

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Óptica con orientación en Óptica Física**

**Síntesis de los óxidos metálicos inducidos por irradiación láser
de pulsos ultracortos: ZnO y SnO**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Yasmín Esqueda Barrón

Ensenada, Baja California, México
2018

Tesis defendida por
Yasmín Esqueda Barrón

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Santiago Camacho López
Director de tesis

Miembros del comité
Dr. Roger Sean Cudney Bueno

Dr. Israel Rocha Mendoza

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Dr. Jesús Israel Mejía Silva



Dr. Israel Rocha Mendoza
Coordinador del Posgrado en Óptica

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Yasmín Esqueda Barrón © 2018

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Yasmín Esqueda Barrón** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Síntesis de los óxidos metálicos inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos: ZnO y SnO

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López
Director de tesis

En este trabajo se demuestra la formación de micro y nanoestructuras de ZnO y SnO, sintetizadas mediante la irradiación de películas delgadas, de Zn y Sn, con pulsos láser de femtosegundos. Esta técnica óptica permite la síntesis controlada y selectiva de óxidos metálicos en películas delgadas metálicas, realizando trazos láser sobre la superficie de la muestra. Para estudiar las propiedades de los óxidos obtenidos, se utilizaron técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica (morfología); espectroscopía microRaman y difracción de rayos X (estequiometría y estructura); microscopía óptica y catodoluminiscencia (propiedades ópticas). Los resultados experimentales muestran que los parámetros de irradiación (fluencia por pulso, velocidad de barrido láser, y número de barridos) determinan las propiedades de los óxidos metálicos sintetizados. El tamaño de partícula, la morfología, la calidad estructural, y la densidad de defectos puntuales en el material obtenido durante la síntesis están correlacionados con parámetros específicos de la irradiación láser.

Palabras clave: nanoestructuras, láser de fs, síntesis, ZnO, SnO y CL.

Abstract of the thesis presented by **Yasmín Esqueda Barrón** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Optics with orientation in Physics Optics

Synthesis of metal oxides induced by ultrashort laser pulses irradiation

Abstract approved by:

Dr. Santiago Camacho López
Thesis Director

This work shows the formation of micro and nanostructures of ZnO and SnO synthesized by laser irradiation using femtosecond pulses. This optical technique allows selective and controlled oxidation on metallic thin films by laser scanning across the sample surface. The metallic oxide properties were studied through several characterization techniques including scanning electron microscopy and force atomic microscopy (morphology); micro-Raman spectroscopy and x-ray diffraction (stoichiometric and structural); optical microscopy and cathodoluminescence (optical properties). The experimental results show that the laser irradiation parameters (per pulse fluence, laser scan speed and number of scans) determine the obtained metallic oxides features. Particle size, morphology, structural quality, and point defects density can be well controlled through specific laser irradiation parameters.

Keywords: nanostructures, fs laser pulses, synthesis, ZnO, SnO and CL

Dedicatoria

Le dedico esta tesis a mi familia, a mi padre Carlos E. Esqueda, a mi madre Gloria Barrón, a mi hermana Silvia Esqueda y a mi cuñado Octavio Ramírez, que siempre me han apoyado y han confiado en mí para que realizara mis sueños, aunque estos me llevaran a lugares lejanos.

Agradezco a la vida por poner en mi camino a Jorge Noé Díaz de León, por permitirme compartir con él, el cierre de esta aventura y por mostrarme la belleza de la ciencia y lo maravilloso que es la vida en pareja y a Camila por ser cómplice de esta relación.

Dedico este trabajo en especial a Victoria Ramos a quien tuve la fortuna de conocer y compartir tantas experiencias personales y profesionales y que se convirtió en mi hermana de vida, quien junto con Max, Luna, Cronos y Chuli hemos compartido hermosos momentos durante todos estos años.

Gracias a todas las personas que estuvieron apoyándome en las buenas y en las malas, gracias Carmen Miyova por iluminar mi camino para que no perdiera el rumbo y por ser un gran ángel en mi vida, gracias Cruz Luzanilla por todas aquellas pláticas, por el apoyo y todas esas muestras de cariño, gracias Marla por alegrar todas mis mañanas con tu calidez y amistad, gracias Marcia por compartir tus experiencias conmigo y por todos esos bellos momentos en los cuales tuvimos la fortuna de coincidir.

Gracias Anela y a Paulina por ser mis amigas, por esas pláticas tan divertidas y por todos esos momentos que compartimos.

Gracias a Salvador Caballero y a Junco por brindarme su amistad y un lugar en su embarcación para navegar en aguas ensenadenses como parte de la hermosa experiencia que es vivir en esta ciudad.

A todas estas personas y a otras que tal vez omití, les agradezco la maravillosa experiencia de vida, en esta hermosa tierra que lleva el nombre de Ensenada.

Agradecimientos

Quiero hacer una mención especial y darle mi más profundo agradecimiento al **Dr. Santiago Camacho López** quien fue mi director de tesis a lo largo de mis estudios de posgrado. Gracias por permitirme conocer al gran ser humano que hay detrás, por el apoyo incondicional que me brindó todos estos años y por permitirme abrir mis alas para volar en el mundo de la ciencia.

También quiero agradecer a mis sinodales por sus valiosos consejos, por compartir sus conocimientos y por sus invaluable aportaciones a este trabajo de tesis y a mí persona. Gracias, Dr. Manuel Herrera Zaldívar, Dr. Roger Cudney Bueno, Dr. Israel Rocha Mendoza, y Dr. Jesús Israel Silva Mejía.

Gracias a todas aquellos técnicos, maestros y doctores de las distintas instituciones que estuvieron involucradas en el desarrollo de este proyecto de doctorado. A Marcos Antonio Plata Sánchez, técnico del laboratorio de pulsos ultra-cortos y procesamiento de materiales del departamento de Óptica del CICESE. A Alejandro Esparza García y Martín Briseño García miembros del laboratorio de películas delgadas del CCADET-UNAM. A Humberto Fabián Alonso Cordero técnico del SEM del departamento de Óptica del CICESE. A Eloisa Aparicio Ceja, técnico del DRX del CNYN. A Carlos técnico del laboratorio de física de materiales en la Universidad Complutense de Madrid.

También quiero agradecer al Dr. Miguel Alemán Arce por su gran amistad, consejos y por abrirme las puertas a la ciencia y tecnología en el Centro de Nanociencias y Micro y Nano Tecnología del IPN en la Ciudad de México. A Miguel Camacho López y Marco Antonio Camacho López, por su apoyo durante la estancia de investigación en la Universidad Autónoma del Estado de México. A Javier Piqueras, Ana Cremades y David Maestre por recibirme con los brazos abiertos y permitirme formar parte de su grupo de estudiantes durante la estancia de investigación en la Universidad Complutense de Madrid. Al Dr. Anatoly Zayats por su disposición, su apoyo y por abrirme las puertas de su laboratorio durante la estancia de investigación en el King's College en Londres.

Finalmente agradezco a la sociedad mexicana, que por medio de instituciones como el CONACyT, tuve la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superiores de Ensenada, Baja California (CICESE - No. Becario 242892) en México y también de realizar parte de mi investigación en el extranjero (Beca mixta No. 291062).

Tabla de contenido

Página	
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xi

Capítulo 1. Procesamiento de materiales con láseres

1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivo general.....	3
1.3.2 Objetivo particular.....	3
1.4 Procesamiento de materiales con láseres.....	3
1.4.1 Oxidación inducida por procesamiento químico láser	4
1.4.2 Diferencias en el procesamiento de materiales utilizando fuentes láser continuas y pulsadas	6
1.5 Óxidos metálicos.....	7
1.5.1 Oxidación ambiental.....	7
1.5.2 Reacción química en la síntesis de óxidos metálicos.....	8
1.6 Técnicas de síntesis de óxidos metálicos en película delgada.....	9
1.6.1 Ventajas y desventajas.....	9
1.7 Técnica láser de síntesis de óxidos metálicos en películas delgadas metálicas.....	10
1.7.1 Ventajas y desventajas.....	10
1.8 Parámetros utilizados en el procesamiento de materiales con láseres pulsados.....	11

Capítulo 2. Metodología

2.1 Fabricación de las muestras base.....	14
2.2 Síntesis de óxidos metálicos por irradiación láser de fs.....	15
2.2.1 Arreglo óptico.....	15
2.2.2 Descripción de la realización de las muestras de óxidos metálicos.....	17
2.3 Caracterización de los materiales sintetizados por irradiación láser.....	18

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-SEM).....	19
2.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	20
2.3.3 Espectroscopía Raman.....	20
2.3.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	21
2.3.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	22
2.3.6 Catodoluminiscencia (CL).....	23
2.3.7 Microscopía Óptica (MO).....	24
Capítulo 3. Resultados y discusión de la síntesis de ZnO por irradiación láser de fs	
3.1 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido y de Fuerza Atómica.....	25
3.2 Resultados de Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X	31
3.3 Resultados obtenidos por espectroscopía micro-Raman	34
3.4 Resultados de las propiedades ópticas.....	37
3.4.1 Luz transmitida.....	37
3.4.2 Señal de luminiscencia.....	38
Capítulo 4. Resultados y discusión de la síntesis de SnO por irradiación láser de fs	
4.1 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Fuerza Atómica (AFM).....	43
4.2 Resultados de Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)	46
4.3 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman.....	48
Capítulo 5. Conclusiones	
5.1 Síntesis del ZnO inducido por irradiación láser de fs.....	52
5.2 Síntesis del SnO inducido por irradiación láser de fs.....	53
Capítulo 6. Trabajo a futuro	
6.1 Síntesis química láser para obtener ZnO.....	55
6.2 Síntesis química láser para obtener SnO.....	54
Literatura Citada.....	55
Anexos.....	58

Lista de figuras

Figura		Página
1	Arreglo óptico utilizado para la síntesis de los óxidos metálicos por irradiación láser.....	15
2	Representación de las irradiaciones realizadas en las películas metálicas de Zn y Sn.....	17
3	Difractograma de la muestra Zn/película. Los indicadores marcados en negritas corresponden al ZnO y el resto al Zn metálico.....	26
4	Espectro Raman de la muestra Zn/película (línea continua) y de un monocristal de ZnO (línea punteada). La referencia del monocristal fue obtenida de base de datos de mineralogía RRUFF (Lafuente et al. 2016).....	27
5	Micrografías SEM de las zonas centrales de 7 trazos realizados por irradiación láser de fs y de Zn/película sin irradiar.....	28
6	Grafica de la dependencia del tamaño de partícula en función de la velocidad de barrido.....	30
7	Imágenes y perfiles de composición elemental de Zn, O y Si de los trazos ZnO/2.7-100(1) y ZnO/6.5-500(1).....	32
8	Espectros Raman de a) zona central y b) zona del borde.....	34
9	Imágenes en transmisión de los trazos sintetizados por irradiación láser.....	37
10	Micrografías SEM e imágenes de CL de los trazos de ZnO. En la columna derecha se observan las partículas que emiten de la zona central de los trazos.....	39
11	Espectros de Catodoluminiscencia de los trazos de ZnO sintetizados por irradiación láser.....	40
12	Difractograma de Sn/película.....	42
13	Micrografías SEM obtenidas de la muestra Sn-O/0.38 – 1000.....	44
14	Micrografías SEM obtenidas de la muestra Sn-O/0.76 – 1000.....	44
15	Imágenes de la topografía de la muestra a) Sn-O/0.38-1000 y b) Sn-O/0.76-1000....	45
16	Imágenes de composición elemental de O, Sn y Si de la muestra Sn-O/0.38-1000....	46
17	Imágenes de composición elemental de O, Sn y Si de la muestra Sn-O/0.76-1000....	47
18	Imágenes de composición elemental de O, Sn y Si en la región de las nano-agujas en la muestra Sn-O/0.76-1000.....	47
19	Difractograma de las muestras Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000.....	48

20	Espectros Raman a) Referencia del SnO y SnO ₂ obtenidas de la base de datos de minerales RRUFF (Lafuente et al. 2015) y b) espectro Raman medido en las muestras Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000.....	50
21	Imágenes de las zonas analizadas por espectroscopía Raman, a) muestra Sn-O/0.38-1000 y b) muestra Sn-O/0.76-1000.....	50

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Investigaciones realizadas sobre oxidación inducida con láseres de pulsos cortos y ultracortos.....	5
2	Parámetros de irradiación utilizados en las películas de Zn y Sn metálico.....	18
3	Técnicas de caracterización utilizadas en la síntesis de óxidos metálicos.....	18
4	Parámetros de irradiación láser utilizados durante la síntesis de ZnO.....	27
5	Tamaño de partícula y rugosidad promedio de los trazos láser.....	30
6	Porcentaje de Zn y O en los trazos láser.....	33
7	Porcentaje de la luz transmitida por cada trazo láser.....	38
8	Parámetros de irradiación para las muestras de Sn.....	43
9	Tamaño de partícula en la muestras de Sn.....	45
10	Planos cristalográficos y sus respectivas intensidades para las muestras Sn/película, Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000.....	49

Capítulo 1. Procesamiento de materiales con láseres

1.1 Antecedentes

Con el descubrimiento del LASER (*light amplification by stimulated emission of radiation*) Amplificación de luz por Emisión Estimulada de Radiación inventado por Maiman en 1960 (Saleh & Teich 2001), se desarrollaron diversas líneas de investigación y avances tecnológicos buscando explorar su potencial. Con el paso del tiempo se crearon distintas fuentes láser, que han sido utilizadas para estudiar la interacción de la radiación con la materia. Un caso particular de esta interacción da lugar a la línea de investigación con el nombre de procesamiento de materiales con láseres (Schaaf 2010).

Los trabajos experimentales y teóricos realizados en esta dirección indican que es posible inducir distintos fenómenos físicos y químicos, de forma secuencial o casi-simultánea utilizando este tipo de fuentes de luz. Entre los fenómenos más reportados, se encuentran el calentamiento, la activación de reacciones químicas, ablación, cambios en la estequiometría del material, transformaciones de fase, ionización, formación de plasma, entre otros. El resultado obtenido en el procesamiento dependerá de las características del láser seleccionado en combinación con las propiedades del material utilizado (Bäuerle 2011; Schaaf 2010).

Esta técnica de procesamiento comenzó utilizando fuentes láser continuas, sin embargo, con el paso del tiempo se ha incorporado el uso de fuentes láser pulsadas. Las altas energías por pulso que emiten los láseres de pulsos cortos (nanosegundos - ns, picosegundos - ps) o ultracortos (femtosegundos - fs) inducen dinámicas físicas y químicas muy distintas en el material a las producidas con fuentes láser continuas. En la actualidad el área de procesamiento de materiales con láseres, es una rama de la óptica que no ha sido completamente explorada, debido a la gran variedad de materiales y de láseres que existen.

En este trabajo de investigación se plantea utilizar pulsos láser de femtosegundos (fs), para sintetizar óxidos metálicos a partir de películas metálicas de zinc (Zn) y estaño (Sn) que previamente fueron depositadas en sustratos de sílice fundida (SiO_2) o vidrio. La finalidad de esta investigación es determinar la influencia de los parámetros de irradiación en las características y propiedades que adquiere el material a sintetizar, así como también definir la calidad del mismo.

1.2 Justificación

Debido a que la técnica de síntesis de óxidos metálicos ha mostrado que las propiedades de los óxidos de molibdeno (Mo), titanio (Ti) y tungsteno (W) obtenidos en este grupo de investigación son comparables a los obtenidos con métodos tradicionales de oxidación, se decidió utilizar esta técnica de síntesis para estudiar otros óxidos metálicos que son de gran interés en el ámbito científico y tecnológico.

Los metales seleccionados para este estudio fueron Zn y Sn, estos presentan bajos puntos de fusión y de ellos derivan óxidos que exhiben propiedades ópticas y eléctricas que los colocan dentro de los óxidos conductores transparentes (TCO) (Sohn & Kim 2011; Ingram et al. 2004) más utilizados para el desarrollo de aplicaciones optoelectrónicas, eléctricas y de energía renovable .

El óxido de zinc (ZnO) es un material que ha sido ampliamente estudiado en los últimos años. Al trabajar con este material nos da la posibilidad de identificar las ventajas y desventajas que presenta esta técnica láser en la síntesis de micro y nanoestructuras de ZnO. De acuerdo a las características y propiedades que adquiera el material será posible ubicar esta técnica láser entre las técnicas convencionales utilizadas en la actualidad.

En el caso del estaño (Sn), al ser oxidado puede presentarse como monóxido de estaño (SnO) o dióxido de estaño (SnO₂). El SnO es un compuesto meta-estable que presenta dificultades al sintetizarlo, esto no sucede con el SnO₂ que es un compuesto estable. En la actualidad son muy pocas las técnicas que consiguen la síntesis del SnO (Abhirami et al. 2013), debido a que el exceso de oxígeno durante la síntesis ocasiona que el SnO se transforme en SnO₂ (Huang et al. 2007). El bajo punto de fusión del Sn y la presión de oxígeno necesaria para la formación del SnO requiere un fino control de los parámetros de síntesis, esto se observa en el diagrama de fase del Sn-O (consultar Anexo A.1). En él, se aparecía que solo existe una ventana muy estrecha donde se obtiene el SnO, por debajo de esta ventana de valores, la síntesis del SnO irá acompañada de Sn metálico, cualquier otra combinación presentará estequiometrias distintas a la del SnO.

Esta técnica láser de pulsos ultracortos reduce los efectos térmicos asociados a la difusión de calor en el material por lo que las dinámicas físicas y químicas inducidas con el láser de fs, brindan la posibilidad de sintetizar materiales difíciles de obtener con técnicas convencionales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Determinar la influencia de los parámetros de irradiación en la formación del óxido de zinc y de estaño a través del estudio de las propiedades que presentan estos compuestos al ser sintetizados por irradiación láser de femtosegundos.

1.3.2 Objetivos Particulares

- I. Sintetizar ZnO y SnO mediante la técnica de irradiación láser de fs en películas metálicas delgadas de Zn y Sn, previamente depositadas en sustratos de sílice fundido (SiO_2).
- II. Caracterizar las propiedades ópticas, de composición y estructurales de los óxidos metálicos obtenidos.
- III. Identificar la influencia de los parámetros de irradiación en las propiedades que adquiere el ZnO y el SnO sintetizados.

1.4 Procesamiento de materiales con láseres

Una clasificación general del procesamiento de materiales con láseres se basa en el tipo de modificación que se induce. Esta clasificación se divide en dos, uno es el procesamiento físico láser y el otro es el procesamiento químico láser.

El procesamiento físico láser utiliza alta irradiancia para inducir cambios en el material, en particular, cambios en la morfología. Al realizar cortes finos, soldar o grabar un material, este no sufrirá cambios químicos y conservará sus propiedades. Sin embargo, el procesamiento químico láser (LCP - Laser Chemical Processing) se utiliza para inducir reacciones químicas entre los compuestos involucrados durante la irradiación, o mediante la interacción con el ambiente; las reacciones más comunes son la nitrificación, oxidación, activación catalítica, síntesis de materiales, entre otros.

Cuando se realiza el procesamiento químico, el láser funciona como un activador de la reacción. Sin embargo, éste puede comportarse como activador foto-químico cuando la longitud de onda del láser induce la reacción o un activador foto-térmico cuando el láser actúa como fuente de calor incrementando la temperatura del material para inducir la reacción. En el caso que ambos procesos ocurran casi simultáneamente se dice que el láser es un activador foto-físico (Bäuerle 2011).

En este trabajo nos centraremos en el procesamiento químico láser para inducir oxidación controlada en películas delgadas metálicas, así como también en los procesos químicos y físicos involucrados durante la síntesis de estos óxidos.

1.4.1 Oxidación inducida por procesamiento químico láser

En los años 90's Wautelet (Wautelet 1990) realizó una recopilación de investigaciones donde se detectó la oxidación en metales utilizando distintas fuentes de luz láser; en ese trabajo se compara la oxidación convencional con la oxidación inducida por láseres continuos (CW) y se indican las posibles temperaturas alcanzadas en el material de acuerdo a la estequiometría conseguida. Unos años más tarde fue publicado el trabajo de Nánai (Nánai et al. 1997) donde se mencionan los procesos involucrados para inducir la oxidación utilizando láseres continuos y por ablación láser (con láseres pulsados); esta última técnica es utilizada para realizar depósito de películas delgadas. En ese trabajo se menciona que la oxidación inducida por la irradiación láser es una secuencia de procesos físicos y químicos, que colocan al material fuera de las condiciones de equilibrio termodinámico.

En la Tabla 1, se presentan distintos trabajos donde se demuestra que es posible inducir oxidación utilizando láseres de pulsos cortos y ultracortos. Gran parte de estas investigaciones han sido realizadas dentro de nuestro grupo de trabajo (Maisterrena-Epstein et al. 2007; Camacho-López et al. 2008; Evans 2009; Cano-Lara et al. 2011), siendo el último artículo en la tabla derivado de este trabajo de tesis (Esqueda-Barrón et al. 2018).

Tabla 1. Investigaciones realizadas sobre oxidación inducida con láseres de pulsos cortos y ultracortos.

Parámetros del láser *	Composición inicial / final del material	Resultados obtenidos	Autores
Nd:YAG Q-switching Mode - Locked $\tau=100\text{ps}$ $\nu=300\text{Hz}$ $E_p=5.47 - 7.21\text{mJ}$	Películas de Ti / TiO_2	Establece que el material alcanza una temperatura de 1160°K después del primer pulso y debido a la frecuencia de repetición se presenta un proceso térmico acumulativo que promueve la oxidación	Jiménez – Pérez (Jiménez Pérez et al. 2001)
Nd:YAG $\lambda=1064\text{nm}$ $\tau= \text{ms y } \mu\text{s}$	Películas delgadas de cromo / Cr_2O_3	Oxidación inducida con el aire del ambiente (Cr_2O_3). Incremento de las dislocaciones en el material por la irradiación láser	Dong (Dong et al. 2002)
Nd:YAG $\lambda=1064\text{nm}$ $\tau=300\text{ns}$ $\nu=30\text{kHz}$ $E_p=1.9\text{nJ}$	Titanio / TiO_2 , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 (rutilo y anatasa)	Cambios de coloración al variar la fluencia, relacionado a una distinta composición química.	Pérez del Pino (Pérez del Pino et al. 2002)
Nd:YAG $\lambda=532\text{nm}$ $\tau=9\text{ns}$ $\nu=10\text{Hz}$	Al, Bronce y Cu / no define estequiometría final	Realización de canales por ablación láser y detección de oxidación que fue inducida por la incidencia del láser en la superficie.	Mainsterrena (Maisterrena-Epstein et al. 2007)
Ti: Zafiro /pulsos amplificados $\lambda=800\text{nm}$ $\tau=120\text{fs}$ $\nu=250\text{kHz}$	Dióxido de titanio fase rutilo / dióxido de titanio fase anatasa	Transformación de la fase del óxido de titanio al ser irradiado con pulsos ultracortos. Cambia de fase rutilo a anatasa.	Yang (Yang et al. 2007)
Nd:YAG $\lambda=532\text{nm}$ $\tau=9\text{ns}$ $\nu=10\text{Hz}$	Películas delgadas de titanio / TiO_2 fase rutilo	Formación de LIPSS de TiO_2 sobre película delgada de titanio. Estructuras dependientes de la polarización del haz incidente.	Camacho López (Camacho-López et al. 2008)
Nd:YAG $\lambda=532\text{nm}$ $\tau= \text{ns}$	Películas policristalinas de tungsten / W_3O	Oxidación inducida por láser del W en W_3O . Transformación de la superficie con morfología homogénea en un material poroso del óxido formado	Evans (Evans 2009)
Ti: Zafiro $\lambda=800\text{nm}$ $\tau=60\text{fs}$ $\nu=70\text{MHz}$ $E_p=6.5\text{nJ}$	Película delgada de Molibdeno / m- MoO_2 , o- Mo_4O_{11} , MoO_3	Oxidación inducida por láser en ambiente de aire. Obtención de diferentes fases del óxido de molibdeno (MoO_x) en la zona afectada por el láser y por efectos de difusión térmica.	Cano Lara (Cano-Lara et al. 2011)
Ti: Zafiro $\lambda=800\text{nm}$ $\tau=50\text{fs}$ $\nu=90\text{MHz}$ $E_p=2.6\text{nJ}$	Película delgada de Zinc / ZnO	Oxidación inducida por láser en ambiente de aire. Obtención de ZnO con propiedades luminiscentes relevantes y con estructura amorfa y cristalina dependiente de los parámetros de irradiación	Esqueda-Barrón Y. (Esqueda-Barrón et al. 2018)

* λ - longitud de onda, τ - duración del pulso, ν - frecuencia de repetición y E_p - energía por pulso.

Los trabajos reportados sobre oxidación inducida con láseres continuos y/o pulsados, indican que la modificación que sufre el material y las características que adquieren los óxidos, cambian de acuerdo al tipo de láser utilizado. En el caso de los láseres continuos los procesos físicos involucrados se asemejan más a un proceso térmico convencional; sin embargo, en el caso de los láseres pulsados se han detectado otro tipo de dinámicas físicas y químicas que difieren al utilizar pulsos cortos de los ultracortos (Rethfeld et al. 2004; Bäuerle 2011). Un ejemplo de esto, se observa al utilizar láseres de pulsos ultracortos, con ellos es posible reducir los efectos térmicos consiguiendo transiciones directas de fase, sin embargo, los láseres de pulsos cortos siguen promoviendo efectos térmicos en el material.

1.4.2 Diferencias en el procesamiento de materiales utilizando fuentes láser continuas y pulsadas

El procesamiento láser de películas metálicas comienza cuando los electrones de conducción del metal absorben la energía del láser (energía de los fotones), estos electrones adquieren altas energías en escalas de tiempo muy cortas del orden de algunos femtosegundos (fs). Sin embargo, la termalización de la energía absorbida por los electrones ocurre en escala de tiempo de picosegundos (ps).

Cuando se utilizan fuentes láser continuas, el procesamiento del material requiere en general largos tiempos de exposición o alta irradiancia para excitar los electrones de conducción y producir calentamiento en el material. El incremento en la temperatura del material producirá los cambios físicos o químicos en él (Nánai et al. 1997). Estos cambios pueden tomar desde algunos milisegundos (ms) hasta segundos (s) o minutos (min).

Al utilizar láseres de pulsos cortos (ns) se alcanza localmente altas temperaturas en el material de forma rápida. Además debido a efectos de difusión de calor el procesamiento láser puede alcanzar un área extendida mayor a la cintura del haz enfocado.

En el caso de los láseres de pulsos ultracortos (ps, fs) cuando la irradiancia es del orden de 10^{12} W/cm², es posible producir transiciones rápidas y directas de fase sólida a líquida. La fuerte excitación de los electrones produce inestabilidad en el material y como resultado se consigue este cambio de fase, que es atribuido al desorden que sufre la red de átomos y que se consigue en tiempos alrededor de los 100 fs. Este tipo de desorden ocurre más rápidamente que el tiempo que le toma calentarse al material, es

por esto que se le conoce como fusión no térmica (Rethfeld et al. 2004). Este tipo de procesos físicos solo se consigue con los láseres de pulsos ultracortos, obteniendo modificaciones localizadas muy bien confinadas y sin daño colateral significativo (Dowden 2009).

1.5 Óxidos metálicos

Entre los óxidos metálicos se encuentran los llamados Óxidos Conductores Transparentes (TCO por sus siglas en inglés). Estos materiales presentan propiedades ópticas y eléctricas relevantes para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Una de sus principales características es su transparencia en el espectro visible y su alta transmitancia que se encuentra alrededor del 85%. Este tipo de materiales presenta propiedades semiconductoras con bandas prohibidas mayores a 3 eV, resistividades de 10^{-4} ohm cm y concentraciones de carga de 10^{20} cm⁻³ (Sohn & Kim 2011).

Entre las aplicaciones más comunes de los TCO, se encuentran los paneles táctiles y pantallas planas, también son de interés para el desarrollo de celdas solares, transistores de capa delgada (TTF), diodos emisores de luz (LED), láseres, dispositivos de ondas acústicas superficiales (SAW), sensores de gas, entre otras. Los TCO más comunes son óxido de zinc (ZnO), dióxido de estaño (SnO₂), trióxido de di-indio (In₂O₃), óxido de indio-estaño (ITO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) y óxido de zinc-indio (IZO).

1.5.1 Oxidación ambiental

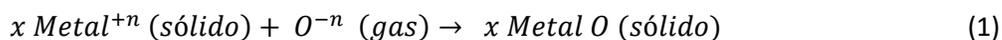
Uno de los fenómenos más comunes en los metales, es la corrosión atmosférica, esta es la forma común de llamar al proceso de oxidación que ocurre de manera natural al exponer un metal a una atmosfera oxidante. Este fenómeno forma una capa de óxido superficial que sirve de protección al metal (Castaño et al. 2007). La oxidación atmosférica se produce fácilmente debido a que los óxidos metálicos, termodinámicamente, presentan alta estabilidad al estar en contacto con atmosferas oxidantes, en comparación con los metales que se vuelven inestables (Montes Rodriguez 2007).

1.5.2 Reacción química para sintetizar óxidos metálicos

La reacción química asociada a la oxidación, es una reacción conocida como Reducción / Oxidación (RedOx), esta reacción se basa en la transferencia de electrones, para ello, es necesario contar con un átomo, ion o molécula que pierde electrones, al cual llamaremos agente reductor, mientras que otro átomo, ion o molécula que gana electrones, lo nombraremos agente oxidante. Es muy común que los metales sean los agentes reductores mientras el oxígeno actúa como agente oxidante.

Para que esta reacción ocurra, el metal cede electrones de acuerdo a su número de oxidación mientras que el oxígeno los capta. Por ejemplo cuando el número de oxidación del metal es +n y x es el número de átomos del elemento, tenemos:

Reacción RedOx



Agente reductor → se oxida (pierde electrones)



Agente oxidante → se reduce (gana electrones)



Existen diversas técnicas de síntesis para obtener oxidación de un metal en forma de película delgada, sin embargo, este trabajo se enfoca en la oxidación inducida por irradiación láser de fs donde se involucran distintos procesos no convencionales y que se producen en tiempos muy cortos para la síntesis del óxido.

1.6 Técnicas de síntesis de óxidos metálicos en películas delgadas

Los métodos convencionales para producir oxidación en películas metálicas, se pueden clasificar de forma general en: depósito físico en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés) y depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés). En los métodos físicos, los átomos o moléculas forman un gas a baja presión que se condensa posteriormente en la superficie del sustrato. En los métodos químicos, se utiliza un gas que reacciona químicamente con la superficie del material formando la capa deseada (Powell & Rosnagel 1998). Entre los métodos PVD se encuentra el procesamiento por haz de electrones, depósitos por evaporación, crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), erosión catódica (sputtering), entre otras. Por otro lado, en los métodos CVD encontramos el depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD, por sus siglas en inglés), por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés), depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés), etc.

En ambos métodos se requiere el uso de ambientes controlados, cámaras de vacío y hornos o reactores donde se produce el depósito o la síntesis de los óxidos metálicos. Para la técnica CVD es necesario el calentamiento in situ del sustrato a altas temperaturas. Por otro lado, la técnica de PVD requiere la formación de plasma, un haz de electrones o un haz láser para vaporizar, ionizar o remover el material. Una vez realizado el depósito, algunas técnicas requieren realizar tratamientos térmicos adicionales a la película delgada, con la finalidad de mejorar las propiedades y características de los óxidos metálicos sintetizados.

1.6.1 Ventajas y desventajas

Entre las ventajas que presentan algunas de estas técnicas, se destaca la obtención del óxido metálico en áreas que van desde los 2.5 cm hasta los 30 cm, esto permite la producción a gran escala y con bajo costo. Sin embargo, técnicas como LPCVD, aunque permite realizar el depósito en ambos lados del sustrato, se requieren temperaturas de sustrato entre 500 y 900°C. Otra técnica conocida como PECVD requiere temperaturas de sustrato menores, que van desde los 150 hasta los 350°C, sin embargo, es limitado el número de depósitos que se pueden realizar y solo es posible hacerlo en una sola cara del sustrato (Bhushan 2010). Por otro lado, la técnica de erosión catódica tiene la capacidad de realizar depósitos de distintos óxidos metálicos con bajos o altos puntos de fusión y conservando la estequiometría; así como también realizar depósitos multicapa. Esta técnica es muy utilizada para la

fabricación de micro y nano-dispositivos en conjunto con la técnica de litografía.

1.7 Técnica química láser para la síntesis de óxidos metálicos en películas delgadas metálicas.

La técnica láser, es una técnica óptica novedosa para sintetizar óxidos metálicos, con ella es posible obtener estequiometrias muy bien definidas y de manera localizada. Esta técnica permite realizar trazos que facilitan el grabado de patrones del óxido sintetizado en una película delgada o la modificación completa de la superficie de una muestra. Una ventaja que presenta esta técnica, es que no requiere de ambientes controlados, ni de tratamientos térmicos posteriores a la síntesis del material.

Este tipo de síntesis se basa en las reacciones químicas y los procesos físicos inducidos durante la irradiación láser. Al utilizar pulsos ultracortos se inducen dinámicas en el material que permiten de una manera rápida, la formación de los óxidos metálicos.

Retomando las investigaciones que utilizaron esta técnica dentro de nuestro grupo de trabajo, se sabe, que al utilizar distintos parámetros de irradiación láser es posible obtener óxidos metálicos con estructura y estequiometría diferente (Cano-Lara 2013) y/o distintas morfologías (Esqueda-Barrón 2013) en un mismo metal. También se ha demostrado que las propiedades que adquiere el material pueden llegar a ser mejores a las obtenidas con otras técnicas de depósito convencionales (Esqueda-Barrón et al. 2018). Esto se debe a que los pulsos láser ultracortos tienen la capacidad de realizar transformaciones de fase rápidas en el material, en tiempos muy cortos, seguida de reacciones químicas que interactúan con el ambiente y procesos térmicos láser inducidos durante la irradiación y todo esto sucede solo en el tiempo que el láser incide sobre el material. (Bäuerle 2011; Schaaf 2010).

1.7.1 Ventajas y desventajas

Entre las ventajas que presenta esta técnica láser, para sintetizar óxidos metálicos sobre películas delgadas metálicas, se encuentra que las reacciones químicas se induce en un ambiente de aire, ya que la oxidación es localizada, por lo que fácilmente se pueden controlar los parámetros de irradiación para

obtener las características deseadas en el material. Esta técnica es útil para sintetizar materiales con altos y bajos puntos de fusión, no se requiere pretratamientos o post-tratamientos de las muestras. Esta técnica requiere de tiempos muy cortos para realizar la oxidación y tiene la capacidad de dibujar patrones o pistas del material durante la síntesis del óxido sobre una superficie metálica. Esta técnica propone una alternativa al uso de la litografía con la posibilidad de realizar diseños al mismo tiempo que se sintetiza el material.

La principal desventaja que presenta el método láser en la síntesis de óxidos metálicos es que esta técnica no ha sido diseñado para producir materiales a gran escala, o para modificar zonas muy grandes; sin embargo, esto último es posible lograrlo utilizando láseres más potentes que permitan obtener la irradiancia deseada en áreas de irradiación más grandes pero conservando las características de la duración de los pulsos. Por ejemplo, actualmente en algunas empresas utilizan el tratamientos láser para transformar un material amorfo en policristalino, este proceso se conoce como Excimer Laser Annealing (ELA) y su finalidad es realizar un recocido láser o laser annealing en el silicio para conseguir mejores propiedades eléctricas que permiten un mejor rendimiento en los transistores de capa delgada (TFT), displays, entre otras aplicaciones donde son utilizados.

1.8 Parámetros utilizados en el procesamiento de materiales con láser pulsado

Los parámetros que describen las características generales de una fuente láser pulsada son los siguientes:

1. Longitud de onda (λ)
2. Frecuencia de repetición (f)
3. Energía por pulso (E_p)
4. Ancho espectral ($\Delta\nu$)
5. Duración del pulso (τ)
6. Periodo entre pulsos (T)

Adicional a los parámetros generales del láser, se encuentran otros parámetros que nos aportan información sobre la energía o potencia depositada en el material de acuerdo al área iluminada y/o a la

velocidad a la que se realiza el procesamiento. A continuación se presenta una breve descripción de ellos y la expresión para calcularlos.

Potencia promedio (\bar{P})

La potencia promedio es el valor de la potencia instantánea medida a la salida del láser. Este valor se obtiene al integrar o promediar la potencia instantánea en un intervalo de tiempo (t) definido.

$$\bar{P} = \frac{1}{t} \int_0^t P_{instantanea} \quad (4)$$

Energía por pulso (E_p)

Se refiere a la potencia promedio (\bar{P}) emitida por el láser pulsado durante el tiempo de separación entre pulsos, también conocido como periodo (T).

$$E_p = \bar{P} * T \quad (5)$$

Potencia pico (P_{pico})

La potencia pico es la cantidad de energía por pulso (E_p) suministrada en el tiempo que dura un solo pulso (τ).

$$P_{pico} = \frac{\bar{P} * T}{\tau} = \frac{E_p}{\tau} \quad (6)$$

Fluencia por pulso (F_p)

El término fluencia se utiliza para definir la cantidad de energía por pulso (E_p) distribuida en la sección transversal (A) del haz que ilumina la muestra. La expresión para calcularla es la siguiente:

$$F_p = \frac{E_p}{A} \quad (7)$$

Fluencia integrada (F_i)

El término de fluencia integrada se utiliza cuando el procesamiento del material se realiza a una velocidad constante. Este término relaciona la frecuencia de repetición (f), el diámetro de la sección transversal del haz (D) que incide sobre la muestra y la velocidad de barrido láser (v_b). La expresión que define la fluencia integrada es la siguiente:

$$F_i = F_p * f * \frac{D}{v_b} \quad (8)$$

Irradiancia (I)

El término de irradiancia se refiere cantidad de potencia promedio \bar{P} que se distribuye sobre la sección transversal (A) del haz que ilumina la muestra. La expresión para calcularla es la siguiente:

$$I = \frac{\bar{P}}{A} \quad (9)$$

Capítulo 2. Metodología

El estudio realizado a los óxidos metálicos sintetizados por irradiación láser de fs fue desarrollado en cuatro etapas, las cuales se enlistan a continuación:

1. Fabricación de las muestras base (depósito de película delgada metálica).
2. Síntesis de los óxidos metálicos por irradiación láser de fs.
3. Caracterización de los materiales sintetizados.
4. Análisis de resultados

En este capítulo se presentarán las primeras tres etapas y en el capítulo 3 y 4 se presentarán los resultados y el análisis de la caracterización de los materiales.

2.1 Fabricación de las muestras base

Llamaremos muestras base a las películas delgadas metálicas de zinc (Zn) o de estaño (Sn) depositadas sobre sustratos de sílice fundida o vidrio respectivamente. El espesor de las películas utilizado fue de 500 nm. Estos depósitos fueron realizados en UNAM-CECADET como parte de las colaboraciones con las que cuenta este grupo de trabajo.

Para la elaboración de las muestras base, las películas delgadas de Zn y Sn se depositaron por la técnica de erosión catódica por magnetron (magnetron sputtering). Los depósitos se realizaron sobre sustratos de sílice fundida y vidrio respectivamente. Para el depósito se utilizaron blancos de Zn o de Sn metálico de la marca Kurt J. Lesker de 3 pulgadas de diámetro y 0.125 pulgadas de espesor, con una pureza del 99.99%. Los depósitos se realizaron a la temperatura ambiente y con una presión de 0.001 mBars en un ambiente de argón (Ar) de 21.4ccm, durante un tiempo de 25 minutos. Los parámetros de la fuente utilizados durante los depósitos fueron: una potencia de 30 Watts, un voltaje 529 Volts y corriente 0.056 Amperes.

En el anexo A.2 se encuentran los datos generales del Zn y del Sn metálico y en el anexo A.3 los datos que corresponden a los sustratos de sílice fundida y vidrio utilizados para realizar las muestras base.

2.2 Síntesis de óxidos metálicos por irradiación láser de fs.

Para realizar la síntesis de los óxidos metálicos, se utilizó un arreglo óptico que permite cambiar los distintos parámetros de irradiación como son; la energía por pulso (E_p), el tamaño del haz enfocado (A), la velocidad de barrido (v_b) y el número de ocasiones que el láser pasa sobre un mismo trazo (n_b). La finalidad de este experimento fue determinar la influencia de los parámetros de irradiación láser en las características que adquiere el óxido sintetizado.

2.2.1 Arreglo óptico

En la Figura 1, se presenta el arreglo óptico utilizado para la síntesis de los óxidos metálicos inducidos por irradiación láser. El arreglo está conformado de un oscilador láser Ti:Za (titanio: zafiro) que emite pulsos ultracortos con una λ (longitud de onda) centrada en 800 nm, τ (duración de pulso) de 50 fs, $\Delta\nu$ (ancho espectral) de 25 nm y f (frecuencia de repetición) de 90 MHz. El haz emitido por el láser (NIR – infrarrojo cercano) es transportado por una serie de espejos de plata que lo dirigen hacia la muestra. A lo largo del camino óptico el haz viaja a través de elementos ópticos como un atenuador, dos lentes, un divisor de haz e incide sobre una cámara CMOS.

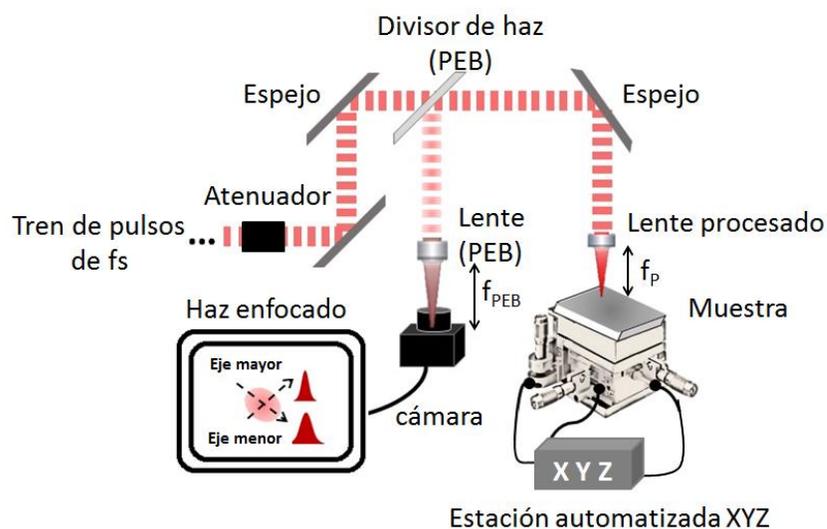


Figura 1. Arreglo óptico utilizado para la síntesis de los óxidos metálicos por irradiación láser.

El atenuador está formado por una placa retardadora $\lambda/2$ y un polarizador lineal. El haz incide directamente sobre la placa retardadora la cual se encuentra sobre una montura rotatoria. Este elemento óptico rotará la polarización del haz incidente que forma un ángulo θ respecto al eje rápido, obteniendo a la salida una rotación de 2θ , sin embargo, la montura permite cambiar la polarización del haz de salida respecto al haz incidente. Una vez que el haz sale de la placa retardadora pasa a través de un polarizador que mantiene fijo el eje de polarización de salida. Cuando la polarización del haz de entrada presente la misma orientación que el eje de polarización, se obtendrá la máxima intensidad a la salida, sin embargo, cuando la polarización es ortogonal al eje de polarización, se tendrá la mínima intensidad a la salida. Cualquier diferencia entre la polarización de entrada y el eje de polarización nos dará una intensidad proporcional a la diferencia entre ellos. El efecto producido entre ambos elementos ópticos es el de un atenuador que sigue la ley de Malus y es el que permite controlar la energía por pulso que incide sobre la muestra.

Antes de incidir el haz sobre la muestra, este pasa a través de una lente plano-convexa que es utilizada para realizar el procesamiento del material. Para estos experimentos se seleccionaron dos lentes, una de distancia focal de 25 mm utilizada en las muestras de Zn y otra de 35 mm para las muestras de Sn. La distancia focal está directamente relacionada con el tamaño del haz enfocado, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Z_R = 2w_0 = \frac{4}{\pi} M^2 f_{\#} \lambda, \quad (10)$$

donde $2w_0$ es la cintura del haz, M^2 es un factor que define la calidad del haz, $f_{\#}$ es la razón entre la distancia focal de la lente y el diámetro del haz enfocado y λ es la longitud de onda del haz incidente y Z_R es la distancia de Rayleigh (Silfvast 2004; Epstein 2006).

La estación automatizada XYZ permite posicionar la muestra a la distancia focal de la lente de procesamiento (eje Z) y también desplazarla en el plano XY para poder realizar trazos láser sobre ella. La programación de la estación automatizada define la separación entre barridos, controla la velocidad de barrido y el número de ocasiones que el láser pasa sobre el mismo trazo. La estación automatizada XYZ es de la marca Sigma-KOKI, Modelo SSP20-85, cuenta con tres motores a pasos con una resolución espacial de 1 μm de desplazamiento.

Para colocar la muestra a la distancia focal (f_p), se utilizó un subarreglo óptico conocido como plano equivalente de blanco (PEB), que consiste en utilizar el haz retro reflejado (haz reflejado por la superficie

de la muestra, que viaja en sentido opuesto al haz incidente) el cual, es desviado por un divisor de haz y enviado a la lente del PEB de distancia focal f_{PEB} (500 mm), esta lente produce, sobre el plano de la cámara CMOS, la imagen magnificada del haz que incide sobre la superficie de la muestra. La imagen tiene un factor de magnificación dado por el cociente entre las distancias focales de las lentes f_{PEB}/f_p . Para conocer el tamaño del haz enfocado se capturan los perfiles de intensidad de esta imagen, dado que el haz a la salida del oscilador es elíptico se toma el perfil de intensidad en el eje mayor y el eje menor. Una vez que se conoce el perfil de intensidad se mide el tamaño del haz a la altura media del perfil (FWHM, por sus siglas en inglés).

2.2.2 Descripción de la realización de las muestras de óxido metálico

Para sintetizar los óxidos metálicos se utilizaron dos técnicas. En la primera técnica se realizó una serie de trazos láser, separados entre ellos, cada trazo fue realizado utilizando distintos parámetros de irradiación con la finalidad de estudiar cómo influyen estos en los cambios obtenidos en la película metálica de Zn. La segunda técnica consistió en seleccionar los mejores parámetros de irradiación para realizar trazos láser que cubren toda la superficie de la película delgada de las muestras de Sn metálico. La Figura 2 es una representación gráfica de la realización de las muestras de Zn y Sn.

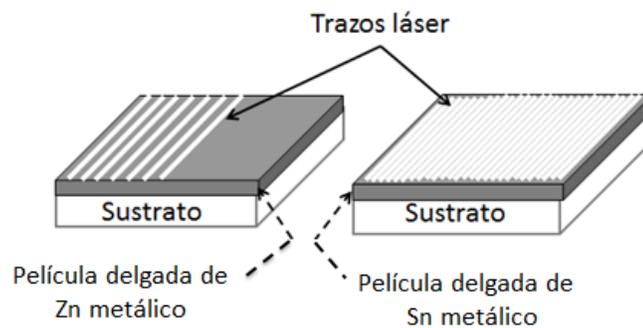


Figura 2. Representación de las irradiaciones realizadas en las películas metálicas de Zn y Sn.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros de irradiación utilizados en las películas metálicas de Zn y de Sn.

Tabla 2 . Parámetros de irradiación utilizados en las películas de Zn y Sn metálico

Muestra	Energía por pulso E_p [nJ]	Fluencia por pulso F_p [mJ/cm ²]	Velocidad de barrido V_b [μm/s]	Fluencia integrada F_i [kJ/cm ²]	Número de barridos n_b
Zn/sílice fundida	1.1, 2.2, 2.6	2.7, 5.5, 6.5	100, 500, 1000	3.5, 4.1, 8.3, 17.3, 41.8	1, 3
Sn / vidrio	1.1, 2.2	0.38, 0.76	1000	0.8, 1.6	1

Con este tipo de síntesis fue posible estudiar los cambios químicos, morfológicos, estructurales y ópticos de los óxidos sintetizados por irradiación láser de fs.

2.3 Caracterización de los materiales sintetizados por irradiación láser

Para determinar los cambios morfológicos, estructurales, ópticos y estequiométricos, se utilizaron distintas técnicas de caracterización como: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés), Microscopía Óptica (MO), Espectroscopía micro-Raman, Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés), Difracción de Rayos X (DRX) y Catodoluminiscencia (CL). A continuación se presenta en la Tabla 3 qué tipo de características se analizaron con cada una de estas técnicas.

Tabla 3. Técnicas de caracterización utilizadas en la síntesis de óxidos metálicos.

Propiedades Características / Técnica	Físicas y Químicas					Ópticas	
	SEM	AFM	RAMAN	DRX	EDS	MO	CL
Morfología	✓	✓					
Tamaño de partícula	✓	✓					
Estructura			✓	✓			
Estequiometría			✓	✓			
Distribución elemental	✓				✓		
Transmitancia						✓	
Luminiscencia	✓						✓

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB - SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó para determinar la morfología de la muestra y conocer el tamaño de partícula. Los resultados que entrega esta técnica son imágenes amplificadas de la zona analizada, con las cuales es posible conocer las partículas que se encuentran en la superficie de la muestra. A este tipo de imágenes se les conoce como micrografías.

La operación de este equipo comienza al aplicar un alto potencial a las terminales de un filamento de tungsteno, que conforma el cañón de electrones. El fenómeno de emisión de electrones del filamento se conoce como emisión termoiónica y se refiere a la liberación de electrones debido al calentamiento. Los electrones son acelerados por un campo eléctrico aplicado a lo largo del cañón produciendo un haz de electrones que viaja a lo largo de la columna del SEM. El haz pasa a través de varias lentes magnéticas (campos magnéticos) que permiten enfocar el haz, deflectorlo y realizar el barrido sobre la muestra. La muestra es previamente colocada dentro de la cámara de vacío, los electrones al incidir sobre la muestra producen colisiones inelásticas, que liberan a los electrones de los distintos elementos químicos que componen el material. Estos electrones, se conocen como electrones secundarios, son obtenidos de una profundidad de alrededor de 100 nm, y proveen información de la morfología. Dentro de la cámara de vacío se cuenta con un detector de electrones secundarios el cual convierte la señal eléctrica en una señal digital que es traducida en una micrografía.

Para conocer el tamaño de partícula de las muestras sintetizadas se utilizó el software Gwyddion que permite analizar las micrografías SEM obtenidas de las zonas irradiadas con el láser y facilita realizar la medición.

Los equipos SEM utilizados para la caracterización en este trabajo de tesis fueron:

FEI Inspect – S que se encuentra en las instalaciones de la Universidad Complutense de Madrid, el JEOL JIB-4500 (SEM+FIB) que se encuentra en las instalaciones de UNAM – CNYN (Centro de Nanociencias y Nanotecnología) y el SU-3500 Hitachi que se encuentra en el CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada).

2.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica se utilizó para determinar la topografía de la muestra, la altura de las partículas y la rugosidad en la superficie. Con esta técnica se obtienen imágenes amplificadas en tres dimensiones (3D) de la superficie de la muestra.

El AFM utiliza un sistema opto-mecánico que consiste en colocar una punta sobre una viga flexible conocida como cantilever, en la parte superior de la viga a la altura de la punta, se encuentra un material que refleja el haz de un láser que incide sobre él, esta reflexión cambia de dirección de acuerdo a la deformación de la viga. El haz es reflejado y realiza barridos en la superficie del fotodetector, que se encarga de registrar las posiciones del haz incidente para generar un mapa de la posición y elevación de la punta en la muestra, lo cual se traduce en una imagen tridimensional de la superficie.

El modo de operación utilizado en este equipo fue en modo contacto. En este caso la viga experimenta una fuerza de repulsión al estar muy cerca de la muestra, estas fuerzas se conocen como Van der Waals. Conforme la viga recorre la superficie y sufre deflexiones, la fuerza de repulsión cambia. Este modo de operación realiza el barrido de una forma rápida y es el mejor modo de operación para muestras rugosas. Sin embargo, al hacer contacto con la superficie puede producir desgaste en algunas muestras.

El equipo utilizado para realizar estas mediciones fue un: Veeco Dimension – Icon Scan Asyst que se encuentra en las instalaciones del King's College en London.

2.3.3 Espectroscopía Raman

Este tipo de medición proporciona información de los modos vibracionales de los materiales analizados que permiten identificar la composición química, así como también, el tipo de estructura cristalina. Como resultado de esta técnica se obtienen espectros que presentan una serie de picos localizados con un determinado corrimiento en frecuencia con respecto a la frecuencia de excitación y que se conoce como corrimiento Raman. Estos espectros son considerados firmas espectrales de los distintos compuestos y elementos químicos.

La micro-espectroscopía Raman es una técnica óptica, ésta técnica se basada en el análisis de la luz esparcida por una muestra al incidir una fuente de luz láser sobre ella. Para realizar la medición, se utiliza un microscopio óptico con el cual se identifica la zona de interés donde se enfocará el haz láser por medio de los objetivos del microscopio. La luz esparcida de la zona iluminada es colectada por el mismo objetivo del microscopio y la señal se propaga a través de los elementos ópticos del microscopio hasta llegar al sistema Raman. Una vez que la señal entra al sistema Raman, pasa a través de un filtro Notch que bloquea la longitud de onda del haz incidente (esparcimiento Rayleigh). El resto de la luz esparcida (esparcimiento Raman) viaja en dirección a la rejilla de difracción, ahí se separa la luz en sus componentes espectrales y se envía a una CCD calibrada que permitirá convertir la señal en la frecuencia y la intensidad de la luz de dicho esparcimiento. Posteriormente se calcula esta diferencia de frecuencia entre los fotones del haz incidente y los fotones esparcidos (esparcimiento Raman).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{fuente\ de\ excitación}} - \frac{1}{\lambda_{esparcimiento\ Raman}}, \quad (11)$$

donde; $\lambda_{fuente\ de\ excitación}$ es la longitud de onda de la fuente láser, $\lambda_{esparcimiento\ Raman}$ es la longitud de onda del esparcimiento Raman y $\bar{\nu}$ es el corrimiento o desplazamiento Raman.

Los equipos utilizados para las mediciones de los espectros Raman fueron:

Micro-Raman Lambda Solutions P2 con un microscopio óptico Olympus modelo BX41. El equipo tiene un rango de 200 a 3200 cm^{-1} y una $\lambda = 532\text{nm}$ y se encuentra dentro de las instalaciones de CICESE. Un equipo Horiba Jobin – Yvon LabRaman HR800 que cuenta con un rango que va de los 50 hasta 2000 cm^{-1} y una longitud de onda $\lambda = 632\text{nm}$ ubicado en la Universidad Complutense de Madrid.

2.3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X es una técnica que nos permite conocer la composición química de un elemento o compuesto, la estructura cristalina y los planos cristalográficos que predominan en el material analizado. Los resultados de esta técnica son gráficas que muestra los picos o bandas relacionadas con los planos cristalográficos de los elementos o compuestos químicos y que son localizados en los ángulos 2θ , a este tipo de gráfica se le conoce como difractograma.

Los difractogramas obtenidos permitieron identificar los óxidos metálicos inducidos por el láser y definir qué planos cristalinos dominan al sintetizar los óxidos bajo distintos parámetros de irradiación.

Los equipos utilizados para realizar las mediciones fueron:

Panalytical X'pert Pro MRD que se encuentra en la UNAM – CNYN y el X'Pert MRD que se encuentra en la Universidad Complutense de Madrid.

2.3.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS)

La técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X es utilizada para determinar la composición elemental en una zona específica de la muestra. Los resultados que se obtienen con esta técnica son imágenes, perfiles, espectros o cantidades porcentuales de los elementos químicos que contiene la muestra. Esta técnica está limitada a la identificación de elementos químicos y no es posible detectar compuestos.

Para realizar mediciones con esta técnica, es necesario utilizar un equipo SEM que cuente con un detector adicional de Rayos X. La técnica consiste en aplicar altos voltajes para la aceleración de los electrones, estos valores suelen ser entre 1.5 a 3 veces mayores a la energía ionizante. Estas energías consiguen desprender los electrones que se encuentran más cercanos al núcleo (Líneas K, L, M y N) de los átomos que conforman la muestra. Cuando un electrón de la línea K es desprendido del átomo, otro electrón K_{α} , K_{β} o K_{γ} toma su lugar. Los átomos vuelven a su estado fundamental liberando energía y emitiendo rayos X. La profundidad de interacción del haz de electrones con la muestra es de alrededor de 10 μm .

Con esta técnica se obtuvieron imágenes de composición elemental que fueron de utilidad para detectar cambios en el porcentaje de oxígeno antes y después de la irradiación láser. Los perfiles de oxígeno y del metal establecen cómo es la distribución de estos elementos en la sección transversal de los trazos láser respecto a la película metálica sin modificar. Finalmente los porcentajes de cada elemento fueron de utilidad para determinar cómo influyen los parámetros de irradiación en la síntesis de los óxidos metálicos.

El equipo utilizado para realizar esta medición fue el JEOL JIB-4500 (SEM+FIB) que se encuentra en las instalaciones de UNAM – CNYN (Centro de Nanociencias y Nanotecnología) y el equipo LEICA S 440 StereoScan que se encuentra en la Universidad Complutense de Madrid.

2.3.6 Catodoluminiscencia (CL)

La técnica de Catodoluminiscencia (CL) es utilizada para conocer las propiedades luminiscentes de los materiales. Esta técnica produce como resultado espectros de CL e imágenes monocromáticas de las emisiones detectadas en las diferentes zonas analizadas de una muestra.

Esta técnica es adaptable a un equipo SEM, para realizar las mediciones es necesario insertar un espejo semi-parabólico que se encuentra colocado al final de una sonda. La sonda se inserta dentro de la cámara de vacío entre la pieza polar del SEM y la muestra. El espejo cuenta con un orificio que permite que el haz de electrones pase hacia la muestra. Esta técnica utiliza un haz de electrones de alta energía para producir luminiscencia en el material, la luz emitida por la muestra, es colectada por el espejo semi-parabólico y transportada por fibra óptica a un monocromador. El monocromador tiene una ranura de entrada por donde pasa la señal de CL y es colimada por un espejo cóncavo que envía la señal a una rejilla de difracción. La función de la rejilla es separar la luz en sus componentes espectrales y enviarla hacia otro espejo cóncavo que la enfoca en la rendija de salida. La rejilla se encuentra sobre una montura giratoria y la longitud de onda que se detecta a la salida del monocromador depende de la posición angular de la rejilla.

Este modo de medición es utilizado para obtener los espectros de luminiscencia del material; la información obtenida es útil para identificar defectos puntuales inducidos por la técnica de síntesis utilizada. Los espectros de luminiscencia permiten evaluar la calidad del material sintetizado.

El equipo utilizado para realizar esta medición fue el: JEOL JIB-4500 (SEM+FIB) que se encuentra en las instalaciones de UNAM – CNYN (Centro de Nanociencias y Nanotecnología).

2.3.7 Microscopía óptica (MO)

La Microscopía óptica fue utilizada para determinar la profundidad de síntesis del óxido en la película metálica.

Con la finalidad de determinar la cantidad de luz transmitida a través del material sintetizado, se utilizó un microscopio óptico con luz en transmisión. Para ello se utilizó un objetivo de microscopio de baja amplificación, que permitiera obtener una imagen de varios trazos láser a la vez. Una vez obtenida la imagen se procesó con el software ImageJ para obtener los perfiles de intensidad en los trazos y en la zona donde no había película depositada sobre el sustrato. La intensidad máxima medida en la zona del sustrato fue utilizada como factor de normalización de la luz transmitida, mientras que los valores de intensidad medidos en los trazos se obtuvieron de acuerdo a la parte proporcional de la intensidad de medida en cada trazo.

Esta técnica nos permitió estudiar la profundidad de síntesis en la película metálica en función de los parámetros de irradiación. Se debe considerar que la distancia de penetración óptica está en función del coeficiente de absorción, como se observa en la siguiente expresión:

$$\text{Penetración óptica} = \frac{1}{\mu_a} \quad (12)$$

donde μ_a es el coeficiente de absorción del metal.

El equipo utilizado para estas mediciones fue un Microscopio óptico con luz en transmisión marca Olympus modelo BX41 y un objetivo de microscopio 4x.

Capítulo 3. Resultados de la síntesis de ZnO por irradiación láser de fs

El estudio de las características del óxido de zinc (ZnO) sintetizado por irradiación láser de fs, se basó en los resultados obtenidos por medio de diversas técnicas de caracterización. De esta forma se determinó la influencia de los parámetros de irradiación en las propiedades que adquiere el material sintetizado.

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados sobre la morfología (forma, tamaño de partícula y textura), las propiedades estructurales (estructura cristalina, modos vibracionales), la composición química (perfiles de oxígeno (O), zinc (Zn), óxido de zinc (ZnO)) y las propiedades ópticas (emisión de Catodoluminiscencia - CL y la transmitancia) del ZnO inducido por la irradiación láser de fs.

La parte experimental de este trabajo se realizó utilizando una película delgada de Zn metálico con espesor de 500nm que fue depositada en un sustrato de sílice fundida (consultar especificaciones en el A.2), a esta muestra sin irradiar la llamaremos *Zn/película* y será nuestra referencia a lo largo de este estudio.

Debido a que el Zn metálico al exponerse a cualquier ambiente oxidante forma inmediatamente una película superficial transparente de óxido (reacción con el oxígeno) (Castaño et al. 2007), fue necesario realizar la caracterización de la muestra antes de irradiarla.

Para iniciar con este estudio se analizó la muestra *Zn/película* por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) y de espectroscopía Raman. La medición de Difracción de Rayos X, se realizó en configuración de ángulo rasante, de esta manera se obtiene mayor señal de la película delgada y se reduce la señal del sustrato.

En la Figura 3, se presenta el difractograma de la muestra *Zn/película*. En él se identificó la presencia de Zn metálico hexagonal tipo wurtzita (JCPDS 00-001-0025). Sin embargo, un pico de baja intensidad en la posición 34.59° no identificado como Zn metálico, fue comparado con los datos correspondientes al ZnO (JCPDS 00-005-0664), esto por la posible presencia de oxidación ambiental. Los datos de la tabla cristalográfica indican que el pico en 34.59° junto con el pico en la posición 36.33° pertenece al ZnO, sin embargo, el segundo pico es compartido con el Zn metálico, por lo que no es posible asegurar la presencia del óxido con esta técnica, y fue necesario utilizar espectroscopía Raman para corroborarlo.

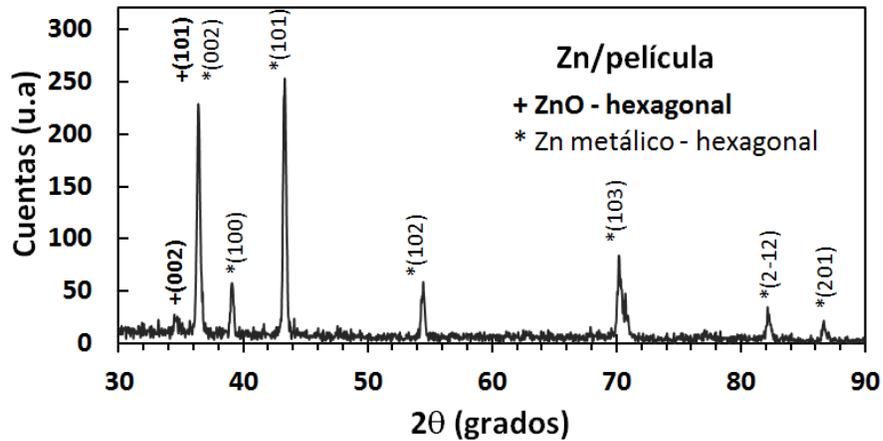


Figura 3. Difractograma de la muestra *Zn/película*. Los indicadores marcados en negritas corresponden al ZnO y el resto al Zn metálico.

La medición por micro-Raman, se realizó con una fuente láser de $\lambda=532$ nm y una potencia de 5 mW. Es importante destacar que los materiales al ser analizados utilizando una fuente láser continua (cw) pueden presentar transformaciones químicas por el efecto térmico inducido por el láser (Vargas et al. 2002; Camacho-López et al. 2011; Camacho-López 2002). Por esta razón fue necesario realizar varias pruebas que descartaran este tipo de modificaciones durante la medición.

En la Figura 4 se presentan los espectros Raman de la muestra *Zn/película* y de un monocristal de ZnO. En el espectro del monocristal se definen claramente los picos asociados a los modos vibracionales de la molécula compuesta de oxígeno (O) y zinc metálico (Zn). A lo largo de este capítulo identificaremos los modos transversales ópticos con las letras TO y los modos longitudinales ópticos con las letras LO. Los modos vibracionales del ZnO son E2(low), A1(TO), E1(TO), E2(high), A1(LO) y E1(LO) y sus posiciones son: 102 cm^{-1} , 346 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 438 cm^{-1} , 574 cm^{-1} y 591 cm^{-1} respectivamente. El modo vibracional E2(high) corresponde a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. Se ha reportado que los modos vibracionales (TO) y E2 se presentan en el material en bulto o en un monocristal, pero no son observados cuando el ZnO esta nanoestructurado. El caso contrario indica que los modos (LO) no se presentan en el monocristal o en el material en bulto (Alim et al. 2005) pero son los que predominan en el ZnO nanoestructurado.

En el espectro Raman de *Zn/película* se detectó el modos longitudinal óptico A1(LO), que confirma la presencia de ZnO tipo wurtzita nanoestructurado de acuerdo a lo reportado por Panda (Panda & Jacob

2009). Es importante señalar que el Zn metálico presenta un modo óptico, activo en Raman en 77cm^{-1} , sin embargo no es posible detectarlo con el equipo utilizado ya que su rango espectral inicia en 200cm^{-1} .

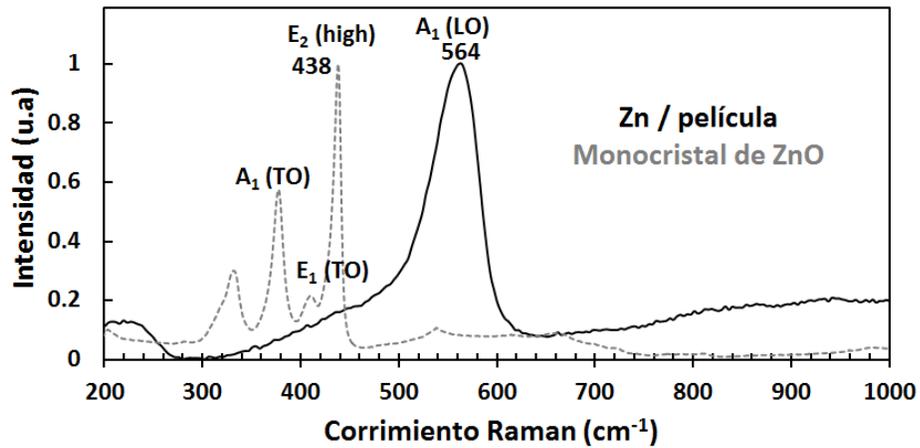


Figura 4. Espectro Raman de la muestra *Zn/película* (línea continua) y de un monocristal de ZnO (línea punteada). La referencia del monocristal fue obtenida de base de datos de mineralogía RRUFF (Lafuente et al. 2016).

De acuerdo a los resultados obtenidos con ambas técnicas, se confirmó la presencia de ZnO en la muestra *Zn/película*. El modo vibracional A1(LO) asociado a esta medición sugiere estructuras nanométricas en el material. La intensidad de los picos en el difractograma asociados al ZnO indican una cantidad muy baja respecto al Zn metálico. La formación de nanoestructuras de ZnO cubre la superficie de la película de Zn y es el producto de la oxidación ambiental.

En la Tabla 4 se presentan los parámetros de irradiación utilizados para cada uno de los 7 trazos analizados y los nombres con los que se identificaran a lo largo del capítulo.

Tabla 4. Parámetros de irradiación láser utilizados durante la síntesis de ZnO.

Trazo ZnO/ F_p - V_b (n_b)	Energía por pulso E_p [nJ]	Fluencia por pulso F_p [mJ/cm ²]	Velocidad de barrido V_b [μm/s]	Fluencia integrada F_i [kJ/cm ²]	Número de barridos n_b
ZnO/2.7-100(1)	1.1	2.7	100	17.3	1
ZnO/2.7-100(3)					3
ZnO/5.5-1000(1)	2.2	5.5	1000	3.5	1
ZnO/5.5-1000(3)					3
ZnO/6.5-100(1)	2.6	6.5	100	41.8	1
ZnO/6.5-500(1)			500	8.3	1
ZnO/6.5-1000(1)			1000	4.1	1

El identificador de cada trazo contiene los datos de los parámetros de irradiación en este orden: **ZnO/F_p-V_b(n_b)**, que indica la fluencia por pulso (F_p) separada por un guion de la velocidad de barrido (v_b) y entre paréntesis se encuentra el número de barridos (n_b). Esta información es de gran utilidad para el seguimiento del análisis en función de los parámetros de irradiación.

3.1 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido y de Fuerza Atómica

Para determinar el cambio en la morfología, el tamaño de partícula y rugosidad en las zonas irradiadas con el láser de fs, se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización; Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) y microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés).

La caracterización por SEM, permitió estudiar los cambios morfológicos y el tamaño de partícula obtenido después de la irradiación láser. Mientras que la técnica de AFM fue utilizada para determinar la rugosidad que adquiere la zona modificada en función de los parámetros de irradiación.

En la Figura 5 se presenta la micrografía SEM de la zona central de cada trazo y de la referencia *Zn/película*. En las micrografías se pueden observar los cambios inducidos por la irradiación láser respecto a la zona sin modificar *Zn/película*.

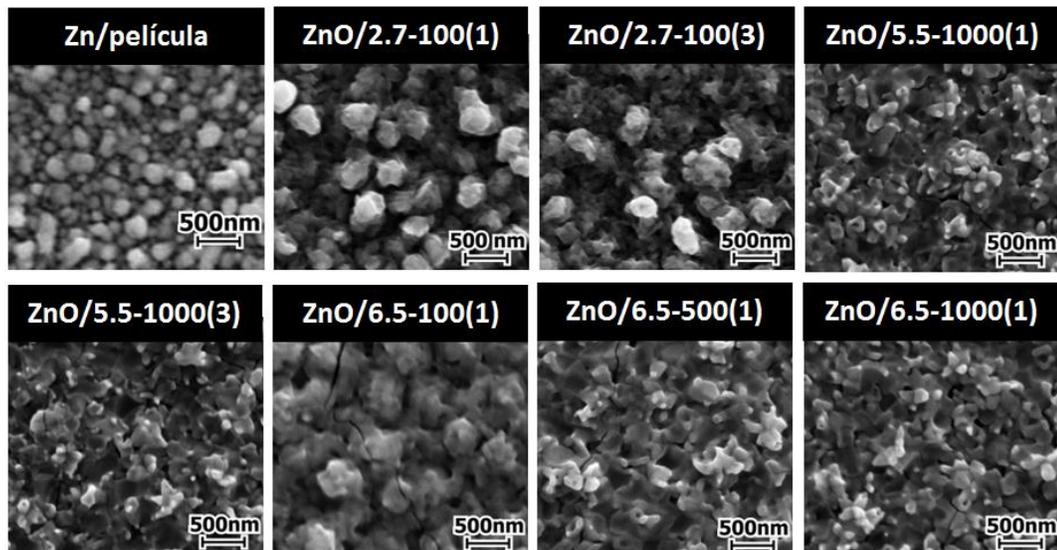


Figura 5. Micrografías SEM de las zonas centrales de 7 trazos realizados por irradiación láser de fs y de Zn/película sin irradiar.

Del análisis efectuado con las micrografías SEM, se detectó que los trazos realizados con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{m/s}$ que corresponden a las imágenes *ZnO/2.7-100(1)*, *ZnO/2.7-100(3)* y *ZnO/6.5-100(1)* presentaron un incremento en el tamaño de partícula respecto a la referencia *Zn/película*. Este incremento se atribuye a la coalescencia entre partículas debido al efecto térmico acumulativo inducido al desplazar lentamente el láser sobre la muestra, produciendo un efecto similar al obtenido en un tratamiento térmico o laser annealing. Si comparamos las micrografías *ZnO/2.7-100(1)* y *ZnO/2.7-100(3)* se observa que son muy similares entre sí, esto es porque fueron realizadas utilizando los mismos parámetros de irradiación y solo se incrementó el número de barridos. De lo observado podemos decir que el incremento en el número de barridos durante la irradiación, no cambia significativamente la morfología del material. Por el contrario las micrografías *ZnO/2.7-100(1)* y *ZnO/6.5-100(1)* muestran que al utilizar los mismos parámetros de irradiación y solo incrementar la fluencia por pulso, se obtiene un incremento adicional en el tamaño de partícula de 81 nm como se puede apreciar en la Tabla 5, sin embargo no tienen una forma definida y presentan cierta rugosidad en la superficie.

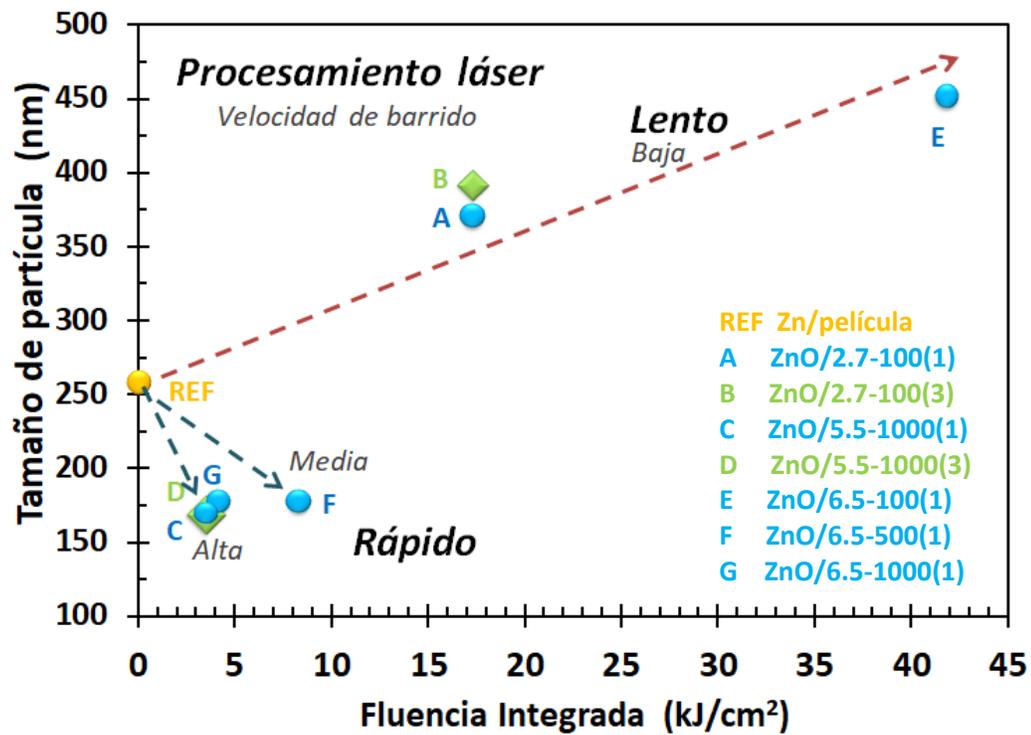
Las micrografías que corresponden a los trazos *ZnO/5.5-1000(1)*, *ZnO/5.5-1000(3)*, *ZnO/6.5-1000(1)* fueron realizadas con una velocidad de barrido de 1000 $\mu\text{m/s}$. En ellas se detectó una reducción en el tamaño de partícula respecto a la referencia *Zn/película* y a los conseguidos con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{m/s}$ (diez veces menor). Esta reducción es consecuencia de un desplazamiento rápido del láser sobre el material, lo cual reduce el efecto térmico acumulativo inducido durante la irradiación. La morfología que se presenta para todos estos trazos es muy similar y se puede describir como hojuelas del material en las cuales crecen pequeñas partículas en la superficie. Para esta velocidad no se detectaron cambios con el incremento en el número de barridos ni con el aumento de la fluencia por pulso.

Por último, la micrografía asociada al trazo *ZnO/6.5-500(1)* realizado con una velocidad de barrido de 500 $\mu\text{m/s}$, presentó similitudes en la morfología y tamaño de partícula de los trazos realizados a 1000 $\mu\text{m/s}$. Esto indica que los cambios morfológicos y en el tamaño de partícula obtenidos con una velocidad de 500 $\mu\text{m/s}$ no se alteran o modifican al incrementar la velocidad.

Tabla 5. Tamaño de partícula y rugosidad promedio de los trazos láser.

Micrografías SEM	Fluencia integrada F_i [kJ/cm^2]	Tamaño de partícula promedio [nm]	Error \pm [nm]	Rugosidad promedio [nm]	Error \pm [nm]
Zn/película		258	9	4	0.1
ZnO/5.5-1000(1)	3.5	169	6	4	0.2
ZnO/5.5-1000(3)	3.5	170	6	4	0.1
ZnO/6.5-1000(1)	4.1	178	6	4	0.1
ZnO/6.5-500(1)	8.3	178	6	4	0.1
ZnO/2.7-100(1)	17.3	371	13	3	0.1
ZnO/2.7-100(3)	17.3	392	14	4	0.1
ZnO/6.5-100(1)	41.8	452	16	7	0.1

En la Tabla 5 se presentan los tamaños de partícula promedio medidos en la muestra de referencia y en la zona central de los trazos. La muestra *Zn/película* presentó un tamaño de partícula de 258 nm, este valor se incremento entre el 44% y el 75% para los trazos realizados con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$, mientras que se redujo entre el 31 y el 34.5% en los trazos realizados con velocidades de barrido de 500 y 1000 $\mu\text{m}/\text{s}$.

**Figura 6.** Gráfica de la dependencia del tamaño de partícula en función de la velocidad de barrido.

En la gráfica de la Figura 6 se muestra el comportamiento del tamaño de partícula en función de las fluencias integradas, y se especifica el tipo de procesamiento láser utilizado que puede ser lento o rápido en función de la velocidad de barrido utilizada.

De acuerdo a los datos de la Tabla 5 al realizar el procesamiento láser utilizando una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{m/s}$, se obtiene un incremento del 8% en el tamaño de partícula asociado al aumento en el número de barridos (trazo B respecto a A), y un incremento del 31% relacionado al aumento de la fluencia por pulso (trazo E respecto a A). Sin embargo, al realizar el procesamiento láser utilizando una velocidad de barrido de 1000 $\mu\text{m/s}$ solo se detectó un incremento del 0.5% en el tamaño de partícula asociado al aumento en el número de barridos (trazo D respecto a C), y un incremento del 3.5% atribuido al aumento de la fluencia por pulso (trazo G respecto a C).

3.2 Resultados de Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X

La técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS por sus siglas en inglés) fue utilizada para realizar dos tipos de análisis. El primer análisis determinó los cambios inducidos en la sección transversal de los trazos por medio de la distribución elemental de zinc (Zn), oxígeno (O) y silicio (Si). El segundo análisis estableció los porcentajes de Zn y O de acuerdo a los parámetros de irradiación láser utilizados.

Los perfiles de composición elemental se obtuvieron de las imágenes de rayos X emitidos de los elementos Zn (rosa), O (azul) y Si (verde) que se observan en la Figura 7. El análisis de la señal de silicio fue relevante debido a que forma parte del compuesto químico del sustrato (SiO_2) y nos da información sobre el aumento o disminución en el volumen de ZnO en la zona irradiada.

En las gráficas de la Figura 7 se observan los perfiles de Zn, O y Si, junto con el perfil de intensidad del láser de fs (curva con línea punteada). La gráfica se dividió en tres zonas de interés; la zona central, la zona de los bordes y la zona de referencia (Zn metálico con oxidación ambiental) esto, con la finalidad de identificar fácilmente los cambios inducidos en el material.

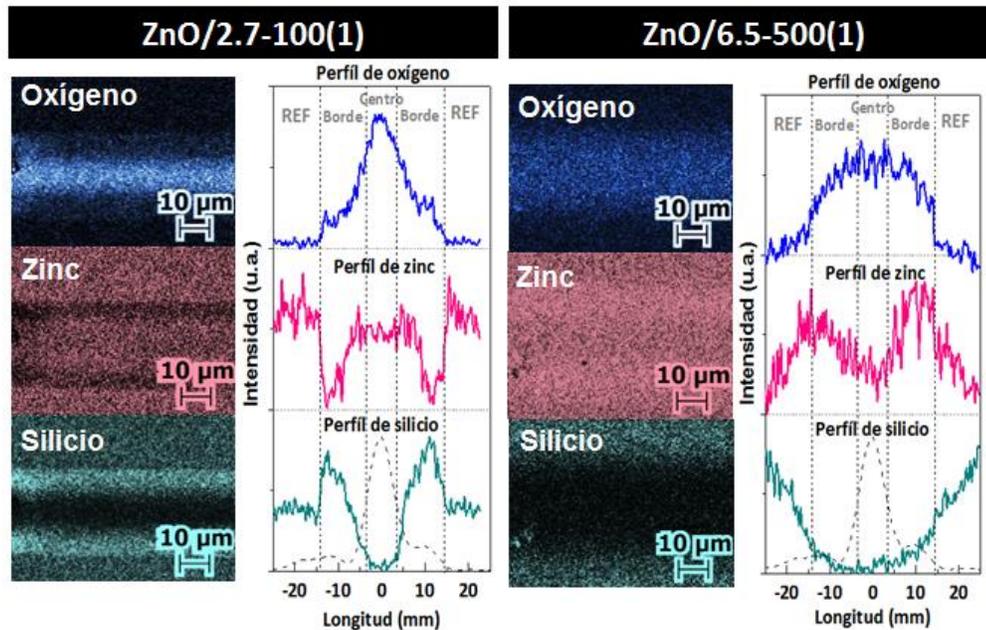


Figura 7. Imágenes y perfiles de composición elemental de Zn, O y Si de los trazos ZnO/2.7-100(1) y ZnO/6.5-500(1).

La zona identificada como zona central, se refiere a la zona donde incide directamente el haz del láser con la mayor intensidad. La zona de los bordes es modificada indirectamente por la interacción del láser y se produce por la difusión térmica en la capa de Zn metálico que rodea la zona central. Finalmente, la zona de referencia es donde se conserva el Zn metálico sin irradiar, cabe recordar que en esta zona se detectó una capa delgada de oxidación atmosférica.

En el análisis realizado al trazo ZnO/2.7-100(1) se observa que el perfil de O es similar al perfil de intensidad de láser, la forma, que adquiere el perfil indica una mayor captación de O en la zona central en comparación con el O en los bordes del trazo. En el perfil de Zn metálico se observó que el material fue removido en los bordes formando surcos en los extremos del trazo. El perfil de Si mostró un comportamiento opuesto al perfil de O, en la zona de los bordes se detecta señal del sustrato debido a la reducción de O y de Zn, en cambio, en la zona central este valor decrece por debajo del nivel de referencia y se atribuye a la inserción del O que produce un aumento en el volumen del material. El comportamiento de los perfiles de Zn, O y Si indican que: el Zn metálico alcanzó la temperatura de evaporación en los bordes del trazo. Por otro lado, la forma del perfil de intensidad determinó el perfil de O que reaccionó con el Zn metálico en fase vapor, cristalizando como ZnO en la zona central.

Los perfiles de distribución elemental del trazo ZnO/6.5-500(1) presentan un comportamiento distinto al analizado previamente, el incremento de 4 mJ/cm^2 en la fluencia respecto al trazo ZnO/2.7-100(1) provocó cambios relevantes en los perfiles de Zn y de O. En el caso del O se observó una mayor

captación del elemento en la zona de los bordes, alcanzando el máximo volumen en la zona central. Se puede apreciar en la Figura 7 que no hay similitud entre los perfiles de O y el perfil de intensidad del láser. Por otro lado, el Zn metálico presenta una reducción de la señal en la zona central, que puede atribuirse al efecto de evaporación o de ablación, retirando el Zn metálico y depositándolo en la zona de los bordes. Con respecto al perfil de Si, este comienza a reducirse desde la zona de referencia hasta la zona central donde alcanza su valor mínimo. Esto indica un incremento en el volumen del material que cubre las tres zonas de interés.

En general podemos concluir que el perfil del O depende directamente de la fluencia por pulso utilizada, una baja fluencia promueve la reacción del Zn y el O únicamente en la zona central del trazo, mientras que una alta fluencia por pulso promueve la interacción en la zona central y en los bordes donde se observa un incremento en el volumen de ZnO sobre el sustrato.

Para el análisis realizado por EDS, se obtuvieron los espectros de composición elemental para determinar los porcentajes de O y Zn detectados en cada uno de los trazos en función de los parámetros de irradiación.

Tabla 6. Porcentaje de Zn y O en los trazos láser

Trazo	Fluencia integrada F_i [kJ/cm ²]	Relación O/Zn	Oxígeno [%]	Error ±	Zinc [%]	Error ±
Zn/película	-	0.1	9.7	0.5	87.3	0.7
ZnO/5.5-1000(1)	3.5	1.3	56.1	0.4	42.0	0.5
ZnO/5.5-1000(3)	3.5	1.4	56.8	0.5	42.0	0.4
ZnO/6.5-1000(1)	4.1	1.3	56.0	0.3	41.9	0.2
ZnO/6.5-500(1)	8.3	1.4	58.1	0.3	41.3	0.3
ZnO/2.7-100(1)	17.3	1.3	55.6	0.7	43.6	0.8
ZnO/2.7-100(3)	17.3	1.3	56.6	0.4	41.9	0.3
ZnO/6.5-100(1)	41.8	1.3	55.8	0.6	41.9	0.7

En la Tabla 6 se presentan los porcentajes de O y Zn de cada uno de los trazos en función de la fluencia integrada. En la referencia *Zn/película* se detectó un 9.7% de O debido a la oxidación ambiental superficial. Los porcentajes de O detectados en los trazos alcanzaron de 55.8 a un 58.1%. Estos

resultados indican que la oxidación inducida por irradiación láser de fs incrementa entre 46 y 48% el contenido de O durante la síntesis del ZnO.

Los porcentajes de Zn detectado en los trazos presentan una variación entre el 41.3 y 43.6% este porcentaje es menor en 14.5% al porcentaje de O detectado.

3.3 Resultados obtenidos por espectroscopía micro-Raman

La técnica de espectroscopía micro-Raman se utilizó para determinar cambios químicos y estructurales inducidos por la irradiación láser de fs y corroborar que el Zn y el O que reaccionan durante la irradiación forman ZnO. Este análisis se consigue identificando los modos vibracionales asociados a las moléculas de los compuestos presentes en los trazos.

Retomando los resultados obtenidos en la referencia *Zn/película*, se detectó por espectroscopía Raman (Figura 4) la formación superficial de ZnO atribuido a la oxidación ambiental. En el espectro se identificó una banda en la posición 564 cm^{-1} que de acuerdo a lo reportado por Alim corresponde al modo vibracional $A_1(\text{LO})$ y solo se observa cuando el eje-c de la estructura hexagonal es paralelo a la superficie (prisma hexagonal acostado sobre uno de sus lados) de la muestra, sin embargo, se presenta un corrimiento hacia el rojo de 10 cm^{-1} que es causado por defectos intrínsecos o impurezas (Alim et al. 2005) en el material.

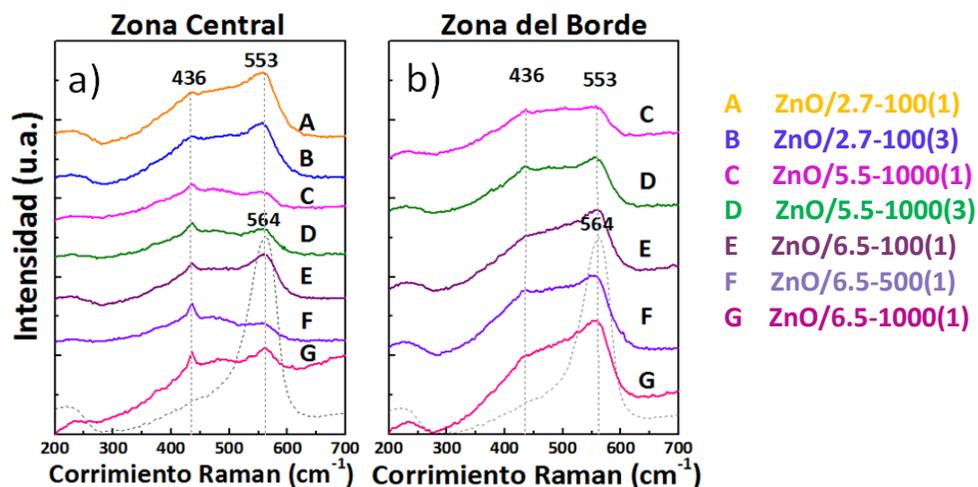


Figura 8. Espectros Raman de a) zona central y b) zona del borde.

En la Figura 8 a) y b) se presentan los espectros Raman medidos en la zona central del trazo y en la zona del borde respectivamente. Los modos vibracionales detectados en ambas zonas, indicaron la presencia del ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita. En los espectros se observa el modo vibracional E2(high) en 436 cm^{-1} y una banda centrada en 553 cm^{-1} . De acuerdo al trabajo realizado por Fauteaux esta banda está asociada a la oxidación incompleta del Zn o a la presencia de Zn intersticial. Esta banda al estar relacionada a los defectos inducidos durante la síntesis, enmascara los modos (LO) (Fauteux et al. 2007).

Comparando el espectro de referencia *Zn/película* y los espectros medidos en la zona central de los trazos, se observó un decremento en la intensidad del modo A1(LO) con un corrimiento hacia el rojo de 11 cm^{-1} adicional al detectado en *Zn/película* detectado en la posición 553 cm^{-1} , también se detectó el incremento en la intensidad del modo E2(high) que se encuentra en la posición 436 cm^{-1} . De acuerdo a lo reportado por Gou en su trabajo de nanoestructuras de ZnO fabricado por pulsos láser, menciona que el corrimiento asociado al modo (LO) es atribuido a los defectos de las nanoestructuras como consecuencia de la irradiación láser. Por otro lado, el incremento en la intensidad del modo E2(high) se es atribuido a una mejor cristalización del ZnO (Fauteux et al. 2007).

Los cambios detectados en los trazos respecto a *Zn/película*, indican que la oxidación ambiental difiere significativamente de la producida por la irradiación láser de fs. Esto es, en la oxidación ambiental solo reaccionan los átomos de Zn de la superficie con los átomos de O del aire formando una capa superficial de óxido, mientras que la oxidación inducida por irradiación láser favorece la difusión de átomos de O al interior de la película de Zn metálico durante el proceso de irradiación.

De acuerdo a los espectros Raman reportados para el ZnO, se asocia el modo E2(high) a los átomos de O y el modo E2(low) a los átomos de Zn metálico ambos de las respectivas subredes asociada a la configuración tetragonal del ZnO (Özgür et al. 2005; Alim et al. 2005) con estructura hexagonal tipo wurtzita.

Analizando los espectros Raman de la Figura 8a), se detectó que los espectros A, B y E asociados a los trazos realizados con una velocidad de barrido de $100\text{ }\mu\text{m/s}$, son muy similares entre sí. Estos espectros presentan una mayor intensidad de la banda en 553 cm^{-1} comparada con la intensidad del pico localizado en 436 cm^{-1} [E2(high)]. Al comparar los espectros A - B donde solo se incrementa el número de barridos (de 1 a 3) y A - E donde solo se incrementa la fluencia por pulso, fue posible determinar la influencia de los parámetros de irradiación en la transformación química o estructural inducida por el láser de fs.

En el caso A–B los espectros son idénticos, esto indica que químicamente y estructuralmente no hay una transformación atribuida al aumento en el número de barridos. Por otro lado, en el caso A –E se detectó que la banda asociada al modo E2(high) se convierte en un pico que incrementa su intensidad, esto coincide con los resultados de EDS los cuales indicaron que el incremento en la fluencia por pulso promueve una mayor captación de O en el material durante la irradiación (ver perfil de O de la Figura 3.4), lo cual se refleja en la evolución del modo E2(high).

Los espectros C, D y G de la Figura 8a) están asociados a los trazos con una velocidad de barrido de 1000 $\mu\text{m/s}$. Los espectros presentan una mayor intensidad en el pico atribuido al modo E2(high) y la intensidad para la banda en 553 cm^{-1} es notablemente menor que en los espectros A, B y E. La comparación entre los espectros C-D se realizó para determinar la influencia del número de barridos durante la irradiación y entre C-G para determinar cómo influye el incremento en la fluencia por pulso.

En el caso C-D los espectros no presentaron evidencia de transformación química o estructural asociada al incremento en el número de barrido, sin embargo, en el caso C-G se observó un incremento de las intensidades del modo E2(high) y de la banda en 553 cm^{-1} , esto se puede atribuir a una mayor captación de O durante la síntesis del ZnO y debido a que la velocidad de barrido es muy rápida no se alcanza una oxidación completa del Zn.

Finalmente analizando el espectro F de la Figura 8a) que está asociado a una velocidad de barrido de 500 $\mu\text{m/s}$ se observa una reducción significativa en la intensidad de la banda en 553 cm^{-1} así como un incremento en la intensidad del modo E2(high) reduciendo al mismo tiempo el ancho del pico. Este espectro es más parecido al del ZnO monocristalino (Panda & Jacob 2009; Londoño-Calderon et al. 2012).

Podemos concluir que los espectros Raman medidos en los trazos en los que se utilizó una fluencia por pulso de 5.5 o 6.5 mJ/cm^2 presentan una mejor definición del modo E2(high) característico del ZnO monocristalino, lo cual se correlaciona bien con los resultados de EDS y se atribuye a una mejor reacción con los átomos de O durante la síntesis del óxido. Por otro lado la banda centrada en 553 cm^{-1} indica defectos en el material que están relacionados con la oxidación incompleta del Zn, con Zn intersticial o con defectos inducidos en las nanoestructuras por la irradiación láser. Finalmente, se puede concluir que una adecuada selección de parámetros de irradiación láser dará como resultado la formación de ZnO con una baja densidad de defectos.

3.4 Resultados sobre las propiedades ópticas

Para estimar la profundidad de oxidación del ZnO de acuerdo a los parámetros de irradiación seleccionados, se utilizó la técnica de Microscopía Óptica (MO). Esta técnica permitió caracterizar cada trazo de ZnO midiendo el porcentaje de luz transmitida. Por otro lado, se obtuvieron los espectros de luminiscencia del ZnO con la técnica de Catodoluminiscencia (CL) para estimar y estudiar la calidad de la síntesis y los cambios en el material en función de los parámetros de irradiación.

3.4.1 Luz transmitida

Debido a que la sección transversal de los trazos mide unas decenas de micrómetros, se utilizó un microscopio óptico para conseguir imágenes en transmisión de todos los trazos. Posteriormente se obtuvieron los perfiles de intensidad de la imagen, los cuales fueron utilizados para obtener los porcentajes de luz transmitida en cada trazos. La explicación de la medición se encuentra en la sección 2.3.7.

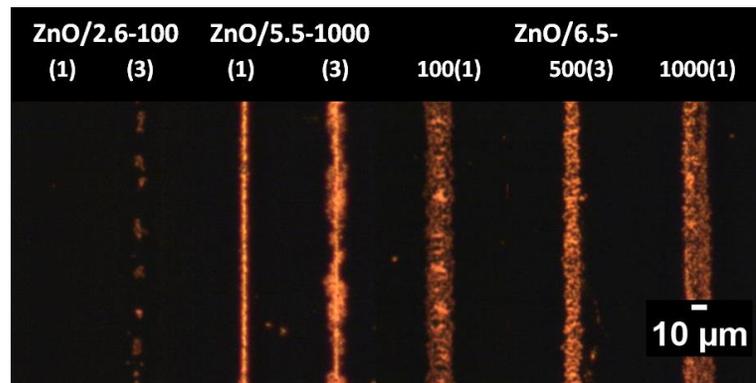


Figura 9. Imágenes en transmisión de los trazos sintetizados por irradiación láser.

La Figura 9 presenta una imagen en transmisión de los trazos observados con un microscopio óptico. Como es bien sabido el ZnO es transparente, por lo tanto, se observa como pasa la luz a través de cada trazo. En la Tabla 7 se presentan los porcentajes de luz transmitida obtenidas de cada trazo.

El trazo realizado a una velocidad de barrido de $100 \mu\text{m/s}$, una fluencia integrada de 17.3 kJ/cm^2 y con un solo barrido, presenta oxidación muy superficial que no permite el paso de la luz a través de él (0% de luz transmitida). Sin embargo, al incrementar el número de barridos a tres, se logra hasta un 25% de luz transmitida, esto indica que la oxidación alcanza una mayor profundidad al incrementar el número de

barridos. En cambio sí solo incrementamos la energía por pulso como es el caso del trazo ZnO/6.5-100(1) realizado a una fluencia integrada de 41.8 kJ/cm^2 se incrementa la transmitancia hasta 77%.

Tabla 7. Porcentaje de la luz transmitida por cada trazo láser

Trazo	Fluencia integrada $F_i [\text{kJ/cm}^2]$	Porcentaje de luz transmitida %	Error \pm
Zn/película	-	0	-
ZnO/5.5-1000(1)	3.5	79	1
ZnO/5.5-1000(3)	3.5	85	1
ZnO/6.5-1000(1)	4.1	74	2
ZnO/6.5-500(1)	8.3	71	2.5
ZnO/2.7-100(1)	17.3	0	-
ZnO/2.7-100(3)	17.3	25	1
ZnO/6.5-100(1)	41.8	77	2

Para la velocidad de barrido de $1000 \mu\text{m/s}$ con una fluencia integrada de 3.5 kJ/cm^2 y realizando un solo barrido, se consigue el 79% de luz transmitida, este valor se incrementa hasta el 85% solo incrementando el número de barridos a tres. Para el trazo realizado con una fluencia integrada de 4.1 kJ/cm^2 y realizando un solo barrido, se obtiene 74% de luz transmitida. Esta reducción se atribuye al del modo vibracional A1(LO) asociada a los defectos inducidos durante la síntesis rápida del material, como se puede observar en los resultados por espectroscopía Raman.

Por otro lado, el trazo ZnO/5.5-500(1) con una fluencia integrada de 8.3 kJ/cm^2 que se asocia a una velocidad de barrido de $500 \mu\text{m/s}$, y a un solo barrido, consigue un 71% de la luz transmitida.

3.4.2 Señal de luminiscencia

Para la caracterización de la señal de luminiscencia del ZnO sintetizado por el método de irradiación láser de fs, es importante identificar primero el comportamiento de la capa de ZnO producto de la oxidación ambiental, para posteriormente, conocer la señal atribuida a esta técnica de síntesis. Para ello fue necesario obtener imágenes SEM de la señal de CL emitida por cada trazo, como se observa en la Figura 10.

Las micrografías SEM de tres trazos ZnO/2.6-100(1), ZnO/5.5-1000(1) y ZnO/6.5-500(1) que se presentan en la Figura 10, muestran que la señal de CL proviene en mayor proporción de la zona central de los trazos. En las imágenes se presenta una ampliificación de la zona central, donde se observan las partículas que emiten esta señal.

En estas imágenes de CL podemos observar que la oxidación obtenida en la zona de los bordes no produce señal y tampoco la zona de referencia donde se tiene ZnO producto de la oxidación ambiental.

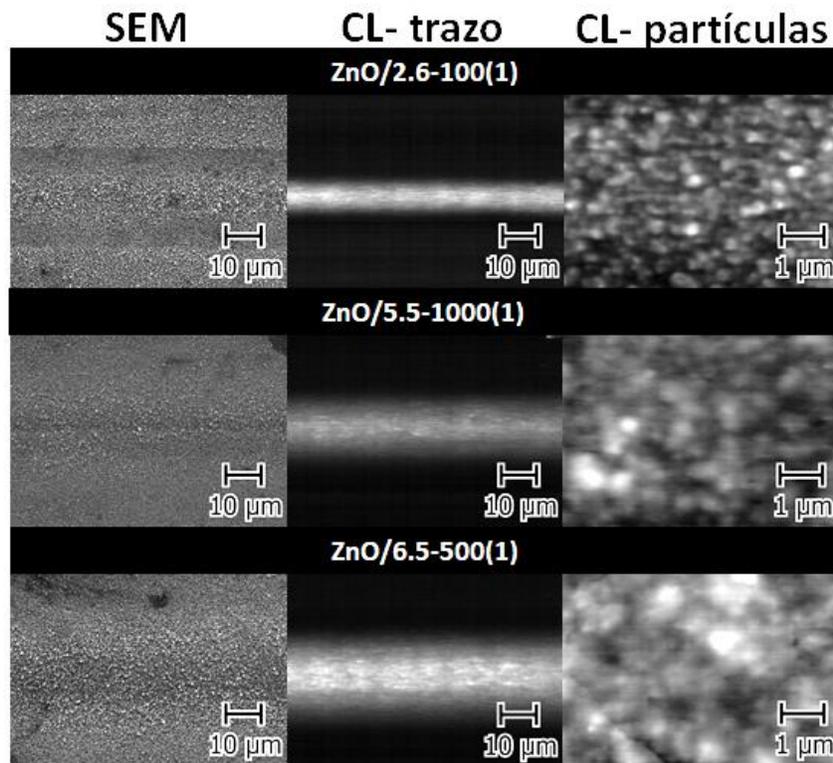


Figura 10. Micrografías SEM e imágenes de CL de los trazos de ZnO. En la columna derecha se observan las partículas que emiten de la zona central de los trazos.

Las imágenes de CL de la Figura 10 son monocromáticas, es por ello que no podemos conocer la longitud de onda de la luminiscencia emitidas, sin embargo, el equipo permite realizar la medición de los espectros de CL, de tal manera que podemos conocer de manera indirecta información sobre proporción de defectos puntuales que se encuentran en cada trazo sintetizado.

El espectro característico de CL del ZnO presenta una banda centrada en 2.5 eV (496 nm) y un pico en 3.3 eV (376 nm). La banda corresponde a la emisión verde que es bien conocida y que está relacionada con los defectos en el ZnO, sin embargo, el pico en 3.3 eV está asociado al borde de banda del ZnO. El origen de la emisión verde es controversial y se atribuye a defectos nativos como son vacancias de O (Leiter et al. 2003; Hofmann et al. 2007) y de Zn (Kohan et al. 2000; Walle 2001) .

La Figura 11 muestra los espectros de CL y la razón de intensidades relativas $I_{3.3}/I_{2.5}$ de cada trazo. Los espectros etiquetados como E, F y C presentan los valores más altos del cociente $I_{3.3}/I_{2.5}$ (6.8, 6.5 y 5.8 respectivamente). Los valores más altos de esta razón entre intensidades corresponde a una mejor calidad en la síntesis del ZnO.

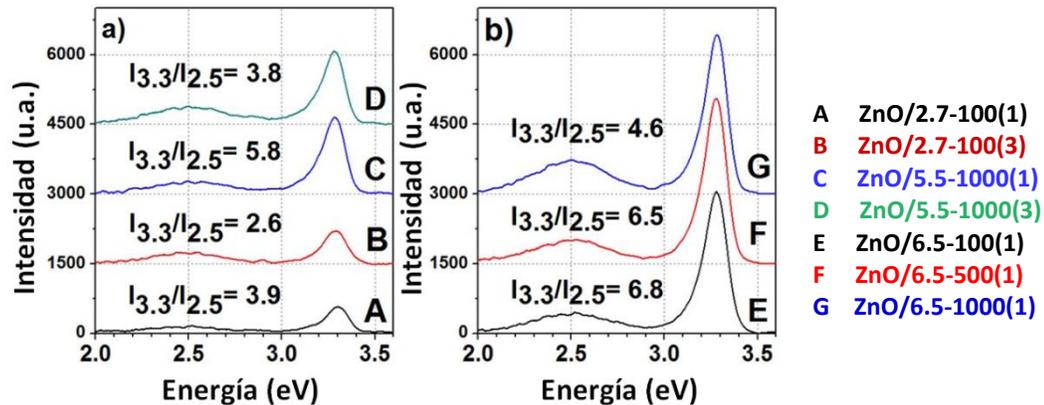


Figura 11. Espectros de Catodoluminiscencia de los trazos de ZnO sintetizados por irradiación láser.

Si comparamos los espectros A, B y E asociados a la misma velocidad de barrido de 100 $\mu\text{m/s}$ con los resultados obtenidos en Raman, podemos observar que A y B presentan una mayor intensidad en el modo vibracional A1(LO) asociado a los defectos, sin embargo, E presenta un incremento de la intensidad del modo vibracional E2(high) relacionado con el O que reacciona con el Zn, lo cual mejora la calidad del ZnO sintetizado, esto se ve claramente reflejado en un valor alto del cociente $I_{3.3}/I_{2.5}$.

Por otro lado, si relacionamos los espectros C, D y G asociados a una velocidad de barrido de 1000 $\mu\text{m/s}$, con los resultados de Raman, se puede observar que el espectro C presenta un decremento en la intensidad de la banda asociada a los defectos, esto se observó en los espectros Raman incrementando la intensidad del modo vibracional E2(high).

Finalmente, el trazo F que correspondiente a la velocidad de barrido de 500 $\mu\text{m/s}$, tiene también un valor alto para el cociente $I_{3.3}/I_{2.5}$. Sabemos de los resultados Raman que el ZnO sintetizado con estos parámetros tiene características similares al ZnO monocristalino, por corrobora el resultado de luminiscencia obtenido.

De los resultados obtenidos de Raman y Catodoluminiscencia se puede concluir que el incremento en la razón entre intensidades relativas $I_{3.3}/I_{2.5}$ se consigue con los parámetros de irradiación que promueven una mayor captación e inserción de O en el ZnO sintetizado y al mismo tiempo reducen la intensidad de la banda asociada a los defectos del material.

Podemos concluir que existe congruencia en los resultados Raman y de Catodoluminiscencia. Ambas técnicas de caracterización son capaces de identificar de manera consistente las condiciones de irradiación láser que llevan a la síntesis de ZnO con una mayor o menor cantidad de defectos. ZnO de menor calidad produce espectros Raman donde predomina el modo vibracional A1(LO) y produce luminiscencia con un valor bajo del cociente $I_{3.3}/I_{2.5}$, mientras que el ZnO de mejor calidad presenta un espectro Raman donde se suprime el modo A1(LO) y domina el modo E2(high) (característico del ZnO monocristalino); por su parte el cociente $I_{3.3}/I_{2.5}$ adquiere un valor alto.

Capítulo 4. Resultados de la síntesis de SnO por irradiación láser de fs.

Para entender la interacción de los pulsos de fs con el estaño metálico (Sn) e identificar la transformación que sufre el material durante la irradiación láser de pulsos ultracortos, se utilizaron distintas técnicas de caracterización. Los resultados permitieron determinar la morfología (forma, tamaño de partícula), las propiedades estructurales (estructura cristalina, modos vibracionales) y la distribución elemental (oxígeno (O), estaño (Sn), silicio (Si)) de las muestras en función de los parámetros de irradiación.

La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo utilizando dos muestras en las que se depositó una película delgada de Sn metálico con espesor de 500nm sobre un sustrato de vidrio (SiO_2). Las dos muestras de Sn se irradiaron utilizando la misma velocidad de barrido, el mismo tamaño de haz enfocado y cada una con una fluencia por pulso distinta.

La película de Sn metálico que llamaremos *Sn/película* fue analizada por DRX en configuración de ángulo rasante. El difractograma obtenido permite conocer la estructura inicial de la película de Sn.

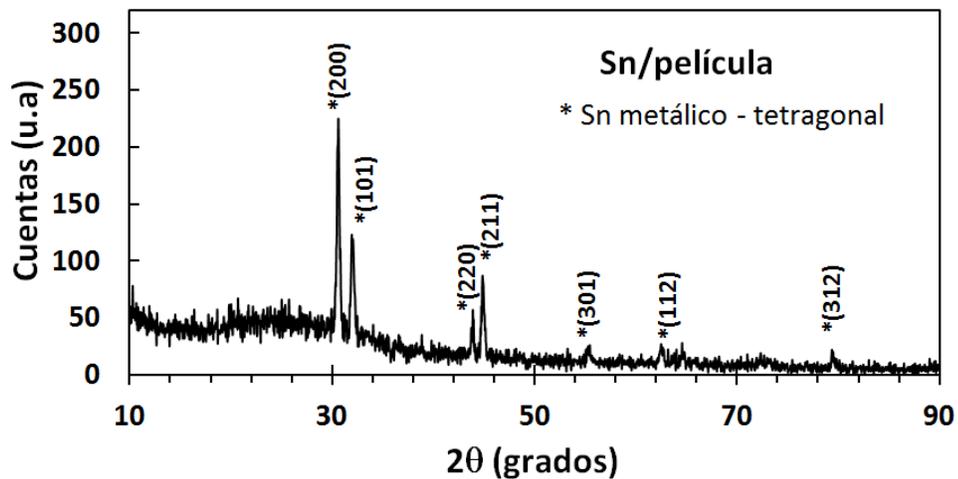


Figura 12. Difractograma de Sn/película

La Figura 12 muestra el difractograma de *Sn/película*, en él se identificó el Sn metálico con estructura tetragonal (Referencia JCPDS 00-001-0926). Aunque el Sn metálico es susceptible de oxidarse al estar en contacto con el aire, la película de Sn no presentó oxidación ambiental de acuerdo con el difractograma.

El tamaño de las muestras fue de 1 cm x 1 cm, la irradiación láser consistió en realizar un trazo láser a lo largo de la muestra y desplazar la muestra 10 μm para realizar el siguiente barrido, sin embargo, debido a que el diámetro del haz enfocado es del doble del tamaño del desplazamiento de la muestra, se tiene un traslape entre barridos consecutivos, por lo que el láser barre dos veces sobre la misma zona.

De acuerdo a los resultados obtenidos en Zn, sabemos que durante la irradiación láser de fs en aire atmosférico, es posible oxidar la película metálica, por lo tanto las muestras se etiquetaron como Sn-O. La Tabla 8 presenta los parámetros utilizados durante la irradiación láser de fs para las dos muestras procesadas.

Tabla 8. Parámetros de irradiación para las muestras de Sn

Identificador Sn-O/ F_p - v_b	Energía por pulso E_p [nJ]	Fluencia por pulso F_p [mJ/cm ²]	Velocidad de barrido V_b [$\mu\text{m/s}$]	Fluencia integrada F_i [kJ/cm ²]
Sn-O/0.38-1000	1.1	0.38	1000	0.8
Sn-O/0.76-1000	2.2	0.76	1000	1.6

4.1 Resultados de Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La caracterización por SEM se realizó para determinar los cambios en la morfología y en el tamaño de partícula, se utilizó además caracterización por AFM, la cual determina la topografía de la superficie de la muestra y el tamaño de las partículas.

En la Figura 13 y 14 se observan los cambios inducidos en Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000 respectivamente, estos cambios se atribuyen directamente a la irradiación láser de fs. En las micrografías a), b) y c) de ambas muestras, se observan partículas esféricas dispersas en toda la superficie irradiada. La muestra procesada a una baja fluencia por pulso (Sn-O/0.38-1000) presenta partículas esféricas lisas,

sin embargo, al duplicar la fluencia por pulso (Sn-O/0.76-1000) se forma un recubrimiento en la superficie de la esfera. El resto de la superficie de la muestra irradiada está formada de partículas amorfas; el contraste en los tonos de gris de las partículas de las micrografías indica la presencia de dos materiales con distintas propiedades físicas. Estas partículas se observan claramente en las micrografías d) de ambas figuras.

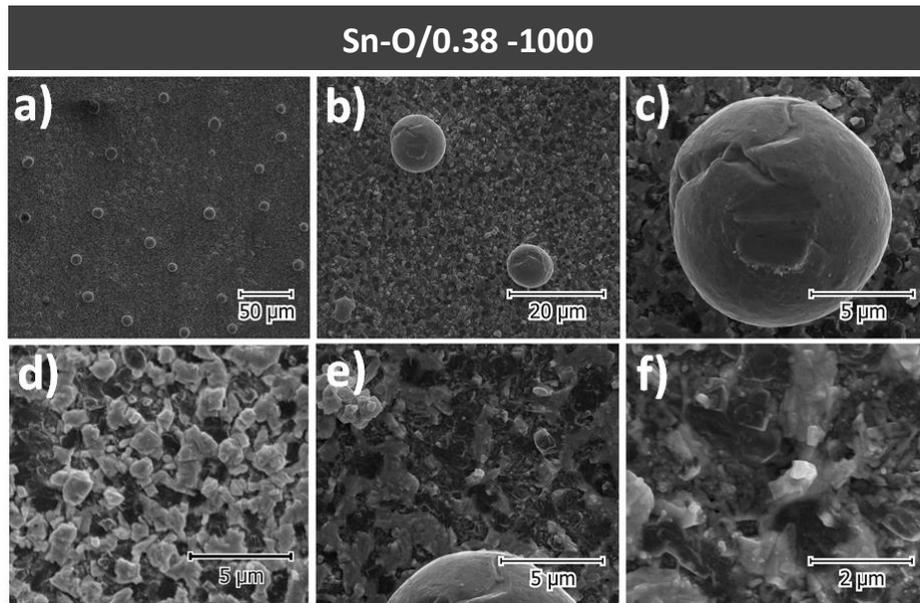


Figura 13. Micrografías SEM obtenidas de la muestra Sn-O/0.38 – 1000

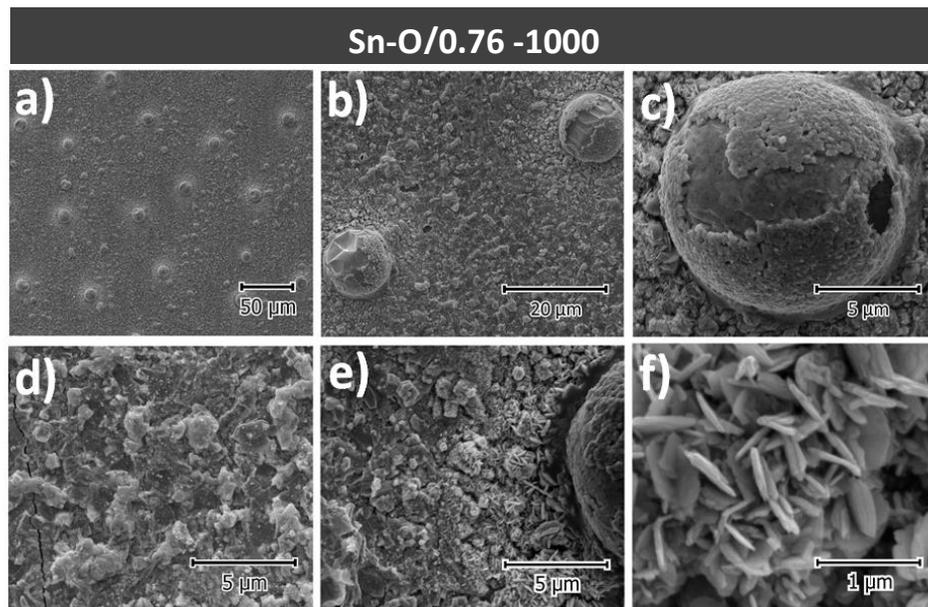


Figura 14. Micrografías SEM obtenidas de la muestra Sn-O/0.76 – 1000

Una diferencia notable entre ambas muestras se observa en las micrografías e) y f) de las Figuras 13 y 14. La muestra procesada con una alta fluencia por pulso, presenta nanoestructuras alargadas que se formaron alrededor de la base de la esfera, a estas estructuras las llamaremos nano-agujas. Cabe señalar que al utilizar una baja fluencia por pulso no se forman estas nano-agujas.

En la Tabla 9 se presenta los tamaños de partícula medidos en ambas muestras. La muestra Sn-O/0.38-1000 presentó partículas esféricas de $10.4 \mu\text{m}$ de diámetro con una separación mínima entre ellas de $33 \mu\text{m}$; al duplicarse la fluencia por pulso, la muestra Sn-O/0.76-1000 presentó un incremento de $2.2 \mu\text{m}$ en el diámetro de las esferas y de $10 \mu\text{m}$ en la separación entre ellas. Las nano-agujas que se forman en esta muestra tienen tamaños alrededor de 400 nm de largo y 60 nm de ancho.

Tabla 9. Tamaño de partícula en la muestras de Sn

Partículas	Fluencia por pulso F_p [mJ cm^{-2}]	Tamaño de partícula promedio \pm error [μm]	Separación promedio entre Esferas \pm error [μm]	Separación Min – Max entre esferas [μm]
Sn-O/0.38-1000				
Esferas	0.38	10.4 ± 0.22	63.4 ± 3.2	33 -114
Sn-O/0.76-1000				
Esferas	0.76	12.6 ± 0.29	71.5 ± 2.8	43 – 97
Nano-agujas		0.400 ± 0.03	-	-

En la Figura 15 se presentan las imágenes de la topografía obtenidas por AFM de la superficie de ambas muestras, ésta región presenta partículas amorfas, la imagen a) corresponde a la muestra procesada con una baja fluencia por pulso, donde la altura máxima medida es de alrededor de $2 \mu\text{m}$, mientras que la muestra procesada con una mayor fluencia por pulso alcanza hasta $3 \mu\text{m}$ de altura en las partículas.

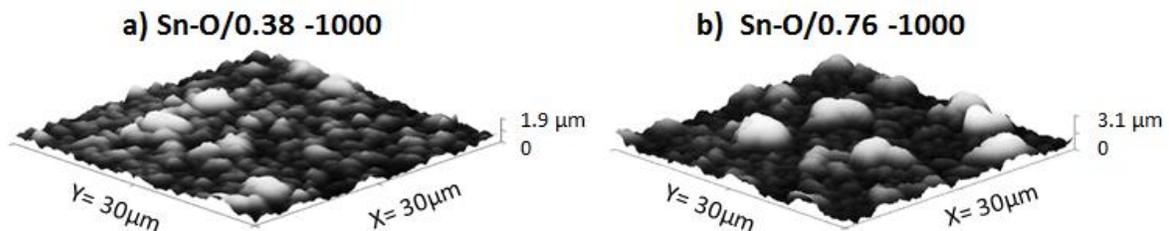


Figura 15. Imágenes de la topografía de la muestra a) Sn-O/0.38-1000 y b) Sn-O/0.76-1000

El incremento de la altura de las partículas es debido a que la formación de las esferas comienza con la coalescencia de partículas de Sn en la superficie, ahí se genera una diferencia de presiones entre la fase líquida y la fase vapor que las va haciendo crecer hasta llegar a la forma esférica. Lo que da como resultados esferas metálicas huecas.

4.2 Resultados de la Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).

Los resultados obtenidos con EDS permitieron identificar los elementos que conforman las partículas esféricas, las amorfas y las nano-agujas.

Las Figuras 16 y 17 presentan las imágenes de composición elemental de O, Sn y Si de la muestra Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000. La columna a) corresponde a las partículas esféricas y la columna b) corresponde a las partículas amorfas de la superficie.

De acuerdo a lo observado en las Figuras 16a) y 17a), las partículas esféricas inducidas a una baja fluencia por pulso están compuestas únicamente de Sn metálico. Debemos hacer notar que el tamaño de las partículas bloquea la señal que proviene de la superficie de la muestra hacia el detector, es por ello que se observan zonas oscuras (sombra) en las imágenes. Cuando se duplica la fluencia por pulso, las partículas esféricas adquieren un recubrimiento de SnO que resulta de la reacción del oxígeno atmosférico con el Sn.

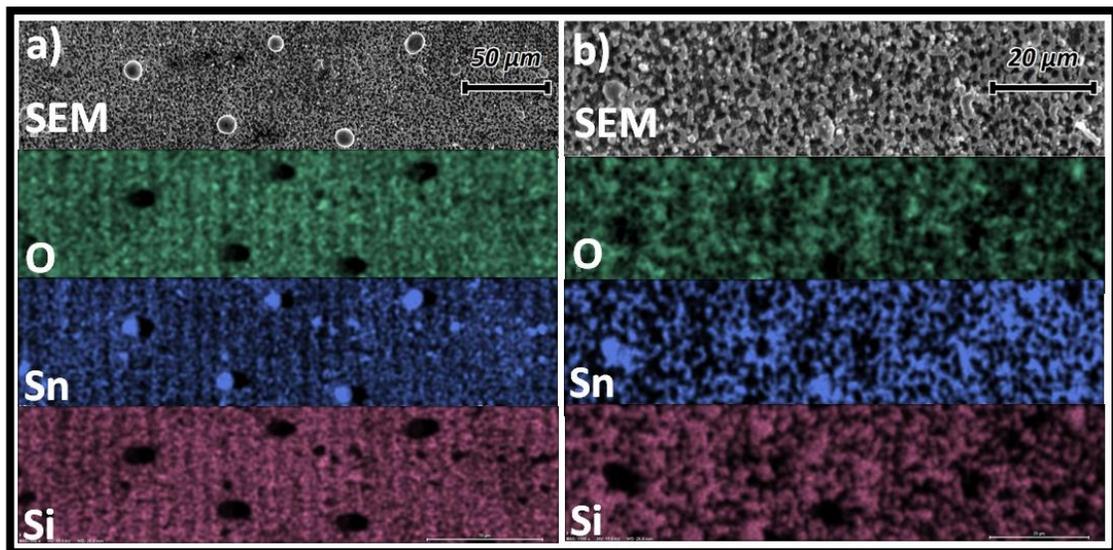


Figura 16. Imágenes de composición elemental de O, Sn y Si de la muestra Sn-O/0.38-1000.

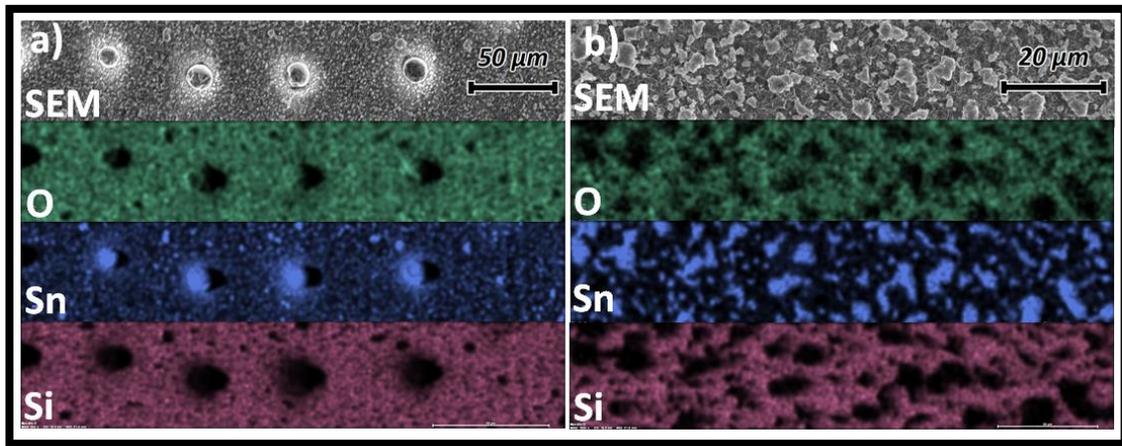


Figura 17. Imágenes de composición elemental de O, Sn y Si de la muestra Sn-O/0.76-1000.

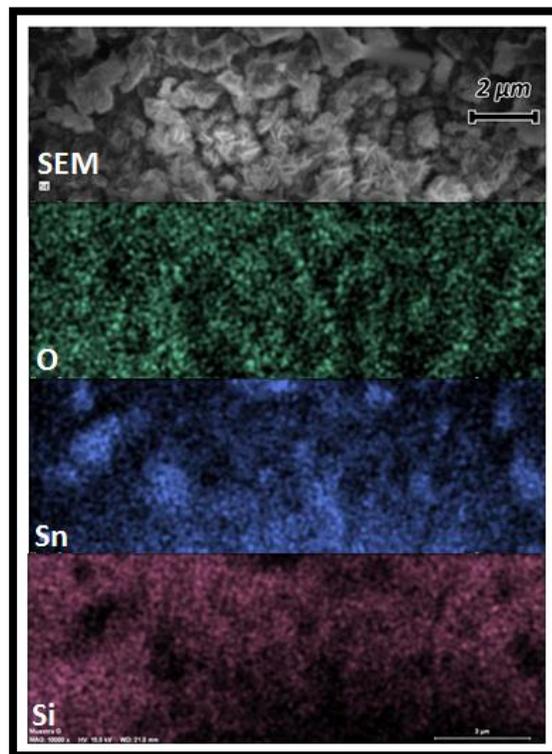


Figura 18. Imágenes de composición elemental de O, Sn y Si en la región de las nano-agujas en la muestra Sn-O/0.76-1000.

Las figuras 16b) y 17b) indican que el resto de la superficie amorfa está formada de Sn metálico (zonas brillantes) y hay huecos (zonas oscuras) donde se detecta señal del sustrato (SiO_2).

Finalmente, la Figura 18 que corresponde a la región de nano-agujas formadas en la base de las esferas, presenta diferencias en la distribución de O y de Si. Estas diferencias indican que las nano-agujas están compuestas por O y Sn.

Los resultados obtenidos indican que, al irradiar la muestra a una baja fluencia por pulso, es posible formar esferas metálicas mientras que al incrementar la fluencia por pulso estas esferas adquieren un recubrimiento de óxido. Así mismo, las nano-agujas están constituidas por SnO.

4.3 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía Raman

La caracterización por DRX se utilizó para determinar la estructura cristalina y los planos cristalográficos de crecimiento después de la irradiación láser. La caracterización por espectroscopía Raman identificó los modos vibracionales de los compuestos formados con O y Sn durante la irradiación láser de fs.

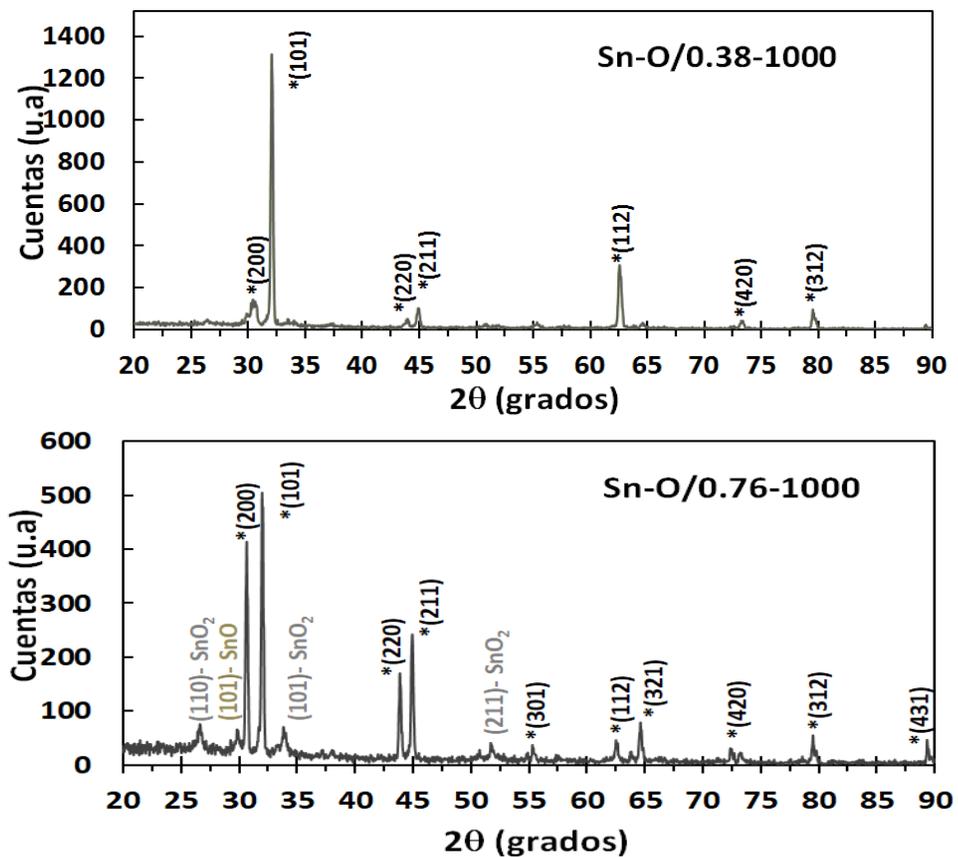


Figura 19. Difractograma de las muestras Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000.

La Figura 19 presenta los difractogramas de las muestras Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000, en ellos se observan los planos cristalográficos del Sn metálico y algunos planos del SnO y SnO₂.

La Tabla 10 contiene la información de los planos cristalográficos de *Sn/película* (sin irradiar) y de ambas muestras después de la irradiación láser. En la muestra procesada a una baja fluencia por pulso, se observan dos planos cristalográficos del Sn metálico tetragonal y solo uno de ellos coincide con los observados en *Sn/película*. En la muestra procesada con una mayor fluencia por pulso se identificaron los mismos planos observados en *Sn/película*, sin embargo, presentan diferentes intensidades. Por otro lado, esta misma muestra presentó varios picos de baja intensidad asociados a los planos de SnO y de SnO₂, ambos con estructura tetragonal; la baja intensidad que presentan se debe a la formación marginal de estos óxidos en la muestra.

Tabla 10. Planos cristalográficos y sus respectivas intensidades para las muestras Sn/película, Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000.

Compuesto	Sn/película Plano - intensidad (hkl)	Sn-O/0.38-1000 Plano - intensidad (hkl)	Sn-O/0.76-1000 Plano - intensidad (hkl)
	200 - 100%	101 - 100%	200 - 84.4%
Sn metálico	101 - 54.6%	112 - 23.5%	101 - 100%
tetragonal	220 - 25.3%		220 - 33.6%
	211 - 38.6%		211 - 48.2%
SnO ₂			110 - 15%
tetragonal			101 - 14%
			211 - 8%
SnO			101 - 12.7%

Estos resultados indican que ambas muestras presentan el mismo plano cristalográfico (101) con la intensidad máxima. Este plano también fue detectado en *Sn/película* pero con una intensidad menor, lo que indica que la irradiación láser de fs induce el crecimiento con orientación preferencial para el Sn metálico.

Para obtener más información acerca de los compuestos formados entre el Sn y el O durante la irradiación láser, se utilizó la caracterización por espectroscopía Raman. Las mediciones se realizaron en forma de matrices, para poder determinar las zonas dónde se forma el óxido metálico.

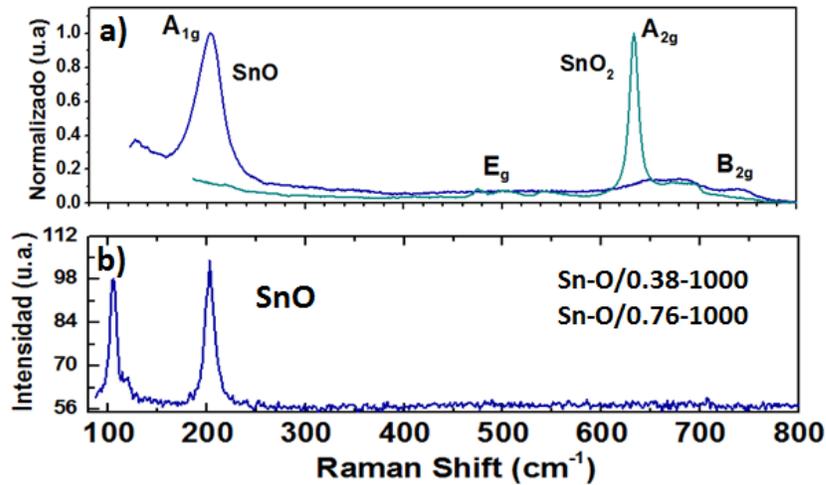


Figura 20. Espectros Raman a) Referencia del SnO y SnO₂ obtenidas de la base de datos de minerales RRUFF (Lafuente et al. 2015) y b) espectro Raman medido en las muestras Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000.

En las mediciones realizadas en Sn-O/0.38-1000 y Sn-O/0.76-1000 se observó el mismo espectro, mostrado en la Figura 20b), este espectro corresponde al monóxido de estaño o también conocido como óxido estañoso (SnO). El espectro fue identificado de acuerdo a la base de datos RRUFF mostrados en la Figura 20a) y a lo reportado por Abhirami. Los picos Raman del SnO reportados en la literatura se ubican en 114 y 211 cm^{-1} (Abhirami et al. 2013), sin embargo, en los espectros de las muestras irradiadas los picos se localizan en 105-110 y 202–209 cm^{-1} . Es importante señalar que no fue detectada la formación de SnO₂ en ninguna de las muestras por esta técnica.

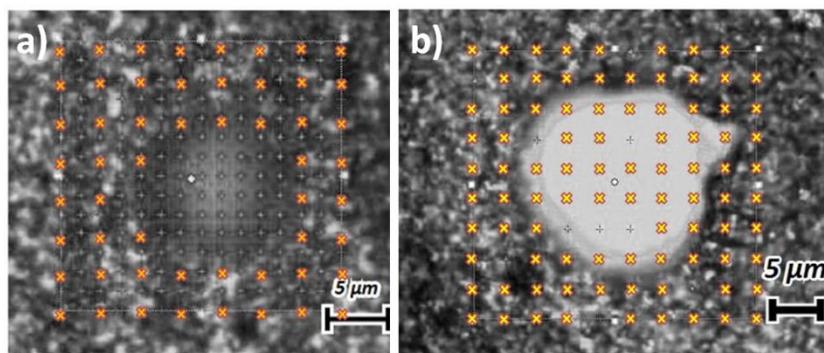


Figura 21. Imágenes de las zonas analizadas por espectroscopía Raman, a) muestra Sn-O/0.38-1000 y b) muestra Sn-O/0.76-1000.

La Figura 21 presenta la imagen obtenida con el microscopio óptico de la zona donde se realizaron las mediciones por espectroscopia Raman, en ellas se marcaron (x) los puntos dónde se obtuvo señal del SnO, los lugares que carecen de la marca (x) corresponden a zonas de Sn metálico.

Estos resultados Raman confirman los resultados obtenidos por EDS, donde se observó que en la muestra procesada a una baja fluencia por pulso se forman esferas metálicas, esto se confirma en la Figura 21 a), donde se observa que solo la superficie de la muestra presenta señal del SnO y no así la esfera. Por su parte, la muestra procesada con la fluencia por pulso duplicada presenta señal de SnO no solo en la superficie de la muestra, sino también en la esfera; esto se debe al recubrimiento de SnO que se observa de manera clara en las micrografías SEM en la Figura 14.

Podemos concluir que bajo las fluencias por pulso utilizadas en el procesamiento de la película de Sn, se induce la formación de esferas micrométricas con separación cuasi-periódica y la formación de islas amorfas de Sn. Las esferas son metálicas para las fluencias por pulso más baja, sin embargo, estas esferas adquieren un recubrimiento de SnO para la fluencia por pulso más alta. En este último caso se favorece además la formación de nano-agujas de SnO alrededor de la base de la esfera.

Capítulo 5. Conclusiones

5.1 Síntesis del ZnO por irradiación láser de fs

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, indican claramente que las características estructurales y morfológicas del ZnO, sintetizado por irradiación láser, están fuertemente influenciada por la velocidad de barrido. La fluencia por pulso determina la profundidad de síntesis del ZnO (formación del ZnO al interior de la película de Zn). Por su parte, el incremento en el número de barridos juega un papel determinante en la formación de defectos puntuales en la estructura del material.

En general las características de los trazos de ZnO (realizados con un solo barrido), indican que al utilizar la menor fluencia por pulso, solo es posible sintetizar el material a una baja velocidad de barrido (100 $\mu\text{m/s}$). En este caso, la formación del óxido se consigue a un nivel superficial con tamaños de partícula promedio de 370 nm y con una alta tasa de defectos puntuales.

Al utilizar la mayor de las fluencias por pulso, la síntesis del ZnO alcanza el sustrato, es decir, el Zn en su totalidad se transforma en ZnO desde la superficie hasta el sustrato, esto independientemente de la velocidad de barrido utilizada. Para una baja velocidad de barrido (100 $\mu\text{m/s}$) se obtiene un tamaño promedio de partícula de 450 nm, con una baja densidad de defectos puntuales. Cuando la velocidad se incrementa a una velocidad media (500 $\mu\text{m/s}$) el tamaño promedio de partícula se reduce a 178 nm, conservando una baja densidad de defectos puntuales. Finalmente, al utilizar la velocidad de barrido más alta, el tamaño de partícula promedio se mantiene en 178 nm, sin embargo, se incrementa la densidad de defectos puntuales.

El método de síntesis de ZnO estudiado en esta tesis permite seleccionar de manera precisa los parámetros de irradiación láser, para conseguir una síntesis selectiva que proporcione las características deseadas en el material.

5.2 Síntesis del SnO por irradiación láser de fs

El estudio realizado en esta tesis sobre los cambios inducidos en el Sn, por irradiación láser de fs, demostró que la irradiación láser promueve la formación de monóxido de estaño SnO en la superficie del material, sin embargo, no se obtiene una capa homogénea de SnO, sino una capa heterogénea de SnO y Sn metálico. Es notable la formación de esferas equidistantes en la superficie de la muestra, las características físicas de estas esferas presentan una dependencia directa con la fluencia por pulso. Para una alta velocidad de barrido (**1000 $\mu\text{m/s}$**), y una fluencia por pulso baja (**0.38 mJ/cm^2**), se obtienen esferas metálicas con diámetro promedio de 10 μm . En este caso el SnO sintetiza solo en la superficie plana de la muestra, pero no en la superficie de las esferas; la proporción de SnO es baja respecto al Sn metálico.

Al duplicar la fluencia por pulso (**0.76 mJ/cm^2**) se obtienen esferas metálicas, sin embargo, en este caso éstas adquieren un recubrimiento de SnO; el diámetro promedio de estas esferas es de 12 μm . Para este valor de fluencia por pulso el SnO sintetiza tanto en la superficie plana como en superficie de las esferas. Para estos parámetros de irradiación, además de la síntesis de SnO, se detectó la formación de SnO₂. Se debe hacer notar que el SnO₂ no fue detectado por espectroscopía Raman, éste fue identificado por difracción de rayos X, por lo tanto es posible que el SnO₂ se forme a una profundidad mayor a 100 nm por debajo de la superficie.

Este método de irradiación láser de capas delgadas de Sn permite la síntesis de SnO y SnO₂. Es posible además formar estructuras esféricas de tamaño controlado; éstas esferas pueden ser metálicas, o bien metálicas con recubrimiento de SnO lo cual es controlado mediante la fluencia láser por pulso.

Debemos resaltar para finalizar que este método de irradiación láser permite la síntesis de SnO estable, lo cual es difícil de conseguir mediante el uso de métodos convencionales de síntesis.

Capítulo 6. Trabajo a futuro

Basados en los resultados obtenidos en este tema de tesis, se enumerarán a continuación algunas propuestas de trabajos a futuro para el ZnO y posteriormente para el SnO.

6.1 Síntesis química láser para obtener ZnO

1. Realización de muestras de ZnO que cubran una mayor área para el análisis de las propiedades eléctricas del material.
2. Realizar pruebas que permitan reducir la rugosidad del material hasta conseguir las rugosidades ideales para la fabricación de dispositivos en película delgada.
3. Diseño de aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas, sensores, etc., utilizando ZnO sintetizado por la técnica de irradiación láser de fs.
4. Estudio de la dinámica físico-química involucrada en la formación del ZnO de acuerdo a los parámetros de irradiación utilizados.

6.2 Síntesis química láser para obtener SnO

1. Realización de pruebas para determinar el tiempo requerido para la formación controlada de las esferas metálicas de Sn.
2. Medición de las propiedades eléctricas de las muestras realizadas con y sin esferas.
3. Estudio de la dinámica físico-química involucrada en la formación del SnO de acuerdo a los parámetros de irradiación utilizados.

Literatura citada

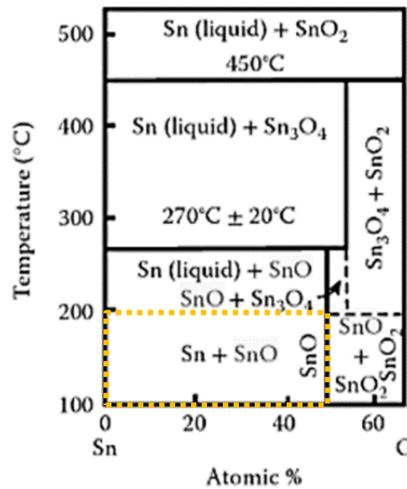
- Abhirami, K.M., Sathyamoorthy, R. & Asokan, K., 2013. Structural, optical and electrical properties of gamma irradiated SnO thin films. *Radiation Physics and Chemistry*, 91, pp.35–39.
- Alim, K.A., Fonoberov, V.A. & Balandin, A.A., 2005. Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots. *Applied Physics Letters*, 86, pp.1–3.
- Bäuerle, D., 2011. *Laser Processing and Chemistry Fourth.*, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Bhushan, B. ed., 2010. *Handbook of Nano-technology* (3rd ed.), Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Camacho-López, M., 2002. *Transformaciones estructurales en óxidos metálicos en transición*. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Tesis de doctorado.
- Camacho-López, M. a. et al., 2011. Micro-Raman study of the m-MoO₂ to α-MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation. *Optical Materials*, 33(3), pp.480–484.
- Camacho-López, S. et al., 2008. Polarization-dependent single-beam laser-induced grating-like effects on titanium films. *Applied Surface Science*, 255(5), pp.3028–3032.
- Cano-Lara, M. et al., 2011. Laser-induced molybdenum oxide formation by low energy (nJ)–high repetition rate (MHz) femtosecond pulses. *Optical Materials*, 33(11), pp.1648–1653.
- Cano-Lara, M., 2013. *Óxidos de molibdeno inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos*. CICESE. Tesis de doctorado.
- Castaño, J.G., Botero, C.A. & Peñaranda, S., 2007. Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores. *Revista de Metalurgia*, pp.133–145.
- Dong, Q. et al., 2002. Surface morphology study on chromium oxide growth on Cr films by Nd-YAG laser oxidation process. *Applied Surface Science*, 202(1–2), pp.114–119.
- Dowden, J. ed., 2009. *The theory of laser materials processing*, Springer Series in Material Science 119. Libro.
- Epstein, R.J.M., 2006. *Características de ablación láser de metales y PMMA usando pulsos de 5 ns y 80 fs*. CICESE. Tesis de maestría.
- Esqueda-Barrón, Y., 2013. *ZnO inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos*. CICESE. Tesis de Maestría
- Esqueda-Barrón, Y., Herrera, M. & Camacho-López, S., 2018. ZnO synthesized in air by fs laser irradiation on metallic Zn thin films. *Applied Surface Science*, 439, pp.681–688.
- Evans, R., 2009. *Fenómenos físicos en el microprocesado de materiales con láser*. CICESE. Tesis de doctorado.
- Fauteux, C. et al., 2007. Fast synthesis of ZnO nanostructures by laser-induced decomposition of Zinc acetylacetonate. *Inorganic chemistry*, 46(26), pp.11036–47.

- Hofmann, D.M. et al., 2007. Properties of the oxygen vacancy in ZnO. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 88, pp.147–151.
- Huang, Y., Ji, Z. & Chen, C., 2007. Preparation and characterization of p-type transparent conducting SnO thin films. *Applied Surface Science*, 253, pp.4819–4822.
- Ingram, B.J. et al., 2004. Chemical and structural factors governing transparent conductivity in oxides. *Journal of Electroceramics*, 13, pp.167–175.
- Jiménez Pérez, J.L. et al., 2001. An improved three-dimensional model for growth of oxide films induced by laser heating. *Applied Surface Science*, 175–176, pp.703–708.
- Kohan, A.F. et al., 2000. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61(22), pp.19–27.
- Lafuente, B. et al., 2016. *The power of databases: The RRUFF project: Highlights in mineralogical crystallography*. T. Armbruster & R. M. Danisi, eds., Berlin, Germany.
- Leiter, F. et al., 2003. Oxygen vacancies in ZnO. *Physica B*, 340–342, pp.201–204.
- Londoño-Calderon, A., Jurad, J.F. & Vargas-Hernández, C., 2012. Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sinterizadas por reacción en estado sólido. *Revista Colombiana de Física*, 44(1), pp.71–75.
- Maisterrena-Epstein, R. et al., 2007. Nanosecond laser ablation of bulk Al, Bronze, and Cu: ablation rate saturation and laser-induced oxidation. *Superficies y Vacío*, 20(3), pp.1–5.
- Montes Rodriguez, M. de L., 2007. *Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias*. ESQUIE - IPN. Tesis de doctorado.
- Nánai, L., Vajtai, R. & F. George, T., 1997. Laser-induced oxidation of metals: state of the art. *Thin Solid Films*, 298, pp.160–164.
- Özgür, U. et al., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), p.41301.
- Panda, S.K. & Jacob, C., 2009. ZnO nanostructures growth with silver catalyst-effect of annealing. *Physica E*, 41(5), pp.792–796.
- Pérez del Pino, A., Serra, P. & Morenza, J.L., 2002. Coloring of titanium by pulsed laser processing in air. *Thin Solid Films*, 415, pp.201–205.
- Powell, R. a & Rossnagel, S.M., 1998. *PVD for microelectronics: sputter deposition applied to semiconductor manufacturing*,
- Rethfeld, B. et al., 2004. Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79, pp.767–769.
- Saleh, B.E.A. & Teich, M.C., 2001. *Fundamentals of Photonics* J. W. Goodman, ed., John Wiley & Sons, Inc. Libro.
- Schaaf, P. ed., 2010. *Laser processing of materials*, Berlin Heidelberg: Springer Series in Material Science 139. Libro

- Silfvast, W.T., 2004. *Laser Fundamentals* (2da. ed), United State of America: Cambridge University Press. Libro.
- Sohn, S. & Kim, H.-M., 2011. Transparent conductive oxide (TCO) films for organic light emissive devices (OLEDs). In S. Hwan Ko, ed. *Organic Light Emitting Diode - Mateial, Process and Devices*. In Tech, p. 322.
- Vargas, S., Arroyo, R. & Rodr, R., 2002. Raman studies on laser induced crystallization of Co (II) doped titania ; effect of the dopant concentration. , 20, pp.43–50.
- Walle, C.G. Van De, 2001. Defect analysis and engineering in ZnO. *Physica B*, 308–310, pp.899–903.
- Wautelet, M., 1990. Laser-assisted reaction of metals with oxygen. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 50(2), pp.131–139.
- Yang, J.Y. et al., 2007. Phase transformation at the surface of TiO₂ single crystal irradiated by femtosecond laser pulse. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 88(4), pp.801–804.

Anexo

A.1 Diagrama de fase del Sn-O



Imágen obtenida de M Batzill and U. Diebold, *Prog Surf Sci* 79: 47, 2005 [109]; U. Kuxmann and R. Dobner, *Metallwissenschaft und Technik* 34: 821, 1980 [110].

A.2 Información de los elementos y compuestos involucrados en la irradiación láser.

Elemento	Zinc (Zn)	ZnO	Estaño (Sn)	SnO	Oxígeno (O)	
Información general	No. Atómico	30	-	50	-	8
	Estados de oxidación	+2	-	+2, +4	-	-2
	Estructura cristalina	hexagonal	hexagonal/ cúbica	Tetragonal	Tetragonal	Cúbica
Análisis de formación de los óxido	Punto de fusión (°C)	419.53	1975	231.9	1080	-218.79
	Punto de ebullición (°C)	907	2360	2602		-182.95
	Calor de fusión (kJ/mol ⁻¹)	6.67	-	7.2	-	0.444
	Calor de vaporización (kJ/mol ⁻¹)	114.2	-	296.2	-	6.82
Propiedades térmicas	Densidad (g/cm ³)	7.133	5.61	β - 7.310 α - 5.750	6.45	Gas - 1.429
	Calor específico (Cp) [J/kg K]	389		251		-
	Conductividad térmica (k) [W/m K]	116		66.6		-
	Energía de disociación [kJ/mol]/eV/nm	-		-		498/5.16/240.3
	Energía de oxidación [kJ/mol de O ₂]/eV/nm	636/6.6/188		500/5.18/240		-

A.3 Especificaciones de los sustratos utilizados

Sustratos	Composición química	Marca	Observaciones
Porta objetos	Vidrio – soda lima	VWT	Transmite el espectro visible Absorbe el UV
Sílice fundida	Dióxido de silicio de alta pureza, sintético, amorfo (no-cristalino)	Valley design Corp.	Transmite el espectro visible y el UV-A

