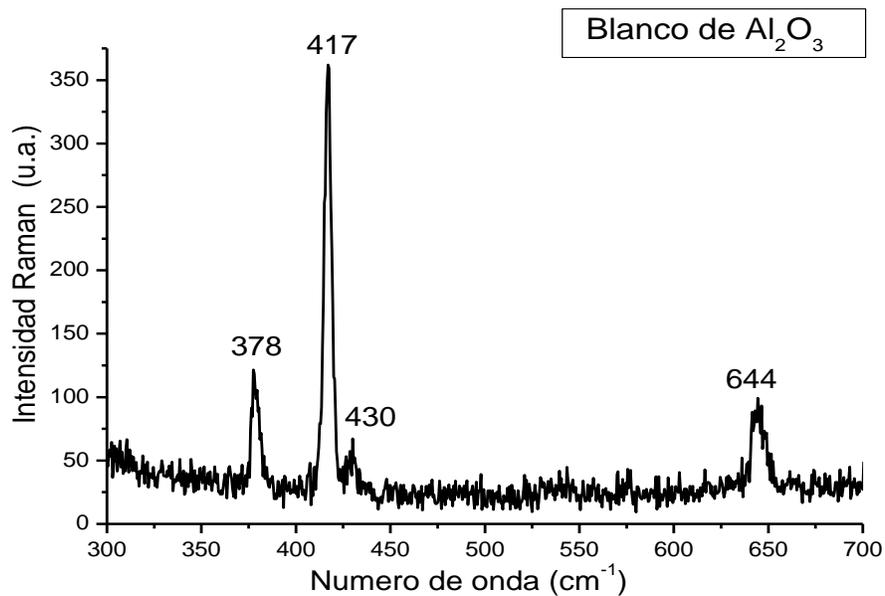
a) 16 J/cm<sup>2</sup>



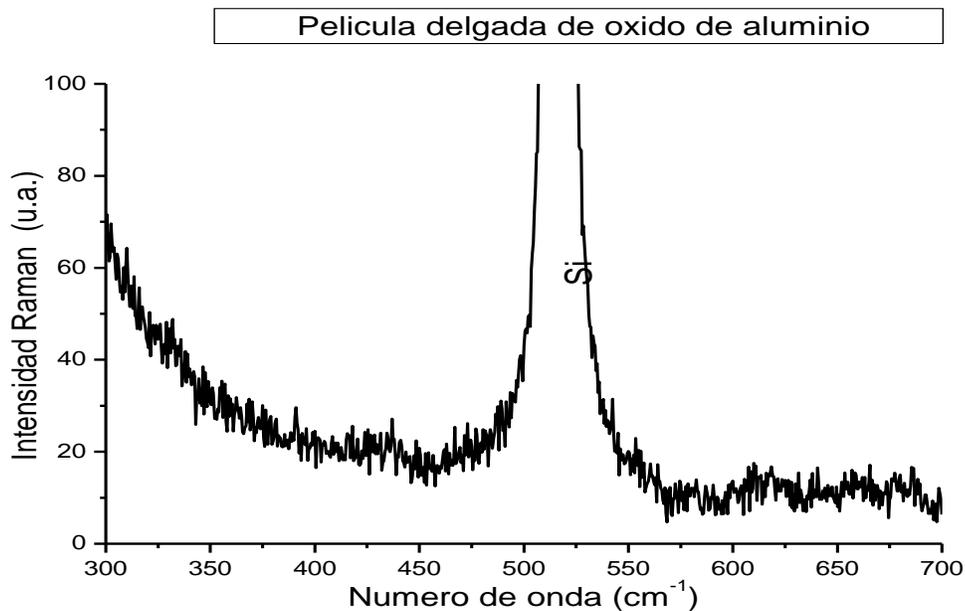
b) 18 J/cm<sup>2</sup>

Figura 4.1.9. Micrografías de películas delgadas de óxido de aluminio depositadas sobre Kapton a diferente fluencia láser.

La caracterización de las propiedades estructurales de las películas delgadas se realizó por espectroscopia Raman. En la figura 4.1.10.a se muestra el espectro Raman del blanco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado para el depósito de las películas delgadas, en la región de 300 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Como se puede observar el espectro está caracterizado por picos en 378, 417, 430 y 644  $\text{cm}^{-1}$  que coinciden razonablemente con los de la fase alfa del óxido de aluminio ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [92]. La presencia de picos en los espectros Raman indica que se trata de un material cristalino. En la figura 4.1.10.b se muestra el espectro Raman de una película delgada de óxido de aluminio depositada sobre silicio. No se observa la presencia de los picos del óxido de aluminio cristalino, se observa un único pico correspondiente al sustrato de silicio, el cual no es un constituyente de la película depositada, de tal forma que se está depositando óxido de aluminio amorfo o nanoestructurado.



a)

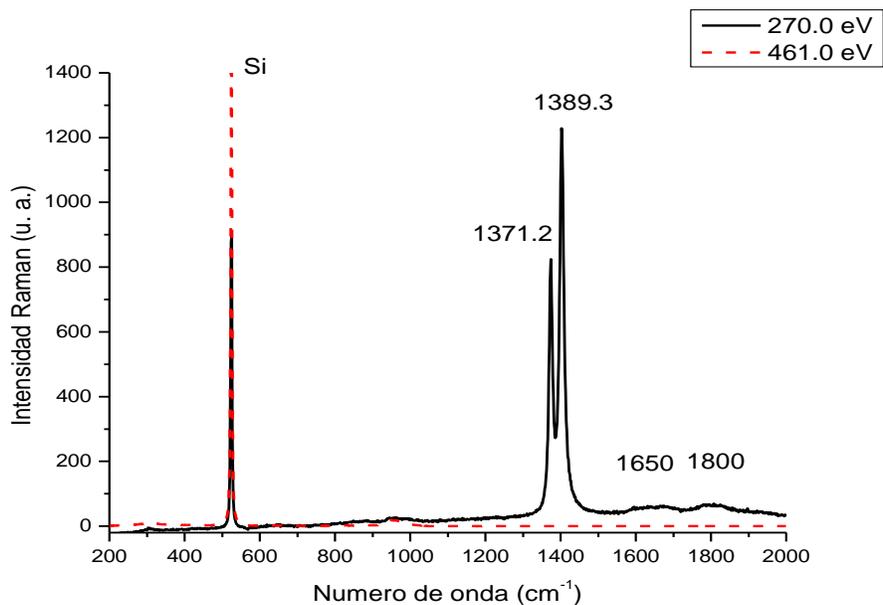


b)

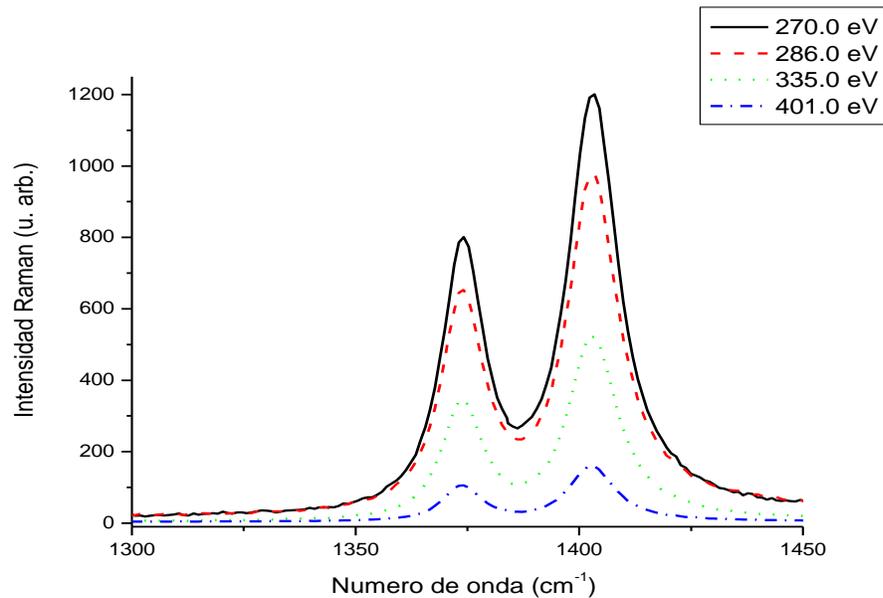
Figura 4.1.10. Espectro Raman de: a) el blanco de óxido de aluminio utilizado en la ablación y b) una película delgada de óxido de aluminio depositada sobre silicio.

En la figura 4.1.11 se presentan los espectros Raman, en la región de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , de dos muestras crecidas a diferentes energías promedio de iones, 335.0 y 487 eV. El espectro de la muestra depositada a 335.0 eV de energía promedio de los iones, presenta picos en 1371.2 y 1389.3  $\text{cm}^{-1}$ , adicionalmente al pico correspondiente al sustrato de silicio en 521  $\text{cm}^{-1}$ . Se observan también dos bandas de menor intensidad centradas en 1650 y 1800  $\text{cm}^{-1}$ . En el espectro de la muestra crecida a 487 eV de energía iónica solo se observa el pico que corresponde al sustrato. Es importante señalar que los espectros Raman de las muestras depositadas a energías promedio de los iones menores a 335.0 eV, muestran los picos en 1371.2 y 1389.3  $\text{cm}^{-1}$ , como se puede observar en la figura 4.1.11.b, mientras que los depósitos a energías mayores a 487 eV solo presentan el pico correspondiente al sustrato. Cabe señalar que los picos observados en 1371.2 y 1389.3  $\text{cm}^{-1}$  han sido reportados para la alúmina, aunque a números de onda

diferentes, 4366 y 4395  $\text{cm}^{-1}$  [93]; sin embargo al tomar el espectro Raman a cristales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en la región de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , se obtuvieron espectros idénticos a los de las películas delgadas depositadas a energías menores a 335.0 eV, lo que sugiere que a bajas energías estamos depositando  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mientras que a energías de los iones mayores a 487 eV, el grado de cristalinidad se reduce drásticamente; esto podría explicarse en términos de la energía de las especies usadas para el crecimiento, en películas depositadas a energías mayores a 460 eV el intenso bombardeo al que esta sometida la película en crecimiento favorecería la formación de cristales de tamaño cada vez menor, dando lugar a un efecto de amorfización.



a)



b)

Figura 4.1.11. Espectros Raman de dos muestras crecidas a diferentes energías promedio de iones.

#### 4.1.5 Fotoluminiscencia

La figura 4.1.12 muestra el espectro de emisión y de excitación PL de una película delgada de óxido de aluminio, excitada con luz de 270 nm, y centrada 423, 485 nm en el espectro de excitación. El espectro de excitación muestra la presencia de dos picos de absorción en 383 nm y 330 nm característicos del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

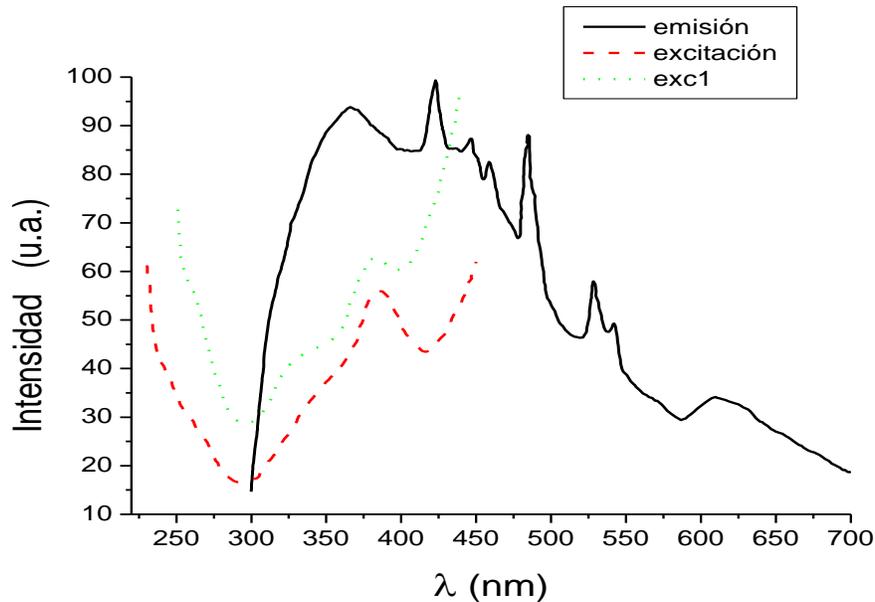


Figura 4.1.12. Espectros de excitación y emisión PL de una película delgada de óxido de aluminio depositada por ablación láser a una fluencia de  $18.7 \text{ J/cm}^2$ .

El espectro de emisión abarca prácticamente todo el rango visible, entre 300 y 700 nm. La banda de 300 hasta aproximadamente 570 nm se puede interpretar como la convolución de las bandas luminiscentes centradas en 330 nm, 375, 420 nm, 475 nm y 525 nm reportadas en la literatura como correspondientes a la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con defectos producidos por irradiación con luz UV, iones, neutrones o electrones [94-96]. Estas bandas están asociadas a centros de color<sup>17</sup>  $F$  y  $F^+$ , que se atribuyen a vacancias de oxígeno en el cristal y electrones atrapados, lo cual es consistente con los resultados de la composición del material obtenidos de EFA. El ensanchamiento global de la banda 300-570 nm es común en el material policristalino o amorfo, pero la presencia de transiciones electrónicas muy definidas (420, 482, 525 nm) sugieren un material con cierto grado de cristalinidad. Adicionalmente la presencia de banda ancha con máxima intensidad centrada en 375 nm, la cual ha sido observada en polvos de nanocristales [97], sugiere que el material está nanoestructurado.

<sup>17</sup> un y dos electrones atrapados en una vacancia del ión negativo.

El espectro de emisión también muestra una banda centrada en 620 nm que no ha sido reportada en la literatura. Con la finalidad de esclarecer el origen de esta nueva banda se realizaron experimentos de espectroscopía de tiempos resueltos<sup>18</sup> cuyos resultados se muestran en la figura 4.1.13. Como se puede observar las transiciones electrónicas a longitudes de onda de 420, 482 y 527 nm, tienen tiempos de decaimiento cortos desapareciendo rápidamente, que es característico de transiciones atómicas; por otro lado, las tres bandas de emisión en 375, 475 y 620 nm sobreviven aún a tiempos largos. Las bandas centradas en 375 y 475 nm tienen un tiempo de decaimiento de 5  $\mu$ s mientras que la banda centrada en 620 nm tiene un tiempo de vida media de 7  $\mu$ s, lo que sugiere que no corresponde al mismo centro ópticamente activo del material. Esta banda puede corresponder a otra fase del material constituida por pequeños agregados de  $Al_2O_2^-$ , cuya estructura contiene bandas de emisión con cabezas en 540 y 658 nm (1.88 eV y 2.37 eV) [98], siendo esto consistente con la desviación en la estequiometría general y al ensanchamiento global de la banda.

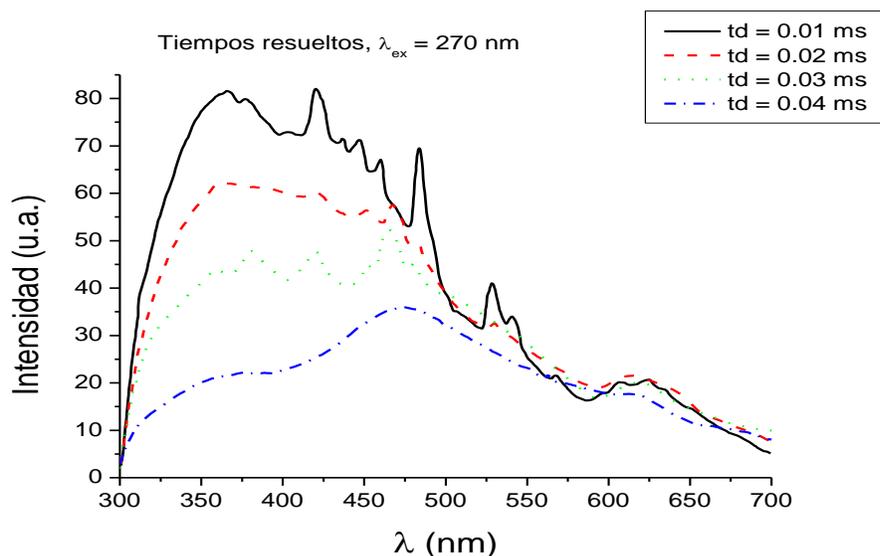


Figura 4.1.13. Espectroscopía de tiempos resueltos de una película delgada de óxido de aluminio.

<sup>18</sup> Serie de espectro PL obtenidos a diferentes tiempos de retardo, que permiten calcular el tiempo de vida media de la emisión.

La figura 4.1.14 muestra la emisión PL de tres películas depositadas a diferentes fluencias láser, se puede observar que la forma de la emisión prácticamente no cambia con el cambio en la fluencia, mostrando que la estructura del material obtenido siempre es la misma en las condiciones utilizadas en este trabajo. Sin embargo, la intensidad de la señal PL disminuye con el aumento en la fluencia, lo que sugiere que se tienen más centros emisores a baja fluencia debido a que los iones eyectados desde el blanco con baja energía cinética forman un material más desordenado y con mayor número de defectos, estos resultados son consistentes con los resultados de la morfología superficial discutidos en la sección anterior.

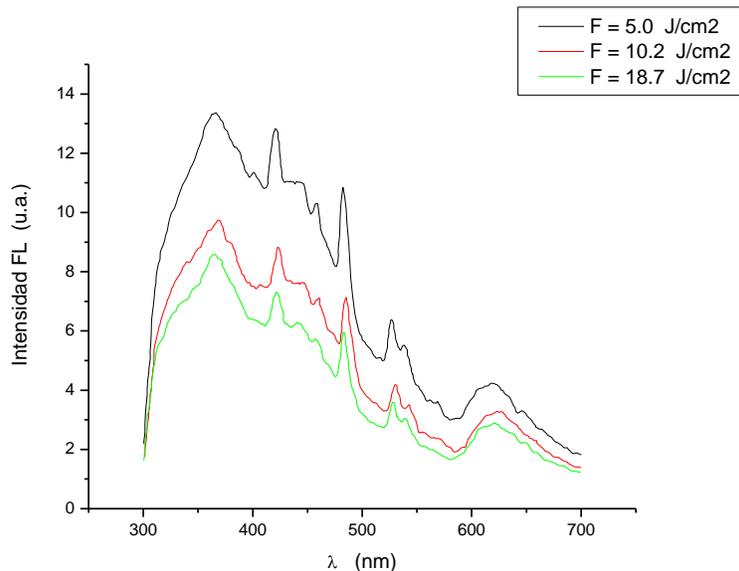


Figura 4.1.14. Espectros de emisión PL de películas delgadas de óxido de aluminio crecidas a diferentes fluencias láser

#### 4.1.6 Termoluminiscencia (gammas, betas, UV)

Para estudiar la respuesta TL de las películas delgadas, se utilizaron tres tipos de radiación: partículas beta ( $\beta$ ), radiación gamma ( $\gamma$ ) y radiación ultravioleta (UV). En el caso de irradiación con partículas beta, se utilizó una fuente de  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  ( $E_{\text{max}} =$

2.28 Mev). Para irradiar las muestras con radiación gamma, se utilizaron fuentes de Co-60 ( $E = 1.17$  y  $1.32$  Mev); mientras que para la irradiación con UV ( $E = 4.88$  eV) se utilizó una lámpara de mercurio a baja presión (Acton mod. MS 416), en este caso la dosis corresponde al tiempo de irradiación.

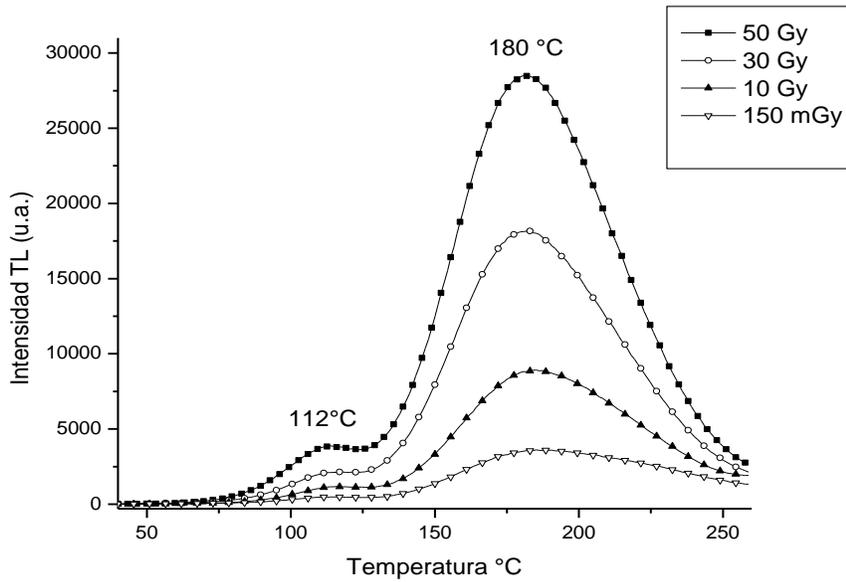
En general todas las irradiaciones y lecturas TL se efectuaron a temperatura ambiente y bajo las mismas condiciones. Para el estudio de la relación dosis-respuesta, las muestras fueron irradiadas a dosis de betas en el intervalo de 150 mGy a 50 Gy; para gammas se seleccionó el intervalo de 2 Gy hasta 100 Gy y para radiación UV los tiempos de irradiación variaron de 1 a 300 s. Las muestras fueron leídas 5 minutos después de haber sido irradiadas manteniéndolas en condiciones de oscuridad durante este intervalo a fin de evitar la influencia de los efectos de la luz ambiente. Las curvas de brillo se obtuvieron empleando un lector TL Harshaw 4000, usando un ciclo compuesto por un precalentamiento a  $40^{\circ}\text{C}$  durante 5 s, seguido por la adquisición desde 40 hasta  $260^{\circ}\text{C}$  a una razón de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C s}^{-1}$ . Todas las lecturas TL se realizaron en una atmósfera de  $\text{N}_2$ . Para la determinación de los parámetros TL, se obtuvieron curvas de brillo a la misma razón de calentamiento, integrando la señal TL desde 40 hasta  $300^{\circ}\text{C}$ .

Con el fin de verificar que la señal TL observada de la muestra irradiada no proviniera del substrato (Si o Kapton), se irradiaron piezas de este material sin depósito, bajo las mismas condiciones y no se observó respuesta TL. Todas las películas delgadas fueron blanqueadas de su respuesta TL intrínseca después de haber sido depositadas.

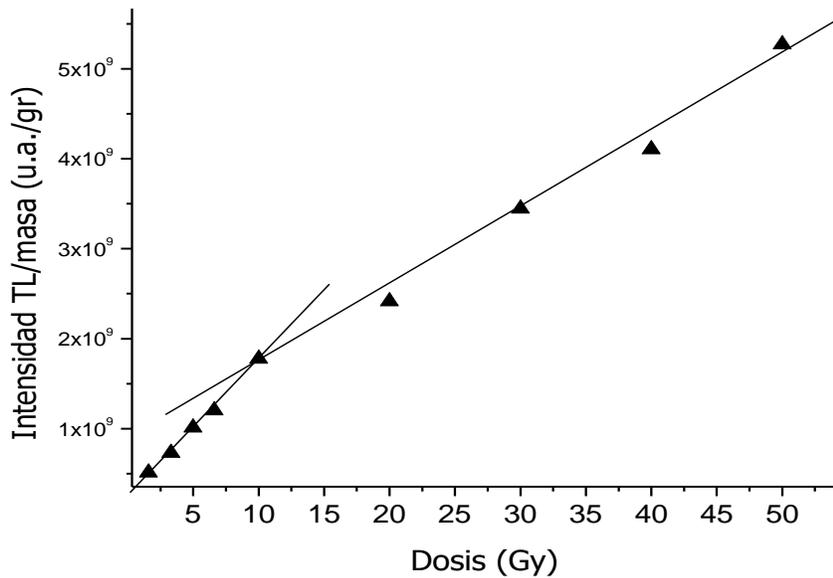
### **Respuesta TL a radiación $\beta$**

En la figura 4.1.15.a se presenta la curva de brillo obtenida después de someter las muestras a diferentes dosis de radiación con partículas beta. Como se puede observar, la curva de brillo consta de los picos centrados en  $112$  y  $180^{\circ}\text{C}$ . Cabe señalar que el primero se desvanece en unas cuantas horas, mientras que el

segundo se desvanece un 15% a 3 días después de la irradiación, lo que indica que el pico de alta temperatura presenta mayor estabilidad.



a)



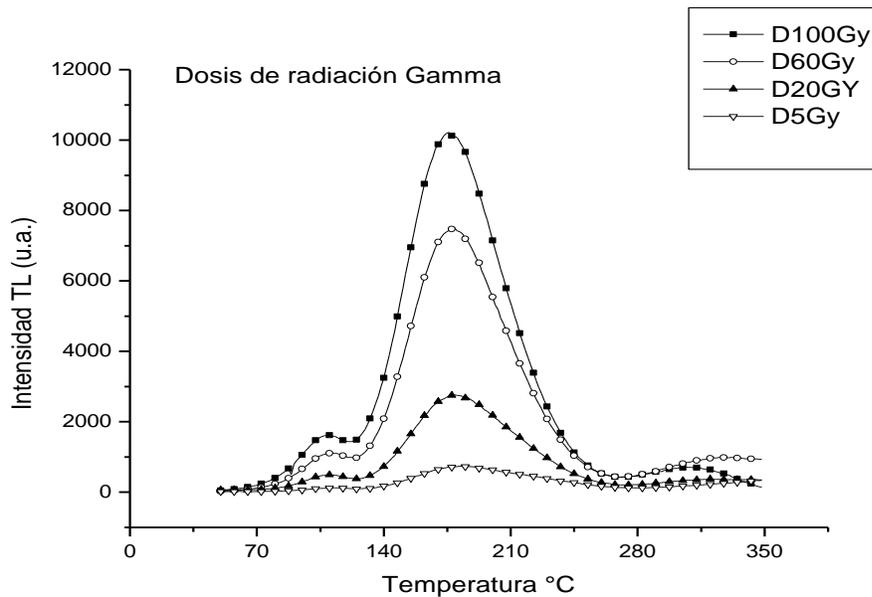
b)

Figura 4.1.15. a) Curvas de brillo y b) respuesta TL de las películas delgadas irradiadas en función de la dosis de partículas beta.

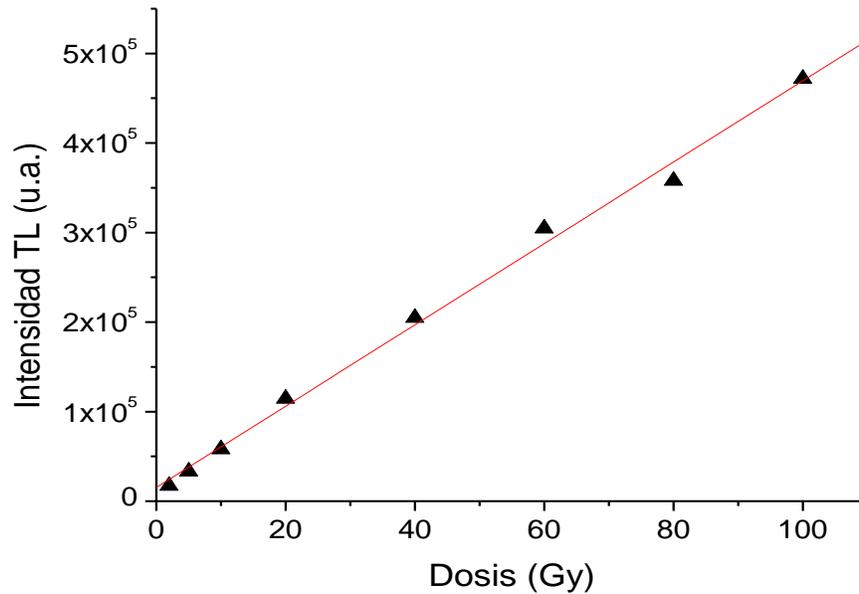
En la figura 4.1.15.b se presenta la relación dosis-respuesta para el intervalo de dosis estudiado. Como se puede observar, el comportamiento que presenta el material es lineal con la dosis, en dos intervalos de 5 a 10 Gy y de 10 a 50 Gy.

**Radiación  $\gamma$**

Para el caso de gammas también se obtiene un comportamiento similar al caso de betas, como se puede observar en la figura 4.1.16.a la curva tiene picos centrados en 116 y 188 °C. La dependencia funcional de la intensidad de la señal TL sobre la dosis absorbida para el rango de dosis estudiado es lineal, de 2 Gy hasta 100 Gy, como se puede observar en la figura 4.1.16.b. Este resultado sugiere que este material podría usarse para determinar dosis de radiación en campos intensos de radiación gamma.



a)



b)

Figura 4.1.16. a) Curvas de brillo y b) Respuesta TL, en función de la dosis de radiación gamma de películas delgadas de óxido de aluminio depositadas sobre Kapton.

En este caso se determinaron los parámetros cinéticos TL del material utilizando el método de deconvolución computarizada de la curva de brillo (CGCD) [99]. Los resultados muestran que el pico de alta temperatura está compuesto por cuatro picos, como se puede observar en la figura 4.1.17, con sus máximos situados en 165.7, 188.1, 215.3 y 246.5°C. A cada uno de estos picos les corresponden profundidades de trampa<sup>19</sup> (E) de 1.4, 1.6, 1.8 y 2.0 eV. Mientras que la profundidad de la trampa del pico de baja temperatura (112 °C) es de 1.2 eV. Adicionalmente, el análisis muestra que los picos de alta temperatura obedecen una cinética de segundo orden<sup>20</sup>, este resultado ha sido confirmado determinando el orden de la cinética usando la referencia [100].

<sup>19</sup> energía necesaria para llevar a un electrón de la trampa a la banda de conducción

<sup>20</sup> reatrapamiento de electrones durante la desocupación de las trampas

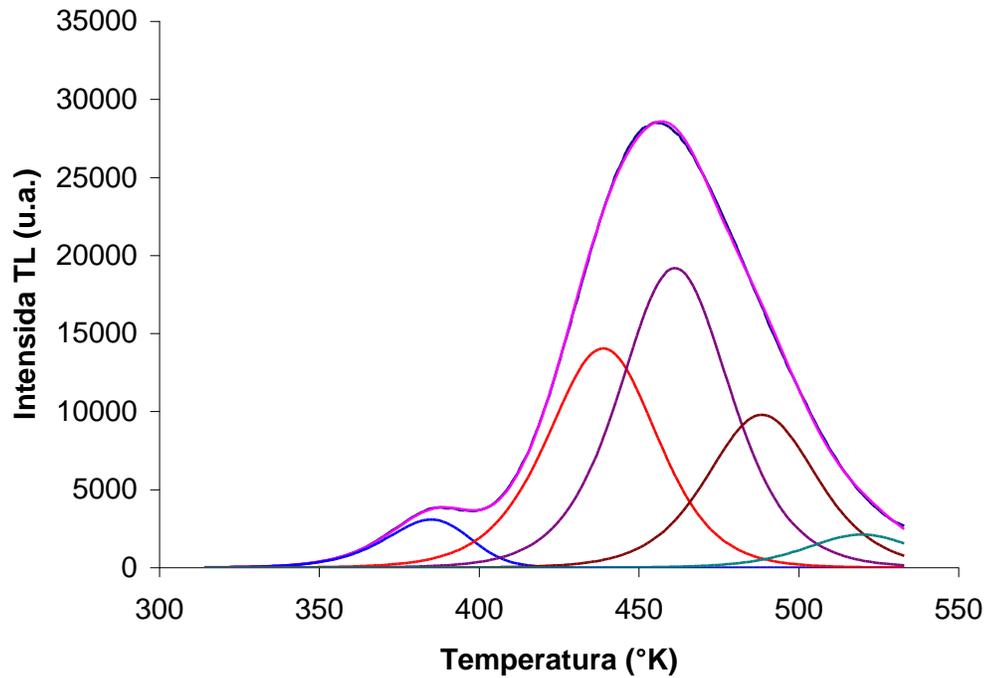
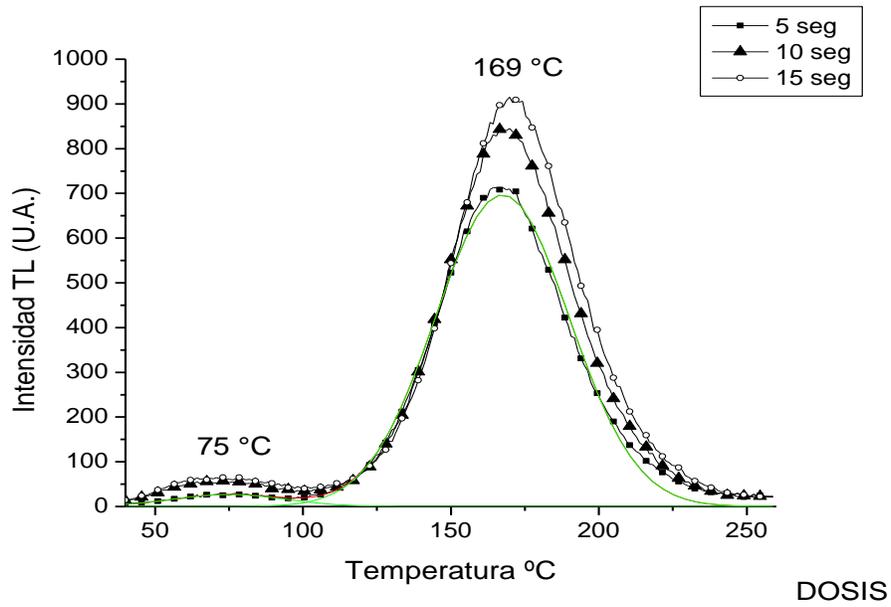


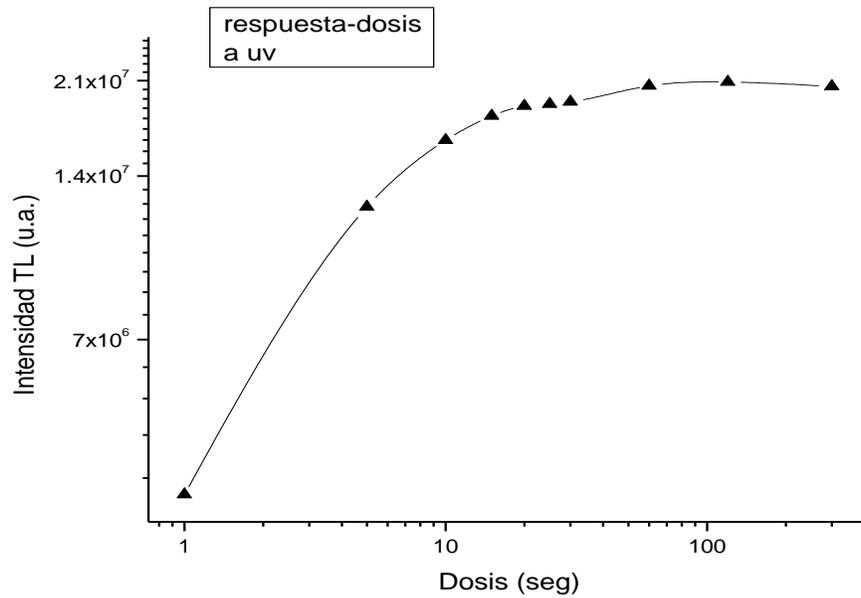
Figura 4.1.17. Deconvolución computarizada de la curva de brillo que muestra que el pico de alta temperatura está compuesto de cuatro picos.

### Radiación UV

En la figura 4.1.18.a se muestran las curvas de brillo de una película delgada de óxido de aluminio sobre Kapton expuesta a la fuente de UV durante 5, 10 y 15 segundos. Como se puede observar a medida que el tiempo de irradiación (dosis) aumenta, la intensidad TL aumenta.



a)



b)

Figura 4.1.18. a) Curvas de brillo y b) respuesta TL, como función de la dosis de radiación UV sobre las películas delgadas de óxido de aluminio.

Como se puede observar en la figura 4.1.18.b, la relación dosis respuesta presenta un comportamiento *supra-lineal* desde un tiempo de irradiación de 0 hasta 50 s, punto en el que alcanza su máximo y tiene lugar la saturación, donde la intensidad TL se mantiene prácticamente constante hasta los 300 s. Para este caso las películas delgadas expuestas a radiación UV mostraron un desvanecimiento del 28% después de 5 días, sugiriendo buena estabilidad del material.

Es importante señalar que todas las películas delgadas muestran emisión TL, como era de esperarse, dada la presencia de los centros F en el material, como se mostró en la sección 4.1.3. En la figura 4.1.19 se presentan las curvas de brillo del material depositado sobre Si, obtenidas después de someterlo a diferentes tipos de radiación: ultravioleta, partículas beta y radiación gamma. Como se puede observar, las curvas de brillo del material irradiado muestran un comportamiento similar con dos picos, el pico dosimétrico principal del óxido de aluminio entre 177-180 °C; y un pico entre 75- 117 °C, estos picos corresponden a los obtenidos en el material en bulto [42,47,101], y corresponden a mismo tipo de trampa.

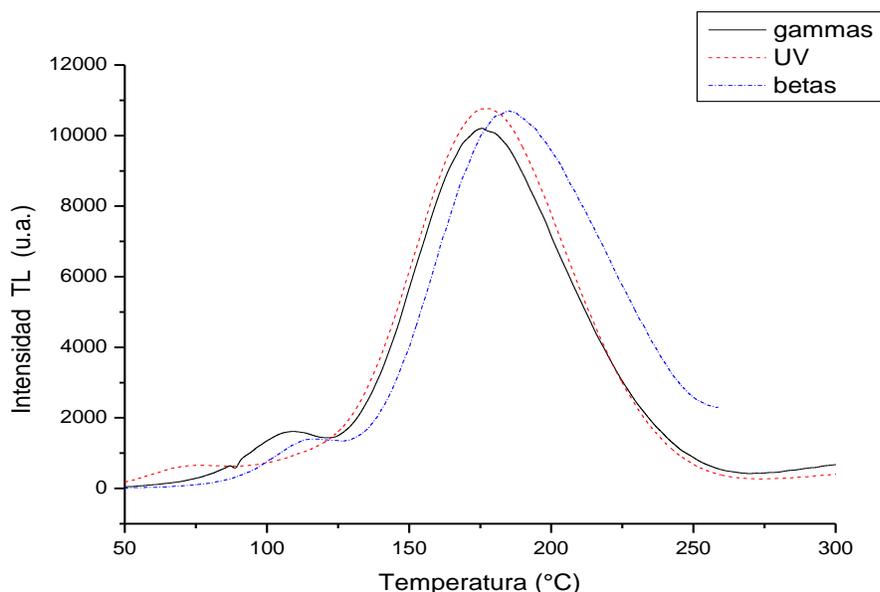


Figura 4.1.19. Curvas de brillo del material obtenida después de someterlo a diferentes tipos de radiación.

En la figura 4.1.20 se presenta la emisión TL de películas de óxido de aluminio depositadas sobre silicio a diferentes fluencias del láser y posteriormente sometidas a la misma dosis de radiación UV por 5 min. Como se puede observar la intensidad TL disminuye con el aumento en la fluencia láser de depósito, teniendo el mismo comportamiento que para PL y por las mismas razones antes expuestas. En general e independientemente del tipo de radiación a la que se exponga a las películas delgadas, la emisión TL aumenta conforme disminuye la energía cinética de los iones que llegan al sustrato.

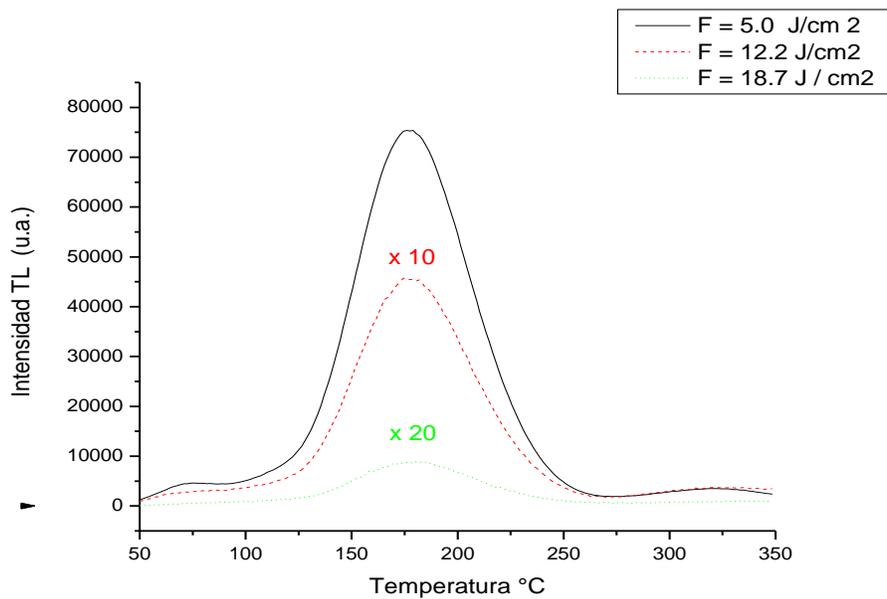


Figura 4.1.20. Curva de brillo tres películas crecidas a diferentes fluencias de láser y sometidas a la misma dosis de radiación UV.

La figura 4.1.21 muestra la emisión PL de una película de óxido de aluminio antes de ser irradiada con betas, después de ser irradiada con betas y después de ser leída. Como se puede observar la emisión PL cambia cuando la película es irradiada con betas, aumenta la intensidad de la banda centrada en 420 nm, mostrando que se está produciendo la recombinación de electrones con centros F<sup>+</sup> y produciendo centros F excitados los cuales decaen al estado base emitiendo en la banda

centrada en 420 nm [102,103].

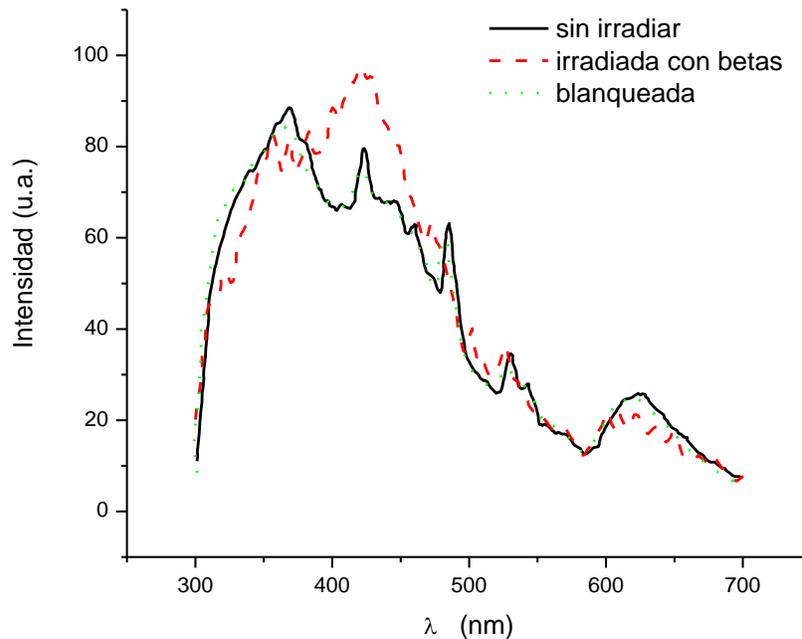


Figura 4.1.21. PL de una película de óxido de aluminio antes de ser irradiada con betas, después de ser irradiada con betas y después de ser leída.

En el caso de irradiación de las películas con radiación UV y gamma no se observó ningún cambio en la emisión PL, mostrando que esta radiación no causa la formación de nuevas vacancias en el material, únicamente transfiere electrones a una trampa dosimétrica, dado que si se tiene una señal TL y es suficientemente intensa para su uso en la dosimetría.

## 4.2 Nitruro de Carbono amorfo (a-CN<sub>x</sub>)

Para producir el nitruro de carbono se ablacionó un blanco de grafito de alta pureza (99.99 %), utilizando el láser Nd:YAG emitiendo en la línea fundamental (1064 nm) a una frecuencia de repetición de 20 Hz, en atmósfera de nitrógeno N<sub>2</sub> (99.99% puro) y en una mezcla nitrógeno-argón N<sub>2</sub>/Ar (40/60). Los sustratos utilizados fueron vidrio y silicio (100), previamente limpiados con alcohol etílico, acetona y agua destilada en baño ultrasónico. Los sustratos se mantuvieron a temperatura ambiente, la distancia blanco-sustrato se fijó en 5 cm y el tiempo de depósito fue de 30 min.

Se realizaron dos series de depósitos en las siguientes condiciones experimentales:

- a) La fluencia láser se varió entre 9 J/cm<sup>2</sup> y 46 J/cm<sup>2</sup>, manteniendo la presión del gas de trabajo (N<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>/Ar) constante.
- b) La presión del gas de trabajo se varió en un intervalo de 3 a 75 mTorr, en nitrógeno puro o en la mezcla de nitrógeno-argón, manteniendo constante la fluencia láser.

## Diagnóstico del plasma

### 4.2.1 Espectroscopia de emisión óptica

Los resultados de OES muestran que en términos generales las especies excitadas en el plasma C-N son siempre las mismas en las condiciones experimentales de fluencia y presión utilizadas en este trabajo.

Los espectros obtenidos a tiempos cortos, hasta 800 ns después de la interacción del láser con el blanco, muestran que independientemente de la fluencia o presión utilizada siempre están presentes las mismas especies excitadas: el carbono atómico ionizado  $C^+$  (283.66, 290.6, 299.2 y 426.65 nm), el carbono atómico doblemente ionizado  $C^{2+}$  (406.89 y 418.66 nm), y con el aumento de presión de nitrógeno (a presiones mayores a  $7.5 \times 10^{-2}$  torr) también se observa la presencia de nitrógeno atómico ionizado  $N^+$  (427.8 nm) y nitrógeno molecular ionizado  $N_2^+$  (391.39 nm), como se puede observar en la figura 4.2.1.

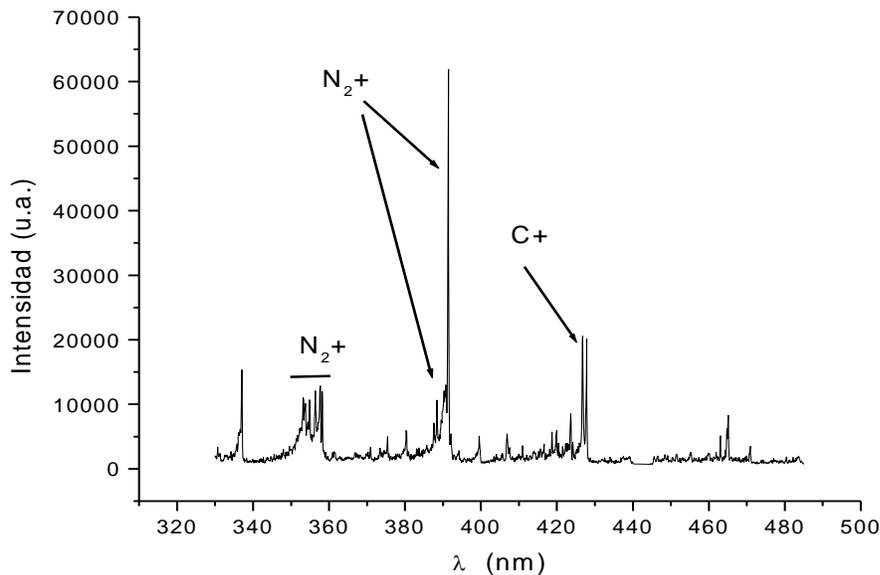


Figura 4.2.1. Espectro de emisión del plasma, 100 ns después de generado, a una fluencia de  $20 \text{ J/cm}^2$ , 5 cm del blanco y una presión de  $7.5 \times 10^{-2}$  Torr.

A medida que se va expandiendo el plasma se observan dos efectos importantes; por un lado disminuye la cantidad de especies ionizadas, debido en parte a las colisiones entre las diferentes especies presentes que desexcitan a algunas de ellas, y también debido a la reabsorción de electrones libres para obtener especies neutras, por otro lado se observa la formación de moléculas de CN como resultado de la interacción de las moléculas ionizadas de nitrógeno con los iones de carbono.

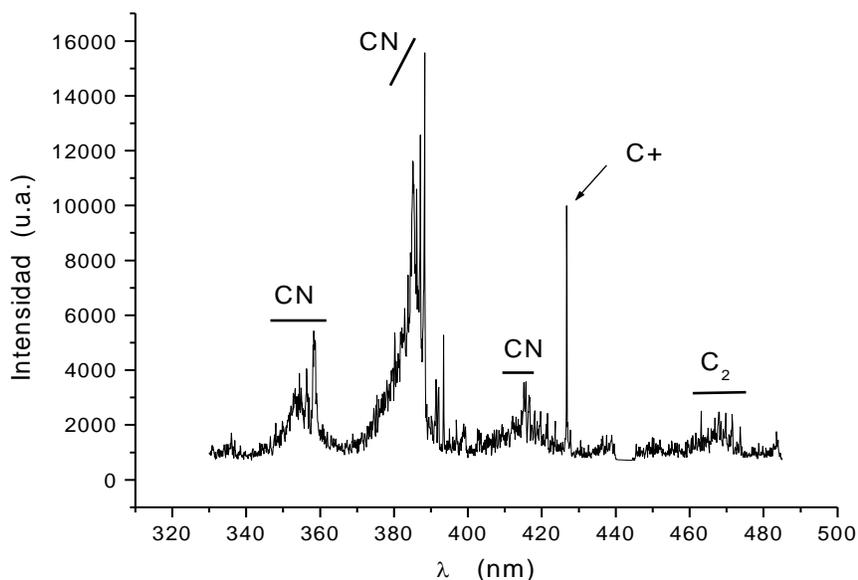


Figura 4.2.2. Espectro de emisión del plasma C-N a  $20 \text{ J/cm}^2$  y a  $1 \mu\text{s}$  después de generado el plasma

La evolución temporal de las especies excitadas del plasma variando la fluencia del láser, revelan que la principal especie emitente arriba de los 800 ns fue el carbono atómico ionizado  $\text{C}^+$  y  $\text{C}^{2+}$ , así como nitrógeno atómico excitado  $\text{N}^+$ , y nitrógeno molecular ionizado  $\text{N}_2^+$ , donde el  $\text{C}^+$  (426.65) es la especie más abundante en el plasma a estos tiempos. Para tiempos mayores, típicamente mayores a  $1 \mu\text{s}$  se observa la formación de especies CN excitadas (banda violeta 388.3 nm) que eventualmente pueden ser las especies precursoras en la formación de las películas delgadas y también está presente el  $\text{C}^+$  (426.65), como se puede observar en la

figura 4.2.2.

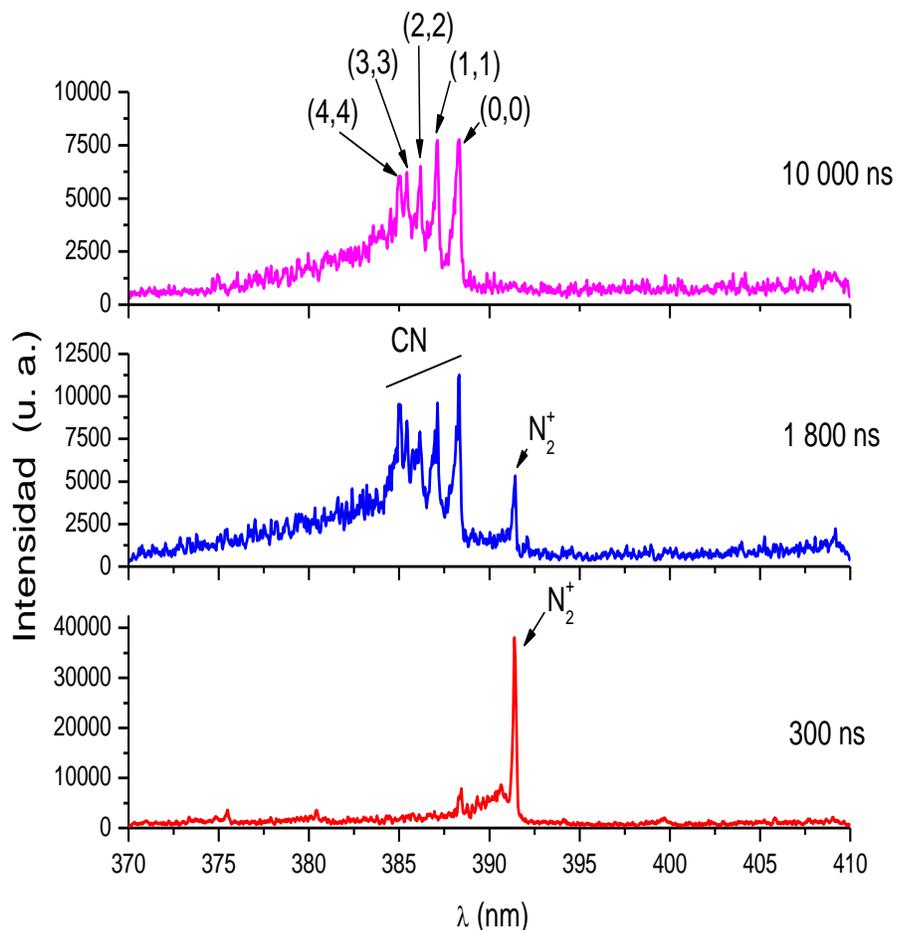


Figura 4.2.3. Espectros de emisión óptica a diferentes tiempos de retardo después de iniciada la interacción láser-blanco a 5 cm del blanco.

La figura 4.2.3 muestra tres espectros OES adquiridos a diferentes tiempos de retardo después de iniciada la interacción láser blanco. Como se puede observar para tiempos arriba de 300 ns, en esta región espacial la principal emisión se debe a  $N_2^+$  excitado, la emisión de esta especie desaparece para tiempos mayores a 2.0  $\mu$ s. Para tiempos mayores que 1.8  $\mu$ s la emisión espectral dominante es del CN correspondiente al sistema violeta. Estos resultados pueden ser interpretados en

términos de una alta interacción entre las especies de carbono y el nitrógeno que favorece la formación y excitación de CN. Cabe mencionar que a tiempos mayores la emisión de las bandas de CN son la única característica observada en el espectro OES, sugiriendo que una importante contribución a la formación del nitruro es originada en la fase gaseosa. Cabe mencionar que no se observó la emisión de ninguna especie de argón.

#### 4.2.2 Sondas electrostáticas

La figura 4.2.4 muestra un conjunto de curvas típicas de tiempo de vuelo (TOF) obtenidas con la sonda plana de Lagmuir, para diferentes fluencias de láser manteniendo constante la presión en  $3 \times 10^{-3}$  Torr y la distancia blanco-sonda de 5 cm. Como se puede observar conforme la fluencia disminuye el máximo de la curva se corre a tiempos mayores y su intensidad decrece, mostrando que a menores fluencias la energía cinética disminuye y también la densidad de plasma.

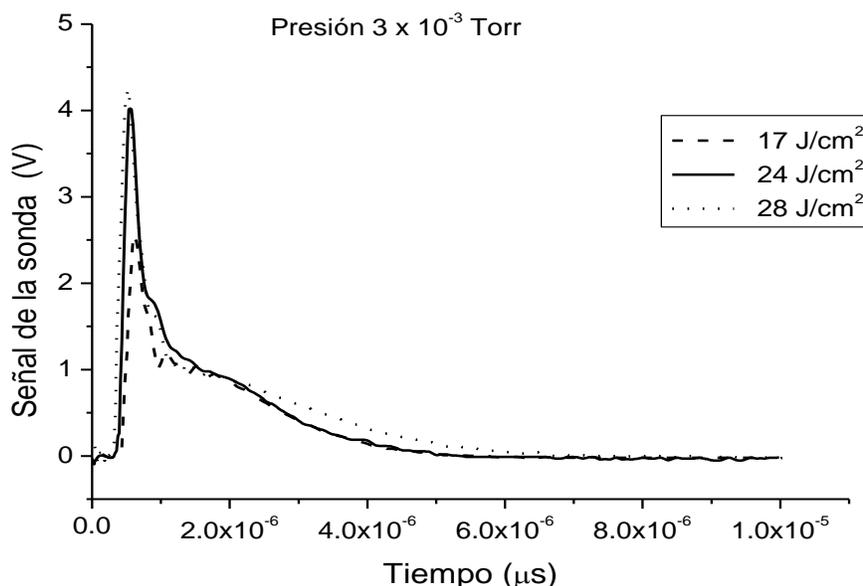


Figura 4.2.4. Tiempo de vuelo de los iones de carbono a diferentes fluencias del láser.

De las curvas TOF se obtiene la energía cinética promedio y la densidad de los iones del plasma, de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.1.2. Es importante señalar que la determinación de la energía de los iones se obtiene suponiendo que el plasma se compone únicamente de  $C^+$ , esta suposición es justificada con los resultados obtenidos de OES, que muestran que el  $C^+$  es la especie predominante en el plasma y la que sigue existiendo después de que se ha formado parte del CN en el plasma.

En la figura 4.2.5 se presentan los resultados de energía cinética promedio de iones de carbono como función de la fluencia del láser a tres presiones de trabajo diferentes. Estas presiones permiten mostrar los efectos más relevantes que tiene la atmósfera de trabajo sobre los parámetros de plasma (energía promedio de los iones y densidad de plasma), dado que, la cantidad de nitrógeno disponible a una presión de 30 mTorr de  $N_2$  es igual al que se encuentra a una presión de 75 mTorr de la mezcla  $N_2/Ar$ .

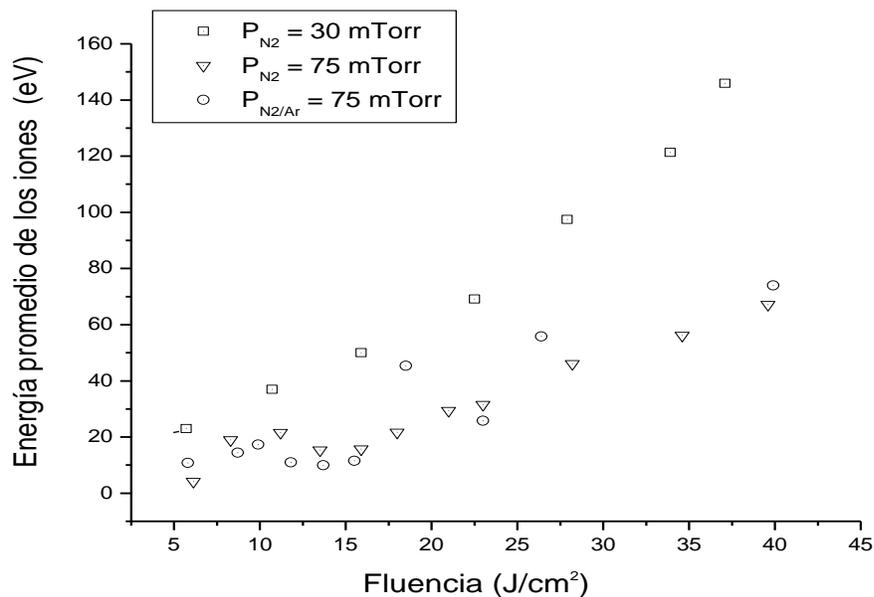


Figura 4.2.5. Energía cinética media de los iones de carbono en función de la fluencia láser a diferentes presiones de nitrógeno.

Como se puede observar el efecto de la fluencia láser sobre la energía cinética media de los iones para una presión dada es esencialmente el mismo, esto es, cuando la fluencia se incrementa la energía de los iones se incrementa. Por otro lado se observa que cuando la presión de nitrógeno se incrementa la energía cinética decrece. Así, por ejemplo, para la fluencia de  $24 \text{ J/cm}^2$  la energía de los iones toma valores de 32 y 70 eV para las presiones 75 y 30 mTorr respectivamente. Es importante notar que la reducción de energía cinética a estas presiones llega a ser de hasta 80 eV. La reducción de la energía cinética de las partículas del plasma se puede atribuir a colisiones entre las especies del plasma y el gas residual dentro de la cámara que reducen de camino libre medio.

Como se puede observar, para fluencias mayores a  $15 \text{ J/cm}^2$  la energía cinética aumenta de manera aproximadamente lineal con la fluencia, debido posiblemente a que se tiene más energía disponible para ablacionar el blanco e incrementar el grado de ionización del plasma inicial. Para fluencias menores a  $15 \text{ J/cm}^2$ , no se observa un comportamiento claro debido a que la señal en la sonda es más bien pequeña y con variaciones que se reflejan en valores de energía muy similares.

Para la presión de 75 mTorr, en el caso de la mezcla  $\text{N}_2/\text{Ar}$  se observa un comportamiento irregular, aún cuando, los valores de energía cinética media son similares al caso de  $\text{N}_2$ , de aproximadamente 4 eV para  $6 \text{ J/cm}^2$  a 74 eV para  $40 \text{ J/cm}^2$ , este comportamiento sugiere que la sonda detecta fundamentalmente iones de carbono con un poco de iones de nitrógeno, dado que la concentración de nitrógeno molecular es la misma que para el caso de 30 mTorr. De modo que, el único efecto del gas argón parece ser el de favorecer esparcimientos múltiples que generan gran dispersión de las especies del plasma.

El comportamiento de la densidad de plasma como función de la fluencia láser muestra una tendencia similar para una presión dada, se puede observar en la figura 4.2.6 que la densidad de plasma aumenta con el aumento de la fluencia láser,

alcanzando un valor máximo de  $9.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  para una fluencia de  $39 \text{ J/cm}^2$  y una presión de  $\text{N}_2$  de  $30 \text{ mTorr}$ . El incremento de la densidad de plasma se puede explicar en términos de la cantidad de material ablacionado, el cual se incrementa con el incremento en la fluencia. En términos generales, la densidad de plasma disminuye con el aumento en la presión, debido a la disminución del camino libre medio y energía cinética media de las especies por las colisiones con las especies en la atmósfera de trabajo, que propicia la recombinación de las especies ionizadas presentes en el plasma.

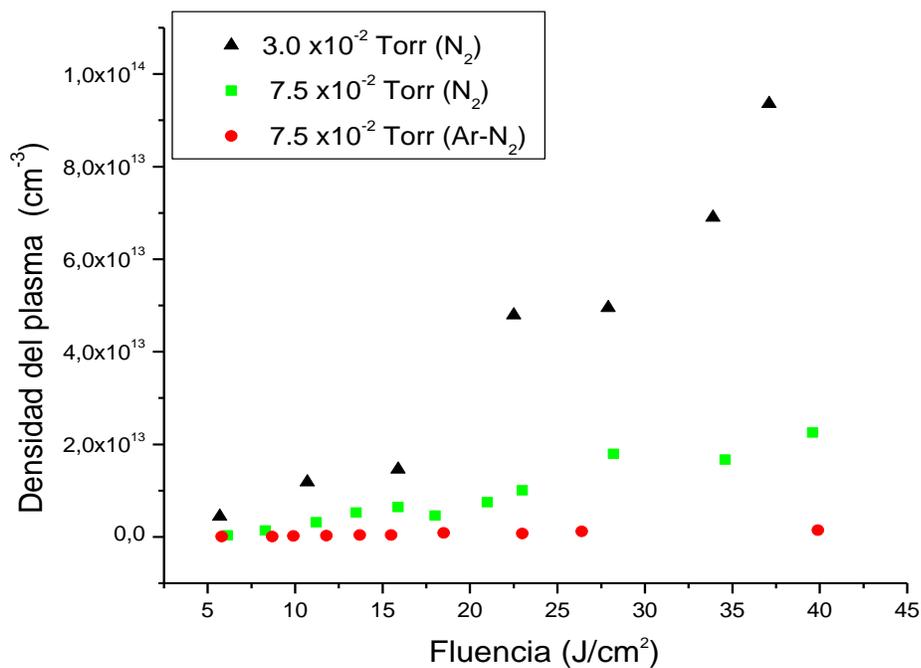


Figura 4.2.6. Densidad del plasma en función de la fluencia a diferente presión de nitrógeno

A la presión de  $75 \text{ mTorr}$  de  $\text{N}_2$  la densidad de plasma toma valores en un intervalo entre  $2.9 \times 10^{11}$  a  $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , y a la misma presión de la mezcla  $\text{N}_2/\text{Ar}$  los valores están en el intervalo que va de  $2.9 \times 10^{10}$  a  $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , un orden de magnitud menos para la misma variación de fluencia. En este caso también parece que el papel que juega el argón es favorecer múltiples procesos de dispersión que

dan como resultado que una menor cantidad de partículas puedan alcanzar la sonda (o el sustrato), por esta razón las películas crecidas en atmósfera solo de nitrógeno están sujetas a un mayor bombardeo por iones de carbono.

Los resultados sugieren que la mayor contribución a la densidad de plasma puede atribuirse a los iones de carbono. Por lo tanto, el depósito de las películas delgadas de carbón en tales condiciones experimentales, nos permitirán estudiar el efecto de los parámetros del plasma manteniendo la misma cantidad de  $N_2$  para la formación del nitruro.

Con los resultados previos de energía cinética promedio de iones y densidad de plasma (figuras 4.2.5 y 4.2.6) se construyó un diagrama densidad del plasma-energía de iones, el cual se muestra en la figura 4.1.7. Este tipo de diagrama puede ser útil como guía para realizar los depósitos de películas delgadas bajo condiciones controladas del plasma, que permitan el estudio de los efectos de estos parámetros sobre las propiedades físicas del material.

En este caso se puede observar que, bajo las condiciones experimentales de este trabajo, la densidad del plasma depende de la energía de iones. Como se puede observar en la figura 4.2.7, se tienen fundamentalmente dos regiones de trabajo en las cuales la dependencia es aproximadamente lineal. Esto representa un problema dado que el efecto debido solamente a la energía de iones manteniendo constante la densidad del plasma, o el efecto de la densidad del plasma manteniendo constante la energía de los iones no se puede diferenciar claramente, sin embargo, los resultados obtenidos proporcionan información que podría contribuir al entendimiento de los procesos de formación del material, así como, de sus propiedades físicas.

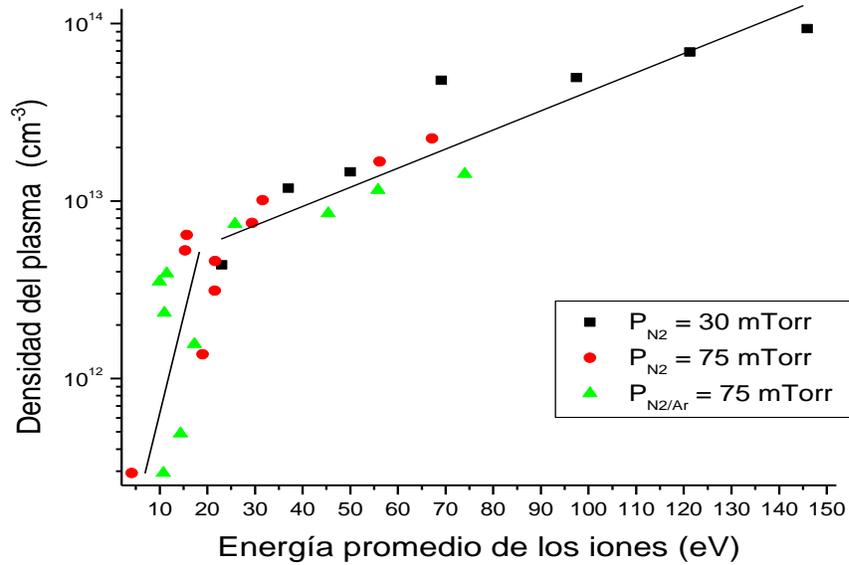


Figura 4.2.7. Diagrama de la densidad del plasma CN en función de la energía cinética media de los iones.

Las películas delgadas de nitruro de carbono fueron depositadas bajo las condiciones del plasma caracterizado de tal modo que para cada película, los valores de energía cinética promedio de los iones de carbono y de densidad de plasma son conocidos y controlados. Así los resultados de caracterización de las películas se trataron de correlacionar con los parámetros del plasma utilizados en cada depósito.

## Caracterización de los depósitos de nitruro de carbono amorfo (a-CN<sub>x</sub>)

### 4.2.3 Composición

Es bien conocido que, para las películas delgadas de nitruro de carbono amorfo, el contenido de nitrógeno incorporado en el material es un parámetro clave que determina las propiedades de la película, así como sus posibles aplicaciones [80]. Por lo tanto, es esencial tratar de establecer los mecanismos involucrados en la incorporación del nitrógeno y las condiciones bajo las cuales la incorporación de

nitrógeno pueda ser controlada.

La concentración atómica de los diferentes elementos presentes en las películas delgadas de  $a\text{-CN}_x$  se determinó por EDS y EFA encontrándose buen acuerdo entre los resultados de ambas técnicas.

Fluencia ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	C (% at)	O (% at)	N (% at)
9.1	83	8	9
17.5	64	7	29
19.9	67	8	24
22.0	66	9	25
23.8	69	12	19
46.0	60	12	28

Tabla 4.2.1 Resultados de EDS para diferentes fluencias de depósito a presión de 75 mTorr.

Los resultados de EDS muestran que las películas depositadas están compuestas por carbono, nitrógeno y oxígeno. En la tabla 4.2.1 se muestran algunos resultados de EDS para diferentes fluencias a presión constante. Es importante señalar que EDS no puede detectar hidrogeno, por lo que se realizaron algunas mediciones por EFA.

Los resultados de EFA revelan la presencia adicional de hidrógeno incorporado a las películas delgadas. La incorporación de oxígeno e incluso de hidrógeno en películas delgadas de  $a\text{-CN}_x$ , ya ha sido reportada [86] a partir de mediciones por EFA, aunque su origen no se ha discutido. Cabe señalar que no se introdujo oxígeno o hidrógeno intencionalmente, sin embargo, se incorpora una cantidad apreciable de estos elementos, sobre todo de hidrogeno. Películas depositadas a la misma presión (75 mTorr) y energías iónicas mayores a 15 eV tienen la misma composición de  $\text{C}_{0.46} \text{N}_{0.22} \text{O}_{0.08} \text{H}_{0.24}$ , mientras que a energías menores (5 eV), la composición es aproximadamente  $\text{C}_{0.69} \text{N}_{0.06} \text{O}_{0.08} \text{H}_{0.17}$ .

El contenido de nitrógeno en las películas como función de la energía de los iones bajo diferentes atmósferas de trabajo se muestra en la figura 4.2.8. Es interesante notar una tendencia similar en los tres casos, se observa un incremento abrupto en el contenido de nitrógeno para valores bajos de energías seguido por un valor de saturación para altas energías. Para la atmósfera de 75 mTorr de  $N_2$  el contenido de nitrógeno se incrementa de 3.2 % a energías de 4.1 eV, hasta 29.2 % a 21 eV, llegando a su valor de saturación de aproximadamente 30 % para energías de entre 21.0 eV y 67.0 eV. Por otro lado, a la presión de 30 mTorr de  $N_2$ , el contenido de nitrógeno se incrementa de 12 % a 23.0 eV hasta 24.0 % a 50.0 eV, y el valor de saturación es de aproximadamente 25 % para energías entre 50.0 y 146.0 eV.

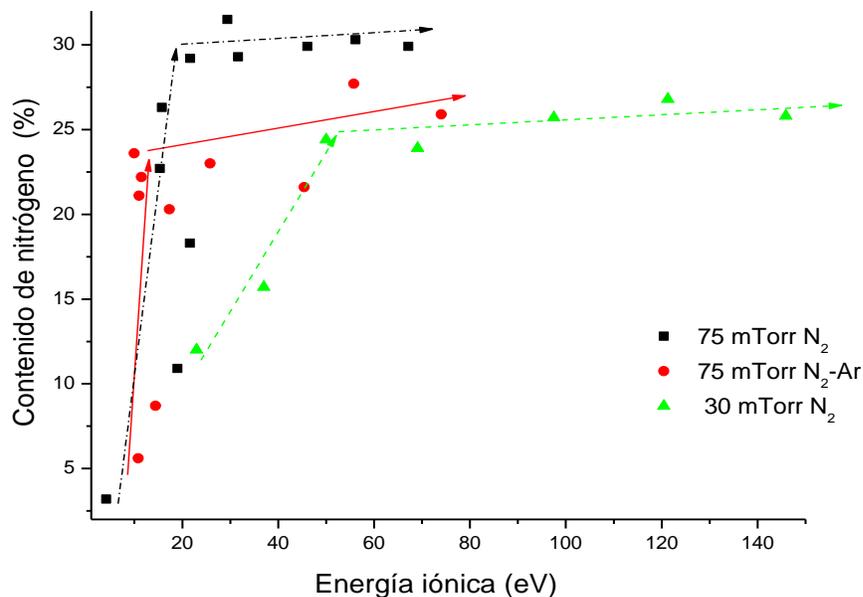


Figura 4.2.8. Concentración atómica de nitrógeno en función de la energía cinética media de los iones (las líneas son sólo un guía visual).

Estos resultados parecen indicar que el contenido de nitrógeno no está directamente relacionado con la energía cinética de los iones, y sugieren que los procesos de interacción entre las especies eyectadas del blanco y el gas residual que dispersa y atenúa la pluma del plasma de diferentes modos, producirán diferentes tipos y

grados de bombardeo de la película en crecimiento; a bajas presiones se obtiene un bombardeo más direccionado debido a la menor interacción entre el plasma y el gas residual, mientras que a altas presiones el bombardeo es más isotrópico. Esto puede explicar parcialmente los resultados encontrados del espesor de las películas discutidos más adelante en la sección 4.2.5. Estos resultados indican que una amplia distribución de energías de ablación láser puede resultar en un mecanismo complejo, que los modelos utilizados para describir el crecimiento de las películas no pueden tomar en cuenta fácilmente. Se observa que dependiendo de tipo de gas y la presión utilizada, el valor de saturación alcanzado es diferente; así, a 75 mTorr de N<sub>2</sub> es de aproximadamente 30.0 %, mientras que para 30 mTorr de N<sub>2</sub> corresponde a 25.0 %. La diferencia en el contenido de nitrógeno (5 %) no puede atribuirse a la reducción de nitrógeno en la atmósfera, porque a 30 mTorr la atmósfera tiene 60 % menos nitrógeno que a 75 mTorr. Esto sugiere nuevamente que la contribución más importante en el crecimiento de las películas es interacción del plasma con el gas residual.

La figura 4.2.9 muestra el contenido de nitrógeno en función de la densidad de plasma. El comportamiento del contenido de nitrógeno es similar al presentado en función de la energía de los iones de carbono. Este resultado refuerza la idea de que en ambos casos la densidad del plasma se debe prácticamente a los iones de carbono; respaldada por el hecho de que no se observó por OES emisión asociada a los iones de argón. Este resultado puede atribuirse al hecho de que en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo los efectos debidos únicamente a la densidad de plasma no se pueden diferenciar claramente debido a que la densidad de plasma y la energía de iones están relacionadas como se puntualizó en la sección 4.2.2 (fig. 4.2.7). Cabe señalar que los procesos que dan lugar a la incorporación de nitrógeno en el material incluyen también N adsorbido en el blanco, así como a procesos superficiales sobre la capa en crecimiento, resultando un mecanismo muy complejo.

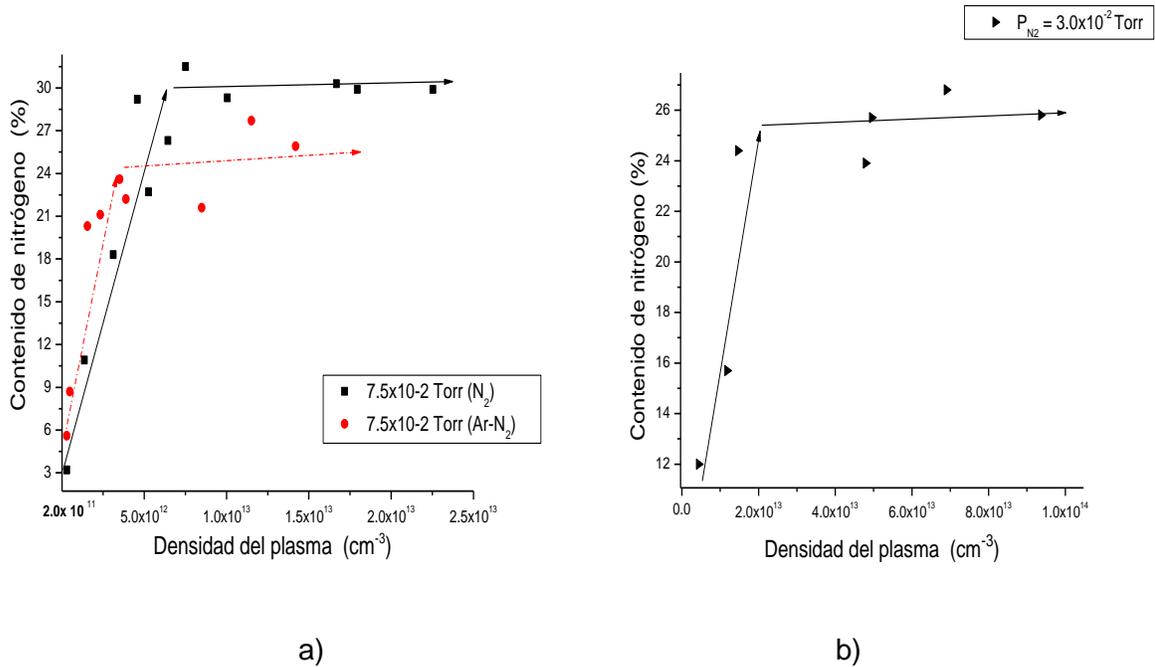


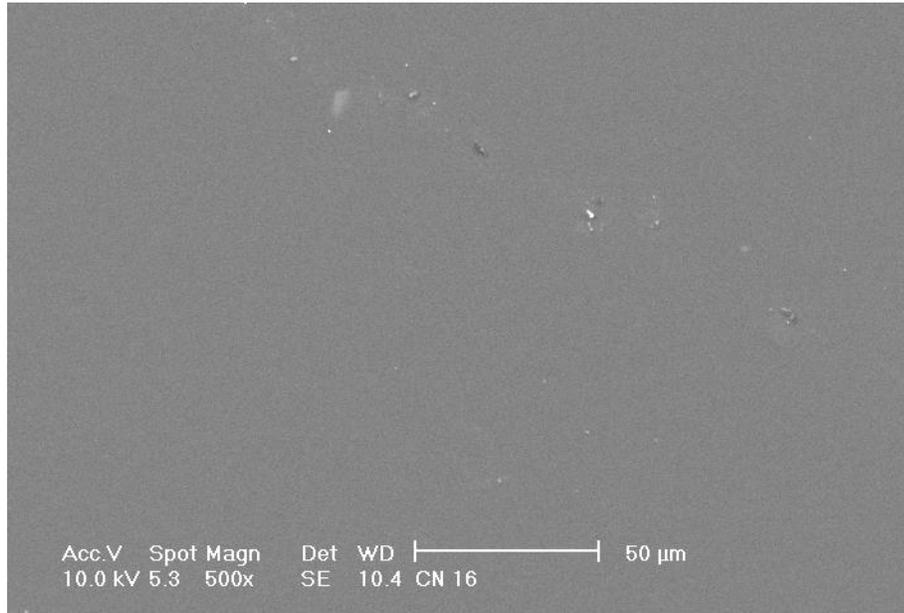
Figura 4.2.9. Contenido de nitrógeno en función de la densidad del plasma a diferentes presiones (las líneas son sólo una guía visual).

La incorporación de oxígeno e hidrógeno en las capas parece ser independiente de los parámetros de depósito (energía de los iones y densidad) indicando que estos elementos probablemente se incorporan a las capas cuando se exponen al medio ambiente. Sin embargo, la concentración de estos elementos puede estar relacionada con la porosidad de la película.

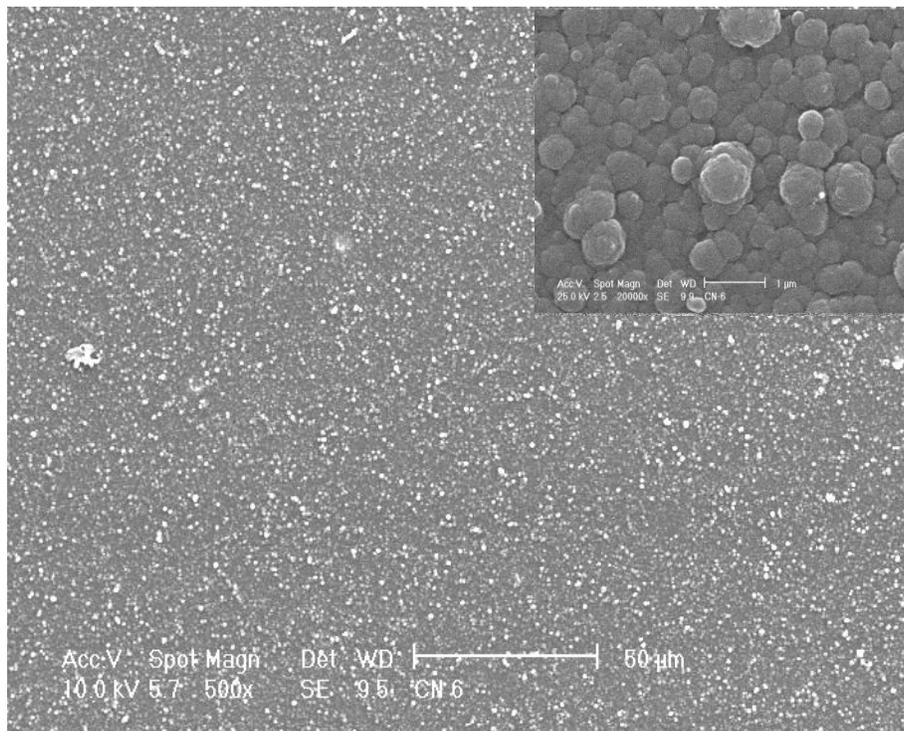
La densidad másica de las películas de a-CN<sub>x</sub> obtenida por EFA en función de la energía de los iones muestra que cuando la energía de los iones aumenta la densidad de las películas disminuye, lo que se puede atribuir a procesos de sputtering químico que al formar especies volátiles que escapan de la película darán como resultado un material más poroso que por lo tanto puede absorber más oxígeno e hidrogeno del medio ambiente. La densidad másica alcanza su valor máximo de 1.75 g /cm<sup>3</sup> para 4 eV y de aproximadamente 1.2 g /cm<sup>3</sup> para 67 eV.

#### 4.2.4 Morfología superficial

La morfología superficial de las películas depositadas se estudió como función de la presión de nitrógeno y de la fluencia del láser. En la figura 4.2.10 se muestran imágenes de morfología superficial obtenidas por SEM en función de la presión de nitrógeno utilizada durante el depósito. Como puede observarse en la figura 4.2.10.a, a presiones de  $3 \times 10^{-3}$  Torr la superficie de los depósitos se caracteriza por ser lisa con algunas micro-partículas dispersadas sobre la misma, este efecto es característico de la técnica de ablación láser. Conforme la presión aumenta, la superficie de los depósitos se vuelve cada vez más rugosa, de hecho la morfología cambia drásticamente a presiones de  $1.5 \times 10^{-1}$  Torr como se muestra en la figura 4.2.10.b, donde en el inserto se observa que en realidad el depósito está formado por aglomerados de entre  $0.5 \mu\text{m}$  y  $1 \mu\text{m}$ , dando la impresión de ser un material nanoestructurado, resultando una capa muy porosa que puede absorber fácilmente humedad del ambiente, lo que explicaría la presencia del oxígeno e hidrógeno en los depósitos. Este efecto puede atribuirse a que conforme la presión de gas aumenta suceden fundamentalmente dos procesos, por un lado, disminuye la energía de las especies en el plasma de tal manera que, al incidir sobre el sustrato, que está a temperatura ambiente, no poseen prácticamente movilidad superficial y por otro lado al reducirse la trayectoria libre media se favorecen procesos de coalescencia en la pluma que forman aglomerados, los cuales se depositarán sobre el sustrato. Estos resultados sugieren que puede usarse la presión de nitrógeno para controlar la morfología superficial de los depósitos de acuerdo a la aplicación específica en que se pretendan utilizar.

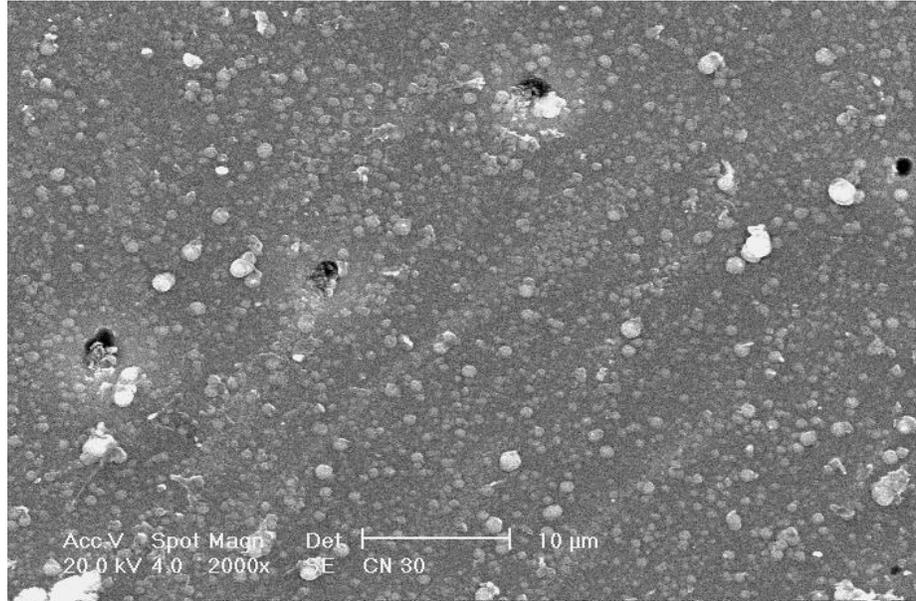


a)  $3 \times 10^{-3}$  Torr

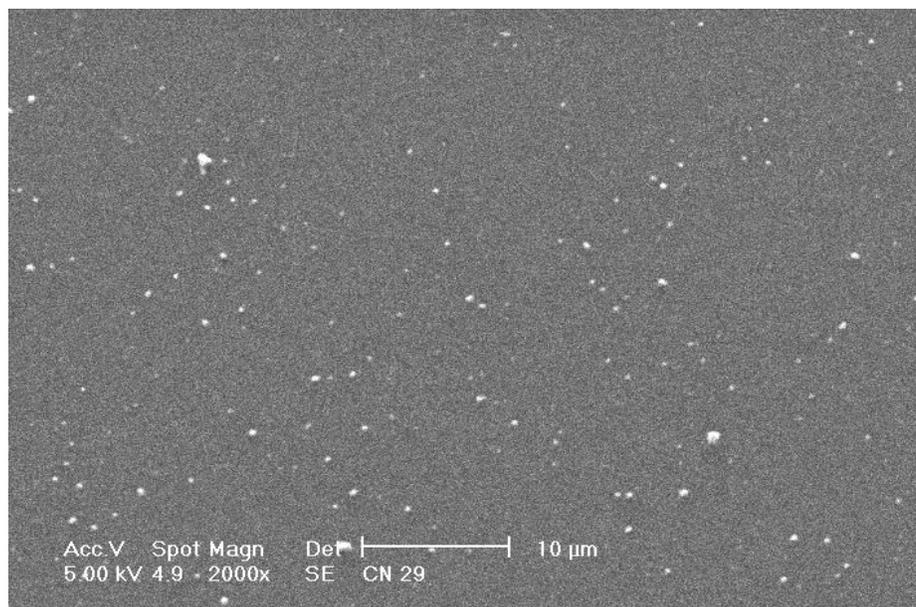


b)  $1.5 \times 10^{-1}$  Torr

Figura 4.2.10. Imágenes de la morfología superficial de los depósitos como función de la presión de nitrógeno



a) 9.1 J/cm<sup>2</sup>



b) 46 J/cm<sup>2</sup>

Figura 4.2.11. Imágenes de la morfología superficial de los depósitos como función de la fluencia del láser

La figura 4.2.11 muestra el efecto de la fluencia láser sobre la morfología superficial de las películas depositadas. Para la menor fluencia usada en este trabajo, 9.1 J/cm<sup>2</sup>, se obtienen capas muy rugosas mientras que, para fluencias mayores, 46 J/cm<sup>2</sup>, la

rugosidad disminuye como se observa en la figura 4.2.11.b. Esto puede deberse a que al aumentar la fluencia las especies del plasma adquieren mayor energía cinética de tal manera que al llegar al sustrato tienen mayor movilidad superficial que permite el crecimiento de una capa continua más lisa.

#### 4.2.5 Brecha prohibida y espesores

Se determinó la brecha óptica y el espesor de las películas delgadas utilizando un método desarrollado durante el transcurso de este trabajo y denominado método ASF (Absorbance Spectrum Fitting) el cual está descrito con detalle en el apéndice (cap.7). En este método se realizan ajustes a los espectros de absorbancia de las películas delgadas utilizando para la brecha óptica la ecuación:

$$A = C_1 \lambda \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 + C_2$$

y para el espesor la ecuación:

$$x = \frac{2.3 C_1}{B^2 h c}$$

el valor de la constante  $B$  se determinó aplicando el método de *Tauc* delgadas, encontrándose que  $B = 263 \pm 25$ .

En la figura 4.2.12 se muestran los espectros de absorbancia (densidad óptica, OD) de una serie de películas delgadas de a-CN<sub>x</sub> depositadas a diferentes fluencias láser. Se observa que conforme la fluencia aumenta, las capas son cada vez menos absorbentes en la región del espectro mostrado, lo cual puede atribuirse a que a mayores fluencias se está obteniendo un material más transparente en esta región<sup>21</sup>, o a que al incrementar la fluencia el espesor de la película delgada está disminuyendo, o bien a un efecto combinado.

<sup>21</sup> La brecha óptica está aumentando

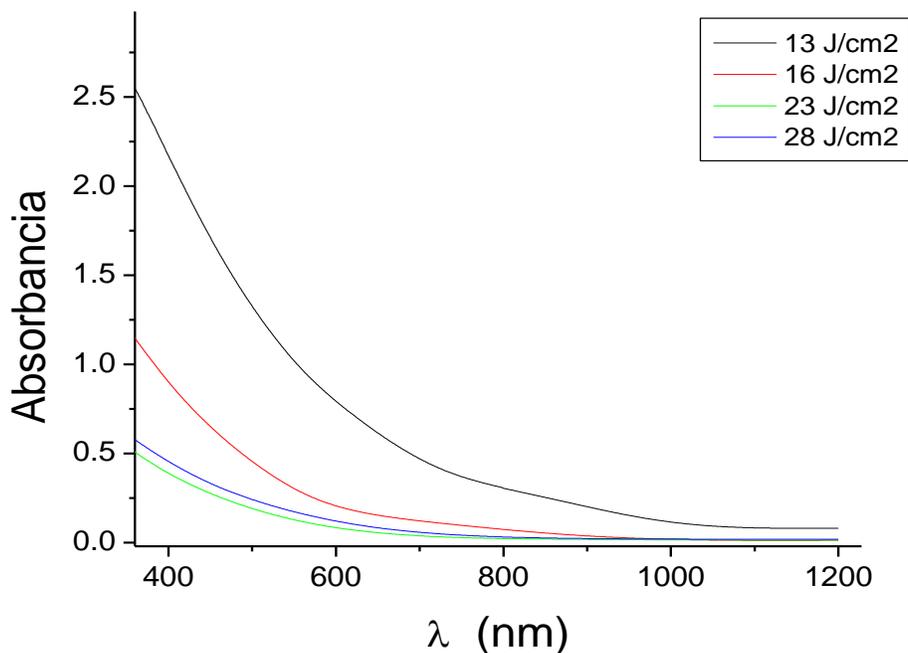
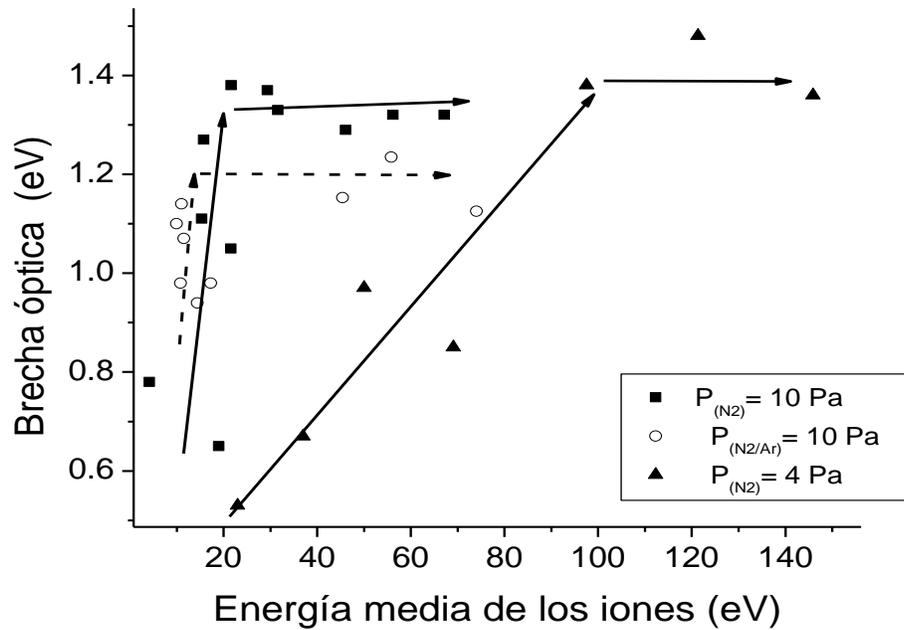
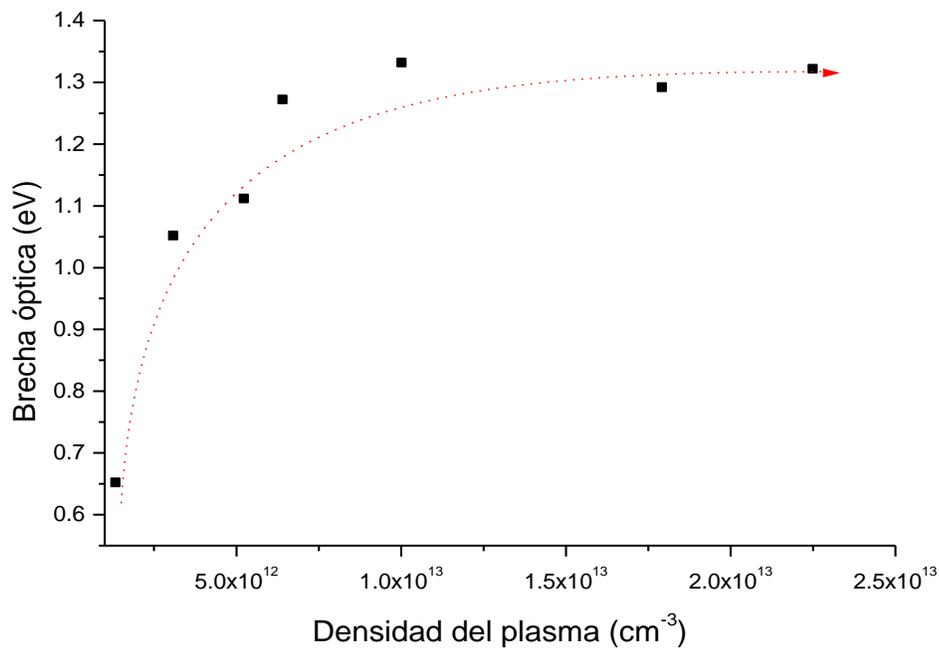


Figura 4.2.12. Densidad óptica de películas de CN<sub>x</sub> depositadas a diferentes fluencias láser.

La figura 4.2.13 muestra que la brecha óptica de las películas delgadas aumenta con el aumento de la energía cinética de los iones y de la densidad del plasma, teniendo un comportamiento similar con ambos parámetros; se alcanza un valor máximo de saturación de aproximadamente 1.33 eV para una energía cinética de aproximadamente 25 eV y para aproximadamente  $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  de densidad de plasma. Este comportamiento es consistente con las observaciones cualitativas de absorbancia, que muestran que la brecha óptica se mueve a longitudes de onda menores, haciendo al material más transparente en la región visible. Este comportamiento ha sido observado por otros autores para nitruro de carbono tipo polímero ( $\alpha\text{-CN}_x\text{:H}$ ) y, aunque no es claro el mecanismo responsable de este comportamiento, el aumento en el valor de la brecha se ha atribuido a que el material contiene pequeños cristales de la fase  $\text{C}_3\text{N}_4$  [72].



a)



b)

Figura 4.2.13. Brecha óptica de películas de  $a\text{-CN}_x$  como función de: a) la energía cinética media de los iones y b) la densidad del plasma. (las líneas punteadas sólo son una guía visual)

La figura 4.2.14 muestra la brecha óptica en función del contenido de nitrógeno presente en las películas delgadas. Como se puede observar la brecha óptica crece a medida que crece el contenido de nitrógeno, no obstante, la razón de incremento es diferente dependiendo de la presión, para presiones bajas el efecto es mayor que a presiones altas. Este comportamiento sugiere que en la formación del material a diferentes presiones, se están generando diferentes tipos de aglomeramientos o dominios graffíticos, que no dependen únicamente del contenido de nitrógeno. Los resultados anteriores muestran que es posible obtener materiales con diferente valor de brecha óptica, lo cual puede ser potencialmente importante en el área de semiconductores con brecha variable.

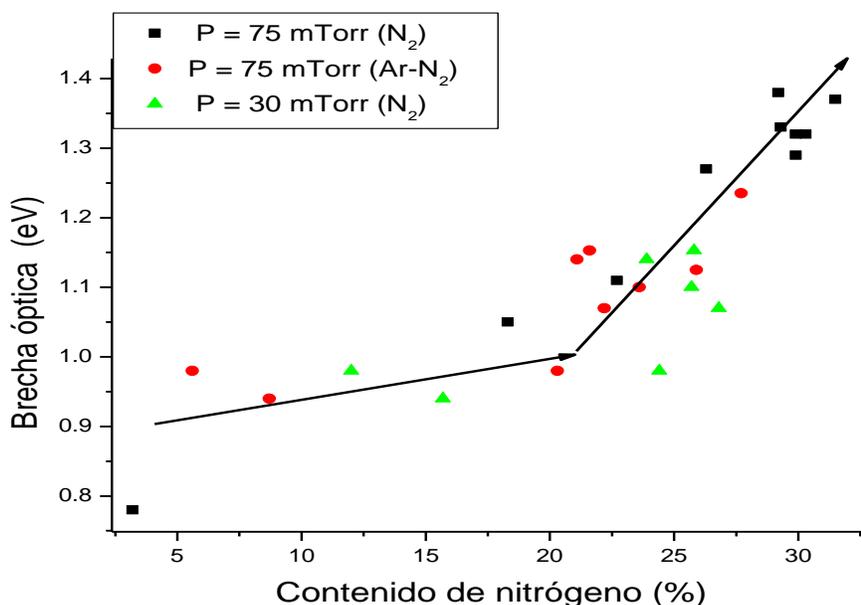


Figura 4.2.14. Brecha óptica en función del contenido de nitrógeno. (las líneas punteadas sólo son una guía visual)

La figura 4.2.15 muestra el comportamiento del espesor de las películas depositadas en función de la energía cinética media de los iones. Como se observa, los espesores disminuyen cuando la energía cinética de los iones se incrementa. Sin embargo, este comportamiento también depende de la presión de trabajo; este

efecto es mayor a altas presiones, donde la densidad del plasma tiene valores más bajos. Aparentemente, las altas densidades del plasma compensan la pérdida de material debida al bombardeo de los iones muy energéticos. Probablemente este comportamiento es una combinación de sputtering químico y colisional, que depende de la energía de los iones, y que es responsable de la variación observada en el espesor. Cabe mencionar que este tipo de comportamiento se ha observado en varios materiales y en algunos casos se ha reportado que para altas fluencias no se deposita material [104].

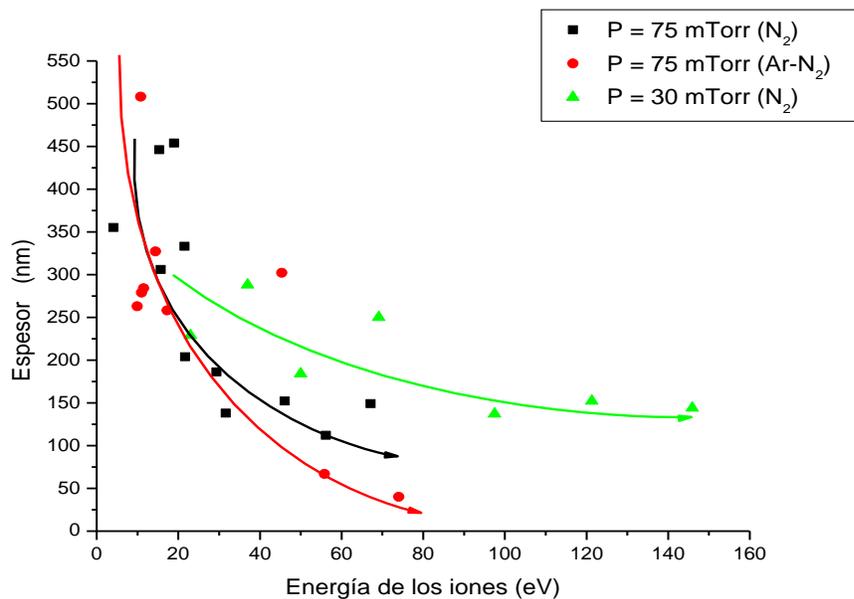


Figura 4.2.15. Espesores de las películas delgadas de CN<sub>x</sub> en función de la energía cinética media de los iones. (las líneas punteadas sólo son una guía visual)

#### 4.2.6 Microestructura

Las características micro-estructurales de las películas delgadas fueron estudiadas por espectroscopia IR y espectroscopia Raman.

Los resultados de IR mostraron que en general los espectros están compuestos por cuatro bandas de absorción características del nitruro de carbono. La banda de menor frecuencia, de 500 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuye a dominios gráficos de enlaces  $sp^2$ , estas vibraciones normalmente prohibidas, se vuelven activas por la presencia de enlaces aromáticos N- $sp^2$ C que rompen la simetría de los anillos gráficos. La segunda banda, centrada alrededor de los 1600  $\text{cm}^{-1}$ , se asocia a enlaces C=C, C=N del tipo  $sp^2$ . La tercera banda aproximadamente de 2100-2200  $\text{cm}^{-1}$ , está asociada a  $\text{CN}_x$  lineal con enlaces  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ,  $-\text{NC}$ , y  $-\text{C}=\text{C}$ . La cuarta banda, de 2600 a 3700  $\text{cm}^{-1}$ , proviene de la presencia de enlaces OH y NH, que pueden estar asociados con la adsorción de agua en las películas delgadas.

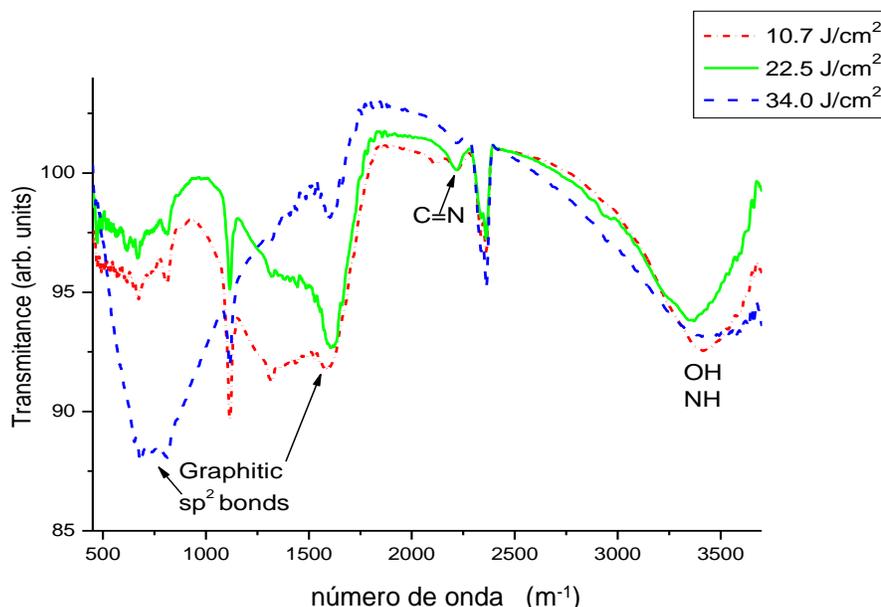
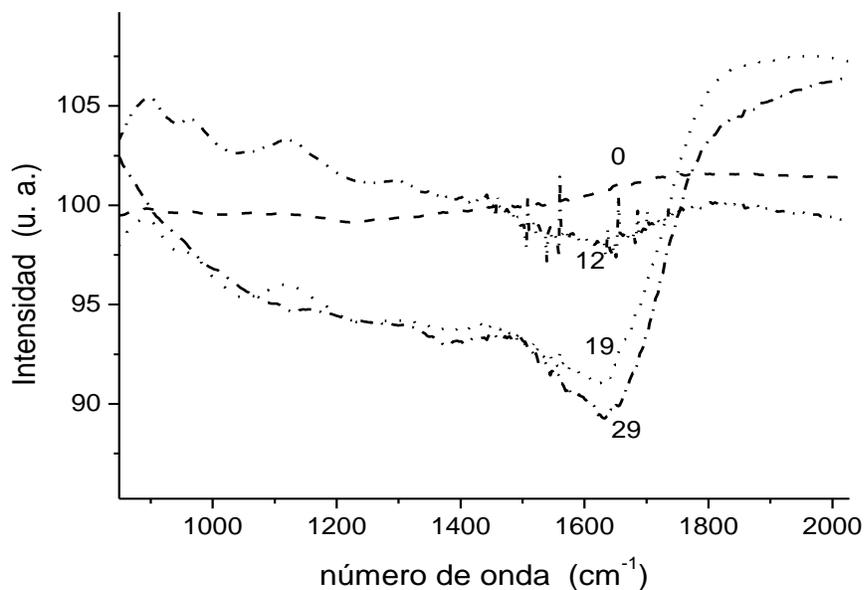


Figura 4.2.16. Espectro IR de las películas delgadas de nitruro de carbono a diferentes fluencias.

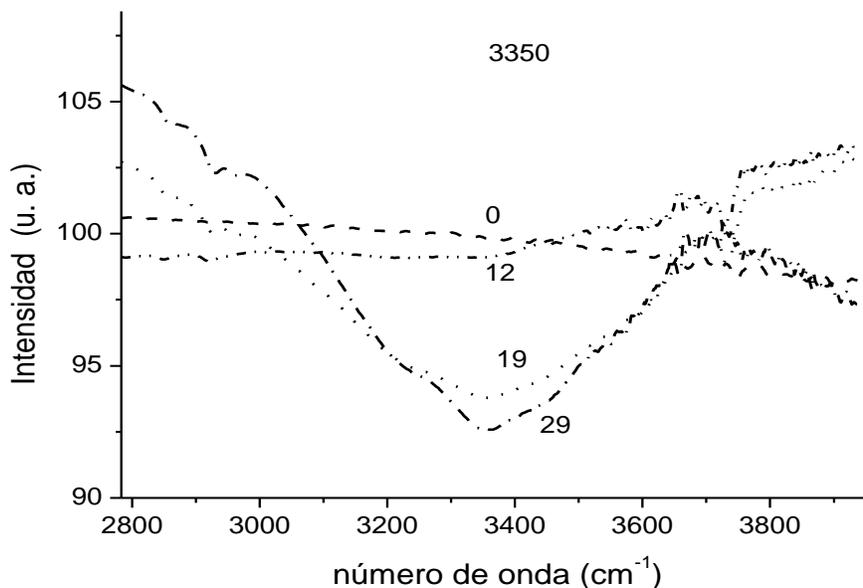
Como se puede observar en la figura 4.2.16, la banda de baja frecuencia asociada con los dominios gráficos se incrementa al incrementarse la fluencia láser utilizada para el depósito. Esto puede atribuirse al hecho de que, al aumentar la fluencia, se tiene como resultado una mayor energía cinética de los iones de carbono así como una mayor densidad de plasma, lo que resulta en un mayor grado de

bombardeo sobre la película en crecimiento generando una mayor grafitización del material depositado. Se observa también que la banda de 2100-2200  $\text{cm}^{-1}$ , asociada al contenido de nitrógeno en la película, parece tener un máximo para la fluencia de 22.5  $\text{J}/\text{cm}^2$ , a pesar de que a fluencias entre 16.0 y 34.0  $\text{J}/\text{cm}^2$ , el contenido de nitrógeno es aproximadamente constante. Finalmente, se observa que la banda de alta frecuencia permanece aproximadamente constante, independientemente de la fluencia utilizada en el depósito, indicando que probablemente las películas adsorben hidrógeno y oxígeno de la humedad de la atmósfera, después del proceso de depósito.

El estudio de las bandas de IR en función del contenido de nitrógeno en las películas mostró que la banda centrada en 1600  $\text{cm}^{-1}$  y en 3350  $\text{cm}^{-1}$  aumentan su intensidad al incrementarse el contenido de nitrógeno en la película, como se puede observar en la figura 4.2.17. Las otras dos bandas permanecen constantes con el cambio en contenido de nitrógeno, lo cual es de esperarse ya que estas no involucran enlaces con nitrógeno.



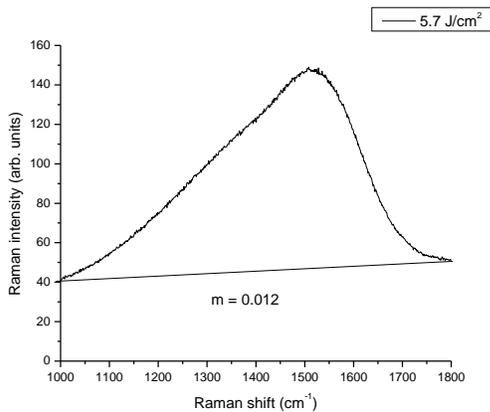
a)



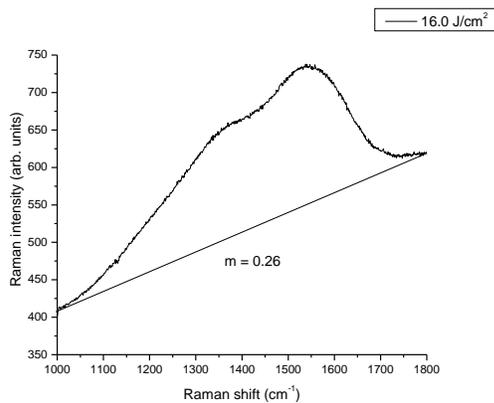
b)

Figura 4.2.17. Bandas IR de las películas delgadas centradas en: a)  $1600\text{ cm}^{-1}$  y b)  $3350\text{ cm}^{-1}$  para diferentes contenidos de nitrógeno.

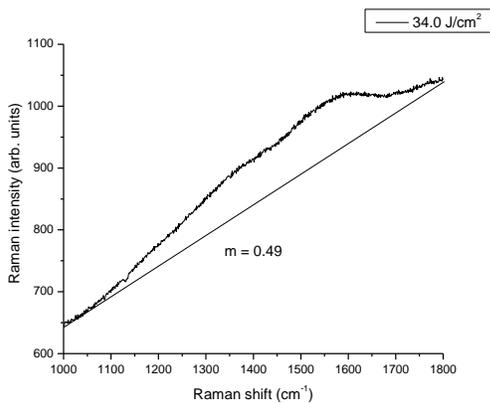
Los espectros Raman de las películas delgadas de nitruro de carbono amorfo se caracterizan por una banda antisimétrica compuesta por dos sub-bandas en diferentes posiciones [81], sobrepuestas en un fondo fotoluminiscente, como se puede observar en la figura 4.2.18. La primera se encuentra en el intervalo de  $1560\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda *G* (gráfico), esta asociada con vibraciones de tensión del doble enlace entre pares o cadenas de átomos de C unidos por enlaces  $sp^2$ . La segunda se encuentra alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  y se denomina banda *D* (disorder), esta asociada con un modo de respiración radial de un anillo hexagonal aromático, que solo es activo en presencia de desorden. Como se puede observar en la figura 4.2.18, cuando la fluencia láser se incrementa, el fondo fotoluminiscente también se incrementa.



a)



b)



c)

Figura 4.2.18. Espectros Raman de las películas delgadas de CN a diferentes fluencias.

Para realizar un análisis detallado de los espectros Raman, la curva se deconvolucionó utilizando una curva tipo Breit-Wigner-Fano (BWF) para el pico G y una curva Lorenziana para el pico D, y se sustrajo el fondo fotoluminiscente. Los resultados muestran que cuando la fluencia láser se incrementa la posición del pico G se desplaza a frecuencias mayores, como se puede observar en la figura 4.2.19, de acuerdo al modelo de tres etapas propuesto por Ferrari [75], este corrimiento puede interpretarse como un incremento en el tamaño de los dominios gráficos o clusters  $sp^2$ . De hecho, como se observa en la figura 4.2.20, la razón  $I_D/I_G$  también se incrementa con el incremento en fluencia, confirmando que el número o tamaño de los clusters  $sp^2$  se incrementa. Estos resultados junto con el contenido de nitrógeno sugieren que el aglomeramiento (clustering) es el resultado combinado de dos efectos: a bajas fluencias, menores a  $16 \text{ J/cm}^2$ , la incorporación de nitrógeno en la película es el efecto importante, mientras que a fluencias mayores, donde el contenido de nitrógeno permanece prácticamente constante, el bombardeo iónico al que esta sometida la película durante el crecimiento es el efecto predominante. Vale la pena hacer notar que, para el caso de fluencias altas, es posible obtener un material con la misma composición pero diferente estructura.

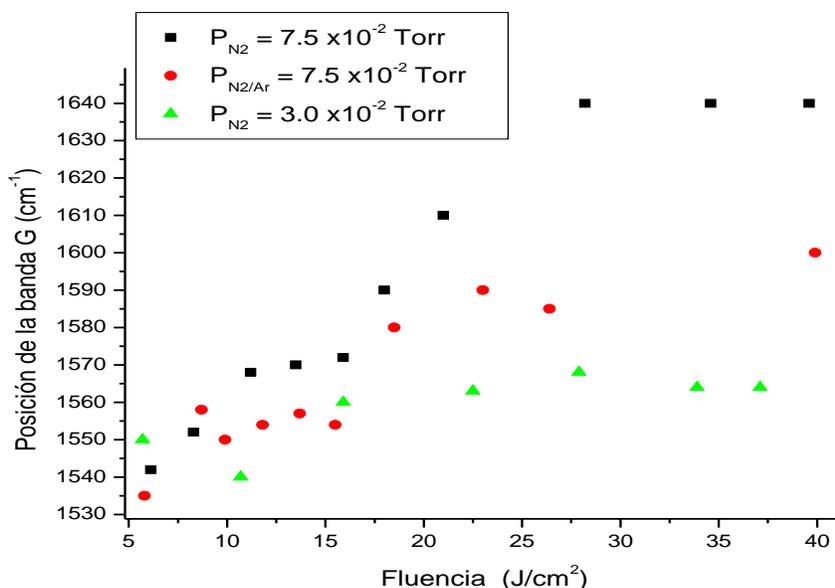
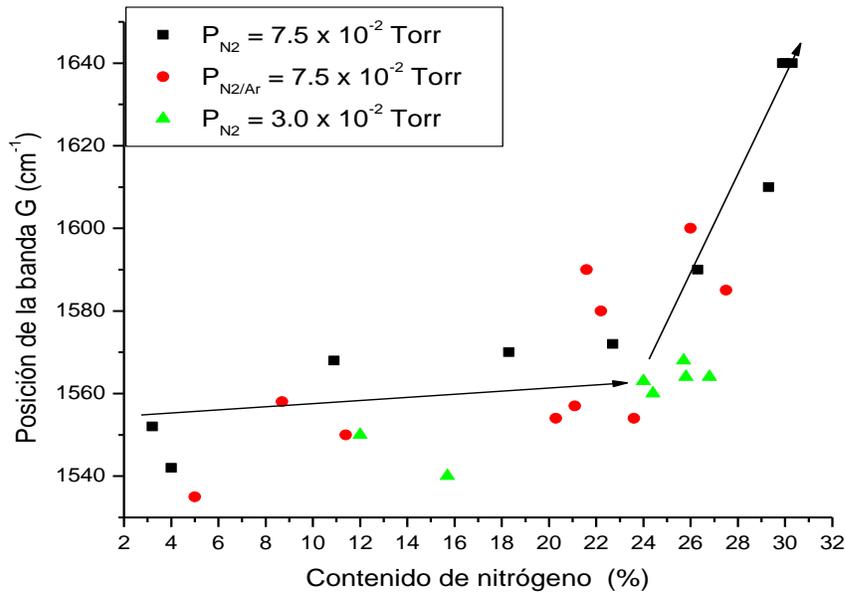
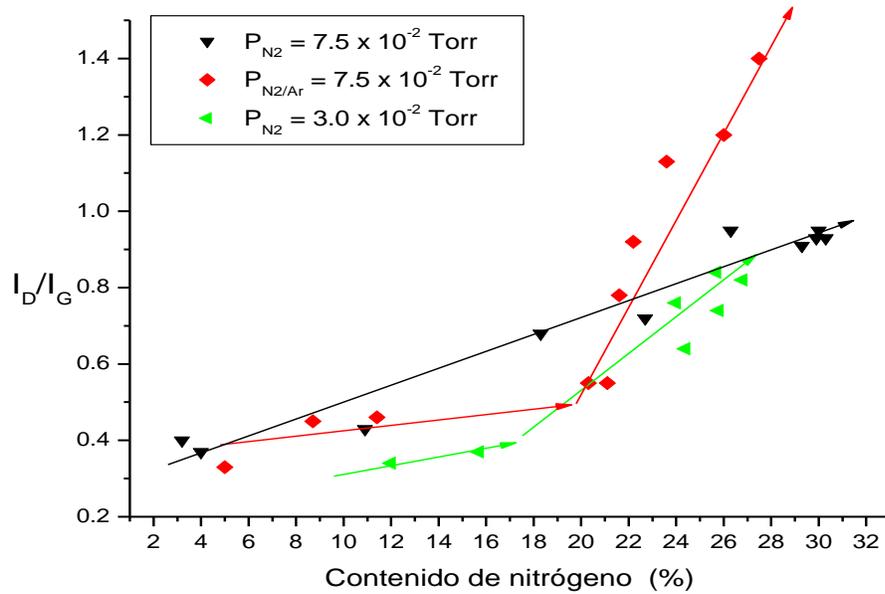


Figura 4.2.19. Posición de la banda G en función de la energía cinética media de los iones.



a)



b)

Figura 4.2.20. a) posición de la banda G y b) la razón  $I_D/I_G$  en función del contenido de nitrógeno en las películas.

Una característica típica en el espectro Raman, con excitación en el visible, de las muestras de carbono amorfo hidrogenado, es la presencia del fondo fotoluminiscente

(PL), el cual se incrementa para altos contenidos de hidrógeno, lo cual se debe a la saturación con hidrógeno de centros de recombinación no-radiativos. La razón entre la pendiente,  $m$ , de la recta ajustada al fondo fotoluminiscente y la intensidad del pico  $G$ ,  $m/I_G$ , puede ser utilizada empíricamente como una medida del contenido de hidrógeno enlazado de acuerdo al procedimiento propuesto por Ferrari [105]. Los resultados obtenidos revelan que el contenido de hidrógeno varía de 26.5%at a 33.3 % at. Es interesante notar que el contenido de hidrógeno en las muestras fue determinado por EFA y se encontró un máximo contenido de hidrógeno de 32 % at [16], lo cual concuerda razonablemente con los resultados anteriores.

#### **4.2.7 Termoluminiscencia**

La respuesta TL de las capas se midió utilizando un ciclo consistente por precalentamiento a 50 °C durante 5 s, obteniéndose la curva de brillo desde 50 hasta 350 °C a una razón de calentamiento de 5 °C s<sup>-1</sup>. Todas las lecturas TL se realizaron en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Las capas fueron irradiadas con radiación UV (= 254 nm) utilizando una lámpara de mercurio a baja presión (Acton mod. MS 416), y con radiación gamma de fuentes de Co-60. A fin de evitar la influencia de los efectos de la luz, las muestras se mantuvieron en condiciones de oscuridad. No se observó respuesta termoluminiscente en los sustratos sin depósito.

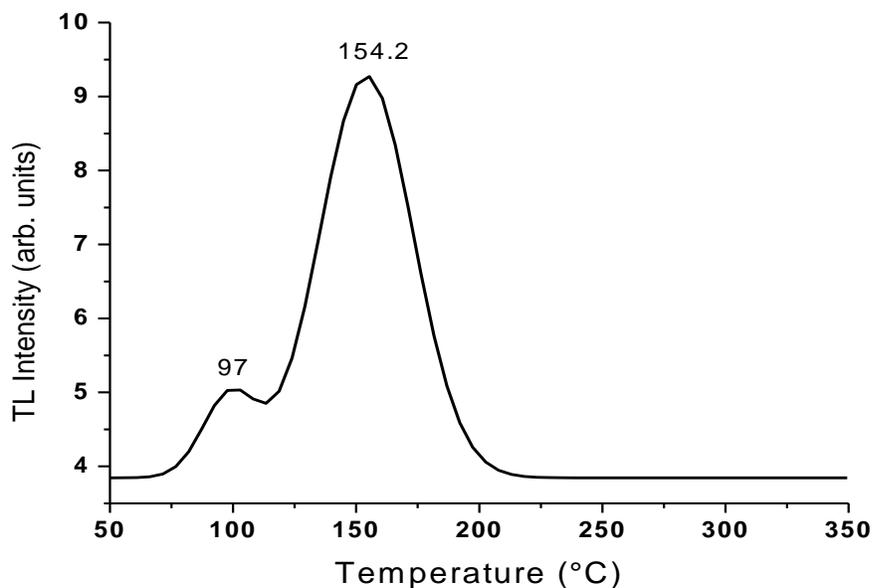


Figura 4.2.21. Curva de brillo característica de películas delgadas de carbono amorfo irradiadas con UV.

En la figura 4.2.21, se presenta la curva de brillo característica de muestras irradiadas con radiación UV, como puede observarse se tienen dos picos, uno en 97°C y otro en 154.2 ° siendo más intenso el pico de alta temperatura. La respuesta termoluminiscente solamente se observa en películas depositadas a una presión de nitrógeno de  $7.5 \times 10^{-2}$  Torr y fluencias de  $17 \text{ J/cm}^2$ .

Capas con contenidos de nitrógeno menores al 17 % no presentan respuesta TL. Sin embargo, la respuesta TL parece provenir del contenido de oxígeno incorporado en la capa, puesto que, para concentraciones de oxígeno entre 10% y 12%, si se tiene respuesta TL, independientemente de la concentración de nitrógeno.

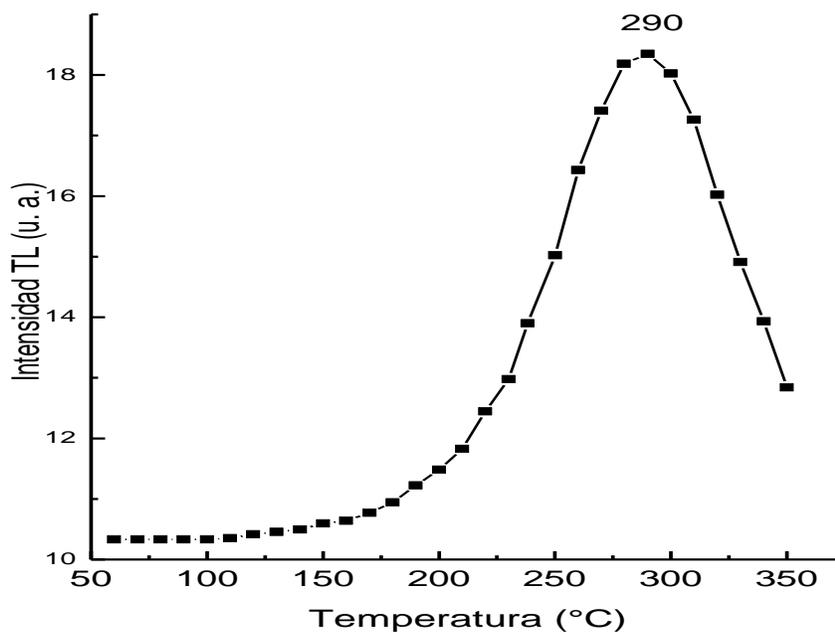


Figura 4.2.22. Curva de brillo características de películas delgadas de carbono amorfo irradiadas con gammas de  $^{60}\text{Co}$

La respuesta TL de las muestras irradiadas con una dosis absorbida de 110 Gy de gammas se presenta en la figura 4.2.22, como puede observarse la curva de brillo muestra un pico en 290 °C, similar al pico TL observado en capas de diamante producidas por la técnica de CVD [106]. En este caso también se observa que la respuesta TL proviene del contenido de nitrógeno y oxígeno incorporado en la capa, puesto que capas con contenidos menores al 17 % en nitrógeno y 10% en oxígeno no presentan respuesta TL. Esto parece indicar que el oxígeno tiene un papel importante en la emisión termoluminiscente debido a la formación de centros  $\text{V}_{\text{O-H}}$ , aunque la respuesta en función del contenido de hidrógeno no se ha analizado.

## 5

**CONCLUSIONES****Y****PERSPECTIVAS**

- ✓ Este trabajo muestra que la técnica de ablación láser permite sintetizar materiales en forma de película delgada con espesores entre 50 y 300 nm, que exhiben respuesta termoluminiscente.
- ✓ Para el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no se encontró evidencia de que se esté formando en la fase gaseosa, sugiriéndose su formación sobre el sustrato.
- ✓ Se propuso una correlación entre la señal de la sonda y los espectros de OES con resolución temporal que sugiere que los dos máximos detectados por la sonda corresponden a  $\text{Al}^{2+}$  y  $\text{Al}^+$ .
- ✓ Se mostró que las películas de óxido de aluminio responden al ser sometidas a radiación gamma, beta y UV, encontrándose relaciones lineales entre dosis y respuesta TL para los dos primeros casos, lo que sugiere que el pico de alta temperatura (188 °C) puede ser utilizado como pico dosimétrico, haciendo a

---

estos materiales potencialmente atractivos como dosímetros ultra-delgados. Hasta donde sabemos es la primera vez que se reporta tal respuesta en películas con espesores menores a una micra.

- ✓ Todas las películas crecidas por ablación láser en el intervalo de fluencias considerado en este trabajo tienen la misma composición y estructura que dan origen a respuesta PL y TL.
- ✓ Se encontró evidencia de que el nitruro de carbono se está formando parcialmente en la fase gaseosa.
- ✓ Las propiedades físicas de las películas de  $a\text{-CN}_x$ ; como el contenido de N, la brecha óptica, el espesor y la microestructura, dependen fuertemente de los parámetros del plasma utilizados para el depósito. Resulta importante mencionar que variando los parámetros del plasma se pueden preparar materiales con la misma composición, pero diferentes propiedades ópticas, eléctricas o microestructurales, por ejemplo, la formación del material a diferentes presiones, genera diferentes tipos de aglomeramientos o dominios grafiticos que modifican el valor de la brecha, la cual no depende únicamente del contenido de nitrógeno.
- ✓ Se encontró que las películas delgadas de  $a\text{-CN}_x$  contienen O e H. Es importante señalar que hasta donde sabemos es la primera vez que se reporta el contenido de hidrogeno en películas crecidas por PLD.
- ✓ Un resultado interesante es que los espesores tienden a disminuir al incrementarse tanto la energía cinética de los iones como la densidad de plasma, lo cual intuitivamente es inesperado. Este comportamiento se puede atribuir a que cuando el bombardeo sobre la película delgada en crecimiento se incrementa, el contenido de nitrógeno alcanza la saturación rápidamente, lo que favorece procesos de sputtering químico adicionalmente al sputtering físico o colisional.
- ✓ También fue posible mostrar que películas delgadas de  $a\text{-CN}_x$ , con espesores

de hasta 50 nm, presentan respuesta termoluminiscente al ser irradiadas con radiación gamma y radiación UV. Es importante señalar que debido a que el a-CN tiene características similares a las de tejido biológico, podría tener importantes aplicaciones potenciales en dosimetría clínica.

- ✓ Un resultado importante derivado de este trabajo fue el hecho de haber propuesto un método novedoso (ASF) como una alternativa fácil y rápida, para obtener una buena aproximación de la brecha óptica y los espesores de películas delgadas de a-CN<sub>x</sub> a partir sólo de los espectros de absorbancia.

### **Perspectivas**

- Es importante señalar que las técnicas de diagnóstico de plasma utilizados en este trabajo se limitan a especies ionizada y excitadas, por lo que sería fundamental intentar implementar técnicas adicionales, por ejemplo, espectroscopía de absorción óptica, que permitan tener una caracterización más completa del plasma.
- Investigar la procedencia de la incorporación del O e H en las películas delgadas de nitruro de carbono, así como, su relación con la porosidad de la película, ya que la respuesta TL de este material parece depender de la presencia de estos materiales. Adicionalmente esto abriría la posibilidad de utilizar este material como sensor de humedad.
- Realizar el estudio de la relación dosis-respuesta TL en las películas delgadas de nitruro de carbono, para verificar su aplicabilidad en dosimetría. Investigar con detalle su respuesta en campos mixtos de radiación, con el propósito de utilizar este material para diferenciar la dosis debida a cada campo de radiación.
- Probar la aplicabilidad del método ASF a otros tipos de materiales.

## 6

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Sankur, R. Hall, *Appl. Opt.* **24**, 3343-3347 (1985).
- [2] L. Ponce, M. Fernández-Guastí, E. Jiménez, E. Haro-Poniatowski, *Rev. Méx. Fís.* **40**, 789-804 (1994).
- [3] J. T. Cheung, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, D. B. Chrisey y G. K. Hubler, John Wiley and Sons. Inc., New York (1994).
- [4] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, M. Fernández-Guastí, J. Jiménez-Jarquín y A. Sánchez-Pineda; *Appl. Surf. Sci.*, **137**, 38 (1999).
- [5] C. Julien, M. A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski; *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 210 (2001).
- [6] C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón y J. Jiménez-Jarquín; *Mat. Sci. Eng. B*, **63**, 170 (1999).
- [7] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. Fernández-Guastí, C. N. Afonso, A. Perea; *Applied Physics A*, **69**, 949 (1999).
- [8] A. Arrieta, S. Mera, R. Diamant, M. Fernández-Guastí, R. Sosa, L. Escobar-Alarcón, A. F. Muñoz, E. Haro-Poniatowski; *Applied Physics A*, **69**, 491 (1999).
- [9] D. O'Mahony, J. Lunney, T. Dumont, S. Canulescu, T. Lippert, A. Wokaun, *Applied Surface Science* **254**, 811–815 (2007).

- 
- [10] A.Cenian, M.Sawczak, G.Sliwinski, *Proceedings of the Symposium on Photonics Technologies for 7th Framework Program Wroclaw*, **12-14**, 558-561 (2006).
- [11] M. N. Bulgakova, A.V. Bulgakov, O. F. Bobrenok, *Phys. Rev. E*, **62**, 5624-5634 (2000).
- [12] D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J. J. Cuomo, T. Gu, R. W. Collins; *J. Appl. Phys.* **71**, 5675 (1992).
- [13] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science* **261**, 334 (1993).
- [14] J. Azorin, T. Rivera, C. Falcony, E. Martinez and M. García, *Rad. Prot. Dosim.* **85** 317 (1999).
- [15] C.L.P. Mauricio, R.A. Nunes, M.H.P. Mauricio and L.C. Scavarda do Carmo, *Rad. Prot. Dosim.* **84** 223 (1999).
- [16] L. Escobar-Alarcón, J. E. Villarreal Barajas, E. Camps, S. Muhl, E. Haro-Poniatowski., S. Romero, B. Salinas, *Mater. Sci. Eng. B*, **90**, 81 (2001).
- [17] J. E. Villarreal-Barajas, L. Escobar-Alarcón, P. R. González, E. Camps, and M. Barboza-Flores; *Radiation Measurements*, **35**, 355-359 (2002).
- [18] L. Escobar-Alarcón, E. Camps, B. Rebollo, E. Haro-Poniatowski, M. A.Camacho-Lopez, S. Muhl; *Superficies y Vacío.* **11**, 36 (2000).
- [19] L. Escobar-Alarcón, *Ablación láser de óxidos: Síntesis y caracterización de películas delgadas* (Tesis de Doctorado), Facultad de Química UAEM, 1999.
- [20] D. C. Paine and J. C. Bravman, *Laser Ablation for Materials Synthesis*, MRS Proc. Vol. 191 (1990).
- [21] B. Braren, J. J. Dubowski, and D. P. Norton, *Laser Ablation in Materials Processing: Fundamentals and Applications*, MRS Proc., **285** (1993).
- [22] T. J. Jackson and S. B. Palmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1581-1594 (1994).
- [23] J. C. Alonso, E. Haro-Poniatowski, R. Diamant, M. Fernández-Guasti y M. Garcia, *Thin Solid Films*, **303**, 76-83 (1997).
- [24] D. B. Chrisey and G. H. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York, (1994).
- [25] R. Singh, D. Norton, L. Laude, J. Narayan, and J. Cheung: *Advanced Laser Processing of Materials: Fundamentals and Applications*, MRS Proc. **397** (1996).
- [26] N. A. krall, A. W. Trivelpiece, *Principles of plasma physics*, McGraw-Hill Kogakusha, LTD (1973).
- [27] Sam Epstein, *Chemical analysis by emission spectroscopy*, Franklin

- publishing company, inc. (1977).
- [28] G. M. Barrow, *The structure of Molecules*, Reverté (1967).
- [29] J. E. Crooks, *The spectrum in chemistry*, Academic Press (1978).
- [30] R. Diamant, *Depósito de Capas Delgadas por Ablación con Láser Pulsado* (Tesis de Maestría), UAM-I, 1998.
- [31] S. Amoruso, R. Bruzzese, N Spinelli and R. Velotta, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, R131-R 172 (1999).
- [32] <http://www.textoscientificos.com/quimica/alumina>
- [33] Peter A. Thornton, *Ciencia de Materiales Para Ingeniería* (1ª Edición), Ed. Prentice Hall.
- [34] William F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales* (2ª Edición), Ed. McGraw Hill (1993)
- [35] J. J. Saura, K.A. Habib, C. Ferrer, M.S. Damra, I.Cervera, E. Giménez, L. Cabedo, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **47**, 1, 7-12 (2008).
- [36] J. S. Kim, H. A. Marzouk, and P. J. Reucroft, J. D. Robertson, C. E. Hamrin, Jr.; *Appl. Phys. Lett.* **62** (7), (1993).
- [37] A. Mosquera, J.A. Varela, A. C. Caballero, J.E. Rodríguez-Paéz; *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **47**, 1, 24-28 (2008).
- [38] Yu-Wen Zhao and H. Suhr; *Appl. Phys. A*, **55** (2), 176-179 (1992).
- [39] G. Wang, O. Marty, C. Garapon, A. Pillonnet, W. Zhang; *Appl. Phys. A* **79**, 1599–1602 (2004).
- [40] P-H. Haumesser, J. Théry, P-Y. Daniel, A. Laurent, J. Perrière, R. Gomez-San Roman, R. Perez-Casero, *J. Mater. Chem.*, **7**(9), 1763–1767 (1997).
- [41] Ali Dolatabadi, Javad Mosatghimi, Valerian Pershin, *Proceedings of the International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03)*, IEEE Computer Society, 94-100 (2003).
- [42] J. K. Rieke, F. Danniels, *J. Phys. Chem.* **61**(5), 631-633 (1957).
- [43] R. S. Mc Dougall and S. Rudin, *Health Phys.* **19** (2), 281 (1970).
- [44] M. Osvay and T. Biro, *Nucl. Instrum. Meth.*, **175**, 60 (1 980).
- [45] S. K. Mehta and S. Sengupta, *Phys. Med. Biol.*, **22**(5), 863(1976).
- [46] M.S. Akselrod and V.S. Kortov, *Crystals. Radiat. Prot. Dosim.*, **33** (1/4), 123 (1990).
- [47] S. W. S. McKeever, M. Moscovitch and P. D. Townsend, *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*, Nuclear Technology Press Ashford, Kent (1995).

- 
- [48] M. Ranogajec-Komor, *Thermoluminescence Dosimetry – Application in Environmental, Monitoring Radiation Safety Management*, Vol.2, No.1, 2-16 (2003).
- [49] *Chemistry of the Elements* (2nd Edition), Greenwood, N.N.; Earnshaw, A., Elsevier (1997).
- [50] *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Francis Galasso; Pergammon Press (1970).
- [51] G. H. Prengel, W. Heinrich, G. Roder, and K. H. Wendt, *Surf. Coat. Technol.* **68–69**, 217- (1994).
- [52] O. Zywitzki, G. Hoetzs, F. Fietzke, and K. Goedicke, *Surf. Coat. Technol.* **82**, 169 (1996).
- [53] O. Zywitzki and G. Hoetzs, *Surf. Coat. Technol.* **86–87**, 640 (1996).
- [54] Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, and H. Bolt, *Surf. Coat. Technol.* **142–144**, 260 (2001).
- [55] R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, and H. Bolt, *Surf. Coat. Technol.* **174–175**, 606 (2003).
- [56] O. Kyrilov, D. Kurapov, J.M. Schneider, *Appl Phys A* **80**, 1657 (2005).
- [57] J. M. Andersson, Z. Czigány, P. Jin, and U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 117 (2004).
- [58] S. Ruppi and A. Larsson, *Thin Solid Films* **388**, 50 (2001).
- [59] A. Larsson and S. Ruppi, *Int. J. Refract. Hard Mater.* **19**, 515 (2001).
- [60] F. Fietzke, K. Goedicke, and W. Hempel, *Surf. Coat. Technol.* **86**, 657 (1996).
- [61] O. Zywitzki and G. Hoetzs, *Surf. Coat. Technol.* **94–95**, 303 (1997).
- [62] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschutz, G. Erkens, T. Leyendecker, and M. Feldhege, *Surf. Coat. Technol.* **120–121**, 213 (1999).
- [63] H. Randhawa, *J Vac Sci Technol A* **7**, 2346 (1989).
- [64] H. Bolt, F. Koch, J.L. Rodet, D. Karpov, S. Menzel, *Surf. Coat. Technol.* **116**, 956 (1999).
- [65] Z. W. Zhao, B. K. Tay, S.P. Lau, C.Y. Xiao, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 906 (2003).
- [66] Q. Li, Y-H Yu, C.S. Bhatia, L.D. Marks, S.C. Lee, Y.W. Chung, *J Vac Sci Technol A* **18**, 2333 (2000).
- [67] R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt, *Surf Coat Technol* , **174–175**, 606 (2003).
- [68] S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, B. Rafferty and L. M.

- 
- Brown, J. Schwan, D. F. Franceschini, G. Mariotto; *J. Appl. Phys.* **81** (6), 2626-2634 (1997).
- [69] S. E. Rodil, *Recent Res. Devel. Applied Phys.*, **6**, 391-426 (2003).
- [70] S. E. Rodil, S. Muhl, *Diamond and Relat. Mater.*, **13**, 1521-1531 (2004)
- [71] L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, O. Olea-Mejía, S. Muhl, A. Arrieta, E. Haro-Poniatowski, *Appl. Phys. A*, **79**, 1133 (2004).
- [72] S. E. Rodil, S. Muhl, S. Maca, A. C. Ferrari, *Thin Solid Films*, **433**, 119 (2003).
- [73] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford (1984)[48] R. L. Davies, *Handbook of Chemistry and Physics* CRC (1994).
- [74] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/C/allotropes.html>
- [75] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095-14107 (2000).
- [76] D.R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1611-1664 (1996).
- [77] J. Robertson, *Mater. Sci. and Eng. R* **37**, 129-281 (2002).
- [78] *Properties of Amorphous Carbon*, Edit. Silva, S. Ravi P. © 2003 Institution of Engineering and Technology
- [79] J. Robertson, *Adv. Phys.* **35**, 317-374 (1986).
- [80] S. Muhl, J.M. Méndez, *Diamond and Relat. Mater.* **8**, 1809-1830 (1999).
- [81] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **67**, 155306-(1-20) (2003).
- [82] S. Muhl and S.E. Rodil, "Nitrogen in a-CN", *properties of amorphous carbon*, edited by SR, 31-33 (2003)
- [83] M. Melo Hinojosa, A. Reyes Martín, *La rugosidad de las superficies: Topometría*, Revista Ingenierías, (2001).
- [84] O. C. Wells; *Scanning Electron Microscopy*, McGraw Hill, New York, (1974).
- [85] J. Goldstein, D. Newbrury, P. Echlin; D. Joy, CH. Fiori, E. Lifshin; *Scanning electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, 928 New York (1984).
- [86] S. Romero, M. Fernández, G. Murillo, H.M. Berdejo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **194**, 164 (2002).
- [87] E.O. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*, Reverté, Barcelona (1990).
- [88] H. F. Walton, J. Reyes, *Análisis químico e instrumental moderno*, Reverté, España (1983)

- 
- [89] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symetry and Spectroscopy*, an introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Dover, New York (1978).
- [90] J. R. Lakowics, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1983).
- [91] R. Kelly y A. Miotello, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **122**, 374-400 (1997).
- [92] P. Richet, P. Gillet, A. Pierre, M. Ali Bouhfid, I. Daniel and G. Fiquet, *J. Appl. Phys.*, **74**, 5451-5456, (1993).
- [93] Downs R T (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13.
- [94] M. J. Springis, J. A. Valbis, , *Phys. Stat. Sol. (b)* **123**, 335 (1984).
- [95] K. H. Lee, J. H. Crawford, Jr., *Phys. Rev. B*, **15** (8), 4065-4070 (1977).
- [96] J. Herber, C. Muhlig, W. Triebel, N. Danz, R Thielsch, N. Kaiser. *Appl. Phys. A*, **75**, 637-640 (2002).
- [97] S. V. Gorbunov, S. O. Cholakh, V. A. Pustovarov, V. Yu Yakovlev, A. F. Zatsepin, A. I. Kucharenko, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2** (1), 351–354 (2005).
- [98] S. R. Desai, H. Wu, C. M. Rohlfing, Lai-Sheng Wang, *J. Chem. Phys.*, **106** (4), 1307-1317 (1997).
- [99] Chen, R;. Kinetics of thermoluminescence glow peaks. in: Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry, Horowitz YS (Ed), CRC Press, Boca Raton (1984).
- [100] R. Chen, *Journal of Applied Physics*, **40**, 570-585 (1969).
- [101] W. G. Buckman, *Health Phycs.*, **22** (4), 402 (1972).
- [102] K. J. Caulfield, R. Cooper, *Phys. Rev. B*, **47** (1), 55-61 (1993).
- [103] K. H. Lee, J. H. Crawford, Jr., *Phys. Rev. B*, **19** (6), 3217-3221 (1979).
- [104] J. G. Hidalgo, R. Serna, E. Haro Poniatowski, C. N. Afonso, *Appl. Phys. A*. **79**, 915-918 (2004).
- [105] Casiraghi C , Ferrari AC, Robertson J, *Phys. Rev. B* **72**, 085401 (2005).
- [106] E. Borch, C. Furetta, G. Kitis, C. Leroy, R.S. Sissmann, A.J. Whitehead; *Radiat. Prot. Dosim.* **65**, 291 (1996).
- [107] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, DOVER, London (1965).
- [108] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic properties in non-crystalline materials*, Oxford University Press, London (1971).

- [109] N. Savvides, *J. Appl. Phys.*, **59**, 4133-4145 (1986).
- [110] M. H. Brodsky, *Amorphous Semiconductors*, Topics in Applied Physics **36**, Springer-Verlag, New York (1979).
- [111] O. Amir, R. Kalish, *J. Appl. Phys.*, **70**, 4958 (1991).
- [112] G.D. Cody, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, in: J.I. Pankove (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, 21B, Academic Press, New York (1984).

# 7

## APÉNDICE

### **Método de ajuste a la curva de absorbanza ASF (*absorbance spectrum fitting*)**

Una de las propiedades más utilizadas en el estudio de películas de nitruro de carbono amorfo es la brecha óptica, la cual varía con: el contenido de nitrógeno, el tipo de enlaces, la fracción y/o la distribución de enlaces presentes. Se sabe que las propiedades electrónicas y ópticas del carbono amorfo dependen fuertemente de los enlaces  $sp^2$ . Se ha mostrado que la brecha óptica depende de la fracción de enlaces  $sp^2$  y de los tamaños de cúmulos de enlaces  $sp^2$  presentes en el material. Brechas grandes corresponden a fracciones bajas de enlaces  $sp^2$  y/o pequeños cúmulos de  $sp^2$ , mientras que al aumentar la fracción de  $sp^2$  y formar cúmulos de mayor tamaño, la brecha se reduce. Para el nitruro de carbono amorfo se ha seguido un análisis similar.

La determinación de la brecha óptica de los materiales amorfos es difícil de realizar, debido principalmente a que los límites de las bandas de conducción y valencia no son abruptos y a que los estados en las “colas” de las bandas (*tail states*) complican más la determinación de la brecha. Lo anterior a motivado el desarrollo de algunas aproximaciones empíricas para determinar la brecha de este tipo de materiales [107–110]. Las más comunes están basadas en medidas del coeficiente de absorción óptica del material ( $\alpha$ ) en función de la energía del fotón, sin embargo, estos tienen como complicación adicional el hecho de que para obtener  $\alpha$ , la cual puede definirse en primer aproximación como:  $\alpha = \frac{2.3}{x} A$ , se requiere de al menos dos mediciones diferentes, el espesor de la película ( $x$ ) y la absorbancia ( $A$ ). Si se requiere tener una mejor aproximación de  $\alpha$ , es necesario conocer adicionalmente el índice de refracción y la reflectancia del material [107]. Entre los métodos más comunes para obtener la brecha óptica de materiales amorfos y en particular del nitruro de carbono amorfo se encuentran los llamados “*Brecha de Tauc*” ( $E_T$ ) y la “*Brecha  $E_{04}$* ”, que requieren de mediciones de absorbancia y de espesores de las películas delgadas.

Como parte del desarrollo de este trabajo de tesis, se propuso un método alternativo para obtener la brecha óptica de películas delgadas amorfas, que requiere únicamente de mediciones de absorbancia de la película de a-CN<sub>x</sub>. Entre otras cosas se tuvo también como motivación el desarrollar un método que requiriese el mínimo de equipo posible dadas las condiciones actuales en muchos laboratorios. Este método no destructivo, fiable y rápido, permite obtener adicionalmente el espesor de las películas delgadas.

Con la finalidad de comparar la validez de la técnica propuesta, se realizaron cálculos de brecha óptica de las películas delgadas por los dos métodos usuales ( $E_T$  y  $E_{04}$ ). A continuación, se describe la deducción del método propuesto y la comparación de los resultados obtenido de la brecha y espesores con los métodos convencionales.

### Determinación de la brecha óptica

Usualmente hay dos maneras de definir la brecha óptica en materiales amorfos, la denominada “brecha  $E_{04}$ ”, cuyo valor se determina como la energía para la cual el coeficiente de absorción  $\alpha$  toma el valor de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . La otra es la denominada “brecha de  $Tauc$ ” que se determina graficando  $\sqrt{\alpha E}$  vs  $E$  y extrapolando la parte lineal del grafico, siendo el valor de la brecha  $Tauc$  la energía correspondiente a la intercepción con el eje  $E$ .

Generalmente para obtener la brecha óptica se utilizan las propiedades ópticas del material. Las propiedades ópticas de los aislantes no magnéticos e isotrópicos se describen en términos de la función dieléctrica y el índice de refracción complejos definidos como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \quad , \quad N = n + i k$$

donde las propiedades ópticas de absorción del material se obtienen de las partes imaginarias  $\varepsilon_2$  y  $k$ , y para una frecuencia dada se relacionan de la siguiente manera

$$\varepsilon_2 = 2 n k = c n \alpha / \omega \tag{7.1}$$

El coeficiente de absorción  $\alpha$  está definido por la ley de *Lambert-Beer* como:

$$I(\omega, x) = I_0 e^{-\alpha(\omega) x}$$

donde  $I(\omega, x)$  es la intensidad de la luz después de atravesar una longitud  $x$  en un medio e  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente en  $x = 0$ .

La densidad óptica o absorbancia de un medio o sustancia esta definida en función de la transmitancia como

$$A = D.O. = -\log_{10} T = \log_{10}(I_0/I) = \log_{10} (e^{-\alpha(\omega) x})$$

de donde se obtiene finalmente que

$$\alpha = \frac{2.3}{x} A \quad (7.2)$$

De esta ecuación es claro que para determinar el coeficiente de absorción es necesario conocer la absorbancia y el espesor de la película.

Si se desea mejorar la determinación del coeficiente de absorción, es común realizar correcciones en la absorbancia, asumiendo que existe una parte de la luz no transmitida, que se está reflejando, y el coeficiente de absorción se puede describir como

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{T}{1-R}\right)$$

donde  $T$  es la transmitancia y  $R$  la reflectancia de la película, para el caso concreto de películas delgas depositadas sobre un sustrato,  $R$  se puede calcular con los índices de refracción de la película  $n_p$  y del sustrato  $n_s$ , a partir de la ecuación deducida de los coeficientes de *Fresnel* como:

$$R = \frac{(n_s - n_p^2)^2}{(n_s + n_p^2)^2}$$

o bien  $R$  puede ser medida en función de la longitud de onda, de esto se puede hacer notar que además de conocer el espesor, es necesario medir otras propiedades ópticas de la película lo cual complica el problema experimentalmente [107].

La relación de *Tauc* se obtiene suponiendo que la parte central en los bordes de las bandas de conducción y de valencia son parabólicos [108,110] lo que se expresa por la ecuación:

$$\omega^2 \varepsilon_2(\omega) = B (\hbar\omega - E_T)^2 \quad (7.3)$$

donde la brecha óptica se denota  $E_T$ . Si  $n$  permanece constante sobre la región medida podemos utilizar la ecuación (7.1), haciendo un cambio de variable de  $\omega$  a  $E$  y sustituyendo en (7.3) tenemos

$$\sqrt{\alpha E} = B (E - E_T) \quad (7.4)$$

donde  $B$  es una constante de proporcionalidad.

Dado que las mediciones de absorbancia se realizan en términos de la longitud de onda, la ecuación de  $Tauc$  puede expresarse en una forma más útil como:

$$\alpha E = B^2 (E - E_T)^2$$

$$\alpha = \frac{B^2}{E} (E - E_T)^2$$

$$\alpha = B^2 E \left(1 - \frac{E_T}{E}\right)^2$$

si realizamos un cambio de variable de  $E$  a longitud de onda  $\lambda$

$$\alpha = \frac{B^2 hc}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2$$

y sustituyendo (7.2)

$$A = \frac{C_1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2$$

donde  $A$  es la absorbancia,  $\lambda_0$  es la longitud de onda que corresponde a la energía de la brecha de  $Tauc$ ,  $E_T$ ,

$$C_1 = \frac{x B^2 h c}{2.3} \quad (7.5)$$

es una constante,  $h$  es la constante de *Plank* y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío, finalmente tenemos

$$A = C_1 \lambda \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 + C_2 \quad (7.6)$$

donde  $C_2$  es un factor de corrección por reflexión y  $\lambda_0$  es la longitud de onda que define a la energía la brecha óptica. El valor de la brecha óptica  $E_{ASF}$  en eV, está dado en términos del parámetro  $\lambda_0$  por:

$$E_{ASF} = \frac{1240}{\lambda_0} \quad (7.7)$$

Así la ecuación (7.6) permite determinar el valor de la brecha óptica  $E_{ASF}$ , si se realiza un ajuste al espectro de absorción, considerando como parámetros de ajuste a  $C_1$ ,  $C_2$  y  $\lambda_0$ . Este método tiene la ventaja de que únicamente se necesita el espectro de absorción y no se requiere información adicional como el espesor o el índice de refracción.

Adicionalmente, con este método es posible determinar el espesor de la película delgada a partir de la ecuación 7.5, con el valor del parámetro ajustado  $C_1$  y conociendo el valor de la constante  $B$  para el material, como:

$$x = \frac{2.3 C_1}{B^2 h c} \quad (7.8)$$

Los valores de  $B$  pueden obtenerse utilizando el procedimiento usual para la determinación de la brecha  $Tauc$ , es decir, se obtiene de la pendiente de recta ajustada al gráfico  $\sqrt{\alpha E}$  vs  $E$ .

### Calculo de la brecha óptica con el método propuesto ASF

En la figura 7.1 se muestra un espectro de absorbancia de una película de a-CN<sub>x</sub> depositada a 13 J/cm<sup>2</sup> de fluencia.

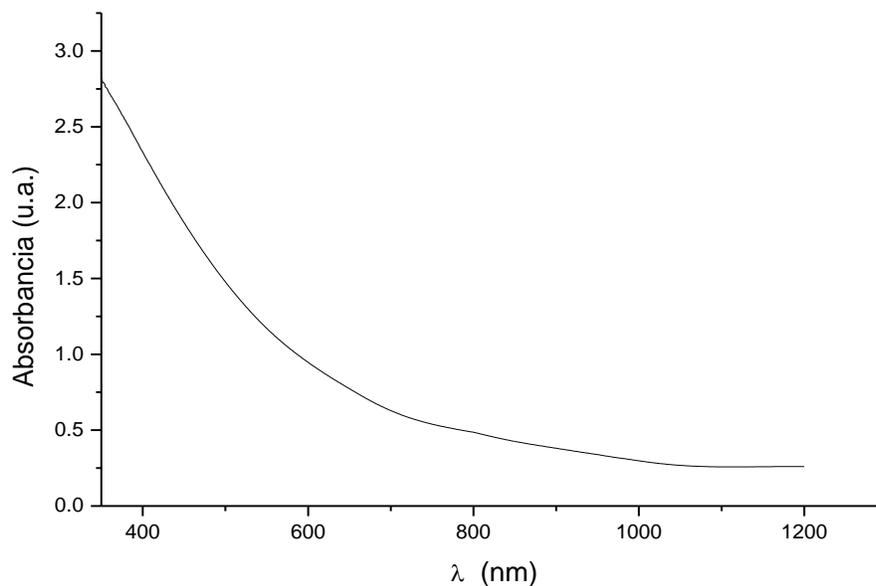


Figura 7.1. Absorbancia de una película de a-CN<sub>x</sub> depositada a 13 J/cm<sup>2</sup> de fluencia

En la figura 7.2 se muestra el espectro de absorbancia de la película junto con un ajuste realizado con el modelo propuesto ASF (ec. 7.6), el ajuste se realizó utilizando software comercial (Origin7). Como se puede observar en la figura, se obtiene un ajuste razonable de la curva experimental. El valor de la brecha óptica obtenido de la ec. 7.7, con el parámetro  $\lambda_0 = 1112.95$  corresponde a 1.1 eV. Los otros parámetros de ajuste toman los valores:  $C_1 = 2033.52$  y  $C_2 = 0.090$ .

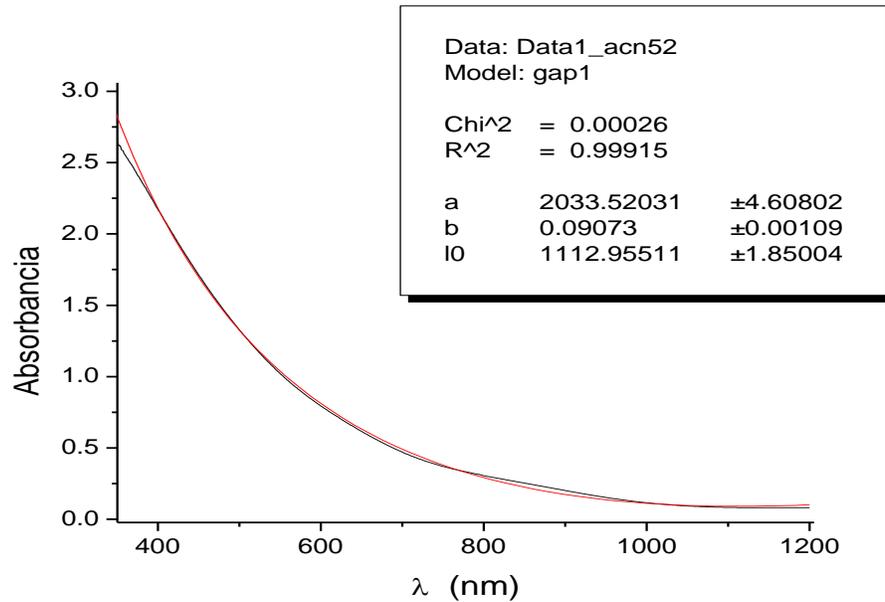


Figura 7.2. Ajuste al espectro de absorbancia de la película de a-CN<sub>x</sub> depositada a 13 J/cm<sup>2</sup>.

En el grupo de muestras estudiadas, el parámetro  $C_2$  toma valores entre 0.02 y 0.1, mostrando que la contribución por reflectividad de la película es pequeña. Para corroborar esto se midieron los espectros de reflectancia de las películas de a-CN<sub>x</sub>. En la figura 7.3 se muestra el espectro de reflectancia de la misma película que se muestra en la figura 7.2, como se puede observar, la contribución por reflectividad de la película es en general menor al 8% a 600 nm. Las demás capas mostraron un comportamiento bastante similar.

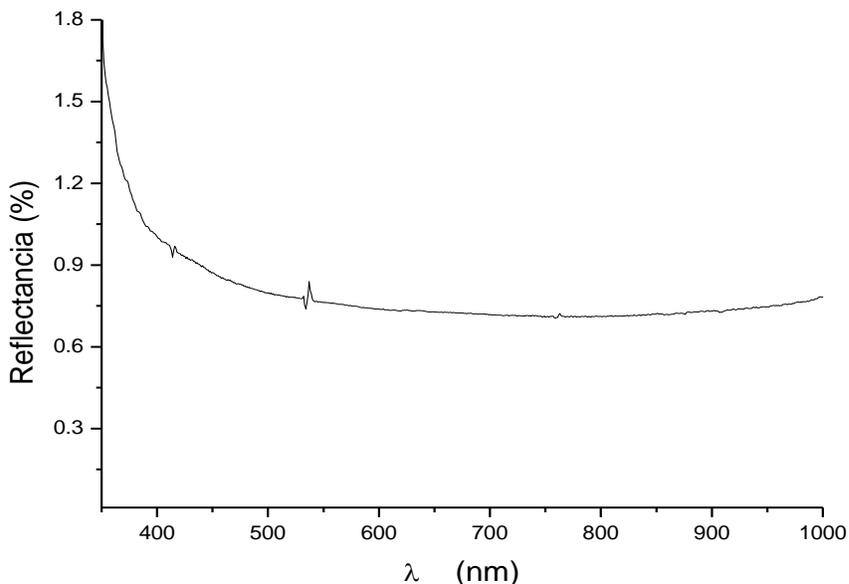


Figura 7.3. Espectro de reflectancia de una película de a-CN<sub>x</sub>.

Cabe mencionar que el ajuste es dependiente del rango de longitudes utilizado considerado, en relación al límite inferior de longitudes de onda se resuelve al considerar valores de longitud de onda superiores al límite de absorción del sustrato; en cuanto al límite superior depende de la película en particular y éste puede variar dependiendo de la película, debido probablemente a que se sale del rango de validez de  $Tauc$ , donde la descripción correspondería al modelo de *Urbach*.

### Calculo de la brecha óptica con los métodos convencionales

Para determinar el valor de la brecha óptica del material utilizando el método de  $Tauc$ , se calculó el coeficiente de absorción  $\alpha(\omega)$  a partir de mediciones de absorbancia óptica y del espesor de la película (medida con un perfilómetro) utilizando la ecuación (7.4). Siguiendo el procedimiento establecido, se graficó  $\sqrt{\alpha E}$  vs  $E$  y se extrapoló la región lineal. En la figura 7.4 se puede apreciar lo mencionado anteriormente. El valor obtenido para la brecha en este caso es de 1.05

que concuerda razonablemente con el valor que obtuvimos utilizando el método propuesto.

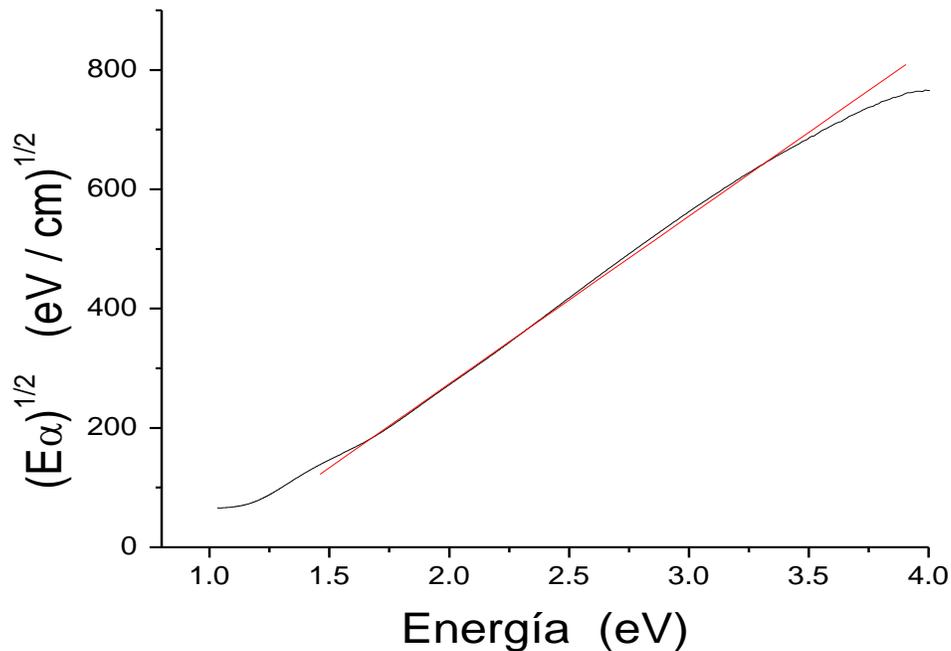


Figura 7.4. Gráfico de  $Tauc$ , de una película de  $a-CN_x$ .

Con los valores de alfa (ec. 7.2), determinamos directamente del gráfico  $\alpha$  vs  $E$ , el valor de la brecha  $E_{04}$ , como puede verse en la figura 7.5. En este caso se obtuvo un valor de 1.37 eV, valor mayor a determinado anteriormente. Cabe señalar, sin embargo, que en general para películas delgadas de  $a-CN_x$  los valores de  $E_{04}$  son siempre mayores que los valores de la brecha  $Tauc$  [72-111].

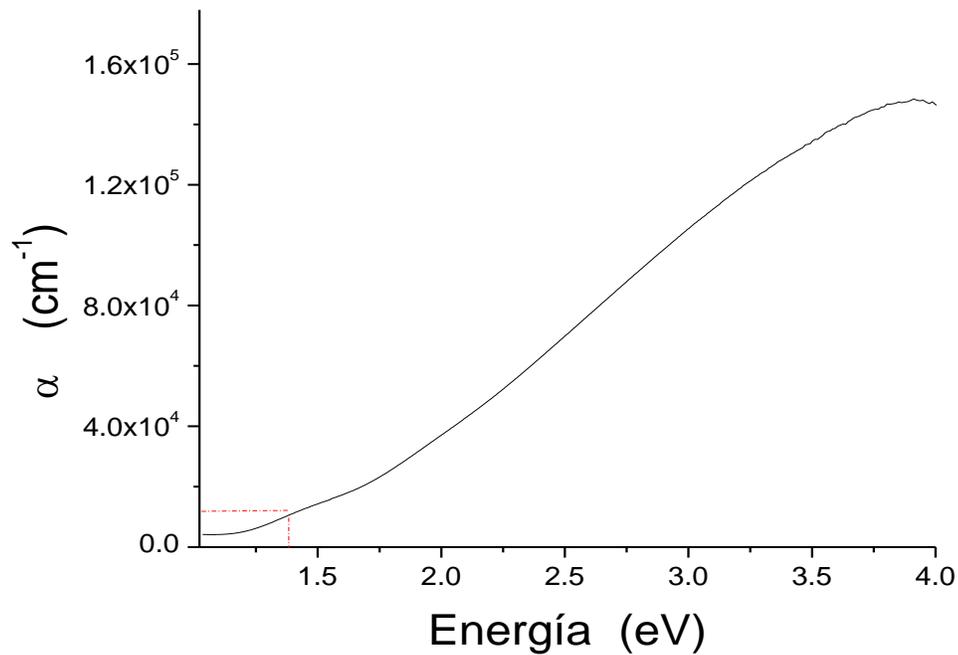


Figura 7.5 grafico del Coeficiente de absorción

### Comparación entre los valores de brecha óptica obtenidos con los tres métodos

Se determinó la brecha óptica a partir de los espectros de absorbancia de las películas delgadas en el intervalo de 350 nm a 700 nm de longitud de onda. En la tabla 7.1 y la figura 7.6 se presentan los valores de brecha óptica determinados mediante los tres métodos discutidos anteriormente, para una serie de películas de nitruro de carbono depositadas a diferentes fluencias.

Tabla 7.1. Valor de la brecha óptica obtenido por los tres métodos.

Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )	$E_{ASF}$ (eV)	$E_T$ (eV)	$E_{04}$ (eV)
6.1	0.78	0.64	1.00
8.3	0.65	0.63	1.05
11.2	1.00	1.02	1.37
13.5	1.11	1.05	1.36
15.9	1.27	1.30	1.65
23.0	1.33	1.34	1.93
28.2	1.29	1.30	1.82
39.6	1.32	1.46	2.38

De la figura 7.6 es interesante destacar dos cosas, primero, se tiene una buena concordancia entre los valores de brecha obtenidos siguiendo el procedimiento de *Tauc* y los del ajuste propuesto, de hecho, la desviación promedio entre ellos es de aproximadamente el 5%. Esto es de esperarse ya que se está usando el mismo modelo de cálculo, sin embargo, en el caso del ajuste propuesto no es necesario conocer el espesor de la capa, lo que resulta una ventaja. Segundo, como se puede observar el comportamiento de la brecha en función de la fluencia del láser utilizada es el mismo en los tres casos, lo cual indica cual es el efecto de la fluencia en el tipo de material que se está depositando, la brecha óptica aumenta conforme aumenta la fluencia láser.

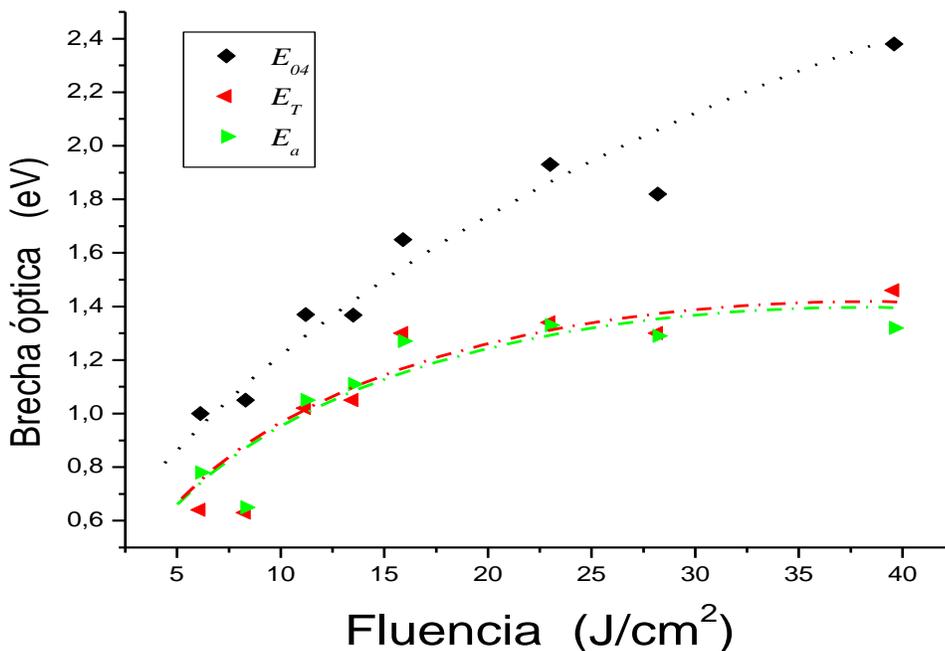


Figura 7.6. Brecha óptica de películas de  $\text{CN}_x$  a diferentes fluencias del láser de ablación, obtenidas por tres diferentes métodos.

Evidentemente la información que se extraiga de cualquiera de los valores de brecha dará la misma información. Cabe mencionar que el valor que se determina de brecha óptica podría no corresponder al valor absoluto de esta magnitud; sin embargo, el método permite establecer la tendencia de la brecha como función de algún parámetro variado. En efecto, otros autores han puntualizado que es más fácil determinar cambios en la brecha óptica de un semiconductor amorfo que el valor absoluto de la magnitud [112]. Así mismo, se puede hacer notar que, los valores obtenidos en este trabajo concuerdan con los obtenidos por otros autores para películas de a- $\text{CN}_x$  con propiedades similares [72,111].

Adicionalmente, con el propósito de demostrar que el método funciona adecuadamente para películas delgadas de a- $\text{CN}_x$  preparadas utilizando técnicas de depósito diferentes, se depositaron películas delgadas a- $\text{CN}_x$  por magnetron sputtering y se compararon los resultados del método propuesto con resultados

obtenidos por elipsometría espectroscópica (SWE), una técnica bastante confiable, pero de difícil acceso. La figura 7.7 muestra la brecha óptica, calculada por el método propuesto, el método de *Tauc* y elipsometria, de películas delgadas de nitruro de carbono depositadas por magnetrón *sputtering* a diferentes potencias de plasma. En este caso, también se tiene la misma concordancia de entre los valores y también se observa la tendencia que la propiedad tiene con los parámetros de depósito. Esto demuestra que el método ASF es una herramienta útil, rápida y fiable para estimar la brecha óptica.

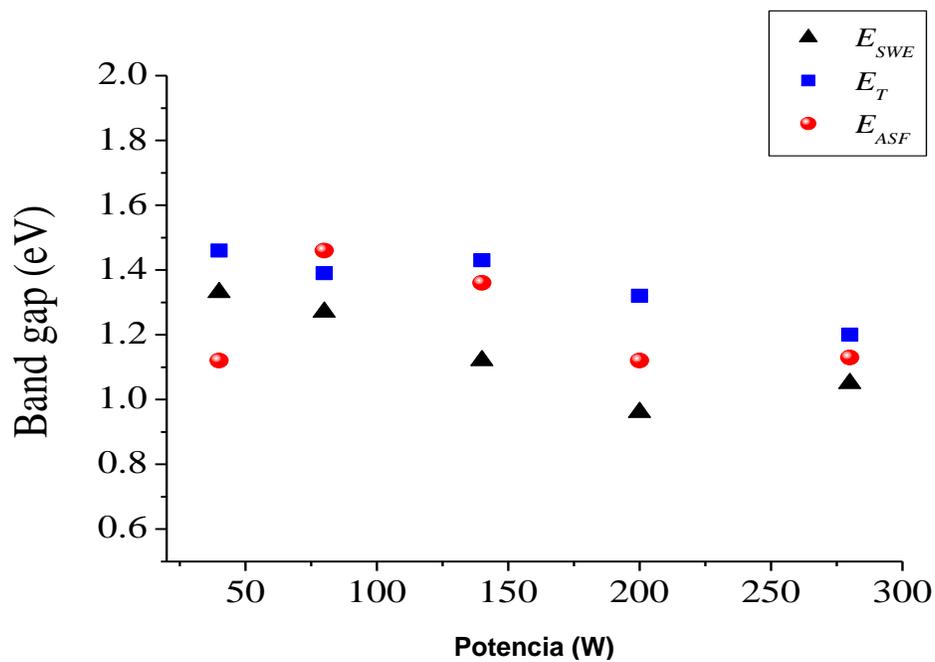
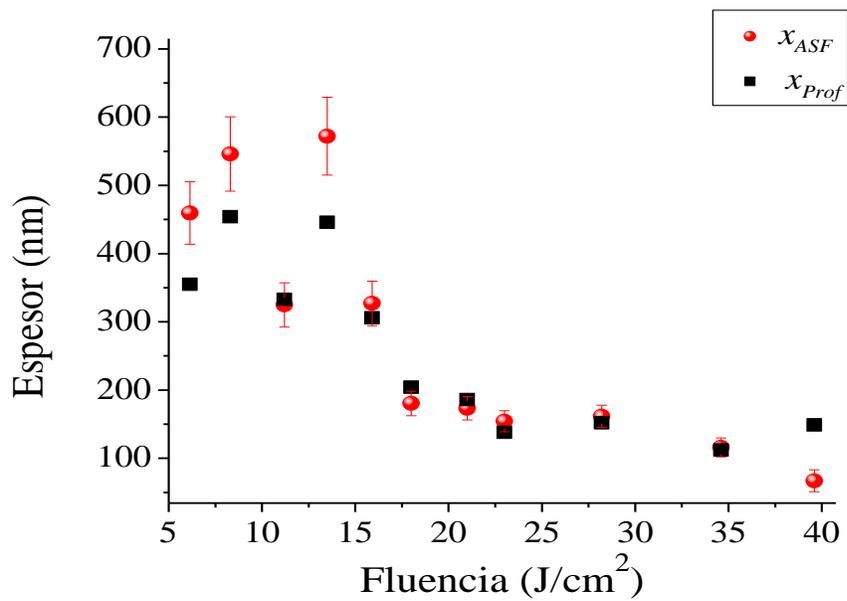


Figura 7.7. Brecha óptica de películas de CN<sub>x</sub> a diferentes potencias del plasma de *sputtering*, obtenidas por tres diferentes métodos.

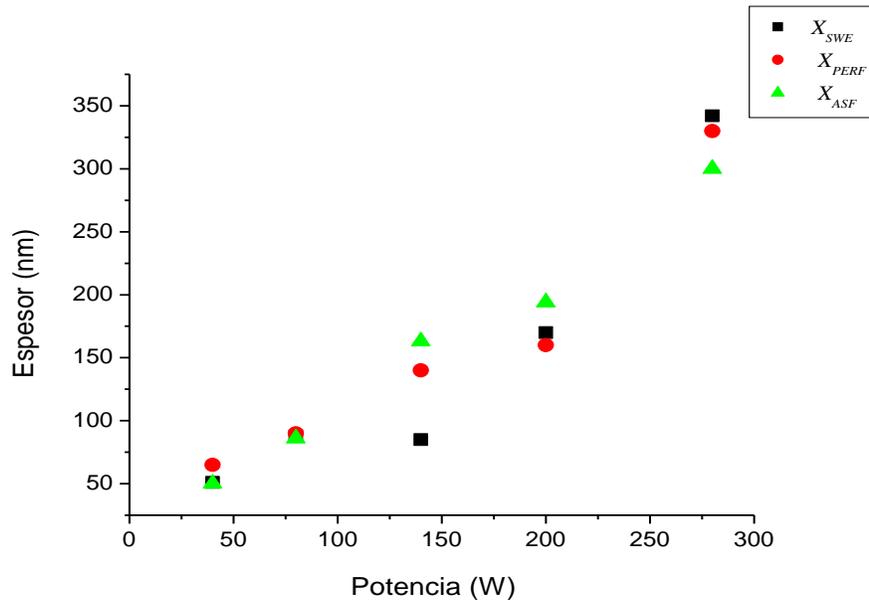
---

**Determinación y comparación entre los valores de espesores obtenidos con el método ASF, con un perfilómetro y por elipsometría espectroscópica.**

La determinación de los espesores se realizó con el método ASF, a partir de la ec. 7.8. El valor de la constante  $B$  se determinó aplicando el método de  $Tauc$  a las películas delgadas depositadas por ablación, y se encontró que  $B = 263 \pm 25$ .



a)



b)

Figura 7.8. Espesores de las películas delgadas en función de los parámetros de depósito utilizados, a) fluencia láser para PLD y b) potencia del plasma para *sputtering*.

La figura 7.8 muestra los resultados de espesores obtenidos por ambas técnicas, ASF y perfilómetro, para las dos series de películas delgadas, ablación láser (fig 7.8a) y *sputtering* (fig 7.8b). Se incluyeron barra de error a los valores obtenidos por ASF, debidas a la incertidumbre asociada al cálculo de  $B$ . Como se puede observar, los resultados muestran que los espesores obtenidos por nuestro método tienen buena correspondencia con los obtenidos por perfilometría y elipsometría, revelando la misma tendencia en función de los parámetros utilizados en el depósito, la fluencia láser figura 7.8.a o la potencia del plasma figura 7.8.b; y nuevamente aportando una buena estimación de las tendencias de la propiedad con los parámetros de depósito.

---

## PUBLICACIONES

### ARTICULOS

1. L. Escobar-Alarcón, E. Camps, A. Arrieta, S. Romero, P. R. Gonzáles, O. Olea-Mejía, R. Díaz-Estrada;

*Termoluminiscencia de películas delgadas depositadas por ablación láser*

publicado en extenso en las memorias del VI Conferencia Internacional y XVI Congreso Nacional sobre Dosimetría y Estado Sólido (2003).

2. L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, O. Olea-Mejía, S. Muhl, A. Arrieta, E. Haro-Poniatowski

*Thermoluminescent a-CN thin films properties as a function of plasma parameters*

*Appl. Phys. A* **79**, 1133-1135 (2004).

3. A. Arrieta, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Muh,

*Synthesis and characterization of a-CN<sub>x</sub> thin films prepared by laser ablation,*

*Superficies y Vacío*, **17** (3) (2004).

4. A. Arrieta, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, R. Sosa, J.A. Mejía-Hernández,

*Propiedades de películas delgadas de nitruro de carbono depositadas por ablación láser,*

publicado en extenso en memorias de las JORNADAS DEL POSGRADO DIVISIONAL EN CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA Septiembre (2004).

5. Arrieta Castañeda Alma, Escobar Alarcón Luis, Camps Carvajal Enrique, Romero Hernández Saúl, Mejía Hernández José Antonio, González Martínez Pedro, Camacho López Marco A,

*Efecto de la energía de los iones en las propiedades físicas de películas delgadas*

- 
- de  $CN_x$  depositadas por ablación,  
publicado en extenso en el *XIV Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN* (2004).
6. Enrique Camps, L. Escobar-Alarcón, M. A. Camacho-López, Enrique Viguera, S. Muhl, A. Arrieta,  
*Laser Ablation Plasma Parameters Influence on the Deposition Process of Amorphous Carbon*,  
*American Institute of Physics Conference Proceedings*, **759**, 28 (2005).
7. L. Escobar-Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, S. Romero, M. A. Camacho-Lopez  
*Infrared and Raman characterization of amorphous carbon nitride thin films prepared by laser ablation*  
*Superficies y Vacío* **18(3)**, 9-12 (2005)
8. L. Escobar-Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, S. Romero, S. Muhl, M.A. Camacho-López,  
*Effects of deposition parameters on the properties of amorphous carbon nitride thin films prepared by laser ablation*,  
*Journal of Physics: Conference Series*, **59**, 492–496 (2007).
9. A. Arrieta, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, P.R. González;  
*Thermoluminescence response of aluminum oxide thin films subject to gamma irradiation*,  
*Radiation Effects and Defects in Solid*, Vol.**160**, Nos. 10-11,1-5 (2007).
10. L. Escobar-Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, S. Romero, S. Muhl, M. A. Camacho-López,  
*a-CN thin film properties as a function of laser ablation plasma parameters*,  
*Diamond & Related Materials*, **16**, 1291–1294 (2007)
11. L. Escobar-Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, S. Muhl, S. Rodil, E. Viguera-Santiago,

---

*An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films,*

Applied Surface Science, **254**, 412–415 (2007)

12. L. Escobar-Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, S. Romero, M. Fernandez, E. Haro-Poniatowski,

*Influence of the plasma parameters on the properties of aluminum oxide thin films deposited by laser ablation,*

Applied Physics A, **93**, 605–609 (2008).

### CONGRESOS

1. “TERMOLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER”

*XVI Congreso Nacional sobre Dosimetría y Estado Sólido* realizado del 10 al 12 de Septiembre del 2003.

2. “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE  $\alpha$ -CN<sub>x</sub> PREPARADAS POR ABLACIÓN LÁSER”

*XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de ciencia de Superficies y Vacío* celebrado del 29 de Septiembre al 2 de Octubre del 2003.

3. “THERMOLUMINESCENT  $\alpha$ -CN THIN FILMS PROPERTIES AS A FUNCTION OF PLASMA PARAMETERS”

7<sup>th</sup> Conference on Láser Ablación celebrado del 5 al 10 de Octubre de 2003.

4. “PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE CARBONO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER”

JORNADAS DEL POSGRADO DIVISIONAL EN CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA realizado en el Colegio Nacional del 6 al 10 de Septiembre 2004.

5. “DETERMINATION OF THE OPTICAL BAND GAP IN CARBON NITRIDE THIN FILMS”

XXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales celebrado del 27 al 30 de Septiembre 2004.

6. *“EFECTO DE LA ENERGÍA DE LOS IONES EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE  $CN_x$  DEPOSITADAS POR ABLACIÓN”*,

XIV Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN realizado del 24 al 26 de Noviembre del 2004.

7. *“CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER”*,

XXV Congreso Nacional de la Sociedad de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, realizado del 26 al 30 de Septiembre de 2005.

8. *“CARACTERIZACIÓN FOTOLUMINISCENTE DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER”*,

XLVIII Congreso Nacional de Física realizado del 17 al 21 de Octubre de 2005.

9. *“THERMOLUMINESCENCE RESPONSE OF ALUMINUM OXIDE THIN FILMS SUBJECT TO GAMMA IRRADIATION”*,

*IX INTERNATIONAL SYMPOSIUM, XIX NATIONAL CONGRESS ON SOLID STATE DOSIMETRY* celebrado del 29 de Agosto al 1 Septiembre del 2006.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00021

Matrícula: 202280080

PLASMAS PRODUCIDOS POR  
ABLACION LASER:  
CARACTERIZACION Y APLICACION  
EN EL DEPOSITO DE PELICULAS  
DELGADAS

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 8 del mes de diciembre del año 2009 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ
- DR. MIGUEL ANGEL MELENDEZ LIRA
- DR. LUIS ESCOBAR ALARCON
- DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ
- DR. JOSE LUIS HERNANDEZ POZOS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: ALMA MIREYA ARRIETA CASTAÑEDA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



*Alma M. Arrieta*

ALMA MIREYA ARRIETA CASTAÑEDA  
ALUMNA

REVISÓ

*[Signature]*

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

*[Signature]*

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

*[Signature]*

DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ

VOCAL

*[Signature]*

DR. MIGUEL ANGEL MELENDEZ LIRA

VOCAL

*[Signature]*

DR. LUIS ESCOBAR ALARCON

VOCAL

*[Signature]*

DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ

SECRETARIO

*[Signature]*

DR. JOSE LUIS HERNANDEZ POZOS