

Tesis defendida por
Yasmín Esqueda Barrón
y aprobada por el siguiente comité

Dr. Santiago Camacho López
Director del Comité

Dra. Ernestina Castro Longoria
Miembro del Comité

Dr. Roger Sean Cudney Bueno
Miembro del Comité

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez
Miembro del Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo
Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon
*Coordinador del programa de
posgrado en Óptica Física*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
*Director de la Dirección de Estudios
de Posgrado*

15 de febrero de 2013

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN ÓPTICA**

ZnO inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Maestra en Ciencias

Presenta:

Yasmín Esqueda Barrón

Ensenada, Baja California, México
2013.

Resumen de la tesis de Yasmín Esqueda Barrón, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestra en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

ZnO inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos.

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López
Director de Tesis

Este trabajo de tesis consiste en estudiar la formación de una película delgada metálica de óxido de zinc, que es inducida por un método óptico basado en el uso de láseres pulsados de femtosegundos. Se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía Raman para comprobar la formación del óxido de zinc y estudiar sus características ópticas, morfológicas, estructurales y químicas.

El material de partida es una película delgada metálica de zinc, con espesor de 300nm, depositada sobre un sustrato de cuarzo fundido. La película fue depositada por la técnica de erosión catódica. El procesado de la película metálica se llevó a cabo en atmósfera de aire, utilizando un láser de Ti:Zafiro de pulsos ultracortos (fs). Los pulsos tienen una duración de 76fs y la energía por pulso es de 6.5nJ, su frecuencia de repetición es de 70MHz, y la longitud de onda central es de 800nm (infrarrojo cercano).

Los resultados muestran que es posible inducir la formación de óxido de zinc de una manera rápida por medio de la irradiación láser de la capa delgada de zinc. Se encontró que el óxido de zinc se forma en estructuras micrométricas y nanométricas. Las primeras son partículas esféricas o alargadas con dimensiones de entre 1 y 5 μ m, constituidas por una especie de pétalos u hojuelas. Se comprobó también la formación de estructuras nanométricas en forma de agujas, que crecen directamente en la capa de zinc; se observó además que estas nano-agujas también crecen ancladas en los pétalos de las partículas micrométricas. Se realizó la irradiación de las capas de zinc en dos modos distintos, uno que denominamos irradiación en un punto fijo y el segundo al que nos referimos como irradiación en forma de barrido. En ambos modos de irradiación láser se obtiene la formación de óxido de zinc nanoestructurado. Se muestra que la variación en los parámetros de irradiación láser tiene un efecto sobre la formación de las nanoestructuras del óxido de zinc.

Se discuten las ventajas que ofrece este método láser para la síntesis de óxido de zinc, en comparación con otras técnicas de síntesis, como la de tratamiento térmico.

Palabras clave: laser de pulsos ultracortos, óxido de zinc, microscopía y espectroscopía Raman.

Abstract of the thesis presented by Yasmín Esqueda Barrón as a partial requirement to obtain the Master of science degree in Optics with orientation in Physic Optic.

ZnO induced by irradiation ultrashort laser pulses.

Abstract approved by:

Dr. Santiago Camacho López
Thesis Adviser

The work presented in this thesis is dedicated to the study of the laser-induced oxidation of a metallic zinc thin film when using fs laser pulses. We used scanning electron microscopy, optical microscopy, atomic force microscopy and Raman spectroscopy to verify the formation of zinc oxide and to study its optical, morphological, structural and chemical features.

The starting material was a 300nm metallic thin film deposited on a fused silica substrate. The film was deposited by the sputtering DC technique. The processing of the metallic film was carried out in atmospheric air using a Ti:Sapphire (800nm) ultrashort pulse laser. The pulses were 76fs long and the energy per pulse was 6.5nJ; the repetition rate was 70MHz.

The results show that it is possible to induce the rapid formation of zinc oxide by the laser irradiation on the thin zinc metallic film. We found that both micro and nanosized zinc oxide structures were formed. The microsized particles were mainly spherically and some of them showed an elongated shape, both sizes ranged between 1 and 5 μ m, notably these particles are constituted by a sort of flakes or petals. We also observed the formation of needled shaped nanostructures, which grew directly off the zinc layer surface; remarkably the nano-needles grew anchored to the microsized flakes. We irradiated the zinc thin films by using two different modes, the first one consisted of irradiating on a fix location for the whole time exposure; while the second one we did laser scanning through the metallic thin film. For both modes the laser irradiation produced nanostructured zinc oxide; the formation of the nanostructured zinc oxide is affected by the choice of the laser irradiation parameters.

We discussed the advantages of the laser irradiation technique for the synthesis of the zinc oxide as compared to other synthesis techniques, as conventional thermal techniques such as annealing or phase vapor reaction.

Key words: ultrashort laser pulses, zinc oxide, microscopy and Raman spectroscopy.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres Gloria Barrón y Carlos E. Esqueda a quienes admiro por su entereza, fuerza, perseverancia y amor. Gracias por apoyarme en cada decisión y por acompañarme en este viaje que nos separó físicamente pero nos fortaleció como familia.

A mi hermana Silvia por ser mi compañera, confidente, un gran apoyo y un ejemplo como mujer, por su enorme corazón y su amor incondicional.

A Maiky por llenar mi vida de tantas alegrías, por enseñarme el valor real de las cosas y a compartirlas, gracias por el amor que me diste en vida.

A mis amigas Maripa, Shashi, Sandra, Laura Denis, Cindy, Lesly, Adela, Maribel, Carmen Miyova, con quienes he tenido la oportunidad de compartir momentos de mi vida y a quienes llevo en mi corazón porque son únicas, irremplazables, extraordinarias, hermosas y unas triunfadoras, las admiro y las quiero, sigan soñando, creyendo y amando.

A mis amigos casi hermanos Iván, Moy, Fox y Kano y a sus familias a quienes tuve la grandiosa fortuna de conocer hace muchos años, les agradezco su apoyo y amistad incondicional, siempre estaré ahí para ustedes a pesar de la distancia.

A mi femto familia porque con ellos aprendí y disfrute lo grandioso de la ciencia, la investigación, la amistad, la convivencia y la unión de esfuerzos y apoyo en todo momento. Es un placer conocerlos y poder pertenecer a este grupo Santiago, Lucho, René, Gabriel, Miroslava, Fabián y Raúl. Gracias por la experiencia de vida, llena de aprendizaje y de compañerismo.

A mis compañeros y amigos cicesianos: Antonio Arias, Antonio Zacarias, Fernando Ortega. Rodrigo Ortega, Carlitos Martínez, con quienes compartí el día a día como compañeros y como vecinos.

A mis amigos: Armando Álvarez, Miguel Alemán, Martín Trigueros, Miguel Olvera, Tonatiuh M., Gloria y Omar Castillo, Michol y a mis ex-alumnos. Gracias a todos ustedes por sus buenos deseos, su apoyo y sus palabras de aliento, que con sus amistad hacen más llevadera la estancia en tierras lejanas.

Con todo mi amor se los dedico, por el placer de conocerlos y de seguir cumpliendo nuestros sueños.

Agradecimientos

Al Dr. Santiago Camacho por su apoyo, su confianza, por las enseñanzas y los consejos que me brindo en todo momento.

Al Dr. Roger Sean Cudney, Dr. Eugenio Rafael Méndez, Dr. Raúl Rangel, Dra. Ernestina Castro y al Dr. Pedro Negrete a quienes respeto y admiro por su trayectoria y por su calidad humana, gracias por permitirme compartir con ustedes esta etapa de mi vida.

Al Dr. Marco Camacho López por su colaboración y valiosa aportación en el desarrollo de esta tesis.

A la Universidad Autónoma del Estado de México, al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del IPN y al Centro Nanociencia y Nanotecologia de la UNAM por permitirme hacer uso de sus instalaciones para la caracterización del trabajo realizado en esta tesis.

Al CICESE por permitirme cursar mis estudios de maestría en esta hermosa ciudad de Ensenada, Baja California.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico otorgado durante mi estancia en este Centro de Investigación (con número de registro: 359007 y número de beca: 50220).

Contenido

Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Dedicatoria.....	iii
Agradecimiento.....	iv
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tablas	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Resumen.....	1
1.2 Antecedentes.....	1
1.2.1 Estructura de los materiales.....	1
1.2.2 Clasificación de materiales y bandas de energía.....	4
1.2.3 Metales y óxidos metálicos.....	6
1.2.4 Zinc.....	7
1.2.5 Óxido de Zinc - ZnO.....	8
1.2.6 Síntesis del óxido de zinc.....	11
1.2.7 Procesamiento de materiales con láseres.....	12
1.2.8 Láseres pulsados	15
1.2.9 Generación de óxidos metálicos utilizando láseres	16
Capítulo 2. Técnicas de caracterización.....	18
2.1 Microscopía.....	18
2.1.1 Microscopía óptica (OM)	19
2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	21
2.1.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	22
2.2 Espectroscopía	24
2.2.1 Espectroscopía Raman.....	24
2.2.2 Funcionamiento de la microscopía Raman.....	26
2.3 Caracterización del láser de pulsos ultracortos.....	27
2.3.1 Duración del pulso utilizando la técnica de autocorrelación.....	28
2.3.2 Perfil transversal del haz, cálculo de la M2	30
2.3.3 Haz enfocado sobre la muestra.....	33
Capítulo 3: Métodos y materiales.....	34
3.1 Método utilizado para la generación de óxidos	34
3.2 Elaboración de las muestras.....	38
3.3 Caracterización del láser.....	39

3.3.1 Mediciones de autocorrelación realizadas para determinar la duración del pulso	39
3.3.2 Estimación de las dimensiones de la sección transversal de haz...	41
3.3.3 Estimación de la M^2	42
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	44
4.1 Técnica utilizada para la elaboración y caracterización de las muestras.....	45
4.2 Muestra realizada con irradiaciones en puntos fijos.....	45
4.2.1 Caracterización con microscopía óptica	46
4.2.2 Crecimiento del área en las zonas modificadas.....	49
4.2.2 Resultados obtenidos con microscopía electrónica de barrido.....	52
4.2.3 Caracterización por microscopía de fuerza atómica.....	55
4.2.4 Caracterización por microscopía Raman.....	56
4.3 Muestras realizada con irradiaciones en forma de barrido.....	61
4.3.1 Caracterización por microscopía óptica en reflexión y transmisión.....	62
4.3.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.....	65
4.3.3 Caracterización por microscopía de fuerza atómica.....	67
4.3.4 Caracterización por espectroscopía Raman.....	68
Capítulo 5. Conclusiones.....	72
Trabajo a futuro.....	73
Referencias	74
Anexo	
Tabla A1. Propiedades del zinc	1
Tabla A2. Propiedades del óxido de zinc.....	1
Tabla A3. Síntesis de óxido de zinc en polvo o bulto.....	2
Tabla A4. Síntesis de óxido de zinc en película delgada.	3
Tabla A5. Síntesis de óxido de zinc en monocristal	5
Tabla A6. Síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc.....	6

Lista de Figuras

Figura 1. Ejes cristalinos y ángulos que conforman la celda unitaria.....	2
Figura 2. Diagrama de bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores.....	5
Figura 3. Resolución de las técnicas de microscopía SEM, AFM y OM. Adaptado de: “Atomic. Force Microscopy”, Eaton P., West P., 2010, Oxford, NY, Oxford University Press.	19
Figura 4. Formación de imagen con microscopio óptico en transmisión.....	20
Figura 5. Arreglo óptico utilizado en la microscopía óptica en reflexión	20
Figura 6. Diagrama de los elementos que conforman el microscopio electrónico de barrido	21
Figura 7. Señales obtenidas al colisionar el haz de electrones con la muestra.	22
Figura 8. Elementos que conforman el Microscopio de Fuerza Atómica.....	23
Figura 9. Ilustración del esparcimiento Raman a) material en estado inicial, b) movimientos vibracionales y rotacionales de las moléculas excitadas con una fuente de luz monocromática, c) luz esparcida por el material, las flechas rojas y azules representan esparcimiento Raman y las flechas verdes esparcimiento Rayleigh.....	25
Figura 10. Esparcimiento Raman Stokes y Anti-Stokes.....	25
Figura 11. Elementos que conforman el modulo utilizado en Microscopía Raman	26
Figura 12. Espectro Raman de óxido de zinc obtenido del mineral zincita.	27
Figura 13. a) Traza de autocorrelación de intensidad para pulsos de un oscilador de Ti:Zafiro. b) Traza de autocorrelación interferométrica para pulsos de un oscilador de Ti:Zafiro. Adaptado de: “Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente”. García Arthur, M.A., Rangel Rojo, R., Jamasbi, N., Mohebi, M. (2003). Revista Mexicana de Física 49, (3) 262p.....	28
Figura 14. Arreglo óptico utilizado para realizar las mediciones de autocorrelación.	30
Figura 15. a) Diagrama de un haz Gaussiano ideal con $M^2 = 1$, b) Diagrama de un haz con $M^2 > 1$ que presenta mayor divergencia.	32

Figura 16. Imagen de un haz Gaussiano donde se observa la distancia Rayleigh (Z_0) con respecto al haz enfocado.....	33
Figura 17. Arreglo óptico utilizado en el procesado de películas metálicas para la síntesis de óxidos metálicos.....	37
Figura 18. a) Haz enfocado. b) Haz enfocado en la muestra, la flecha superior indica la dirección de propagación del haz incidente, la flecha inferior indica la dirección de contra propagación del haz al reflejarse en la muestra (sección transversal del haz enfocado en la muestra).	38
Figura 19. Representación del tipo de irradiación realizado en las muestras. a) Matriz de irradiaciones puntuales, b) Irradiaciones en forma de barridos en la muestra. ...	39
Figura 20. Trazas de autocorrelación de las mediciones realizadas al oscilador de Ti:Zafiro, utilizado para realizar la parte experimental.....	39
Figura 21. Perfil de intensidad del haz gaussiano obtenido con el PEB	42
Figura 22. Grafica de los radios obtenidos con las imágenes tomadas con una cámara CCD a lo largo de la propagación.....	43
Figura 23. a) La muestra es montada en una estación que tiene movimiento en XYZ, esto permite enfocar el haz incidente (Y) y ubicarlo en una nueva posición (XZ). b) Muestra el perfil de energía o temperatura depositado en la zona modificada por el haz.	45
Figura 24. En esta imagen se observar una relación entre la coloración y la fluencia alcanzada en diferentes regiones de la zona afectada por el láser de pulsos ultracortos.	46
Figura 25. Diámetro en la zona afectada por el láser adicional al diámetro de la sección transversal de haz incidente. Los diámetros fueron medidos de las imágenes en transmisión de las irradiaciones fijas de la tabla 10.....	49
Figura 26. Imágenes con identificadores de las regiones de interés de la zona con el láser de pulsos ultracortos. A) Imagen en reflexión de la zona afectada, b) Imagen en transmisión de la misma zona afectada.....	50
Figura 27. Imágenes obtenidas con el SEM de irradiaciones fijas realizadas con una fluencia de $1.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ y variando los tiempos exposición a) 30s. b) 2min y 30 s. c) 4min y 30 s. f).....	52
Figura 28. Imágenes ampliadas en diferentes zonas de dos irradiaciones en puntos fijos. Zona A con tiempos de exposición de a) 1min. 30s y b) 4min. 30s. Zona B con un tiempo de exposición de c) 1 min. 30s y d) 4 min. 30s. Zona afectada	

por el láser y película metálica con tiempos de exposición de e) 1 min. 30s y f) 4 min. 30s.	54
Figura 29. Imágenes obtenidas con AFM sobre una irradiación en un punto fijo con fluencia de $1.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ y tiempo de exposición de 5 minutos. a) Zona B, b) Zona A, presenta formación de cúmulos, c) Cúmulo encontrado en la Zona A.	56
Figura 30. Espectro Raman obtenido en las Zonas A y B de una irradiación fija.....	58
Figura 31. a) Espectros Raman de polvo de ZnO y nanoestructuras con forma de espada, crecidas en plantillas de Ag, b) Imágenes del SEM de nanoestructuras en forma de espadas (Adaptado de: “ZnO nanostructures growth with silver catalyst – effect of annealing”, Panda, S.K., Jacobo, C., (2009). Physica E 41: 792-796.....	60
Figura 32. Representación esquemática de un barrido a distintas velocidades.....	62
Figura 33. Barrido típico en la capa de zinc, se pueden identificar dos zonas distintas (C y D) que corresponden a la traza modificada por la irradiación y la zona entre trazas.....	64
Figura 34. Imagen en transmisión tomada con un microscopio óptico donde se observa la traslucidez de la muestra en la zona de barrido. Se pueden observar las dos últimas letras de la palabra e-mail.	65
Figura 35. Imágenes obtenidas con el SEM de una muestra irradiada en forma de barrido. La muestra	66
Figura 36. Imágenes obtenidas con AFM de las muestras irradiadas en forma de barrido mostradas en la tabla 12.....	67
Figura 37. Imagen de la muestra y espectros Raman obtenidos en la zona C, D y cúmulos, para realizar esta muestra se utilizó una fluencia integrada de barrido de $3.8\text{kJ}/\text{cm}^2$	68
Figura 38. Imagen y espectros Raman obtenidos en la zona C, D y cúmulos. La muestra se realizó con fluencia integral de barrido de $2.2\text{kJ}/\text{cm}^2$	69
Figura 39. Imagen de la muestra y espectros Raman obtenidos en la zona C y D. La muestra fue realizada con fluencia integral de barrido de $1\text{kJ}/\text{cm}^2$	69
Figura 40. a) Espectro Raman ZnO en polvo, b) ZnO nanoestructurado, adaptado de: Panda, S.K., et al., 2009, c) ZnO película nanocrystalina adaptado de: Saravanokumar, et al. 2011.....	70

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de los sistemas cristalinos con sus correspondientes parámetros de celda y redes de Bravais.....	3
Tabla 2. Propiedades estructurales, ópticas y físicas del zinc.	7
Tabla 3. Sistema cristalino, parámetros de red y redes de Bravais para el óxido de Zinc ...	9
Tabla 4. Propiedades estructurales, ópticas y físicas del óxido de zinc.	10
Tabla 5. Clasificación de los láseres, características y aplicaciones. (Young, M., 1984, Aboites, 2000).....	14
Tabla 6. Trabajos relacionados en la obtención de óxidos metálicos y obtención de nanoestructuras en metales utilizando técnicas láser (CW y pulsados)	17
Tabla 7. Descripción de las diferentes formas de operación de un microscopio de fuerza atómica.....	23
Tabla 8. Fuentes láser utilizados como fuente de excitación en microscopía Raman. Adaptado de “Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales”, Jiménez Sandoval, S., Escobar Alarcón, L., Camacho López, M.A., 2011, Innovación Editorial Lagares.....	27
Tabla 9. Descripción de la calidad del haz para diferentes valores de M^2	32
Tabla 10. Imágenes tomadas con una CCD utilizando un microscopio óptico en reflexión y objetivo de 50X. Matriz de irradiaciones fijas.	46
Tabla 11. Imágenes en reflexión y transmisión de tres irradiaciones fijas utilizando la misma fluencia y diferentes tiempos de exposición. La escala de referencia es de 40 μ ms.	50
Tabla 12. Ubicación de los modos vibracionales correspondientes a una película de óxido de zinc. Adaptado de "Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD)." Colombia, Manizales: Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de Colombia, 2010. de Henao Granada , V.....	57
Tabla 13. Ubicación de los modos vibracionales obtenidos del espectro Raman al realizarse la medición en una irradiación fija.....	58
Tabla 14. Ubicación de los modos vibracionales para ZnO en bulto adaptado de “Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires.”, cristal adaptado de “Estudio vibracional de Nanoestructuras	

de ZnO sinterizadas por Reacción en Estado Sólido”, película nanocrystalina adaptado de “XPS and Raman Studies on (002) oriented Nanocrystalline ZnO Films Showing Temperature Dependent Optical Red Shift ” y ZnO nanoestructurado adaptado de: “ZnO nanostructures growth with silver catalyst-effect of annealing”.....59

Tabla 15. Imágenes tomadas con microscopio óptico en reflexión y transmisión, utilizando un objetivo de microscopio de 100X. Los barridos se realizaron utilizando diferente fluencia integrada de barrido.63

Capítulo 1:

Introducción

1.1 Resumen

Esta tesis está enfocada en la formación de óxido de zinc (ZnO) inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos sobre una película delgada de zinc. Se caracterizó el ZnO obtenido, utilizando técnicas de microscopía como son: microscopía óptica en reflexión y transmisión, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía Raman. Los resultados obtenidos mediante estas técnicas de caracterización, permitieron determinar la influencia de los parámetros de irradiación láser en las características ópticas y estructurales del óxido de zinc obtenido.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Estructura de los materiales

En la naturaleza encontramos una gran variedad de materiales sólidos, que pueden clasificarse por la forma en que se acomodan sus átomos, moléculas o iones. La organización en su estructura (materiales cristalinos) o la falta de ella (materiales amorfos), les brinda ciertas características que los vuelve de interés para aplicaciones en diferentes áreas.

Los materiales amorfos tienen como cualidad la carencia de una estructura ordenada, y si además sus propiedades son independientes de la posición y de la dirección en que se observe, se dice que son homogéneos e isotrópicos.

En el caso de los materiales cristalinos, su principal característica radica en la presencia de estructura interna muy bien definida. La estructura que los conforma es regular, reticular, geométrica y presentan caras planas en su exterior. El tipo de estructura le proporciona al material distintas propiedades de acuerdo a la dirección de observación. Este tipo de materiales se conocen como anisotrópicos.

Existen también los materiales conocidos como policristalinos que están formados por subsecciones cristalinas no homogéneas entre sí.

La estructura de los materiales cristalinos, presenta una unidad básica conocida como celda unitaria. Esta celda se repite en todas las direcciones de la red tridimensional. Sí el material es fragmentado, conservará la forma de su celda unitaria manteniendo sus caras externas planas.

La celda unitaria, por su estructura geométrica, se describe utilizando tres ejes que proporcionan información de los parámetros de la red cristalina. Los ejes son conocidos como ejes cristalinos o vectores base y, para su identificación, se utilizan las letras a, b y c, otros parámetros que definen la celda unitaria son los ángulos formados por los ejes, que se identifican con las letras griegas α , β y γ (ver figura 1).

La cristalografía es la ciencia que estudia las propiedades que se desprenden de los materiales con estructura cristalina. De ella se tienen aportaciones sobre la clasificación y el análisis de las diferentes redes tridimensionales existentes.

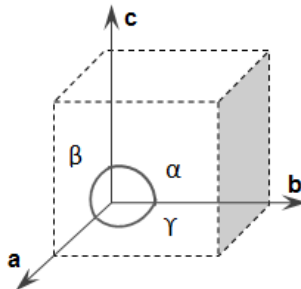


Figura 1. Ejes cristalinos y ángulos que conforman la celda unitaria.

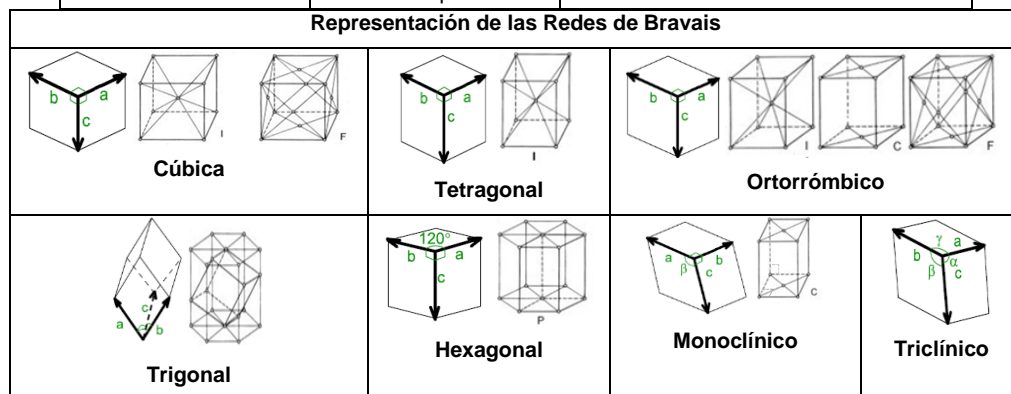
Las redes tridimensionales cristalinas son conocidas como Redes de Bravais, por el físico francés Auguste Bravais quien en 1866 propuso catorce redes espaciales utilizando siete sistemas cristalinos, que son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, trigonal, monoclinico y triclínico. En la tabla 1, se muestran los sistemas cristalinos, los parámetros de celda unitaria y las redes de Bravais que nos indican la configuración en que se pueden presentar cada uno de los sistemas cristalinos. Esto puede ser en su forma más simple o

primitiva (P), centrada en el interior (I), centrada en todas las caras (F) o centrada en dos caras (C).

El sistema cúbico es el único que es considerado isotrópico. Los demás sistemas cristalinos, son considerados anisotrópicos.

Tabla 1. Clasificación de los sistemas cristalinos con sus correspondientes parámetros de celda y redes de Bravais.

Sistema Cristalino	Parámetros de celda	Redes de Bravais
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbica primitiva (P) Cúbica centrada en el cuerpo (I) Cúbica centrada en las caras (F)
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal primitiva (P) Tetragonal centrada en el cuerpo (I)
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico primitiva (P) Ortorrómbico centrado en el cuerpo (I) Ortorrómbico centrado en dos caras (C) Ortorrómbico centrado en las caras (F)
Romboédrico o Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico primitiva (P)
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Hexagonal primitiva (P)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico primitiva (P) Monoclínico centrada en dos caras (C)
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico primitiva (P)



1.2.2 Clasificación de materiales y bandas de energía

Otra forma de clasificar los materiales sólidos, está relacionada con las partículas que los conforman, todos los materiales están constituidos por átomos, estos a su vez por partículas subatómicas como electrones (cargas eléctricas negativas), protones (cargas eléctricas positivas) y neutrones (sin carga). Los protones y neutrones se encuentran en el núcleo de átomo, sin embargo los electrones forman una nube alrededor del núcleo y están en movimiento.

Cada electrón tiene asociada una posición absoluta con respecto al núcleo del átomo (el principio de exclusión de Pauli establece que en un sistema atómico dos electrones no puede ocupar el mismo estado), los electrones más cercanos al núcleo requieren mayores energías para realizar una transición, sin embargo aquellos que se encuentran más apartados del núcleo requieren menores energía para la transición y también presentan mayor capacidad de interacción con otras partículas y campos eléctricos. Son estos electrones los que determinan las características eléctricas, propiedades físicas, químicas y ópticas de los materiales. (España Boqueira, 2005).

Esta clasificación expresa la facilidad que presentan los electrones, que se encuentran más alejados del núcleo, para liberarse y producir corrientes eléctricas, en base a esto los materiales se clasifican como: conductores, semiconductores y aislantes.

Existen tres bandas de energía que se emplean para definir la clasificación anterior. La banda de valencia, es aquella donde se encuentran los electrones más alejados del núcleo, conocidos como electrones de valencia. La banda prohibida, que se refiere a la separación entre la banda de valencia y la de conducción y es la energía requerida para conseguir la transición de los electrones que se encuentran en la banda de valencia y se dirigen a la banda de conducción (España Boqueira, 2005). Finalmente la banda de conducción es aquella que ocupan los electrones que se encontraban en la capa de valencia y adquirieron la suficiente energía para atravesar la banda prohibida, es aquí donde hay electrones libres que producen corrientes eléctricas.

Los materiales conductores presentan normalmente hasta 3 electrones en su banda de valencia. Estos electrones requieren muy poca energía para liberarse de esta banda y llegar a la banda de conducción. En este caso la banda prohibida es muy reducida y las bandas de valencia y conducción casi se traslapan entre ellas (ver figura 2).

Los materiales aislantes, tienen normalmente más de 4 electrones en su banda de valencia. Y la energía requerida para lograr una transición es mayor a la requerida en los materiales conductores. El valor de la energía necesaria para superar la banda prohibida en el caso de un material aislante es de 10eV, equivalente a longitudes de onda de 124nm (ultravioleta lejano, ver figura 2).

Los materiales semiconductores presentan cuatro electrones en la banda de valencia, lo que los ubica en el punto intermedio entre conductores y aislantes. Los electrones de la capa de valencia requieren energías del orden de 0.1 a 5 eV, equivalente a longitudes de onda, de 12.4 μm (infrarrojo medio) a 247 nm (ultravioleta C) para poder realizar la transición a la banda de conducción.

Un material semiconductor se comporta como aislante cuando la temperatura es cercana al cero absoluto y como un conductor cuando se encuentra a temperatura ambiente (ver figura 2). Si electrones de la capa de valencia absorben suficiente energía para realizar una transición que los reubica en la banda de conducción, en la banda de valencia, se crea un hueco, por lo que se habla de un par electrón-hueco.

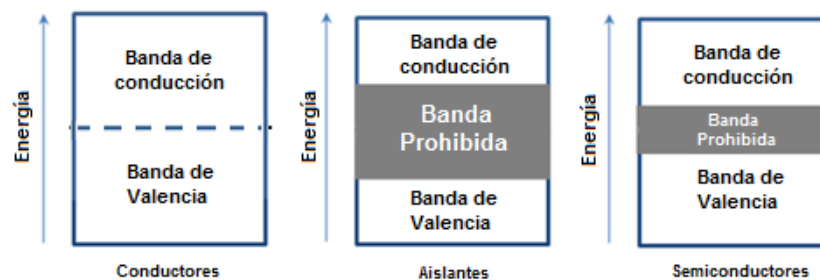


Figura 2. Diagrama de bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores.

1.2.3 Metales y óxidos metálicos

Los metales son elementos químicos, compuestos inorgánicos o aleaciones en estado sólido (con excepción del mercurio), que presentan propiedades físicas como: alta conductividad eléctrica (conductor eléctrico), térmica (conductor de calor), maleabilidad (deformación del metal sin fracturarse), ductilidad (estiramiento del metal sin fracturarlo, para producción de alambres o hilos) y rigidez (capacidad de soportar esfuerzos sin deformarse significativamente).

Entre las propiedades ópticas de los metales, encontramos que son altamente reflejantes y presenta altos coeficientes de absorción del orden de 10^5 y 10^6 cm^{-1} . Los metales al ser depositados como películas, se utilizan como espejos para el rango de infrarrojo cercano (NIR) y visible (VIS), en el caso del ultravioleta (UV) la reflectividad es menor (Simmons, et al., 2000).

El óxido es la formación de una molécula entre un elemento químico y el oxígeno. Existen una gran variedad de óxidos, sin embargo un mismo óxido puede presentar varias formas cristalinas o amorfas y distintas estequiometrias, en cada tipo de óxido se manifiestan distintas propiedades físicas (estructurales, capacidad calorífica, ópticas, eléctricas, etc.) y químicas (tipos de enlaces, entre otras).

Los óxidos se clasifican en: Óxidos básicos (Oxígeno + Metal), Óxidos ácidos (Oxígeno + No metal) y Óxidos de compuestos orgánicos.

Los óxidos metálicos son sólidos semiconductores que generalmente presentan estructura cristalina, forman enlaces iónicos o covalentes, tienen puntos de fusión elevados (MoO_3 : 795°C , TiO_2 : 1855°C , ZnO : 1975°C) y son buenos conductores de calor y electricidad (Simmons, et al., 2000). Entre las aplicaciones de los óxidos metálicos se encuentran los sensores de gas, en los cuales varía la conductividad eléctrica al estar en presencia de un gas como el butano, lo cual a su vez produce cambios en el índice de refracción del óxido metálico. (Mazaingue, et al., 2006).

1.2.4 Zinc

El zinc es un metal que se encuentra en la naturaleza en minerales como la wurtzita, la zincita, la blenda o esfalerita, la franklinita, entre otros y se puede encontrar como sulfuro, óxido o selenuro de zinc.

El zinc puro es un metal, con estructura cristalina, no es ferromagnético, es químicamente activo, de color blanco azulado, lustroso, insoluble en agua y soluble en alcohol, ácidos y álcalis. Es extremadamente frágil a temperatura ambiente, y maleable a temperaturas de 120 o 150°C, se lamina fácilmente al pasarlo entre rodillos calientes a estas temperaturas. El ambiente seco no lo afecta, sin embargo, en ambientes húmedos toma una coloración grisácea. El zinc puede encenderse con dificultad produciendo una flama azul verdosa en el aire y liberando óxido de zinc en forma de humo. (recuperado de: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm>)

1.2.4.1 Propiedades del zinc

En la tabla 2, podemos encontrar propiedades ópticas, estructurales y térmicas del zinc, sin embargo, en el anexo en la tabla A1, se encuentra más información del material.

Tabla 2. Propiedades estructurales, ópticas y físicas del zinc.

Propiedades Estructurales	
Nombre - clasificación	zinc – Metal con estructura cristalina
Mineral donde se extrae	Wurtzita (ZnS), franklinita (ZnO), zincita (ZnO), esfalerita (ZnS), entre otras.
Sistema Cristalino – Red de Bravais del zinc puro	Hexagonal – primitiva
Parámetros de red	a=b = 0.2664nm, c= 0.4947nm
Forma en que se presenta	Mineral (Combinado con otros elementos) Polvo (Alta pureza)
Propiedades Ópticas	
Coloración	Ambiente seco: Plateado - azul Ambiente Húmedo: color grisáceo.
Transparencia	No aplica. Impide el paso de la luz
Propiedades Térmicas	
Punto de ebullición	907°C
Punto de fusión	420°C

1.2.4.2 Aplicaciones

El zinc es utilizado para la protección de materiales y su conservación, se usa en recubrimientos galvánicos para acero y hierro con la finalidad de prevenir la corrosión. En el área tecnológica se utiliza como electrodo de una pila electroquímica conocida como pila Daniell y en la construcción de baterías secas.

El cloruro de zinc es utilizado en la preservación de la madera y también puede servir como fluido soldador. El sulfuro de zinc, por sus propiedades electroluminiscentes, fotoconductoras y semiconductoras es utilizado en pantallas de televisión y recubrimientos fluorescentes, entre otras aplicaciones participa en la elaboración de aleaciones. El selenuro de zinc ha sido utilizado recientemente en fibras ópticas.

El óxido de zinc se describe enseguida con mayor detalle por ser el material que se obtiene en el desarrollo de este tema de tesis.

1.2.5 Óxido de zinc - ZnO.

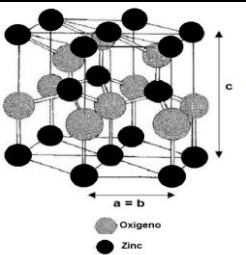
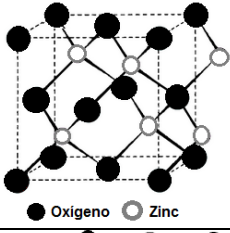
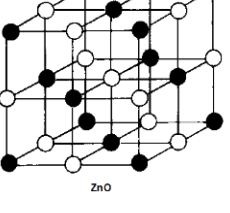
El óxido de zinc es un material semiconductor que se encuentra en la naturaleza en minerales como la zincita y franklinita, se presenta con diversas estructuras cristalinas, la estructura más común es la hexagonal (HCP), sin embargo también puede encontrarse como cúbica centrada en las caras (CCF).

El óxido de zinc es un polvo blanco o blanco amarillento, de alta finura, inodoro, de sabor amargo, extremadamente abrasivo y sumamente estable, sin embargo puede absorber dióxido de carbono del aire, es soluble en ácidos y álcalis e insoluble en alcohol y agua, no es tóxico (Químicos industriales, 2006). El óxido de zinc también puede presentarse en forma de película delgada, monocristal y nanoestructuras, sin embargo, las propiedades ópticas cambian con respecto al material en bulto, en el caso de la película y el monocristal el óxido no tiene coloración, es transparente.

Entre las propiedades que presenta el óxido de zinc existe una llamada termocromismo, referente a cambios en el color del material al proporcionarle calor e incrementar la temperatura, este efecto en el ZnO es reversible. El cambio de color se produce porque las altas temperaturas y la presencia de oxígeno hacen reducir los iones Zn^{+2} a Zn^{+1} y Zn (adaptado de: <http://www.zincoxidepowder.com/>)

El óxido de zinc es un material semiconductor que presenta también propiedades piezoeléctricas. Es decir que al someter un cristal de ZnO a tensiones mecánicas, se establece una diferencial de potencial y una distribución de cargas eléctrica en la superficie. Este efecto puede ocurrir a la inversa, es decir, el cristal se puede deformar al ser sometido a un campo eléctrico. Este efecto es un fenómeno reversible. El ZnO también es piroeléctrico, es decir se puede crear una corriente eléctrica en el ZnO cuando el material es sometido a incrementos en la temperatura.

Tabla 3. Sistema cristalino, parámetros de red y redes de Bravais para el óxido de Zinc

Tipo de estructura	Características	Parámetros de las estructuras cristalinas	Estructura
Estructura Hexagonal Compacta (HCP) tipo wurtzita	Clasificación: Cristal Uniaxial Positivo Material: Cristal no centrosimétrico Esta estructura es la más estable y abundante para el Óxido de zinc.	Índices de refracción: Eje ordinario $n_o = 2.008$ Eje extraordinario $n_e = 2.029$ Parámetros de red: $a = b = 3.253 \text{ \AA}$ $c = 5.213 \text{ \AA}$	
Estructura Cúbica Centrada en Caras (CCF) Tipo blenda Tipo NaCl	Clasificación: Cristal Isotrópico Material: Cristal Centrosimétrico	Índice de refracción: $n = 2.36$ Parámetros de red: $a = b = c = 8.43 - 8.47 \text{ \AA}$	
	El acomodo de las moléculas es similar a la estructura de NaCl. Para obtener esta estructura se requieren altas presiones (10 GP). Esta estructura no es muy abundante para el óxido de zinc.		

En la tabla 3 se muestran las diferentes formas en las que cristaliza el óxido de zinc. Se describe además algunas de sus características y los parámetros que definen las propiedades ópticas y estructurales de cada una de las estructuras cristalinas.

1.2.5.1 Propiedades del ZnO

En la tabla 4 se encuentran las propiedades ópticas, estructurales y térmicas del óxido zinc, en el anexo tabla A2 se tiene más información del material.

Tabla 4. Propiedades estructurales, ópticas y físicas del óxido de zinc.

Propiedades Estructurales	
Nombre – clasificación	Óxido de zinc – Semiconductor con estructura cristalina
Mineral donde se extrae	franklinita (ZnO), zincita (ZnO)
Sistema Cristalino – Red de Bravais del óxido de zinc puro	Hexagonal – primitiva Cúbica – centrada en caras
Parámetros de red	a=b = 3.253 Å , c= 5.213 Å (estructura hexagonal) a = b = c = 8.43 – 8.47 Å (estructura cubica)
Forma en que se presenta	Polvo (Alta pureza) Película Monocristal Nanoestructuras
Tipos de nanoestructuras que se pueden sintetizar	Nanopeines, nanoanillos, nanohelices, nanoresortes, nanoarcos, nanocinturones, nanocables, nanojaulas. (Lin Wang, Z., 2004)
Propiedades Ópticas	
Coloración	Polvo (Alta pureza) – blanco o amarillento Película – sin color (transparente) Monocristal – transparente
Transparencia	Solo al presentarse en película o cristal
Fotoluminiscencia	Solo con estructura Hexagonal Emisión en UV y Visible
Longitud de onda del pico de emisión	385 nm (UV) 505 nm (visible)
Propiedades	Termocrómicos (cambio de color con el aumento de la temperatura).
Índice de refracción	2.008, 2.029 (Luque, et al., 2011) para la estructura hexagonal 2.36 para la estructura cúbica centrada en caras.
Señal de Generación de Segundo Armónico.	Presenta emisión en 400nm cuando es excitado con una longitud de onda en el 800nm. Se le atribuye al material nanoestructurado (Guo, et al., 2007).
Propiedades Térmicas	
Punto de fusión	1975°C (Corporación Química Venezolana Corquiven, C.A., 2001).
Punto de ebullición	No se tiene esta información del material

1.2.5.2 Aplicaciones

El óxido de zinc se emplea como agente reforzante en caucho y polímeros, es utilizado en pigmentos comerciales por su absorción del ultravioleta. No es tóxico, e inhibe el crecimiento del moho en pinturas. Por sus propiedades astringentes y calmantes se utiliza en cremas, talcos, pomadas, cosméticos, medicamentos, bloqueadores solares; es un material básico en consultorios dentales. Sirve también como aditivo de alimentos, suplemento de dieta, tratamiento de semillas y con él se realizan adhesivos, además se utiliza en aceites aditivos y retardantes de fuego (Corporación Química Venezolana Corquiven, C.A., 2001).

En el área tecnológica, el óxido de zinc se encuentra en dispositivos opto-acústicos, semiconductores, aplicaciones pizoeléctricas, varistores, electrodos transparentes conductores; además de sensores de gas (Mazaingue, et al., 2006), celdas solares y biosensores, así como en moldes para fabricación de nanocables.

El óxido de zinc es adherido a diversos vidrios con el fin de bajar el coeficiente de expansión térmica, incrementando el brillo y lustre y mejorando la resistencia a químicos y al calor. (adaptado de: <http://www.latiza.com/index.php/mael-zinc/mauos-del-zinc/oxido-de-zinc>)

Por su gran variedad de aplicaciones, sus características y propiedades, el óxido de zinc es un material de gran interés en el ámbito científico y tecnológico.

1.2.6 Síntesis del óxido de zinc.

El Óxido de zinc se sintetiza utilizando métodos térmicos y químicos, obteniéndolo en distintas presentaciones como es: en bulto o polvo, en monocristal, nanoestructurado o en forma de película delgada. Para poder obtenerlo en alguna de las formas antes mencionadas, se debe recurrir a procesos térmicos, reacciones químicas, procesos de fusión y evaporación, entre otros procesos.

En general la síntesis de este y otros óxidos metálicos es lenta, tomando de unas cuantas a decenas de horas.

El método clásico utilizado para la producción a granel del óxido de zinc en polvo, utiliza zinc refinado u obtenido de residuos metálicos, este material se somete a temperaturas arriba de los 400°C para fundir el zinc, posteriormente se incrementa la temperatura cerca de los 1000°C para evaporarlo. Una vez que el zinc se encuentra en forma de vapor se inyectan flujos de aire, del cual se obtendrá el oxígeno que se combinará con el vapor del zinc para formar el óxido del material. El óxido de zinc se transporta a una zona distinta, para su enfriamiento y finalmente pasará a una cámara de sedimentación donde se separa según su tamaño.

Es importante señalar que existen diferentes métodos utilizados para la síntesis del óxido de zinc, sin embargo, este método clásico nos aporta una referencia de las temperaturas a la que el material en su forma de vapor se combina con el oxígeno para formar el óxido.

Se incluyen en esta tesis una serie de anexos en donde se presentan y describen los procesos involucrados en la obtención del óxido de zinc en bulto (anexo, tabla A3), en película delgada (anexo, tabla A4), en monocristal (anexo, tabla A5) y nanoestructurado (anexo, tabla A6).

Las características que lo distinguen entre otros óxidos metálicos, es la gran variedad de propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y estructurales, que presenta el óxido de zinc y que a nivel nanométrico sigue conservando, lo que lo convierte en un material con aplicaciones en el campo de la electrónica, óptica, energías renovables nanotecnología, alimentos, etc.

1.2.7 Procesamiento de materiales con láseres.

El procesamiento de materiales con luz láser es el resultado de la interacción de los fotones del haz de luz, con los electrones del material en la superficie o bien en el bulto si existe

propagación de la luz dentro del material. En el caso más simple, el láser se comporta como fuente de calor, a través de la absorción en el material, que produce calentamiento, fusión, presión, formación de plasma, etc. (Schaaf, P., 2010). Por otro lado si la irradiancia es lo suficientemente alta, se pueden observar efectos ópticos no lineales como absorción multifotón o bien autoenfocamiento, en materiales transparentes y de espesor considerable.

Entre las principales propiedades de los láseres encontramos que son monocromáticos (cuasicromáticos), tienen alta coherencia espacial y temporal, son brillantes, direccionales y presentan mínima divergencia. Los láseres pueden ser de estado sólido, líquido, gas y materiales semiconductores, y se pueden subdividir en láseres de emisión continua (CW) y de emisión pulsada (ver tabla 5).

Tabla 5. Clasificación de los láseres, características y aplicaciones. (Young, 1984, Aboites, 2000)

Huésped	Anfitrión	Longitud de onda	Modos de oscilación	Aplicaciones
Estado sólido				
Ti:	Zafiro (Al ₂ O ₃)	750nm – 1000nm	Pulsado (fs)	Espectroscopía, microprocesado de materiales (oxidación de metales, reacciones fotoquímicas en polímeros, cambio de fase en metales, cambio de índice de refracción en materiales) (Maisterrena Epstein, 2006).
Cromo (Cr ⁺³)	Rubí (Al ₂ O ₃)	694 nm	Pulsado (1 ms)	Se usa para soldar y micro perforar metales, taladrar diamantes, operaciones de desprendimiento de retina tratamientos dermatológicos y problemas cancerígenos, holografía y fotografía de objetos en movimiento y como apuntador de misiles o cohetes.
Neodimio (Nd ⁺³)	Vidrio	1.06 μm (NIR) SHG: 532nm THG: 355nm	Pulsado (10 ps)	Se utiliza en dispositivos de fusión láser.
Neodimio (Nd ⁺³)	(Yttrium Aluminium Garnet)YAG	1.06 μm (NIR) SHG: 532nm THG: 355nm	Continuo, pulsado (100 ps o 10ns)	Se utiliza como bombeo para otros láseres, en cirugías láser y en procesado de materiales.
Estado sólido - SEMICONDUCTORES				
Arsenuro de Galio (GaAs)	Sustrato de GaAs	840nm	Continuo, pulsado	Sistemas electro-ópticos de comunicación, sistemas de lectura de discos compactos
GaAlAs	GaAs	850nm	Continuo, pulsado	
GaP	GaAs	550 – 560nm	Continuo, pulsado	
GaInAsP	InP	0.9-1.7 μm	Continuo, pulsado	
Gas				
Neón (Ne)	He	633nm; 1.15 μm, 3.39 μm.	Continuo	En metrología, holografía, interferometría holográfica, en pruebas mecánicas, tratamientos de manchas en la piel, o regeneración de tejido en cicatrices.
Cadmio (Cd)	He	325nm, 442nm	Continuo	Aplicaciones de baja potencia.
Dioxido de carbon (CO ₂)	--	10.6 μm	Continuo y pulsado	En procesos de manufactura plástica y textil y en la industria metal – mecánica en endurecimiento de metales, cortes, soldadura y perforación. Opera como bisturí –láser, aplicaciones en dermatología, ginecología proctología y odontología.
HCN	--	373 μm, 377 μm	Pulsado y continuo	Aplicaciones de baja potencia
HF, DF	--	3 -5 μm	Pulsado	
N ₂	--	337 nm, 1.05 μm	Pulsado.	
Gas – Iones				
Argón (Ar ⁺¹)	--	488nm, 515nm	Continuo y pulsado	Foto impresión, litografía, en oftalmología para la fotocoagulación, operaciones de desprendimiento de retina.
Kriptón (Kr ⁺¹)	--	647nm	Continuo, pulsado	
Líquido				
Rodamina 6G	Ethanol, methanol, agua	570-610nm	Pulsos cortos, continuo	Se usan como láseres sintonizables
Sodium fluorescein	Etanol, agua	530 -560nm	Pulsos cortos, continuo	
Vapor de agua	--	530 -560nm	Pulsos cortos, continuo.	Aplicaciones de baja potencia

Los láseres pulsados pueden producir altas irradiancias mayores a 10^{21} W/cm². La irradiancia está definida como:

$$\text{Irradiancia} = \frac{\text{Energía por pulso}}{\text{Área} \times \text{Duración del pulso}} = \frac{Ep}{A \tau_p} = \frac{[\text{Joules}]}{[\text{m}^2][\text{s}]} = \frac{[\text{Watts}]}{[\text{m}^2]}. \quad (1)$$

Las unidades pertenecen al Sistema Internacional de Unidades.

Los láseres además de los efectos térmicos que inducen en los materiales, también pueden inducir reacciones químicas, que dependerán de las características del material y de la energía de los fotones del haz incidente. Las reacciones químicas se obtienen aún en ambientes inertes (Schaaf, 2010).

1.2.8 Láseres pulsados

El perfil temporal de un pulso en un láser pulsado depende del proceso de laseo, mientras que la distribución espacial de energía del haz (modos transversales) se desprende de la geometría del resonador láser (los espejos de la cavidad y/o las características del medio activo), el modo transversal más utilizado es el TEM₀₀ o perfil Gaussiano (Schaaf, 2010).

Otro parámetro de interés al utilizar láseres pulsados es la fluencia por pulso, que se define como:

$$\text{Fluencia} = \frac{\text{Energía por pulso}}{\text{Área de la sección transversal del haz}} = \frac{[\text{Joules}]}{[\text{cm}^2]}. \quad (2)$$

La fluencia es la cantidad de energía por pulso depositada por unida de área (el área corresponde a la sección transversal del haz incidente). La fluencia en conjunto con algunas propiedades físicas y térmicas del material como densidad, capacidad calorífica y coeficiente de absorción nos permiten conocer información sobre el incremento de temperatura inducido por la irradiación láser (confinamiento térmico) en el material para las diferentes fluencias por pulso utilizadas. En el caso del zinc, se requieren temperaturas cercanas a los 1000°C para obtenerlo en forma de vapor y pueda combinarse con el oxígeno del ambiente para la obtención del óxido de zinc.

1.2.9 Generación de óxidos metálicos utilizando láseres

Una de las líneas de investigación en el procesamiento de materiales con láseres, es la generación de óxidos metálicos inducidos por la interacción de la luz láser en metales. De esta interacción encontramos que los óxidos producidos se sintetizan con características físicas y químicas similares a las obtenidas con procesos térmicos y reacciones químicas. Para poder estudiar la transformación que se produce en el metal, es necesario variar los parámetros láser con los que se inducen los cambios. En este contexto son de gran relevancia la fluencia por pulso, el tiempo de exposición, la atmósfera donde se realizan las irradiaciones, y la frecuencia de repetición del láser.

En este trabajo proponemos la formación de óxido de zinc ZnO en forma de capa delgada, partiendo de películas delgadas de zinc depositadas sobre sustratos de vidrio (cuarzo fundido), irradiadas utilizando un tren de pulsos ultracortos (femtosegundos) a una frecuencia de repetición alta (MHz) y con una fluencia por pulso por debajo del umbral de ablación. Una vez formado el ZnO este será caracterizado por diferentes técnicas de microscopía, incluyendo microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y microscopía Raman.

En la siguiente tabla se muestran algunos trabajos publicados en la literatura dirigidos a la obtención de óxidos metálicos y de nanoestructuras utilizando diferentes tipos de láseres.

Tabla 6. Trabajos relacionados en la obtención de óxidos metálicos y obtención de nanoestructuras en metales utilizando técnicas láser (CW y pulsados)

AUTOR	MATERIAL	TIPO DE LASER	OBSERVACIONES
Wautel (Wautelet, 1990)	Tungsteno	CW	Comparativo entre la oxidación isotérmica y utilizando un láser continuo.
Pérez del Pino (Pérez del Pino, et al., 2002) (Pérez del Pino, et al., 2004)	Placas de titanio	Nd:YAG CW (1064nm)	Oxidación inducida con láser. Coloración en la zona irradiada (presenta dependencia con la velocidad de barrido). Mezcla de las fases de los óxidos policristalinos formados en la región irradiada.
Dong and Lian (Dong, et al., 2002) (Lia, et al., 2005)	Películas de cromo	Nd:YAG (1064nm) láser pulses (ms y μ s)	Oxidación (Cr_2O_3) inducida con láser en ambiente de aire. Tamaño de grano de 30 a 200nm (presenta dependencia con parámetros del láser).
Camacho López (Camacho López et al., 2008)	Películas delgadas de titanio	Nd:YAG (532nm) láser pulsado (ns.)	Oxidación inducida con láser. Crecimiento de microestructuras (presentan dependencia con la polarización del haz de bombeo).
Evans (Evans et al., 2007)	Películas policristalinas de tungsteno	Nd:YAG (532nm) (ns) láser pulsado	Oxidación (W_2O) inducida por láser. Transformación de W en fase cristalina a W amorfo. Transformación de película homogénea a una película nano estructurada (100 - 300 nm).
Yang (Yang et al., 2007)	Dióxido de titanio	Ti: Zafiro (800nm) (fs) láser con pulsos amplificados de 120 fs y energía de 1 μ Joules (250kHz)	Oxidación (óxido de titanio) inducida por láser. Transformación de fase rutilo a cristal simple anatasa.
Tsukamoto (Tsukamoto et al., 2008)	Dióxido de titanio	Ti: Zafiro (800nm) 100 fs láser pulsado de 1kHz	Tratamiento láser en película de TiO_2 . Indujo cambio en la resistencia eléctrica (controlando la fluencia), sin cambiar la morfología de la superficie.
Kuznetsov (Kuznetsov et al., 2009)	Películas delgadas de oro	láser pulsado (800nm), amplificación 30 fs y frecuencia de repetición de 1kHz.	Tratamiento láser en películas delgadas de Oro. Estudio de microestructuras en películas de oro.
Vorobyev and Guo (Vorobyev et al., 2006)	Bulto de oro, cobre y platino	Láser pulsado (800nm) amplificado 65 fs y 1kHz de tasa de repetición.	Tratamiento láser en cobre, oro y platino en bulto. Obtención de nanoestructuras.
Wang (Wang et al., 2010)	Titanio y cobre	Láser pulsado (800nm) amplificados 100fseg de 1mJ y 1kHz	Tratamiento láser en titanio y cobre. Obtención de micro y nanoestructuras (presenta cambios al utilizar ambientes de aire o agua.)
Cano Lara (Cano Lara et al., 2011)	Molibdeno	Láser pulsado Ti: Zafiro (800nm) duración de pulso de 60fs, una frecuencia de 70MHz y 6.5nJ por pulso.	Oxidación ($MoOx$) inducidas por láser en ambiente de aire. (Se utilizó el Mo en película delgada). Obtención de diferentes fases del óxido de molibdeno en zona afectada por el láser).

Capítulo 2:

Técnicas de caracterización

2.1 Microscopía

La microscopía es una técnica, utilizada para la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, con ella podemos obtener imágenes amplificadas de la superficie o del interior de una muestra. Las imágenes que se obtienen tienen resolución milimétrica, micrométrica o nanométrica, dependiendo del tipo de microscopía utilizada.

Existen diferentes tipos de microscopía entre ellas encontramos la óptica, la de sondas de barrido y la electrónica.

La microscopía óptica (OM, por sus siglas en inglés) más común, es la de transmisión o la de reflexión, sin embargo, existen algunas variantes que incorporan cierto grado de sofisticación como la de campo brillante, de campo oscuro, con luz polarizada, confocal, de contraste de fase, etc. Con estas técnicas se pueden obtener imágenes de resolución milimétrica y micrométrica.

La microscopía electrónica puede ser de transmisión (TEM) o de barrido (SEM). Con la microscopía electrónica de barrido se obtiene mayor resolución y contraste en las imágenes comparado con la microscopía óptica. Los tamaños de partícula que se pueden resolver son micrométricos y nanométricos (ver figura 3).

En la microscopía de sondas de barrido encontramos la de efecto túnel y de fuerza atómica (AFM), estas técnicas permiten obtener la topografía de la superficie de la muestra (imagen 3D). La microscopía de fuerza atómica puede resolver tamaños de partículas micrométricas y nanométricas.

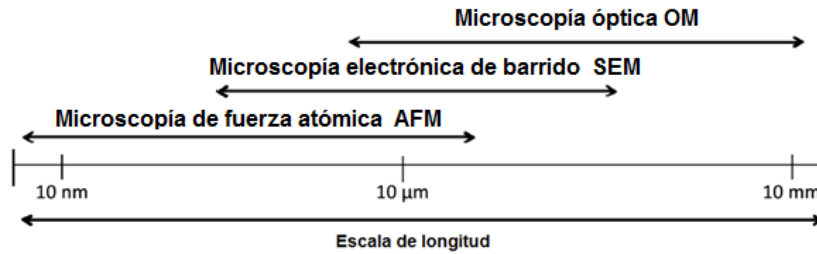


Figura 3. Resolución de las técnicas de microscopía SEM, AFM y OM. Adaptado de: "Atomic. Force Microscopy", Eaton P., West P., 2010, Oxford, NY, Oxford University Press.

Las técnicas que se describen a continuación son: microscopía óptica en reflexión y transmisión, electrónica de barrido y de fuerza atómica; estas técnicas fueron utilizadas para la caracterización de las propiedades estructurales de las zonas afectadas por el láser de pulsos ultracortos.

2.1.1 Microscopía óptica (OM)

La microscopía óptica permite obtener imágenes amplificadas de la muestra, esta técnica utiliza un microscopio opto-mecánico cuya fuente de iluminación es una lámpara que cubre el espectro visible (400nm -700nm). Esta técnica no es destructiva y no induce cambios en las muestras, no se requiere preparación previa de las muestras a analizar (en el caso de muestras inorgánicas).

Un microscopio clásico solo permite observar imágenes en transmisión lo que limita el tipo de muestras a caracterizar, sin embargo existen otros modelos para observar imágenes en reflexión, donde la iluminación se realiza por la parte superior de la muestra hacia la superficie de la misma. La microscopía óptica en conjunto con cámaras CCD (charge couple device) permite capturar y almacenar las imágenes.

2.1.2 Funcionamiento de la microscopía óptica en transmisión

Esta técnica óptica en transmisión consiste en iluminar la muestra uniformemente, el haz de luz incide por la parte inferior de la muestra, la luz pasa a través de ella y es colectada por

el objetivo del microscopio generando una imagen real ampliada que se forma en el plano imagen del ocular y ésta es enfocada finalmente en la retina del observador; la imagen observada es una imagen virtual de la muestra, se encuentra a una distancia aproximada de 25 cm frente al ojo, el diagrama de esta técnica se muestra en la figura 4, (Murphy, 2001).

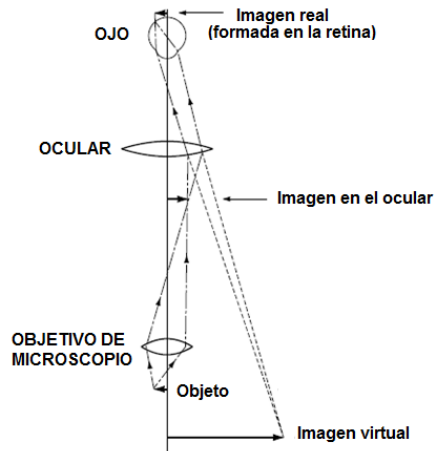


Figura 4. Formación de imagen con microscopio óptico en transmisión

2.1.3 Funcionamiento de la microscopía óptica en reflexión

En el caso de la microscopía óptica en reflexión, la luz de la lámpara se envía por un arreglo óptico conformado por lentes y diafragmas, que se encuentra montado en la parte superior del microscopio. La luz de la lámpara es colectada y colimada para lograr que la iluminación sea uniforme, el haz es desviado utilizando un divisor de haz que lo dirige a los objetivos del microscopio, para finalmente enfocarlo en la muestra (ver imagen 5). El mismo objetivo del microscopio permite coleccionar la luz de la muestra y formar la imagen como se explicó anteriormente en el caso del modo en transmisión.

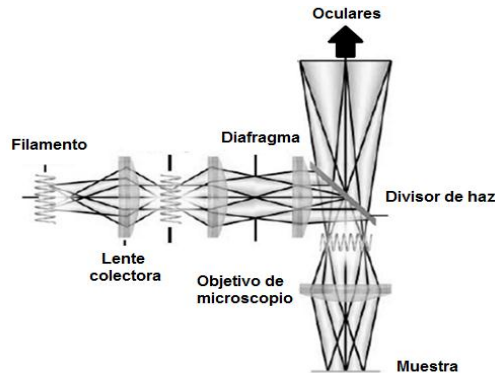


Figura 5. Arreglo óptico utilizado en la microscopía óptica en reflexión

2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica que se utiliza para obtener mayores detalles de la superficie de las muestras, esto se logra obteniendo imágenes de alta resolución. Esta técnica puede considerarse destructiva para muestras no conductoras, pues se requiere depositar una pequeña capa de un metal sobre la superficie de la muestra a analizar para poder obtener señal y/o mejorar la calidad de la imagen. Las muestras conductoras no requieren mayor preparación.

2.1.2.1 Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido

El SEM está compuesto de un cañón que produce un haz de electrones los cuales viajan a través de un arreglo magneto-óptico, inciden en la zona de la superficie seleccionada y se realiza un barrido en esta sección de la muestra (ver figura 6). Los electrones acelerados colisionan con la muestra, el resultado de las colisiones es una señal de electrones que proporcionará la imagen magnificada de la superficie de la muestra. La señal es captada por un detector, cabe mencionar que existen diferentes señales y diferentes detectores de los cuales dependerá el tipo de imagen que se genere.

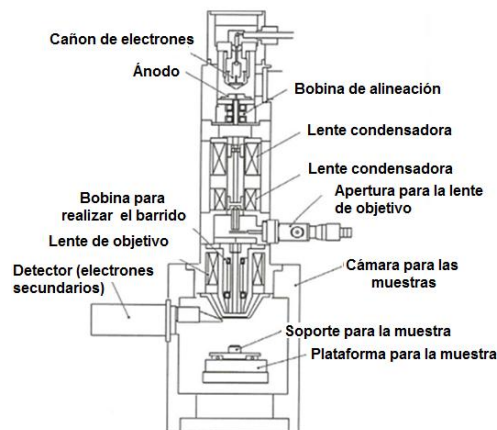


Figura 6. Diagrama de los elementos que conforman el microscopio electrónico de barrido

Los electrones al colisionar con los átomos de la superficie de la muestra, transfieren energía a los electrones que se encuentran en los átomos que conforman la muestra, estos electrones se conocen con el nombre de electrones secundarios y son

emitidos por el material analizado (ver figura 7). Los electrones secundarios serán captados por un detector que traducirá la señal obtenida, en una imagen de la zona de interacción entre el haz y la muestra.

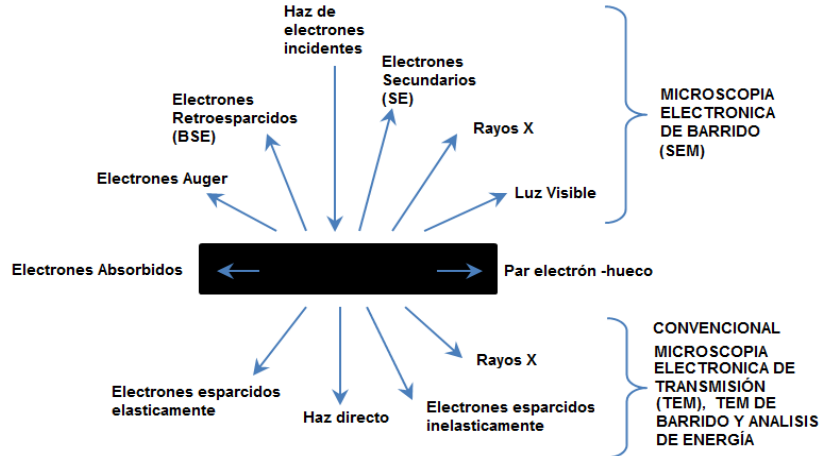


Figura 7. Señales obtenidas al colisionar el haz de electrones con la muestra.

2.1.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica permite caracterizar materiales sólidos proporcionando una imagen del perfil topográfico de la superficie de las muestras; se puede determinar la forma de la superficie, las dimensiones de las partículas o textura que conforman la superficie y la distribución en la zona caracterizada. Esta técnica no requiere una preparación previa de la muestra, sin embargo puede dañarla dependiendo de la forma de operación del equipo. Esto se explicara con mayor detalle en la tabla 7.

La imagen topográfica de la superficie se obtiene realizando un barrido en la muestra y capturando los perfiles de la superficie en cada barrido (resolución nanométrica). Como resultado se obtiene una imagen en tres dimensiones. Esta técnica se basa en la fuerza de repulsión generada entre la superficie de la muestra y la punta que recorre la superficie analizada.

2.1.3.1 Funcionamiento de la microscopía de fuerza atómica

El AFM utiliza un sistema opto-mecánico que consiste en colocar una punta sobre una viga flexible conocida como cantiléver, en la parte superior de la viga a la altura de la punta, se

encuentra un material reflectivo que refleja la luz de un láser para generar los perfiles de la superficie. La viga se deforma siguiendo el perfil de la superficie de la muestra, el haz de luz láser que es reflejado por la parte superior del cantiléver y barre la superficie del fotodetector; como se muestra en la figura 8. El detector es el encargado de registrar las posiciones del haz incidente para generar un mapa de la posición y elevación de la punta en la muestra, lo cual se traduce en una imagen tridimensional de la superficie de la muestra. La separación que existe entre la superficie y la punta o cantiléver es de 0.2 a 10 nm.

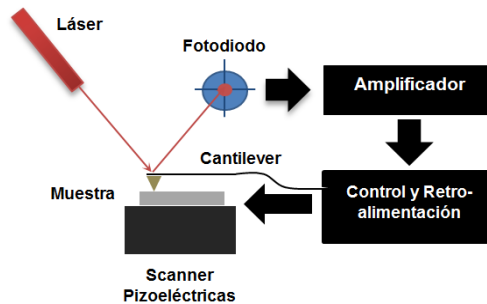


Figura 8. Elementos que conforman el Microscopio de Fuerza Atómica

El AFM tiene tres formas de operación que se explicaran en la tabla 7.

Tabla 7. Descripción de las diferentes formas de operación de un microscopio de fuerza atómica

Modo de operación del AFM	Descripción	Ventajas y desventajas
Por contacto	La viga experimenta una fuerza de repulsión al estar muy cerca de la muestra, estas fuerzas se conocen como Van der Waals. Conforme la viga recorre la superficie y sufre deflexiones, la fuerza de repulsión cambia.	Ventaja: Se realiza el barrido de una forma rápida, es el mejor modo de operación para muestras rugosas. Desventaja: Al hacer contacto con la superficie produce desgaste en las muestras que son suaves.
Sin contacto	La punta está oscilando sobre la superficie durante el barrido. El sistema de control y retroalimentación permite monitorear el cambio de amplitud de la oscilación debido a la topografía de la superficie.	Ventaja: La fuerza ejercida sobre la muestra es baja del orden de pico Newtons, y el tiempo de vida de la punta se prolonga al no hacer contacto con la muestra. Desventaja: Se reduce la resolución, y además se requiere de ultra alto vacío para obtener buenas imágenes.
Contacto intermitente (Tapping)	La punta se encuentra oscilando al realizar el barrido y está constantemente tocando la muestra de forma suave y rápida, manteniendo una amplitud constante de oscilación de la punta con la muestra, de esta manera se obtiene la imagen de la superficie.	Ventaja: Se tiene alta resolución en muestras que se dañan fácilmente o que tienden a modificar su superficie como en el caso de muestras biológicas. Desventaja: Se presenta una reducción de la velocidad de barrido.

2.2 Espectroscopía

La espectroscopía es una técnica utilizada para estudiar algunas propiedades de los materiales mediante su interacción con campos electromagnéticos. Los resultados obtenidos con esta técnica son espectros de absorción, emisión o esparcimiento de la radiación electromagnética producidos por las moléculas y átomos que conforman la materia (Hollas, 2004).

2.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que nos permite estudiar la composición química y la estructura cristalina en un material dado. Esta es una técnica no destructiva y puede implementarse utilizando un microscopio, de esta forma se puede llevar a cabo un estudio de la composición química y la estructura en diferentes puntos de la muestra con resolución espacial del orden de un micrómetro. A esta técnica se le conoce como microscopía Raman. Aunque esta técnica es no destructiva, la energía de los fotones emitidos por el láser, pueden producir señal de luminiscencia o inducir cambios en la composición química de algunos materiales.

El esparcimiento de la luz es un fenómeno que puede ser elástico o inelástico. En el caso del esparcimiento elástico de la luz existe el esparcimiento Rayleigh, Mie entre otros, para el caso del esparcimiento inelástico tenemos el esparcimiento Raman, Brillouin, etc. En el esparcimiento Raman se presentan dos procesos conocidos como Stokes y Anti-Stokes. Este fenómeno se ilustra esquemáticamente en la figura 9. Para explicarlo comencemos mencionando que la materia presenta enlaces entre sus átomos o moléculas (enlaces químicos), y estos a su vez pueden ordenarse formando redes cristalinas, estas redes presentan movimientos que pueden ser vibracionales o rotacionales. Cada movimiento tiene asociado un valor determinado de energía molecular (Henaó Granada, 2010). Las moléculas experimentan comportamientos dinámicos de los enlaces y dada la masa de los átomos se tienen frecuencias de vibración molecular bien definidas y que varían para cada material (firmas espectrales).

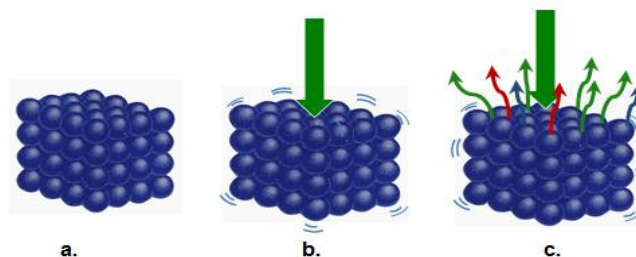


Figura 9. Ilustración del esparcimiento Raman a) material en estado inicial, b) movimientos vibracionales y rotacionales de las moléculas excitadas con una fuente de luz monocromática, c) luz esparcida por el material, las flechas rojas y azules representan esparcimiento Raman y las flechas verdes esparcimiento Rayleigh.

Esta técnica permite realizar la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos e identificar la composición química de la muestra y el tipo de estructura cristalina. Esta técnica no requiere de preparación previa de la muestra para realizar la medición y se puede realizar en sólidos y líquidos.

En el esparcimiento Raman se presentan dos procesos llamados Stokes y Anti-Stokes, en ambos procesos la energía del fotón incidente (E_{fi}) no es suficiente para que la molécula llegue al estado electrónico excitado, alcanzando lo que se conoce como un estado virtual. El proceso Stokes ocurre cuando la energía del fotón emitido (E_{fe}) es menor a la E_{fi} por lo que, el fotón emitido presenta una menor frecuencia con respecto al incidente, en este caso se dice que la molécula absorbe energía del fotón. En el caso del proceso Anti-Stokes se presenta cuando la E_{fe} es mayor a la E_{fi} por lo que el fotón emitido presenta una mayor frecuencia con respecto al incidente y se dice que la molécula transfiere energía al fotón. En la figura 10 se presenta una ejemplificación para estos dos procesos.

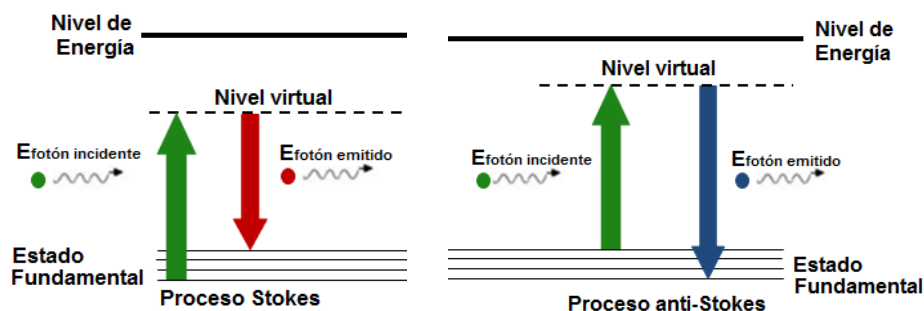


Figura 10. Esparcimiento Raman Stokes y Anti-Stokes.

2.2.2 Funcionamiento de la microscopía Raman

Para realizar la caracterización de las muestras, se utiliza un microscopio que contiene un módulo extra para el procesado de la señal Raman. En la tabla 8 se muestra un listado de fuentes de excitación utilizadas para la obtención de espectros Raman. El láser se utiliza como fuente de luz el cual es guiado por elementos ópticos a los objetivos del microscopio, que son utilizados para enfocar el haz láser y colectar la señal obtenida de la muestra. La señal colectada pasa por un filtro notch que solo transmite la señal Raman obtenida de la muestra y filtra el haz de excitación y la señal Rayleigh. La señal Raman es separada espectralmente con una rejilla de difracción y detectada con una CCD que convierte la señal óptica en una señal eléctrica la cual se procesa en un equipo de cómputo donde produce una gráfica espectral de la intensidad de la señal en función del desplazamiento Raman, el arreglo descrito anteriormente se puede observar en el diagrama de la figura 11.

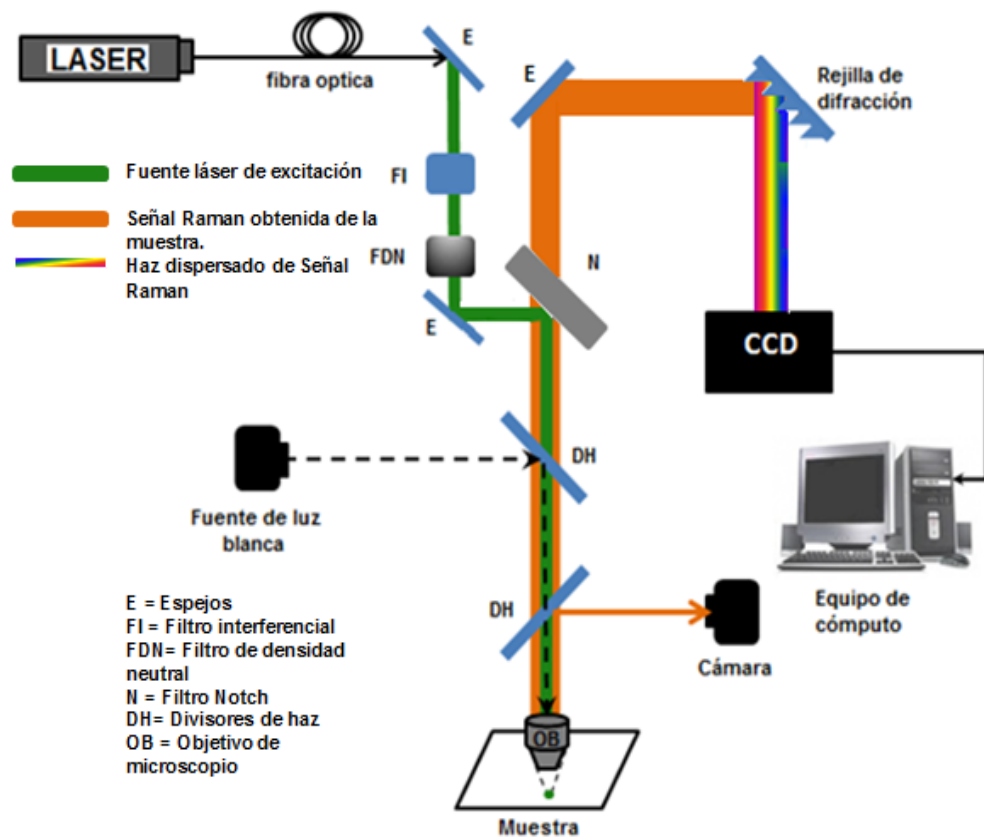


Figura 11. Elementos que conforman el módulo utilizado en Microscopía Raman

Tabla 8. Fuentes láser utilizados como fuente de excitación en microscopía Raman. Adaptado de: “Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales”, Jiménez Sandoval, S., Escobar Alarcón, L., Camacho López, M.A., (2011), Innovación Editorial Lagares

Tipo de láser	Líneas de Emisión	
Nd:YAG (estado sólido) Longitud de onda	1064nm (NIR)	532nm (verde)
Semiconductor (estado sólido) Longitud de onda	780nm (NIR)	
He-Ne (gas) Longitud de onda	632.8nm (Rojo)	543nm (Verde)
He-Cd (gas) Longitud de onda	325nm (UV)	441.6nm (azul - violeta)

En la figura 12, se observa un ejemplo de espectro Raman de óxido de zinc obtenido del mineral zincita, la medición se realizó con un láser de longitud de onda en 532nm.

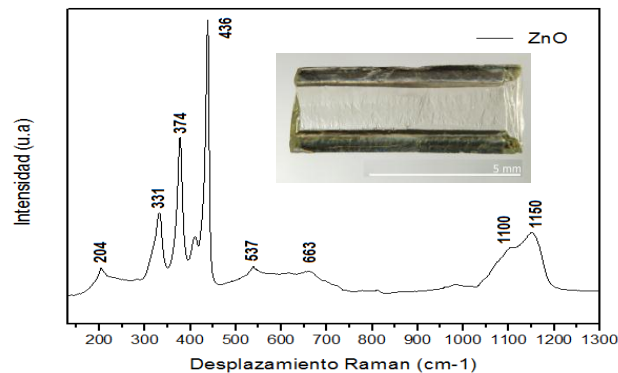


Figura 12. Espectro Raman de óxido de zinc obtenido del mineral zincita. Reportado de: <http://rruff.info/> (base de datos RRUFF de espectros Raman).

2.3 Caracterización del láser de pulsos ultracortos

En la realización de la parte experimental de este trabajo de tesis que consiste en la oxidación de películas delgadas metálicas con pulsos láser ultracortos, en aire ambiental, se utilizó un láser de femtosegundos de Ti:Zafiro. A continuación se describen las técnicas empleadas para caracterizar la duración del pulso, la frecuencia de repetición, el perfil transversal y la cintura del haz cuando este es enfocado sobre la muestra. Esta información nos permitirá un análisis e interpretación adecuada de los resultados de la oxidación inducida en las películas delgadas metálicas.

2.3.1 Duración del pulso utilizando la técnica de autocorrelación

Esta técnica óptica nos permite conocer el perfil temporal de un pulso láser de duración muy corta. Surgió por la necesidad de medir pulsos extremadamente cortos (femtosegundos - 10^{-15}), ya que en la actualidad no existen dispositivos de medición electrónicos con un tiempo de respuesta tan rápido. (García Arthur, et al., 2003).

Desde el punto de vista matemático la autocorrelación nos permite conocer la semejanza de una función con ella misma. Para ello se requiere generar una función (o señal) y una réplica, ésta con un retardado en el tiempo. Lo que esta técnica analiza es la integral producida por el traslape entre la función original y su réplica con un corrimiento. La expresión (3) es una expresión general de la función de autocorrelación aplicada para una señal $I(t)$.

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) I(t - \tau) dt, \quad (3)$$

donde $I(t)$ en este caso es la irradiancia de un pulso del láser, $I(t - \tau)$ es la réplica de la irradiancia y τ es el retraso que presenta la réplica.

Esta técnica permite realizar dos tipos de mediciones como se observa en la figura 13, una de ellas es conocida como autocorrelación en intensidad y nos permite conocer la duración del pulso láser; la otra medición es llamada autocorrelación interferométrica y con ella se obtiene, además de la duración, información sobre la fase y la composición espectral del pulso.

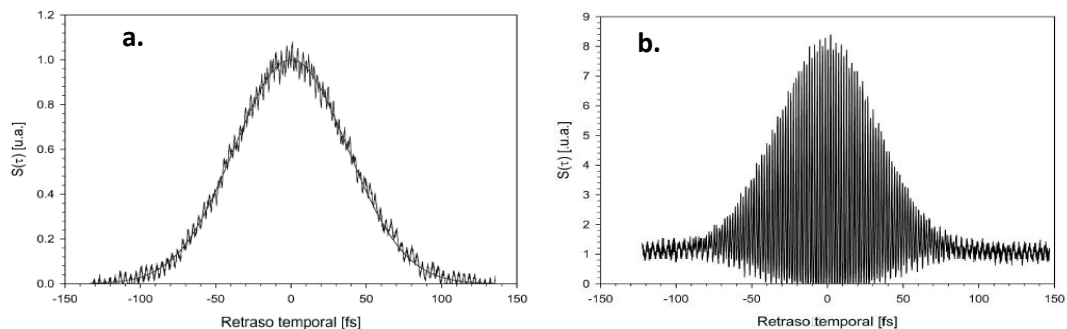


Figura 13. a) Traza de autocorrelación de intensidad para pulsos de un oscilador de Ti:Zafiro. b) Traza de autocorrelación interferométrica para pulsos de un oscilador de Ti:Zafiro. Adaptado de: “Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente”. García Arthur, M.A., Rangel Rojo, R., Jamasbi, N., Mohebi, M. (2003). Revista Mexicana de Física 49, (3) 262p.

Las mediciones de autocorrelación pueden realizarse experimentalmente utilizando procesos ópticos no lineales como la generación de segundo armónico y la absorción de dos fotones. A continuación se describe cada uno de estos.

2.3.1.1 Autocorrelación por generación de segundo armónico

El fenómeno de generación de segundo armónico es un proceso no lineal de segundo orden, que utiliza un cristal (medio no lineal), anisotrópico, no centrosimétrico donde un haz de luz incidente de frecuencia ω se propaga a través de él y se obtienen a la salida un haz de luz al doble de la frecuencia original 2ω y el remanente a la frecuencia original ω . Esto sólo sucede cuando se cumple con la condición de empatamiento de fase dentro del medio no lineal, si no es así sólo obtendremos a la salida un haz de luz a la frecuencia ω .

La técnica de autocorrelación por generación de segundo armónico utiliza el haz de luz proveniente de un pulso y de su réplica, ambos con frecuencia ω , que inciden sobre un medio no lineal donde el traslape espacial y temporal del pulso, y el empatamiento de fase de los haces incidentes producirán a la salida del cristal un haz a la frecuencia 2ω . Entre mayor sea el traslape entre el pulso y su réplica mayor será la señal de segundo armónico, la cual será proporcional en el tiempo a la forma del pulso incidente; ésta es la señal de autocorrelación la cual se detecta con un fotodiodo.

2.3.1.2 Autocorrelación por absorción de dos fotones

El proceso de absorción de dos fotones es un proceso no lineal de tercer orden, donde dos fotones de frecuencia ω , pueden ser absorbidos simultáneamente para hacer posible una transición que requiere energía de $2\hbar\omega$. Se puede inducir absorción de dos fotones en, por ejemplo un dispositivo semiconductor como un led, donde cada electrón de valencia, absorbe la energía de dos fotones, para obtener la energía necesaria para pasar a la banda de conducción. Esta transición produce una corriente eléctrica proporcional a $I(t)$ que requiere ser visualizada en un osciloscopio. Por lo general la señal es débil y debe ser amplificada.

La figura 14, muestra el arreglo óptico utilizado para obtener las trazas de autocorrelación de intensidad e interferométrica.

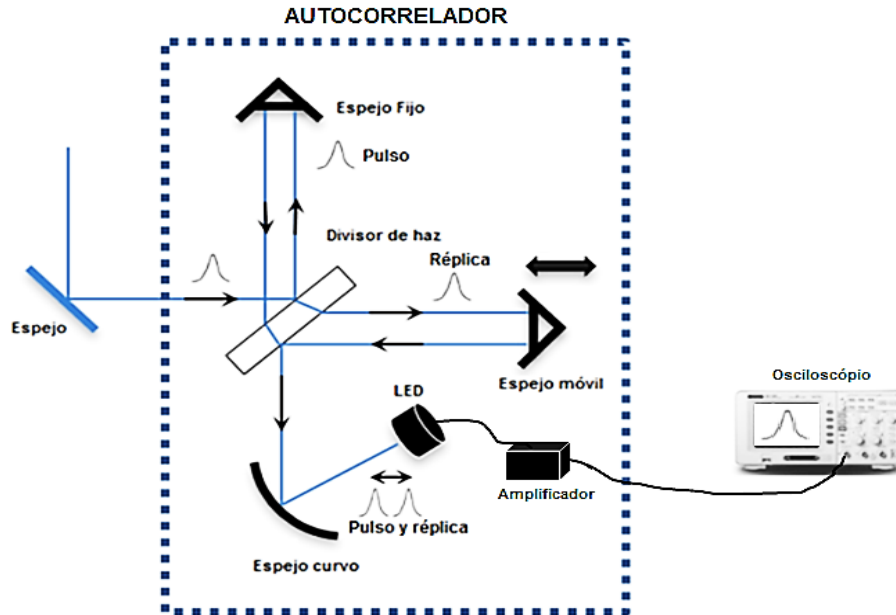


Figura 14. Arreglo óptico utilizado para realizar las mediciones de autocorrelación.

El autocorrelador tiene una configuración similar a un interferómetro de Michelson. En el arreglo óptico del interferómetro se utiliza un divisor de haz para obtener el haz principal y su réplica, uno de los brazos del interferómetro tiene una longitud fija y en el otro una longitud variable, lo cual se logra a través de un espejo móvil que se encuentra oscilando a lo largo del eje de propagación, de esta manera se proporciona el retardo en la réplica. Finalmente los dos pulsos se hacen coincidir sobre un espejo cóncavo que enfoca los dos pulsos sobre el elemento no lineal que proporcionará la señal de autocorrelación que será analizada en un osciloscopio.

2.3.2 Perfil transversal del haz, cálculo de la M^2

La M^2 es un término que a través de la expresión (4), nos permite determinar, las características de propagación de un haz real o multimodal en comparación con un haz gaussiano ideal o mono modal (Silfvast, W.T., 1999). Así podemos saber, por ejemplo, el

tamaño o la posición en donde se ha de obtener la cintura del haz si éste es enfocado por una lente.

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4)$$

donde: w es el radio del haz medido en la posición z , w_0 es el radio medido en la cintura del haz, λ es la longitud de onda del haz de luz láser, z es la posición en el eje longitudinal del haz y z_0 es la posición de la cintura del haz.

Para conocer el valor de M^2 se realizan mediciones de la sección transversal del haz enfocado en diferentes posiciones a lo largo de la dirección de propagación. De acuerdo con la expresión (4), si conocemos el radio del haz en la posición de la cintura del haz y en otras posiciones alrededor de este punto, podemos calcular el valor de la M^2 .

Las mediciones pueden realizarse utilizando el método de la navaja o tomando imágenes de la sección transversal utilizando una CCD. Estos dos métodos permiten obtener información sobre el tamaño del haz en diferentes posiciones, para poder calcular el valor de la M^2 .

En el método de la navaja, la navaja se desplaza transversalmente hasta cubrir por completo el haz. En cada desplazamiento micrométrico de la navaja, se realiza la medición de la potencia del haz que aún no ha sido bloqueado. Una vez obtenidos y graficados los datos, se realiza el cálculo de la derivada. La gráfica obtenida con la derivada tiene la forma de una función Gaussiana, por lo que se realiza el ajuste Gaussiano para conocer el ancho de función a la mitad de la altura (FWHM). Con este dato ya podemos conocer el radio de la sección transversal del haz incidente.

En el caso de las imágenes tomadas con la CCD, esta deberá colocarse en diferentes posiciones a lo largo de la dirección de propagación, el haz incide sobre el detector de la CCD (utilizar filtros de densidad neutra para evitar dañar el detector); de esta manera se capta la imagen de la sección transversal del haz en distintas posiciones del haz enfocado. Las imágenes obtenidas con la CCD son procesadas para obtener el perfil de intensidad del

haz enfocado, posteriormente se realiza un ajuste Gaussiano de los perfiles obtenidos para conocer el FWHM y poder calcular los radios en cada posición.

Una vez que se obtuvo la gráfica con los radios de la sección transversal del haz incidente medidos en las diferentes posiciones (no importando el método utilizado), se procede a realizar un ajuste utilizando la función de la expresión (4), de esta forma se obtendrá el valor de la M^2 .

Una vez que obtenemos el valor de la M^2 utilizamos la información que se encuentra en la tabla 9, para conocer más sobre nuestro haz. La figura 15 muestra un diagrama de un haz para una $M^2=1$ y un haz con una $M^2 \geq 1$.

Tabla 9. Descripción de la calidad del haz para diferentes valores de M^2

Valor de M^2	Descripción
$M^2 = 1$	Haz gaussiano ideal, se enfoca al tamaño mínimo posible.
$M^2 > 1$	Haz, que presenta mayor divergencia que el gaussiano ideal. La cintura del haz enfocado es de un tamaño mayor al obtenido en el caso ideal.

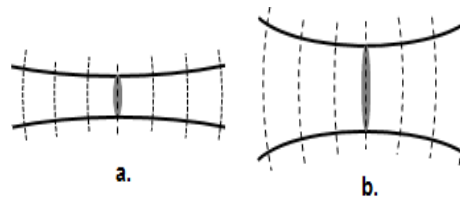


Figura 15. a) Diagrama de un haz Gaussiano ideal con $M^2 = 1$, b) Diagrama de un haz con $M^2 > 1$ que presenta mayor divergencia.

Existe otro parámetro que nos permite tener más información de utilidad sobre un haz gaussiano, la distancia de Rayleigh que se observa en la figura 16, ésta es la distancia medida a partir de la cintura del haz a la cual el radio de la sección transversal del haz ha crecido en un factor de $\sqrt{2}w_0$, donde w_0 es el radio de la cintura del haz.

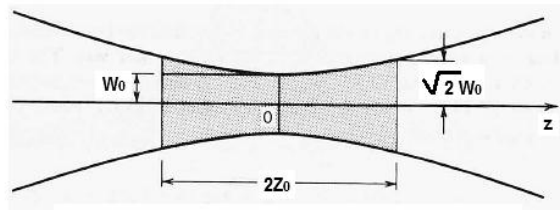


Figura 16. Imagen de un haz Gaussiano donde se observa la distancia Rayleigh (Z_0) con respecto al haz enfocado

2.3.3 Haz enfocado sobre la muestra

El arreglo óptico utilizado en el procesado de las películas delgadas metálicas de Zn, contiene un sistema conocido como PEB (plano equivalente de blanco), que permite observar y capturar, por medio de una CCD, la imagen del haz incidiendo sobre la muestra. El sistema PEB captura la imagen del haz sobre la muestra y así podemos determinar el área iluminada por el láser, sin embargo, también nos permite determinar la distribución transversal de la luz y por ende la fluencia con la cual se está llevando a cabo la interacción.

Dado el arreglo óptico PEB se define el factor de magnificación como:

$$\text{Factor de magnificación} = \frac{\text{Distancia focal lente PEB}}{\text{Distancia focal lente procesado}}, \quad (4)$$

el cual debemos usar para obtener el tamaño del haz sobre la muestra a partir de la imagen capturada por la CCD.

$$\text{Tamaño real del haz en la muestra} = \frac{\text{Tamaño de la imagen}}{\text{Magnificación}}, \quad (5)$$

El PEB es útil también para posicionar la superficie de la muestra exactamente en la cintura del haz. Esto es así debido a que una de las propiedades inherentes del PEB es que producirá la imagen de menor tamaño y sin distorsiones, sí y solo sí, esta proviene exactamente de la cintura del haz (frente de onda plano).

Capítulo 3:

Métodos y materiales

3.1 Método utilizado para la generación de óxidos

La propuesta experimental de este trabajo de tesis consiste en la síntesis de óxidos metálicos, por la interacción de luz láser de pulsos ultracortos con películas delgadas metálicas de zinc. El método que usamos se basa en hacer incidir sobre una película delgada metálica un haz láser de pulsos ultracortos, con la finalidad de concentrar una cantidad dada de energía en tiempos muy pequeños y en un área bien definida. Esto nos permite depositar una fluencia muy bien controlada y localizada en el material, y a la vez incrementar de manera controlada la temperatura en el punto de irradiación y su vecindad. Estos cambios en la temperatura permiten al material combinarse con el oxígeno que se encuentra en el medio ambiente durante el proceso de irradiación de la película metálica y formar óxidos metálicos.

La finalidad de utilizar un láser pulsado, es inducir cambios físicos y químicos mediante depósitos de energía discretos, en contraste con los métodos convencionales.

Para la obtención de óxido de zinc, partiendo del metal de zinc, se utilizan procesos que consisten en la evaporación del metal a temperaturas entre 850°C y 1050°C proporcionadas por hornos o muflas durante periodos de algunas horas o días. El zinc cambia su fase de sólido a vapor a estas temperaturas y se combina con el oxígeno el cual es inyectado como un flujo de aire hacia dirigido hacia el vapor de zinc. Bajo estas condiciones se obtiene el ZnO.

Una vez obtenido el ZnO, y someterse a éste a tratamientos térmicos, se observa que se ven afectados los tamaños de partícula. El tamaño de la partícula aumenta al incrementar la temperatura. Para temperatura de 200°C a 400°C, el tamaño de partícula es de 0.71µm a 0.94µm, mientras que de 500°C a 700°C, el tamaño de partícula es de 1.03µm a 1.44µm. Si

continuamos aumentando la temperatura tenemos que a 800°C el tamaño de partícula aumentan hasta 63µm, a 900°C el tamaño de partícula es de 153µm y, finalmente, a 1000°C el tamaño de partícula es de 235µm (Verdeja González et al.1993).

En este trabajo de tesis se busca la síntesis del óxido de zinc a partir de capas delgadas de zinc metálico. Este método de irradiación láser para la obtención de óxidos metálicos comparado con los obtenidos por métodos tradicionales, tiene algunas ventajas prácticas, como reducir los tiempos de síntesis de horas y días a minutos o segundos. Además, evita el uso de procesos químicos complejos y no necesita de equipos como hornos o muflas.

Un punto importante en este método que utiliza láseres de pulsos ultracortos, estriba en determinar los parámetros de irradiación láser, pues estos influyen significativamente en las características del óxido obtenido. Es necesario establecer qué cambios físicos (propiedades ópticas y estructurales) y químicos (compuestos y estequiometrias) ocurren en el proceso de oxidación y como se relacionan estos con la irradiación láser. Se debe tomar en cuenta, que a diferencia del método de oxidación térmica convencional, en este caso existe un campo eléctrico muy fuerte, el cuál es inherente a los pulsos ultracortos utilizados y que puede tener un efecto importante en la formación de los óxidos.

Con este método se espera inducir oxidación en películas de Zn sin producir ablación, por lo que se trabaja con fluencias bajas. En la literatura se ha reportado el umbral de ablación para el zinc utilizando láseres pulsados de nanosegundos. Los umbrales de ablación reportados son de 3.12 J/cm² para $\lambda=266\text{nm}$, 0.91J/cm² para $\lambda=532\text{nm}$ y 1.42J/cm² utilizando $\lambda=1064\text{nm}$. Los diámetros de haz utilizados fueron de 10µm, 38µm y 150µm, respectivamente (Cabalín, et al., 1998).

En la técnica que proponemos, la fuente de luz que se utiliza es un láser de pulsos ultracortos (fs) que consta de un oscilador donde se producen los pulsos ultracortos, y un cristal de Ti: Zafiro como medio activo. La creación de los pulsos se basa en el acoplamiento de los modos longitudinales también conocido como amarre de modos o Mode-locking. Este tipo de láser utiliza como bombeo un láser de emisión continua a

532nm. Un oscilador de Ti:Zafiro produce típicamente pulsos del orden de 76fs con una longitud de onda centrada en 800nm (infrarrojo cercano), una frecuencia de repetición de 70MHz y una energía por pulso de 6.5nJ.

Las muestras de partida son películas delgadas de zinc depositadas en sustratos de cuarzo fundido. La técnica de depósito utilizada para las películas fue erosión catódica (Sputtering DC) en una atmosfera de argón usando un blanco de zinc; los espesores obtenidos son del orden de 300 a 500 nanómetros.

Las características de las películas delgadas tienen una dependencia directa con los parámetros utilizados en la técnica de depósito seleccionada, algunos de ellos son: las presiones utilizadas en cámaras de vacío, el ambiente en el que se realiza el depósito, la velocidad de depósito, la temperatura del sustrato y el tipo de sustrato (Gonzales, 2011).

Las propiedades que pueden modificarse en las películas delgadas son: las ópticas, estructurales, composición y eléctricas. El mejoramiento de las propiedades de las capas delgadas se puede realizar utilizando diferentes atmósferas de depósito, impurificando la capa con otros materiales o sometiendo la capa a tratamientos térmicos durante o después de su crecimiento (Martínez Pérez, 2005).

Para formar el óxido de zinc utilizando la técnica que proponemos se utiliza el arreglo óptico que se muestra en la figura 17. El arreglo óptico está constituido por el láser seguido de un atenuador formado por una placa retardadora de media onda y un polarizador lineal. Este controla la energía con la que inciden los pulsos de luz sobre la muestra.

Se utiliza una estación XYZ controlada con motores a pasos para manipular la muestra y poder desplazarla ya sea para ubicarla a la distancia focal de la lente de procesado (35mm) o bien para realizar un experimento en un punto nuevo.

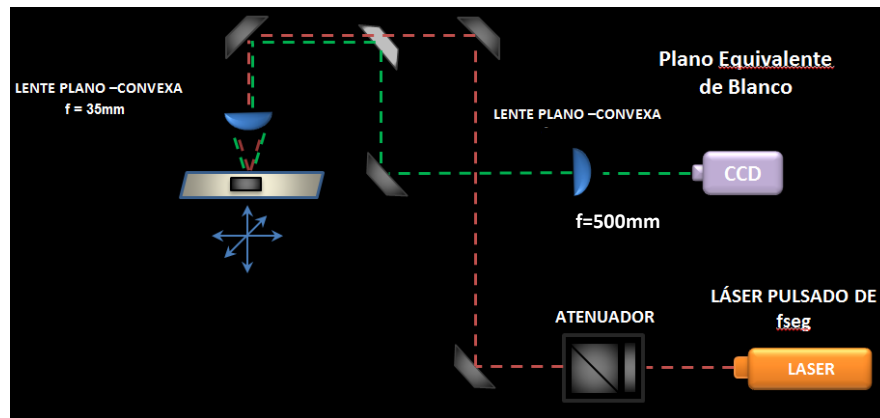


Figura 17. Arreglo óptico utilizado en el procesado de películas metálicas para la síntesis de óxidos metálicos.

Un haz Gaussiano presenta un frente de onda plano en la cintura del haz enfocado, si colocamos en ese punto una superficie plana y reflectora, el haz se propaga pero ahora en dirección contraria al haz incidente, pasando por el mismo camino óptico recorrido inicialmente (ver figura 18). Es importante mencionar que cuando la superficie plana reflectora se encuentra fuera de la distancia focal producirá que el haz contrapropagado converja o diverja utilizando la misma trayectoria de propagación. En el caso donde la superficie plana reflectora se encuentra antes de la distancia focal, el haz contrapropagado converge enfocándose sobre lente de procesado, esto puede causar un daño en la lente.

El arreglo óptico utilizado para monitorear el haz y enfocarlo en la superficie de la muestra se conoce con el nombre de plano equivalente de blanco. Este arreglo permite obtener la imagen del haz sobre la superficie de la muestra y así determinar el área de la sección transversal del haz incidiendo sobre ella. Para obtener la imagen se utilizan dos lentes y una CCD, una lente es la utilizada para enfocar el haz y realizar el procesamiento de la muestra y la segunda lente (que llamaremos lente PEB) permite enfocar el haz contrapropagado sobre la CCD. La imagen obtenida por la CCD tiene un factor de magnificación que está dado por la razón de las distancias focales de la lente PEB y la lente de procesamiento.

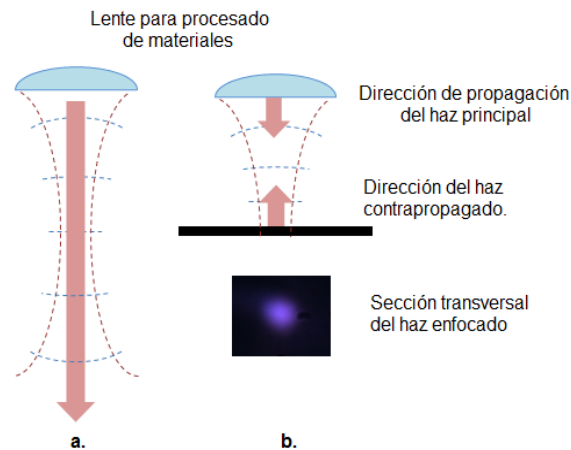


Figura 18. a) Haz enfocado. b) Haz enfocado en la muestra, la flecha superior indica la dirección de propagación del haz incidente, la flecha inferior indica la dirección de contra propagación del haz al reflejarse en la muestra (sección transversal del haz enfocado en la muestra).

3.2 Elaboración de las muestras

a. Limpieza de las muestras.

Para comenzar con el procesamiento del material partiendo de la película delgada depositada sobre un sustrato de cuarzo fundido, se inicia con la limpieza de la muestra donde se utiliza acetona, papel óptico y pinzas para limpiar cuidadosamente la superficie de la muestra, cuando la acetona se ha evaporado completamente, se limpia nuevamente utilizando alcohol metanol grado reactivo para retirar los residuos de acetona en la muestra. Después de esto la muestra se corta en segmentos para poder manipularla y no causar daño a las zonas no irradiadas.

b. Procesado de las muestras.

Para procesar las muestras se realizan diferentes tipos de irradiaciones. Estas pueden ser en posiciones fijas (puntos) como se muestra en la figura 19a, donde se hace incidir el haz en la superficie de la muestra por un tiempo determinado. Si modificamos los parámetros de irradiación, como la fluencia por pulso y el tiempo de exposición, podemos reposicionar la muestra y generar una matriz de puntos con diferentes condiciones de irradiación. De esta manera obtenemos información sobre los cambios que sufre el metal al momento de ser

procesado e identificamos la influencia de los parámetros de irradiación en la obtención del óxido de zinc.

Por otro lado, también se puede realizar una serie de barridos, como se observa en la figura 19b. Esto permite procesar una superficie mayor. En este caso, cambian las características del óxido obtenido, pues estas dependen de la fluencia integrada, que a su vez están determinadas por la velocidad a la que se realizó el barrido, la frecuencia de repetición y la fluencia por pulso.

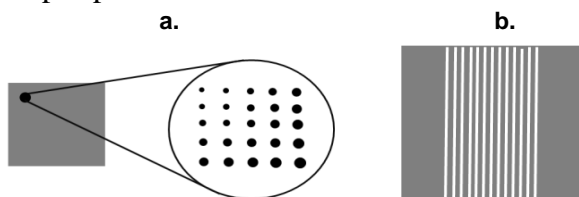


Figura 19. Representación del tipo de irradiación realizado en las muestras. a) Matriz de irradiaciones puntuales, b) Irradiaciones en forma de barridos en la muestra.

3.3 Caracterización del láser

3.3.1 Mediciones de autocorrelación realizadas para determinar la duración del pulso

Para conocer la duración del pulso del láser Ti:Zafiro, se realizó la medición de autocorrelación. La figura 20, muestra las trazas obtenidas utilizando autocorrelación por absorción de dos fotones.

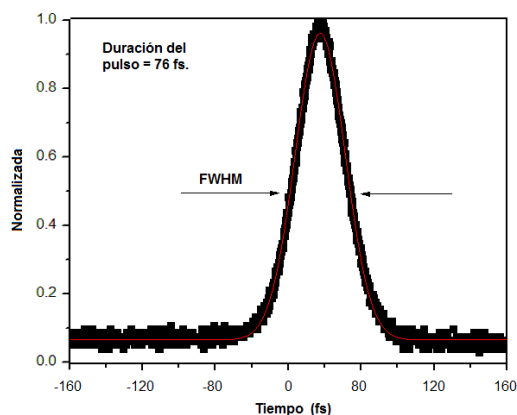


Figura 20. Trazas de autocorrelación de las mediciones realizadas al oscilador de Ti:Zafiro, utilizado para realizar la parte experimental.

Para conocer la duración del pulso del láser de Ti:Zafiro es necesario realizar algunos cálculos que nos permitan relacionar la escala de tiempo utilizada en el osciloscopio con la duración real de la traza de autocorrelación. No hay que olvidar que el osciloscopio no tiene la suficiente resolución para detectar señales del orden de los femtosegundos. Es por esta razón que se utiliza el arreglo óptico de autocorrelación, que nos permite conocer la relación de la variación del camino óptico que recorre la luz en uno de los espejos, con respecto al desplazamiento observado en las trazas de intensidad.

Para realizar esta medición se utiliza una mesa de translación micrométrica donde se encuentra colocado el espejo fijo del arreglo óptico del autocorrelador. El espejo se desplaza micrométricamente, lo que provocara que entre la réplica y el pulso se observe un desplazamiento. Una vez realizadas las mediciones entre el desplazamiento del espejo Δd y el desplazamiento de la traza de autocorrelación Δs , se obtiene $\Delta d = 100\mu\text{m}$ que corresponde a un corrimiento de la traza $\Delta s = 3.8\text{ms}$.

Hay que mencionar que la luz dentro del interferómetro recorre dos veces la misma trayectoria. Esto sucede porque la luz viaja hacia el espejo fijo y se refleja en él. Este doble recorrido debe de considerarse al realizar el cálculo que nos permitirá conocer cuantos femtosegundos corresponden a la escala del osciloscopio de 1ms.

$$\tau_{fs} = \frac{1ms \ 2\Delta d}{\Delta s \ c} \quad (5)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío con un valor de 3×10^8 m/s. En la expresión 5, el término $2\Delta d$ indica el doble recorrido del camino óptico dentro del interferómetro. Una vez realizado el cálculo con los datos anteriores obtuvimos $\tau_{fs} = 170 \text{ fs}$ que corresponde a 1ms de la escala del osciloscopio. El siguiente paso que se realiza es la obtención de la FWHM de la traza del osciloscopio, esto se logra haciendo un ajuste gaussiano a la traza del pulso. Realizando el ajuste se obtuvo una $\text{FWHM} = 687\mu\text{m}$.

La expresión 6, nos permite conocer la duración real de la traza de correlación a partir del FWHM y la escala real en femtosegundos.

$$\tau_r = \frac{\tau_{fs} FWHM}{1mseg} \quad (6)$$

El valor obtenido para $\tau_r = 117.4 fs$. Con este valor y conociendo que el perfil temporal de los pulsos emitidos por un láser de Ti:Za es de tipo $sech^2$ podemos estudiar la duración del pulso. Para un pulso $sech^2$ presenta un valor de $\frac{\tau_r}{\tau_p} = 1.543$.

Despejando, tenemos que $\tau_p = \tau_r/1.543$, y sustituyendo nuestros datos, se obtiene una duración del pulso de $\tau_p = 76 fs$.

3.3.2 Estimación de las dimensiones de la sección transversal de haz

Para calcular el área del haz enfocado que incide en la muestra, se utiliza el sistema plano equivalente de blanco PEB que permite adquirir la imagen utilizando una cámara CCD, una vez que se adquirió la imagen y se obtiene el perfil de intensidad, se procesan los datos y se realiza un ajuste Gaussiano para estudiar el ancho del perfil espacial (FWHM).

El cálculo del área de la sección transversal del haz incidente, se obtiene conociendo el tamaño real de la imagen y el FWHM del ajuste Gaussiano del perfil de intensidad obtenido al procesar la imagen.

Cuando se utiliza una cámara CCD para obtener una imagen de la sección transversal del haz incidente y procesarla, es necesario conocer el tamaño del pixel para posteriormente realizar el cálculo de las dimensiones reales del perfil de intensidad utilizando el factor de amplificación de la imagen. En este caso, se utilizaron las lentes $f = 500mm$ y la lente de procesado con $f_2 = 35mm$.

La figura 21, muestra el perfil de intensidad obtenido de una imagen del área de la sección transversal del haz incidente.

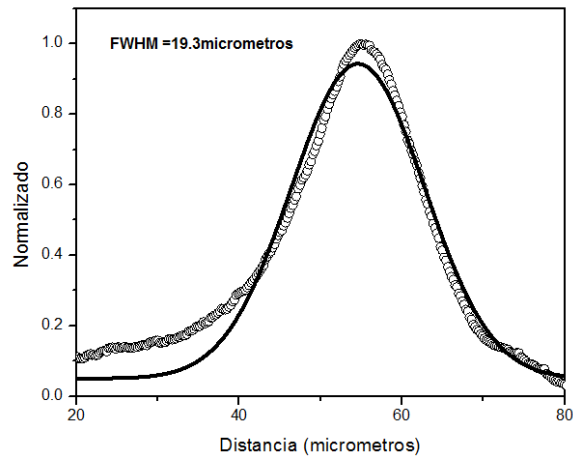


Figura 21. Perfil de intensidad del haz gaussiano obtenido con el PEB

Finalmente calculamos el área de la sección transversal del haz enfocado aproximándolo al área de un círculo para simplificar los cálculos, aunque sabemos que en realidad presenta una forma elíptica. Los valores de los radios son, $r_1 = 9.7\mu\text{m}$ y $r_2 = 10.2\mu\text{m}$, la aproximación antes mencionada se obtiene con la raíz cuadrada del producto de los radios y esto nos da un $w_0 = 9.9$ micrometros, que cubre un área de $308 \mu\text{m}^2$.

3.3.3 Estimación de la M^2

Para realizar esta medición se utilizó una cámara CCD que nos permite capturar las imágenes de la sección transversal del haz convergente a lo largo de la dirección de propagación. La siguiente gráfica muestra el ajuste realizado a los datos procesados donde se grafica el radio obtenido en diferentes posiciones a lo largo de la propagación del haz enfocado del láser.

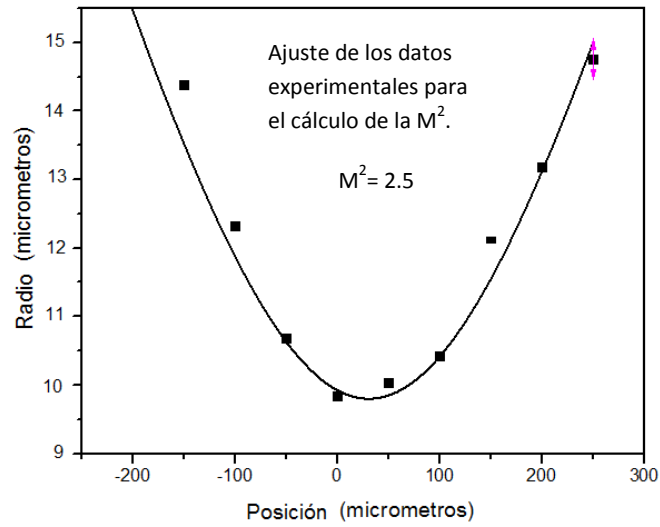


Figura 22. Grafica de los radios obtenidos con las imágenes tomadas con una cámara CCD a lo largo de la propagación.

El valor de $M^2 = 2.5$, nos indica que el haz del láser de pulsos ultracortos, presenta una cintura mayor que un haz gaussiano ideal y es de $w_0 = 9.8\mu\text{m}$, esto se puede observar en la gráfica de la figura 22.

Capítulo 4:

Resultados y discusión.

Los metales presentan altos coeficientes de absorción, que en el caso del zinc es 250000 cm^{-1} . Por otro lado, el depósito de energía en forma de calor y, por ende, el incremento de temperatura, es directamente proporcional al producto del coeficiente de absorción del material y la fluencia láser depositada por pulso, se tiene que:

$$\Delta T = \frac{\mu_a}{\rho C_p} F, \quad (7)$$

donde μ_a es el coeficiente de absorción del metal, ρ es la densidad de éste, C_p es el calor específico a presión constante, y F la fluencia láser depositada por pulso. Esta expresión es válida para condiciones de confinamiento térmico. En el caso que se presenta en esta tesis, esta condición se cumple, dado que la duración del pulso láser (fs) es significativamente menor que el tiempo característico de difusión de calor en el metal (cientos de nanosegundos). Para cada pulso depositado en la capa de zinc, con las fluencias utilizadas, tenemos que la temperatura pico alcanzada es del orden de 280°C . Como el procesamiento que se llevó a cabo no es de un solo pulso sino multi-pulso, y dado que la separación entre pulso y pulso es de 14 ns (frecuencia de repetición de 70 MHz), existe un efecto térmico acumulativo que permite, durante una exposición larga (segundos a minutos), alcanzar las temperaturas necesarias para la síntesis del óxido de zinc. El escenario óptico y térmico durante la interacción del tren de pulsos láser y el metal es muy complejo, debido a que durante el proceso que lleva al zinc de partida al óxido de zinc, las cantidades μ_a , ρ , y C_p se vuelven funciones del tiempo. Esto es porque pasamos gradualmente de un material con un coeficiente de absorción alto (metal) a uno con un coeficiente de absorción muy bajo (óxido metálico transparente). Esto hace que el problema de difusión de calor se convierta en un problema bastante sofisticado como para calcular la temperatura real alcanzada durante la exposición. Aunque esto último queda fuera de los alcances de esta tesis, es un problema que se debe abordar para lograr una comprensión e interpretación adecuadas de los

resultados que se presentan aquí; esto permitirá responder algunas preguntas a las que no hemos encontrado una respuesta directa.

4.1 Técnica utilizada para la elaboración y caracterización de las muestras

La técnica utilizada para el desarrollo experimental de esta tesis, consiste en hacer incidir un láser de pulsos ultracortos (fs), previamente enfocado por una lente de procesamiento (35mm) sobre una película delgada metálica de Zn (300nm de espesor). Para poder determinar los efectos inducidos por la irradiación láser de pulsos ultracortos, se realizaron diversos experimentos y se utilizaron, como técnicas de caracterización, la microscopía óptica, electrónica de barrido, de fuerza atómica y espectroscopía Raman. A las muestras se le realizaron irradiaciones en puntos fijos y en forma de barrido.

4.2 Muestra realizada con irradiaciones en puntos fijos

Para la irradiación de las muestras, se utilizó un atenuador, que permite ajustar la fluencia por pulso en un rango de $0.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ a $23.6\text{mJ}/\text{cm}^2$. Se realizaron irradiaciones a las fluencias: $0.2\text{mJ}/\text{cm}^2$, $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$, $0.7\text{mJ}/\text{cm}^2$ y $0.9\text{mJ}/\text{cm}^2$, y con tiempos de exposición, en un rango de 30 segundos hasta 20 minutos. Se realizó una matriz de puntos donde cada punto corresponde a una fluencia F_i y un tiempo de exposición t_j . La figura 23a, es una representación esquemática del experimento.

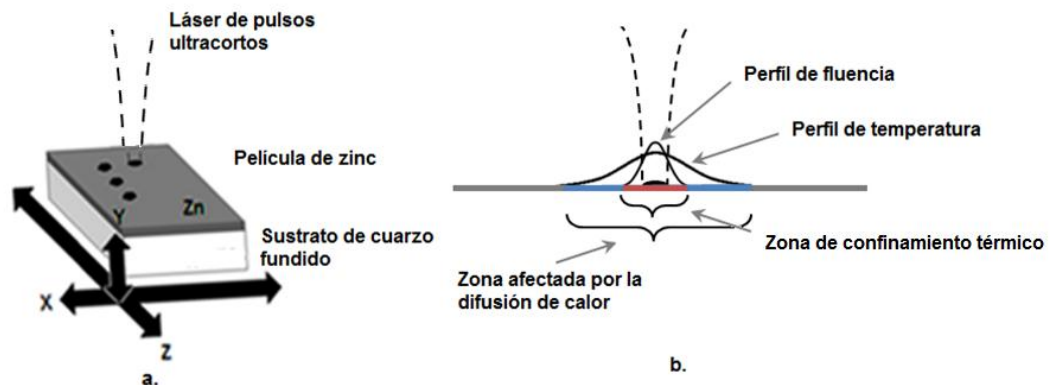



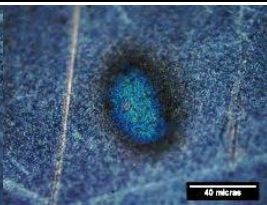

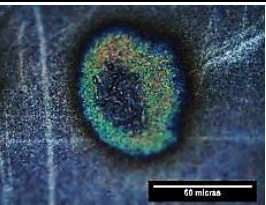
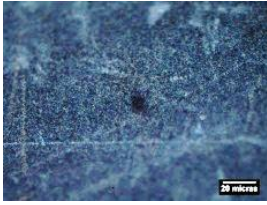
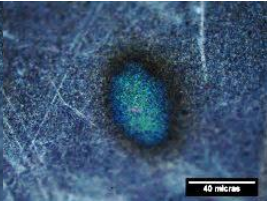
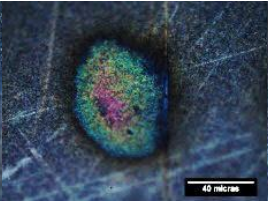
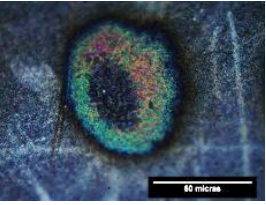
Figura 23. a) La muestra es montada en una estación que tiene movimiento en XYZ, esto permite enfocar el haz incidente (Y) y ubicarlo en una nueva posición (XZ). b) Muestra el perfil de energía o temperatura depositado en la zona modificada por el haz.

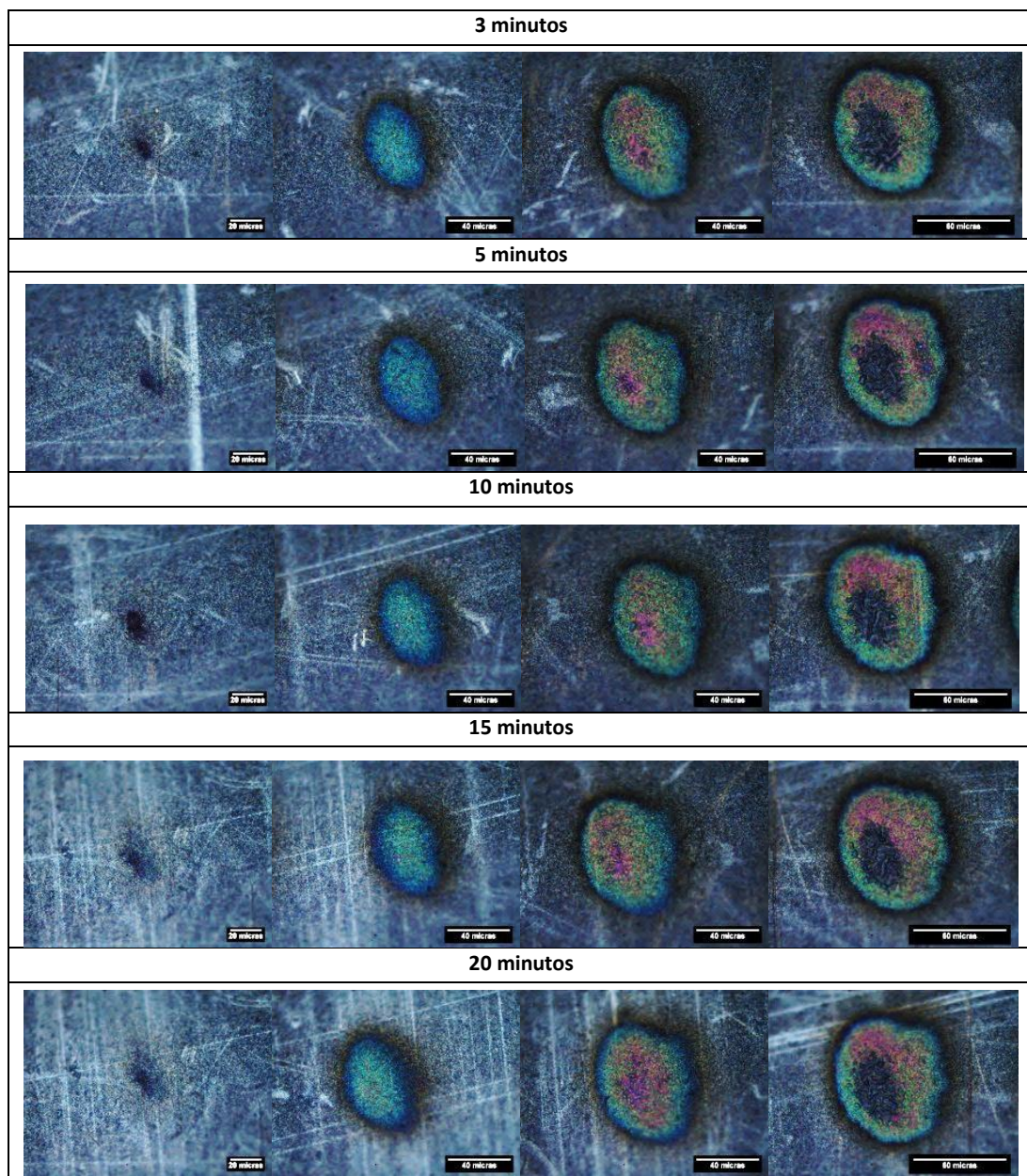
La figura 23b, muestra esquemáticamente dos perfiles sobre la zona afectada por el láser; uno de ellos es el perfil de la distribución de calor que alcanza el material en esa misma zona y el otro es el perfil de la fluencia. Estos perfiles se crean al incidir el haz del láser pulsado sobre la película metálica. El perfil de fluencia, en este caso juega el papel de fuente de calor confinada a la sección transversal del haz incidente, sin embargo, tendrá lugar un proceso de difusión de calor que hará que la zona afectada en el material sea mayor al tamaño del haz láser. Dado que se establece un gradiente de temperatura la zona en el material afectada por el proceso de difusión presentará características ópticas, estructurales y químicas, acordes con el gradiente de temperatura.

4.2.1 Caracterización con microscopía óptica

Con un microscopio óptico convencional se obtuvieron imágenes de la superficie en las zonas afectadas por el láser de pulsos ultracortos. Las imágenes tienen como característica común el desarrollo de un patrón de color asociado a los parámetros de irradiación; es claro, de las imágenes obtenidas con esta técnica de caracterización, el efecto de difusión que hace que la zona transformada tenga dimensiones mayores que el tamaño del haz láser sobre la muestra.

Tabla 10. Imágenes tomadas con una CCD utilizando un microscopio óptico en reflexión y objetivo de 50X. Matriz de irradiaciones fijas.

0.2 mJ/cm ² Escala de 20µm	0.4 mJ/cm ² Escala de 40µm	0.7 mJ/cm ² Escala de 40µm	0.9 mJ/cm ² Escala de 60µm
30 segundos			
			
1 minutos			
			



Las imágenes de la tabla 10 muestran un patrón de colores que es característico para cada una de las diferentes fluencias por pulso utilizadas; se debe hacer notar que la coloración característica que adquiere el material no cambia al aumentar el tiempo de exposición.

El patrón de colores para cada fluencia varía de la siguiente manera: para una fluencia de $0.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ se tiene una sola región con coloración predominantemente oscura, de tonalidad marrón; para una fluencia de $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$, crece la paleta de color presentando la tonalidad marrón en la periferia y – azul – verde en el centro de la zona transformada; para una fluencia de $0.7\text{mJ}/\text{cm}^2$ se agregan los colores amarillo – rosa en el centro y finalmente, para una fluencia de $0.9\text{mJ}/\text{cm}^2$, se conserva la paleta de colores marrón – azul – verde – amarillo – rosa, pero, en este caso, se genera una nueva región de tonalidad oscura en la zona directamente iluminada por el láser.

En las imágenes de la tabla 10, podemos observar que el patrón de colores que presenta la zona afectada por el láser para una fluencia de $0.9\text{mJ}/\text{cm}^2$, y cualquiera de los tiempos de exposición, contiene todos los colores que se van adquiriendo en el centro del patrón al incrementar la fluencia. En la figura 24, se señalan las fluencias que dan origen a la aparición de ciertos colores. Desde el punto de vista térmico, esto es congruente con la presencia de un gradiente de temperatura que confiere características particulares a la transformación dependiendo de la temperatura de síntesis.

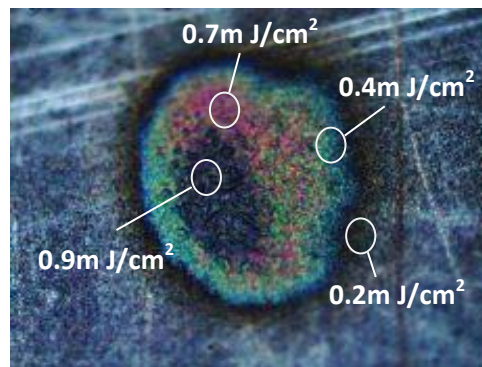


Figura 24. En esta imagen se observan una relación entre la coloración y la fluencia alcanzada en diferentes regiones de la zona afectada por el láser de pulsos ultracortos.

Cabe mencionar también que, en la literatura, la coloración de las superficies modificadas por irradiación láser de pulsos ultracortos en metales, se atribuye comúnmente a la presencia de nanoestructuras regulares e irregulares (Ioinin, et al. 2012). La microscopía óptica no tiene suficiente resolución para poder evidenciar la existencia de

nanoestructuras en el óxido de zinc que estamos formando. Sin embargo, éstas fueron identificadas utilizando microscopía electrónica de barrido y se mostrarán más adelante.

4.2.2 Crecimiento del área en las zonas modificadas

En la figura 25 se presenta una gráfica normalizada del tamaño de la zona afectada por el láser, con respecto al tamaño de la sección transversal del haz incidente, en función del tiempo de exposición. Se puede observar que hay un crecimiento del diámetro de esa zona desde los primeros minutos. Sin embargo, se alcanza un tamaño que se vuelve independiente del tiempo de exposición. Para las dos fluencias más altas, el tamaño definitivo o máximo de la zona modificada se alcanza prácticamente a los 15 minutos de exposición. Esto significa que el proceso acumulativo de calor y su difusión se limitan rápidamente, lo cual se explica por el hecho de que al formarse el óxido de zinc, siendo éste transparente, la cantidad de calor generado disminuye rápidamente, pues el coeficiente de absorción pasa de un valor muy alto a uno muy bajo.

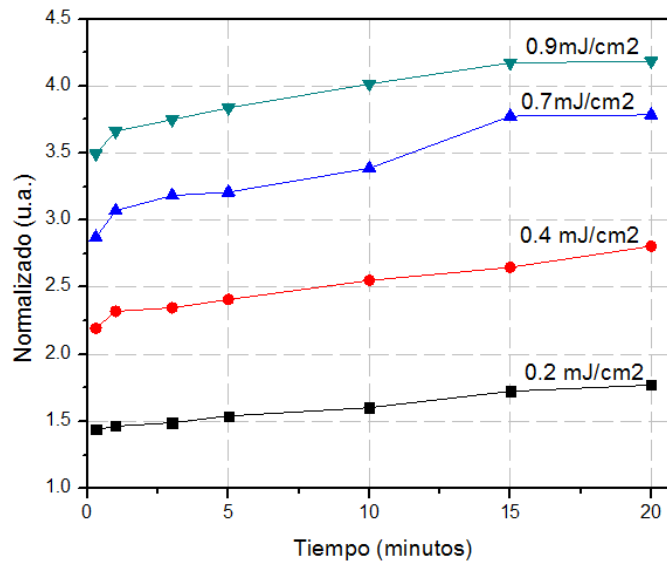


Figura 25. Diámetro en la zona afectada por el láser adicional al diámetro de la sección transversal de haz incidente. Los diámetros fueron medidos de las imágenes en transmisión de las irradiaciones fijas de la tabla 10.

En las figura 26 se muestran dos imágenes; una en reflexión y otra en transmisión. En ellas se observan dos regiones distintivas en la zona afectada por el láser, que le llamaremos Zona A (al centro de la irradiación) y Zona B (zona que rodea la parte central).

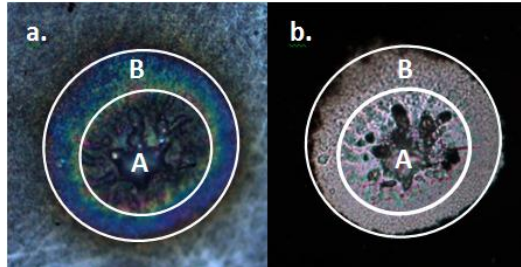


Figura 26. Imágenes con identificadores de las regiones de interés de la zona con el láser de pulsos ultracortos. A) Imagen en reflexión de la zona afectada, b) Imagen en transmisión de la misma zona afectada.

La tabla 11, muestra imágenes obtenidas con una cámara CCD en conjunto con la microscopía óptica en reflexión y transmisión, utilizando un objetivo de microscopio de 50x. En ella se muestran tres imágenes en reflexión y sus correspondientes imágenes en transmisión para tres zonas que fueron irradiadas con el láser. En éstas irradiaciones se utilizó la misma fluencia por pulso y solo se variaron los tiempos de exposición para cada una de ellas.

Tabla 11. Imágenes en reflexión y transmisión de tres irradiaciones fijas utilizando la misma fluencia y diferentes tiempos de exposición. La escala de referencia es de 40µms.

Fluencia /Tiempo	1.4mJ/cm ² 30 segundos	1.4mJ/cm ² 2 min y 30 s.	1.4mJ/cm ² 5 minutos
Imagen en reflexión			
Imagen en Transmisión			

Las imágenes en reflexión de la tabla 11 muestran, para la Zona A, la formación de cúmulos de material y toda esa zona presenta un color gris oscuro. Las imágenes en transmisión de esa misma zona, indican que los cúmulos formados no permiten el paso de la luz y conforme aumentan los tiempos de exposición, aumenta el tamaño de los cúmulos.

Las imágenes en reflexión de la tabla 11 muestran, para la Zona B, un patrón de colores que es muy similar entre las diferentes irradiaciones. Sin embargo, conforme se aumenta el tiempo de irradiación los colores cercanos a la Zona A comienza a cambiar presentando menor cantidad de colores para mayores tiempos de exposición. Las imágenes en transmisión se muestran traslúcidas en la Zona B, pero al comparar el tamaño de la Zona B observada en transmisión con la correspondiente Zona B observada en reflexión, tenemos que la primera es de menor tamaño que la segunda. Esto se debe a que el anillo en la periferia, de tonalidad marrón, observado en las imágenes en reflexión, no es translucido, a diferencia del resto de la zona B en tonalidades azules, verdes, rosa y amarillo.

Los resultados obtenidos a través de la microscopía óptica, nos indican que la zona afectada por la irradiación láser, presenta dos zonas distintivas, identificadas en la figura 26 como A y B. En ellas se observan claramente características ópticas y morfológicas distintas. Para fluencias bajas (menores o iguales a $0.7\text{mJ}/\text{cm}^2$) no se forma la Zona A, sin embargo, se observa que la Zona B crece y adquiere un patrón de color característico con el aumento de la fluencia por pulso. Como ya se mencionó antes, el patrón de color en este tipo de transformación inducida por láser se asocia al crecimiento de nanoestructuras en la zona. En el caso del óxido de zinc, se trata de un material transparente y, dado que existe crecimiento de nanoestructuras con cierto desorden, la luz que pasa a través de esta zona sufre esparcimiento, dando con ello la apariencia translúcida que se obtiene en las imágenes de transmisión. Para fluencias altas (mayores a $0.7\text{mJ}/\text{cm}^2$) comienza a formarse la Zona A, y ahí se presenta el crecimiento de cúmulos de material con tamaños de unas cuantas micras, su tonalidad es gris oscuro y estos cúmulos no permiten el paso de la luz a través de ellos.

4.2.2 Resultados obtenidos con microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido para las irradiaciones en puntos fijos, presentan una mayor resolución de la superficie y ofrecen mayor detalle de las estructuras encontradas en las zonas afectadas por el láser.

Las imágenes de la figura 27 corresponden a las imágenes mostradas en la tabla 11, se utilizó la misma fluencia en todas las irradiaciones con un valor de $1.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ y se variaron los tiempos de exposición desde minuto y medio hasta cinco minutos.

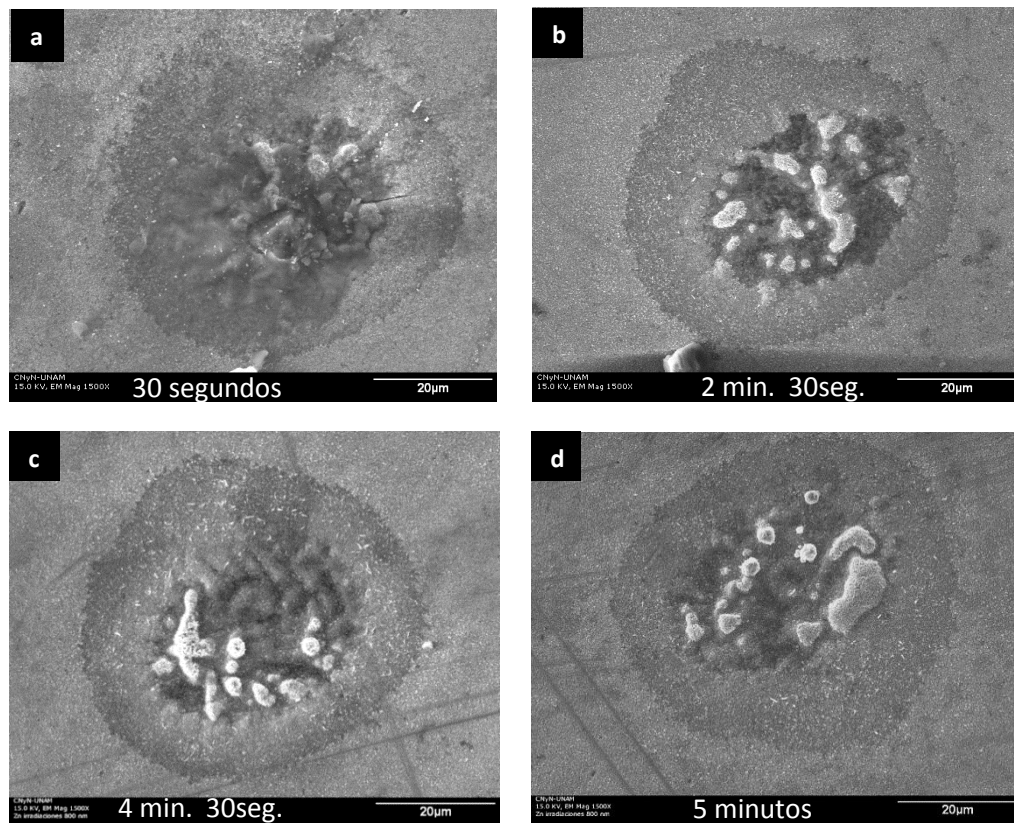
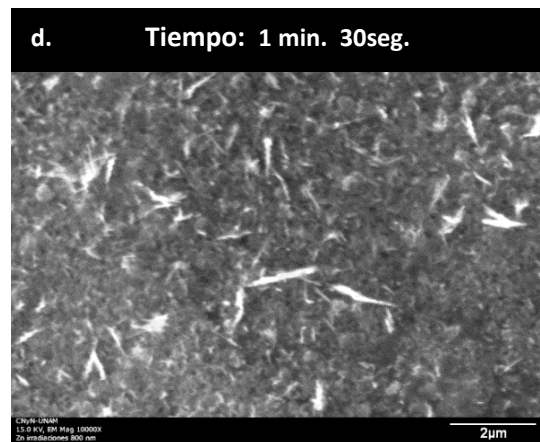
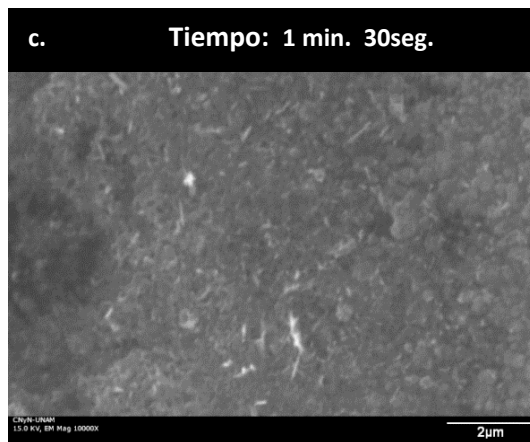
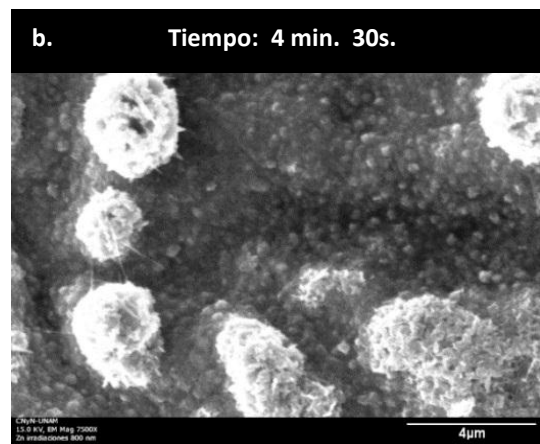
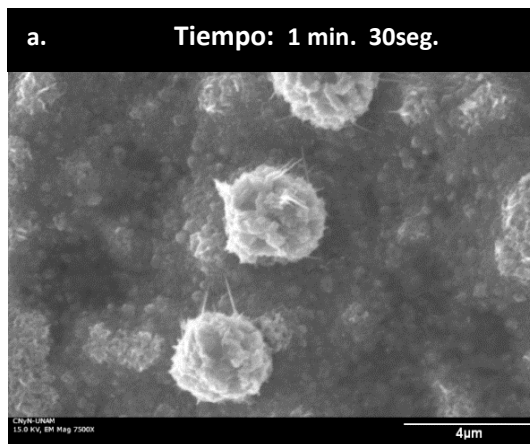


Figura 27. Imágenes obtenidas con el SEM de irradiaciones fijas realizadas con una fluencia de $1.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ y variando los tiempos exposición a) 30s. b) 2min y 30 s. c) 4min y 30 s. f)

En la figura 27a, observamos que en un tiempo de exposición de 30 segundos la superficie en película metálica comienza a sufrir una modificación en su morfología, ésta pierde su homogeneidad inicial y se empiezan a definir las Zonas A y B discutidas en la sección anterior. La Zona A de las imágenes b, c y d muestran los cúmulos de material que

se forman durante la exposición. Se pueden identificar cúmulos con tamaños de entre $2\mu\text{m}$ y $6\mu\text{m}$ para tiempos de exposición de 2min con 30s y 4min con 30s (figuras 27b y 27c); para tiempos de exposición de 5 minutos (figura 27c) se observa la formación de cúmulos con tamaños de $2\mu\text{m}$ y hasta $13\mu\text{m}$. La forma de estos cúmulos es irregular, siendo en algunos casos cúmulos de forma esférica, mientras que en otros casos estos cúmulos presentan forma alargada. La zona B de las imágenes b, c y d muestran una morfología totalmente diferente a la de la Zona A. Esto se puede ver de manera clara en la figura 28, la cual muestra algunas imágenes ampliadas de secciones significativas de las Zonas A y B mostradas en la figura 27.



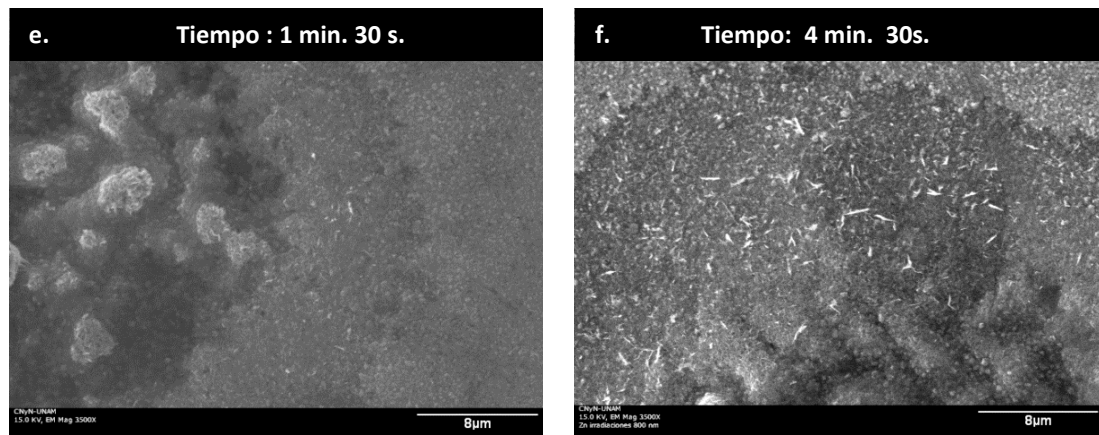


Figura 28. Imágenes ampliadas en diferentes zonas de dos irradiaciones en puntos fijos. Zona A con tiempos de exposición de a) 1 min. 30s y b) 4 min. 30s. Zona B con un tiempo de exposición de c) 1 min. 30s y d) 4 min. 30s. Zona afectada por el láser y película metálica con tiempos de exposición de e) 1 min. 30s y f) 4 min. 30s.

Las imágenes de la figura 28 presentan diferentes regiones dentro de la zona afectada por la irradiación en un punto fijo. En la Zona A, se puede observar que para tiempos de exposición de 1 min con 30s y 4 min con 30s (figuras 28a y 28b), los tamaños de cúmulos van desde $2.5\mu\text{m}$ hasta $4\mu\text{m}$. Es importante hacer notar aquí que estos cúmulos están constituidos por una estructura que asemeja cierto tipo de pétalos u hojuelas, con dimensiones transversales micrométricas y espesor de algunas decenas de nanómetros. Esto le confiere a estos cúmulos una textura porosa que se observa tanto en el caso de los cúmulos esférico como en el caso de los cúmulos alargados. Los cúmulos esféricos no solo presentan una textura porosa sino que notablemente, se presenta un crecimiento de agujas alargadas ancladas en la superficie de los cúmulos, la longitud de estas agujas es de aproximadamente $1\mu\text{m}$, mientras que su ancho es de apenas unas decenas de nanómetros. Debemos hacer notar, sin embargo, que estas agujas no aparecen en los cúmulos alargados.

Las imágenes c y d en la figura 28, muestran las estructuras encontradas en la Zona B. En la figura 28c, para un tiempo de exposición de 1 min. 30s se puede observar la formación de estructuras alargadas o agujas con longitudes menores a $1\mu\text{m}$ y ancho de

decenas de nanómetros, el incremento en el tiempo de exposición permite que se incremente la longitud de estas estructuras hasta $1.5\mu\text{m}$ de acuerdo a la figura 28d. En la literatura se reportan estructuras similares a las observadas aquí, y se les conoce como nanoagujas o nanoespadas.

En las imágenes e y f de la figura 28, se observan dos zonas de interés: la Zona B y la película metálica en su estado inicial o no transformado. En la Zona B se observa que a mayor tiempo de exposición, las nanoestructuras alargadas, es decir, las nanoagujas, incrementan su longitud. Se debe mencionar aquí que si bien se forman cúmulos de material y nanoestructuras alargadas, persiste una estructura de grano tanto en las Zonas A y B, como en la sección cercana a la zona afectada por la exposición. La figura 29 muestra la textura de la película metálica de partida, donde se observa la morfología granulada.

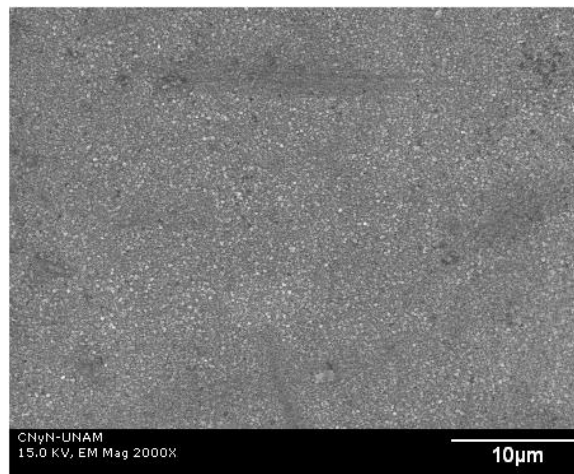


Figura 29. Imagen obtenida con SEM de la superficie de la película delgada metálica de zinc.

4.2.3 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica permite obtener una imagen topográfica de la muestra de interés. Las en las imágenes obtenidas se pueden resolver estructuras nanométricas en un espacio tridimensional.

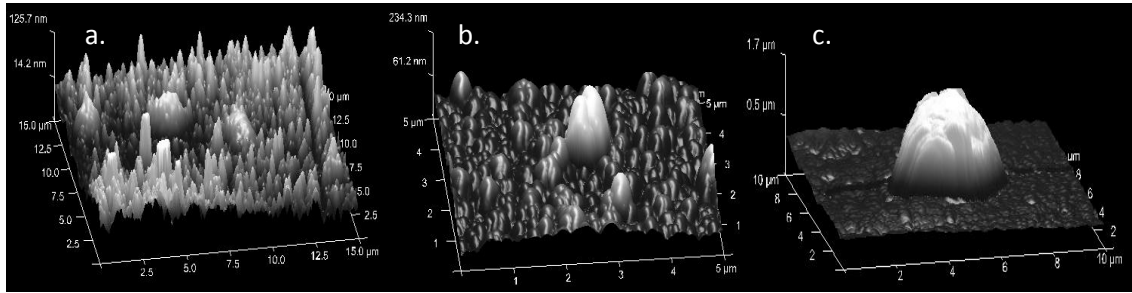


Figura 29. Imágenes obtenidas con AFM sobre una irradiación en un punto fijo con fluencia de $1.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ y tiempo de exposición de 5 minutos. a) Zona B, b) Zona A, presenta formación de cúmulos, c) Cúmulo encontrado en la Zona A.

En la figura 30, se presentan topografías de las zonas afectadas por irradiación láser en la capa de zinc. La figura 30a corresponde a la Zona B. En este caso, para las imágenes presentadas en la tercera columna de la tabla 10. Se puede apreciar en esta imagen de microscopía de fuerza atómica el crecimiento de estructuras alargadas perpendiculares a la superficie con dimensiones variables; las de mayor altura alcanzan 125.7nm . Las imágenes b y c de la figura 30 se obtuvieron en la Zona A, donde se inicia la formación de algunos cúmulos con tamaños que van de cientos de nanómetros que sobre pasan una o más micras.

4.2.4 Caracterización por Microscopía Raman

La microscopía Raman nos permitió confirmar la existencia de óxido de zinc en las zonas transformadas por efecto de la irradiación láser.

El óxido de zinc en fase hexagonal presenta los siguientes modos de vibración (Guo, et al., 2007, Marquina, et al., 2007):

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + 2E_2 + E_1$$

donde A_1 y E_1 son modos simétricos activos Raman y B_1 es un modo prohibido. Por sus características llevan a componentes longitudinal y transversal $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, E_1 está asociado con el movimiento de los átomos en el plano de los ejes cristalinos ab y A_1 es el modo asociado con el movimiento atómico a lo largo del eje cristalino c (Pandiyarajan, et al., 2012). E_2 es Raman Activo y se presenta como $E_2(\text{low})$,

$E_2(\text{high})$. En la tabla 12, muestra los modos vibracionales correspondientes a una película de ZnO y la ubicación de cada uno de sus modos.

Tabla 12. Ubicación de los modos vibracionales correspondientes a una película de óxido de zinc. Adaptado de "Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD)." Colombia, Manizales: Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de Colombia. 2010. de Henao Granada, V.

Modos	Ubicación de los modos[cm-1]	Características
Película de ZnO		
$E_2(\text{low})$	102	Asociado a la subred de zinc (zinc en bulto)
2AM	205	Modo debido a procesos multifotónicos
2EM	332-334	Modo debido a procesos multifotónicos
$A_1(\text{TO})$	380-383	Modo transversal de segundo orden propio del material
$E_1(\text{TO})$	410	Modo de primer orden transversal
$E_2(\text{high})$	435-440	Modo antisimétrico de la molécula de ZnO en configuración tetraedral. Modo característico del material atribuido a un fonón óptico no polar de la fase wurtzita del ZnO.
$E_1(\text{LO})$	550-566	Modo Longitudinal de segundo orden propio del material activo en el Raman.
2TO	983	Asociado a un modo de segundo orden, este modo depende fuertemente de la temperatura cuando se somete la muestra a un tratamiento térmico
A_1, E_1, combinación	1050 – 1200	Modo de segundo orden que corresponde a una combinación acústica de los modos $A_1(\text{LO})$ y $E_2(\text{low})$
$A_1(2\text{LO})$	1154	Modo de segundo orden asociado a un modo vibracional óptico.

A continuación se muestra un espectro obtenido en una irradiación fija con un equipo microRaman con el que se realizó la medición utilizando un objetivo de microscopio 100X y un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 532nm, la potencia utilizada fue de 5mW.

Los espectros Raman que fueron tomados en la Zona A y en varios puntos de la Zona B, en una irradiación fija la cual se le realizó con una fluencia de $1.8\text{mJ}/\text{cm}^2$ y un tiempo de exposición de 8 minutos.

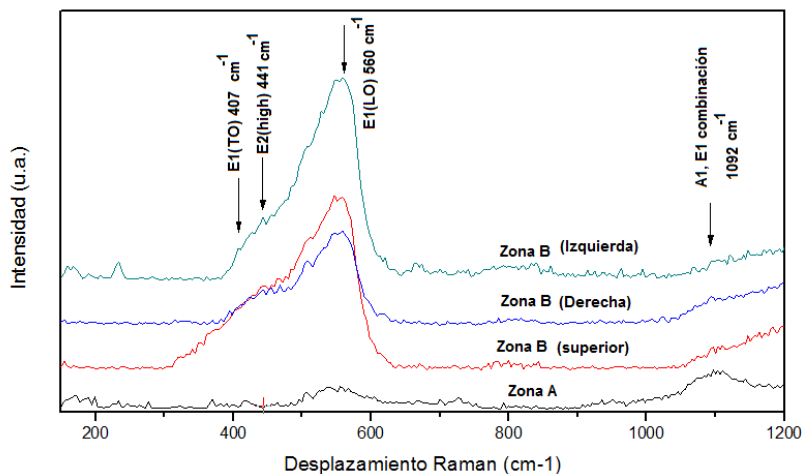


Figura 30. Espectro Raman obtenido en las Zonas A y B de una irradiación fija

Los modos vibracionales obtenidos de los espectros Raman medidos en una irradiación fija, se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Ubicación de los modos vibracionales obtenidos del espectro Raman al realizarse la medición en una irradiación fija.

Espectro medido en	E1(TO) [cm ⁻¹]	E2 (high) [cm ⁻¹]	E1 (LO) [cm ⁻¹]	A1, E1 combinación [cm ⁻¹]
Zona A	413		556	1092
Zona B	407	441	560	1092

Si observamos la tabla 12 que contiene los modos vibracionales de una película de zinc, podemos ver que los valores de la tabla 13, que se obtuvieron en una irradiación fija, son característicos del óxido de zinc.

Si comparamos los espectros Raman obtenidos en la Zona A y B de una irradiación fija (tabla 13), encontramos que existe una diferencia apreciable en la intensidad de los picos de los espectros Raman de la Zona A con respecto a la Zona B. Esto se debe a que la

cantidad de moléculas del ZnO encontrado en la Zona A es menor a la encontrados en la Zona B.

La tabla 14. Muestra los picos característicos para el ZnO cuando se presenta en diferentes formas como es en bulto, en monocristal, película nanocristalina o simplemente nanoestructurado.

Tabla 14. Ubicación de los modos vibracionales para ZnO en bulto adaptado de: Calizo, et al., 2007, cristal de ZnO adaptado de: Londoño-Calderon, A., et al., 2012, película nanocristalina de ZnO adaptado de: Saravanokunar, et al. 2011 y ZnO nanoestructurado adaptado de: Panda, S.K., et al., 2009.

E2 (low) [cm ⁻¹]	E2H- E2L [cm ⁻¹]	A1(TO) [cm ⁻¹]	E1(TO) [cm ⁻¹]	E2 (high) [cm ⁻¹]	E1 (LO) [cm ⁻¹]	A1 (LO) [cm ⁻¹]	E1 (LO) [cm ⁻¹]	2TO [cm ⁻¹]	A1,E1 combinación [cm ⁻¹]	A1 (2LO) [cm ⁻¹]
Volumen de ZnO										
102		379	410	439		574	591			
Cristal de ZnO										
	328	376	410	437						
Película nanocristalina de ZnO										
				438	580					
ZnO nanoestructurado de ZnO										
	330			439	568				1030 - 1200	

Si observamos con detenimiento, la ubicación de los modos vibracionales del ZnO obtenido en sus diversas formas y lo comparamos con los valores obtenidos en la irradiación fija, vemos que los picos en 439cm⁻¹, 568 cm⁻¹ y en la banda 1030 cm⁻¹- 1200 cm⁻¹ los valores so cercanos a los obtenidos en las irradiaciones fijas (441 cm⁻¹ y 560 cm⁻¹y una banda centrada en 1092 cm⁻¹). Estos espectros se obtuvieron en la Zona B, lo que indicaría que esta zona está nanoestructurado. Por otro lado es muy importante hacer notar que tanto la Zona A como B, exhiben prácticamente los mismos picos Raman; sin embargo, el óxido de zinc nanoestructurado presenta además un pico Raman notablemente más ancho que los demás en la posición 560cm⁻¹, el cual es un característico de este tipo de óxido.

El espectro Raman (a) de la figura 31, corresponde al espectro de la tabla 14 nombrado ZnO nanoestructurado, a lo que los autores del trabajo denominan nano-espadas. Estas nanoespadas fueron crecidas por el método térmico convencional, partiendo de una película delgada de plata depositada sobre un sustrato de silicio, y mediante el depósito (por evaporación) de zinc metálico sobre la película de plata; posteriormente se realizó un recocido de la muestra Zn/Ag/Si en atmosfera de aire. El resultado del tratamiento térmico fue el crecimiento de las denominadas nano-espadas de óxido de zinc, como lo muestra la imagen SEM en la figura 31.

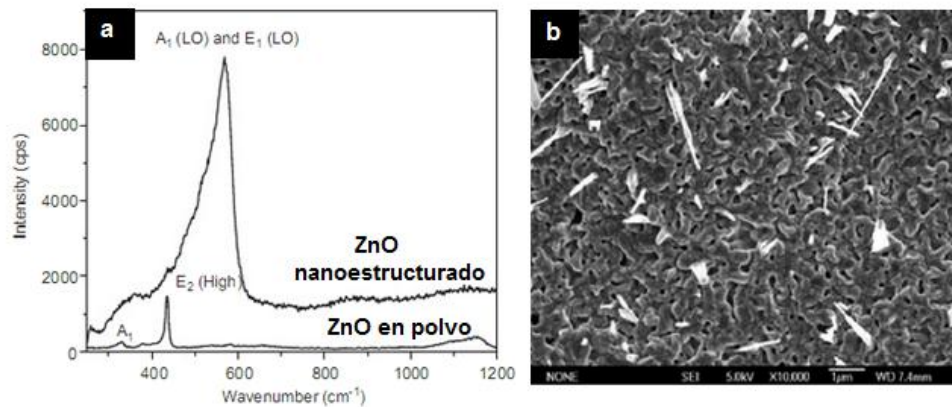


Figura 31. a) Espectros Raman de polvo de ZnO y nanoestructuras con forma de espada, crecidas en plantillas de Ag, b) Imágenes del SEM de nanoestructuras en forma de espadas (Adaptado de: “ZnO nanostructures growth with silver catalyst – effect of annealing”, Panda, S.K., Jacobo, C., (2009). Physica E 41: 792-796.

Es claro que el espectro Raman de la figura 31, obtenido en la Zona B de las películas delgadas de zinc procesadas con nuestro método de irradiación láser en una posición fija, es el espectro característico de óxido de zinc nanoestructurado. Este resultado confirma, y complementa, los resultados obtenidos a través de la caracterización, de la misma Zona B, en las mismas muestras, por microscopía electrónica.

Si retomamos la figura 28, es claro que tanto en la Zona A como en la Zona B, ocurre el crecimiento de las denominadas nano-espadas; esto sucede tanto en la Zona B, directamente sobre la capa de zinc, como en los cúmulos donde las nano-espadas están ancladas a la estructura de pétalo u hojuelas que constituyen estos cúmulos.

Una comparación directa entre los reportes en la literatura sobre óxido de zinc nanoestructurado y los resultados de microcopia SEM y Raman, obtenidos en las nanoestructuras crecidas con el método de procesamiento láser de las capas de zinc metálico en aire, como se propone en esta tesis, confirma que el método láser puede reproducir la estructura y morfología del óxido de zinc que se obtiene con métodos convencionales, pero con ventajas significativas como: velocidad de síntesis, transformación muy bien confinada, y la posibilidad de realizar patrones geométricos del material inducido, en este caso, óxido de zinc.

4.3 Muestras realizada con irradiaciones en forma de barrido

Una segunda serie de experimentos consistió en llevar a cabo irradiaciones de la capa delgada de zinc en forma de barrido; la palabra barrido se refiere, a la incidencia del láser sobre la muestra, cuando ésta última es desplazada a una velocidad controlada y constante, proporcionada por la estación XZ. Este modo de irradiación tiene una motivación práctica, siendo el objetivo primario el de lograr la formación de patrones geométricos del óxido sobre la capa metálica o bien formar el óxido en áreas grandes. Existe además una diferencia significativa entre el modo de irradiación en puntos fijos y el modo de barrido, esto en el sentido de que mientras que en el modo de puntos fijos el incremento de temperatura es monótonico, en el modo de barridos (múltiples) cualquier punto en la traza barrida experimenta incrementos de temperatura en forma escalonada.

Al utilizar una estación con movimiento y controlar la velocidad a la que realizamos los barridos, estamos variando la cantidad de pulsos que inciden por unidad de área (Ver figura 32) y por lo tanto la fluencia neta o integrada involucrada en el procesamiento; la temperatura alcanzada en la zona de incidencia es proporcional a la fluencia depositada, por lo tanto, la velocidad del barrido es una manera de controlar la temperatura que se alcanza en cualquier punto en la traza barrida. Esto se verá reflejado en las características ópticas y físicas del óxido inducido.

Es entonces conveniente utilizar el término de fluencia integrada, que relaciona la fluencia por pulso, la frecuencia de repetición y el tiempo necesario para que el haz en movimiento recorra la distancia equivalente a su propio diámetro. (Mainsterrena, 2006).

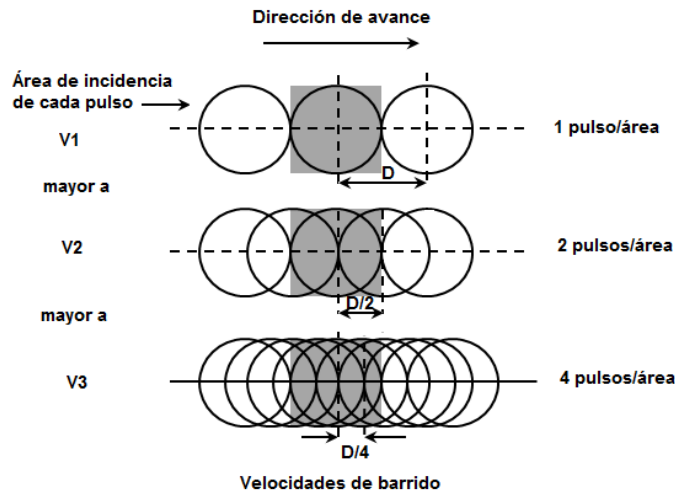


Figura 32. Representación esquemática de un barrido a distintas velocidades.


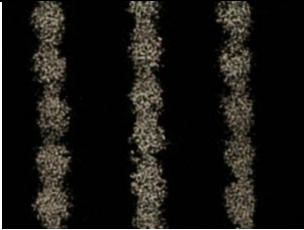
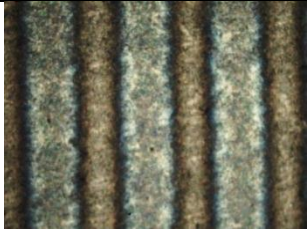

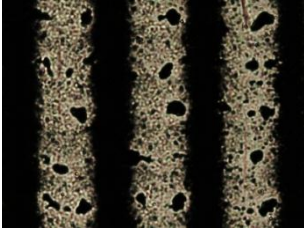
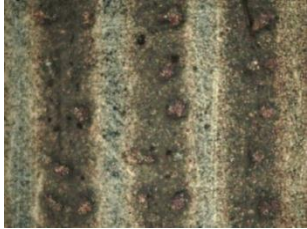

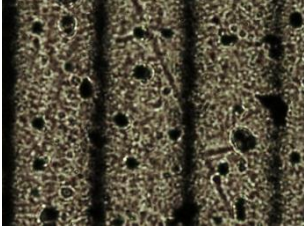
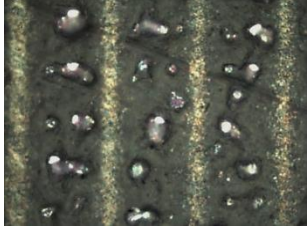
$$F_{integrada} = F_{pulso} * f_{rep} \frac{D}{v_{barrido}} \quad (4)$$

donde F_p es la fluencia por pulso, f_{rep} es la frecuencia de repetición de los pulsos del láser, D es el diámetro de la cintura del haz y $v_{barrido}$ es la velocidad de barrido.

4.3.1 Caracterización por microscopía óptica en reflexión y transmisión

El material obtenido en esta segunda serie de experimentos se caracterizó por medio de microscopía óptica en reflexión y transmisión. Se realizaron los experimentos utilizando una fluencia por pulso de 0.3mJ/cm^2 , 0.6mJ/cm^2 y 1mJ/cm^2 en cada barrido y una velocidad de barrido de $530\mu\text{m/s}$. En todos los casos se realizaron dos barridos por traza.

Tabla 15. Imágenes tomadas con microscopio óptico en reflexión y transmisión, utilizando un objetivo de microscopio de 100X. Los barridos se realizaron utilizando diferente fluencia integrada de barrido.

Fluencia integrada de barrido	Imagen de la muestra	Imágenes Transmisión 100X	Imágenes Reflexión 100X
Fluencia integrada de barrido: 1kJ/cm² doble recorrido por línea			
Fluencia integrada de barrido: 2.2kJ/cm² doble recorrido por línea			
Fluencia integrada de barrido: 3.8kJ/cm² doble recorrido por línea			

En la tabla 15, la primera columna contiene las imágenes de tres muestras realizadas en forma de barrido. En dos de las muestras se puede observar a través de ellas (son traslucidas), dichas muestras fueron procesadas con una fluencia integrada de 1kJ/cm^2 y 2.2kJ/cm^2 , Esta característica de transmisión de la luz a través de la capa, originalmente zinc metálico, indica que el material procesado en forma de barrido sufre un cambio importante en sus propiedades ópticas. La zona modificada en la película delgada de zinc se transforma en todo su espesor, dando lugar a la formación del óxido de zinc. Aun cuando la cantidad de pulsos que inciden por unidad de área en el caso de irradiación en forma de barrido es menor, comparada con la cantidad de pulsos incidentes en una irradiación en un punto fijo, se pueden inducir la formación del ZnO.

Las imágenes en transmisión muestran claramente dos zonas. Una de ellas es la traza afectada por el láser que se consigue al barrer dos veces sobre la misma traza, por

consistencia con la nomenclatura utilizada en la sección anterior, a esta zona le nombraremos zona C. La segunda zona es aquella que se encuentra entre las trazas afectadas por el láser, a esta zona entre trazas le llamaremos zona D (ver figura 33).

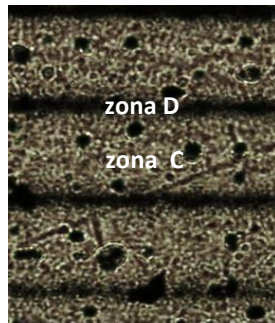


Figura 33. Barrido típico en la capa de zinc, se pueden identificar dos zonas distintas (C y D) que corresponden a la traza modificada por la irradiación y la zona entre trazas.

Las dimensiones de la zona C y la zona D, están definidas por la fluencia integrada, entre mayor es la fluencia, se incrementan las dimensiones de la zona C y por ende disminuye la zona D. Para una fluencia integrada de 3.8kJ/cm^2 , la zona C es 5 veces mayor a la zona D, para una fluencia integrada de 2.2kJ/cm^2 , se observa que la zona C es 1.5 veces mayor que la zona D y finalmente para una fluencia integrada de 1kJ/cm^2 , la zona D es 1.5 veces la zona C. La razón entre los tamaños de las zonas C y D incrementan o disminuyen la traslucidez de la muestra, pues la capa estará constituida por franjas alternadas de zinc-óxido de zinc (opaco-transparente), pero la razón de tamaños puede controlarse variando la fluencia integrada, o bien, simplemente disminuyendo la distancia entre barridos láser. Para fluencias integradas bajas (1kJ/cm^2), el área modificada por el láser no crece significativamente por lo que la zona C aunque presenta traslucidez, globalmente domina el carácter opaco de toda la muestra.

En las imágenes en reflexión de la tabla 15, para una fluencia integrada de 2.2kJ/cm^2 y 3.8kJ/cm^2 , se aprecia la formación de cúmulos, (similares a los observados en las exposiciones fijas) que se distribuyen a lo largo de zona C, sin embargo, para una fluencia integrada de barrido de 1kJ/cm^2 , no se observa formación de cúmulos, debido a la que la fluencia es muy baja (similarmente a lo que ocurre en la zona B en irradiaciones fijas

realizadas con una fluencia integrada de $0.2\text{mJ}/\text{cm}^2$) y esto implica que las temperaturas alcanzadas durante el barrido también lo son.

La figura 34 ilustra de manera muy clara los alcances de este trabajo, en ella podemos observar la película delgada de zinc metálico (zona oscura), la zona translúcida donde se realizaron irradiaciones en forma de barrido y finalmente una imagen dentro de la zona transformada por el láser. Esta imagen corresponde a los caracteres “il” que pertenecen a la palabra e-mail impresas en una tarjeta de presentación que fue colocada debajo de la muestra. El procesamiento de la capa delgada de zinc usando el tren de pulsos láser de femtosegundos, permite obtener de una manera rápida y con un método de procesamiento en un una sola etapa, una capa delgada de óxido de zinc translucido. Presumiblemente las propiedades de la capa de óxido de zinc, pueden ser mejoradas en cuanto a su calidad óptica mediante el control sistemático de los parámetros de procesamiento láser.

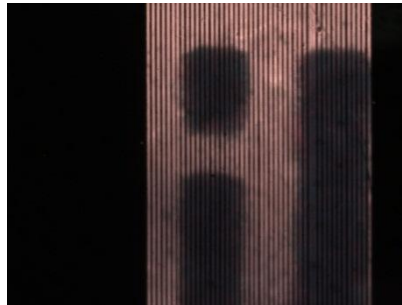


Figura 34. Imagen en transmisión tomada con un microscopio óptico donde se observa la translucidez de la muestra en la zona de barrido. Se pueden observar las dos últimas letras de la palabra e-mail.

4.3.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido nos permiten observar los detalles de las estructuras formadas en las zonas transformadas por el láser en las muestras procesadas en el modo de barridos.

En la figura 35 se presentan las imágenes de las estructuras encontradas sobre la zona afectada por el láser.

Muestra realizada con fluencia integrada de barrido de $2.2\text{kJ}/\text{cm}^2$

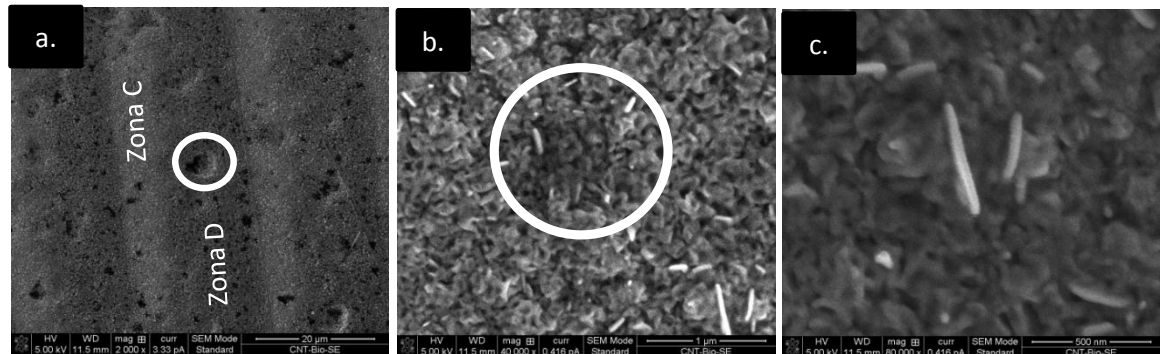


Figura 35. Imágenes obtenidas con el SEM de una muestra irradiada en forma de barrido. La muestra se realizó con fluencias de $2.2\text{kJ}/\text{cm}^2$. a) Imagen donde se aprecian la zona C y D, b) imagen de la zona D, c) imagen magnificada de la zona D.

En la figura 35, se aprecian tres trazas como resultado del barrido (zona C), cada una con un ancho de $17\mu\text{m}$, también se aprecia una zona entre las trazas (zona D) con un ancho de $7\mu\text{m}$ aproximadamente. En las imágenes magnificadas (figura b y c) de la zona C, encontramos que algunas estructuras nanométricas son alargadas, con forma de nanovarillas, los tamaños de estas nanoestructuras van de los 100nm hasta 500nm de longitud. Esto es acorde con los reportes en la literatura sobre formación de óxido de zinc nanoestructurado (Lin, 2004). Se debe hacer notar que si bien se observan algunas nanovarillas en vista oblicua, existen además nanoestructuras perpendiculares a la superficie y se observan como pequeños puntos blancos en la superficie de la zona C.

En la imagen b, de la figura 35, se observa un fondo con forma porosa similar a la encontrada en la zona A de las irradiaciones en puntos fijos, sin embargo en este caso aparecen cubriendo uniformemente la superficie. Sobre esta zona se observa un cúmulo de un diámetro aproximado de $0.5\mu\text{m}$, este tipo de cúmulos se presenta a lo largo de toda la zona C.

4.3.3 Caracterización por microscopía de fuerza atómica.

Las imágenes topográficas obtenidas, por microscopia de fuerza atómica, nos muestran las zona C, y zona D. Es clara la presencia de cúmulos también este modo de irradiación en forma de barridos.

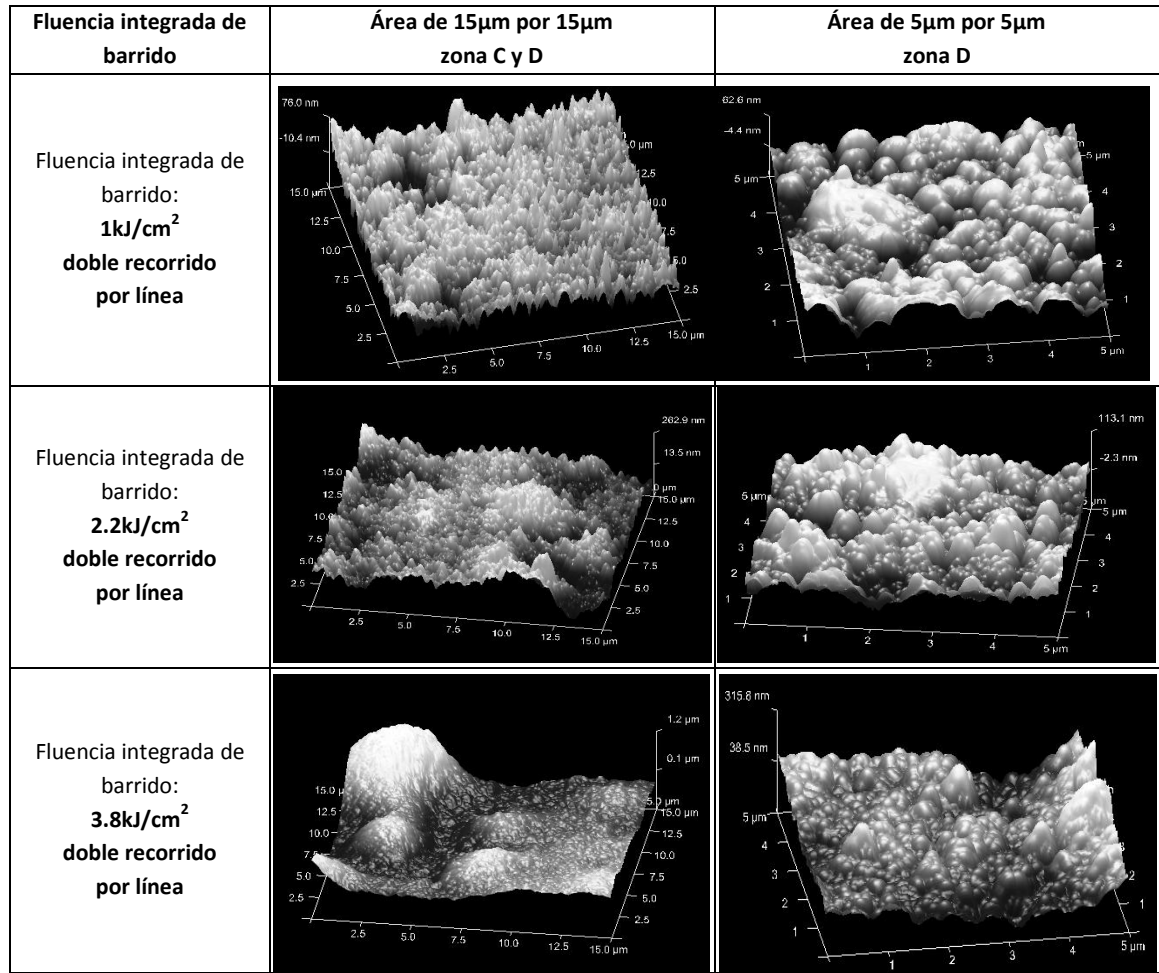


Figura 36. Imágenes obtenidas con AFM de las muestras irradiadas en forma de barrido mostradas en la tabla 12.

En la figura 36, las imágenes obtenidas con una fluencia integrada 3.8kJ/cm², presentan formaciones con alturas que van de 300nm hasta 1.2µm, estos cúmulos son encontrados sobre la zona C, en el caso de la zona D, el tamaño de las estructuras más grandes es menor a 500nm y de las estructuras pequeñas es menor a 100nm.

En la superficie de la muestra realizada con una fluencia integrada de $2.2\text{kJ}/\text{cm}^2$ observamos cúmulos menores a 250nm , el resto de la superficie muestra dos tamaños de partículas, las partículas pequeñas son menores a 100nm y las grandes menores a $2.5\mu\text{m}$. Finalmente para las muestras realizadas con una fluencia integrada de $1\text{kJ}/\text{cm}^2$ la muestra presenta una superficie más uniforme, la altura de las estructuras ahí encontradas son menores de 80nm en la zona C y en la zona C, se observan dos tipos de partículas, una con altura menor a 60nm con formas esféricas y otras más pequeñas con dimensiones menores a 100nm .

4.3.4 Caracterización por espectroscopía Raman

El material obtenido en las trazas barridas por el láser, también se caracterizó utilizando espectroscopía Raman, con el objetivo de comprobar la formación del óxido de zinc.

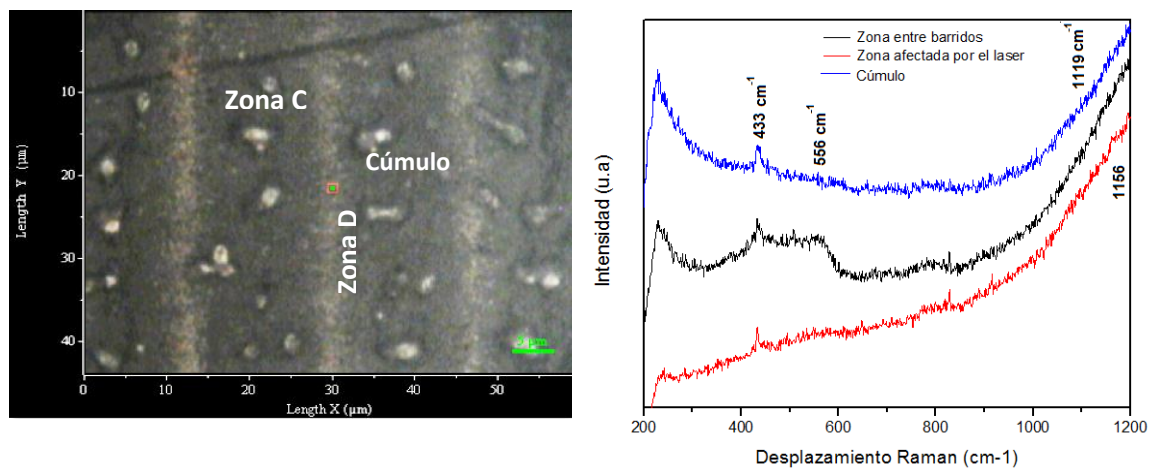


Figura 37. Imagen de la muestra y espectros Raman obtenidos en la zona C, D y cúmulos, para realizar esta muestra se utilizó una fluencia integrada de barrido de $3.8\text{kJ}/\text{cm}^2$.

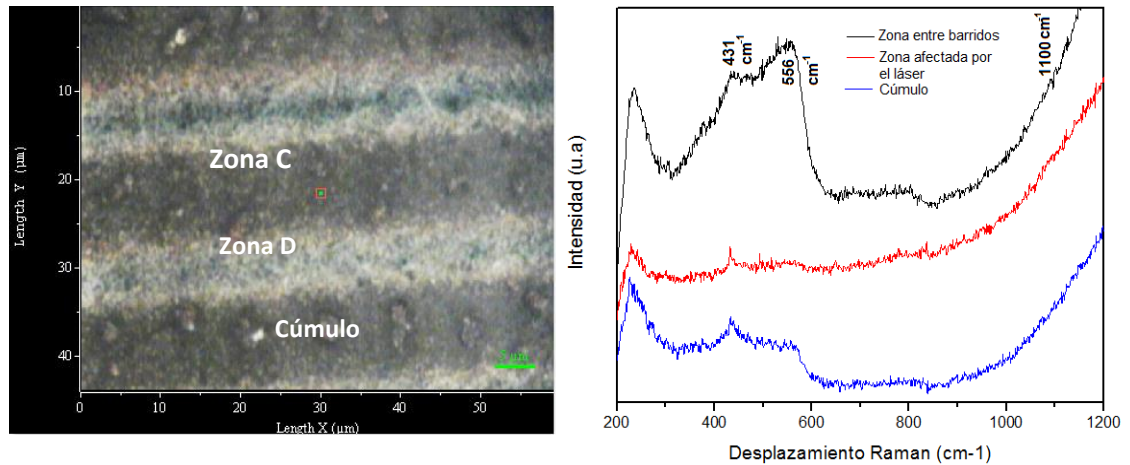


Figura 38. Imagen y espectros Raman obtenidos en la zona C, D y cúmulos. La muestra se realizó con fluencia integral de barrido de $2.2\text{kJ}/\text{cm}^2$.

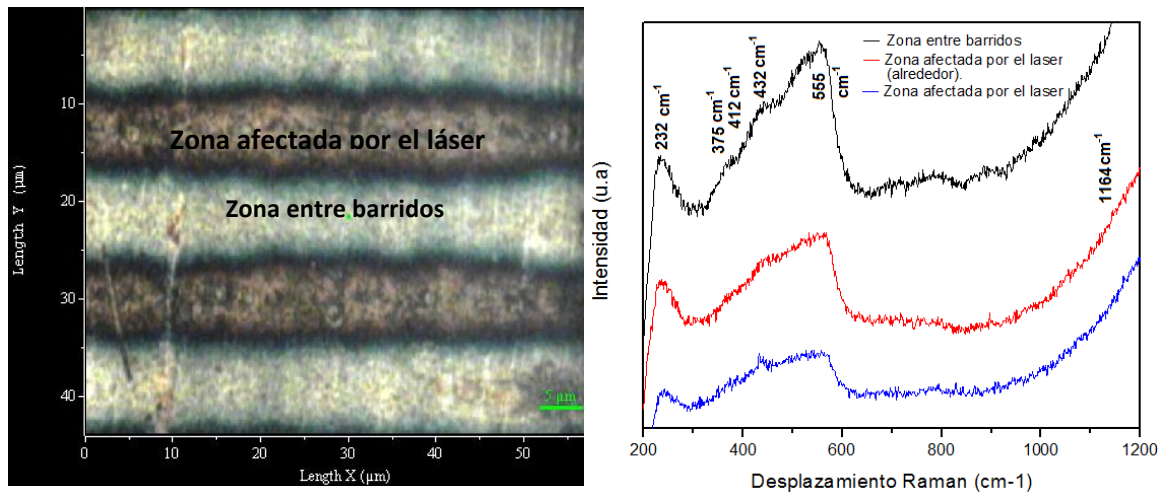


Figura 39. Imagen de la muestra y espectros Raman obtenidos en la zona C y D. La muestra fue realizada con fluencia integral de barrido de $1\text{kJ}/\text{cm}^2$.

Los espectros Raman de la figura 37, 38 y 39, fueron tomados en la Zona C, D y en los cúmulos; los espectros presentan picos representativos para el óxido de zinc como 433cm^{-1} relacionado con E_2 (high), 556cm^{-1} con E_1 (LO) y 1156cm^{-1} con A_1 (2LO) para la muestra realizada con una fluencia integrada de $3.8\text{kJ}/\text{cm}^2$, sin embargo para la muestra realizada con una fluencia de $2.2\text{kJ}/\text{cm}^2$ los picos de los espectros Raman se encuentran en 431cm^{-1} , 556cm^{-1} y 110cm^{-1} , finalmente la muestra que fue realizadas con $1\text{kJ}/\text{cm}^2$ presenta los picos relacionados a sus modos vibracionales en: 412cm^{-1} , 432 , 555cm^{-1} y 1164cm^{-1} .

La figura 40, muestra dos espectros Raman que fueron reportados en la literatura, el espectro a, se obtuvo del ZnO en polvo, el espectro b, fue descrito anteriormente para las irradiaciones fijas (ZnO nanoestructurado), finalmente el espectro c, se obtuvo por la técnica de sputtering en un ambiente de argón, variando la temperatura de sustrato, para ello utilizaron la temperatura ambiente (RT) y 300°C. Este espectro muestra un espectro típico de una película delgada nanocrystalina y otro espectro característico del ZnO en nanoestructura, la diferencia radica en el ancho de los modos vibracionales, mientras en la película nanocrystalina se observan dos picos delgados relacionados con los modos E2(high) y el otro en E1(LO), que indican la homogeneidad y cristalinidad del material (ver figura 40), en el otro espectro solo se tiene un pico bastante más ancho que indica la presencia de nanoestructuras sin una dirección u orientación definida.

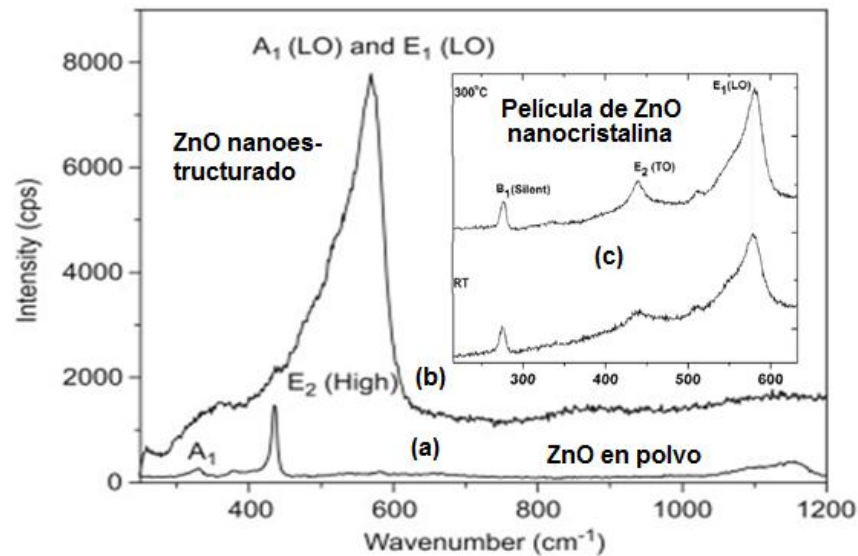


Figura 40. a) Espectro Raman ZnO en polvo, b) ZnO nanoestructurado, adaptado de: Panda, S.K., et al., 2009, c) ZnO película nanocrystalina adaptado de: Saravanokumar, et al. 2011.

Los espectros Raman de la figura 40, fueron tomados en la zona C (zona traslucida), en la frontera de la región transformada por el láser (zona oscura) y zona D. La muestra fue procesada con una fluencia integrada de $1\text{kJ}/\text{cm}^2$. Los espectros obtenidos en la zona D indican la presencia de óxido de zinc nanoestructurado, sin embargo, en esta zona la luz no se transmite a través de la muestra, esto indica que el material se encuentra cubierto por

una capa muy fina de ZnO nanoestructurado. El espectro obtenido en la zona C (zona translúcida) muestra igualmente las características del óxido de zinc nanoestructurado, sin embargo, en esta zona se produce un cambio drástico en las propiedades ópticas del material, éste se torna translucido.

Finalmente lo que se obtiene es una película delgada de óxido de zinc, donde la fluencia integrada tiene un papel importante en la modificación de las propiedades ópticas de la muestra, las zona que alcanzan altas temperaturas logran modificar todo el espesor de la película metálica y se vuelven translúcidas, Sin embargo en la zona donde la temperatura no se incrementa lo suficiente, se oxida el material dejando una capa de óxido de zinc sobre la película metálica, esto es debido a que no se logra modificar todo el espesor de la película metálica. En los cúmulos se observa un espectro similar al obtenido en la zona D sin embargo hay mayor señal Raman del óxido de zinc, esto es debido al tamaño de los cúmulos que ahí se encuentran.

Capítulo 5:

Conclusiones

El desarrollo de este tema de tesis, nos permitió comprobar la eficacia de esta técnica óptica utilizando láseres de pulsos ultracortos para la generación de óxido de zinc partiendo de una película metálica delgada de zinc. Entre las ventajas que encontramos utilizando esta técnica, tenemos la reducción en los tiempos utilizados para la oxidación del metal, tomando como referencia los tiempos empleados con técnicas tradicionales, pues se pasa de horas o días de procesamiento a solo unos segundos o minutos; se elimina el uso de equipos de grandes dimensiones como muflas y hornos, por otro lado se suprime el uso de reactivos y soluciones químicas a las que se somete el zinc o el óxido de zinc para poder depositarlas en forma de una película delgada, esta técnica utiliza bajas fluencias que se encuentran por debajo del umbral de ablación del material y se realiza en un ambiente de aire atmosférico. Esta técnica nos permite trabajar en áreas muy pequeñas y confinadas, nos posibilita el diseño de trazas de óxido que recreen una patrón, un circuito, figuras geométricas o matrices de puntos, donde.

Es importante señalar que no solo se acelera el proceso de oxidación en la película metálica, sino que también el óxido generado adquiere tamaños nanométricos con forma de aguja, espada y esferas, por otro lado la transparencia del material oxidado puede controlarse sin perder los tamaños y la forma de las nanoestructuras adquiridas, estas características no se consiguen al realizar la oxidación en un ambiente húmedo, por tratamientos térmicos o utilizando el método clásico de vapor de zinc en un ambiente de aire.

Trabajo a futuro

1. Estudio de las propiedades de luminiscencia del óxido de zinc obtenido por la técnica estudiada en esta tesis.
2. Estudio de las propiedades no lineales (generación de segundo armónico) del óxido de zinc obtenido por la técnica estudiada en esta tesis.
3. Estudio de la formación del óxido de zinc utilizando la técnica estudiada en esta tesis utilizando distintos sustratos.
4. Realización de la caracterización eléctrica, pues se sabe que es un conductor transparente con múltiples aplicaciones.
5. Estudio de la contribución térmica en la interacción del láser con el metal para comprender adecuadamente el proceso de formación del óxido.

Referencias

- Aboites, V. (2000). *El láser*. 2da. Edición, México, Fondo de cultura económica.
- Cabalín, L.M., Lasema, J.J. (1998). Experimental determination of laser induced breakdown threshold of metals under nanosecond Q-switched laser operation. *Spectrochimica Acta Part B* 53, 723-730.
- Calizo, I., Alim K. A., Fonoberov, V. A., Krishnakumar, S., Shamsa, M., Balandin, A., Kurtz R. (2007). Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires. SPIE 6481.
- Camacho-Lopez S., Evans R., Escobar-Alarcon L., Camacho-Lopez M.A., Camacho-Lopez M.A. (2008). Polarization-dependent single-beam laser-induced grating-like effects on titanium films. *Applied Surface Science*, 255 3028-3032.
- Cano Lara, M., Camacho López, S., Esparza García, A., Camacho López, M.A., (2011) Laser-induced molybdenum oxide formation by low energy (nJ)- high repetition rate (MHz) femtosecond pulses. 33, (11) 1648 - 1653.
- Corporación Química Venezolana Corquiven, C.A. (2001). Hoja de seguridad (MSDS) óxido de zinc. Recuperado de: http://www.corquiven.com.ve/esp/MSDS%5CMSDS-OXIDO_DE_ZINC.pdf
- Dong, Q., Hu, J., Guo, Z., Lia, J., Chen, J., Chen, B. (2002). Surface morphology study on chromium oxide growth on Cr films by Nd-YAG laser oxidation process. *Applied Surface Science* 202, 114-119.
- Eaton, P., West, P. (2010). *Atomic Force Microscopy*. Oxford, NY, Oxford University Press.
- España Boqueira, M. C. (2005). *Comunicaciones ópticas. Conceptos esenciales y resolución de ejercicios*. Madrid. Ediciones Díaz de Santos.
- Evans R., Camacho-Lopez S., Camacho-Lopez M.A., Sanchez-Perez C., Esparza-Garcia A. (2007). Pulsed laser-induced effects in the material properties of tungsten thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 59 (93) 436-439.
- Fauteux, C., Longtin, R., Pegna, J., Therriault. D. (2007). Fast synthesis of ZnO Nanostructures by Laser – Induced Decomposition of ZnO Acetylacetonate. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 11036 – 11047.

García Arthur, M.A., Rangel Rojo, R., Jamasbi, N., Mohebi, M. (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) 258-263.

Gonzales, E., (2011). Método experimental de deposición de películas delgadas, *Journal Boliviano de Ciencias*, 8, 22, 34-40.

Guillen, A., Olvera, M. de la L., Maldonado, A. (2001). Películas delgadas de ZnO:F depositadas por rocío químico: efecto de la temperatura de sustrato sobre las propiedades físicas. *Superficies y vacío* 13, 77-79.

Hena Granada, V. (2010). Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD). Tesis de Maestría en Ciencias Físicas. Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de Colombia. Manizales, Colombia. Recuperado de: <http://www.bdigital.unal.edu.co/1826/1/veronicahenaogranada.2010.pdf>

Hollas, M.J. (2004). *Modern Spectroscopy*. 4th. Edition, New York, NY, Wiley. Ioinin, A., Kudryashov, S., Makarov, S., Seleznev, S., Sinitsyn, D., Golosov, E., Golosova, O., Kolobov, Y., Legacher, A. (2012). Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces. *Appl Phys A* 107, 301 -305.

Jiménez Sandoval, S., Escobar Alarcón, L., Camacho López, M.A. (2011). *Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*. México, Innovación Editorial Lagares.

Kuznetsov A.I., Koch J., Chichkov B.N. (2009). Nanostructuring of thin gold films by femtosecond lasers. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 94 (2), 221-230.

Lian J., Dong Q., Guo Z., Xu Q., Yang J., Hu J., Guan Q., Chen B. (2005). Surface oxidation kinetics of Cr film by Nd-YAG laser. *Materials Science and Engineering A*, 391 210-220.

Lin, Z. W. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today* 7,6 26-33.

Londoño-Calderon, A., Jurado, J.F., Vargas- Hernández, C. (2012). Estudio vibracional de Nanoestructuras de ZnO Sintetizadas por Reacción en Estado Sólido. *Revista Colombiana de Física*, 44, 1.

Maisterrena Epstein, R.J. (2006). Características de ablación láser de metales y PMMA usando pulsos de 5ns y 80fs. Tesis de Maestría Centro de Investigación Científica y de Estudios Superiores de Ensenada., Baja California., Ensenada, México.

Marquina J, Power Ch., Gonzalez J. (2007). Raman scattering on ZnO nanocrystals, *Revista Mexicana de Física S* 53 (7) 170-173.

Martínez Pérez, L. (2005). Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxido de estaño, circonio y zinc. Tesis de doctorado en Tecnología Avanzada CICATA-IPN, México, D.F. Recuperado de: http://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/10766/PTA_D_20050700_001.PDF?sequence=1.

Mazaingue, T., Escoubas, L., Spalluto, L., Flory, F., Jacquouton, P., Perrone, A., Kaminska, E., Piotrowska, A., Mihailsecu, I., Atanaxov, P. (2006). Optical characterization of ZnO, SnO₂, and TiO₂ thin films for butane detection. *Applied Optics*, 45, 7, 1425-1435.
Moreno, L., Arango, P. (2007). Caracterización estructural y morfológica de películas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio. *Dyna*, 74, 151: 37-45.

Miksit, M., Tiburtious, C., Kischkewitz, J., Bütje, K., Warth, A., Herzig, F., Langner, R. (1996). Polvo de óxido de zinc neutron, de alta pureza, de un tamaño de partícula fino, procedimiento para su obtención y su uso. Oficina Española de Patentes y Marcas, España, Publicación: ES 2 085 707, 14pp.

Murphy, D. B. (2001). *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. New York, NY, Wiley.

Panda, S.K., and Jacobo, C. (2009). ZnO nanostructures growth with silver catalyst - effect of annealing. *Physica E* 41: 792-796.

Pandiyarajan, T., Udayabhaskar, R., Karthikeyan, B. (2012). Role of Fe doping on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures. *Appl. Phys. A.*, 411-419.

Pérez del Pino, A., Fernández Pradas, J.M., Serra, P., Morenza, J.L. (2004). Coloring of Titanium Through Laser Oxidation: Comparative Study with Anodizing, *Surf. Coat. Technol* 187, 106-112.

Pérez del Pino, A., Serra, P., Morenza, J.L. (2002). Coloring of titanium by pulsed laser processing in air. *Thin Solid Films* 415 201-205.

Pérez-L., O. I. (2009). Growing Superconductors. Handbook, CIEAUM, Mérida Yucatán, México, 57 pp.

Químicos industriales. (2006). Ficha técnica óxido de zinc sello de oro. Recuperado de: http://industriasemu.com/EMU_detalle_producto_esp.asp?Producto=Oxido%20de%20Zinc%20Sello%20Oro.

- Saravanokumar, K., C. Gopinathan, K. Mahalakshmi, V. Ganesan, V. Sathe, y C. Sanjeeviraja. (2011). XPS and Raman Studies on (002) Oriented Nanocrystalline ZnO Films Showing Temperature Dependent Optical Red Shift. *Adv. Studies Theor. Phys.* 4: 155-170.
- Schaaf, P. (2010). *Laser Processing of Materials*. Vol. 139, Heidelberg, Berlin, Springer.
- Silfvast, W.T.(1999). *Laser Fundamentals*. 2nd. edition. New York, NY, Cambridge Univ. Press.
- Simmons, J. H., Potter, K.S. (2000). *Optical Materials*. San Diego, California. Academic Press.
- Tsukamoto M., Abe N., Soga Y., Yoshida M., Nakano H., Fujita M., Akedo J. (2008). Control of electrical resistance of TiO₂ films by short-pulse laser irradiation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 93 (1), 193-196.
- Verdeja González, L.F., García Coque, Ma. P., Huerta Nosti, Ma. A. (1993). Variación de propiedades físicas del óxido de cinc con la temperatura. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, 32, 4, 267-271.
- Vorobyev A.Y., Guo C. (2006). Femtosecond laser nanostructuring of metals. *Optics Express*, 14 (6), 2164-2169.
- Wang, C., Huo H., Johnson, M., Shen, M., Mazur, E. (2010). The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations. *Nanotechnology*, 21, 075304.
- Wautelet, M. (1990). Laser-Assisted Reaction of Metals with Oxygen. *Appl. Phys. A* 50, 131-139.
- Wu, N., Shimotsuma, Y., Nishi, M., Sakakura, M., Miura, K, Hirao, K. (2010). Photo – initiation of ZnO nanorod formation by femtosecond laser irradiation, *Journal of Ceramic Society of Japan* 118[2] 147-151.
- Yang, J.Y., Ma, H.L., Ma, G.H., Lu, B., Ma, H. (2007). Phase transformation at the surface of TiO₂ single crystal irradiated by femtosecond laser pulse. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 88 (4), 801-804.
- Young, M. (1984). *Optics and Lasers Including Fibers and Integrated Optics*. 5th. Edition, Heidelberg, Berlin, Springer.

Anexo

Tabla A1. Propiedades del zinc

Propiedades Químicas	
No. Atómico	30
Valencia	2
Estado de oxidación	+2
Radio atómico	1.38 Å
Grupo	Metales de transición
Masa atómica	65.38 gramos/mol
Densidad relativa	7.14 gramos/cm ³ (ml)
Solubilidad alta en	alcoholes, ácidos o álcalis
Solubilidad baja en	Agua
Oxidación alta en	Ambientes húmedos
Oxidación baja o nula en	Ambientes secos
Propiedades Físicas	
Punto de fusión	420° C
Punto de ebullición	907° C
Color	Metálico – blanco azulado
Mineral donde se encuentra	Wurtzita (ZnS) , franklinita (ZnO), zincita (ZnO), esfalerita (ZnS), entre otras.
Sistema cristalino	Hexagonal, cúbico
Parámetros de red	a=b = 0.2664nm, c= 0.4947nm
Propiedades Térmicas	
Calor Específico a 25°C (J/ °K * kg)	388
Calor Latente de Evaporación (J / g)	1748
Calor Latente de Fusión (J / g)	111
Coefficiente de Expansión Térmica 0-100 °C (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	31.0
Conductividad Térmica 0-100°C (W /m * °K)	116

Tabla A2. Propiedades del óxido de zinc

Propiedades Químicas	
Fórmula	ZnO – Semiconductor
Grupo	II – VI
Solubilidad	baja en agua 160kg/m ³ a 28°C
Propiedades Físicas	
Punto de fusión	1975°C (Corporación Química Venezolana Corquiven, C.A., 2001).
Masa molar	81.41 g/mol
Densidad	4.4 g/ml
Color	Blanco (bulto) , transparente (en película delgada), gris o amarillo
Propiedades Ópticas	
Energía de band prohibida	3.2 eV (387.45nm)
Grupo espacial	P6 ₃ mc (C _{6v} ⁴)
Emisión en el UV	Hexagonal. ZnO – Azul
Tiempo de decaimiento L ₀ ε ⁻¹	10 ⁻⁷ segundos
Longitud de onda del pico de emisión	385 nm
Emisión en el visible	Hexagonal. ZnO – Verde
Tiempo de decaimiento L ₀ ε ⁻¹	10 ⁻⁶ segundos
Longitud de onda del pico de emisión	505 nm

Los minerales que contienen sulfuro, óxido o selenuro de zinc deben pasar por varios procesos antes de obtener zinc puro, dependiendo del proceso y del mineral del que es extraído se pueden encontrar impurezas que son consideradas contaminantes del zinc, las impurezas pueden ser de: Mn, Cd, Hg, In, Tl, Ga, Ge, Sb, Sn, Pb, Ag y Fe.

Polvo o bulto de óxido de zinc

ZnO (100%) polvo seco sólido.

Especificación del producto:

Vía seca

Granulometría: Tamaño de partícula del 95% comprendido entre 0.1 – 10 µm.

Vía Húmeda

Granulometría: Tamaño de partícula de 2 a 125µm

Tabla A3. Síntesis de óxido de zinc en polvo o bulto

Procedimiento para la obtención de ZnO puro	Descripción del proceso
Por vía húmeda	Existe una reacción de una disolución de sal de zinc con un exceso de una disolución de un hidróxido de metal alcalino, de hidróxido amónico, de un carbonato de un metal alcalino o de carbonato amónico. La reacción da lugar a la precipitación de hidróxido de zinc o de un carbonato de zinc básico que, por tratamiento térmico (calcínación), se transforma en óxido de zinc. Desventajas: contiene impurezas en forma de óxidos residuales de metales.
Para aplicaciones de protección solar. (Miksit, et al., 1996)	Disolución de sulfato de zinc purificada por tratamientos con lejía de sosa y cloro, se diluyeron con la misma cantidad de agua destilada y la disolución ya diluida se calienta a 60° C, temperatura a la que se mantiene 20 minutos sometida a agitación; manteniendo la temperatura de 60° C, se añade una disolución de carbonato sódico. El PH aumenta después de la agitación. Se filtra el precipitado de carbonato básico de zinc, se lava, se seca y se calcina durante 1 hora a 430° C. Se obtiene polvo de óxido de zinc neutro.
Americano o directo Vía seca. (Adaptado de: http://www.azsa.es/ES/Calidad/Productos/Paginas/Oxidodezinc.aspx)	Se parte de residuos que contienen zinc . El material se mezcla con un agente reductor (coque pulverizado) y se alimenta a un <u>horno</u> . El Zn se reduce a elevando la temperatura (aprox 1000° C) dando lugar a <u>zinc</u> que <u>se vaporiza</u> a dicha temperatura. Se <u>inyecta aire</u> sobre la superficie lo <u>que oxida el zinc</u> en estado vapor produciéndose óxido de zinc que es arrastrado por la corriente de aire saliente. Este estado del proceso se efectúa en reactores con calentamiento directo tales como hornos rotativos y hornos verticales de solera múltiple. El óxido de zinc se enfría con un exceso de aire, y se separa de la mezcla ZnO/aire en cámaras de sedimentación, en el que la distribución fraccionada de las partículas de ZnO tiene lugar según su tamaño. En este proceso se obtiene baja pureza en el ZnO comparado con el proceso indirecto.
Francés o indirecto Vía seca. (Adaptado de: http://www.azsa.es/ES/Calidad/Productos/Paginas/Oxidodezinc.aspx)	Se parte de metal <u>de Zinc</u> (con pureza del 92 – 99.995 %), metal refinado, residuos metálicos. El zinc <u>se funde</u> , <u>se vaporiza a 907°C</u> , y <u>se oxida con exceso de aire</u> en estado vapor a óxido de zinc. La primer etapa del proceso se efectúa en reactores con calentamiento directo tales como muflas, retortas (recipiente de vidrio que sirve para la destilación) y hornos rotativos. A continuación el vapor de zinc se quema (oxida) para producir óxidos de zinc, que se enfría con un exceso de aire, y se separa de la mezcla ZnO/aire en cámaras de sedimentación, en el que la distribución fraccionada de las partículas de ZnO tiene lugar según su tamaño. Este método es el más utilizado para la producción de ZnO

Películas delgadas de óxido de zinc.

Las técnicas de depósito pueden entenderse como una serie de procesos donde un material sufre una transformación de una fase gaseosa a una sólida, sin embargo existen otros procesos en los cuales una capa de una sustancia es formada por aplicación gradual del material. (Pérez, 2009). Las técnicas se pueden clasificar en Físicas y Químicas

PVD - Physical Vapor Deposition

CVD - Chemical Vapor Deposition

dentro de esta clasificación podemos encontrar algunas como Sputtering (RF, DC o reactivo) y Pulsed Laser Deposition (PLD), Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (PAPVD) que son físicas y Molecular Beam Epitaxy (MBE), Metal – Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Metal – Organic Chemical Vapor Epitaxy (MOCVE), Metal – Organic Vapor – Phase Epitaxy (MOVPE) que son químicas.

Tabla A4. Síntesis de óxido de zinc en película delgada.

Técnicas de depósito	Descripción de la técnica	Parámetros y resultados
<p>PAPVD Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (Moreno, et al., 2007).</p>	<p>Se utiliza un arco pulsado para generar evaporación del cátodo donde se encuentra el zinc. La técnica consiste en la <u>evaporación del zinc</u> utilizando como fuente una descarga eléctrica <u>en una atmósfera de oxígeno</u>. Se forman iones de Oxígeno y Zinc quienes reaccionan químicamente para dar lugar a la formación de una película delgada de ZnO sobre el sustrato que se encuentra en el cátodo.</p> <p>Películas de ZnO depositadas sobre sustrato de vidrio con espesores de cientos de nanómetros, tamaño de grano de 0.529 Å, rugosidad promedio de 98.6 Å.</p>	<p>Obtención de películas de ZnO depositadas en vidrio, con estructura hexagonal y orientación preferencial en dirección (002), dirección perpendicular al sustrato.</p> <p>Distancia entre blanco – sustrato: 5mm. Tiempo de descarga glow: 10 min. Corrientes para la descarga glow: 50mA. Presión descarga glow: 2mbar Presentan agrietamientos y microgotas en la superficie.</p>
<p>SILAR Successive ionic layer adsorption and reaction. (Hena Granada, 2010)</p>	<p>El sustrato se sumerge de manera secuencial en 2 soluciones separadas. Una solución aniónica y otra catiónica con una etapa intermedia de enjuague (agua destilada) entre ambas soluciones. La primer capa delgada involucra la adsorción de una capa del catión precursor (complejo) seguido por la reacción química de la capa del anión absorbido, generándose una reacción entre los iones del ión precursor de carga opuesta y los iones absorbidos, esto produce una precipitación heterogénea y la respectiva formación de una película sobre el sustrato. El SILAR controla la velocidad del proceso de depósito y el espesor de la película, a través de las dos soluciones separadas. Por lo que se produce homogeneidad de las capas, controlando el tiempo que permanece el sustrato en cada una de las soluciones y evita la precipitación homogénea.</p>	<p>Obtención de película de ZnO depositada en vidrio, con estructura hexagonal y orientación preferencial (002).</p> <p>Tamaño de grano 9.5 y 24.1 nm, con los modos vibracionales: 332,380, 410, 437, 580, 1050 y 1100 cm^{-1}.</p> <p>Las películas son uniformes, los parámetros de crecimiento y el número de ciclos controlan el tamaño de los cristales y en consecuencia la energía de la banda prohibida de la película.</p>

<p>RF sputtering Erosión catódica. (Özgür, et al., 2005)</p>	<p>El crecimiento se realiza en ambientes de $O_2/Ar+ O_2$ con presiones de 10^{-3} a 10^{-2} Torr. El O_2 se utiliza como el gas para el sputtering reactivo mientras el Ar como el gas más utilizado para el sputtering. Para el sputtering DC se utiliza un ambiente mezclado con Ar + O_2 y un blanco de zinc. La potencia utilizada para el RF aplicada al plasma es sintonizada para regular la tasa de rendimiento del blanco de ZnO. Se realiza un presputtering de 5 a 15 min antes de la deposición para remover contaminantes en la superficie del blanco, haciendo más estable el sistema y alcanzando las condiciones óptimas. (se alcanzan ciertas temperaturas para los sustrato y se utiliza un blanco del material).</p>	<p>Las temperaturas de sustrato dependerán del material utilizado.</p> <p>Los parámetros del sputtering como temperatura de sustrato, potencia RF, presión del gas y composición, afectan las películas depositadas de ZnO en su estructura y propiedades ópticas.</p> <p>Es una técnica de bajo costo, es simple y utiliza bajas temperaturas para su operación, las películas son de alta pureza.</p>
<p>MBE Molecular beam epitaxy (Özgür, et al., 2005)</p>	<p>Para el depósito de películas de ZnO, se utiliza el Zn y O_2 como materia base. El Zn de alta pureza se evapora de una célula, cuando la temperatura de la célula varía se puede examinar el flujo de Zn en la tasa de crecimiento y en las propiedades del material. El haz de los radicales de oxígeno pueden ser generados por ECR o una fuente RF de plasma, este haz es dirigido a la superficie de la película para obtener alta oxidación. Cuando el plasma O es usado la presión de la cámara durante el crecimiento es de 10^{-5} Torr.</p>	<p>Se tiene control preciso sobre los parámetros de deposición y capacidad de diagnosticar in situ.</p> <p>Para películas de alta calidad de ZnO se reportan temperaturas de 350 – 650 °C con una tasa de crecimiento de 0.3 – 0.7 $\mu\text{m}/\text{h}$.</p>
<p>PLD Pulsed laser deposition (Özgür, et al., 2005)</p>	<p>Una alta potencia de un láser pulsado se utiliza para evaporación del material de un blanco de ZnO conservado la estequiometría en la interacción. Como resultado se tiene una pluma de partículas que se dirigen en la dirección normal a la superficie del blanco. La pluma se expande del blanco con gran velocidad y se distribuyen las partículas. El material ablasionado se condensa y se deposita en el sustrato colocado al lado opuesto del blanco. Se utiliza un láser excimer KrF $\lambda=248\text{nm}$, ArF $\lambda=193\text{nm}$ y Nd:YAG pulsado de $\lambda=355\text{nm}$, para la ablación láser en un ambiente de oxígeno utilizando un blanco de ZnO.</p>	<p>La ventaja es la habilidad para crear fuentes de partículas de alta energía, permitiendo alta calidad en el crecimiento de las películas a bajas temperaturas de sustrato típicamente en un rango de 200 a 800 °C y ambiente de operación de gas con presiones de 10^{-5} a 10^{-1} Torr.</p> <p>Las propiedades dependen principalmente de la temperatura del sustrato, presión del ambiente de oxígeno y la intensidad láser.</p>
<p>CVD Chemical Vapor Deposition (Özgür, et al., 2005)</p>	<p>La deposición ocurre como resultado de reacciones químicas de precursores en fase vapor sobre el sustrato, el cual muestra crecimiento por los portadores del gas. La reacción toma lugar en un reactor donde es necesario un incremento en la temperatura que es creado en la dirección del flujo del gas. Los blancos de ZnO se colocan en la zona de evaporación en la cual la temperatura alcanza los 770°C. Las reacciones químicas entre el ZnO y el H_2 toman lugar en la zona de evaporación donde se obtienen $Zn + H_2O$, finalmente en el sustrato ocurre la reacción inversa cuando la temperatura se mantiene a 590 – 610 °C obteniendo ZnO + H_2.</p>	<p>La película muestra bastante alta cristalinidad y propiedades ópticas y eléctricas.</p>
<p>Rocío químico (Guillen, 2001)</p>	<p>Se prepara una solución disolviendo acetilacetato de zinc en una mezcla de metanol, agua y ácido acético (500:300:150) respectivamente. La concentración fue de 0.4M. Se utilizaron sustratos de vidrio sodocálcico que fueron lavados en ácido nítrico y agua desionizada (50:50) la cual se calienta a 80°C, se realizaron 3 enjuagues en ultrasonido por periodos de 10 minutos cada uno, finalmente se secan en un flujo de nitrógeno. Los sustratos se colocan en un baño de estaño líquido, cuyas temperaturas se varió de 450°C a 525°C con intervalos de 25°C.</p>	<p>La calidad y tipo de crecimiento de las películas dependerá de las temperaturas y tipos de sustrato de los flujos de la solución y el gas portador.</p> <p>Se obtienen películas policristalinas con estructuras hexagonal tipo wurtzita con orientación preferencial (002). Tamaño de grano del orden de 100nm.</p>

Monocristal de óxido de zinc

Técnicas utilizadas para el crecimiento de monocristales de óxido de zinc.

Tabla A5. Síntesis de óxido de zinc en monocristales. (Adaptado de: Özgür, 2005)

Método	Proceso	Parámetros y resultados
Hidrotérmicas	Se utiliza un cristal de ZnO como semilla y sinteriza cadenas de ZnO junto con soluciones acuosas de KOH y LiOH que se usan como nutrientes los cuales son colocados en un crisol dentro de un autoclave. El horno es vertical y presenta 2 zonas con diferentes temperaturas. El ZnO se transfiere de los nutrientes en zonas de alta temperatura a la semilla a zonas de baja temperatura. El interior de la autoclave se usa para evitar impurezas de la solución acuosa. Las formas obtenidas dependen de los precursores y la basicidad de la solución y la forma del cristal semilla. El color no es uniforme por el crecimiento anisotrópico del material y la orientación.	Material base: cristal de ZnO Tamaño de cristal: 10 mm Tiempo: 2 semanas Temperaturas: 300 – 400°C Presiones: 70 y 100MPa
Fase vapor	Se utiliza <u>ZnO puro en polvo</u> como fuente y se colca en la parte final caliente de un tubo cerrado horizontal (1150°C). El material se transporta al enfriador al otro extremo del tubo (1100°C), se utiliza H ₂ como gas ya que la presión del O y Zn son más bajas que la del ZnO a esa temperatura. La reacción en la zona caliente es: ZnO(s)+ H₂(g) -> Zn(g)+ H₂O(g) , el ZnO se forma en la salida del enfriador por la reacción reversible asistida por una semilla de un cristal. Para mantener las propiedades estequiométricas se coloca una pequeña cantidad de vapor de agua. El vapor se transporta usando cloro y carbón para lograr el crecimiento del monocristal de ZnO.	Material base: ZnO puro en polvo Tamaño de monocristal: 5 cm y 1 cm de espesor. Tiempo de crecimiento: 150 – 175 horas Temperaturas: 950 - 1150°C Movilidad a temperatura ambiente: 205 cm² / V*s
Fusión	La masa fundida de <u>ZnO</u> se coloca en un crisol a temperatura baja. La fuente de calor usada durante la operación de fusión es de RF que induce calor, dicha energía es algunos Joules, hasta que <u>el ZnO es fundido</u> alrededor de los 1900°C . Una vez fundido, el crisol se retira lentamente de la zona caliente y esto permite la cristalización del material fundido.	Material base: ZnO Temperatura: 1900°C Movilidad: 131cm²/V*s

Nanoestructuras de óxido de zinc.

El óxido de zinc al sintetizarse bajo condiciones específicas puede presentar nanoestructuras como: nanocombs, nanorings, nanohelices/nanosprings, nanobows, nanobelts, nanowires and nanocages. Algunas propiedades de estas nanoestructuras son similares a las encontradas en el material en bulto, como la presencia de estructura wurtzita (hexagonal), propiedades semiconductoras, pizeoeléctricas, no centrosiméticas y biocompatibles.

Las aplicaciones de las nanoestructuras dependerán de estas propiedades que presente el material. En el caso de los nanobelts se utilizan como transistores de efecto de campo, sensores de gas ultrasensibles de nanotamaño, nanoresonadores, naonocantilevers, los

nanosprings y nanorings son utilizados para transductores de nanoescala, actuadores y sensores, los nanocables porosos se usan en filtros y sensores de gas (Lin, 2004).

Tabla 6. Síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc.

Método	Proceso	Parámetros y resultados
<p>Nanoestructuras de ZnO en forma de flor Laser direct writing + Hydrothermal method (Guo, et al., 2012)</p>	<p>Primer etapa: Se deposita una película de GaN de 2µm sobre un sustrato de LiAlO₂ a baja temperatura por la técnica de MOCVD. El sustrato se limpia y se le coloca una capa de PMMA (polimetil metracrilato) de 1µm de espesor por spin coated, el sustrato rota a una velocidad de 4000 ciclos por minuto, después se calienta en una base a 100 °C durante 10 minutos.</p> <p>Segunda etapa: Utilizando un láser de Ti:Sapphire que emite luz polarizada lineal, con pulsos de duración de 150fseg y frecuencia de 1kHz se realizan irradiaciones sobre la muestra que se encuentra montada en una estación xyz. El haz es enfocado con un objetivo de microscopio de 100x (NA=0.8). El número de pulsos es controlado con un obturador electromecánico y la energía es monitoreada con un detector piroeléctrico.</p> <p>Tercer etapa: Se prepara una solución nutritiva de una acuosa que contiene nitrato de zinc [Zn (NO₃)₂ · 6H₂O] y [(CH₂)₆ N₄ HMT] con una concentración de 0.025 mol/L. El sustrato se sumerge en la solución reactiva y se calienta a una temperatura constante de 90°C se mantiene agitada durante 1 h. Después del depósito, el sustrato es lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente.</p>	<p>Se obtuvo crecimiento de nanoflores de ZnO que consiste en crecimientos de nanohojas de 100nm.</p> <p>Los parámetros de irradiación son: duración del pulso: 150fseg Energía por pulso: 1 µJ formándose nanoondas alrededor de las flores.</p>
<p>nanorods Reacciones Químicas+ Irradiación con láser de pulsos ultracortos (fs) + Tratamientos térmicos. (Wu, 2010)</p>	<p>Se inicia con una solución de 0.02M ZnCl₂ Y 0.032 – 0.2m NH₄OH con un pH que va de 8.5 a 10.5 en ambiente alcalino. Se utiliza un láser pulsado de femtosegundos que se enfoca en un líquido y transfiere la energía a la solución precursora. La solución inicial muestra decremento en lo turbio de la solución y un incremento en el pH por la formación de amonio de zinc complejo, como consecuencia de la irradiación láser de femtosegundos en un ambiente normal. La radiación láser produce un modo Gaussiano con una duración de pulso de 230 fs y una frecuencia de 1kHz y energía por pulso de 0.5mJ/pulso y una longitud de onda de 780nm, el haz es enfocado por un objetivo de 20X (NA=0.40), en una solución precursora que se encuentra en un recipiente de cuarzo colocada en un agitador magnético para mantener la homogeneidad. La irradiación fue realizada por 60 minutos y la solución se transfirió a un horno para realizarle un tratamiento térmico de 80°C a 100°C durante 120 minutos. La muestra fue preparada por fundición de la solución en un sustrato de silicio y evaporándose a una temperatura ambiente.</p>	<p>Se formaron nanorods de ZnO con estructura hexagonal aplicando el tratamiento térmico a 80°C se consiguieron diámetros de 40 a 80nm. El tamaño decrece con el aumento del pH.</p> <p>Con energías por pulso del láser de 0.5mJ durante 60 min más el tratamiento térmico a 100°C por 120 minutos se obtuvieron: Con pH= 8.5, diámetros: 38nm y longitudes: 164nm. Con pH= 9.5, diámetros: 44nm y longitudes: 233nm. Con pH= 10.5, diámetros: 68nm y longitudes: 515nm.</p>
<p>nanoestructuras Reacción química + Irradiación láser. (Fauteux, et al., 2007)</p>	<p>Una cantidad de 0.4 g de hidrato acetilacetona de zinc (Zn(C₅H₇O₂)₂ H₂O mayor a 95% de pureza) se mezcla con 2ml de agua desionizada y 2ml de etanol desnaturalizado por 5 min formando una solución de 0.355M de Zn(AcAc)₂ H₂O.</p> <p>Unas gotas de la solución se transfieren al sustrato de cuarzo. El radio promedio de la gota fue de 5mm. Previamente se realizó limpieza del sustrato: se colocó 15 min en etanol, 15 min en agua desionizada y 15 min en acetona. El sustrato se coloca en una corriente de aire caliente a 200°C durante 3 min. El Zn (AcAc)₂ es hidrofóbico, se precipita parcialmente en el sustrato, el cual se cubre de una película de la solución.</p> <p>Posteriormente utilizando un láser no enfocado se irradió el centro de la zona cubierta de la solución. El láser utilizado fue de CO₂ λ=10.6 µm, con una cintura de 4mm, que opera en el modo TEM00 en un</p>	<p>Los nanocables se observaron en la zona central de la reacción (100 µm) con potencias de 20W durante 5 seg.</p> <p>La longitud de los cables fue de 4.4 µm y un ancho de 47nm. Los nanoplates y nanonails tienen estructura hexagonal y un ancho de 100 y 300nm.</p>

	<p>ambiente de aire a 23°C con baja humedad, la irradiación se realizó con un ángulo de incidencia de 45°. Los tiempos de irradiación fueron de 2 a 10 s y la potencia de 5 a 30W con irradiancia de 40W/cm² (5W, 10s) y 239W/ cm² (30W, 10 s).</p> <p>Al incidir el haz la solución comienza a modificar su superficie y a evaporarse. La evaporación tarda 5seg con potencias de 10 W y 2seg con potencias de 20 W.</p> <p>Se observan depósitos blancos en la superficie del sustrato después de la irradiación de 5seg a potencias superiores o iguales a 15W.</p>	
--	--	--

La obtención de nanoestructuras está relacionada con la técnica y los parámetros utilizados para la síntesis del material, algunas técnicas involucran un proceso adicional a la síntesis, como el procesamiento láser para la obtención de ellas con diferentes estructuras.

Existen otro tipo de parámetros que permiten el crecimiento preferencial de un tipo de nanoestructura y a demás incrementa o reduce algunas de las propiedades y características del material nanoestructurado.

En el caso de la síntesis de películas de ZnO, uno de los parámetros importantes que afectan la estructura, morfología y propiedades en las nanoestructuras obtenidas, es el tipo de sustrato utilizado. El crecimiento y la orientación de las nanoestructuras dependerán de las características estructurales del sustrato (Doherty, et al., 2007).

Existen algunos reportes sobre los cambios en las propiedades de fotoluminiscencia de nanoestructuras de ZnO cuando se utilizan sustratos diferentes como Silicio y zafiro. Cabe señalar que para un mismo sustrato que presenta diferentes planos de orientación también cambian las características de las nanoestructuras obtenidas (Doherty, et al., 2007).

Las nanoestructuras aumentan la señal de algunas propiedades ópticas como son: señal de fotoluminiscencia (Chen, et al., 2012) y señal de segundo armónico (Guo, et al., 2007).

Por otro lado se ha reportado que los materiales nanoestructurados como nanocables sometidos a incrementos de temperatura aumentan su longitud y su diámetro, sin embargo para temperaturas muy altas se comienza a formar material con tamaños micrómetros o milimétricos (Chen, et al., 2012).