

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



**Maestría en Ciencias en Óptica
con orientación en Óptica Física**

**Síntesis de MoOx por irradiación láser de femtosegundos:
estructura, morfología, estequiometría y propiedades ópticas**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Presenta:

Victoria Ramos Muñiz

Ensenada, Baja California, México

2018

Tesis defendida por

Victoria Ramos Muñiz

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Santiago Camacho López

Director de tesis

Miembros del comité

Dra. Karina Garay Palmett

Dr. Roberto Sangines De Castro

Dr. Luis Alberto Delgado Argote

Dr. Israel Rocha Mendoza

Dr. Pedro Negrete Regagnon



Dr. Israel Rocha Mendoza

Coordinador del Posgrado en Óptica Física

Dra. Rufina Hernández Martínez

Directora de Estudios de Posgrado

Victoria Ramos Muñiz © 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 **Victoria Ramos Muñiz** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

“Síntesis de MoO_x por irradiación láser de femtosegundos: estructura, morfología, estequiometría y propiedades ópticas”

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López
Director de tesis

Resumen

En este trabajo se demuestra la síntesis de MoO₃ y MoO₂, mediante la irradiación de películas delgadas de molibdeno (Mo) con pulsos láser de femtosegundos. Con esta técnica óptica es posible controlar las dimensiones de la región modificada y las fases del material sintetizado. Se comprobó que es posible obtener la evolución de la reflectancia y la transmitancia en la zona irradiada durante el proceso de síntesis de los óxidos de molibdeno, mismos que fueron utilizados para calcular el cambio en el coeficiente de absorción del material en la zona irradiada. Para el análisis de los óxidos sintetizados mediante la irradiación láser, se utilizaron técnicas de caracterización como microscopía óptica (propiedades ópticas), microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica (morfología), y espectroscopía micro-Raman (estructura cristalina y estequiometría). Los resultados muestran que tanto los parámetros de irradiación (fluencia por pulso y tiempo de irradiación) como el sustrato de las películas de Mo, determinan tanto la fase obtenida del óxido sintetizado como el cambio en sus propiedades ópticas (reflectancia, transmitancia y absorbancia).

Palabras clave: Coeficiente de absorción, reflectancia, transmitancia, MoO₃, MoO₂ y láser de femtosegundos.

Thesis abstract presented by **Victoria Ramos Muñiz** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Optical Physics.

"Synthesis of MoO_x by femtosecond laser irradiation: structure, morphology, stoichiometry and optical properties"

Abstract approved by:

Dr. Santiago Camacho Lopez
Thesis Director

Abstract

In this work, it is demonstrated the synthesis of MoO₃ and MoO₂ by the irradiation of thin films of molybdenum (Mo) with femtosecond laser pulses. With this optical technique it is possible to control the dimensions of the modified region and the crystalline phases of the synthesized material. It was found that it is possible to obtain the evolution of reflectance and transmittance within the irradiated zone during the synthesis of molybdenum oxides, which were both used to compute the changing absorption coefficient of the material in the irradiated zone. For the analysis of the synthesized oxides, characterization techniques were used such as optical microscopy (optical properties), scanning electron microscopy and atomic force microscopy (morphology), and micro-Raman spectroscopy (crystal structure and stoichiometry). The results show that the irradiation parameters (per pulse fluence and irradiation time) and the substrate of the Mo film determine the obtained MoO_x and its optical properties (reflectance, transmittance and absorbance).

Keywords: Absorption coefficient, reflectance, transmittance, MoO₃, MoO₂ and femtosecond laser.

Dedicatoria

Dedico este trabajo de tesis a mis padres, Ma. Guadalupe Muñiz Pasillas y Manuel de Jesús Ramos Inostros, por apoyarme en cada momento de mi vida y motivarme a seguir mis sueños. A mis hermanos, Manuel Ramos y Jesús Alfonso Ramos por ser mis más grandes ejemplo de vida.

Dedico este trabajo a Anela, Yasmin, Paulina, Fabian, Lucho, Raúl y Santiago por su amistad y por cada momento compartido durante estos años; porque cada uno fue un ejemplo a seguir para lograr mis metas.

*En memoria de **Salvador Caballero**, gran capitán y amigo, quien me brindo su cariño, confianza y apoyo incondicional. Siempre recordare cada momento en nuestro barco velero "Ecstasy", ese espacio que me inspiro para escribir parte de esta tesis y que nos hiso cómplice de diversas aventuras en la Mar...*

(1952-2018)



*"Que es mi barco mi tesoro,
que es mi dios la libertad,
mi ley, la fuerza y el viento,
mi única patria, la mar." (8)*

José De Espronceda, «Canción del Pirata»

Agradecimientos

Agradezco especialmente al Dr. Santiago Camacho López por sus enseñanzas e infinita paciencia como director de tesis.

Agradezco al Dr. Luis Delgado Argote, al Dr. Roberto Sangines De Castro, al Dr. Israel Rocha Mendoza, al Dr. Pedro Negrete Regagnon y a la Dra. Karina Garay Palmett, quienes formaron el comité de tesis que estuvo apoyándome a lo largo de mi trabajo de tesis de Maestría.

Agradezco a los técnicos involucrados en el desarrollo de este trabajo, al Dr. Marcos A. Plata Sánchez técnico del laboratorio de pulsos ultra-cortos y procesamiento de materiales del departamento de Óptica, a Alejandro Esparza García miembro del laboratorio de películas delgadas del CCADET-UNAM. A H. Fabian Alonso Cordero técnico del SEM del departamento de óptica del CICESE

Agradezco muy especialmente a Ma. Del Carmen Ochoa por su cariño y amistad, porque sin su apoyo y confianza no hubiera llegado tan lejos. Gracias por estar en mi camino y ser uno de los pilares que me mantuvieron firme en esta aventura.

Agradezco a Marla Monjaraz, Cruz Martina y Marcia Padilla por su amistad, y por hacer más ameno cada día mi estancia en CICESE.

Agradezco al personal del Taller de Mecánica Fina del CICESE por facilitarnos sus instalaciones y maquinaria para la fabricación de las piezas necesarias para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Agradezco a todo el personal académico y administrativo del CICESE en especial al personal del área de Posgrado por su apoyo y paciencia.

Agradezco a todas las personas que estuvieron apoyándome y estuvieron al pendiente de mi trayectoria en mi estancia en CICESE.

Agradezco a la sociedad mexicana, que por medio de instituciones como el CONACyT, tuve la oportunidad de realizar mis estudios de maestría en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superiores de Ensenada, Baja California (CICESE - No. Becario 593705).

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Tabla de contenido	vi
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xii
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1 Metales y óxidos metálicos.....	1
1.1.2 Óxidos de Molibdeno.....	2
1.1.3 Dióxido de molibdeno y trióxido de molibdeno.....	2
1.1.4 Procesamiento de materiales con láser.....	3
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivos generales.....	4
1.2.2 Objetivos específico.....	4
1.3 Estructura de la tesis.....	5
Capítulo 2. Conceptos básicos	
2.1 Microprocesamiento láser de materiales.....	6
2.1.1 Técnica de irradiación láser con pulsos ultracortos.....	6
2.1.2 Láser de pulsos ultracortos.....	6
2.2 Parámetros de irradiación láser.....	9
2.2.1 Energía por pulso.....	9
2.2.2 Fluencia por pulso.....	9
2.2.3 Duración del pulso.....	10
2.2.4 Potencia e irradiancia pico.....	10
2.2.5 Frecuencia de repetición.....	11
2.3 Interacción láser-materia.....	11

2.3.1 Reflectancia, transmitancia, absorbancia y esparcimiento.....	11
2.4 Calor generado por absorción óptica.....	13
2.4.1 Generación de calor por irradiación láser.....	14
2.5 Oxidación inducida por láser.....	15

Capítulo 3. Metodología

3.1 Películas metálicas de Mo.....	16
3.1.1 Depósito de películas.....	16
3.1.2 Sustratos utilizados para el depósito de las películas de Mo.....	17
3.1.3 Propiedades del molibdeno.....	20
3.2 Estación de microprocesado de materiales.....	21
3.3 Parámetros de irradiación.....	23
3.4 Técnicas de caracterización (microscopía).....	24
3.4.1 Microscopía óptica.....	24
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	25
3.4.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.....	26
3.4.4 Espectroscopía micro-Raman.....	27
3.4.5 Microscopio de fuerza atómica.....	28

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de las películas de molibdeno (Mo).....	30
4.1.1 Sustrato de vidrio común y sílice fundida.....	30
4.1.2 Películas de molibdeno.....	31
4.2 Propiedades Ópticas.....	33
4.2.1 Reflectancia y transmitancia en la zona irradiada.....	33
4.2.2 Coeficiente de absorción.....	36
4.3 Irradiaciones sobre la muestra Mo/V.....	37
4.3.1 Irradiaciones utilizando una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm ²	37
4.3.2 Irradiaciones utilizando fluencias por pulso de 0.9 y 1.3 mJ/cm ²	44
4.4 Irradiaciones sobre la muestra Mo/FS.....	50
4.4.1 Irradiaciones utilizando una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm ²	51
4.4.2 Irradiaciones utilizando fluencias por pulso de 0.9 y 1.3 mJ/cm ²	55
4.5 Análisis dimensional.....	62

4.6 Discusión.....	65
Capítulo 5. Conclusiones.....	67
Literatura citada.....	68

Lista de figuras

Figura		Página
1	Esquema que representa un láser continuo (izquierda) y uno pulsado (derecha). En ambos casos se trabaja en el mismo intervalo de tiempo y con la misma energía (Universal Laser Systems Inc 2018).....	8
2	a) Representación del comportamiento de la transmitancia y reflectancia en los materiales y b) coloración de la materia (Hecht 2000).....	12
3	Sistema básico de DC sputtering, utilizado para el depósito de películas delgadas.....	17
4	Transmitancia óptica de los sustratos utilizados en este trabajo (Nieto et al. 2015).....	19
5	Curvas del coeficiente de absorción y la profundidad de penetración óptica para el Mo en función de la longitud de onda (Filmetics 2014).....	21
6	a) Esquema general del arreglo experimental para la síntesis de óxidos metálicos y b) haz enfocado sobre la película de Mo por la lente de microprocesado.....	22
7	Sistema empleado para medir la traza del tren de pulsos reflejado y transmitido.....	23
8	Componentes básicas de un microscopio óptico convencional en transmisión y reflexión.....	25
9	Diagrama básico de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	26
10	Diagrama de la emisión de rayos X debido a la colisión de un electrón sobre un átomo de un determinado material.....	27
11	Elementos básicos del sistema de micro-Raman.....	28
12	a) Sistema que conforma un microscopio de fuerza atómica, b) interacción entre la punta del AFM y la superficie de la muestra y c) diagrama general del equipo AFM.....	29
13	Espectros Raman del sustrato de vidrio (línea continua) y de sílice fundida (línea discontinua).....	31
14	Espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las películas de Mo depositadas sobre vidrio y sílice fundida.....	32

15	a), b) Micrografía óptica, c) y d) micrografías SEM de las películas de Mo depositadas sobre los sustratos de vidrio y sílice fundida y e) micrografías SEM de un corte transversal de las películas de Mo.....	33
16	Curvas obtenidas experimentalmente de la reflectancia en función del tiempo de irradiación de la serie I, II y III de las muestras de Mo/V y Mo/FS, a) en los primeros 60 s de irradiación y b) 600 s de irradiación.	33
17	Curvas obtenidas experimentalmente de la transmitancia en función del tiempo de irradiación de la serie I, II y III de las muestras de Mo/V y Mo/FS a) para los primeros 160 s de exposición, b) para 600 s y c) es el acercamiento de las curvas de las series I y I'.....	35
18	Coeficiente de absorción en función del tiempo de irradiación de la serie I, II y III de las muestras de Mo/V y Mo/FS calculado a partir de los resultados experimentales de la transmitancia, para a) 600 s y b) 30 s.....	36
19	a) y b) Esquema que muestra las regiones analizadas, c) matriz de imágenes en reflexión y transmisión de la serie I, irradiaciones con una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm ²	38
20	a) Matiz de micrografías SEM de las zonas irradiadas con una fluencia de 0.5 mJ/ cm ² y b) acercamiento de la zona DI donde se aprecia el crecimiento de microestructuras.....	39
21	a) Perfil de la sección transversal de las zonas irradiadas, b) y c) esquematización del espesor y radio en la región <i>i1</i>	41
22	Espectro Raman de una zona de 5 μm de radio centrada en la región <i>i</i> de las zonas irradiadas para fluencia de 0.5 mJ/cm ² y tiempos de exposición de 1 a 600 s sobre la muestra de Mo/V.....	42
23	a) Regiones analizadas de la zona CI, b) espectros Raman y c) EDS de la zona CI.....	43
24	Matriz de imágenes en reflexión y transmisión de las 4 irradiaciones de la series II y III.....	45
25	Micrografías SEM de las zonas irradiadas con una fluencia de 0.9 y 1.3 mJ/ cm ²	46
26	Aplacion de las micrografías SEM de las zonas DII y DIII.....	47
27	a) Perfil de la sección transversal de las zonas irradiadas de la serie II, b) topografía de las zonas CII y DII y c) corte transversal de los mapas topográficos de la serie III.....	48

28	Espectros Raman de las series II y III sobre la muestra de Mo/V.....	49
29	a) y b) Espectros Raman de las zonas modificadas CII y CIII, y c) y d) esquema de las regiones en que fueron medidos los espectros Raman de las zonas irradiadas con 0.9 y 1.3 mJ/cm ² con un tiempo de exposición de 180 s.....	50
30	a), b) Las regiones analizadas tanto en la imagen en transmisión como en reflexión, respectivamente, c) imagen en transmisión para la zona DI' y d) matriz de imágenes en reflexión y micrografías SEM de la serie I', irradiaciones con una fluencia de 0.5 mJ/cm ²	52
31	Perfil de la sección transversal de las zonas irradiadas de la serie I' de la muestra Mo/FS.....	53
32	Espectro Raman de las zonas irradiadas con una fluencia de 0.5 mJ/cm ² con tiempos de exposición de 1 a 600 s sobre la muestra de Mo/FS.....	54
33	a) Regiones analizadas de la zona CI', b) espectros RAMAN y c) EDS de la zona CI'.....	55
34	Matriz de imágenes en reflexión y transmisión de las 4 irradiaciones de la serie II' y III' de la muestra Mo/FS.....	56-57
35	Micrografías SEM de las zonas irradiadas con una fluencia de 0.9 y 1.3 mJ/cm ² sobre la muestra Mo/FS.....	58
36	Perfil de la sección transversal de las zonas irradiadas.....	59
37	Espectros RAMAN de las series II' y III' sobre la muestra de Mo/FS.....	60
38	a) Esquema de las regiones analizadas en la zona modificada CII', b) gráfica de porcentajes de la señal de los compuestos químicos en las distintas regiones de la zona CII' y c) espectros Raman de las regiones <i>i</i> y <i>ii</i>	61
39	a) Tendencia del cambio en el espesor en la zona irradiada de la película de Mo como función del tiempo de exposición y b) acercamiento para los primeros 30 s de irradiación.....	63
40	Radios de la región <i>i</i> de la zona modificada sobre las muestras Mo/V y Mo/FS.....	64
41	Radios de la región <i>i1</i> de la zona modificada sobre las muestras Mo/V y Mo/FS.....	65

Lista de tablas

Tabla		Página
1	El espectro electromagnético, desde el ultravioleta al infrarrojo (Hecht 2000).....	7
2	Clasificación de algunos láseres, características y aplicaciones (Esqueda 2013).....	8
3	Composición química de los sustratos utilizados en este trabajo (Nieto et al. 2015).....	18
4	Propiedades de los sustratos utilizados para el depósito de las películas de Mo.....	18
5	Propiedades del molibdeno (Hermann et al. 2006; Ordal 1988)	20

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se presenta una breve introducción a los óxidos metálicos y sus posibles aplicaciones, así como una descripción general de los métodos empleados para su fabricación. Particularmente se describe el método de síntesis de óxidos metálicos inducidos con un láser de pulsos ultracortos (fs), método empleado en el presente trabajo para la formación de óxidos de molibdeno a escala micrométrica.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Metales y óxidos metálicos

El estudio de los metales ha dado lugar a diversas ramas de investigación, esto se debe a sus peculiares propiedades físicas como, por ejemplo, la buena conducción de la electricidad, resistencias mecánicas, ductilidad, maleabilidad, punto de fusión alto, entre otras.

Una de las propiedades más importantes para el desarrollo de este trabajo es la capacidad de los materiales para absorber la radiación electromagnética (absorción óptica). En general, todos los materiales absorben en algún rango de frecuencias. Particularmente, los materiales que absorben en el rango de la luz visible (390 a 780 nm) son llamados materiales opacos; y por el contrario, si dejan pasar este rango de luz son llamados materiales transparentes.

Los metales entran dentro de los materiales opacos, además de tener buena conducción de calor y electricidad. Esta opacidad en los metales provoca que un porcentaje de la luz (visible, IR o UV) incidente sea absorbida por las moléculas, generando calor o una corriente eléctrica dando lugar a cambios de las propiedades físicas del material, inclusive con las condiciones adecuadas puede llegar a inducirse una oxidación en metales.

Así como los metales tienen gran importancia debido a sus propiedades físicas, los óxidos metálicos juegan un papel muy importante en investigación básica y aplicaciones cuando estos son nanoestructurados (Zheng 2009; Buono et al. 2010). Éstos, en general, pueden adoptar gran variedad de estructuras cristalinas que pueden exhibir carácter metálico, semiconductor o aislante (Carmona 2015).

1.1.2 Óxidos de Molibdeno

Algunos de los óxidos metálicos de interés en áreas como la óptica y la electrónica son los óxidos de molibdeno; el atractivo de estos materiales radica en que pueden llegar a exhibir electrocromismo, termocromismo, gasocromismo (Patil et al. 2008; Mahajan et al. 2008) o fotocromismo (He & Yao 2003). Esto significa que su coloración puede ser afectada bajo los efectos de un campo eléctrico, cambios de temperatura, en presencia de un gas o luz. El óxido de molibdeno en sus distintas formas puede ser encontrado actualmente en celdas solares (Hermann et al. 2006), sensores de gas (Prasad et al. 2003; Rahmani et al. 2010; Novak 2011) y catalizadores (Blume 2004), entre otros.

En la actualidad se han reportado diversas fases de óxido de molibdeno como son: $m\text{-MoO}_2$, $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, $\chi\text{-Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $\theta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$, $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$, $\beta'\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$, $\zeta\text{-Mo}_{18}\text{O}_{52}$, $h\text{-MoO}_3$, $\beta\text{-MoO}_3$ y $\alpha\text{-MoO}_3$ (Bertrand et al. 1982; Mestl et al. 2000; Kihlborg 1959; Blume 2004; Dieterle et al. 2001). Los óxidos de molibdeno han sido sintetizados en forma de película delgada implementando diferentes métodos, como la técnica sol-gel, evaporación por haz de electrones, erosión catódica, depósito por láser pulsado, depósito de vapores químicos y MOCVD (Buono et al. 2010).

1.1.3 Dióxido de molibdeno y trióxido de molibdeno

En particular el dióxido de molibdeno (MoO_2) y el trióxido de molibdeno (MoO_3) son los óxidos de Mo más estudiados ya que se han encontrado diversos métodos para su síntesis. El MoO_2 presenta una estructura monoclinica tipo rutilo (Blume 2004). Por su parte, el MoO_3 se ha encontrado en tres fases distintas, siendo la fase ortorrómbica $\alpha\text{-MoO}_3$ la más estable termodinámicamente hablando (Juarez 2004); este óxido también se puede obtener en la forma hexagonal $h\text{-MoO}_3$ o bien en la forma monoclinica $\beta\text{-MoO}_3$ (Kihlborg 1959; Seguin et al. 1995a), siendo estas dos últimas estructuras más complejas que la del $\alpha\text{-MoO}_3$. Cabe mencionar que el $\alpha\text{-MoO}_3$ tiene una estructura laminar, alta actividad electroquímica y buena reversibilidad ante procesos de óxido-reducción (Iriyama et al. 2000; Juarez 2004).

1.1.4 Procesamiento de materiales con láser

Los métodos empleados para la síntesis en polvo del MoO_2 tradicionalmente están basados en la reducción del MoO_3 con hidrogeno a altas temperaturas (Katrib et al. 2002; Liu et al. 2011; Dang et al. 2013) o con vapor de etanol (Yang et al. 2008). Existen otros estudios en los cuales se han sintetizando nanoestructuras de MoO_2 utilizando evaporación térmica, o reacciones hidrotérmicas a bajas temperaturas (Liang et al. 2006). Algunos métodos implementados para su fabricación en forma de película delgada se basan en evaporación instantánea, erosión catódica (sputtering), o depósito químico de vapor, entre otros (Seguin et al. 1995a; Julien et al. 1995; Hermann et al. 2006). Hoy día existe una nueva técnica de síntesis de óxidos metálicos basada en irradiación láser de pulsos ultracortos. Por ejemplo, se demostró que es posible la transformación de Mo metálico cristalino en MoO_2 y Mo_4O_{11} usando un tren de pulsos láser de femtosegundos (fs) a una alta frecuencia de repetición (Cano 2013; Cano et al. 2011; Camacho et al. 2011).

Como ya se mencionó existen diversas técnicas basadas en procesos químicos y/o térmicos que pueden ser empleadas para la síntesis de gran variedad de óxidos metálicos. Sin embargo, uno de los retos actuales es la posibilidad de sintetizar estos óxidos en patrones de alta resolución espacial a escala micrométrica o submicrométrica, dadas sus aplicaciones en tecnología miniaturizada; por otro lado, es deseable la síntesis de estos óxidos en un proceso de un solo paso. En la mayoría de los métodos químicos o físicos convencionales se sintetizan estos óxidos en forma de polvo o bien en capas de área grande. La síntesis se lleva a cabo en altas temperaturas ($> 1000 \text{ K}$) y se ha encontrado que a estas temperaturas la formación de óxidos nano o microestructurados puede llegar a ser muy complicada (Zheng 2009).

Dos de las técnicas comúnmente implementadas para la síntesis de óxidos nanoestructurados es por depósito químico de vapor (Zheng 2009) y depósito por láser pulsado (PLD) (Paily 2002; Zheng 2009); la desventaja de estas técnicas es que la región donde se deposita el óxido metálico es grande, del orden de centímetros y predomina una sola fase de síntesis. Además, en estos métodos se requiere tiempos largos de procesamiento.

Debido a las nuevas necesidades tecnológicas ha sido necesario, no solo disminuir el espesor de los óxidos metálicos a su forma de películas delgadas, si no disminuir las dimensiones laterales de las regiones en que se sintetizan estos óxidos. Es muy relevante, además, poder producir una serie de óxidos con distinta fase cristalina, estequiometría y morfología empaquetados en forma de “píxeles” de alta resolución espacial, por ello se ha propuesto e implementado una técnica de irradiación láser sobre capas delgadas del metal de interés para la producción de diversos óxidos metálicos. Por ejemplo, el trabajo de M.

Camacho, et al. (2011) muestra que mediante la irradiación con un láser de emisión continua es posible inducir la transformación de MoO_2 a MoO_3 cuando el experimento se lleva a cabo en aire atmosférico; con base en el mismo principio, pero utilizando un láser de pulsos ultracortos (fs), M. Cano (2013) sintetizó varias fases del óxido de molibdeno, entre ellas se pueden enumerar $m\text{-MoO}_2$, $o\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, $m\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$, $\alpha\text{-MoO}_3$ y $o\text{-Mo}_{18}\text{O}_{52}$. Cabe mencionar que estos trabajos reportan áreas de oxidación de unas cuantas decenas de micrómetros cuadrados y el tiempo de síntesis se reduce a unos cuantos segundos o minutos, además de eliminar el uso de muflas, procesos hidrotérmicos y procesos químicos.

Cabe hacer notar que también se ha reportado que al sintetizar óxidos metálicos con ayuda de un láser se favorece la formación de nanoestructuras de distintos perfiles (agujas, barras, espadas, esferas, etc.). Todo lo anterior hace atractiva esta técnica como una alternativa para la síntesis de óxidos metálicos, pues permite una síntesis limpia, de un solo paso y es muy versátil para la producción de patrones de óxidos metálicos con fase cristalina, estequiometría y morfología muy bien diferenciada entre “píxeles” (Esqueda 2013; Cano 2013; Camacho et al. 2004; Camacho et al. 2011).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es reproducir y mejorar la técnica de síntesis de óxidos de molibdeno, usando láseres de pulsos ultracortos, a escala micrométrica, tomando como punto de partida el trabajo de Cano (2013). Al mismo tiempo se pretende comprender el proceso de transformación del molibdeno metálico en óxidos de molibdeno, mediante la cuantificación del cambio en las propiedades ópticas del material sintetizado durante la irradiación láser.

1.2.2 Objetivos específicos

En particular se estudiará y analizará la síntesis de óxidos de molibdeno en películas delgadas de molibdeno metálico depositadas sobre sustratos con características físicas diferentes (vidrio convencional y sílice fundida). La síntesis se llevará a cabo variando los parámetros de irradiación láser (fluencia y tiempo de exposición).

Se analizarán los cambios en la estequiometría, morfología y estructura cristalina de la película y las propiedades ópticas (reflectancia, transmitancia y absorbancia) en función del tiempo de irradiación, la fluencia aplicada y el sustrato en que fueron depositadas las películas de Mo.

1.3 Estructura de la tesis

En el **capítulo 1** se hará una introducción al procesamiento de materiales con láser, particularmente a la síntesis de óxidos metálicos. Se incluye el antecedente referente al molibdeno y sus óxidos (MoO_x), se enumeran algunas de las técnicas convencionales y las nuevas propuestas para la síntesis, particularmente de MoO_2 y MoO_3 . Finalmente se plantean el objetivo general y los objetivos particulares de este trabajo de investigación.

En el **capítulo 2** se discuten los conceptos básicos de la técnica de irradiación láser con pulsos ultracortos para el microprocesamiento láser de materiales. Se describen las características de la fuente de luz láser y se define la fluencia aplicada. Se discuten las propiedades ópticas a determinar experimentalmente en este trabajo como son reflectancia, transmitancia y absorbancia, así como los efectos térmicos que son inducidos durante la irradiación láser.

En el **capítulo 3** se presenta la metodología experimental utilizada para la síntesis de óxidos de molibdeno; se describe la técnica de microprocesamiento láser con pulsos ultracortos, y las técnicas de microscopía y espectroscopía empleadas para la caracterización de las zonas modificadas en la película de molibdeno por la irradiación láser.

En el **capítulo 4** se presentan y discuten los resultados obtenidos experimentalmente sobre la formación de óxidos de molibdeno al irradiar las películas de molibdeno con el láser de pulsos ultracortos (fs).

El **capítulo 5** está dedicado a las conclusiones que este trabajo nos permite elaborar y al planteamiento del trabajo a futuro que puede considerarse.

Capítulo 2. Conceptos básicos

2.1 Microprocesamiento láser de materiales

A lo largo de este capítulo se describirán los conceptos básicos que rigen el método empleado para la síntesis de óxidos de molibdeno, el cual está basado en la interacción entre un metal y un láser de pulsos ultracortos.

2.1.1 Técnica de irradiación láser con pulsos ultracortos

Como ya se mencionó en la sección 1.1.4, con los métodos convencionales para la síntesis de óxidos es necesario invertir varias horas o días para su síntesis. Utilizando estos métodos la estequiometría sintetizada corresponde a una sola fase y sin poder generar patrones espaciales con estequiometría, morfología y estructura cristalina distinta en cada zona oxidada.

En los últimos años se ha propuesto y se ha comenzado a implementar el uso de fuentes de luz para el tratamiento óptico de materiales, que entre otros efectos pueden inducir oxidación en metales cuando la irradiación de los mismos se lleva a cabo en una atmósfera de aire (Cano 2013; Camacho et al. 2004; Esqueda 2013).

El método utilizado en este trabajo se basa en la generación gradual de calor, proporcionado por la incidencia de pulsos de luz coherente sobre una película delgada metálica de molibdeno, lo que resulta en un incremento en la temperatura de la película metálica, alcanzando el punto de síntesis para diversos óxidos de molibdeno en la zona irradiada y en una zona extendida más allá de esta región, la cual está determinada por el proceso de difusión de calor.

2.1.2 Láser de pulsos ultracortos

Desde la década de los 60' el láser ha sido considerado una herramienta importante para la solución de diversos problemas, que van desde los más simples como la reproducción de música hasta los más

complejos como cirugías o tratamientos médicos en diversas áreas de la medicina. Esta forma de radiación electromagnética puede ser de baja o alta energía y depende de la longitud de onda (ultravioleta, visible o infrarroja). En la **Tabla A** se muestra la clasificación espectral.

Tabla 1. El espectro electromagnético, desde el ultravioleta al infrarrojo (Hecht 2000).

Radiación		Longitud de onda (λ)
Ultravioleta		100 - 390 nm
Visible 390 - 780 nm	violeta	390 - 455 nm
	azul	455 - 492 nm
	verde	492 - 577 nm
	amarillo	577 - 597 nm
	anaranjado	597 - 622 nm
	rojo	622 - 780 nm
Infrarrojo cercano		780 - 3,000 nm
Infrarrojo medio		3,000 - 6,000 nm
Infrarrojo lejano		6,000 - 15,000 nm

Las características que hacen del láser una herramienta única para las aplicaciones antes mencionadas, a diferencia de la luz proveniente de fuentes convencionales, son su monocromaticidad y su estabilidad en frecuencia y direccionalidad (Camacho & Sandoval 2012).

Otro aspecto importante del láser es su modo temporal de salida, ya que este puede emitir en forma continua o pulsada. En el primer caso la fuente puede ser descrita por su potencia promedio, mientras que en el caso de la emisión pulsada está descrita por la energía por pulso, la duración del pulso y su frecuencia de repetición. Es importante destacar que la interacción entre un haz láser y la materia no es igual para un láser de emisión continua que para uno pulsado. Por ejemplo, en la **Figura 1** se esquematizan ambos modos de emisión, teniendo los dos la misma energía en el mismo tiempo de irradiación y misma potencia promedio. Sin embargo, la potencia suministrada al material con un láser de emisión pulsada es mayor que la entregada por un láser de emisión continuo, debido a que en el caso del pulsado la energía llega en paquetes de energía en la duración del pulso, lo cual produce potencias pico que pueden llegar a ser

mucho mayor al valor promedio y de esta manera la interacción con la materia producirá resultados distintos en ambos casos.

En la **Tabla 2** se presenta un listado de algunos láseres útiles en el procesamiento de materiales, sus características, formas de emisión y algunas de sus aplicaciones.

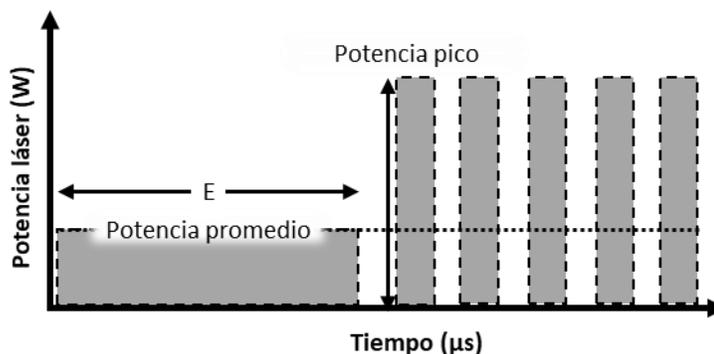


Figura 1. Esquema que representa un láser continuo (izquierda) y uno pulsado (derecha). En ambos casos se trabaja en el mismo intervalo de tiempo y con la misma energía (Universal Laser Systems Inc 2018).

Tabla 2. Clasificación de algunos láseres, características y aplicaciones (Esqueda 2013).

Huésped	Anfitrión	Longitud de onda	Modos de oscilación	Aplicaciones
Estado solido				
Cromo (Cr+3)	Rubí	694 nm	Pulsado (1ms)	Se usa para soldar y micro perforar metales, taladrar diamantes, cirugías y tratamientos dermatológicos (Nelson n.d.) y oftálmicos (Chhablani et al. 2017; Robin & Pollack 1984), holografía y fotografía de objetos en movimiento y como apuntador de misiles o cohetes
Ti:	Zafiro	750 – 1000 nm	Pulsado (fs)	Espectroscopia, microprocesado de materiales (oxidación de metales, reacciones fotoquímicas en polímeros, cambio de fase en metales, cambio de índice de refracción en materiales) (Camacho et al. 2011; Cano-Lara et al. 2011; Esqueda-Barrón et al. 2018).
Estado sólido-semiconductores				
Arsenuro de Galio (GaAs)	Sustrato de GaAs	840 nm	Continuo, pulsado	Sistemas electro-ópticos de comunicación, sistemas de lectura de discos compactos
GaP	GaAs	550 – 560 nm	Continuo Pulsado	

Gas				
Neón (Ne)	He	633, 1,150, 3,390 nm	Continuo	En metrología, holografía, interferometría holográfica, en pruebas mecánicas, tratamientos de manchas en la piel, o regeneración de tejido en cicatrices.
Argón (Ar ⁺)	--	488, 515 nm	Continuo, pulsado	Foto impresión, litografía, en oftalmología para la fotocoagulación, operaciones de desprendimiento de retina

2.2 Parámetros de irradiación láser

Tomando en cuenta los dos modos de emisión láser (continuo o pulsado), es importante definir algunos parámetros de irradiación que son relevantes en el procesamiento de materiales. Para este trabajo, en particular, se utilizó un láser pulsado para la síntesis de óxidos metálicos.

2.2.1 Energía por pulso

La energía por pulso está determinada por el modo de operación del láser. En el caso de láseres de pulsos ultracortos el mecanismo de operación, conocido como de amarramiento de modos, produce una gran cantidad de pulsos por segundo (la frecuencia de repetición es del orden de MHz). Dado el número de pulsos por segundo la energía por pulso es típicamente del orden de unos nanoJoules. Experimentalmente, la energía por pulso en un láser de pulsos ultracortos se mide a través de la potencia promedio y la frecuencia de repetición del láser.

2.2.2 Fluencia por pulso

La fluencia por pulso se define como la cantidad de energía de un pulso depositada por unidad de área (Paschotta 2008) y se puede expresar como

$$F_p = \frac{E_p}{A} \frac{[Joules]}{[cm^2]}, \quad (1)$$

donde A corresponde al área de la sección transversal del haz que incide sobre el material. La determinación experimental de la fluencia por pulso requiere de una medición precisa de la sección transversal del haz láser sobre el material de interés.

En el procesamiento de materiales con láseres pulsados la fluencia está directamente relacionada con efectos térmicos y de remoción de material por ablación.

2.2.3 Duración del pulso

La duración del pulso para el caso de láseres de pulsos ultracortos puede ir de los femtosegundos a los picosegundos para láseres que operan vía el mecanismo de amarramiento de modos. En el caso de este trabajo se utilizó un láser de titanio zafiro, el cual produce pulsos con duración en el orden de 50 a 100 femtosegundos. Dado que no existen dispositivos electrónicos con velocidad de respuesta suficiente para medir la duración los de pulsos ultracortos, se utiliza una técnica conocida como autocorrelación para la medición de la duración del pulso (García et al. 2003).

2.2.4 Potencia e irradiancia pico

Dada la energía por pulso (E_p) y la duración del pulso (τ_p), se define la potencia pico (Paschotta 2008) como

$$P_p = \frac{E_p}{\tau_p} \frac{[Joules]}{[s]}. \quad (2)$$

Cabe destacar que debido a la duración del pulso (femtosegundos) se obtienen potencias pico del orden de MW para energías del orden de nanoJoules.

La irradiancia se define como la energía por pulso, por unidad de área y por unidad de tiempo. En función de la fluencia y de la duración del pulso la irradiancia pico se puede expresar como

$$I_p = \frac{E_p}{A\tau_p} \frac{[Joules]}{[s]}. \quad (3)$$

Es necesario destacar que mediante un haz enfocado pueden alcanzarse irradiancias pico de hasta 10^{12} W/cm^2 para pulsos con energía de nanoJoules, duración del pulso en el orden de 100 fs y cuando el haz es enfocado en un área de radio menor a $5 \mu\text{m}$.

2.2.5 Frecuencia de repetición

Cómo se mencionó anteriormente los láseres de pulsos ultracortos operan en base al mecanismo de amarrado de modos, lo que produce una gran cantidad de pulsos por segundos. El número de pulsos por segundo está determinado por la longitud de la cavidad láser, siendo la frecuencia de repetición el inverso del tiempo total de recorrido en la cavidad en un viaje de ida y vuelta. Una cavidad típica de un láser de titanio zafiro produce una frecuencia de repetición en el orden de 100 MHz.

2.3 Interacción láser-materia

En general, cuando un haz de luz incide sobre un material éste puede reflejarse, transmitirse, absorberse y esparcirse. Estos fenómenos son la base para poder explicar diversas características de los materiales, como pueden ser su color, brillo o transparencia.

2.3.1 Reflectancia, transmitancia, absorbanza y esparcimiento

La absorbanza de un material juega un papel importante para describir el sistema de interacción luz-materia. Este término indica la cantidad de luz que es absorbida a través del medio de un espesor determinado. Si el medio sobre el que incide el haz de luz es no homogéneo, es decir, el índice de refracción es función de la posición, entonces el medio presenta el fenómeno de esparcimiento lo cual

dará lugar a una reflexión y transmisión difusa (**Figura 2a**); además la absorbancia se puede incrementar debido a que se incrementa el camino medio durante la propagación en el medio.

La reflectancia indica la cantidad de luz que es reflejada en comparación con la cantidad de luz que incide sobre un material, ésta depende del ángulo de incidencia y de la polarización del haz incidente, así como del índice de refracción del material y de la rugosidad de la superficie (**Figura 2a**). Otro término importante es la transmitancia, que indica la cantidad de luz que es transmitida a través del material con respecto a la cantidad de luz que incide sobre el medio (**Figura 2a**). Cuando la absorción ocurre a longitudes de onda específicas, la luz reflejada y transmitida serán de un determinado color (**Figura 2b**).

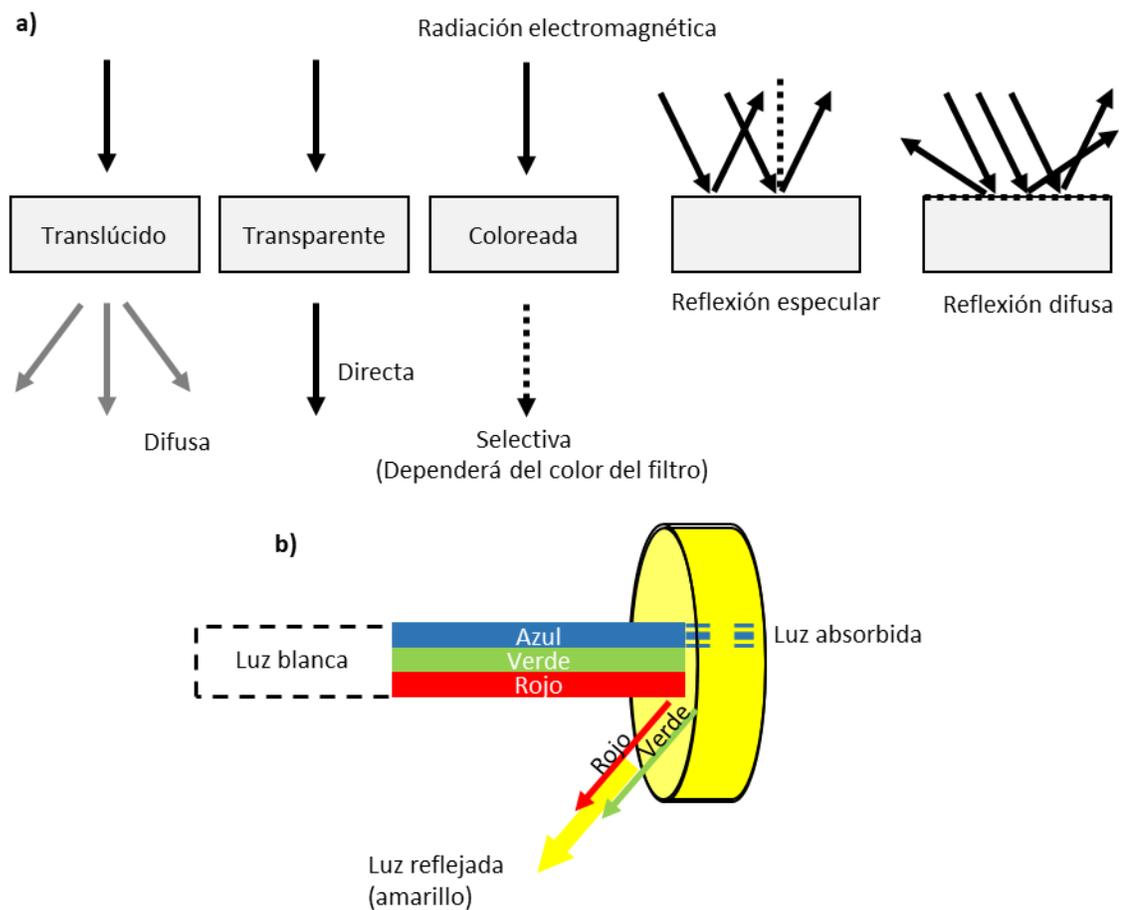


Figura 2. a) Representación del comportamiento de la transmitancia y reflectancia en los materiales y b) coloración de la materia (Hecht 2000).

Para poder describir la absorción de la luz en función de las propiedades del material, se puede tomar en cuenta la ley de Beer-Lambert (Garrett's 2006), la cual relaciona la intensidad de la luz incidente en el material y la intensidad de la luz transmitida después de que en el medio se produjera absorción, matemáticamente puedes ser escrita como

$$I_T = I_0 e^{-\mu_a d}, \quad (4)$$

donde I_0 es la intensidad incidente ($d = 0$) e I_T es la intensidad de la onda electromagnética en la posición d , es decir la luz transmitida. Cabe mencionar que tanto las propiedades físicas del material y la longitud de la onda incidente juegan un papel importante dentro de estas relaciones y están implícitas en el coeficiente de absorción (μ_a).

El *coeficiente de absorción* también es llamado coeficiente de atenuación ya que es el responsable de reducir la cantidad de luz transmitida; por ejemplo, para el caso en que la intensidad dentro del material se reduce a 1/3 de la intensidad incidente, a este factor se le denomina *profundidad o distancia de penetración (z)*.

El grado de transparencia de un material puede estimarse con el factor $z = 1/\mu_a$, si el espesor del material es mucho menor a este factor, la luz cruzará el medio con una absorción casi nula. En el caso de los metales este factor es muy pequeño, del orden de unos cuantos nanómetros. Por ejemplo, en el molibdeno, para una longitud de onda de 200 nm (UV) d será de 6.4 nm, mientras que en el rango del infrarrojo ($\lambda = 800$ nm) es de 19 nm; con esto se tiene una idea clara de la opacidad de estos materiales. Sin embargo, bajo ciertas condiciones un metal puede volverse traslucido, como es el caso de las películas delgadas, donde se pueden tener espesores de unos cuantos nanómetros llegando al punto en que la luz puede transmitirse en cantidades medibles.

2.4 Calor generado por absorción óptica

En particular el mecanismo de disipación de energía generada por la interacción de una fuente de luz en el rango de infrarrojo se da como un proceso térmico. La energía suministrada por luz infrarroja es capaz de generar vibraciones moleculares, mismas que generan energía calorífica que se disipa a través del

material. Este incremento de calor (ΔQ) depende proporcionalmente de las propiedades del material y de las características de la luz, en la **Ecuación 5** se muestra la dependencia del calor generado con el coeficiente de absorción óptica y la fluencia láser depositada en el material

$$\Delta Q \propto \mu_a F, \quad (5)$$

donde μ_a y F son el coeficiente de absorción óptica y la fluencia láser, respectivamente.

Durante el proceso de irradiación láser el material experimenta dos fenómenos térmicos: 1) se eleva la temperatura en la región irradiada y 2) se establece un proceso de difusión de calor hacia la periferia.

2.4.1 Generación de calor por irradiación láser

Durante la interacción luz-materia se genera una cierta cantidad de calor debido a la absorción óptica del material, una vez superado el tiempo característico de difusión de calor se establece un flujo térmico a la periferia. El proceso de difusión de calor depende de la capacidad del material para conducir el calor, es decir de su conductividad térmica (κ). Los metales son materiales que presentan una buena conductividad térmica debido a los electrones de la banda de conducción. El proceso de difusión de calor en el material genera un perfil de temperatura que puede ser calculado mediante la *ecuación de difusión de calor* (Biankowski 1996)

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = D_T \nabla^2 T(r,t) + \frac{1}{\rho c_p} Q(r,t), \quad (6)$$

donde ρ es la densidad del material, C_p es el calor específico, D_T es la difusividad térmica y $Q(r,t)$ corresponde a la cantidad de calor generada ópticamente. La cantidad de calor generada por una serie de pulsos láser de perfil de intensidad Gaussiano es

$$Q(r, t) = \mu_a I(r, t) = \mu_a \frac{2E_0 e^{-\frac{2r^2}{R^2}}}{\pi R^2 \tau_p} g(t), \quad (7)$$

donde $I(r, t)$ es la irradiancia, E_0 es la energía por pulso, τ_p es el ancho temporal del pulso, R el radio de la región irradiada y $g(t)$ es una función que describe un tren de pulsos.

2.5 Oxidación inducida por láser

Como consecuencia del calentamiento de un material, inducido por irradiación láser, se puede presentar un proceso de oxidación si la irradiación ocurre en presencia de oxígeno que se encuentra en el ambiente. Este proceso de oxidación dependerá de las características de la irradiación láser y de las propiedades ópticas y térmicas del material.

El proceso de oxidación inducido por láser puede ser analizado en base a dos mecanismos, el primero es durante la irradiación láser (generación de calor) y el segundo es durante el enfriamiento (Wautelet 1990); haciendo que este proceso de síntesis de óxidos sea complejo, pero al mismo tiempo atractivo para su estudio.

En el siguiente capítulo se describe el método para la síntesis de óxidos metálicos inducida mediante la irradiación láser de pulsos ultracortos.

Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se describe brevemente el proceso de fabricación de las películas de Molibdeno (Mo) y sus propiedades. También se describe la técnica de microprocesamiento láser de materiales para la síntesis de óxidos de molibdeno (MoO_x), así como el equipo necesario para llevarla a cabo. Se describen las técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de este trabajo.

3.1 Películas metálicas de Mo

3.1.1 Depósito de películas delgadas

Al inicio de los setentas se dio a conocer el principio básico de escalamiento o reducción de los dispositivos y circuitos electrónicos, abriendo camino a la microelectrónica; con ello aparecieron las técnicas para el crecimiento de películas delgadas (desde unos cuantos micrómetros hasta unos nanómetros), siendo estos elementos esenciales en los equipos electrónicos de hoy en día.

En la actualidad existen una gran variedad de técnicas para el crecimiento de películas delgadas con características o propiedades bien definidas, según las necesidades del área de estudio. Existen películas que se obtienen por depósito de sol gel, depósito químico de vapor (CVD, siglas en inglés de *chemical vapor deposition*), erosión catódica (*sputtering*), depósito en baño químico (CBD, siglas en inglés de *chemical bath deposition*), depósito físico de vapor, depósito por ablación láser, entre otras (Seshan 2001). Para este trabajo se utilizó la técnica de *sputtering* en modo de corriente directa (DC), ya que es la más utilizada para el depósito de películas metálicas porque trabaja con baja temperatura y sin la necesidad de llegar a la temperatura de fusión del material de interés (que para el Mo es mayor de 2800 K (Hermann et al. 2006)); además es una técnica de bajo costo, es simple de utilizar y las películas presentan alta pureza.

El sistema básico de DC *sputtering* se muestra esquemáticamente en la **Figura 3**, el sistema está compuesto por dos electrodos dentro de un ambiente de iones de argón; sobre el cátodo es colocado el blanco del material que se desea depositar, de esta manera los iones de argón son atraídos por la carga negativa que actúa sobre el cátodo, generando colisiones que hacen posible un intercambio de momento con los

átomos superficiales del blanco, mismos que son desprendidos y viajan hacia el ánodo donde se encuentra colocado el sustrato listo para el depósito (Seshan 2001).

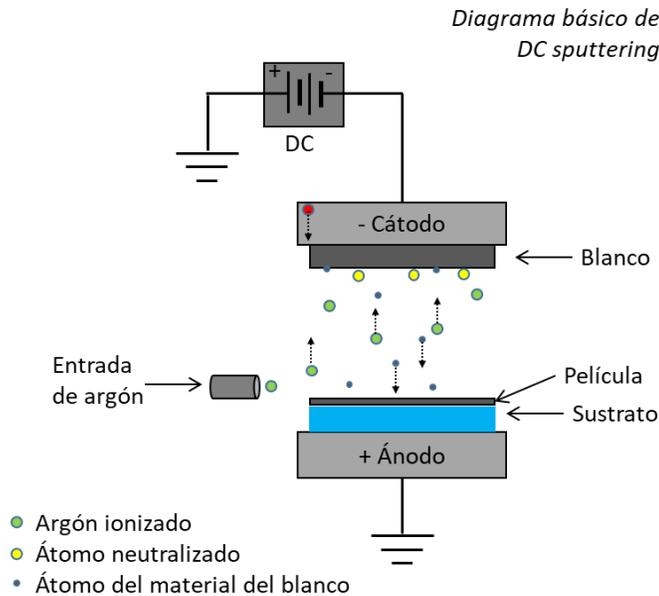


Figura 3. Sistema básico de DC sputtering, utilizado para el depósito de películas delgadas.

Es importante tener en cuenta que la forma y dirección de crecimiento de las películas es altamente influenciado por las propiedades del sustrato que se utiliza en el depósito (Cuenca et al. 2011).

3.1.2 Sustratos utilizados para el depósito de las películas de Mo

Para los objetivos de este trabajo se emplearon dos películas de Mo depositadas sobre sustratos con distinta conductividad térmica.

Uno de los sustratos utilizados fue de vidrio común (Soda-lime glass, VWR VistaVision™ Microscope Slides, Cat. No. 16004-422). Este material está compuesto principalmente de SiO₂ (71 al 75%), óxido de sodio (Na₂O) y cal (CaO), y es sensible a cambios de temperatura (Nieto et al. 2015). El segundo sustrato fue de sílice fundida (fused silica, SiO₂, Valley design corp., S/N); a diferencia del vidrio común, la sílice

fundida tiene mayor resistencia a temperaturas altas y puede soportar cambios bruscos de temperatura (Bansal & Doremus 1986). En la **Tabla 3** se muestran los porcentajes de los compuestos que forman los dos sustratos mencionados anteriormente.

Tabla 3. Composición química de los sustratos utilizados en este trabajo (Nieto et al. 2015).

Composición	Porcentaje aprox.	
	Soda-Lime	Fused Silica
O	48	55.45
Na	9.14	
Al	0.49	
Si	32.34	44.55
Mg	2.24	
Ca	4.91	

Estos dos sustratos presentan diferentes propiedades tanto ópticas como térmicas. Por ejemplo, la sílice fundida necesita menor cantidad de energía para elevar su temperatura y presenta mayor resistencia a la conducción de calor que el vidrio común; el vidrio puede transportar mayor energía al incrementar su temperatura (**Tabla 4**).

Tabla 4. Propiedades de los sustratos utilizados para el depósito de las películas de Mo.

Propiedades	Sustratos	
	Vidrio (Soda-lime Glass)	Fused silica (SiO ₂)
Densidad	2.53 g/cm ³	2.203 g/cm ³
Calor específico	840 JK ⁻¹ K ⁻¹	670-740 JK ⁻¹ kg ⁻¹
Conductividad térmica	1.7 W m ⁻¹ K ⁻¹	1.38 W m ⁻¹ K ⁻¹
Difusividad térmica	0.6 m ² /s	7.5x10 ⁻⁴ m ² /s
Temperatura de fusión	1273 K	1993 K

Transmitancia (800 nm)	80 %	90 %
Reflectancia (800 nm)	0.04	0.034
Índice de refracción (800 nm)	1.52	1.45

En la **Figura 4** se muestran las curvas de transmitancia en función de la longitud de onda, recordando que para este trabajo se utilizó un láser que emite en una longitud de onda central de 800 nm, para la que existe una diferencia de 10 % en la transmitancia entre los dos sustratos.

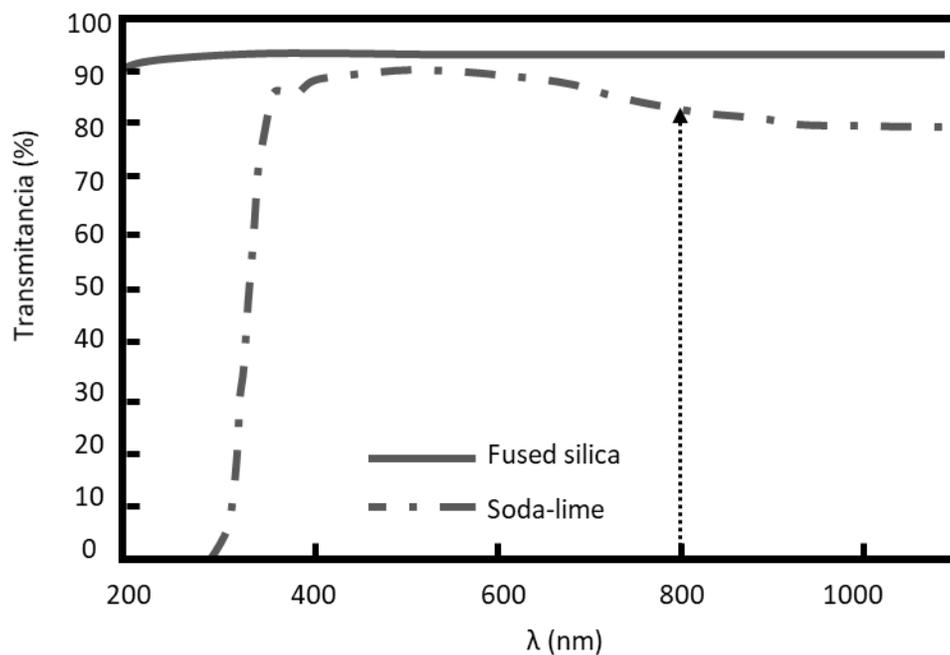


Figura 4. Transmitancia óptica de los sustratos utilizados en este trabajo (Nieto et al. 2015).

El depósito de las dos películas fue realizado bajo las mismas condiciones, utilizándose un blanco de Mo (Molybdenum Sputtering Targets, Kurt J. Lesker Company) y se eligió un espesor de 500 nm para las dos muestras, esto para dar continuidad al estudio de la síntesis de MoO_x que se inició en este grupo de investigación en trabajos anteriores (Cano 2013).

3.1.3 Propiedades del molibdeno

Una de las propiedades interesantes del Mo es su capacidad para soportar altas temperaturas sin llegar al punto de fusión (>2896 K); es considerado un buen conductor de calor y al poseer una alta densidad su transferencia de calor es lenta. Al suministrar una cantidad considerable de energía térmica en una región confinada, dada la baja difusividad térmica, se puede lograr una forma de tratamiento térmico del material (Cano 2013). En la **Tabla 5** se presentan algunas propiedades físicas del molibdeno.

Tabla 5. Propiedades del molibdeno (Hermann et al. 2006; Ordal 1988).

Propiedades	Molibdeno
Densidad, ρ	10280 kg/m ³
Índice de refracción	3.6371
Coef. de absorción, μ_a (800nm)	52.4x10 ⁶ m ⁻¹
Transmitancia (800 nm)	6.5 x 10 ⁻¹³
	0.52 no polarizada
	0.15 polarización p
Reflectancia (800 nm)	0.9 polarización s
Conductividad térmica, K_t	138 W/(m*K)
Coefficiente de expansión térmica	4.8x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Difusividad térmica, D	54.3x10 ⁻⁶ m ² /s
Calor específico, C_p	250 J/(kg K)
Temperatura de ebullición	4912 K
Temperatura de fusión, T_f	2896 K

Es importante destacar que al utilizar una fuente de luz láser de pulsos de femtosegundos, la distancia de propagación de calor durante un pulso de 50 fs, debido a los efectos de difusión, es de unos 2 nm. Esto implica que el mayor porcentaje de energía térmica por pulso se transfiere en la dirección de propagación del pulso láser. Con una longitud de onda central de 800 nm, la penetración óptica en el material es de 19 nm. En la **Figura 5** se presentan la curva del coeficiente de absorción óptica (μ_a) y la profundidad de penetración óptica (z) del Mo en función de la longitud de onda. Se aprecia que para 800 nm se obtendrá una penetración óptica de 19 nm, lo que equivale al 4% del espesor de la película (500 nm).

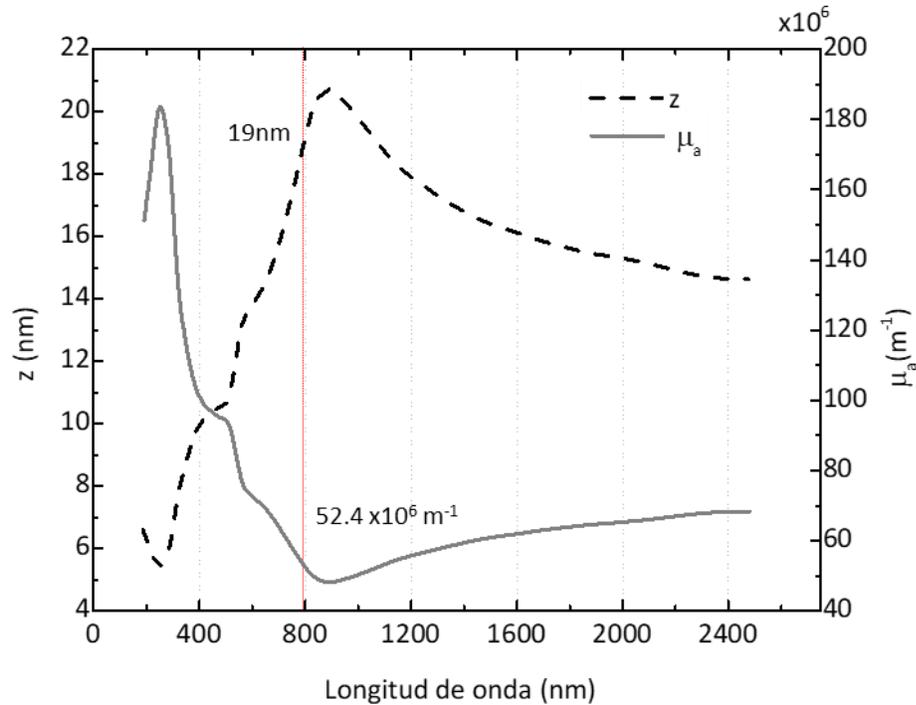


Figura 5. Curvas del coeficiente de absorción y la profundidad de penetración óptica para el Mo en función de la longitud de onda (Filmetics 2014)

3.2 Estación de microprocesado de materiales

La técnica que se utilizó para la síntesis de óxidos metálicos consiste en enfocar un láser de pulsos ultracortos sobre una película metálica. De esta manera se lleva a cabo la irradiación, en atmósfera de aire, con una fluencia predeterminada y por un tiempo determinado. Esto permite que el material alcance la temperatura necesaria para generar el proceso de oxidación (Camacho et al. 2011; Cano et al. 2011; Esqueda 2013).

En la **Figura 6a** se muestra el arreglo experimental utilizado para la síntesis de MoO_x , en él se puede apreciar el camino óptico (línea punteada) recorrido por el tren de pulsos láser de un oscilador de Ti:zafiro (TiF:15, AVESTA). La longitud de onda de este láser está centrada en 800 nm (IR cercano), la duración de los pulsos es de 50 fs (Esqueda 2013) y la frecuencia de repetición es de 89 MHz. El haz se enfoca sobre la película de Mo con la lente de microprocesado (f_m) (ver **Figura 6b**). La energía por pulso se determinó indirectamente mediante medidas de potencia promedio realizadas con un medidor de potencia *Thorlabs*

PM320E, la fluencia por pulso láser se ajusta con un atenuador conformado por un retardador de $\lambda/2$ y un polarizador lineal (Glan-air).

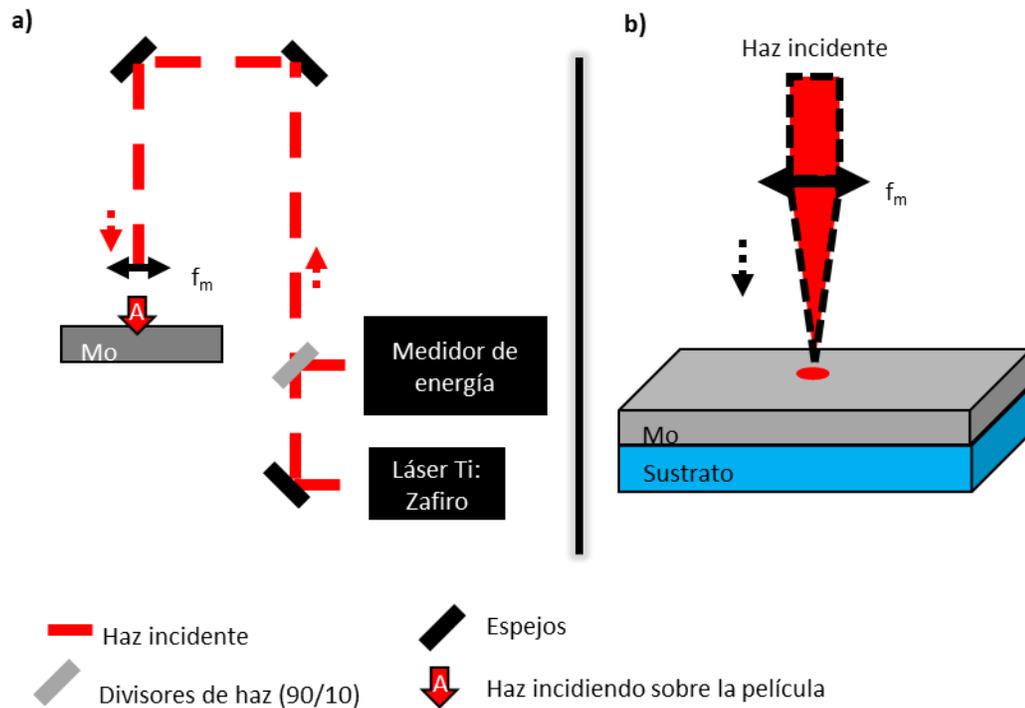


Figura 6. a) Esquema general del arreglo experimental para la síntesis de óxidos metálicos y **b)** haz enfocado sobre la película de Mo por la lente de microprocesado.

El esquema anterior (**Figura 6**) corresponde al arreglo típico de la técnica para la síntesis de MoO_x y otros óxidos metálicos. Como el objetivo principal de este trabajo es analizar el cambio de las propiedades ópticas del material durante el proceso de síntesis, se implementó un sistema adicional para el monitoreo del haz de luz incidente, reflejado y transmitido durante el proceso de irradiación. Para la medición del tren de pulsos (incidente, reflejado y transmitido) se utilizó un osciloscopio (Tektronix DPO 4104) y tres fotodiodos rápidos, con tiempo de respuesta de 1ns (Thorlabs DET210, silicio) uno por cada señal. En la **Figura 7** se muestra la ubicación de los dos fotodiodos para las señales reflejada y transmitida, el tercer fotodiodo (tren de pulsos incidente) forma parte del medidor de energía mostrado en la **Figura 6a**.

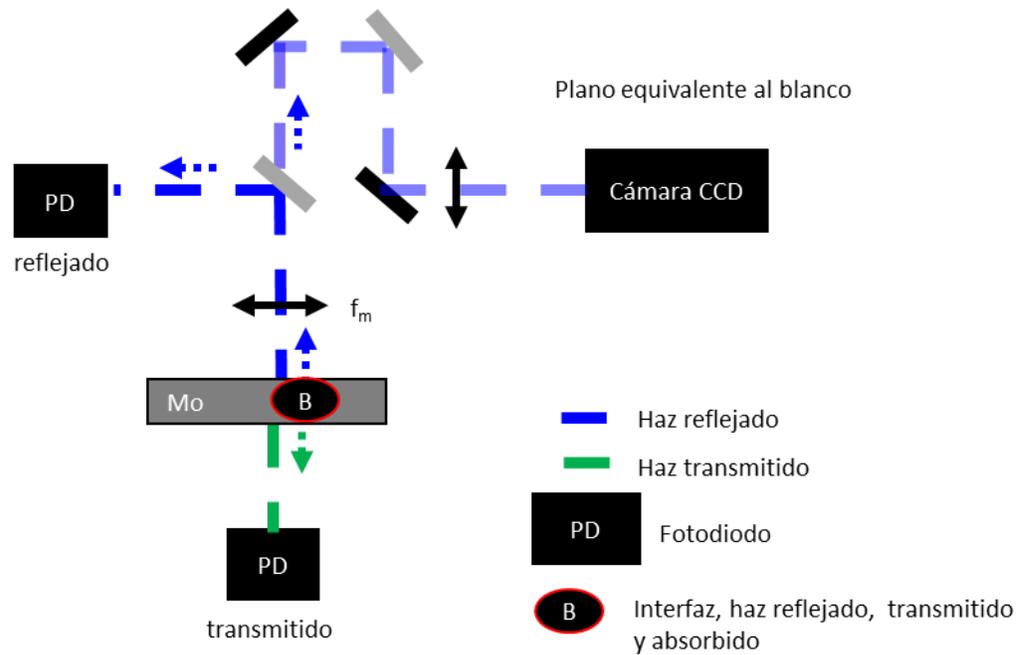


Figura 7. Sistema empleado para medir la traza del tren de pulsos reflejado y transmitido.

En la **Figura 7** también se muestran los componentes necesarios para generar una imagen de la sección transversal del haz enfocado (cintura del haz) sobre la película, esta imagen en el “plano equivalente del blanco” es capturada con una cámara CCD (Pixelink PLA 774). Este sistema provee las dimensiones del haz enfocado, necesarias para calcular la fluencia que se deposita en la muestra. Este sistema de plano equivalente de blanco permite además posicionar la cintura del haz exactamente sobre la superficie a irradiar, ayuda a lograr incidencia normal.

3.3 Parámetros de irradiación

Es importante destacar que durante la irradiación de las películas de Mo en este trabajo se utilizó una fluencia por pulso por debajo del umbral de ablación, que es de 110 mJ/cm^2 (Hermann et al. 2006), así se utilizaron fluencias de 0.5, 0.9 y 1.3 mJ/cm^2 , es decir se usaron fluencias alrededor de 1% de la fluencia necesaria para producir ablación en el Mo.

Los tiempos de exposición utilizados para las irradiaciones fueron de 1 a 600 s, lo que es equivalente a 8.9×10^7 y 5.34×10^{10} pulsos láser, respectivamente.

3.4 Técnicas de caracterización (microscopia)

Es importante para el análisis de las películas de Mo y MoO_x contar con los equipos adecuados según la caracterización deseada. Para ello en el presente trabajo se utilizaron técnicas de microscopia para el análisis óptico, morfológico, estructural, estequiométrico y topográfico de las muestras.

3.4.1 Microscopia óptica

Se obtuvieron imágenes de las películas mediante un microscopio óptico en reflexión y transmisión (Olympus BX-41). Esto permitió obtener información inmediata sobre las dimensiones de las zonas modificadas por el láser en la película de molibdeno y sobre los cambios ópticos en el material.

El principio de operación de un microscopio óptico se muestra en la **Figura 8**, este consiste en un arreglo de lentes (objetivo y ocular) alineados de tal forma que genera una imagen ampliada de la zona que se está observando. La diferencia entre las imágenes en reflexión y transmisión consiste en la forma de iluminación de la muestra. Para las imágenes en transmisión la luz pasa a través de la muestra y la imagen se genera usando la luz transmitida, mientras que para las imágenes en reflexión la iluminación se realiza sobre la muestra y las imágenes se obtienen mediante el haz reflejado en la superficie. En la **Figura 8** se aprecia el camino óptico de la luz proveniente de la lámpara para los dos casos.

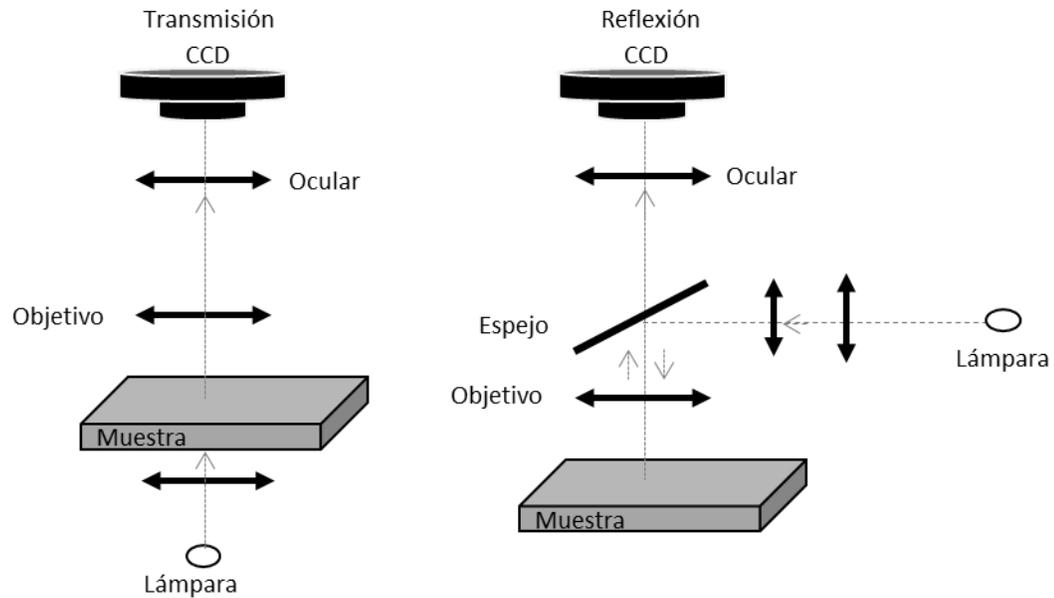


Figura 8. Componentes básicos de un microscopio óptico convencional en transmisión y reflexión.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis morfológico de las películas se obtuvieron micrografías con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés). Este equipo implementa un haz de electrones para realizar barridos sobre la superficie del material, y con ayuda de un detector se reciben los electrones dispersados por la muestra generando una imagen. En el caso particular del análisis de las películas de Mo se utilizó el detector para electrones secundarios, los cuales proporcionan información a nivel superficial (unos cuantos nanómetros), de esta manera se obtuvo información de la morfología de las zonas estudiadas.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido SU3500, de la marca Hitachi. En la **Figura 9** se muestran los componentes básicos que conforman el SEM, éste cuenta con un cañón de electrones, mismos que son manipulados y dirigidos con una serie de componentes magneto-ópticos en dirección a la muestra.

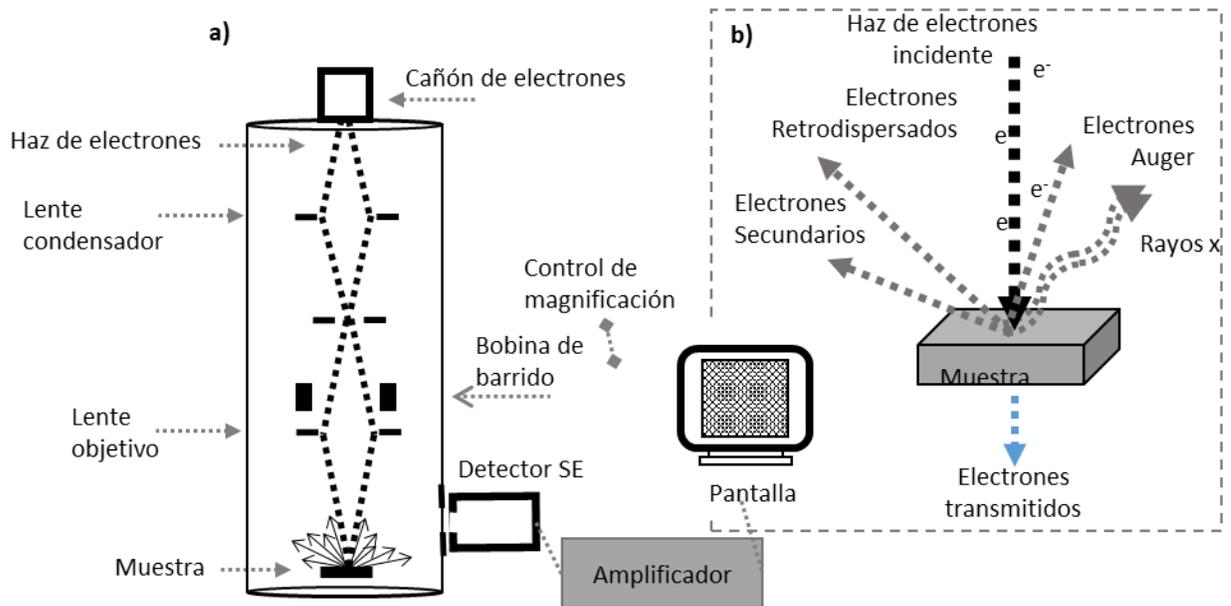


Figura 9. Diagrama básico de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

3.4.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X

Para determinar la composición elemental de las muestras estudiadas se utilizó la técnica de Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés); ésta utiliza una sonda adicional en el equipo de microscopia electrónica de barrido SU3500, de la marca Hitachi, mostrado en la **Figura 9**. El principio básico de operación de esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra, con energías entre 1.5 y 3 veces la energía de ionización con lo que se logra desprender electrones profundos en los átomos, generando un hueco listo para que otro electrón de un nivel de energía superior ocupe su lugar, generándose la emisión de energía como rayos X (ver **Figura 10**). De ésta manera se obtiene información sobre los elementos y cantidades relativas que componen una muestra.

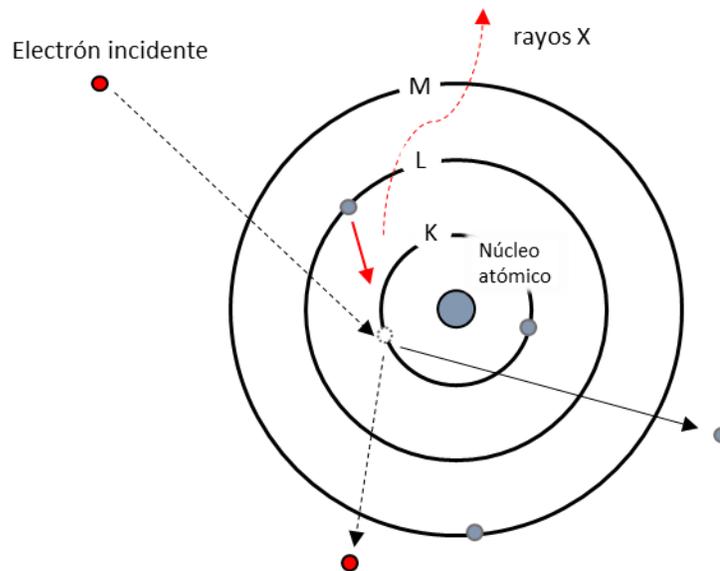


Figura 10. Diagrama de la emisión de rayos X debido a la colisión de un electrón sobre un átomo de un determinado material.

3.4.4 Espectroscopía micro-Raman

Con ayuda de un sistema micro-Raman, el cual consiste de un espectrometro Raman y un microscopio óptico, se analizó la composición química y la estructura cristalina del MoO_x obtenido en la síntesis. El principio de operación de esta técnica consiste en el esparcimiento inelástico de la luz monocromática incidente sobre la muestra de interés. Al analizar la luz esparcida se observan componentes que presentan un cambio pequeño en la frecuencia del haz incidente (esparcimiento Raman), este cambio en la frecuencia corresponde a modos vibracionales de la red cristalina del material y su análisis proporciona información sobre la composición y estructura del material. Cualquier cambio ya sea en la estequiometría o bien en la estructura cristalina del material modifica los modos vibracionales haciendo posible detectar estos cambios mediante el esparcimiento Raman.

En la **Figura 11** se muestran los componentes básicos del equipo utilizado para la obtención de los espectros Raman de las muestras; se utilizó un microscopio Olympus BX-41 acoplado a un sistema Raman (*Dimension- P1 Raman Systems from Lambda Solutions, Inc.*) cuya fuente de iluminación (excitación) es un láser Nd:YAG a 532 nm que es acoplado por fibra óptica al microscopio. El haz es enfocado por el objetivo del microscopio sobre la muestra. La luz reflejada y esparcida es colectada por el objetivo y ésta pasa por

un filtro notch que bloquea la luz de excitación y transmite solo la señal Raman. Finalmente la luz Raman entra a un espectrómetro para ser separada espacialmente y la detección se realiza con un arreglo lineal CCD.

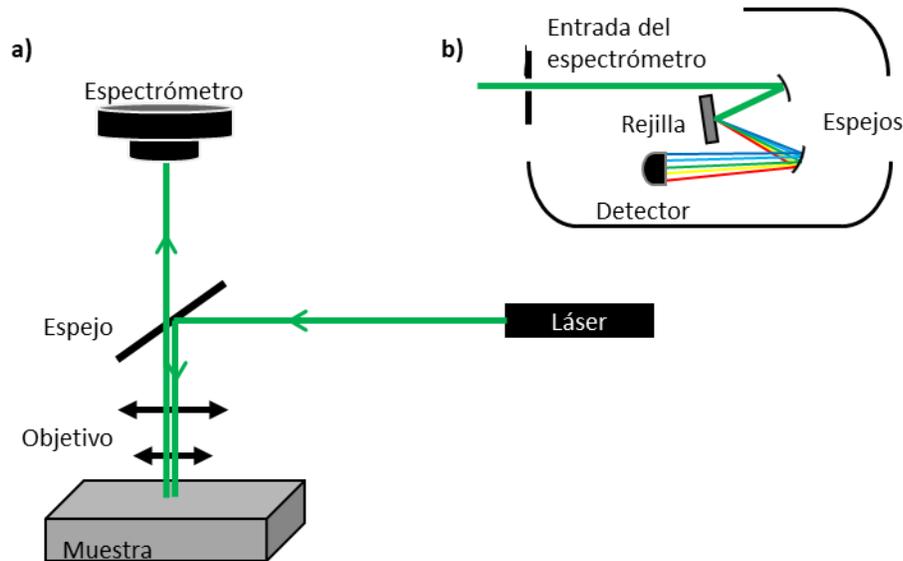


Figura 11. Elementos básicos del Sistema de Micro-Raman.

3.4.5 Microscopia de fuerza atómica

Con la microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se pudieron generar mapas topográficos de la superficie de las muestras estudiadas en el presente trabajo; obteniendo información sobre la formación de microestructuras y nanoestructuras en la superficie de las películas irradiadas; el equipo utilizado fue un Flex AFM *Nanosurf* C3000.

El funcionamiento básico de un AFM consiste en realizar un barrido sobre la muestra con una punta soportada con una viga flexible (cantiléver) que a su vez se soporta en un sistema opto-mecánico. La **Figura 12a** muestra el sistema básico que conforma el microscopio de fuerza atómica, en él se puede apreciar un láser que ilumina la parte superior del cantiléver mismo que genera una reflexión del haz en dirección al detector de cuatro cuadrantes; esa señal es convertida en coordenadas de posición utilizadas para la formación del mapa topográfico de la superficie, mientras se realiza el barrido sobre la superficie a estudiar. En la **Figura 12b** se representa la punta del microscopio de fuerza atómica interactuando con

los átomos de la superficie de la muestra; durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y la superficie provocan una flexión en el cantiléver, generando cambios en la dirección de reflexión del haz láser, esto es registrado por el detector, produciendo así la información sobre las características de rugosidad o morfología de la superficie. El brazo opto-mecánico que sostiene al cantiléver generará un movimiento de barrido haciendo una exploración sobre la muestra (**Figura 12c**).

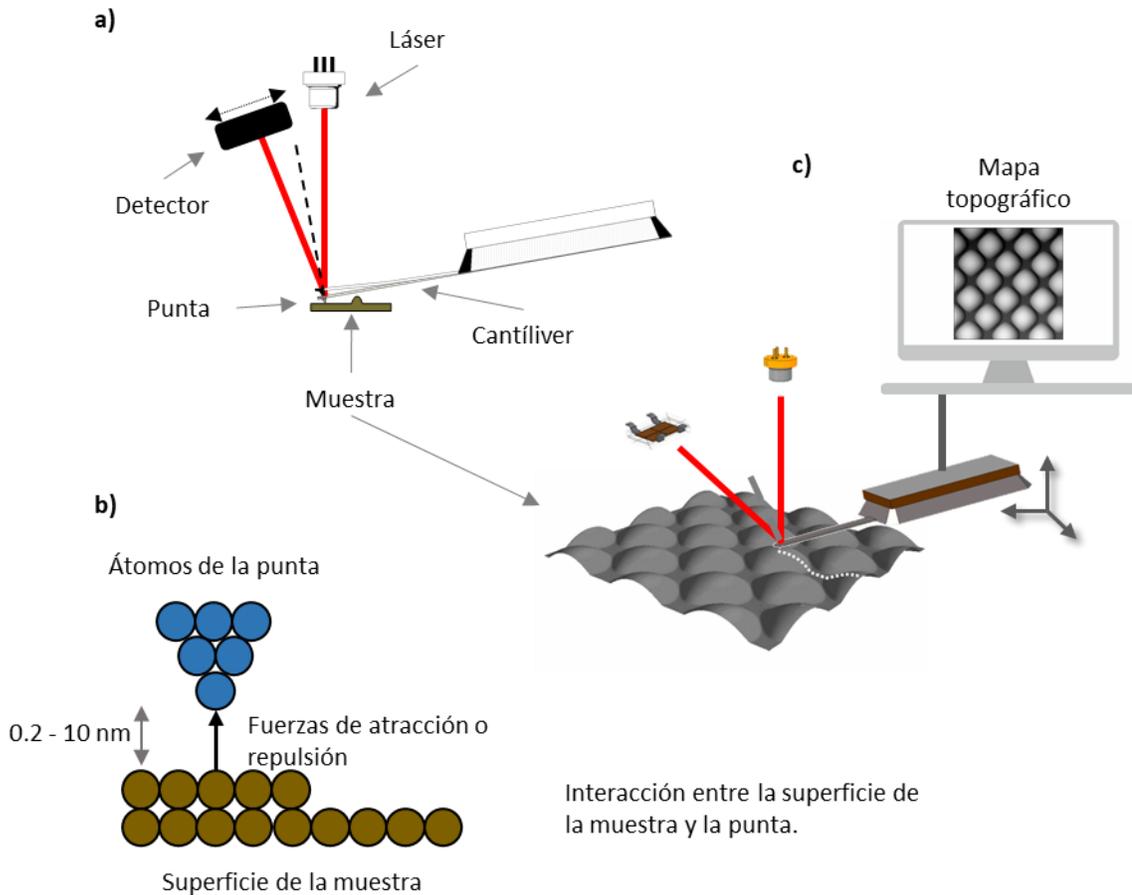


Figura 12. a) Sistema que conforma un microscopio de fuerza atómica, b) interacción entre la punta del AFM y la superficie de la muestra y c) diagrama general del equipo AFM.

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, así como su análisis y discusión. Los resultados se presentan en el siguiente orden: la caracterización de las películas de Mo antes de ser irradiadas, el cambio en las propiedades ópticas (reflectancia, transmitancia y absorbancia), la caracterización de las zonas modificadas de la película de Mo depositada sobre el sustrato de vidrio común (Mo/V, se utilizará esta notación para el resto del capítulo), la caracterización de las zonas modificadas de las películas de Mo depositada sobre el sustrato de sílice fundida (Mo/FS, notación utilizada para el resto del capítulo), una comparación entre los cambios físicos (espesor y radios de las zonas modificadas) y estequiométricos, y por último una discusión de la síntesis de los óxidos de Mo.

4.1 Caracterización de las películas de molibdeno (Mo)

Para realizar un estudio completo de la síntesis de los óxidos de molibdeno, fue necesario realizar la caracterización de las películas de Mo antes de realizar las irradiaciones. Este primer análisis consistió en la caracterización tanto de los sustratos como de las películas de Mo depositadas en dichos sustratos.

4.1.1 Sustrato de vidrio común y sílice fundida

Para comprobar la naturaleza de los sustratos utilizados en este trabajo, estos se caracterizaron por espectroscopia Raman. En la **Figura 13** se muestran los espectros medidos para ambos sustratos (vidrio y sílice fundida) con el equipo micro-Raman descrito en la sección 3.4.4, correspondientes a los espectros típicos para estos materiales (Pérez et al. 2008; Chan et al. 2001). En el caso de la sílice fundida el espectro está formado por bandas centradas en 420, 470, 586, 770 y 1016 cm^{-1} ; para el vidrio común (al cual nos referiremos en el resto de la tesis como vidrio), se observa un corrimiento en las bandas hacia 465, 541, 1044 cm^{-1} , y aparece un pico en 909 cm^{-1} , asignado a la ruptura de los enlaces Si-O-Si, esto podría deberse a la calidad no controlada en la fabricación del vidrio común.

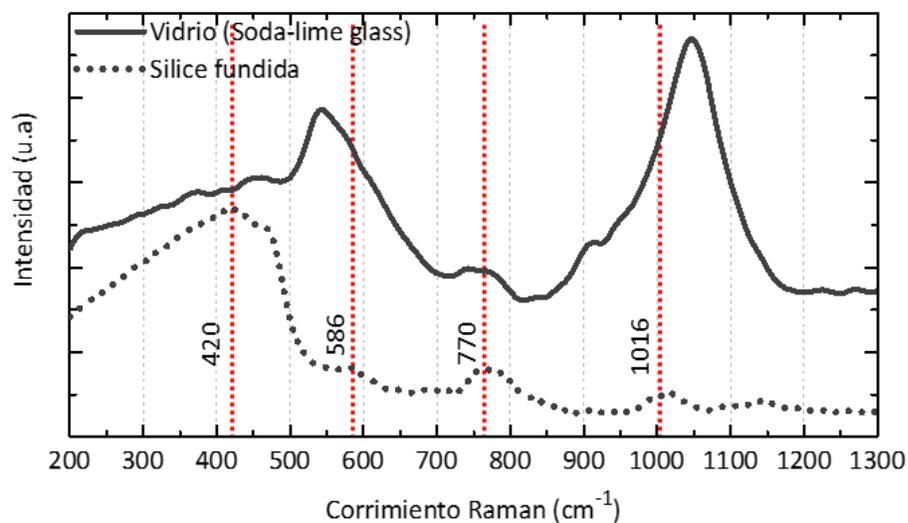


Figura 13. Espectros Raman del sustrato de vidrio (línea continua) y de sílice fundida (línea discontinua).

4.1.2. Películas de molibdeno

La primera caracterización de las películas de Mo muestra la composición química de las dos películas, para esto se utilizó el equipo de EDS (ver sección 3.4.3). En la **Figura 14** se muestran los espectros de dispersión de energía de rayos X de las muestras Mo/V y Mo/FS. Los rayos X dispersados de la muestra Mo/V (**Figura 14a**) mostraron la presencia de Mo, O, Si, y Na, donde estos últimos tres elementos son compuestos químicos que conforman en mayor porcentaje el sustrato de vidrio (Nieto et al. 2015), estas señales se pudieron detectar debido a que la energía del haz de electrones fue lo suficientemente alta para que los electrones logran llegar al sustrato. Lo mismo ocurrió con la muestra Mo/FS, en la que se detectó Mo, O y Si (Nieto et al. 2015).

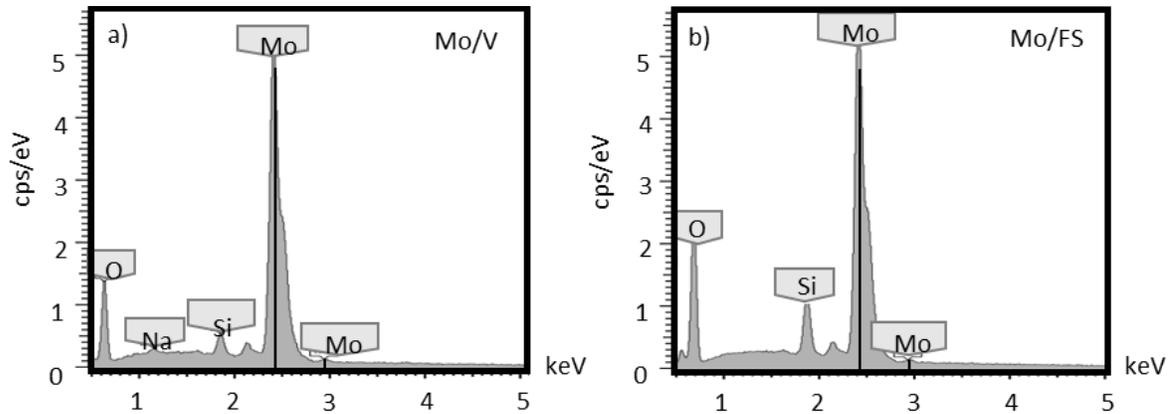


Figura 14. Espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las películas de Mo depositadas sobre vidrio y sílice fundida.

Una vez comprobada la composición química de las películas de Mo, se caracterizaron a nivel superficial con micrografías SEM e imágenes en reflexión del microscopio óptico. En la **Figura 15a y 15b** se muestran las imágenes de Mo/V y Mo/FS, respectivamente, en ellas se observa una coloración café, sin embargo la muestra Mo/V presenta una tonalidad más clara; cabe mencionar que como ya se citó en la sección 3.1, esta diferencia puede ser debida a la influencia del sustrato utilizado para el crecimiento del depósito (Cuenca et al. 2011).

En la **Figura 15c y 15d** se presentan las micrografías SEM en las que se aprecia que las películas presentan una morfología superficial homogénea, lo que indica la buena calidad del depósito. En la **Figura 15e** se muestran las micrografías SEM del corte transversal de las dos películas, mismas que fueron utilizadas para la medición de su espesor, siendo este de 500 nm en ambos casos.

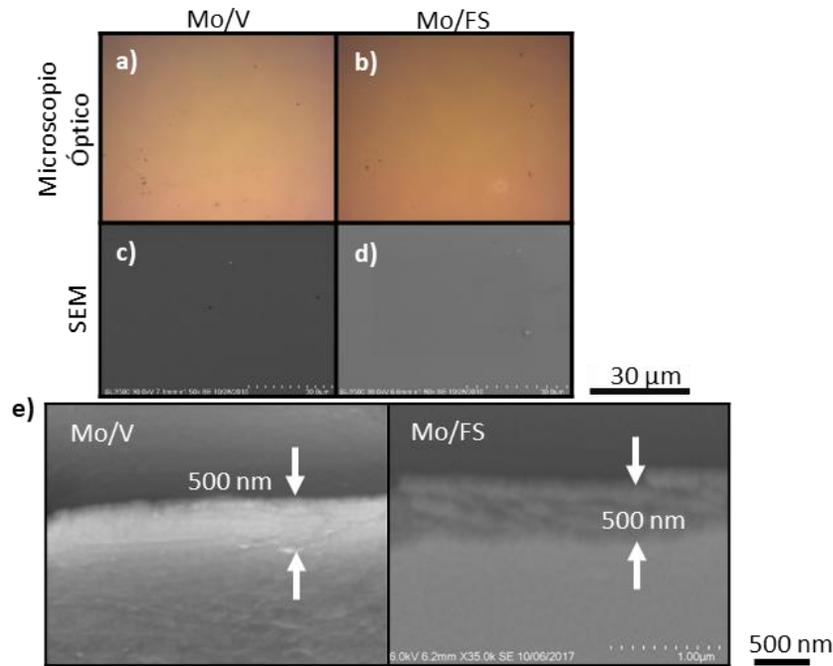


Figura 15. a), b) micrografías ópticas, c) y d) micrografías SEM de las películas de Mo depositadas sobre los sustratos de vidrio y sílice fundida y e) micrografías SEM de un corte transversal de las películas de Mo.

4.2 Propiedades Ópticas

Para el análisis de las propiedades ópticas se utilizó la medición del tren de pulsos láser incidente, reflejado y transmitido medidos con los fotodiodos rápidos y el osciloscopio (Thorlabs DET210 y Tektronix DPO 4104, respectivamente), durante 600 s de irradiación.

Por comodidad cada serie modificada por efectos de irradiación será nombrada con un número romano correspondiente a la fluencia aplicada (I = 0.5 mJ/cm², II = 0.9 mJ/cm² y III = 1.3 mJ/cm²), distinguiendo las series sobre la muestra Mo/FS con el símbolo (').

4.2.1 Reflectancia y transmitancia en la zona irradiada

En la **Figura 16** se muestran las curvas de reflectancia en función del tiempo de irradiación para las series I, II y III de las muestras Mo/V y Mo/FS. Todas las curvas de reflectancia vs. tiempo de irradiación mostraron

un decaimiento hasta llegar a un valor asintótico en la reflectancia; por ejemplo, en la **Figura 16a** se aprecia la serie I y I' que presentan una reflectancia inicial de aproximadamente 0.083 (cabe mencionar que la película presentó una reflectancia de aproximadamente 0.2, valor medido experimentalmente utilizando un láser 632 nm, colimado y a incidencia normal), este valor decae hasta 0.042 en los primeros 100 s de irradiación manteniéndose constante hasta 600 s (**Figura 16b**). En el caso de la serie II' y III' se observó la misma tendencia en el valor de la reflectancia, sin embargo el cambio ocurre en los primeros 21 y 18 s, respectivamente. En las irradiaciones sobre Mo/V se observó que el decaimiento fue lento llegando a un valor asintótico a los 123, 104 y 87 s (**Figura 16a**) de exposición para la serie I, II y III, respectivamente. La última serie de Mo/V presentó la menor lectura de la reflectancia con un valor final de aproximadamente de 0.04 en el intervalo de 87 a 600 s.

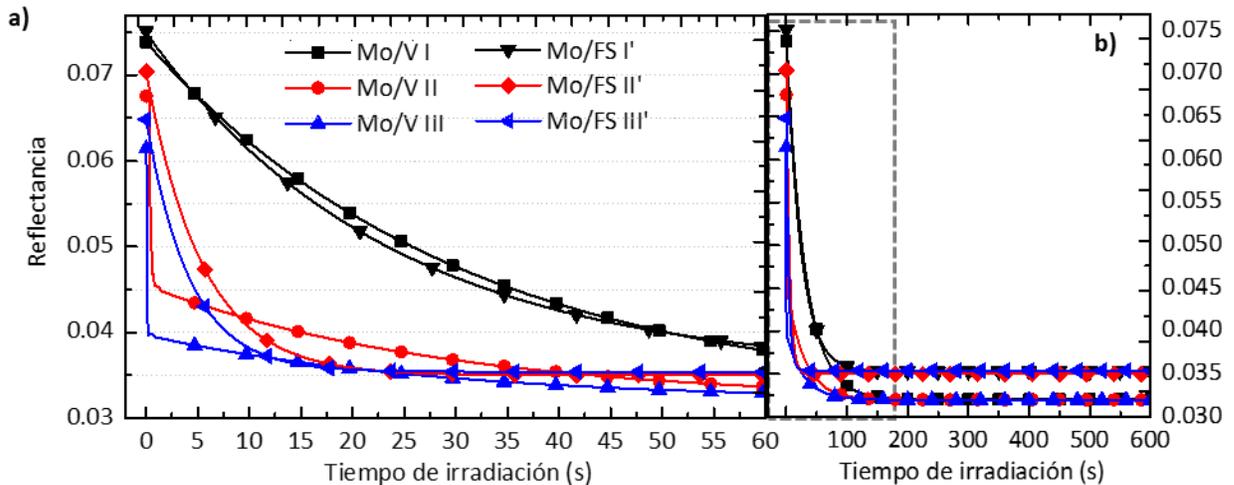


Figura 16. Curvas obtenidas experimentalmente de la reflectancia en función del tiempo de irradiación de la serie I, II y III de las muestras de Mo/V y Mo/FS, a) en los primeros 60 s de irradiación y b) 600 s de irradiación.

Estos cambios en la reflectancia se ven reflejados en la señal transmitida mostrada en la **Figura 17a** en la que se aprecia una lectura inicial casi nula en la transmitancia. Con excepción de la serie I' de la muestra Mo/FS, las demás presentan señal transmitida en menos de 1 s de irradiación, y a medida que se incrementa el tiempo de exposición el valor de la transmitancia crece hasta un valor asintótico, como cabía esperar (**Figura 17b**). La zona con la menor transmitancia se encuentra en la serie I' de la muestra de Mo/FS donde se observaron cambios en la luz transmitida en un tiempo de irradiación mayor a 100 s, creciendo hasta un valor final de apenas 0.007 para 600 s (**Figura 17c**).

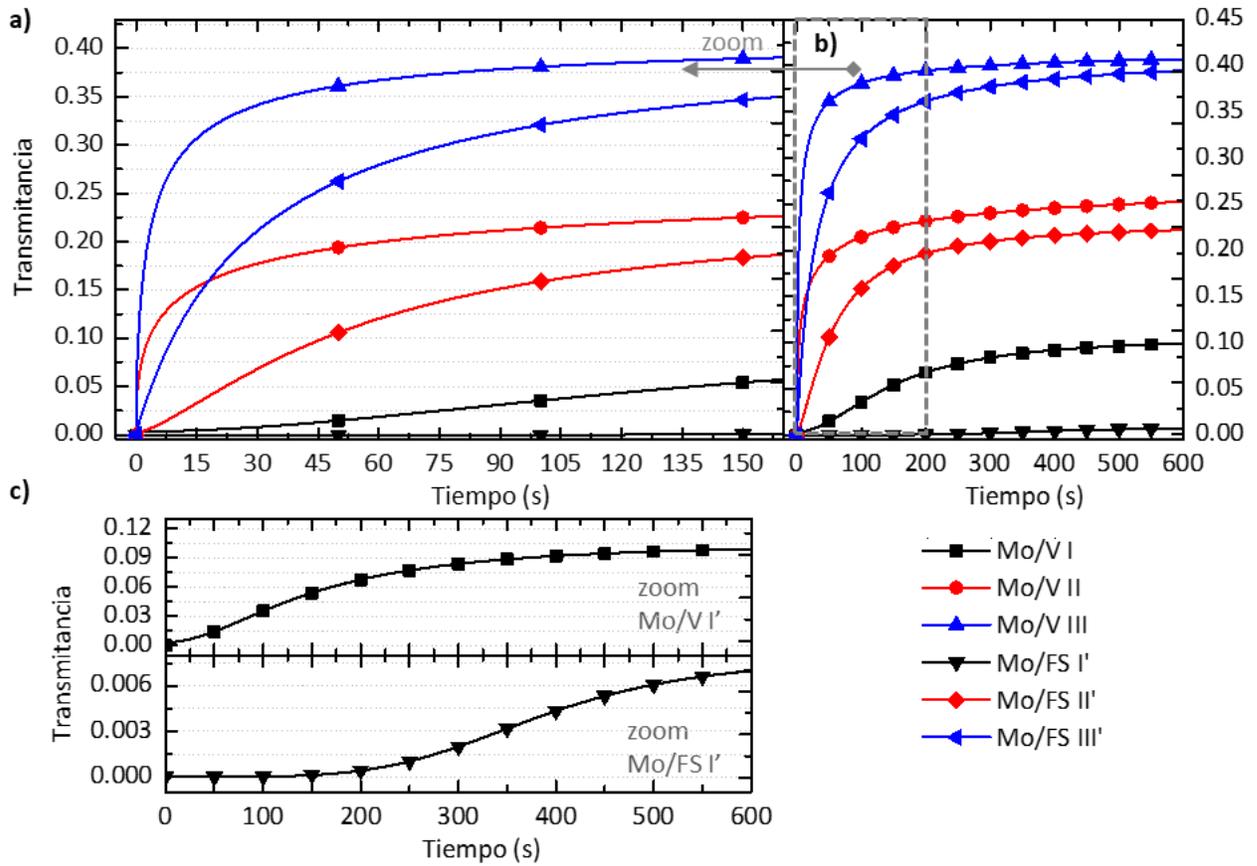


Figura 17. Curvas obtenidas experimentalmente de la transmitancia en función del tiempo de irradiación de la serie I, II y III de las muestras de Mo/V y Mo/FS **a)** para los primeros 160 s de exposición, **b)** para 600 s y **c)** es el acercamiento de las curvas de las series I y I'.

Con base en las curvas obtenidas experimentalmente de la señal transmitida mostradas en la **Figura 17**, se realizó un ajuste teórico para describir las tendencias de las seis series, encontrándose que estas pueden ser descritas con la siguiente función matemática

$$T(t) = \frac{A_1}{1 + \left(\frac{t}{A_2}\right)^{A_3}} + A_1, \quad (8)$$

donde A1, A2 y A3 son constantes asociadas a cada una de las series y t es el tiempo de irradiación.

4.2.2 Coeficiente de absorción

Con los resultados anteriores, y haciendo uso de la **Ecuación 3**, se calculó el valor del coeficiente de absorción como función de la transmitancia durante el tiempo de irradiación y tomando en cuenta el espesor de la muestra a lo largo del camino óptico en la zona irradiada. En el transcurso de este capítulo se describirá el método empleado para la medición de las dimensiones de las zonas modificadas.

En la **Figura 18** se muestran los valores calculados del coeficiente de absorción durante 600 s de irradiación, cabe mencionar que este análisis es una primera aproximación donde solo se tomó en cuenta el valor de la potencia incidente del tren de pulsos y la señal transmitida directamente con el fotodiodo, sin tomarse en cuenta las pérdidas por esparcimiento.

Los valores máximos del coeficiente de absorción calculados fueron para las series irradiadas con una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm^2 , con valores por encima de los $70 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, y sufriendo un decaimiento hasta valores por debajo de $15 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$; cabe mencionar que el valor reportado en la literatura (ver tabla 5) para la película de Mo es de $52.4 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ para una longitud de onda central de 800 nm.

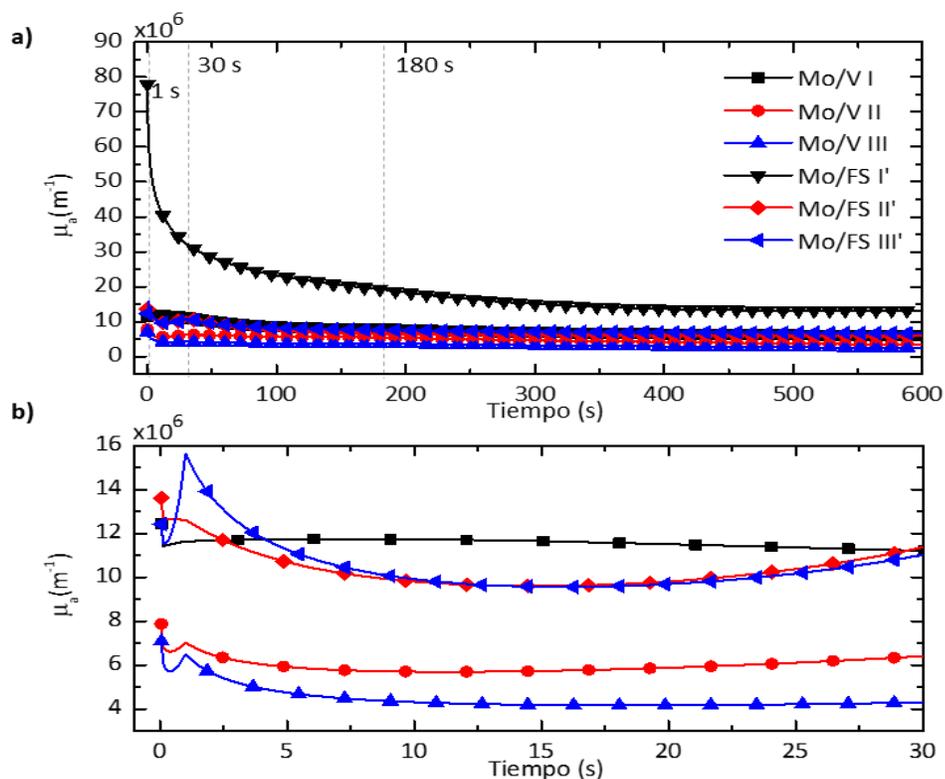


Figura 18. Coeficiente de absorción en función del tiempo de irradiación de la serie I, II y III de las muestras de Mo/V y Mo/FS calculado a partir de los resultados experimentales de la transmitancia, para **a)** 600 s y **b)** 30 s.

4.3 Irradiaciones sobre la muestra Mo/V

En los siguientes subcapítulos se presentará una descripción de la caracterización de las zonas modificadas debido a la irradiación láser. Las irradiaciones se realizaron variando el tiempo de exposición y la fluencia por pulso aplicada. Los resultados mostrados a continuación consisten en tres series de irradiaciones, para cada una de ellas se mantuvo la fluencia constante y se varió el tiempo de exposición.

Por comodidad cada zona modificada por efectos de la irradiación será nombrada con una letra del alfabeto indicando el tiempo de exposición (A = 1 s, B = 30 s, C = 180 s y D = 600 s).

4.3.1 Irradiaciones utilizando una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm^2

La primera serie de irradiaciones consistió en utilizar distintos tiempos de exposición, formando 4 zonas irradiadas (AI, BI, CI y DI), cuya caracterización será mostrada en el siguiente orden: coloración, morfología, topografía, análisis dimensional y el estudio estequiométrico.

En las **Figuras 19a y 19b** se muestra esquemáticamente las regiones *i* y *ii* analizadas en cada una de las zonas estudiadas, la primera (*i*) es el área modificada con mayor contraste de color en la imagen (reflexión) y *ii* es el área externa a *i* que también presenta modificaciones en el material. La región *i* será subdividida en dos secciones (*i1* e *i2*): 1) el área central donde se detectó luz transmitida en las imágenes (modo de transmisión) y 2) la región externa a *i1* (anillos).

La **Figura 19c** muestra una matriz con las imágenes en reflexión y transmisión de AI, BI, CI y DI. En la región *i* de la zona con 1 s de exposición (AI) se aprecia un anillo de un tono amarillo centrado en una región de color y tono ligeramente más oscuro al que presenta la película sin irradiar, cabe mencionar que para este tiempo de irradiación el porcentaje de la luz reflejada fue de aproximadamente el 7 % (ver **Figura 16**). A los 30 s de irradiación (BI) se forma una serie de anillos concéntricos en torno a una región circular de tono oscuro, cuya reflectancia disminuye en 2 %, y en la imagen en modo de transmisión se detecta luz transmitida (región *i1*), y por conservación de energía si la reflexión en un material disminuye la transmitancia y/o absorbancia aumentan; experimentalmente la señal transmitida fue de alrededor del 0.7 %; lo mismo ocurre para las exposiciones de 180 y 600 s en estos casos el área de la región *i1* incrementa 6 y 8 veces su tamaño, con respecto al área de la región *i1* de BI, respectivamente. En las

imágenes en el microscopio óptico en reflexión la región *i2* se ve con una coloración diferente; el porcentaje de la luz reflejada para las dos regiones fue de aproximadamente el 3 % y el porcentaje de la luz transmitida fue de 6 % y 10 % para CI y DI, respectivamente. En las imágenes en transmisión de la **Figura 19c** se aprecia una serie de cúmulos micrométricos que introducen esparcimiento en la luz transmitida. Los anillos formados en la región *i2* de las zonas BI, CI y DI presentan distinta coloración, esta incluye naranja, morado y rosa para BI, rojo y verde para CI y DI, respectivamente, indicando cambios en la absorción de la película.

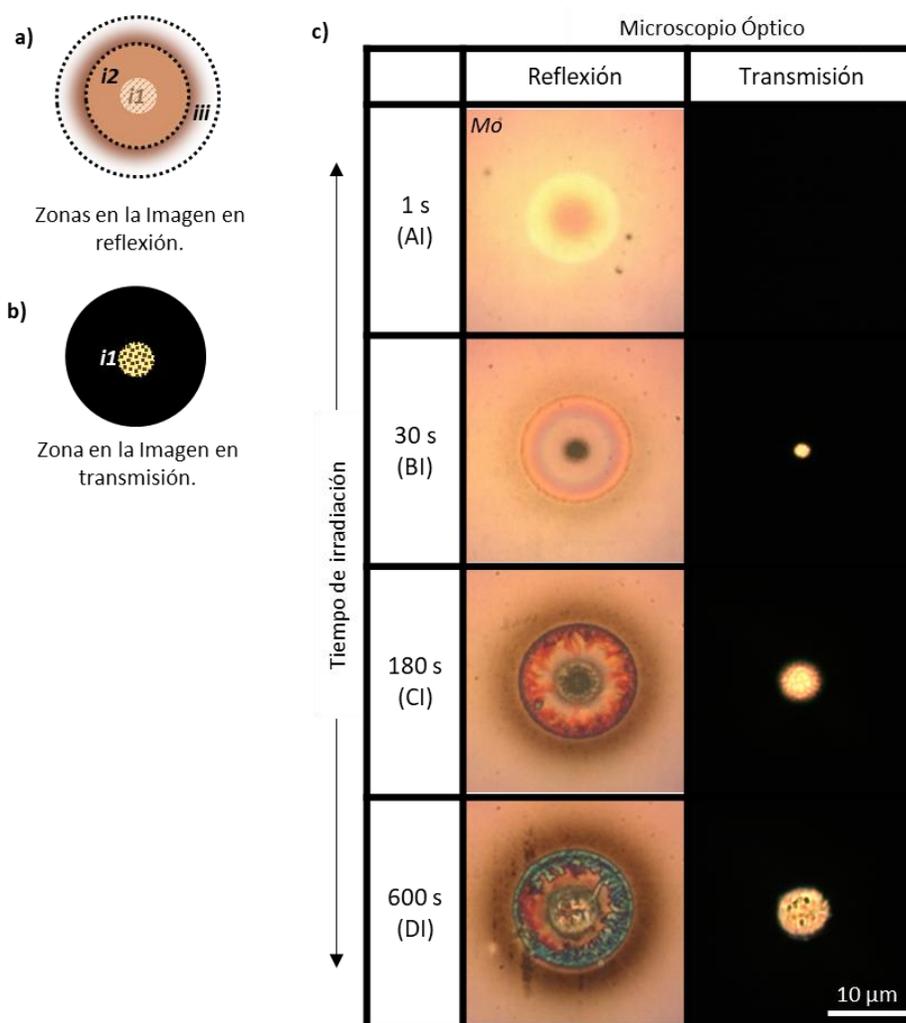


Figura 19. a) y b) Esquema que muestra las regiones analizadas, c) matriz de imágenes en reflexión y transmisión de la serie I, irradiaciones con una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm^2 .

El análisis morfológico fue realizado con ayuda de las micrografías SEM que se muestran en la **Figura 20**. En la zona AI, a diferencia de lo observado en la imagen óptica en reflexión (AI, **Figura 19c**), la micrografía SEM muestra una sola región circular en la película de Mo (tomando en cuenta que el tenue contraste en el fondo gris corresponde a cambios morfológicos en la superficie); mientras que en la zona BI se aprecia un cambio morfológico entre los anillos concéntricos observados con el microscopio óptico en reflexión y una región central con apariencia oscura, lo que probablemente indique una falta de señal de electrones (comúnmente llamado error “Fuera de lente”). En la zona CI (180 s) se aprecia la formación de microcristales con tonalidades más claras de gris, correspondientes a las estructuras rojizas vistas en el microscopio óptico en reflexión (**Figura 19c**). Para 600 s de exposición se aprecia un mayor crecimiento de microestructuras en la región *i* (ver **Figura 20b**)

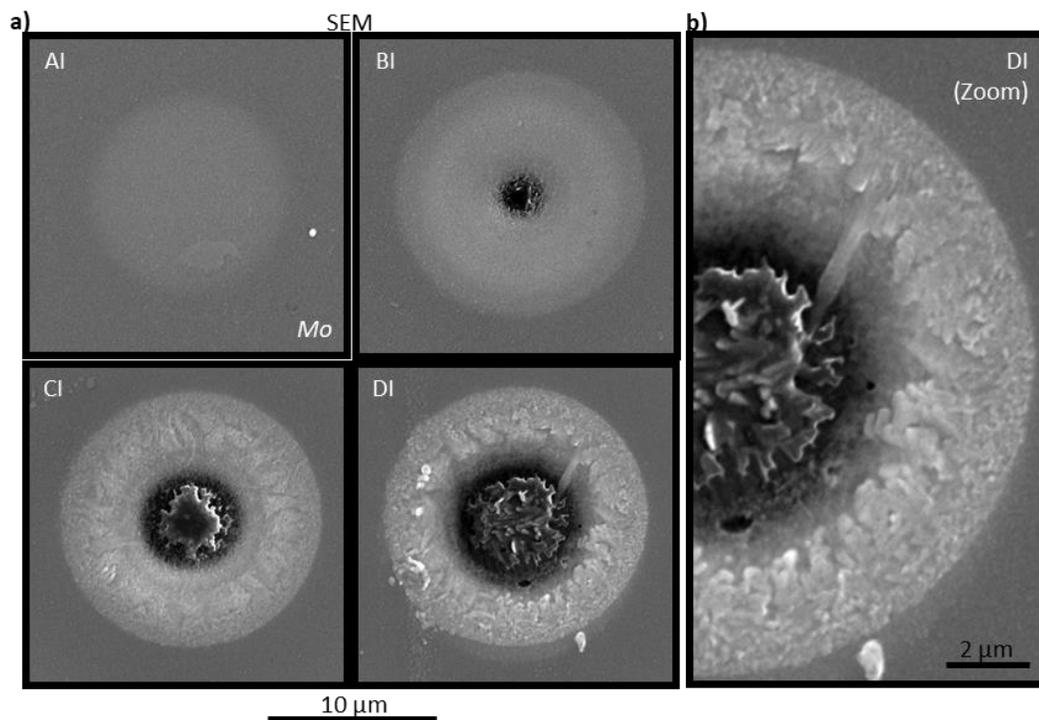


Figura 20. a) Matriz de micrografías SEM de las zonas irradiadas con una fluencia de $0.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ y **b)** acercamiento de la zona DI donde se aprecia el crecimiento de microestructuras.

Como ya se mencionó en la sección 4.2.2 de este capítulo, fue necesario conocer el espesor final de la zona irradiada para determinar el coeficiente de absorción del material, para esto se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) con el cual se obtuvo un mapa topográfico de las zonas irradiadas. En la **Figura 21a** se presentan los perfiles de la sección transversal de las topografías de la serie I. Para calcular el espesor de la zona irradiada se utilizaron los perfiles de la sección transversal de las zonas modificadas y se calculó el área bajo la curva en una zona delimitada por las dimensiones de la cintura del haz utilizado para las irradiaciones. Con base al diámetro ($2\omega_0$) y el área total medido bajo la zona de irradiación, se estimó la altura (espesor) que cumpliera con la relación $Area = base \times altura$, ver **Figura 21b**. Con estas mediciones se determinó que para 1 s de exposición la zona irradiada presentó un espesor “promedio” con una diferencia de 10 nm con respecto al espesor original (500 nm). Similarmente se aprecia una depresión en las zonas modificadas BI, CI y DI, presentando espesores de 431, 346 y 388 nm, respectivamente; donde la variación en el espesor se puede asociar al crecimiento de microestructuras como las observadas en la micrografía SEM de la zona DI de la **Figura 20b**. También se puede notar que los anillos de la región $i2$ de las zonas BI, CI y DI presentan una elevación de material de entre el 5 y 40 % por encima de la película de Mo (ver **Figura 21a**).

Por otra parte, en la **Figura 21a** se representa en cada sección transversal, el diámetro del haz incidente, con esto se puede apreciar que para 1 y 30 s, un porcentaje de la luz reflejada medido por el detector proviene de la región $i2$ y el otro porcentaje corresponde a la región $i1$, donde pudiera existir mayor cantidad de pérdidas debido a la profundidad del pozo y la rugosidad adquirida por las microestructuras. Para las zonas irradiadas con 180 y 600 s el 100 % de la luz reflejada proviene del interior de la cavidad generada por la irradiación.

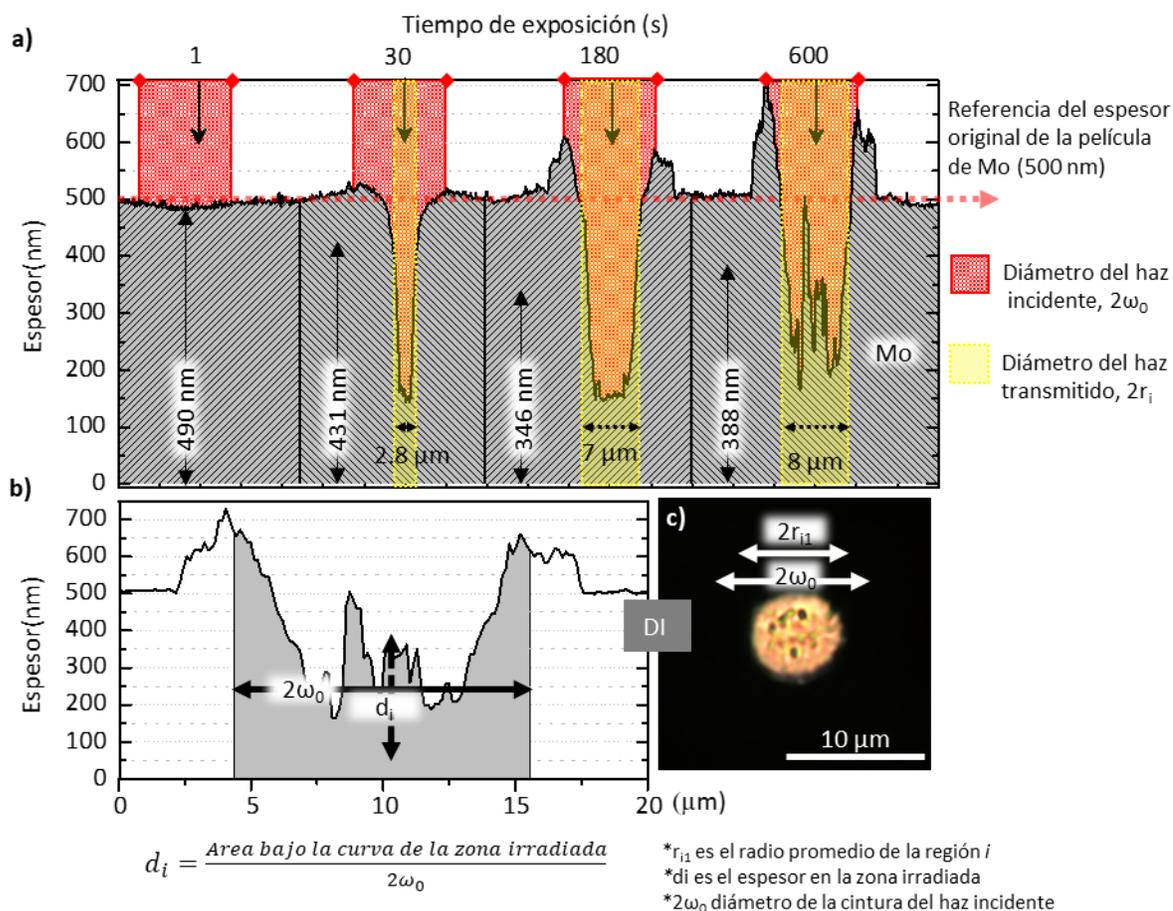


Figura 21. a) Perfil de la sección transversal de las zonas irradiadas, b) y c) esquematización del espesor y radio en la región i .

Para caracterizar el material obtenido en las zonas modificadas se utilizó un equipo de espectroscopia micro-Raman. En la **Figura 22** se muestran los espectros Raman obtenidos de un área de 5 μm de radio (radio de trabajo del micro-Raman utilizando un objetivo de microscopio de 100X) centrado en la región i . Los espectros de las zonas de hasta 30 s de irradiación muestran picos Raman en 354, 495, 569 y 740 cm^{-1} y una banda entre 650 y 930 cm^{-1} reportado como MoO_2 amorfo (Spevack & McIntyre 1992); mientras que para CI (180 s) se obtiene además MoO_3 (270, 406, 806, 854 y 924 cm^{-1} (Seguin et al. 1995b; Camacho et al. 2011; Navas et al. 2009; Silveira et al. 2010)) permaneciendo solo los modos 493, 569 y 740 cm^{-1} del MoO_2 , en el caso del pico en 354 cm^{-1} del MoO_2 sufre un corrimiento al 365 cm^{-1} reportado como

un modo vibracional del MoO_3 . Para DI la intensidad de los picos del MoO_2 disminuye y los del MoO_3 se incrementa.

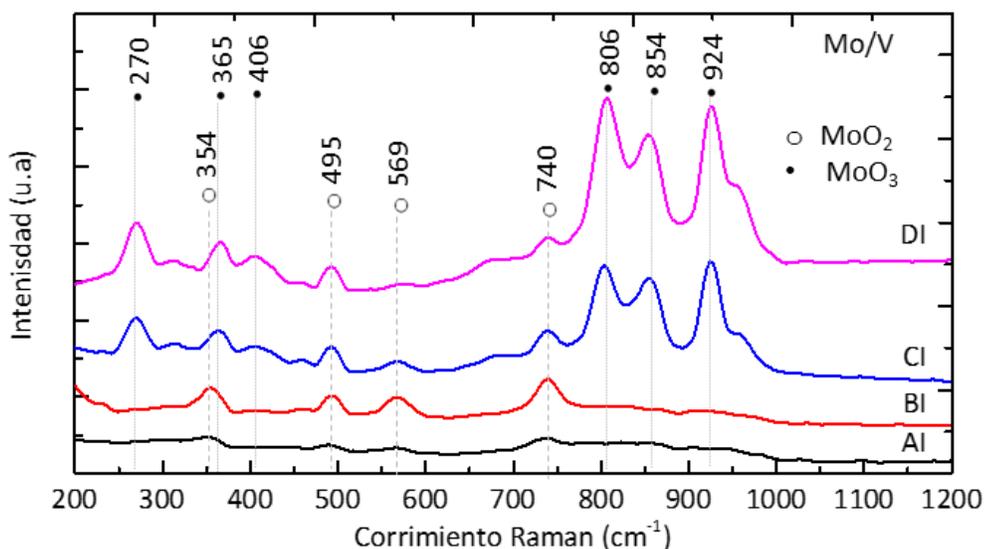


Figura 22. Espectro Raman de una zona de $5 \mu\text{m}$ de radio centrada en la región *i* de las zonas irradiadas para fluencia de 0.5 mJ/cm^2 y tiempos de exposición de 1 a 600 s sobre la muestra de Mo/V.

Se eligió la zona expuesta durante 180 s (CI) para llevar a cabo un análisis más detallado, esto debido a que en ella se presentaron los mayores cambios morfológicos y es en ésta donde se identifica la transición entre MoO_2 y MoO_3 ; cabe mencionar que el valor experimental de la reflectancia a partir de los 115 s de irradiación llega a su valor asintótico de aproximadamente 0.033, lo que pudiera indicar el tiempo de transición entre MoO_2 y MoO_3 . Para este estudio se tomaron los espectros Raman de las regiones *i* e *ii*, así mismo se tomaron datos de la dispersión de energía de rayos X (EDS) para obtener la composición elemental en cada región.

En la **Figura 23a** se muestran las regiones analizadas de la zona CI. En la **Figura 23b** se presentan los espectros Raman para las diferentes regiones (*i1*, *i2* e *ii*). La región *ii* presenta dos bandas centradas en aproximadamente 830 y 955 cm^{-1} , estas bandas corresponden según la literatura a las vibraciones de $\text{O-Mo}^{6+}\text{-O}$ y $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$ respectivamente (Rouhani et al. 2014). Las regiones *ii* e *i* muestran picos Raman en su mayoría modos vibracionales correspondientes al MoO_3 .

En el análisis de EDS se eligieron 3 puntos distintos sobre la zona CI (**Figura 23a**), se tomaron dos mediciones sobre la región *i2*, una de ellas se realizó sobre las microestructuras de color rojo (*i2a*) y la segunda fue en la zona libre de estas microestructuras (*i2b*); la tercera medición se realizó en el centro de la región *i1*. En la **Figura 23c** se presentan los espectros EDS de las regiones analizadas. El primer espectro (*i2a*) muestra la presencia de Mo además de O, Si, Ca y Na (sustrato de vidrio (Nieto et al. 2015)), cabe mencionar que la razón de O/Mo corresponde al MoO_3 , lo cual confirma los resultados del Raman. Las otras dos mediciones presentan un mayor porcentaje de los compuestos químicos del sustrato, esto debido a que el espesor de la película en estas regiones es menor (~ 150 nm), por lo que una mayor cantidad de electrones alcanza el sustrato.

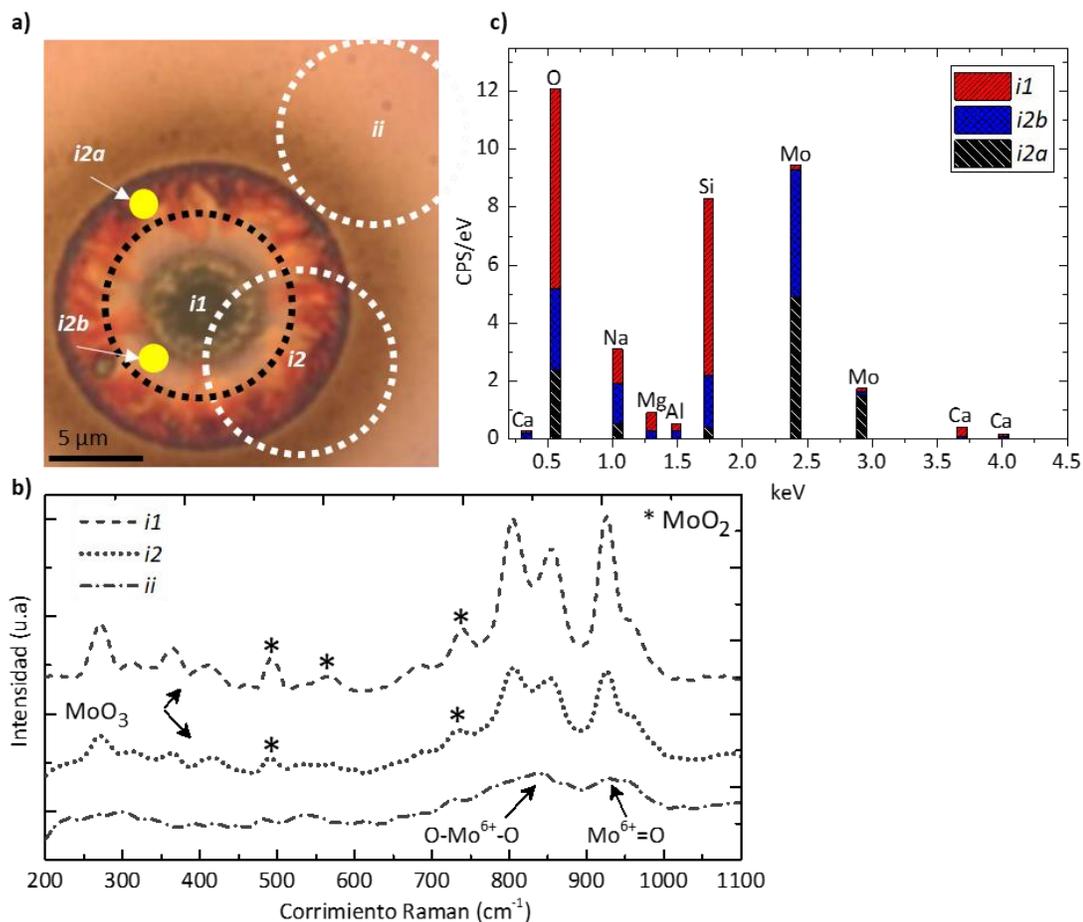


Figura 23. a) Regiones analizadas de la zona CI, b) espectros RAMAN y c) EDS de la zona CI.

4.3.2 Irradiaciones utilizando fluencias por pulso de 0.9 y 1.3 mJ/cm²

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las irradiaciones con la fluencia por pulso de 0.9 y 1.3 mJ/cm².

En la **Figura 24** se presenta una matriz con las imágenes obtenidas con el microscopio óptico en reflexión y transmisión de la series II y III. La geometría de las zonas resultantes es similar a las que se presentan en la serie I por lo que se clasificó de la misma manera como *i* e *ii* (**Figura 19a**). Las imágenes en modo de transmisión mostraron que para las dos series, desde el primer segundo de irradiación, el valor de la transmitancia cambia en la región central, experimentalmente se encontró que el porcentaje de la transmitancia era de 7 y 13 %, para la serie II y III, respectivamente. En las imágenes en reflexión se aprecia una coloración similar a la zona BI; observándose la formación de un anillo amarillo similar al de la zona AI (ver **Figura 19b**). En 30 s de irradiación la región *i2* de las dos series se observa la aparición de microestructuras como en el caso de la zona CI (180 s de exposición con una fluencia de 0.5 mJ/cm²); en este tiempo de irradiación, el porcentaje de la luz transmitida se incrementó un 34 %, para la serie III. A los 180 s de exposición el anillo en la región *i2* adquiere color verde, con tonos más oscuros para la muestra con la mayor fluencia; a diferencia de AII y AIII, la región *i1* de las zonas B y C de las dos series toma una coloración en tonos de gris. En las últimas dos zonas (DII y DIII), la región *i* presenta la misma coloración, lo que pudiera deberse a la formación de microestructuras en ambas regiones, como se observó en la región *i* de la zona DI (**Figura 20b**). El porcentaje máximo de la transmitancia fue de 40 % correspondiente a la irradiación con un tiempo de exposición de 600 s utilizando una fluencia de 1.3 mJ/cm² (DIII).

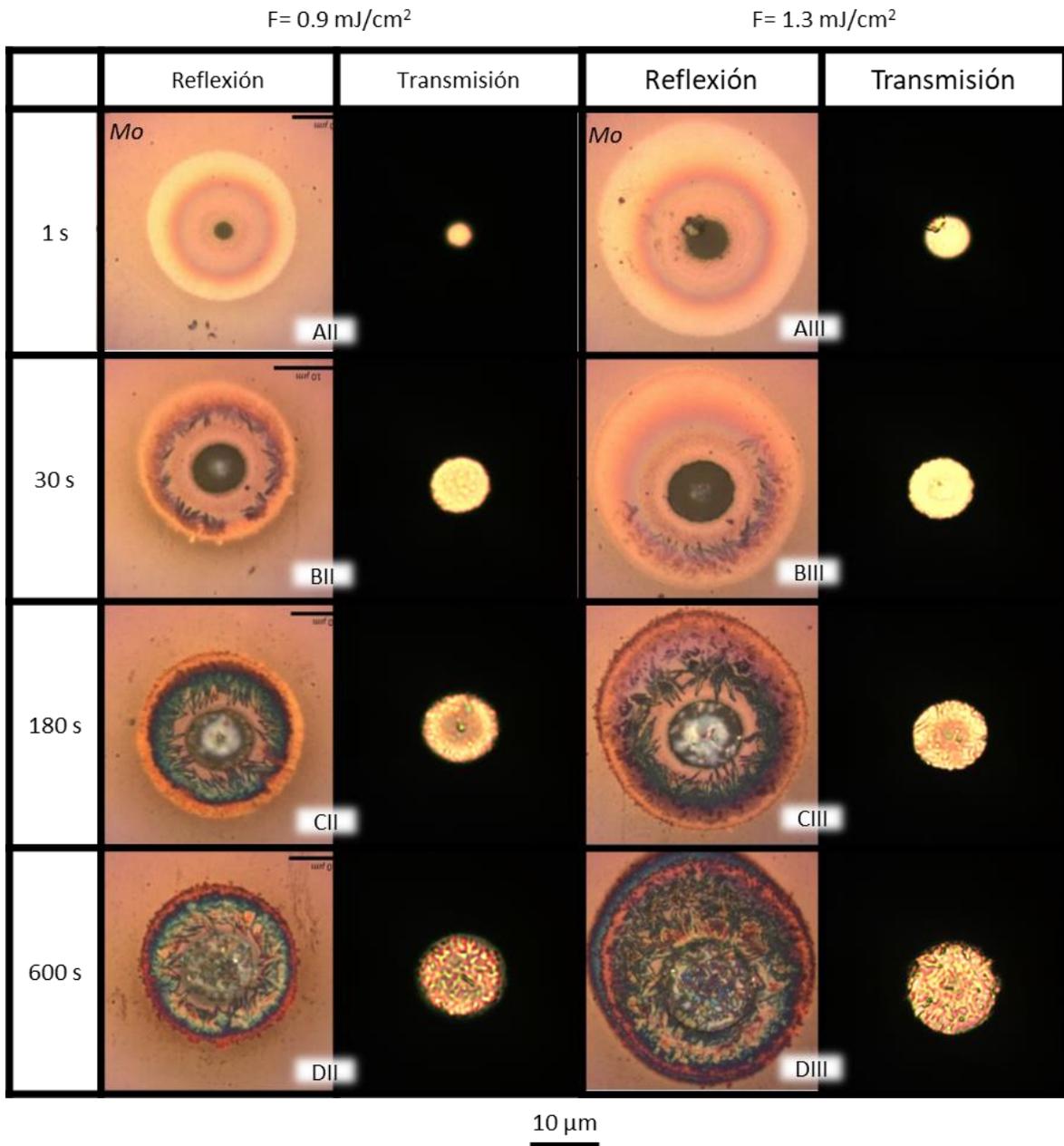


Figura 24. Matriz de imágenes en reflexión y transmisión de las 4 irradiaciones de la series II y III.

En la **Figura 25** muestra las micrografías SEM en las que se puede distinguir fácilmente el cambio morfológico en la serie II y III, se puede apreciar que para 1 s de irradiación las zonas son comparables morfológicamente con la zona BI de la **Figura 20**. Para BII y BIII se comienza a notar el crecimiento de microestructuras en la región *i2* como se observó en la serie I en las zonas CI y DI. En las regiones *i1* de las

zonas D se observa también la formación de estructuras, esta vez mejor definidas de unas decenas de nanómetros de ancho (**Figura 26**).

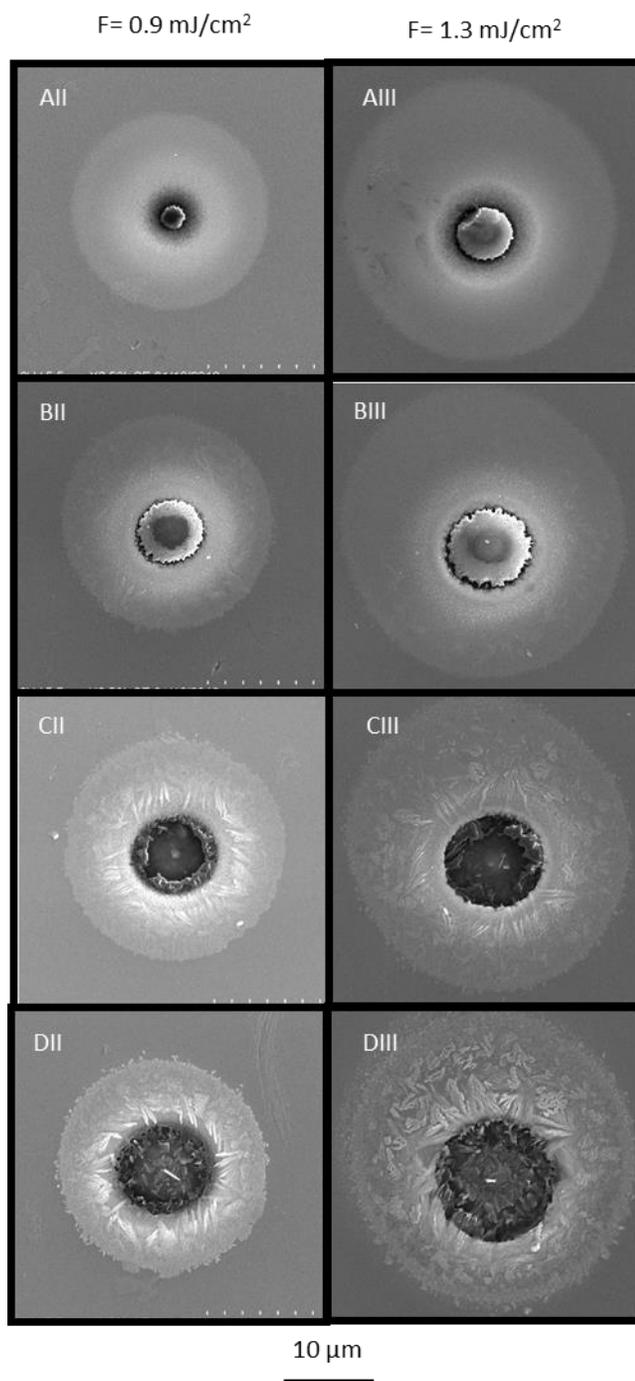


Figura 25. Micrografías SEM de las zonas irradiadas con una fluencia de 0.9 y 1.3 mJ/ cm².

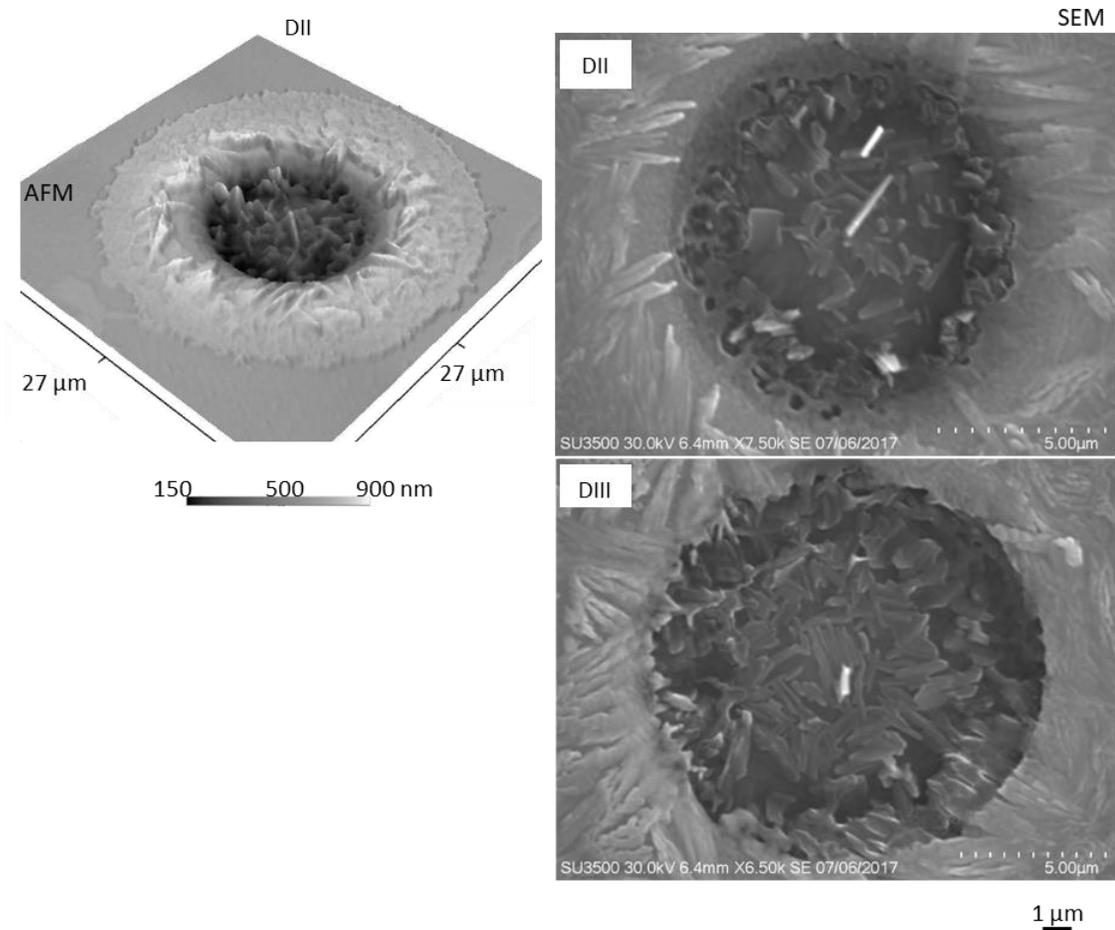


Figura 26. Acercamiento de las micrografías SEM de las zonas DII y DIII.

En la **Figura 27a** se presentan los perfiles de la sección transversal de las cuatro zonas modificadas de la serie II (AII, BII, CII y DII), en esta gráfica se puede apreciar la evolución temporal del espesor de la película en toda la region *i*, en el cual para el primer segundo de irradiación se alcanza un espesor promedio de 381 nm (AII) en la zona irradiada, disminuyendo a 270 nm en 30 s (BII); en esta misma region se observa la aparición de una cresta de aproximadamente 20 nm y llega a crecer hasta 300 nm por encima de la película de Mo (500 nm) en 600 s. En la **Figura 27b** se muestra un corte del mapa topográfico de la serie III. En 180 s de irradiación aparecen estructuras en toda la region *i* y para 600 s estas estructuras llegan a alcanzar los 200 nm por encima de la película de Mo y la cresta central supera la película con 250 nm. Finalmente para esta serie se obtuvieron espesores de entre 267 y 399 nm aproximadamente.

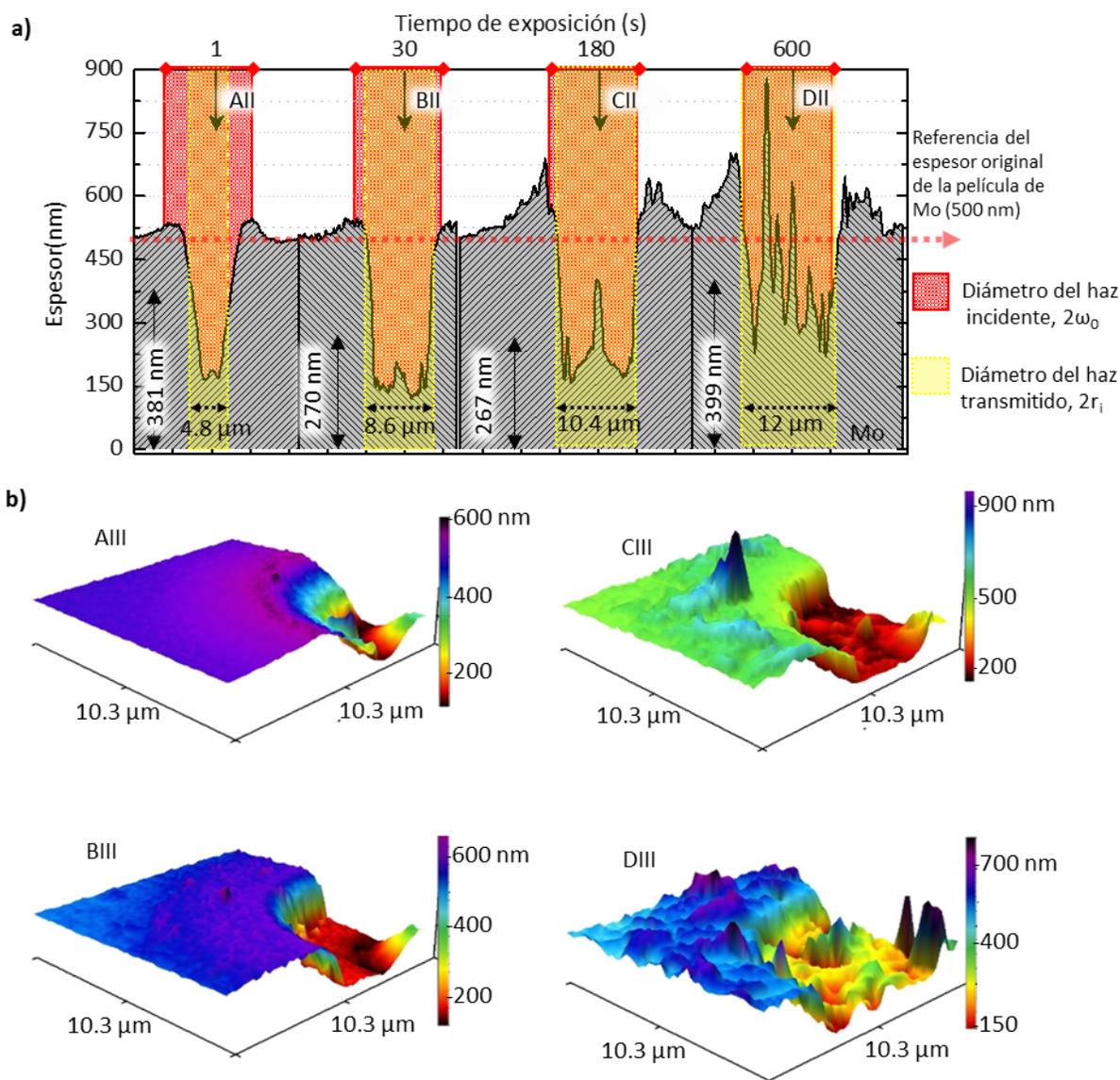


Figura 27. a) Perfil de la sección transversal de las zonas irradiadas de la serie II, **b)** topografía de las zonas CII y DII y **c)** corte transversal de los mapas topográficos de la serie III.

En el estudio de los espectros Raman (**Figura 28**) de las regiones *i* de la serie II y III se detectaron modos vibracionales en 226, 360, 461, 493, 569 y 740 cm^{-1} correspondientes al MoO_2 (Blume 2004), también se observaron algunos modos vibracionales con menor intensidad del MoO_3 tales como 815 y 1007 cm^{-1} (Blume 2004; Camacho et al. 2011; Spevack & McIntyre 1992) para las zonas C y D. En la zona DIII también se detectan picos en 838, 896, 913 y 964 cm^{-1} que en la literatura están reportados como Mo_4O_{11} (Cano 2013).

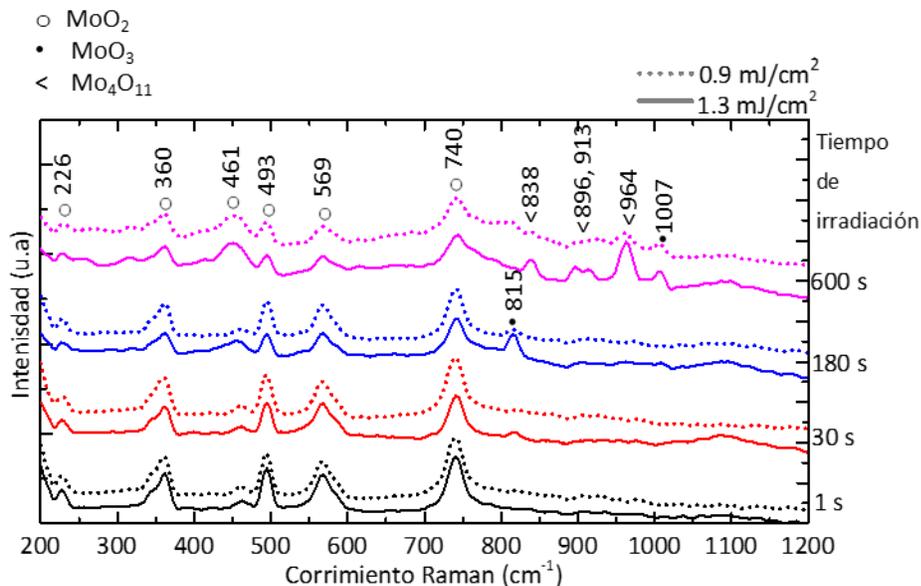


Figura 28. Espectros Raman de las series II y III sobre la muestra de Mo/V.

Para realizar una comparación con los resultados obtenidos con la serie I, se eligieron las zonas C para llevar a cabo un análisis detallado de los espectros Raman obtenidos.

En la **Figura 29a** se muestran las regiones analizadas de la zona CII y CIII. En la **Figura 29b** se presentan los espectros Raman de la zona CII para las diferentes regiones (*i* e *ii*). Las regiones *ii* presentan dos bandas centradas en aproximadamente 830 y 955 cm^{-1} , mismas que son detectadas en CI (**Figura 23b**). La región *ii* de la zona CII presenta modos vibracionales de MoO_3 y al menos dos modos detectados de MoO_2 (*, ver **Figura 29a**). La zona CIII presenta en su mayoría modos vibracionales de MoO_2 y lo que pudiera ser señal de Mo_4O_{11} (o). Finalmente, los espectros Raman de las regiones *i* de las irradiaciones utilizando una fluencia de 0.9 y 1.3 mJ/cm^2 presentan modos vibraciones del MoO_2 , mientras que para una fluencia de 0.5 mJ/cm^2 se encontró la formación de MoO_3 (**Figura 29b**). En las **Figuras 29c** y **29d** se presentan las regiones donde fueron tomadas las mediciones de los espectros Raman.

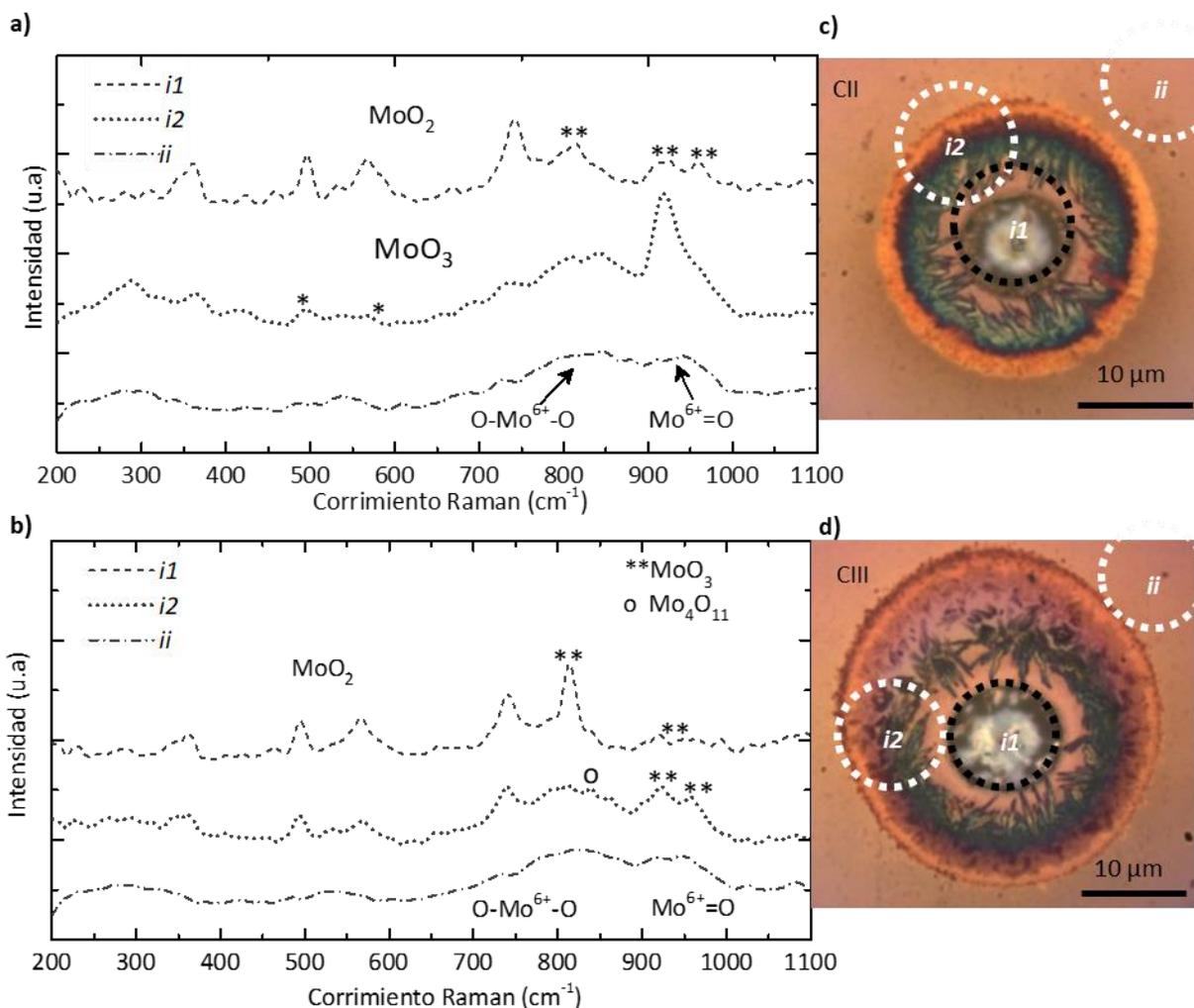


Figura 29. a) y b) Espectros Raman de las zonas modificadas CII y CIII, y **c) y d)** esquema de las regiones en que fueron medidos los espectros Raman de las zonas irradiadas con 0.9 y 1.3 mJ/cm² con un tiempo de exposición de 180 s.

4.4 Irradiaciones sobre la muestra Mo/FS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las irradiaciones sobre la película de Mo depositada sobre sílice fundida (Mo/FS), los parámetros de irradiación en este caso fueron los mismos que se emplearon sobre la muestra Mo/V; de igual manera se presentarán tres series (I', II' y III') de resultados con 4 zonas irradiadas con distintos tiempos de exposición. Los nombres utilizados para distinguir las zonas y regiones en esta sección estarán acompañados del símbolo (').

4.4.1 Irradiaciones utilizando una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm²

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la serie I', las zonas estudiadas serán llamadas AI', BI', CI' y DI', recordando que la letra representa el tiempo de exposición (1, 30, 180 y 600 s, respectivamente) e "I" señala una fluencia de 0.5 mJ/cm².

En la **Figura 30a** se muestra esquemáticamente la región *i1*, siendo esta el área que para ciertas condiciones de irradiación se torna transparente. Se analizaron además las regiones *i2* e *ii*, en la **Figura 30b** se muestran estas regiones de las zonas modificadas.

En las imágenes en modo de transmisión de la serie I' de la muestra Mo/FS se observó la aparición de la región *i1* para un tiempo de irradiación de 600 s (DI') (**Figura 30c**); mientras que durante la irradiación, la señal de la luz transmitida del tren de pulsos láser aparece y se incrementa a partir de 100 s de exposición aproximadamente (**Figura 16c**); para las imágenes en reflexión se observaron cambios en la película de Mo desde el primer segundo (AI', ver **Figura 30d**), para la primera zona modificada se aprecia un cambio en la coloración hacia tonos más claros en la región *i*, esta región presentó la máxima reflectancia medida por encima del 7 %. Para 30 s (BI') aparecen anillos concéntricos claros y oscuros centrados en la zona de irradiación. En 180 y 600 s se detecta un anillo color azul, siendo más claro en DI'; para estas dos zonas modificadas la reflectancia alcanza el valor asintótico mostrado en la **Figura 16** del 3.5 %. La región *ii* aparece desde los 30 s en un tono ligeramente más claro que la película de Mo y para CI' y DI' la periferia de esta región se torna más oscuro.

En la micrografía SEM de la zona AI' no presenta cambios morfológicos en el material (**Figura 30d**); para la irradiación de 30 s se percibe en la superficie un cambio en la tonalidad, indicando modificaciones a nivel muy superficial. Para 180 y 600 s se puede observar la formación de partículas que cubren la totalidad de la zona irradiada.

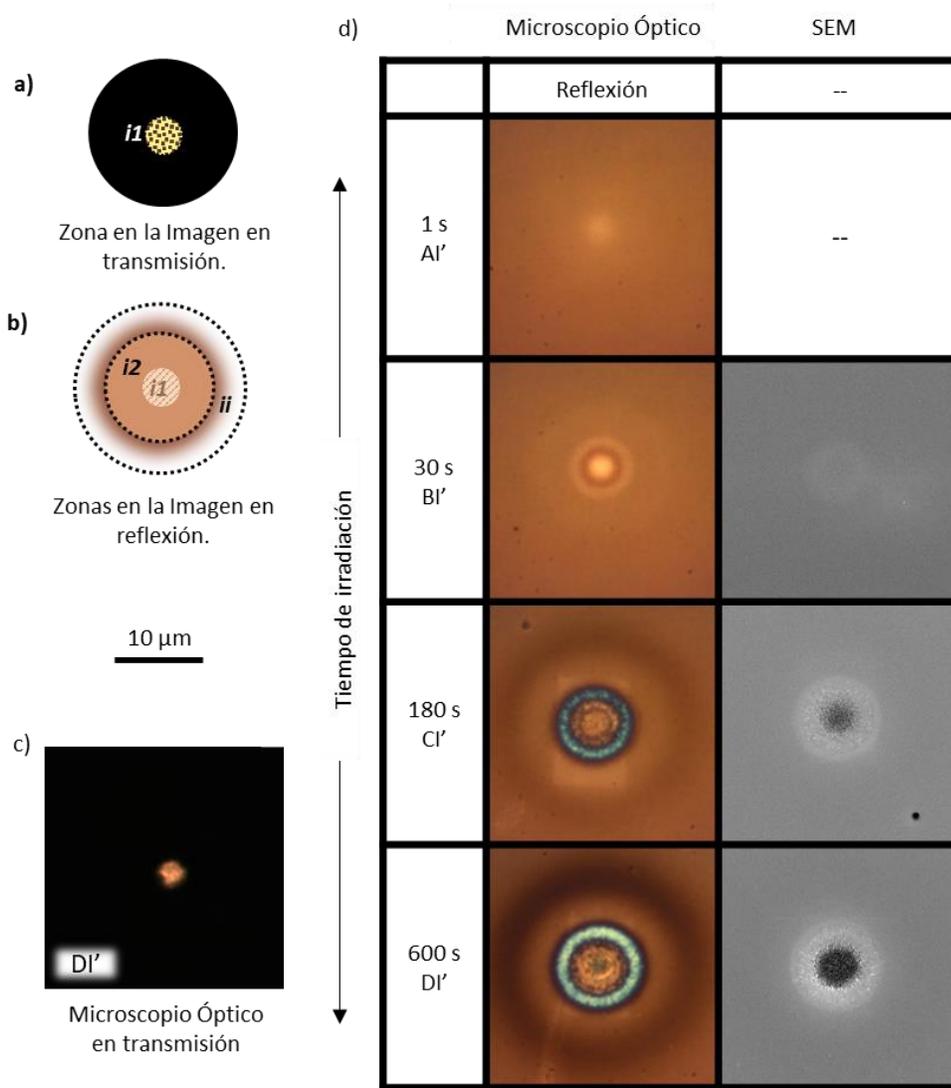
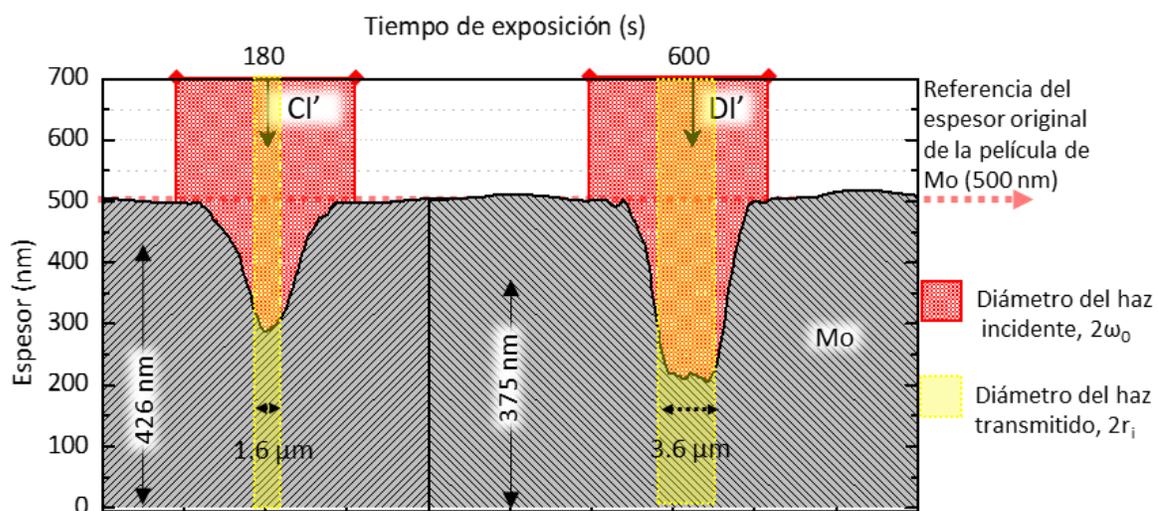


Figura 30. a), b) Las regiones analizadas tanto en la imagen en transmisión como en reflexión, respectivamente, c) imagen en transmisión para la zona DI' y d) matriz de imágenes en reflexión y micrografías SEM de la serie I', irradiaciones con una fluencia de 0.5 mJ/cm^2 .

En la **Figura 31** se muestran los perfiles de la sección transversal de los mapas topográficos de las zonas irradiadas con 180 y 600 s de exposición, presentando espesores de 300 y 200 nm respectivamente. En la **Figura 31** también se muestra el cambio físico de la región *i*, cabe mencionar que para la zona CI' se tuvo que analizar la imagen con ayuda de un software de procesamiento de imágenes (Gwyddion) para lograr identificar la región *i1*, donde se detectaba señal transmitida ya que utilizando el microscopio en modo transmisión a simple vista no revelaba luz transmitida. La región *i1* de las zonas modificadas por irradiación láser utilizando una fluencia por pulso de 0.5 mJ/cm^2 y con tiempos de exposición de 180 y 600 s alcanzó

radios de 0.8 y 1.8 μm mientras, que los espesores promedio en la zona de irradiación fueron de 426 y 375 nm, respectivamente.



En la **Figura 32** se presentan los espectros Raman de las 4 zonas irradiadas de la serie I', en las que se puede apreciar que para las primeras dos zonas (A1' y B1') fueron detectados modos vibracionales centrados en 830 y 955 cm^{-1} , que como ya se mencionó corresponden a $\text{O-Mo}^{6+}\text{-O}$ y $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$, respectivamente (Rouhani et al. 2013). Para 180 y 600 s se obtienen modos vibracionales correspondientes al MoO_3 , tales como 289, 667, 815 y 990 cm^{-1} (Camacho et al. 2011; Spevack & McIntyre 1992; Navas et al. 2009), cabe mencionar que también se detectó el modo en 740 cm^{-1} reportado como MoO_2 .

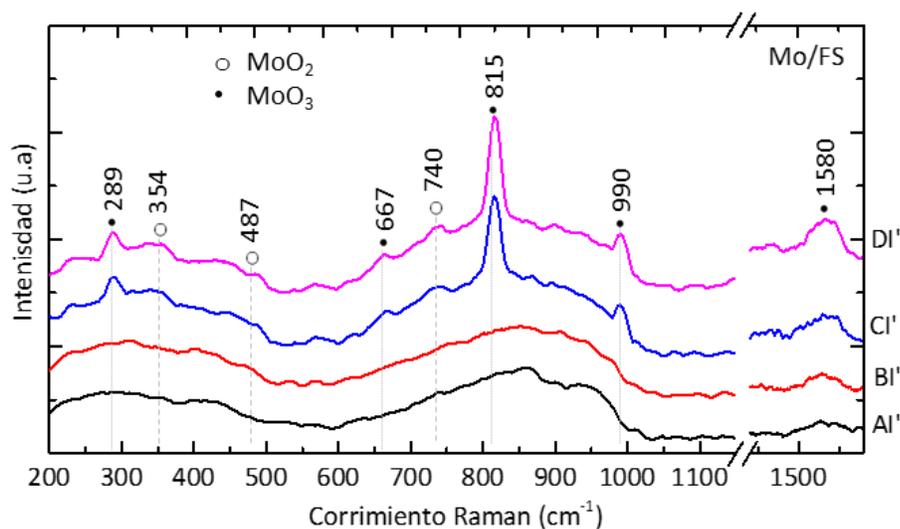


Figura 32. Espectro Raman de las zonas irradiadas con una fluencia de 0.5 mJ/cm^2 con tiempos de exposición de 1 a 600 s sobre la muestra de Mo/FS.

Al igual que la muestra Mo/V, se eligió la zona CI' para un análisis más detallado del material sintetizado. En esta muestra también se identificó la aparición de MoO₃ en el intervalo de tiempo de 30 a 180 s, alcanzándose el valor asintótico de la reflectancia para un tiempo de irradiación de 126 s aproximadamente. En la **Figura 33a** se señalan los puntos (*i1a*, *i2a* e *ii*) donde se tomó la señal de EDS y las regiones (*i* e *ii*) donde fueron tomados los espectros Raman. En la **Figura 33b** se muestra el espectro de la región *ii*, en el que se obtiene un espectro similar al medido en la zona AI' (**Figura 32**). La región *ii* presenta el espectro de MoO₃ como ya se mencionó anteriormente. En la gráfica de la **Figura 33c** se muestra la presencia de Mo, O y Si, observándose una menor cantidad de Mo en la región *ii*, siendo esta la región donde se presenta la transición de Mo a MoO₃ y la disminución del espesor.

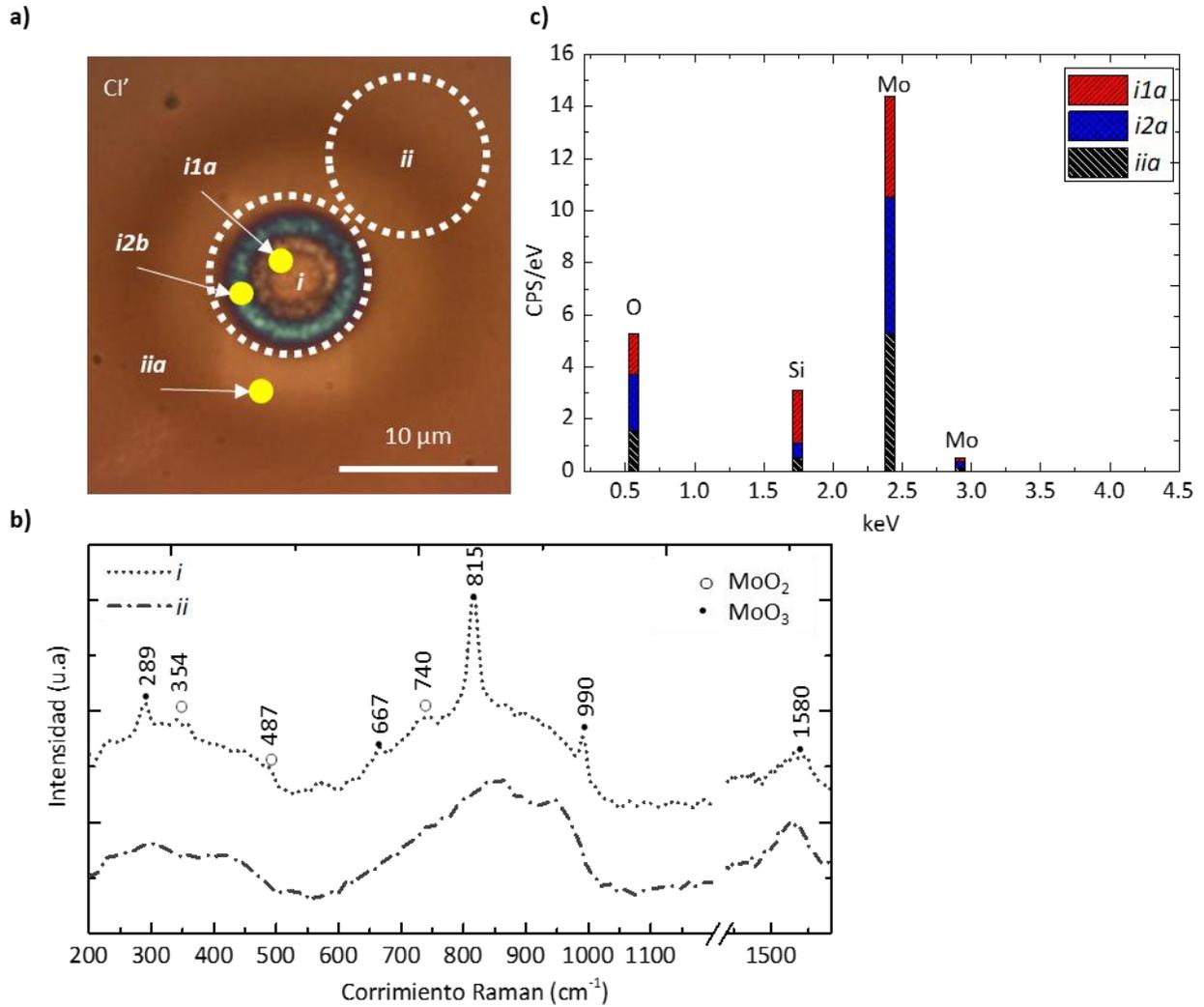


Figura 33. a) Regiones analizadas de la zona Cl', b) espectros Raman y c) EDS de la zona Cl'.

4.4.2 Irradiaciones utilizando fluencias por pulso de 0.9 y 1.3 mJ/cm²

Los siguientes resultados son de la serie II' y III' donde se utilizaron fluencias de 0.9 y 1.3 mJ/cm², respectivamente.

En la **Figura 34** se presenta la matriz de las imágenes obtenidas con el microscopio óptico en reflexión y transmisión de ambas series, en las cuales se observa que las geometrías de las regiones presentan gran similitud con la serie I', de esta manera también se nombró como *i* e *ii* a las regiones analizadas (**Figura 30a y 30b**). Las imágenes en modo transmisión, con excepción de la AII', mostraron cambios en la

transmitancia; en la medición de la luz transmitida durante la irradiación se detectó un incremento desde una señal menor al 1 %, para 1 s de exposición, alcanzando un porcentaje de 22 y 39 % para la serie II' y III', respectivamente. Se puede apreciar que para la irradiación de 180 s en ambas zonas aparecen cúmulos que pareciera bloquear la señal transmitida; a diferencia de lo visto en las imágenes en transmisión de la muestra Mo/V, estos cúmulos solo aparecen en el contorno de esta región.

Las imágenes en reflexión mostraron que la zona AII' presentó un cambio en la coloración en un tono más claro que la película de Mo; el resto de las zonas presentaron una serie de anillos de distintos colores concéntricos a una región más oscura. Los colores observados en distintos tonos son: el naranja, amarillo, azul, verde y rojo. Y la región *ii* se tornó más oscura que la película de Mo.

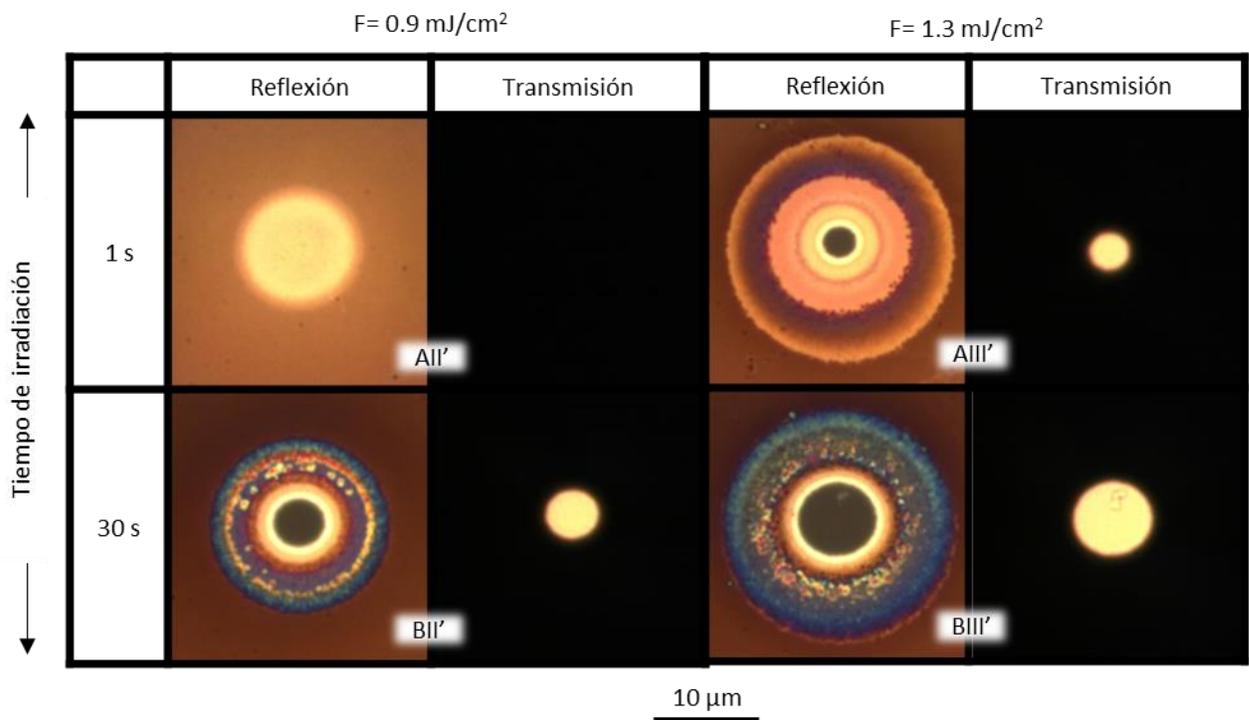
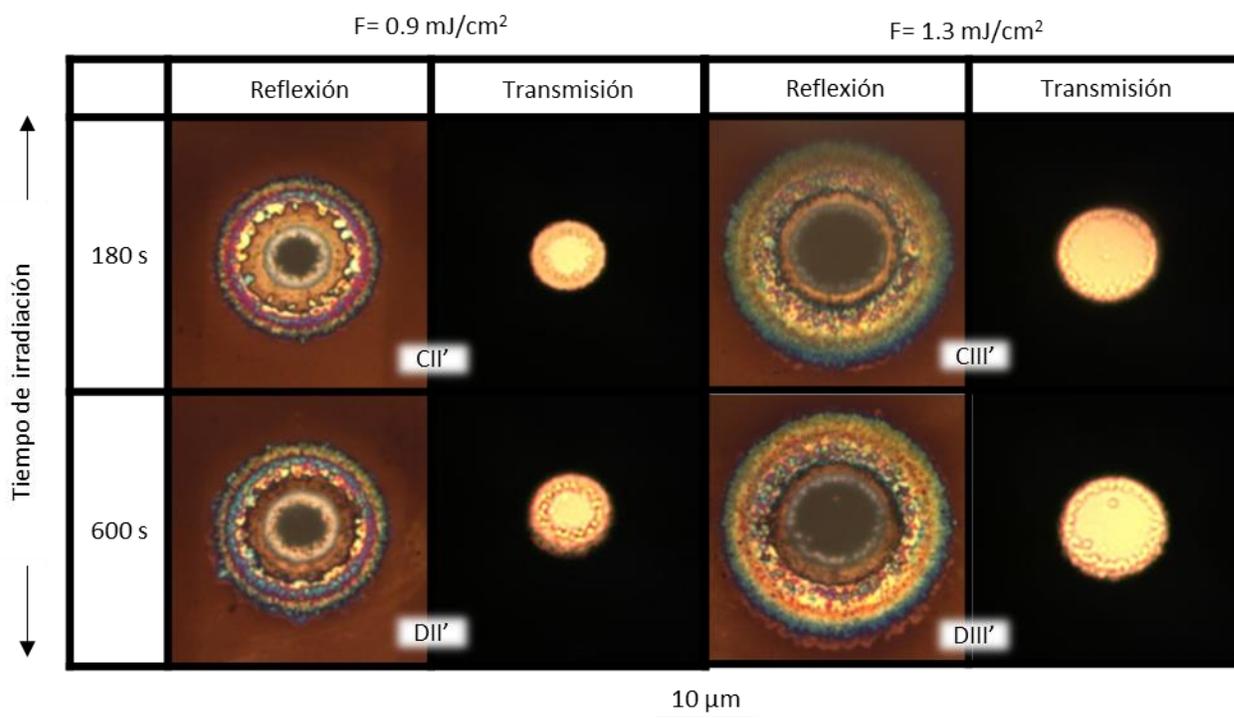


Figura 34. Matriz de imágenes en reflexión y transmisión de las 4 irradiaciones de la serie II' y III' de la muestra Mo/FS



Continuación de la **Figura 34**

En las micrografías SEM de la serie II' y III' (**Figura 35a**) se confirmó que efectivamente en la región *i1* no hubo formación de microestructuras y que en los anillos de la región *i2* se observaron aglomeraciones del material en forma de estructuras más pequeñas en forma de hojuelas (circulares y elípticas), tal como se puede apreciar en la **Figura 35b y 35c**; en el caso de la serie II' estas estructuras se forman en todo el anillo externo de la región *i2* y en la serie III' aparecen solo en un anillo más cercano a la región *i1*.

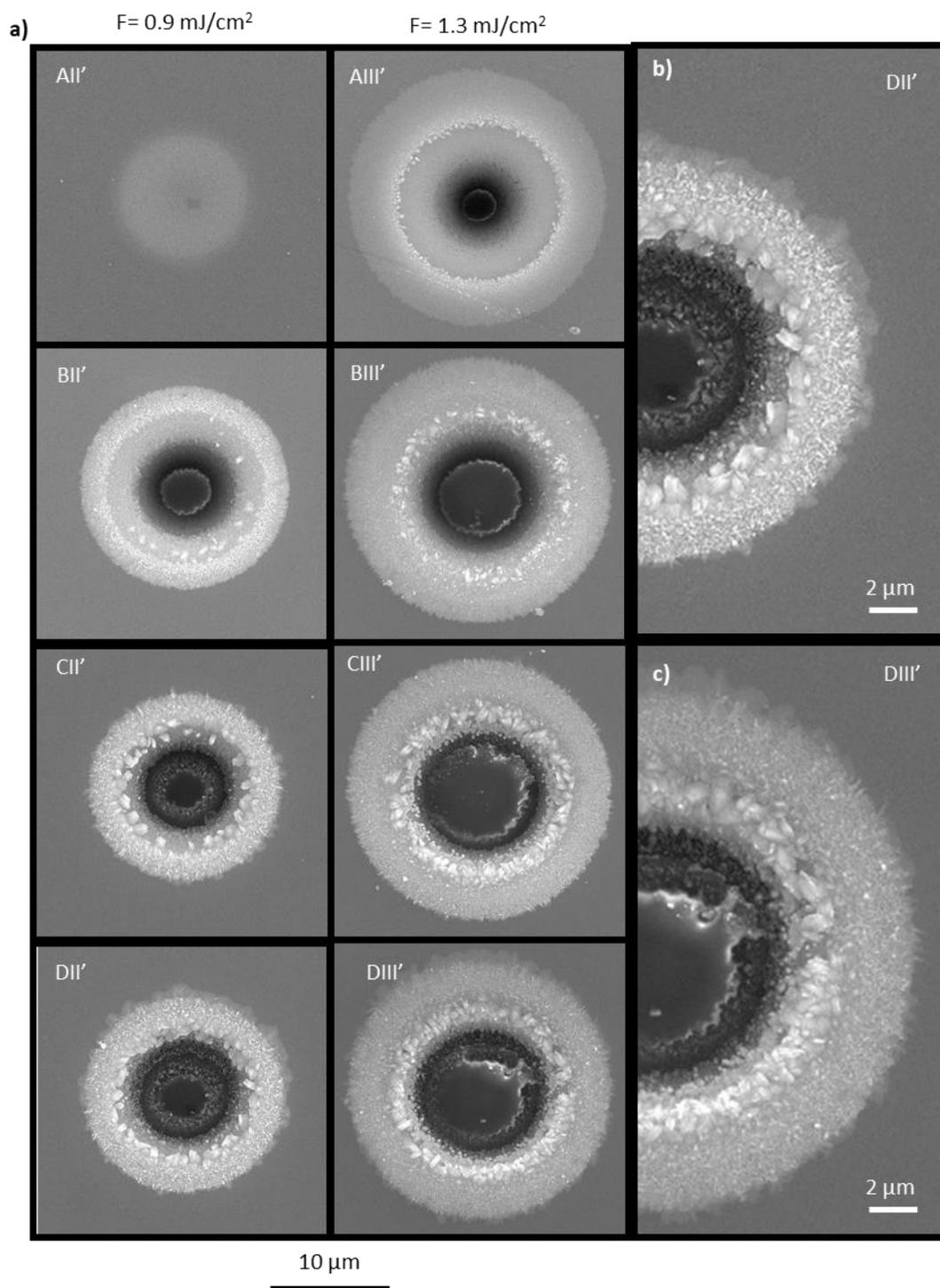


Figura 35. Micrografías SEM de las zonas irradiadas con una fluencia de 0.9 y 1.3 mJ/cm^2 sobre la muestra Mo/FS.

En la **Figura 36** se muestran los mapas topográficos de la serie II', en ellas se puede apreciar el cambio en el espesor de la película así como la geometría que adquiere la zona irradiada. En el primer segundo de irradiación el espesor promedio en la zona irradiada alcanza un valor de 468 nm y en 30 s alcanza un espesor de 236 nm y finalmente para 600 s se midió un espesor de 255 nm; recordando que para calcular el espesor se utilizó el área bajo la curva de la zona irradiada (ver **Figura 21b**). Del mismo modo, en la **Figura 36** se presentan la evolución de la serie III', en este caso se alcanzaron espesores promedio en las zonas irradiadas de entre 135 y 262 nm. Cabe mencionar que para esta última serie el radio (r_{i1}) de la región $i1$ alcanza las dimensiones del haz utilizado para las irradiaciones, es decir, $r_{i1} \approx \omega_0$, siendo esta zona la que presentó una transmitancia arriba del 30 % (la segunda más alta de todas las series).

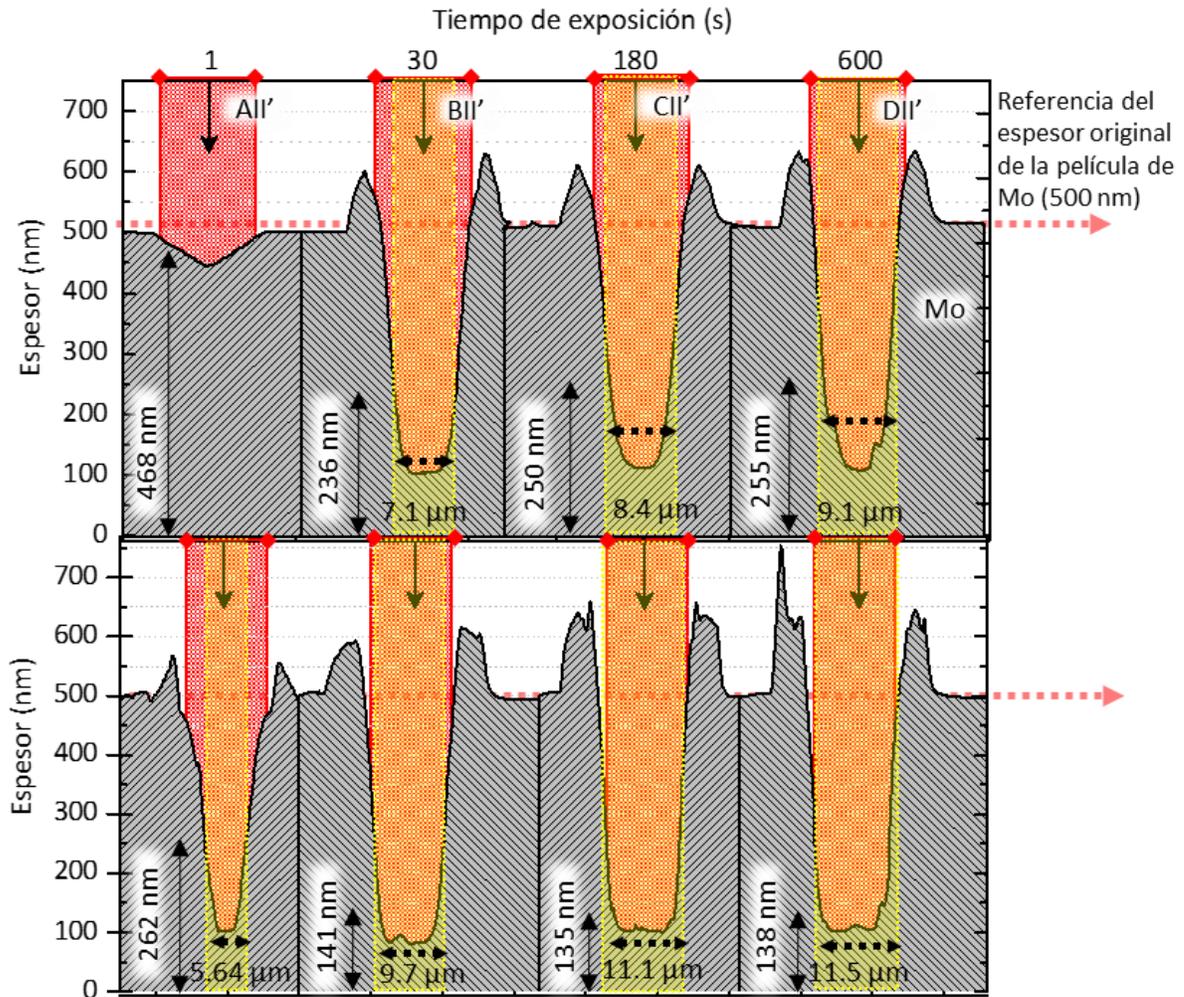


Figura 36. Perfil de la sección transversal de las zonas irradiadas.

El estudio realizado con espectroscopia micro-Raman reveló que en las zonas de 30, 180 y 600 s para las dos fluencias presentaban espectros similares tal como se aprecia en la **Figura 37** variando la intensidad de los “picos”; los modos vibracionales que se detectaron para las tres zonas fueron 287, 335, 376, 413, 664, 815, 906, 936 y 992 cm^{-1} que corresponde al MoO_3 y en el caso de las irradiaciones de 30 s para ambas fluencias y la de 1 s para la irradiación con 1.3 mJ/cm^2 se detectó señal del MoO_2 con modos vibracionales tales como 447, 740 y 794 cm^{-1} . El espectro Raman de la zona AII' presentó las bandas en 830 y 955 cm^{-1} , mismas que ya se habían detectado en zonas anteriores, y que son asignadas al $\text{O}-\text{Mo}^{6+}-\text{O}$ y $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$ respectivamente (Rouhani et al. 2013).

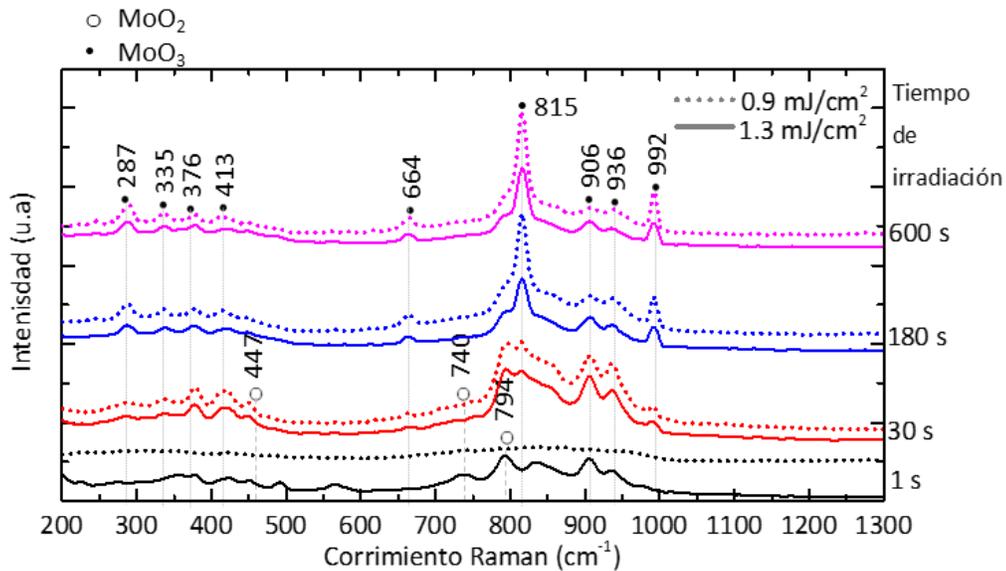


Figura 37. Espectros Raman de las series II' y III' sobre la muestra de Mo/FS.

Finalmente, se analizó la zona CII' con el equipo de EDS esto para medir la composición química. En este caso se midió la dispersión de energía de rayos X en una línea a lo largo del diámetro en la región *i* de unos 25 μm de largo, tal como se aprecia en la **Figura 38a**. En la **Figura 38b** se presentan las curvas de los perfiles del porcentaje medido de los compuestos químicos detectados, en donde se aprecia que en la región *ii* se detecta un 75 % de Mo y el otro porcentaje de O y Si, que como ya se mencionó estos últimos corresponden a la señal del sustrato de sílice fundida; en el anillo que delimita la región *i* (de 5 a 8 μm aproximadamente) el porcentaje de Mo disminuye casi un 7 % mientras que el O aumenta en 11 % y la

señal de Si decae 2 %, cabe mencionar que esta sección de la zona CII' corresponde al anillo en donde se detectó señal Raman de MoO_3 (Figura 38c) y que además se midió un aumento de espesor de 500 a 600 nm aproximadamente provocando que menor cantidad de electrones lleguen al sustrato disminuyendo su señal y que el O aumente su porcentaje en la película. En la región central de *i* se observa un aumento en el porcentaje de la señal del Si y del O, perdiéndose prácticamente el Mo, en este caso el espesor de la capa del óxido de Mo es de aproximadamente 110 nm por lo que el volumen de interacción de los electrones del equipo de EDS para obtener señal de rayos X es casi nula, por lo que la señal detectada en su mayor porcentaje es del sustrato.

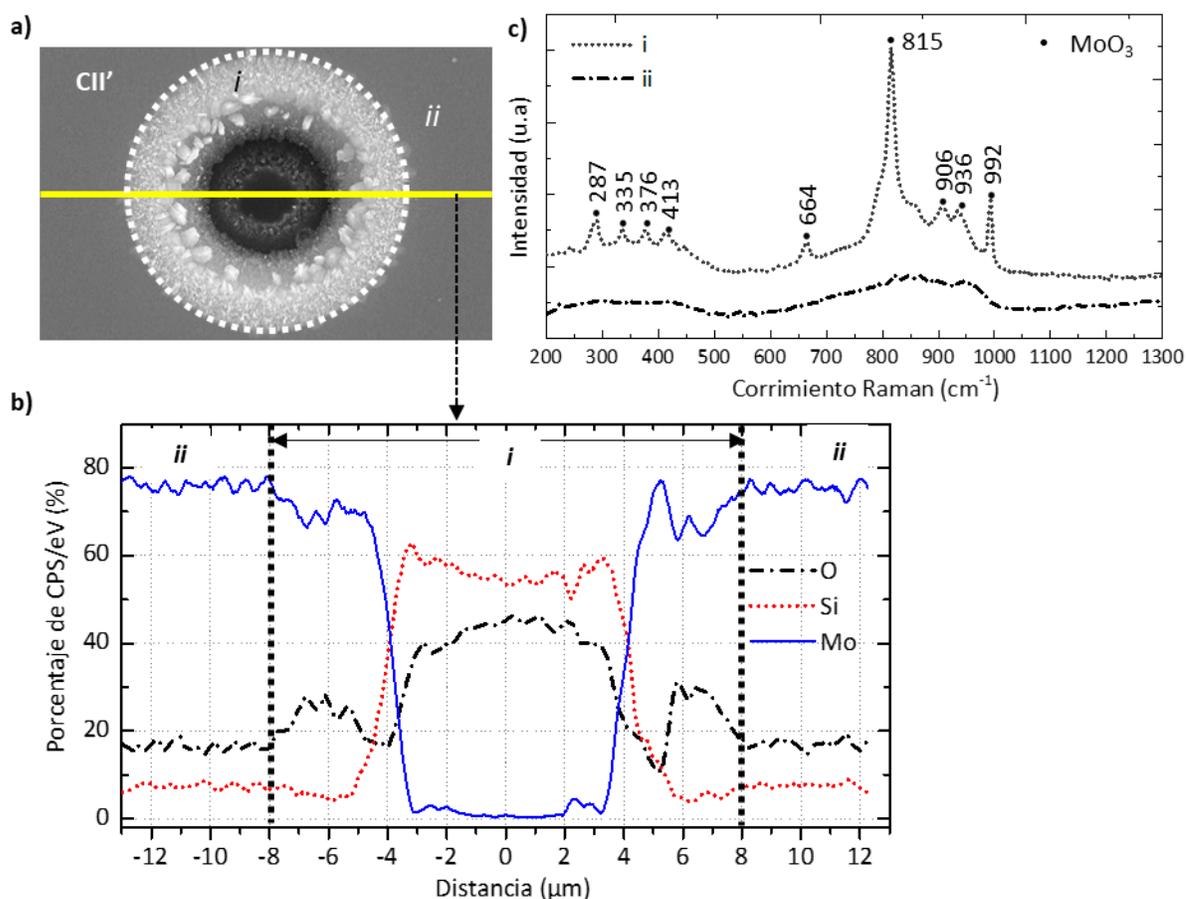


Figura 38. a) Esquema de las regiones analizadas en la zona modificada CII', b) gráfica de porcentajes de la señal de los compuestos químicos en las distintas regiones de la zona CII' y c) espectros Raman de las regiones *i* y *ii*.

4.5 Análisis dimensional

En esta sección se realizará un análisis del tamaño de la zona modificada en función del tiempo de irradiación. .

En la **Figura 39** se presentan los espesores promedio de las zonas irradiadas tanto para las series de irradiaciones en Mo/V como en Mo/FS. Partiendo de que el espesor de la película de Mo en las dos muestras era de 500 nm, en el primer segundo de irradiación el espesor disminuyó a valores de entre 262 nm (AIII') y 490 nm (AI), con excepción de la zona AI' la cual se mantuvo en 500 nm y solo se presentaron cambios en las propiedades ópticas de la superficie (coloración y reflectancia). A los 30 s de la exposición láser, el espesor en Mo/FS para la serie I' se mantuvo en 500 nm, experimentando solo cambios en la coloración; el resto de las zonas expuestas durante 30 s alcanzaron valores en su espesor de entre 141 y 431 nm. En 180 s de irradiación el espesor, con excepción de las zonas irradiadas CI y CI', se mantuvieron con una diferencia de no más de 14 nm con el espesor alcanzado a los 30 s de irradiación. En el caso de las zonas CI y CI' sufrieron un decaimiento en su espesor de alrededor de 85 y 74 nm, respectivamente. Finalmente para 600 s de irradiación láser la serie III' y II' de Mo/FS mantuvieron su espesor con una diferencia de 4 nm con la lectura anterior. Y en el caso de las series I, II y III de Mo/V se observó un incremento en el espesor debido a la formación de microestructuras en la zona de irradiación (**Figura 22 y 28**), mientras que para la serie I' de Mo/FS su espesor disminuyó; en estos últimos cuatro casos el espesor medido fue de entre 360 y 399 nm.

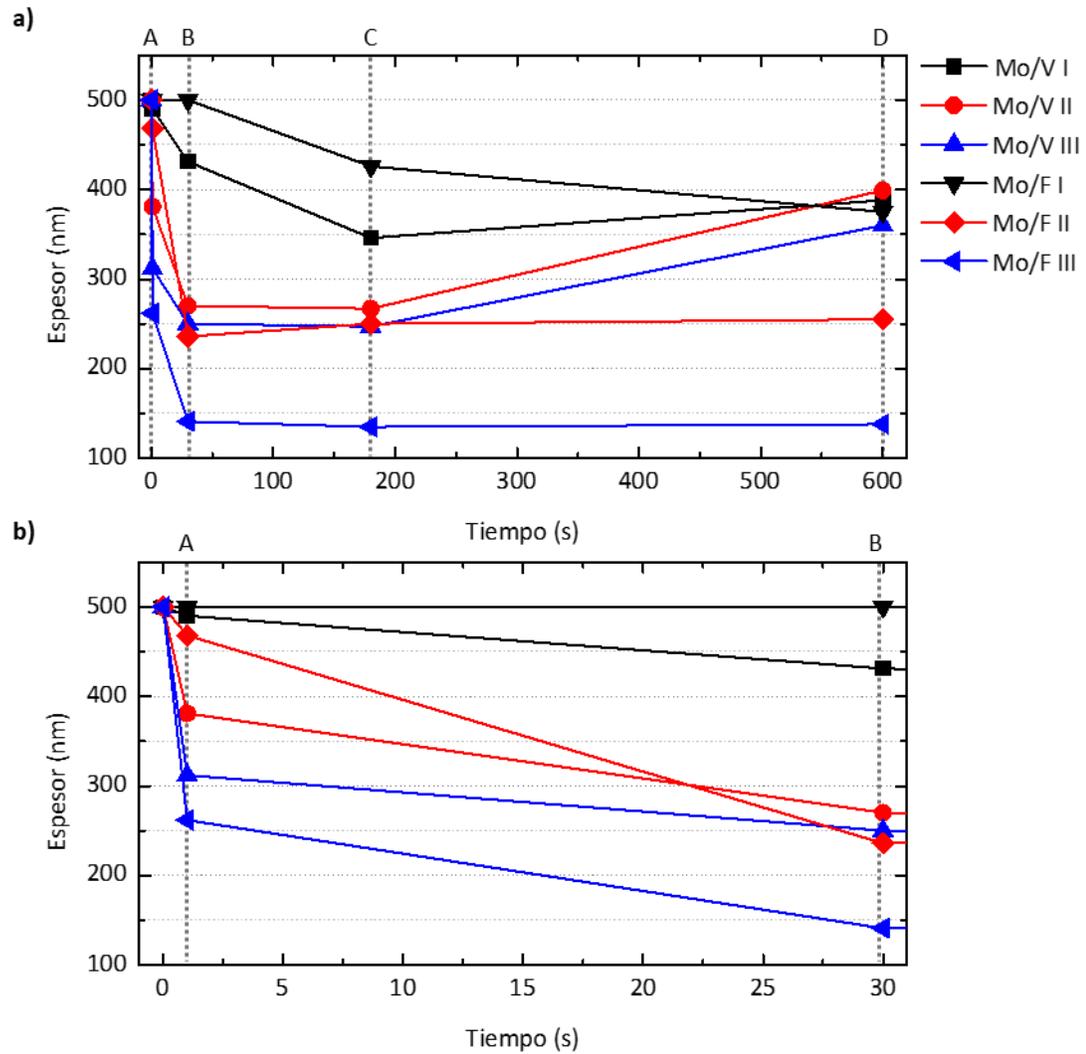


Figura 39. a) Tendencia del cambio en el espesor en la zona irradiada de la película de Mo como función del tiempo de exposición y **b)** acercamiento para los primeros 30 s de irradiación.

En la **Figura 40** se presentan los radios alcanzados tanto de la región *i* (región donde se observaron los mayores cambios debido a la irradiación láser). El comportamiento del aumento en el radio de la región *i* para las dos muestras (Mo/V y Mo/FS) es similar, la región modificada aparece desde el primer segundo de irradiación y sigue creciendo hasta 30 s de irradiación, manteniéndose constante el resto del tiempo de exposición (600 s); con excepción la serie III de Mo/V que presenta un aumento en el radio todo el tiempo de irradiación.

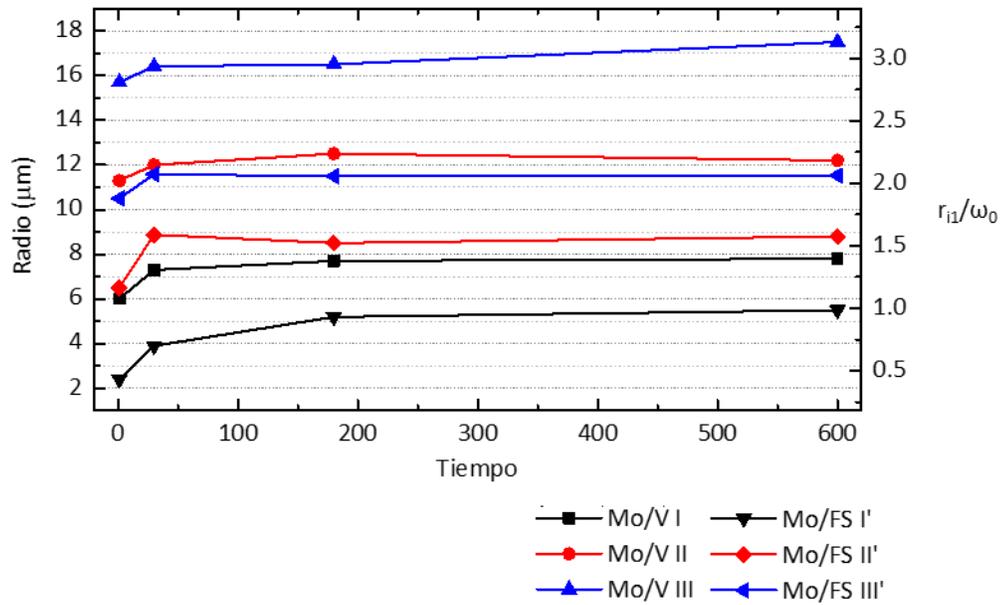


Figura 40. Radios de la región i de la zona modificada sobre las muestras Mo/V y Mo/FS

En la **Figura 41** se presenta el comportamiento del radio en la región $i1$ (región donde se pudo detectar señal en modo de transmisión). A diferencia de la región i , el radio de la región $i1$ presentó un incremento durante todo el tiempo de interacción con el tren de pulsos láser. En el caso de la serie I' de Mo/FS no se detectó señal en modo de transmisión en 1 y 30 s de irradiación. Para la zona CI' (180 s de irradiación) que es una región con un radio de aproximadamente $0.8 \mu\text{m}$ ($0.14 \omega_0$) se observa señal en transmisión; dicha región incrementa su radio en $1 \mu\text{m}$ en 600 s de exposición. Este cambio en el tamaño en la región $i1$ está relacionado con la señal medida experimentalmente en transmisión (**Figura 17c**), en la que se comprobó que entre 100 y 150 s el fotodiodo comienza a registrar señal transmitida.

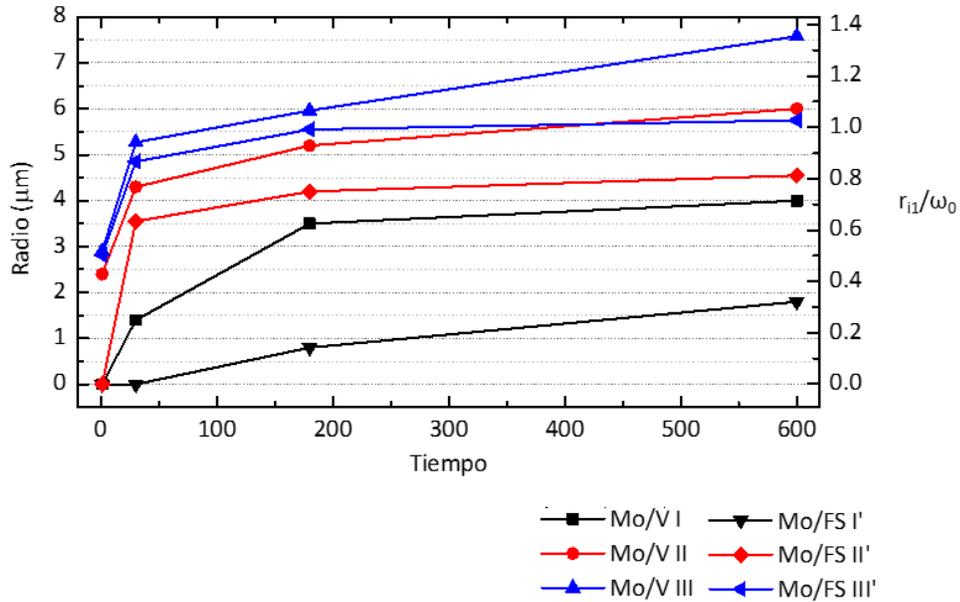


Figura 41. Radios de la región $i1$ de la zona modificada sobre las muestras Mo/V y Mo/FS

4.6 Discusión

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que es posible modificar la naturaleza metálica de las muestras irradiadas con el tren de pulsos láser de femtosegundos. Como resultado de la irradiación láser de las películas de molibdeno en atmosfera de aire, éstas se oxidan dando lugar a las distintas fases del óxido de molibdeno. Durante la formación de dichas fases del óxido de molibdeno se modifican las propiedades ópticas del material sintetizado. Uno de los objetivos en el presente trabajo de tesis fue determinar cómo cambia el coeficiente de absorción óptico del material durante la síntesis. Este fenómeno es de relevancia dado que el proceso de oxidación asistido por láser involucra la generación de calor, y por lo tanto un perfil de temperatura, lo cual es dependiente del valor del coeficiente de absorción óptico. Para entender la cinética de formación de las distintas fases de los óxidos de molibdeno obtenidos, es necesario poder seguir la evolución térmica de la zona irradiada con el láser. Sin embargo ésta no es una tarea sencilla, pues en el caso que tratamos aquí el coeficiente de absorción del material en la zona irradiada no es constante, sino que cambia con la irradiación, dado que el material cambia pulso a pulso. Uno de los objetivos de este trabajo, de hecho el más importante, se enfocó en la determinación del coeficiente de absorción en función del proceso de irradiación láser.

Los resultados experimentales muestran que el coeficiente de absorción cambia en función del tiempo de irradiación. Su determinación se logra midiendo experimentalmente la reflectancia y la transmitancia, suponiendo que el esparcimiento es despreciable. De esta manera se puede determinar el coeficiente de absorción mediante mediciones con fotodiodos rápidos que siguen tanto la reflectancia como la transmitancia pulso a pulso a una frecuencia de repetición cercana a 100 MHz.

Durante la irradiación se puede identificar la formación de distintas fases de óxidos de molibdeno, como MoO_2 , Mo_4O_{11} , MoO_3 , los cuales presentan diferentes propiedades ópticas. En particular el MoO_3 es un material transparente, aunque dada su conformación morfológica micro o nanoestructurada presenta un cierto grado de esparcimiento.

En el presente trabajo se determinó con precisión el cambio en el coeficiente de absorción y la formación de óxidos de molibdeno con fases cristalinas muy bien identificadas, y con estequiometría específica y propiedades ópticas correlacionadas. Como cabe esperar, al incrementarse el tiempo de irradiación, el coeficiente de absorción en la zona irradiada disminuye, lo cual es debido a que para exposiciones prolongadas domina la formación del MoO_3 .

La metodología utilizada demostró ser adecuada para llevar a cabo este estudio, el cual es primero en su tipo, de acuerdo a la literatura. Por otro lado, las mediciones presentadas en el presente trabajo son susceptibles de mejora y abren la posibilidad de una nueva línea de investigación enfocada en la optimización de estos estudios.

Capítulo 5. Conclusiones

Se demostró que mediante el uso de irradiación láser de pulsos ultracortos a una alta frecuencia de repetición, se puede lograr la síntesis de óxidos metálicos, específicamente de metales de transición, como molibdeno, en tiempos significativamente cortos en comparación con métodos convencionales, como es el caso de los métodos térmicos.

Una de las ventajas de utilizar este método es que se pueden obtener patrones de alta resolución espacial, con varias fases cristalinas y estequiometrías, en un solo paso de procesamiento, lo cual no es posible utilizando métodos convencionales, como el método puramente térmico.

Por primera vez se reporta la modificación en las propiedades ópticas de material sintetizado por el método de láser pulsado durante el proceso de irradiación. Esto es de particular importancia, dado que el modelo de difusión de calor considera un coeficiente de absorción óptico constante, lo cual aleja las predicciones del perfil de temperatura de la situación real. Con la determinación experimental de la forma funcional del coeficiente de absorción óptico se abre la posibilidad de modelar el perfil de temperatura durante la irradiación láser de las películas metálicas. Esto permitirá un estudio sistemático de la cinética de formación de los óxidos metálicos (óxido de molibdeno) bajo irradiación láser pulsada.

La metodología desarrollada durante este proyecto ha demostrado ser adecuada para llevar a cabo estos estudios y abre una nueva línea de investigación en la síntesis de materiales avanzados, utilizando métodos láser de pulsos ultracortos.

Literatura citada

- Bansal, N.P. & Doremus, R.H., 1986. *Handbook of glass properties*, Academic Press, Michigan.
- Bertrand, O. et al., 1982. Preliminary electron microscopy investigation of the reduction into MoO₂ of the higher molybdenum oxides. Mo₄O₁₁ and CS Oxides Mo₁₈O₅₂, Mo₉O₂₆, Mo₈O₂₃. *Physica Status Solidi*, 71, pp.511–521.
- Biankowski, S.E., 1996. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*, John Wiley & Sons.
- Blume, A., 2004. *Investigación de la síntesis y estructura de óxidos de molibdeno, vanadio y tungsteno como compuestos de referencia para la catálisis heterogénea*. Tesis de doctorado, Technischen Universität Berlin. 149 pp.
- Buono, G.E. et al., 2010. Growth and characterization of molybdenum oxide thin films prepared by photochemical metal – organic deposition (PMOD). *Polyhedron*, 29(6), pp.1551–1554. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2010.01.036>.
- Camacho, E. & Sandoval, J., 2012. *Procesamiento de materiales no metálicos aplicando radiación láser de CO₂ con potencia de salida de 50 W*. Tesis de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica. Instituto Politécnico Nacional. 112 pp.
- Camacho, M.A. et al., 2011. Micro-Raman study of the m-MoO₂ to a-MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation. *Optical Materials*, 33, pp.480–484.
- Camacho, M.A., Escobar, L. & Haro, E., 2004. Structural transformations in MoO_x thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 78, pp.59–65.
- Cano, 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. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2011.04.029>.
- Cano, M., 2013. *Óxidos de molibdeno inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos*. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 112 pp.
- Carmona, A., 2015. *Síntesis y caracterización de películas delgadas electrocromáticas de óxido de molibdeno por depósito químico en fase vapor (CVD)*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. Universidad Iberoamericana. 79 pp.
- Chan, J.W. et al., 2001. Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses. *Optics Letters*, 26(21), pp.1726–1728.
- Chhablani, J. et al., 2017. ScienceDirect Restorative retinal laser therapy : Present state and future directions. *Survey of Ophthalmology*, pp.1–22. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.survophthal.2017.09.008>.
- Cuenca, A.D., Mesa, F. & Hidalgo, C., 2011. Síntesis y estudio del efecto del sustrato sobre las propiedades morfológicas de películas delgadas de Silicio intrínseco. *Avances Investigación en ingeniería*, 13(2010), pp.26–34.

- Dang, J. et al., 2013. Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of MoO₃ to MoO₂. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, pp.216–223.
- Dieterle, M., Se, B. & Dieterle, M., 2001. In situ resonance Raman studies of molybdenum oxide based selective oxidation catalysts. *ReserchGate*, p.s/n.
- Esqueda, Y., 2013. *ZnO inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos*. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 99 pp.
- Esqueda, Y., Herrera, M. & Camacho, S., 2018. Applied surface science ZnO synthesized in air by fs laser irradiation on metallic Zn thin films. *Applied Surface Science*, 439, pp.681–688.
- Filmetrics, 2014. Refractive Index of Mo, Molybdenum. Consultado. Available at: <https://www.filmetrics.com/>.
- García, M.A. et al., 2003. Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Revista Mexicana de Física*, 49(3), pp.258–263.
- Garrett's, P., 2006. Absorption and Transmission of light and the Beer-Lambert Law, Lecture 21. Available at: <https://www.physics.uoguelph.ca/~garrettp/teaching/PHY-1070/lecture-21.pdf>.
- He, T. & Yao, J., 2003. Photochromism of molybdenum oxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 4, pp.125–143.
- Hecht, E., 2000. *Óptica* 3ra ed., ADDISSON WESLEY IBEROAMERICANA, Madrid.
- Hermann, J. et al., 2006. Comparative investigation of solar cell thin film processing using nanosecond and femtosecond lasers. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 39, pp.453–460.
- Iriyama, Y. et al., 2000. Transmission electron microscopy (TEM) analysis of two-phase reaction in electrochemical lithium insertion within α -MoO₃. *Solid State Ionics*, 135, pp.95–100.
- Juarez, I., 2004. *Síntesis y caracterización de beta-MoO₃ obtenido via química suave y evaluación de sus propiedades electroquímicas como electodos de inserción*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo Leon. 186 pp.
- Julien, C. et al., 1995. Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO₃ thin films. *Journal of Crystal Growth*, 156, pp.235–244.
- Katrib, A. et al., 2002. Surface studies and catalytic properties of the bifunctional bulk MoO₂ system. *Surface and Interface Analysis*, 34, pp.225–229.
- Kihlberg, L., 1959. *Studie on Molybdenum Oxides**. Institute of Chemistry, Unuversity of Uppsala, Uppsala, Sweden.
- Liang, Y. et al., 2006. Hydrothermal synthesis and lithium-intercalation properties of MoO₂ nanoparticles with different morphologies. *Solid State Ionics*, 177, pp.501–505.
- Liu, X. et al., 2011. Preparation of MoO₂ sub-micro scale sheets and their optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, pp.S408–S411. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.089>.
- Mahajan, S.S. et al., 2008. Concentration Dependent Structural , Optical and Electrochromic Properties of

- MoO₃ Thin Films. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, pp.953–960.
- Mestl, G. et al., 2000. Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst : 1 . Thermally induced oxygen deficiency , elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance. *Journal of Molecular Catalysis*, 162, pp.463–492.
- Navas, I. et al., 2009. Growth and characterization of molybdenum oxide nanorods by RF magnetron sputtering and subsequent. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, p.175305.
- Nelson, Treatment of superficial cutaneous pigmented lesions by melanin-specific selective photothermolysis using the Q-switched ruby laser. Nelson JS , Applebaum J Type: Research Support, Non-U.S. Gov't, Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., Journal Article. , 29(1), p.1992.
- Nieto, D. et al., 2015. Single-pulse laser ablation threshold of borosilicate , fused silica , sapphire , and soda-lime glass for pulse widths of 500 fs , 10 ps , 20 ns. *Applied optics*, 54, pp.8596–8601.
- Novak, 2011. United States Patent. , 2(12).
- Ordal, 1988. Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelength Ordal et. al. 1988. , p.1988.
- Paily, R., 2002. Pulsed laser deposition of TiO₂ for MOS gate dielectric R. Paily, A. DasGupta, N. DasGupta, P. Bhattacharya, P. Misra, T. Ganguli, L. M. Kukreja, A. K. Balamurugan, S. Rajagopalan, A. K. Tyagi, Pulsed laser deposition of TiO₂ for MOS gate dielectric, *Appl.* , 187, p.2002.
- Paschotta, R., 2008. Encyclopedia of Laser Physics and Technology. Available at: <https://www.rp-photonics.com>.
- Patil, R.S., Uplane, M.D. & Patil, P.S., 2008. Electrosynthesis of Electrochromic Molybdenum Oxide Thin Films with Rod-Like Features. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, pp.259–265.
- Pérez, S. et al., 2008. Aplicación de las espectroscopia IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molturación. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47(2), pp.89–94.
- Prasad, A.K., Kubinski, D.J. & Gouma, P.I., 2003. Comparison of sol – gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 93, pp.25–30.
- Rahmani, M.B. et al., 2010. Sensors and Actuators B : Chemical Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO₃. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 145(1), pp.13–19. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.007>.
- Robin, A. & Pollack, I., 1984. The Q-switched ruby laser in glaucoma. *Ophthalmology*, 91(4), pp.366–372.
- Rouhani, M. et al., 2013. Applied Surface Science Photochromism of amorphous molybdenum oxide films with different initial Mo 5 + relative concentrations. *Applied Surface Science*, 273, pp.150–158. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.218>.
- Rouhani, M. et al., 2014. Solar Energy Materials & Solar Cells The influence of initial stoichiometry on the mechanism of photochromism of molybdenum oxide amorphous films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, pp.26–35. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.033>.
- Seguin, L. et al., 1995a. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxide and MoO₃·xH₂O

- molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochimica Acta Part A*, pp.1323–1344.
- Seguin, L. et al., 1995b. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ · xH₂O molybdenum trioxide hydrates *. *Spectrochimica Acta Part A*, 51, pp.1323–1344.
- Seshan, K., 2001. *Handbook of thin Film deposition* 4ta ed. K. Seshan & D. Schepis, eds.,
- Silveira, J. V et al., 2010. Vibrational Spectroscopy Temperature dependent behavior of single walled MoO₃ nanotubes : A Raman spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy*, 54(2), pp.179–183. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.10.002>.
- Spevack, P. & McIntyre, N.S., 1992. Thermal reduction of MoO₃. *Journal of Physical Chemistry*, 96, pp.9029–9035.
- Universal Laser Systems Inc, 2018. Fuentes láser ULS. Available at: <https://www.ulsinc.com/es/descubra-las-innovaciones-de-uls/fuentes-láser-uls>.
- Wautelet, M., 1990. Laser-assisted reaction of metals with oxygen. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 50(2), pp.131–139.
- Yang, L.C. et al., 2008. MoO₂ synthesized by reduction of MoO₃ with ethanol vapor as an anode material with good rate capability for the lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 179, pp.357–360.
- Zheng, Z., 2009. *Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*. Tesis de Doctorado. Queensland University of Technology. 115 pp.