

# DEPOSITO POR LÁSER PULSADO (PLD)

---

*Fecha de aceptación: 02/05/2025*

**Michelle Judith Salgado Meza**

Universidad de Sonora

## RESUMEN

Este capítulo examina el Depósito por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés), una técnica versátil para la creación de películas delgadas utilizadas en diversas aplicaciones tecnológicas. PLD utiliza un láser de alta energía para vaporizar material de un blanco, que luego se deposita sobre un sustrato formando una película delgada. Esta técnica es conocida por su capacidad para crear películas de alta calidad con una composición química que refleja fielmente la del material del blanco.

El capítulo comienza describiendo los componentes básicos de un sistema PLD: un láser de alta potencia, típicamente un láser de excímero o de Nd:YAG, un blanco de material objetivo, y una cámara de vacío donde se realiza el depósito. El láser se enfoca en el blanco, provocando la ablación del material en forma de un plasma

que se expande hacia el sustrato colocado en la línea de visión. Este proceso permite el control preciso de la composición y la estructura de la película depositada, lo que es esencial para aplicaciones donde se requieren propiedades específicas de los materiales, como en superconductores, películas ferromagnéticas y materiales piezoeléctricos.

El capítulo detalla los parámetros clave que influyen en el proceso de PLD, incluidos la energía y la longitud de onda del láser, la distancia entre el blanco y el sustrato, la presión del gas ambiente y la temperatura del sustrato. Cada uno de estos parámetros afecta el tamaño de las partículas, la tasa de deposición y la morfología de la película resultante. Se discuten en profundidad los efectos de variar estos parámetros, proporcionando ejemplos de cómo diferentes configuraciones pueden influir en la calidad y las propiedades de las películas delgadas producidas.

Se presentan varios ejemplos de materiales que se pueden sintetizar

utilizando PLD, como superconductores de alta temperatura, películas ferromagnéticas y materiales cerámicos avanzados. Cada caso de estudio demuestra cómo la técnica permite el depósito de películas con alta fidelidad composicional y excelente control de la microestructura, lo que es crucial para la investigación de nuevos materiales y el desarrollo de dispositivos de alto rendimiento.

Además, el capítulo explora las ventajas y limitaciones de PLD. Las ventajas incluyen la capacidad de depositar casi cualquier material, desde metales hasta compuestos complejos, y la facilidad para ajustar las condiciones de proceso para optimizar las propiedades de las películas. Sin embargo, también se discuten limitaciones como la necesidad de un alto vacío y equipos costosos, y la dificultad para escalar el proceso a niveles industriales.

## INTRODUCCIÓN

La ablación láser es el conjunto que acoge varias técnicas para obtener películas delgadas en las que el material se encuentra en forma de bulto en estado sólido y es evaporado por un haz de rayo láser para adherirse así al sustrato. El método permite evaporar muchos tipos de materiales incluidos semiconductores, aislantes, superconductores, ferroeléctricos, polímeros e incluso aquellos con alto punto de fusión.

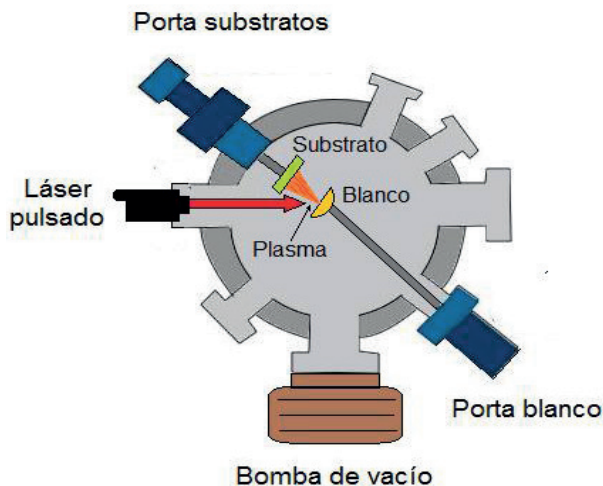
El sistema consiste en un láser, que es la fuente de excitación y una cámara al vacío donde se lleva a cabo la evaporación. Se pueden utilizar diferentes láseres con frecuencias desde el infrarrojo hasta el ultravioleta cercano y en este modo (PVD) se usa un láser en operación continua. El blanco y el sustrato están separados unos centímetros. El blanco generalmente está rotando para obtener una película homogénea y el sustrato se calienta para tener una adhesión mayor del material y un mejor crecimiento epitaxial. La técnica de PLD (Depósito por Láser pulsado, por sus siglas en inglés, utilizadas en adelante para hacer referencia a esta técnica) se ubica en este conjunto de sistemas, dentro de la clasificación de Depósito por Vapores Físicos (PVD, por sus siglas en inglés) (Schöning, et.al., 2001).

El depósito por láser pulsado es una técnica que funciona bajo el principio de la ablación láser con la diferencia de que en esta el láser no trabaja de manera continua si no en forma de pulsos, como su nombre lo indica, condición que contribuye en las características finales de las películas obtenidas.

Para obtener películas delgadas por PLD se hace incidir un haz de rayo láser sobre el blanco del material a cierta frecuencia, el material se evapora desprendiéndose del blanco y elevándose a manera de pluma para depositarse así en el sustrato, el cual se encuentra en una posición sobre el blanco y separado de él unos centímetros.

Las partes del equipo son las observadas en la figura 1: Una cámara con un conjunto de bombas para ponerla a alto vacío, se recomienda que ésta tenga una ventana para verificar el correcto funcionamiento del equipo, el láser como fuente, un conjunto de

espejos para direccionar el haz de rayo láser, un plato para colocar el blanco del material a ablacionar, el cual pudiera ser también un carrusel de platos para poder depositar distintos materiales en una misma película, una superficie para colocar el sustrato posicionada sobre el plato del blanco y separada de esta algunos centímetros y a su vez incorporada a un calentador.



**Figura 1.** Equipo para PLD.

Las reacciones físicas que ocurren dentro de la cámara durante el depósito pueden dividirse en cuatro partes:

1. Primero la superficie del material objetivo absorbe la radiación del láser; la profundidad con la que el láser penetre dependerá de la longitud de onda de éste y del índice de refracción del blanco, el campo eléctrico generado por el láser es tan fuerte que los electrones se excitan, decaen al estado basal y emiten fonones, calentando la superficie. Debido a que en esta parte se deposita una gran cantidad de energía en un espacio muy pequeño y un tiempo muy corto (en el orden de pocos nanosegundos) aparece una interfaz sólido-líquido en la superficie que se mueve hacia el interior y continúa avanzando mientras el material se evapora en una forma muy particular llamada pluma.

2. La absorción fotónica del vapor del material forma un plasma paralelo al vector normal del objetivo al sustrato debido a la repulsión de Coulomb, constituido por iones, moléculas, gotas pequeñas y partículas del blanco que son arrancadas íntegramente de él. Una vez formada la pluma esta se va a propagar al blanco, la dirección dependerá del ángulo de incidencia del láser, la densidad de la pluma se puede describir mediante una curva Gaussiana.

La forma que adquiere la pluma depende directamente de la presión a la que se encuentre la cámara: si el vacío es muy bueno, por lo general ultra alto vacío, el cual

se consigue haciendo fluir un gas inerte al interior del equipo llamado también gas de fondo, la pluma será delgada y dirigida hacia arriba; los gases inertes ayudan a disminuir la dispersión. Si el vacío es medio, se observa una separación entre los iones de alta energía y las especies menos energéticas, ensanchando con ello la pluma. Si el vacío es pobre y por lo tanto la presión es alta la expansión de la pluma será mayor, en este caso las especies de alta energía desaceleran y como consecuencia las tasas de depósito se reducirán e incluso pueden presentarse cambios en la estequiometría de las películas.

La expansión de la pluma en el vacío se considera adiabática, siempre que no haya transferencia de masa y energía a la pluma de la ablación, por lo tanto, la expansión de la pluma se denomina casi libre de colisiones. Según el modelo Anisimov, et.al. (1996), la expansión de la columna se caracteriza por un elipsoide. Como la tasa de ablación (en el láser a ns, del cual se hablará más adelante) excede de 0.1 de monocapa por segundo, se forman altas densidades de partículas en la superficie del objetivo. La dispersión múltiple entre especies de plumas tiende a equilibrar térmicamente el plasma, dando como resultado la formación de la llamada capa de Knudsen (Yang, et.al., 2000). Esta capa modifica la distribución de Maxwell-Boltzmann a una función de desplazamiento, que incluye el centro de velocidad de masa dado por:

$$f(v) = A \left( \frac{m}{2\pi k} \right)^{\frac{3}{2}} v^n \exp \left( \frac{-m(v-u)^2}{2kT} \right) dv \quad (1)$$

Donde  $m$  es la masa de las partículas,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $v$  es la velocidad a lo largo de la dirección de propagación,  $u$  es la velocidad de la corriente,  $T$  es la temperatura de la corriente que describe la distribución angular de la propagación y  $n$  es un número entero.

Como se mencionó, se puede utilizar un gas de fondo para reducir la energía cinética de la especie de pluma y para aumentar el número de reacciones químicas entre la pluma y el gas formando con ello especies atómicas y diatómicas. A una presión de fondo baja (<1 Pa), la expansión de la pluma es similar a la ablación en el vacío. A presiones de fondo intermedias (10–100 Pa), el gas de fondo influye progresivamente en la dinámica de la pluma. Durante la expansión de la pluma en un gas de fondo, empuja el gas hacia afuera, introduciendo así una compresión del gas y de la columna de plasma. Si se reduce la trayectoria libre media de la especie de la pluma se forma una onda de choque y la presión de la pluma iguala la presión de fondo (Amoruso, et.al., 1999). Según el modelo de Zeldovich y Raizer, la masa de la pluma se puede determinar de la siguiente manera:

$$M_p \approx \frac{2}{3} \pi R^2 s k w p_g \quad (2)$$

Donde  $p_g$  representa la densidad del gas y  $R$  es la distancia a la que comienza la onda de choque hemisférica.

La expansión esférica calculada utilizando el modelo de onda expansiva puede describirse como:

$$R_{b,w}(t) = \epsilon_0 \left( \frac{2\epsilon_0}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (3)$$

Donde  $\epsilon$  y  $\rho$  son constantes determinadas por la relación de calor específico y la densidad de masa de la película.

A presiones superiores a los 100 Pa, tiene lugar un fuerte confinamiento de la pluma con una corta distancia de detención.

3. Una vez formada la pluma el material se deposita en el sustrato. En este punto se determina la calidad de las películas ya que las especies que salieron del blanco con alta energía pueden ocasionar pulverización en el objetivo causando la formación de defectos (Zúñiga & Requena, 2007).

4. Al momento en el que el pulso del láser se detiene, el blanco se re-solidifica recuperando por sí solo su morfología.

El modelo térmico utilizado para estudiar la interacción entre el láser y el sólido despreciando la difusión térmica es el dado por la siguiente ecuación:

$$A(x, t) = [1 - R(x, t)]I(t)\alpha e^{-\alpha x} \quad (4)$$

Donde: A es la energía debido al láser en cada punto del espacio y en cada instante, I(t) la intensidad del pulso del láser,  $\alpha$  el coeficiente de absorción del blanco y R su reflectividad.

Al considerar que en la primera etapa del proceso hay una transición líquido-vapor se extiende el modelo térmico incluyendo el efecto de la presión superficial del líquido ( $P_s$ ) sobre la temperatura de vaporización ( $T_v$ ) con la ecuación de Clausius-Clapeyron (Vaziri, et.al., 2010):

$$T_v = \left[ 1/T_o - \ln \ln (P_s/P_o) / \Delta H \right]^{-1} \quad (5)$$

Donde:  $T_o$  es la temperatura de vaporización,  $P_o$  presión atmosférica y  $\Delta H$  el calor latente de vaporización.

El proceso de nucleación y la cinética de crecimiento de la película dependen de varios parámetros:

**Características del láser:** el flujo (Joule/cm<sup>2</sup>) y la energía del láser y el grado de ionización del material afectarán la calidad y la estequiometría de la película (Ohnishi, et.al., 2008). En general, la densidad de nucleación aumenta de manera proporcional con el flujo de depósito por lo que si el láser cuenta con una menor longitud de onda la tasa de depósito será mayor.

Temperatura de la superficie: esta tiene un gran efecto sobre la densidad de nucleación la cual disminuye a medida que aumenta la temperatura (Ferguson, et.al., 2009). El calentamiento de la superficie se puede obtener mediante una placa calentadora directamente en contacto al momento de la síntesis o con un láser de CO<sub>2</sub> (May-Smith, et.al., 2008).

Superficie del sustrato: la preparación previa de la superficie (como el grabado químico) (Koster, et.al., 1998), el mal funcionamiento del sustrato y su rugosidad pueden afectar el crecimiento.

Presión: como se mencionó anteriormente, contar con un alto vacío obtenido mediante el flujo de un gas inerte es importante para la forma de la pluma y para asegurar una transferencia estequiométrica optima del material objetivo a la película de lo contrario se verá afectada la calidad del depósito (Ohtomo, & Hwang, 2007).

En la técnica de PLD se produce una sobresaturación en el sustrato durante la duración del pulso del láser, el cual dura alrededor de 10 a 40 nanosegundos (Granozio, et.al., 2006) dependiendo de su naturaleza, lo que contribuye a que la rugosidad de la película depositada sea mínima.

Las ventajas de esta técnica son (Schneider & Lippert, 2010):

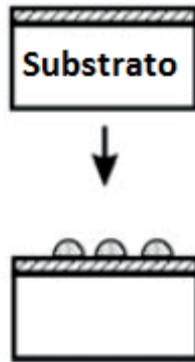
- Se pueden evaporar compuestos complejos y conservar su estequiometría.
- El proceso resulta muy limpio ya que la fuente está fuera de la cámara y el tiempo de duración del depósito es generalmente corto.
- El control de la tasa de crecimiento es muy preciso.
- Su reproducibilidad es alta.
- El hecho de que el láser no forme parte del sistema de vacío permite tener un grado de libertad considerable en la geometría de la ablación.

Entre las desventajas que presenta la técnica se encuentran:

- Debido a las altas energías del láser pueden ser expulsadas tanto partículas macroscópicas como microscópicas, lo que puede ser perjudicial para las propiedades deseadas de las películas.
- La gran energía cinética de algunas especies de plumas provoca la vibración y defectos en la superficie del sustrato y de la película en crecimiento.

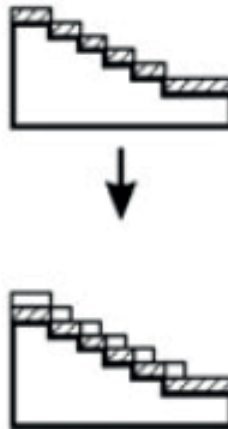
Utilizando la técnica de PLD son posibles tres modos de crecimiento (Aziz, 2008):

Crecimiento capa por capa: en este modo de crecimiento, las islas se nuclean en la superficie hasta alcanzar una densidad de isla crítica, a medida que se agrega más material las islas continúan creciendo hasta que comienzan a toparse entre sí, esto se conoce como coalescencia. Una vez que se alcanza la coalescencia, la superficie tiene una gran cantidad de huecos, al agregar material adicional a la superficie los átomos se difunden en estos huecos para completar la capa. Este proceso se repite para cada capa subsiguiente. Este crecimiento se ejemplifica en la figura 2.



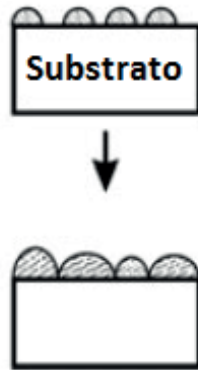
**Figura 2.** Crecimiento capa por capa.

Crecimiento por flujo escalonado: algunos sustratos tienen un error asociado con el cristal (ver figura 3). Estos errores dan lugar a pasos atómicos en la superficie. En el crecimiento de flujo escalonado, los átomos llegan a la superficie y se difunden hasta un borde escalonado antes de que tengan la oportunidad de nuclear una isla de superficie. La superficie de crecimiento se ve como pasos que viajan a través de la superficie. Este modo de crecimiento se obtiene mediante temperaturas elevadas (Lippmaa, et.al., 2000).



**Figura 3.** Crecimiento por flujo escalonado.

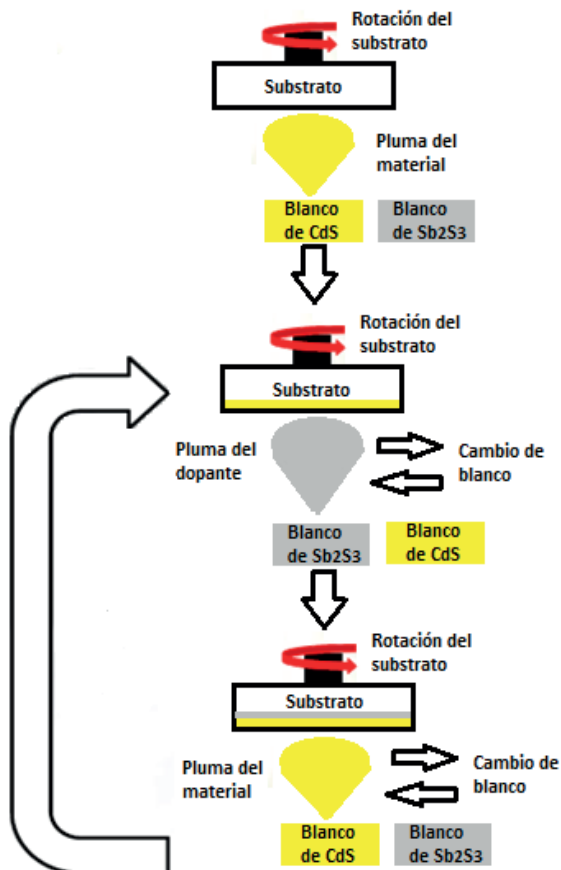
Crecimiento 3D: este modo es similar al crecimiento capa por capa, excepto que una vez que se forma una isla, otra isla adicional se nucleará en la parte superior de la primera, por lo tanto, el crecimiento no persiste capa por capa, y la superficie se vuelve rugosa cada vez que se agrega material. Este tipo de crecimiento se observa en la figura 4.



**Figura 4.** Crecimiento 3D.

### Proceso y rutina de PLD

En la figura 5 se puede observar un ejemplo del proceso de síntesis por PLD, en el cual se depositan películas de CdS dopadas con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

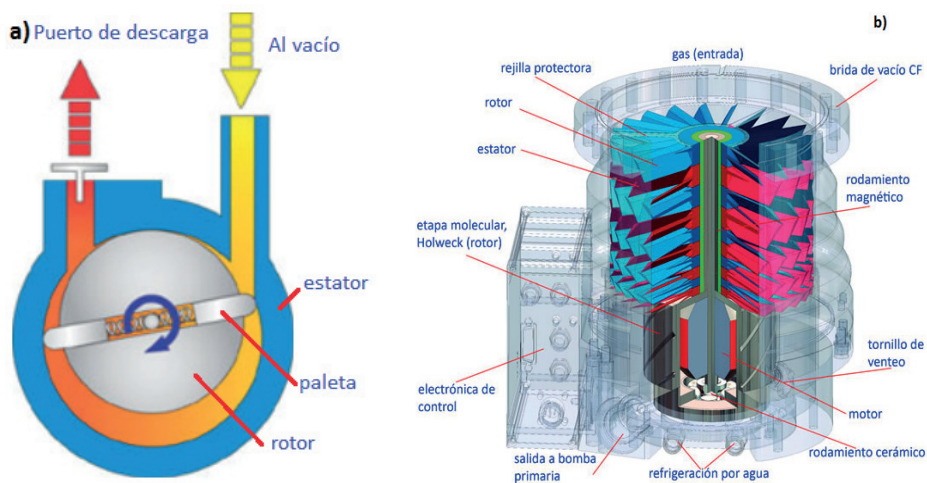


**Figura 5.** Proceso de síntesis por PLD.



El proceso se describe a continuación:

Se inicia encendiendo el láser y a través de su software de control se pone a calentar. Para abrir la cámara se cierra la compuerta que aísla a las bombas de vacío y se apaga primero la bomba turbo-molecular y después la mecánica, un esquema de cada una de ellas es mostrado en la figura 6, con esto se va poniendo la cámara a presión atmosférica, se introduce nitrógeno para agilizar el proceso, una vez alcanzada una presión de  $7.4 \times 10^{-2}$  Torr se abre la compuerta principal de la cámara y se coloca el extractor de vapores por 5 minutos para sacar los residuos de gases que hayan quedado, se cierra el flujo de nitrógeno.



**Figura 6.** a) Bomba mecánica, b) bomba turbo-molecular.

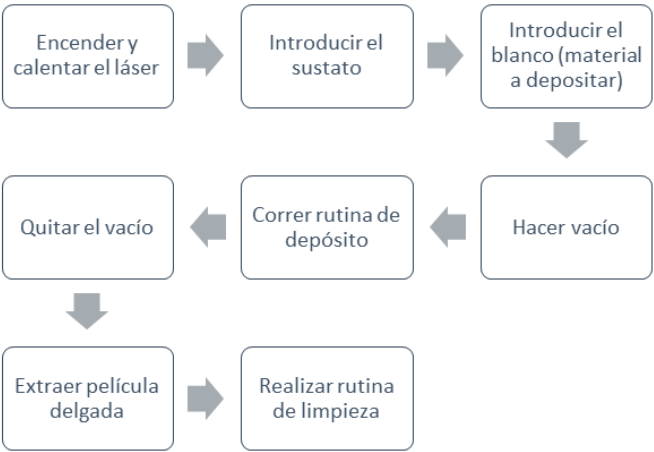
Previamente se preparan los sustratos, se colocan en el porta-sustratos pegándolos con cinta kapton, si el depósito se realiza a bajas temperaturas o con pintura de plata si es a altas. Se introduce el porta-sustratos a la cámara colocándolo en su carrusel, se baja el calentador sobre el porta-sustratos, se miden las energías del láser tanto dentro como fuera de la cámara para tener un mejor control del depósito, se introducen los blancos en su carrusel posicionándolos mediante el software y se cierra la cámara principal.

Una vez realizado todo lo anterior se procede a hacer vacío en la cámara, se abre la compuerta, se enciende la bomba mecánica, una vez alcanzada la presión de  $1 \times 10^{-1}$  Torr se enciende la bomba turbo-molecular utilizando el software a una frecuencia de 250Hz por 15 minutos aproximadamente y después se lleva a su máxima capacidad a 1,000 Hz hasta lograr el alto vacío, este proceso toma desde una hora con 45 minutos hasta 3 horas en ocasiones, dependiendo la funcionalidad de las bombas y la limpieza dentro de la cámara.

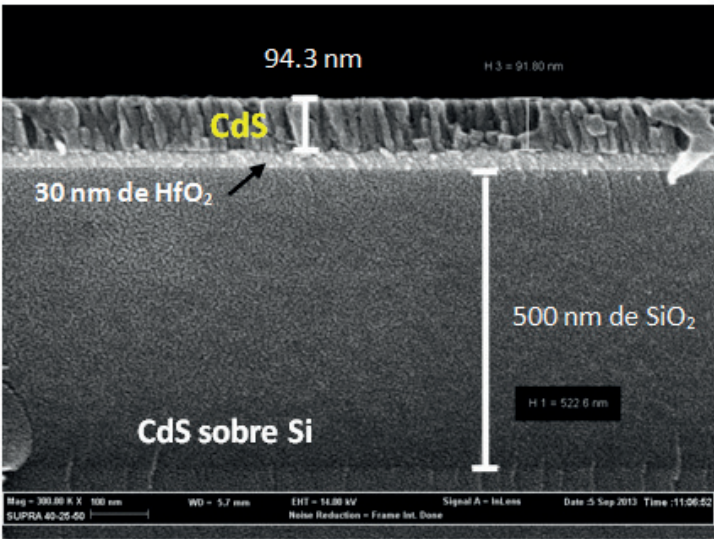
Ya que se ha controlado todo lo anterior se inicia la rutina de depósito, mostrada en la figura 7, desde el software: se lleva la bomba turbo-molecular a 250Hz, se calienta el sustrato, se introduce argón para alcanzar una presión de 90 mTorr, se realiza una preablación de los blancos para eliminar contaminantes en sus superficies, se abre el

obturador y se realiza el depósito, se detiene el flujo de argón, se enfría el sustrato y se procede de nuevo a poner la cámara en presión atmosférica para poder retirar las muestras.

Si se desea realizar dopajes por medio de PLD es recomendable primero realizar un estudio de la velocidad de crecimiento de los distintos materiales por separado depositando el mismo número de pulsos para cada material y auxiliándose por alguna técnica de caracterización (puede ser por SEM, microscopia electrónica de barrido, por sus siglas en inglés, como se muestra en la figura 8) para medir el grosor de las películas obtenidas por separado, con esto podrá calcular sus porcentajes de dopaje. Puede realizar un dopado a manera de multicapas intercalando los blancos de los materiales, o sólo depositar el material principal y después el dopante en una bi-capa como se muestra en la figura 9.



**Figura 7.** Rutina de depósito por PLD.

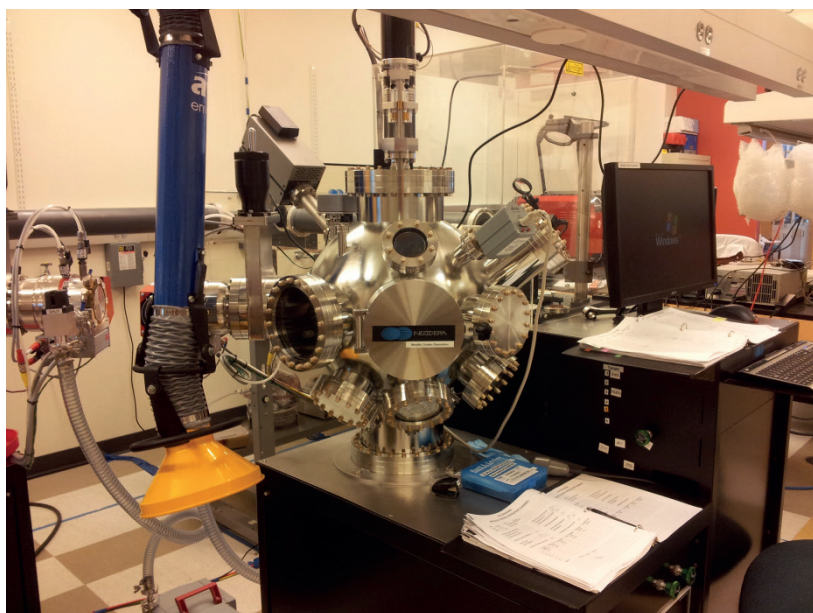


**Figura 8.** micrografías por SEM para medir el espesor de los depósitos.



**Figura 9.** Ejemplos de co-dopaje por PLD.

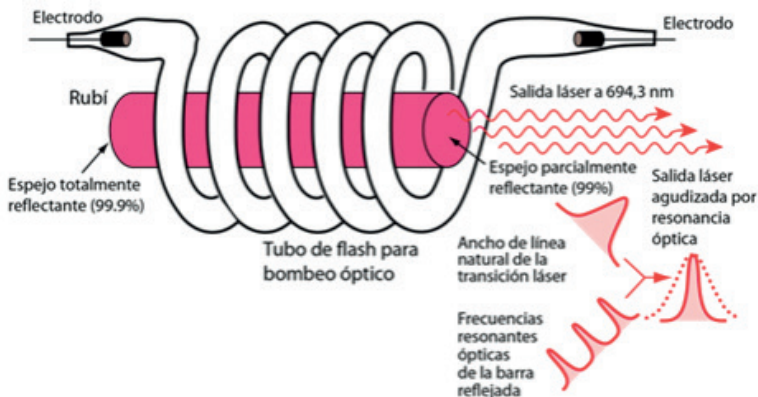
En la figura 10 se observa la cámara de PLD ubicada en la Universidad de Texas en Dallas en el Laboratorio de Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería.



**Figura 10.** Cámara principal para PLD de UTD.

### Láseres

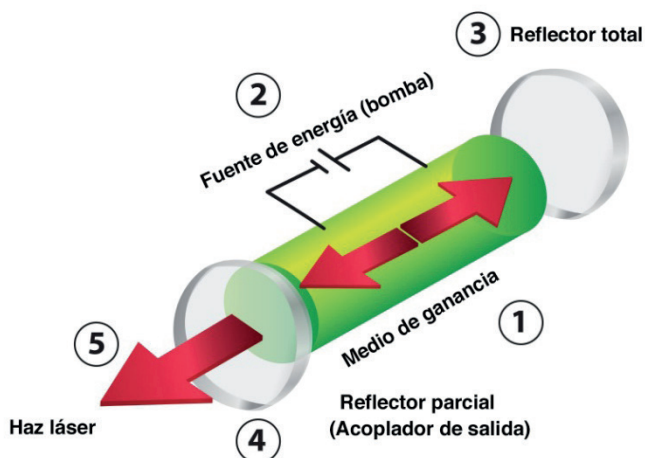
Con el avance tecnológico se han utilizado muchos tipos de láseres pulsados para la ablación de materiales sólidos, de los primeros en ser aplicados fueron los láseres de rubí, cuya anatomía se muestra en la figura 11. En la actualidad, los sistemas de ablación láser están equipados con láseres de estado sólido del tipo Nd:YAG (neodimio-itrio-aluminio-granate) o excímeros. La selección del láser dependerá de las prioridades.



**Figura 11.** anatomía del láser de rubí.

Los láseres de Nd:YAG (consulte su esquema en la figura 12), se emplean porque son relativamente baratos, requieren poco mantenimiento, la divergencia del rayo láser es mínima y se pueden incorporar fácilmente en sistemas de ablación comercial pequeños. Por otro lado la frecuencia es, en la mayoría de los casos, cercana a una distribución Gaussiana y operan a una longitud de onda correspondiente al infrarrojo cercano (1,065 nm).

Los láseres excímeros se basan en cavidades de láser llenas de gas halógeno, estos pueden presentar problemas de manejo que exigen mayor cuidado ya que los dispositivos láser son bastante voluminosos lo que se puede observar en la figura 13, sin embargo, el láser excímero tiene una potencia de salida mucho mayor proporcionando con ello un haz mejor definido. La longitud de onda de este tipo de láser dependerá del material que con el que se haya fabricado, entre los cuales se encuentran: XeF (351nm), XeCl (308nm), KrF (248nm), KrCl (222nm), ArF (193nm) y F<sub>2</sub> (157nm).



**Figura 12.** esquema del láser Nd:YAG.



**Figura 13.** robustez del láser excímero.

Todo lo anterior en cuanto a la naturaleza de los láseres respecta, en cuanto al funcionamiento práctico, el láser se dirige al interior de la cámara a través de un arreglo de lentes los cuales se acomodan utilizando los principios de la física óptica. La ventana de la cámara por donde se hacen incidir los rayos láser sobre el blanco tiene sobre puesto un vidrio móvil más delgado sobre el vidrio normalmente grueso con el que cuentan el resto de las ventanas de la cámara, a este vidrio delgado se le conoce como ventana de sacrificio y tiene el propósito de no contaminar la ventana común pudiéndose limpiar los restos de material que se acumulen durante el depósito para garantizar la misma energía de láser en todos los depósitos.

Referente a las velocidades de los pulsos del láser se pueden encontrar aquellos que trabajan en el orden de femto-segundos ( $1 \times 10^{-15}$  s) o en nanosegundos ( $1 \times 10^{-9}$  s):

#### Femtosegundos (fs):

La ablación en fs tiene varias ventajas en comparación con las longitudes de pulso más largas. Primero, para un flujo dado se obtienen temperaturas y presiones más altas en comparación con la ablación en ns porque la energía del láser se administra antes de que se produzca una conducción térmica significativa. Segundo, no hay interacciones secundarias entre el rayo láser y el material ablacionado. Una mayor densidad de fotones también significa una mayor energía cinética para las especies de plumas debido a la repulsión de Coulomb, antes mencionada, esto suele ser perjudicial para el crecimiento de la película delgada como resultado de un bombardeo de iones de alta energía del sustrato y la película en crecimiento, lo que no ocurre a estas velocidades del láser.

### Nanosegundos (ns):

Al irradiar un sólido con un pulso a ns hay tiempo suficiente para que la onda térmica se propague en el material en bulto, lo que causa una fusión y evaporación del material. Ocurren dos mecanismos dominantes en la absorción de la pluma, uno es la absorción inversa de Bremsstrahlung (Seely, 1974) y el otro es la fotoionización. Estos fenómenos inducen la ionización de vapor y la excitación de estados. Como ya se señaló, estos inconvenientes pueden reducirse y los láseres a ns son hoy en día una herramienta útil para depositar una gran variedad de materiales.

### Cámaras de vacío:

Cuando el PLD se realiza bajo condiciones de vacío se presentan dos diferencias respecto a las técnicas de pulverización catódica o evaporación térmica convencional, (a) hay una separación entre los pulsos de flujo de mucho vapor y los períodos sin flujo de vapor, (b) el vapor llega al sustrato con una energía relativamente alta.

Cuando el PLD se realiza en presencia de un gas de fondo, ocurren dos efectos durante la formación de la película: (a) la reducción de la energía cinética del flujo de vapor y (b) proporciona un alto flujo de moléculas del gas de fondo que bombardean la superficie durante el depósito. Al cambiar el gas de fondo a otros gases como el  $\text{NH}_3$  para proporcionar nitrógeno reactivo, la composición de una película se puede cambiar sustancialmente (Marozau, et.al., 2009).

### Blanco de tamaño pequeño

La técnica de PLD también es flexible respecto al tamaño del blanco, como el tamaño del punto del rayo láser enfocado es pequeño, el área objetivo puede ser incluso inferior a  $1 \text{ cm}^2$ . Esto permite preparar muestras complejas con enriquecimientos de isótopos o marcadores isotópicos dentro de la película depositada. El hecho de ser capaz de preparar fácilmente muestras para fines de investigación o para pruebas de aplicación es especialmente interesante si la muestra o un componente es extremadamente costoso o imposible de preparar con otras técnicas. Es aquí donde la flexibilidad de la técnica de PLD se amortiza debido a la posibilidad de intercambiar y ajustar fácilmente los objetivos. Como en el ejemplo que se señaló anteriormente donde se prepararon películas delgadas de CdS dopadas con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Gupta, et.al., 2003).

### Transferencia estequiométrica

En el PLD la estequiometría de la película depositada es muy similar a la del objetivo utilizado por lo que es posible preparar películas delgadas de aleaciones estequiométricas a partir de un solo objetivo en bulto. Esta llamada “transferencia de estequiometría” entre el objetivo y el sustrato ha hecho que la técnica PLD sea interesante para el crecimiento de sistemas complejos, por ejemplo: superconductores de alta temperatura, materiales



piezoelectricos y ferroelectricos con estructura de perovskita, y también para aplicaciones técnicas como sensores o condensadores (Krebs, et.al., 2003).

La transferencia de estequiometría entre el objetivo y el sustrato es difícil de obtener por medio de evaporación o pulverización usando un solo objetivo, porque en general las presiones parciales de vapor y la pulverización de los componentes son diferentes unas de otras, lo que da lugar a una concentración diferente de la película delgada que crece en el sustrato. En el caso del PLD con la mayoría de los materiales se obtiene una buena transferencia estequiometría explicada a continuación:

El calentamiento rápido y fuerte de la superficie objetivo mediante el intenso rayo láser (normalmente hasta temperaturas por encima de los 5000 K dentro de unos pocos ns (Fa & Krebs, 1996), correspondiente a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 1012 K/s) garantiza que todos los componentes objetivo independientemente de sus energías de enlace parcial se evaporan al mismo tiempo. Cuando la tasa de ablación es suficientemente alta se forma la capa Knudsen, ya mencionada, formando un plasma de alta temperatura que luego se expande adiabáticamente en una dirección perpendicular a la superficie objetivo, por lo tanto, durante el PLD la transferencia de material entre el objetivo y el sustrato ocurre en un paquete de material donde la separación es pequeña. La expansión de todo el paquete está dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann ya descrita, la cual es una expansión adiabática sin colisiones que transfiere la concentración de la columna de plasma hacia la superficie del sustrato de manera íntegra por lo tanto, se puede entender que las estructuras complejas como los óxidos o perovskitas se forman nuevamente en la superficie del sustrato cuando su temperatura es lo suficientemente alta, pero también en el caso de los polímeros, la preparación de películas a partir de objetivos a granel es posible, en este caso la estructura química y la longitud de la cadena polimérica dependen en gran medida de la longitud de onda y el flujo del láser aplicado (Nishio, 1996).

### Limpieza y mantenimiento

Para considerar que se obtienen películas delgadas confiables, sin contaminantes, es sumamente importante realizar una adecuada rutina de limpieza de la cámara del PLD, sobre todo si es utilizado por distintos usuarios quienes a su vez trabajen con diferentes materiales. Puede auxiliarse recubriendo las paredes de la cámara con papel aluminio y reemplazarlo entre síntesis de materiales distintos, además de que es económico, su manejo es fácil y el sobrante de material se adherirá a éste pudiendo ser retirado del equipo sin perder material por derrames en el transcurso del proceso. Por otro lado si se ventea la cámara con un flujo constante de gases inertes y después se extraen por medio del sistema de vacío, estos arrastrarán a su paso todo rastro de material excedente que haya podido quedar después de la síntesis. Cada determinado tiempo puede utilizar también polvo de alúmina para dar un pulido al interior de la cámara de depósito y quitarlo con etanol retirando impurezas.

Antes de iniciar el depósito se aconseja realizar una pequeña ablación a la superficie del blanco para eliminar los contaminantes que se hayan podido adherir mientras no se encuentren en ambiente inerte, en caso de aplicar.

El mantenimiento necesario en las computadoras para control es que se encuentren en buen estado, de preferencia solo utilizarlas para el manejo del equipo. Referente a las bombas para vacío es suficiente con una rutina constante de mantenimiento preventivo para limpiarlas de los residuos que puedan acumular por el funcionamiento constante. El láser será necesario reemplazar una vez que haya terminado su vida útil.

#### Materiales sintetizados mediante PLD

Estos son algunos de los materiales cuya síntesis ha sido reportada mediante el depósito por láser pulsado:

- Óxidos transparentes conductores (TCO, ITO, ZnO)
- Polímeros (Polietilén glicol, poliestireno,)
- Nitruros y metales (AlN, GaN, InN)
- Carbono en su estructura de Diamante y de nanotubos
- Biomateriales (hidroxiapatita y otros fosfatos de calcio, además del ya mencionado diamante)
- Ferroeléctricos ((BaSr)TiO<sub>3</sub>, (PbSr)TiO<sub>3</sub>)
- Materiales para aplicaciones electroquímicas (Perovskitas, espinelas)

#### Aplicaciones del PLD (Eason, 2007)

- Crecimiento de películas de óxido complejo
- Interface epitaxial y formación de redes súper cristalinas
- Dispositivos electrónicos semiconductores y superconductores
- Nano-materiales
- Dispositivos de óxidos, como sensores
- Dispositivos electrónicos de microonda sintonizable
- Electrónicos de gran banda prohibida
- Óptica de película delgada
- Recubrimientos para protección, recubrimiento en polvo para sistemas de liberación de fármacos y recubrimientos biocompatibles.
- Películas delgadas poliméricas, orgánicas y biológicas
- Piezoeléctricos y ferroeléctricos para MEMS
- Aplicaciones de gran área para comercialización



## CONCLUSIONES

Este capítulo proveyó las herramientas adecuadas para la obtención de materiales por medio de depósito de evaporación por láser pulsado, misma que resulta muy controlada. Se han analizado tanto las ventajas como las desventajas de la utilización de esta técnica y todas las variaciones que puede presentar con respecto al nivel de vacío utilizado, el tipo de láser, el tipo de crecimiento y todas las especies de materiales, que hasta ahora ha sido reportada su síntesis por PLD.

Desde el inicio de uso de la técnica de PLD se han preparado todo tipo de materiales por este método. La transferencia de estequiometría entre el objetivo y el sustrato y la posibilidad de trabajar en UHV, así como en diferentes atmósferas de gases tanto reactivos como inertes, son características particularmente atractivas del PLD. Además, el uso de una presión de gas inerte hace que este método sea versátil, ya que la energía de las partículas depositadas es un parámetro libre para modificar la cual puede ser reducida y ajustada para propósitos especiales, por ejemplo, se puede obtener un ajuste de textura, tensión o rugosidad de la interfaz. La posibilidad de cambiar adicionalmente las características del láser, como la longitud de onda, la velocidad de repetición, la longitud del pulso, el flujo y la distancia entre el objetivo y el sustrato, y las condiciones de depósito, como la temperatura del sustrato y la orientación del sustrato con respecto al material depositado demuestra la enorme versatilidad del PLD.

## REFERENCIAS

- Amoruso, S., Bruzzese, R., Spinelli, N., & Velotta, R. (1999). Characterization of laser-ablation plasmas. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(14), R131.
- Anisimov, S. I., Luk'Yanchuk, B. S., & Luches, A. (1996). An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime. *Applied surface science*, 96, 24-32.
- Aziz, M. J. (2008). Film growth mechanisms in pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 93, 579-587.
- Eason, R. (Ed.). (2007). *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons.
- Fa, S., & Krebs, H. U. (1996). Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals. *Applied surface science*, 96, 61-65.
- Ferguson, J. D., Arian, G., Dale, D. S., Woll, A. R., & Brock, J. D. (2009). Measurements of surface diffusivity and coarsening during pulsed laser deposition. *Physical review letters*, 103(25), 256103.
- Granozio, F. M., De Luca, G., Di Capua, R., Lampis, N., Perna, P., Radovic, M., ... & Vaglio, R. (2006). In-situ investigation of surface oxygen vacancies in perovskites. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 967, 967-U04.

Gupta, R., Weisheit, M., Krebs, H. U., & Schaaf, P. (2003). Interface structure of Fe/Ag multilayers prepared by pulsed laser deposition. *Physical Review B*, 67(7), 075402.

Koster, G., Kropman, B. L., Rijnders, G. J., Blank, D. H., & Rogalla, H. (1998). Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Applied Physics Letters*, 73(20), 2920-2922.

Krebs, H. U., Weisheit, M., Faupel, J., Sünske, E., Scharf, T., Fuhse, C., Störmer, M., Sturm, A., Seibt, M., Kijewski, H., Nelke, D., Panchenko, E., & Buback, M. (2003). Pulsed laser deposition (PLD)--a versatile thin film technique. *Advances in solid state physics*, 505-518.

Lippmaa, M., Nakagawa, N., Kawasaki, M., Ohashi, S., & Koinuma, H. (2000). Growth mode mapping of SrTiO<sub>3</sub> epitaxy. *Applied Physics Letters*, 76(17), 2439-2441.

Marozau, I., Shkabko, A., Dinescu, G., Döbeli, M., Lippert, T., Logvinovich, D., Mallepell, M., Shneider, C.W., Weidenkaff, A., & Wokaun, A. (2009). Pulsed laser deposition and characterization of nitrogen-substituted SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Applied surface science*, 255(10), 5252-5255.

May-Smith, T. C., Muir, A. C., Darby, M. S. B., & Eason, R. W. (2008). Design and performance of a ZnSe tetra-prism for homogeneous substrate heating using a CO<sub>2</sub> laser for pulsed laser deposition experiments. *Applied optics*, 47(11), 1767-1780.

Nishio, S., Chiba, T., Matsuzaki, A., & Sato, H. (1996). Control of structures of deposited polymer films by ablation laser wavelength: Polyacrylonitrile at 308, 248, and 193 nm. *Journal of applied physics*, 79(9), 7198-7204.

Ohnishi, T., Shibuya, K., Yamamoto, T., & Lippmaa, M. (2008). Defects and transport in complex oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(10).

Ohtomo, A., & Hwang, H. Y. (2007). Growth mode control of the free carrier density in SrTiO<sub>3</sub>- $\delta$  films. *Journal of Applied Physics*, 102(8).

Schneider, C. W., & Lippert, T. (2010). Laser ablation and thin film deposition. *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*, 89-112.

Schöning, M. J., Mourzina, Y. G., Schubert, J., Zander, W., Legin, A., Vlasov, Y. G., & Lüth, H. (2001). Pulsed laser deposition—an innovative technique for preparing inorganic thin films. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 13(8-9), 727-732.

Seely, J. F. (1974). Quantum theory of inverse bremsstrahlung absorption and pair production. In *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena: Volume 3B* (pp. 835-847). Boston, MA: Springer US.

Vaziri, M. R., Hajiesmaeilbaigi, F., & Maleki, M. H. (2010). Microscopic description of the thermalization process during pulsed laser deposition of aluminium in the presence of argon background gas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(42), 425205.

Yang, X., Tang, Y., Yu, M., & Qin, Q. (2000). Pulsed laser deposition of aluminum tris-8-hydroxyquinoline thin films. *Thin solid films*, 358(1-2), 187-190.

Zúñiga, J., Requena, A. (2007). Química Física. problemás de espectroscó. España: Pearson Educación.