



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314278756

T1-1993/4

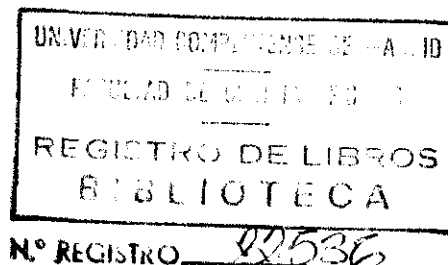
**Estudio óptico de la cinética de obtención de óxidos de semiconductor
y semimetal en lámina delgada por ablación e irradiación láser.**

*Memoria que presenta para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas
en la Universidad Complutense de Madrid*

Fidel Vega Lerín

Dirigida por

Carmen Nieves Afonso Rodríguez



Instituto de Optica "Daza de Valdés"

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 1993

Dedicada a Agustín por
su coraje ante la vida
y a Carmen que me hizo
descubrir el amor.

Agradecimientos.

Esta tesis ha sido realizada en gran medida gracias al trabajo y al cariño de muchas personas. Reconocerlo aquí públicamente es además de un deber de justicia un placer.

Para Carmen Nieves Afonso mi Directora durante estos años, sólo tengo palabras de gratitud. Es imposible resumir en unas pocas líneas todo lo que ha representado para mí su enseñanza científica, su participación en el trabajo y su apoyo constante. A su lado he aprendido el valor del trabajo en equipo y el sentido de la responsabilidad. El enriquecimiento constante a nivel personal que han significado estos años para mí, es algo que siempre le agradeceré. ¡¡Gracias por todo tu entusiasmo y dedicación hacia mí y por lo que aún tienes que enseñarme!!.

Fernando Catalina siempre ha tenido una palabra de ánimo para mí. A él y a Mari Gel Ollacarizqueta les debo numerosas y pacientes observaciones de mis láminas por Microscopía Electrónica. Compartir con vosotros el trabajo en el grupo es un placer.

Javier Solís y Rosalía Serna han sido unos maravillosos compañeros siempre dispuestos para ayudarme. ¡Gracias por vuestras explicaciones y el haber dejado lo que estábais haciendo para atenderme!. A Javier le agradezco el haberme ayudado con las figuras y especialmente la lectura crítica del manuscrito y sus numerosas sugerencias que han contribuido a mejorarlo. Los miembros "mas jóvenes" del Grupo, Pepe Gonzalo, Mari Carmen Morilla y Tiziana Missana también han ayudado en diferentes momentos. Especialmente agradecido estoy a Yolanda González que me ha ayudado siempre con una sonrisa a darle forma a esta tesis.

Quiero también agradecer a los miembros del Instituto de Óptica "Daza de Valdés" del C.S.I.C su amable acogida durante la realización del trabajo y de forma especial a su director, Antonio Corrons y a Rosario Cubillo y Soledad Hernández por facilitarme siempre los problemas "existenciales" y administrativos. Félix Téllez y los miembros del taller con Benito a la cabeza, han trabajado muchas veces a "deshora" para atender nuestras peticiones. A Félix le agradezco también su ayuda para conseguir una mejor presentación de la tesis. Un granito de arena valioso lo ha aportado Pili Vicente siempre dispuesta a echarme una mano.

A Nieves de Diego, mi tutora en la Facultad de Físicas de la Universidad Complutense le agradezco el interés mostrado en "estar al día" de mi trabajo y la lectura del manuscrito. Su ayuda a la hora de superar los trámites administrativos me ha sido muy valiosa.

Gracias a Camen Nieves Afonso he podido trabajar en el seno de otros grupos y así acceder a otras formas y modos de hacer investigación. Especialmente formativa ha sido mi estancia en el *Groupe de Physique des Solides (GPS)* de la Universidad de París. Gracias a G. Amsel, J. Siejka y C. Ortega por su cordial acogida. Especialmente agradecido estoy a Juan Carlos Cheang cuya amabilidad conmigo no conoce límites. Su ayuda fue decisiva a la hora de realizar las medidas con haces de iones. ¡¡Gracias Juan Carlos!! . Tampoco me olvido de Madame F. Rocchia quien contribuyó a hacer mi estancia en el GPS muy agradable.

Quiero también dejar constancia del cariño y apoyo de mi familia. Mis padres Pedro y Pilar y mis hermanos Pedro, Agustín, José Manuel y Aurora, han contribuido cada uno a su manera a este trabajo. José Manuel en particular sufrió lo suyo preparando y arreglando

el desastre de gráficos que yo había organizado. También envió un beso a Ana.

Para ti Carmen todo mi amor.

Por último también tengo presente a mis amigos Eduardo, Jesús y Mar, Ángel y Sylvia, Jesús Ruiz, Antonio y el resto de la panda con quien he compartido tantos y tan buenos momentos a lo largo de los últimos años.

Fidel Vega

Madrid, Abril 1993

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Motivaciones y Antecedentes.	1
1.2 Objetivo y Metodología.	16
1.3 Estructura de la Memoria.	19
II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	23
2.1 Cámara de procesado.	23
2.2 Deposición de óxidos en lámina delgada por ablación láser.	24
2.2.1 Materiales y sustratos empleados.	24
2.2.2 Dispositivo de deposición de láminas.	26
2.2.3 Caracterización de la pluma.	32
2.2.3.1 Espectroscopía óptica de emisión.	32
2.2.3.2 Espectrometría de tiempo de vuelo y espectroscopía de ionización resonante.	35
2.3 Irradiación con láser en atmósfera controlada.	39
2.3.1 Materiales y muestras empleados.	39
2.3.2 Dispositivo de irradiación.	40
2.4 Técnicas de caracterización.	45
2.4.1 Espectrometría de retrodispersión Rutherford y análisis por reacciones nucleares.	45
2.4.2 Otras técnicas.	55

III.	OBTENCIÓN DE ÓXIDOS EN LÁMINA DELGADA	
	MEDIANTE ABLACIÓN CON LÁSER: PROPIEDADES	
	DE LAS LÁMINAS Y DINÁMICA DE LA PLUMA.	58
3.1	Láminas delgadas amorfas de óxido de Ge.	61
	3.1.1 Estequiometría y distribución de material.	61
	3.1.2 Propiedades ópticas.	65
3.2	Dinámica de la pluma.	69
	3.2.1 Espectro de emisión. Naturaleza de las especies.	69
	3.2.2 Emisión resuelta espacial y temporalmente.	
	Velocidad de las especies.	72
	3.2.3 Dinámica de las especies y presión de oxígeno.	78
	3.2.4 Régimen de baja densidad de energía.	80
3.3	Discusión.	85
IV.	OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MEDIANTE IRRADIACIÓN CON	
	LÁSER EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO. CINÉTICA DE OXIDACIÓN.	95
4.1	Oxidación activada por láser de Ge monocristalino.	96
	4.1.1 Transformación sólido-líquido.	97
	4.1.2 Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.	102
	4.1.3 Discusión.	114

4.2	Oxidación activada por láser de láminas delgadas amorfas de Ge y óxidos de Ge subestequiométricos.	123
4.2.1	Láminas amorfas de Ge.	124
4.2.1.1	Cristalización de a-Ge.	124
4.2.1.2	Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.	134
4.2.2	Láminas amorfas de GeO _x .	139
4.2.2.1	Estequiometría y condiciones de depósito.	139
4.2.2.2	Transformación amorfo-cristal.	141
4.2.2.3	Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.	145
4.2.3	Discusión.	151
4.3	Oxidación activada por láser de Sb monocristalino y policristalino.	158
4.3.1	Trasformación sólido-líquido.	159
4.3.2	Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.	163
4.3.3	Discusión.	172
4.4	Oxidación activada por láser de láminas delgadas amorfas de óxidos de Sb.	177
4.4.1	Estequiometría y condiciones de depósito.	177
4.4.2	Cambios ópticos e incorporación de oxígeno: el caso subestequiométrico.	181
4.4.3	Cambios ópticos e incorporación de oxígeno: el caso estequiométrico.	188

4.4.4	Discusión.	194
4.4.4.1	Láminas subestequiométricas.	195
4.4.4.2	Láminas estequiométricas.	198
4.4.4.3	Procesos de cristalización en láminas SbO_x .	201
V. CONCLUSIONES.		203
APÉNDICE		207
PUBLICACIONES Y REFERENCIAS		210

I. INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIONES Y ANTECEDENTES.

Una de las principales exigencias de la tecnología actual es la obtención de nuevos materiales con propiedades capaces de satisfacer nuevas necesidades: mayor tenacidad y resistencia a la corrosión, mayor capacidad de almacenamiento de información, menores coeficientes de pérdidas dieléctricas... En este aspecto la misión de la *Ciencia de Materiales* es doble, por un lado poner a punto técnicas de obtención y tratamiento de materiales y por otro caracterizar las propiedades físico-químicas de los mismos, valorando sus aplicaciones de interés. Dentro de esta área, el estudio de los procesos de obtención de óxidos ocupa un lugar destacado.

El efecto de la "intemperie" sobre los metales es uno de los conocimientos científicos más antiguos de la humanidad. Este fenómeno, conocido como corrosión, es debido a una reacción química entre las capas superficiales del metal con los gases de la atmósfera que origina su oxidación. La reducción de sus efectos indeseables es una fuente de gastos importante de gobiernos y empresas. En otros casos por el contrario interesa "fomentar" este tipo de procesos. El espectacular desarrollo de

2 / Introducción

la tecnología electrónica no hubiera sido posible sin las propiedades especiales que presentan los óxidos de semiconductor. En particular, el éxito del Silicio (Si) como material de utilización masiva en electrónica se debe en gran medida a la capacidad que tiene su óxido nativo (SiO_2) para "pasivar" la superficie, reduciendo en mas de cinco órdenes de magnitud la densidad de estados presentes en la banda prohibida (gap) del Si¹.

La forma clásica de obtención de óxidos consiste en la oxidación térmica directa de la superficie de un material al calentarlo en un horno a elevada temperatura (típicamente sobre los 1000 °C) en un ambiente enriquecido de oxígeno. En el caso del Si, los óxidos así crecidos son muy estables térmica y químicamente, conteniendo un nivel muy reducido de defectos en la intercara con el Si². En la actualidad, la tecnología microelectrónica evoluciona hacia escalas de integración cada vez mayores, con estructuras de tamaño submicrométrico y mas de 10^8 transistores por chip. En estas geometrías, donde la configuración en lámina delgada es un requisito ineludible, los problemas asociados con el crecimiento de óxidos a alta temperatura (destrucción de uniones, migración de impurezas, interdifusión de los contactos metálicos...) ³ se vuelven críticos. Esto ha estimulado la búsqueda de nuevos procedimientos de obtención de óxidos en lámina delgada basados fundamentalmente en mantener una temperatura de substrato reducida o bien en disminuir considerablemente el tiempo en el que el substrato permanece a alta temperatura. Entre los primeros se puede citar la anodización térmica⁴, la anodización asistida por plasma^{5,6},

deposición química desde la fase vapor^{7,8}, evaporación térmica⁹ y mediante cañón de electrones¹⁰, pulverización catódica^{11,12}, etc..., y entre las segundas el procesado térmico rápido (RTP)¹³ es quizá uno de los mas representativos^{14,15} de la línea de los tratamientos durante tiempos reducidos.

El procesado por láser incluye las dos condiciones mencionadas arriba (bajas temperaturas de sustrato y/o tiempos reducidos) presentando además unas propiedades excepcionales como fuente de energía que lo hacen potencialmente único para su utilización en procesos de interés en microelectrónica y su integración en procesos "in situ". La radiación láser es coherente y monocromática, permitiendo su naturaleza colimada dirigir grandes cantidades de energía a través de distancias largas con una pequeña divergencia angular. Otra propiedad importante es la posibilidad de enfocar el haz hasta tamaños únicamente limitados por la propia difracción de la luz, permitiendo así el trabajo en áreas extraordinariamente reducidas¹⁶ y alcanzándose selectividad espacial. Dependiendo de la longitud de onda de la radiación y del material procesado, los espesores en los que se deposita la energía del haz varían típicamente entre unos pocos nm (materiales absorbentes) y varias micras (materiales "transparentes"). En la actualidad la gama de láseres existente cubre el rango de longitudes de onda que va desde el ultravioleta (U.V) con los láseres de excímero, hasta el infrarrojo (I.R) lejano con los de CO₂, estando disponibles duraciones de pulso desde unos pocos femtosegundos¹⁷ hasta la onda continua. De esta forma, seleccionando adecuadamente la longitud de onda y la duración del pulso es posible depositar en

4 / Introducción

el material la cantidad de energía deseada a la profundidad escogida.

Nuestra aproximación al problema de la obtención de óxidos en lámina delgada, utiliza dos procedimientos dentro del procesado por láser que han emergido de forma claramente competitiva frente a las tecnologías convencionales: (a) *la deposición mediante ablación láser* y (b) *el crecimiento del óxido mediante la irradiación del material con láser pulsado*.

La deposición de láminas mediante ablación láser es un método de desarrollo reciente que es experimentalmente simple de realizar¹⁸. En esencia se utiliza un láser pulsado para extraer material de un blanco habitualmente en atmósfera reactiva de oxígeno. Una parte del material extraído se deposita por condensación sobre un substrato situado enfrente del blanco. Aunque ya en 1965 se utilizó esta técnica para la deposición de láminas dieléctricas de buena calidad óptica¹⁹, ha sido su éxito en la obtención de láminas delgadas superconductoras de alta temperatura crítica^{20,21} al final de la década de los 80, la razón fundamental que ha llevado al extraordinario desarrollo de esta técnica en los últimos años.

De entre sus ventajas destacaremos tres de las mas comunmente reconocidas: (a) su facilidad para depositar practicamente cualquier material, (b) La reproducibilidad de la composición del blanco en la lámina²² y (c) La facilidad para trabajar en cualquier condición de presión, desde ultra alto vacío hasta atmósfera reactiva a alta presión. Esta última posibilidad permite la incorporación de oxígeno "in situ" a la

lámina que se está depositando, reduciéndose así la necesidad de procesos de recocidos térmicos posteriores²³. Todas estas propiedades hacen que la deposición de láminas por ablación láser se haya aplicado mayoritariamente en aquellos casos en los que se quieran obtener láminas delgadas a partir de materiales multicompuestos²⁴ y de manera especial, óxidos complejos.

Debido a las altas densidades de energía utilizadas durante el proceso de deposición de láminas por ablación láser (en el rango de 1 a 10 J/cm² típicamente), se forma una "pluma" visible sobre la superficie del blanco²² formada por los átomos y moléculas (neutros e ionizados), además de electrones, extraídos del blanco. Existe una cierta controversia sobre si esta pluma constituye un plasma en sentido estricto²⁵ por lo que en este trabajo adoptaremos el término de pluma que es usado mayoritariamente en la literatura de deposición de láminas por ablación.

Las especies presentes en la pluma tienen una serie de propiedades (acusada direccionalidad, alta energía cinética, elevado grado de excitación, abundancia de especies ionizadas...) que condicionan muchas de las propiedades finales de las láminas²⁶ y por tanto es necesario conocer su dinámica si se quiere establecer mecanismos eficientes de control del proceso a fin de obtener láminas con características prediseñadas²⁷. Actualmente son numerosos los métodos de diagnóstico utilizados en la caracterización de la pluma generada durante el proceso de ablación. Se puede hacer una primera clasificación entre aquellos métodos basados en medidas ópticas tales como emisión^{28,29}, absorción³⁰, fotografía ultrarrápida³¹, fluorescencia inducida

6 / Introducción

por láser^{32,33} y los que utilizan medidas con resolución másica como espectrometría de tiempo de vuelo^{34,35} e ionización multifotónica inducida por láser, de tipo resonante^{36,37} o no resonante³⁸.

Conviene destacar que el estudio de la dinámica de la pluma mediante espectroscopía de emisión, es un procedimiento relativamente sencillo desde el punto de vista experimental, en el que las medidas no suponen ningún tipo de interacción con el proceso. Tampoco hay ninguna limitación a priori para trabajar en atmósferas reactivas a alta presión. Como desventaja mas evidente está el que las especies no excitadas o aquellas que se desexcitan mediante procesos no radiativos son indetectables por este método. Estimaciones hechas en experimentos de ablación de blancos superconductores³⁹, han puesto de manifiesto que las especies capaces de emitir, son sólo una fracción pequeña del total de las presentes en la pluma. Una descripción adecuada de la dinámica de la pluma debe incluir por tanto el estudio de las especies en su estado base no excitado para lo cual las medidas combinadas de espectrometría de tiempo de vuelo (TOFMS)⁴⁰ y espectroscopía de ionización resonante (RIS)⁴¹ constituyen una herramienta especialmente adecuada^{36,37}.

En la actualidad existe un interés creciente en la utilización de la ablación láser para la obtención de óxidos binarios, debido a sus numerosas aplicaciones en electrónica, mecánica y optoelectrónica. En el caso de las aplicaciones de tipo óptico, se requiere en general láminas homogéneas y densas. La presencia de bombardeo iónico tanto durante, como una vez crecida la lámina, ha sido uno de los métodos con mayor éxito a

la hora de "mejorar" la densidad de las láminas cuando éstas se crecen sobre un substrato a temperatura ambiente⁴². Como consecuencia de ello, las técnicas de pulverización catódica y de deposición asistida por iones son las mas ampliamente utilizadas⁴³. La técnica de deposición por ablación láser produce especies neutras e ionizadas en la fase gaseosa que tienen energías cinéticas similares a las conseguidas en el proceso de pulverización catódica por lo que es a priori un procedimiento atractivo para obtener láminas de óxido ópticamente densas como ya se ha demostrado en el caso de la deposición de láminas de Ge⁴⁴.

En general, para la obtención de los óxidos simples de metal⁴⁵ y de semiconductor⁴⁶, se han utilizado blancos sinterizados preoxidados^{46,47} o estequiométricos⁴⁵. Apenas si se han publicado trabajos referidos a la obtención de óxidos por ablación láser a partir de blancos puros, a pesar de que esta posibilidad plantea varias cuestiones atractivas. Por un lado ya que la presencia de óxidos directamente extraídos del blanco está descartada, este estudio permite esclarecer un hecho que plantea una gran controversia: la existencia o no de reacciones en la fase gaseosa^{48,49} y su papel en la estequiometría y propiedades de las láminas^{50,51}. Por otra parte debe facilitar la obtención de óxidos de composición variable (del tipo MO_x) frente a las restricciones que impone utilizar un blanco estequiométrico.

No existe que nosotros sepamos, ningún estudio sistemático acerca de la obtención de óxidos de Ge del tipo GeO_x ($x \leq 2$) en lámina delgada por ablación láser de un blanco de Ge puro, y de caracterización de las propiedades ópticas de estas láminas en

función de la estequiometría y la longitud de onda. En el caso de los óxidos GeO_x ($x < 2$), éstos han sido obtenidos por evaporación térmica^{52,53,54} y por pulverización catódica de radiofrecuencia¹², reduciéndose el trabajo de caracterización de sus propiedades ópticas a la variación del borde de absorción en función de la presión de oxígeno utilizada durante la deposición^{9,52,53}, o a la determinación del índice de refracción para una sola longitud de onda y estequiometría¹². En cuanto al GeO_2 , es un material que tiene numerosas aplicaciones en óptica infrarroja⁵⁵ y en la fabricación de guías de onda con coeficientes de pérdidas reducidos⁵⁶. El hecho de que su índice de refracción pueda cambiarse mediante irradiación láser⁵⁷, ha abierto la posibilidad de su utilización para sistemas de óptica integrada en dispositivos como deflectores, filtros y multiplexores.

La obtención de óxidos a partir de la irradiación de un material en atmósfera de oxígeno, es un procedimiento que ha recibido una extraordinaria atención desde que en 1971 Oren y Gandhi⁵⁸ demostraron experimentalmente que el espesor de óxido crecido sobre Si en un proceso térmico en horno, podía incrementarse haciendo incidir simultáneamente radiación ultravioleta sobre la muestra. A partir de ese momento numerosos experimentos han utilizado el láser como fuente activadora del proceso de oxidación⁵⁹.

Los modelos propuestos relativos a la cinética de oxidación, tratan en general de relacionar de manera fenomenológica la velocidad de crecimiento del óxido con las propiedades de

transporte medibles tales como los coeficientes de difusión de las especies o las conductividades electrónicas. A nivel atómico se trata de identificar el mecanismo de transporte de las especies que participan en la reacción de oxidación hasta la intercara donde dicha reacción sucede. Estos mecanismos dependen en última instancia de la estructura de defectos del óxido (fundamentalmente vacantes y/o intersticiales) y de la naturaleza y estado de carga de las especies que son transportadas a través del óxido⁶⁰. En la configuración de lámina delgada, la mayoría de las reacciones pueden englobarse en alguno de estos dos procesos: (a) las que están limitados por la propia velocidad de la reacción (como sucede en aquellos procesos en los que se produce la rotura de enlaces en la intercara⁶¹) en las que la velocidad de crecimiento tiende a mostrar un dependencia de tipo lineal con el tiempo y (b) aquellas limitadas por la difusión de las especies hasta la intercara donde se produce la reacción⁶² descritas en general por relaciones de tipo parabólico. Así el célebre modelo de Deal-Grove⁶³ para la oxidación térmica del Si engloba ambos tipos de comportamiento dependiendo del espesor del óxido. En el caso de la oxidación activada por láser, aún tratándose de un láser de onda continua estacionario en el que el crecimiento del óxido es despreciable en el tiempo requerido para que el material alcance el estado de equilibrio térmico, la naturaleza electromagnética de la radiación láser añade un elemento adicional que puede provocar la aparición de nuevos fenómenos ausentes durante los tratamientos de oxidación en horno. Estos procesos están ligados principalmente a los cambios que se producen en las propiedades ópticas del sistema a medida

que crece una capa de óxido en la superficie del material. Si la reflectividad y la absorción del sistema, que son los parámetros que determinan la proporción de la energía incidente del láser que se convierte en calor y por tanto determinan la temperatura del sistema, varían a medida que progresa la reacción, ésta sucede a velocidad no constante y la reacción puede estar ópticamente autoregulada⁶⁴ dependiendo de la longitud de onda utilizada y las propiedades ópticas del sistema óxido/substrato masivo.

En el caso de que la activación térmica del material se realice con un haz pulsado de duración de pulso del orden de la decena de ns, los fenómenos de transporte de calor y flujo térmico determinan la distribución de temperatura del material en cada punto y en cada instante⁶⁵. La cinética de crecimiento del óxido viene entonces regulada tanto por el gradiente químico existente entre el material y la atmósfera reactiva como por el el gradiente transitorio de temperatura establecido por la irradiación.

Junto con los efectos de activación térmica del proceso de oxidación, un gran número de experimentos han mostrado una mejora de la velocidad de la reacción que ha sido atribuida a la naturaleza específicamente fotónica del láser^{66,67}. Esto ha suscitado una intensa discusión acerca de la propia existencia de esta componente fotónica^{68,69} y sobre los mecanismos responsables de la misma. El mayor consenso parece alcanzarse en el reconocimiento de que la acción del láser estimula de forma eficiente la fotoinyección de portadores de carga en el óxido⁷⁰ y la rotura de enlaces en la intercara⁶¹ donde se produce la

reacción, favoreciendo así la formación de especies cargadas reactivas y de centros para la reacción. Otro efecto señalado es la formación de especies "móviles" y defectos en el óxido⁷¹, que favorece los fenómenos de intercambio⁷² y difusión de las especies oxidantes. Una mejora importante en la velocidad de la reacción⁷³ parece específicamente asociada con la disociación de las moléculas de oxígeno por el propio láser (5.1 eV requeridos) y con la formación de especies reactivas como O y O⁻ cuando se utilizan longitudes de onda en el UV. El interés último de los efectos de activación fotónica radica en que permiten obtener altas velocidades de crecimiento que son tecnológicamente competitivas con una temperatura de red muy reducida comparada con la que se alcanza en los procesos térmicos convencionales en horno.

La utilización de láseres pulsados para el procesado de materiales ha llevado aparejado un interés por la caracterización de los fenómenos que ocurren en escalas temporales inferiores a los microsegundos. Diferentes técnicas de medida en *tiempo real* como elipsometría⁷⁴, conductancia⁷⁵, trasmisión^{76.77} y reflectividad⁷⁸ han sido utilizadas para seguir la dinámica del proceso. Aunque las medidas ópticas en tiempo real con resolución temporal de ns, han sido ampliamente utilizadas para caracterizar procesos de fusión-solidificación⁷⁸ y de mezclado y formación de aleaciones⁷⁹, no tenemos constancia de su utilización en el caso de la oxidación activada por láser donde el seguimiento de las transformaciones por métodos ópticos se ha reducido a medidas de transmisividad "lentas" con resolución de segundos⁸⁰, o a medidas de reflectividad integradas en el tiempo (post-irradiación)⁸¹.

De este modo, el estudio de la cinética de oxidación mediante medidas ópticas en tiempo real con resolución de ns, se presenta como un método novedoso con un gran potencial.

El proceso de oxidación activado por láser ha sido estudiado en profundidad en Si. Hay abundantes resultados parciales en otros materiales tanto semiconductores como metales. **Nuestro interés se centrará en dos materiales** con importantes aplicaciones tecnológicas y sobre los cuales hay un renovado interés debido a recientes avances en optoelectrónica y microelectrónica: **Germanio (Ge) y Antimonio (Sb)**.

El Ge es un semiconductor clásico con numerosas aplicaciones tecnológicas. Entre otras, se puede citar su utilización para la fabricación de filtros de radiación infrarroja⁸², en la industria de células solares⁸³ y como constituyente de aleaciones con aplicación en el almacenamiento óptico de la información⁸⁴. Los fotodiodos de Ge al contrario que los de Si, son sensibles a la luz en el rango de 1.3 a 1.6 μm donde las fibras ópticas minimizan sus pérdidas. En la actualidad existe un nuevo interés⁸⁵ en obtener dispositivos basados en Si para aplicaciones en la tecnología fotónica. En este contexto las aleaciones del tipo $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ^{86,87} presentan propiedades muy interesantes, lo cual ha suscitado en los últimos años nuevos trabajos en el estudio de las propiedades del Ge. Dentro del campo de la microelectrónica, el Ge es un candidato muy atractivo^{88,89} para la fabricación de dispositivos CMOS mas rápidos que los actuales, debido a que la movilidad de los huecos en Ge es mayor que en

cualquiera de los semiconductores mas habituales (Si y AsGa). Sin embargo la pasivación de la superficie del Ge por su óxido GeO_2 mediante tratamiento térmico, requisito necesario para la fabricación de estructuras metal-aislante-semiconductor, resulta complicada⁹⁰ debido a la formación de un óxido intermedio volátil (GeO). La utilización de la tecnología de crecimiento de óxidos basada en el láser surge así como una alternativa de gran interés, debido al estricto control que se puede obtener sobre la temperatura y los tiempos de procesado, además de facilitar el empleo de condiciones reactivas de gran pureza y alta presión. Sin embargo son escasos los trabajos dedicados al procesado por láser del Ge^{91,92} y mas en concreto a su oxidación activada por láser⁹³. En este sentido las dificultades señaladas para la oxidación activada por láser de láminas amorfas de Ge (a-Ge)^{94,95} plantean un reto en su aplicación tecnológica. La oxidación de a-Ge se ha conseguido en láminas donde previamente se ha formado una estructura de tipo "texturado" al depositarlas oblicuamente⁹⁶. El lograr láminas de óxido de Ge a partir de la irradiación en atmósfera reactiva de una lámina de a-Ge depositada por un procedimiento convencional (evaporación térmica, pulverización catódica, etc...) es una alternativa atractiva que simplificaría el proceso a la vez que desde el punto de vista fundamental debe ayudar a responder a las cuestiones planteadas sobre la relación entre la cinética de oxidación y la estructura de la lámina.

En cuanto a la elección del Antimonio (Sb), hay que enmarcarla en el interés que tienen los óxidos metálicos en la tecnología actual. Una gran cantidad de trabajos referidos a la

oxidación activada por láser continuo (cw) de láminas delgadas de metal han aparecido en los últimos años⁹⁷. Específicamente, el Sb es un elemento de carácter semimetálico que se ha venido utilizando ampliamente en aleaciones binarias y ternarias de aplicación en el almacenamiento óptico de la información⁸⁴. Su uso en microelectrónica (junto con otros elementos del grupo V de la tabla periódica como el As y el Bi) ha sido, en general, como dopante de semiconductores. En la actualidad existe un amplio esfuerzo de investigación en microcircuitaría^{98,99} para la obtención de interconectores metálicos de buena calidad. En este sentido la planarización de superficies metálicas mediante irradiación con láseres pulsados ha sido utilizada con éxito¹⁰⁰ en diferentes elementos. El menor punto de fusión del Sb comparado con los semiconductores utilizados habitualmente como substratos (Si, AsGa...) y su buena conductividad térmica le hacen un material idóneo para este tipo de aplicaciones. De esta forma se ha mostrado su capacidad para formar intercaras abruptas^{99,101} con los semiconductores del tipo III-V, mientras que la mayoría de los metales sufren mezclado en mayor o menor medida.

Los estudios previos de oxidación activada por láser en Sb, han utilizado en general técnicas estáticas post-irradiación¹⁰² como espectroscopía de Rayos X inducidos por fotones (XPS)¹⁰³ o espectroscopía de electrones Auger (AES)¹⁰⁴ y técnicas ópticas "lentas"⁸⁰. El uso de medidas ópticas "dinámicas" en tiempo real permitirá resolver de forma directa ciertas ambigüedades en la interpretación de los resultados relativos a la importante cuestión de la existencia de fusión durante el proceso.

Por último hay que señalar el interés del estudio de las transformaciones en láminas delgadas preoxidadas con el fin de obtener óxidos con buenas propiedades dieléctricas en condiciones experimentales que no permiten su formación directa¹⁰⁵. Además este tipo de estudios pretenden valorar la estabilidad de los óxidos así formados, e investigar los mecanismos básicos de la transformación hacia composiciones estequiométricas. En particular se ha prestado una gran atención al estudio de la transformación de láminas de SiO_x ($x < 2$) depositadas a temperatura ambiente a SiO_2 mediante fotooxidación^{106,107}, recocido térmico a alta velocidad¹⁰⁸, y transformación por plasma¹⁰⁵.

Los óxidos subestequiométricos del tipo MO_x ¹⁰⁹, donde M puede ser un metal (Teluro, Antimonio, Molibdeno) o un semiconductor (Germanio) son candidatos potenciales para el almacenamiento óptico de la información¹¹⁰. Estos óxidos presentan cambios significativos en sus constantes ópticas (índice de refracción y coeficiente de absorción) al ser recocidos a temperaturas moderadas (< 200 °C), lo que les confiere un gran atractivo para la fabricación de dispositivos de memoria por cambio de fase estables y de alta sensibilidad^{109,110}. La mayor atención en esta línea la han recibido los óxidos de Teluro (TeO_x), en los que se ha mostrado la relación existente entre los cambios de propiedades ópticas y las transformaciones estructurales provocadas por irradiación con láser o recocido en horno¹¹¹. En el caso de las láminas GeO_x y SbO_x , sólo tenemos constancia de la caracterización de la transmitancia de este tipo de láminas en función de la exposición a la irradiación de una lámpara pulsada de Xe¹⁰⁹. Falta entonces

un estudio sistemático sobre la evolución de las propiedades ópticas y de estequiometría de estas láminas al ser irradiadas en atmósfera reactiva con láser pulsado que permita separar la parte de los cambios ópticos inducidos por la transformación estructural de los debidos al proceso de transformación de la composición de la lámina.

1.2 OBJETIVO Y METODOLOGÍA.

El objetivo de este trabajo es la obtención y la caracterización de óxidos de semiconductor/semimetal de aplicación en la formación de láminas delgadas de buena calidad óptica y capas pasivantes. El trabajo establece una correlación entre la cinética del proceso de obtención y las propiedades ópticas y estequiométricas de los óxidos formados. Se utilizarán dos procedimientos experimentales basados ambos en la interacción láser-materia: la deposición por ablación láser y la irradiación láser.

La *técnica de ablación láser se empleará para la deposición de óxidos de Ge en lámina delgada*. En el proceso de ablación se utiliza un blanco de Ge puro monitorizándose el proceso de crecimiento de la lámina "in-situ" mediante medidas del cambio de reflectividad¹¹² del substrato a medida que se deposita la lámina. La estructura de las láminas y sus constantes ópticas se

estudian mediante Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET) y Elipsometría Espectroscópica.

Nuestro estudio mostrará bajo que condiciones experimentales se puede obtener láminas delgadas de GeO_x ($x \leq 2$) de buena calidad óptica. La estequiometría de las láminas y sus constantes ópticas se comparan con las de láminas depositadas por otro método de preparación mas habitual como es la pulverización catódica reactiva. De esta forma se reconocen las características de las láminas que son "intrínsecas" al proceso de deposición por ablación láser. Esto lleva de forma natural al estudio de los procesos que ocurren en fase gaseosa a través del análisis de la emisión óptica de la pluma que se forma durante el proceso de ablación. El análisis de la naturaleza y la dinámica de las especies presentes en la pluma, realizado en las mismas condiciones experimentales utilizadas durante la deposición de las láminas, nos permite discutir las propiedades de éstas (densidad, estequiometría y distribución de oxígeno...) en función de la energía cinética de las especies y de su reactividad en fase gaseosa con las moléculas de oxígeno. Los mecanismos de formación de la pluma y de extracción de material desde el blanco son tambien estudiados en distintos regímenes de densidad de energía.

La irradiación con láser en atmósfera controlada se utiliza para inducir tanto la formación de una capa pasivante de óxido en la superficie de un material puro como para estudiar las transformaciones de óxidos. El estudio en material puro se inicia con un material masivo monocristalino de Ge y Sb, cuyas

propiedades físico-químicas pueden encontrarse en general en la literatura y cuyo comportamiento bajo irradiación debe reflejar las características intrínsecas del material. Con esta referencia, se aborda el estudio del proceso de oxidación en el material en configuración de lámina delgada cuyas propiedades termoópticas están condicionadas por los parámetros asociados con esta configuración: espesor y estado estructural de la lámina, tipo de substrato, etc... Por último analizaremos el proceso cuando se añade un grado de libertad mas al utilizar láminas delgadas preoxidadas. En este caso se estudiará la estabilidad y la cinética de la transformación hacia composiciones estequiométricas de las láminas de composición distinta a la del óxido mas estable conocido, o de aquellas que son subestequiométricas.

La cinética de oxidación se caracteriza dinamicamente en todos los materiales, mediante medidas ópticas en tiempo real y con resolución temporal de ns. Comparando las características de los transitorios ópticos obtenidos en vacío y en una atmósfera reactiva de oxígeno, se podrán establecer las condiciones en las que se produce la incorporación de oxígeno a la muestra. En el caso de las láminas delgadas se presta una atención especial a la presencia de cambios estructurales durante la irradiación, su relación con la incorporación de oxígeno a la lámina y el orden cronológico de las transformaciones.

De todo lo anterior se discutirá en profundidad el papel del cambio de las propiedades ópticas cuando crece un óxido en el material puro sobre la cinética de crecimiento del óxido, valorándose los diferentes mecanismos de activación (términos

frente a fotónicos) propuestos en la literatura. En el caso de las láminas preoxidadas se estudiará la influencia de la estequiometría inicial en la estabilidad y en la cinética de transformación de la lámina, lo que permitirá valorar su utilización como materiales para el almacenamiento óptico de la información.

1.3 ESTRUCTURA DE LA MEMORIA.

El esquema de presentación utilizado en esta memoria es como sigue. En el **Capítulo II** se describe la cámara de vacío donde se han realizado la mayor parte de los experimentos y se presentan los materiales y muestras empleados en cada caso. A continuación se describen las condiciones y los dispositivos experimentales desarrollados tanto para la deposición de láminas y la caracterización por espectroscopía óptica y TOFMS⁴⁰ y RIS⁴¹ de la pluma, como para el seguimiento en tiempo real del proceso de irradiación láser en atmósfera reactiva. El capítulo finaliza con la descripción de las técnicas de análisis y caracterización post-irradiación haciéndose una presentación amplia del método de medidas simultáneas utilizando espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS)¹¹³ y análisis por reacciones nucleares (NRA)¹¹⁴ en el que está basado las medidas de la estequiometría.

En el **Capítulo III** se aborda el estudio de la obtención de óxidos de Ge mediante ablación con láser. Al comienzo del capítulo se introducen las características esenciales del proceso de ablación, siendo la densidad de energía utilizada el parámetro fundamental a la hora de utilizar mecanismos de tipo térmico frente a otros de tipo fotónico o "no térmico", para describir el proceso. La presentación de resultados en este capítulo comienza con los relativos a la estequiometría de las láminas y a la distribución del material depositado en función de los parámetros experimentales. A continuación se muestran los resultados de la caracterización óptica de láminas de diferente estequiometría. Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, se estudia paralelamente una serie de láminas de óxido depositadas por pulverización catódica reactiva. La presentación de resultados finaliza con la caracterización espectral, espacial y temporal de la emisión de las especies presentes en la pluma durante el proceso de ablación. De esta forma establecemos su dinámica en presencia de una presión de oxígeno. Disminuyendo la densidad de energía utilizada, se caracteriza mediante TOFMS combinado con RIS, la dinámica de las especies no excitadas de la pluma, y se muestra que los resultados no pueden explicarse en un marco puramente "térmico". El capítulo finaliza con una discusión general sobre la relación de las propiedades de las láminas con los procesos que suceden en fase gaseosa. Se valora también la adecuación de la técnica de ablación con láser para la obtención de óxidos en lámina delgada de buena calidad óptica.

En el **Capítulo IV** estudiamos el proceso de obtención de óxidos en lámina delgada con pulsos de nanosegundos en Ge y Sb. La presentación de resultados es simétrica para los dos materiales en todas las configuraciones utilizadas. Ya que el desarrollo del proceso de oxidación será distinto según que el material irradiado permanezca en fase sólida o sufra una transformación sólido-líquido, pues el coeficiente de difusión del oxígeno es varios órdenes de magnitud mayor en el material líquido que en el sólido¹¹⁵, hemos comenzado identificando experimentalmente la presencia de una transformación de fase a partir de medidas de reflectividad en tiempo real. A continuación se muestran las características de los transitorios ópticos obtenidos durante la irradiación en vacío, lo que nos permitirá esencialmente establecer la respuesta del material en ausencia de procesos reactivos, a la vez que se obtiene una valiosa información sobre los umbrales de transformación, el valor de las magnitudes ópticas durante la irradiación y la presencia de cambios estructurales. A continuación se obtienen los transitorios ópticos cuando las irradiaciones se realizan en atmósfera reactiva de oxígeno. Comparando, en función de la densidad de energía, número de pulsos y presión de oxígeno, las características de estos transitorios con los obtenidos en vacío junto con los resultados de las medidas de incorporación de oxígeno mediante NRA, se establece la cinética de incorporación de oxígeno al material. El Capítulo presenta sucesivamente los resultados obtenidos en Ge monocristalino (c-Ge), láminas amorfas de Ge (a-Ge) y de óxido de Ge (GeO_x), Sb monocristalino (c-Sb) y láminas policristalinas de Sb (p-Sb) y láminas amorfas de óxido

de Sb (SbO_2), destacándose en cada caso el papel del acoplo óptico que se produce entre la lámina de óxido y el substrato (Apartados 4.1 y 4.3), la estructura de la lámina (Apartados 4.2 y 4.4) y su estequiometría inicial (Apartado 4.4).

El Capítulo V está dedicado a presentar las conclusiones de carácter general y particulares del trabajo.

Por último en un apéndice se explica el método utilizado para estimar la densidad de las láminas de óxido subestequiométricas a partir de las medidas del número absoluto de átomos de las láminas. La memoria finaliza con una lista de los artículos publicados durante la realización de este trabajo y la bibliografía utilizada.

II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

En este capítulo describimos las técnicas experimentales que hemos desarrollado y utilizado en este trabajo. Comenzamos describiendo la cámara de tratamiento empleada para la deposición de óxidos en lámina delgada por ablación láser y para los procesos de oxidación por irradiación láser. En cada caso explicaremos las técnicas de caracterización "in situ" utilizadas finalizando con una descripción de la técnicas empleadas "ex situ" una vez concluido el proceso de tratamiento dentro de la cámara.

2.1 CÁMARA DE PROCESADO.

Tanto las muestras que van a ser irradiadas como los substratos a la hora de crecer láminas, se sitúan en el interior de una cámara de acero inoxidable diseñada para trabajar en condiciones de alto vacío (hasta 10^{-6} mbar). La cámara está dotada de cuatro ventanas de cuarzo transparentes a la radiación utilizada en los experimentos (visible y ultravioleta). Esta cámara será llamada cámara de procesado y es utilizada con ciertas modificaciones en su configuración geométrica interna,

a lo largo de todos los experimentos. La cámara es evacuada mediante una bomba turbomolecular de 30 l/s. La medida de la presión del sistema se realiza en el rango de 10^{-2} a 5×10^{-3} mbar con un medidor de tipo "piranni" y a presiones por debajo de 5×10^{-3} mbar con un medidor de tipo "penning" también llamado "cátodo frío". La cámara posee una entrada para gases donde por medio de una válvula de aguja, se controla la presión parcial del gas introducido¹⁶. En este trabajo se ha utilizado como atmósfera reactiva, oxígeno molecular de grado de pureza 4.8 (99.998%). La bomba turbomolecular y especialmente la rotatoria de apoyo, no están preparadas para trabajar en presiones de oxígeno superiores a 10^{-3} mbar. Por encima de estas presiones de oxígeno, el sistema se bombea con una bomba de tipo rotatorio con aceite especial (fontblin).

2.2 DEPOSICIÓN DE ÓXIDOS EN LÁMINA DELGADA POR ABLACIÓN LÁSER.

2.2.1 Materiales y substratos empleados.

Los experimentos de ablación láser se han llevado a cabo con blancos de Germanio de pureza 99,999%, tanto en vacío como en atmósfera reactiva. El diseño del portasubstratos permite disponer varios substratos de forma simultánea. Así se garantiza que las láminas han sido depositadas en las mismas condiciones experimentales en todos ellos. Como substratos se ha utilizado

mica recubierta de carbono amorfo, Si y vidrio. Cada tipo de sustrato va a permitir el uso de técnicas diferentes de caracterización de materiales. El sustrato de mica recubierto con una lámina de carbono amorfo, facilita la preparación de muestras para MET, mientras que el sustrato de Si al estar prácticamente libre de oxígeno es óptimo para la determinación del contenido de oxígeno de las láminas mediante análisis por NRA. Este sustrato es también adecuado para la caracterización óptica mediante Elipsometría Espectroscópica. En el caso del sustrato de vidrio, hay que destacar que es un material bien parametrizado en cuanto a sus propiedades ópticas y permite monitorizar simultáneamente el cambio de reflectividad y transmisividad a medida que se deposita una lámina sobre él.

Las propiedades de las láminas dependen no solo de las condiciones de depósito sino también de la técnica utilizada. Se hace necesario por tanto realizar un estudio comparado entre las propiedades de las láminas depositadas por ablación láser en atmósfera de oxígeno con las de aquellas depositadas por otros procedimientos "más habituales". La experiencia del grupo en el crecimiento de láminas por pulverización catódica¹¹⁷ llevó a seleccionar esta técnica para depositar en atmósfera reactiva una serie de láminas de óxido "de comparación" a partir del mismo blanco usado durante el proceso de ablación. Las condiciones experimentales usadas se incluyen también en el apartado siguiente.

2.2.2 Dispositivo de deposición de láminas.

El dispositivo experimental utilizado para la obtención de óxidos mediante ablación con láser está esquematizado en la Figura 2.2.1.

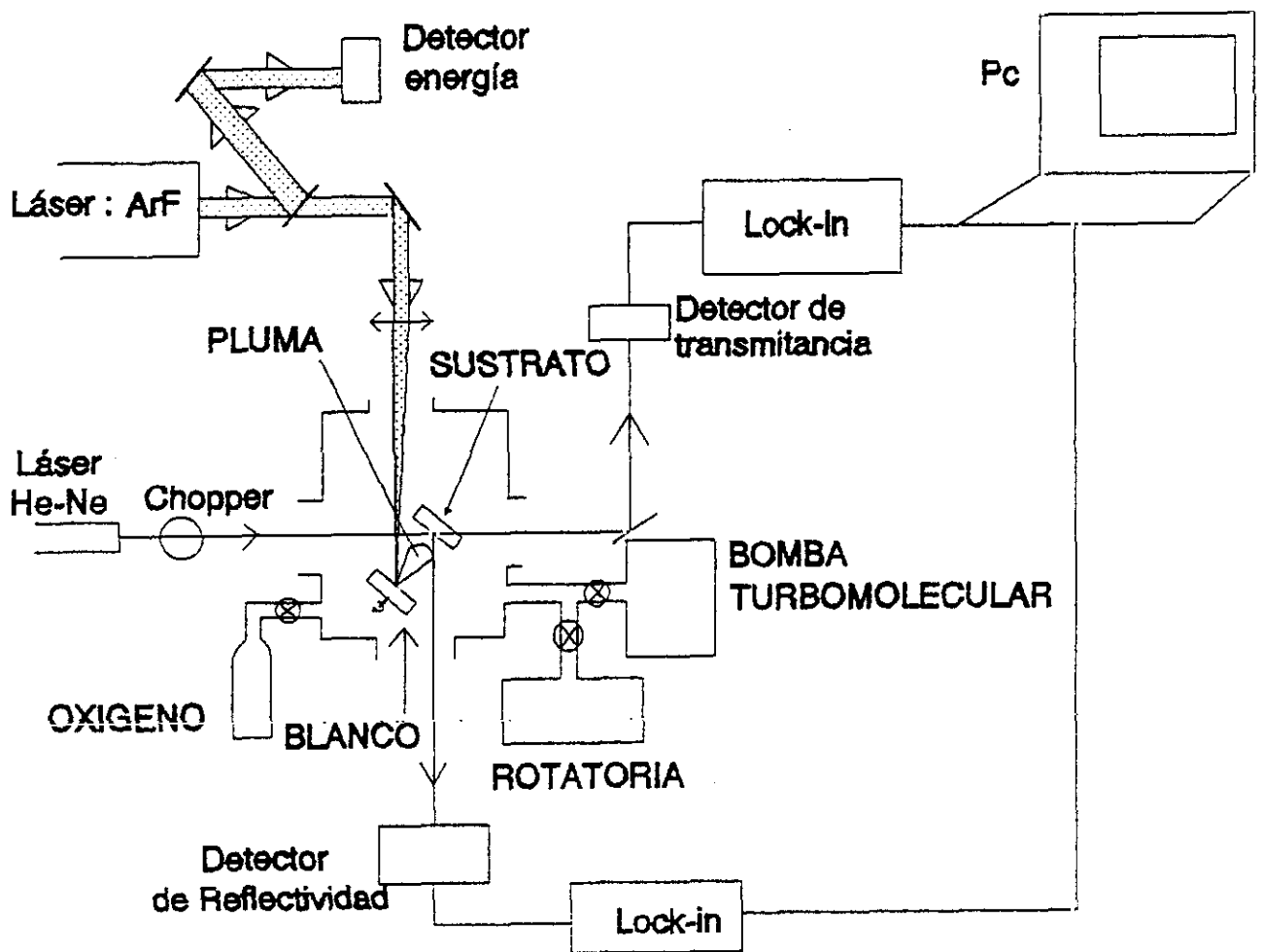


Figura 2.2.1

Esquema del sistema experimental utilizado para la deposición de láminas delgadas por ablación con láser con monitorización "in-situ" de la evolución de la reflectividad y transmitancia del sistema lámina-sustrato a medida que se deposita la lámina.

Un láser de excímero de ArF que proporciona pulsos de 12 ns (anchura a mitad de máximo) a la longitud de onda de 193 nm, es utilizado para ablacionar el blanco de Ge situado dentro de la cámara de procesado a 45° respecto de la dirección de incidencia del láser de ArF. Este láser puede trabajar a frecuencia variable (entre 0.1 y 50 Hz) con fluctuaciones en la energía por pulso en torno al 5%. Las láminas se depositan utilizando una frecuencia de repetición de 10 Hz en el láser, para lograr tiempos de depósito "razonables" (en torno a los tres minutos típicamente para crecer una lámina de Ge de ≈ 50 nm). El haz se enfoca sobre el blanco mediante una lente esférica de cuarzo de distancia focal 15 cm. Las condiciones de foco son críticas por cuanto determinan la distribución de las especies evaporadas¹¹⁸ y en última instancia las condiciones de transporte del material evaporado hasta el substrato. La distribución espacial de la energía del haz en el área de irradiación se mide para determinar de forma precisa el área de irradiación y por extensión la densidad de energía utilizada. Para ello debido a las enormes densidades de energía que se obtienen al enfocar el haz (≈ 10 J/cm²), utilizamos un procedimiento indirecto¹¹⁹. Situando un "pin-hole" de aproximadamente ≈ 30 μ m de diámetro en la posición de foco del haz debidamente atenuado, se forma detrás del pin-hole la figura de difracción del haz que consiste en un patrón de Airy. Con un detector piroeléctrico (responsividad 260 mV/ μ J), se recoge la intensidad del primer máximo de difracción. Esta intensidad es proporcional a la intensidad del láser y por tanto desplazando el pin-hole a lo largo del plano del haz láser se tiene un mapa tridimensional de la distribución de intensidades

del láser en la posición de foco. Esto nos permite obtener un área efectiva con el criterio de que dicha área es la que corresponde a la sección de la distribución de intensidades en un valor 1/10 del máximo de dicha distribución. Un perfil típico del haz esta representado en la Figura 2.2.2.

El blanco se monta en una pieza móvil que gira a 0.05 revoluciones por segundo para evitar su rápido deterioro por la acumulación de pulsos en el mismo punto. Enfrente del blanco y paralelo al mismo se sitúan los substratos sobre los que va a

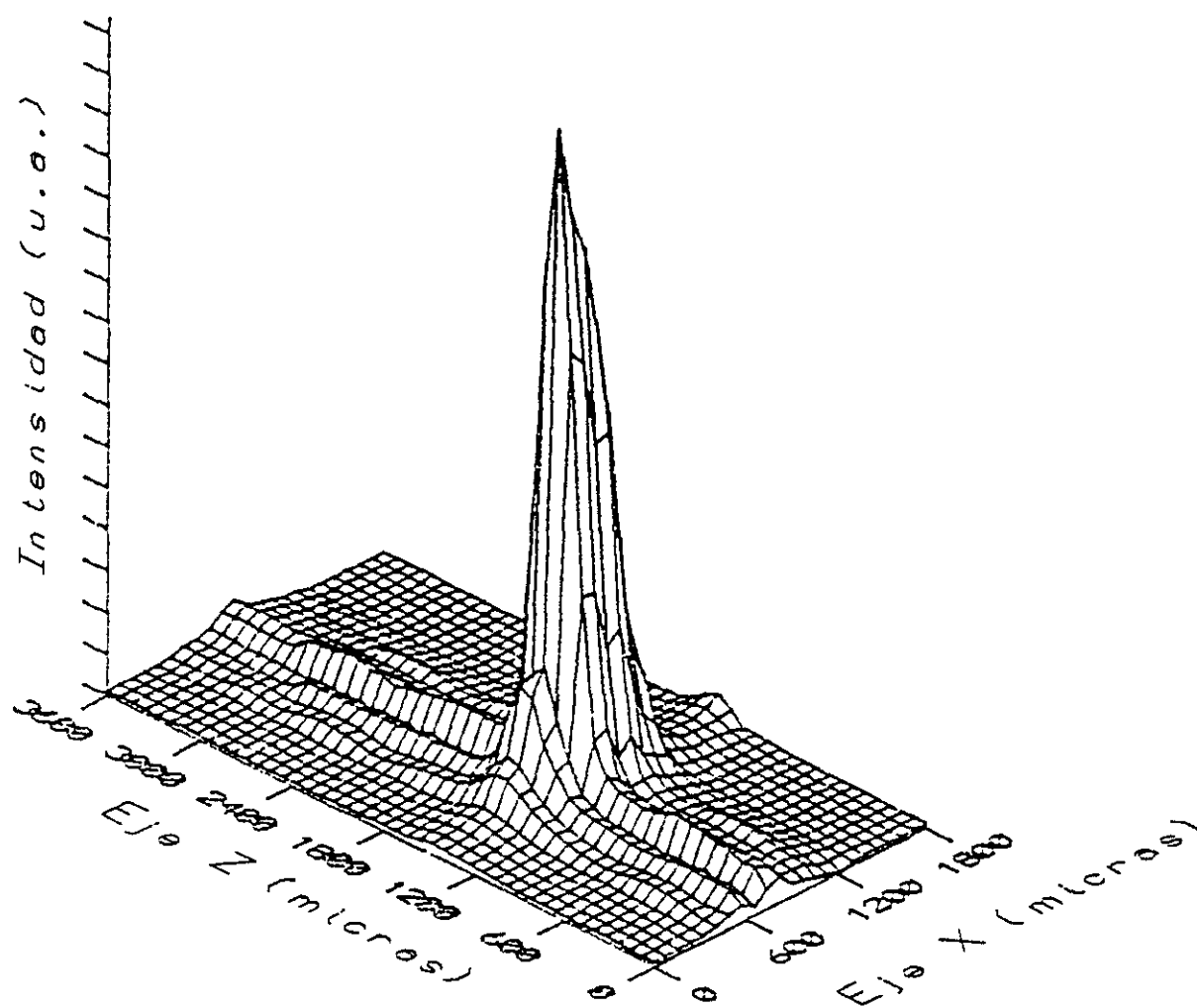


Figura 2.2.2

Perfil del haz láser utilizado para los experimentos de ablación y medido en la posición del blanco.

depositarse la lámina. Durante la deposición de la lámina un haz láser de He-Ne se hace incidir sobre uno de ellos, y la fracción de luz reflejada (y transmitida cuando el substrato es vidrio) se recoge en un detector. De esta forma se registra la variación en la reflectividad del substrato a medida que se deposita la lámina lo que permite de forma sencilla obtener información "in situ" acerca de la velocidad del proceso de deposición y de su constancia en el tiempo. Es posible también tener una idea cualitativa de cual va a ser el "carácter" (semiconductor o aislante) de la lámina en función de las condiciones experimentales utilizadas, así como de sus propiedades ópticas a la longitud de onda del laser de monitorización. Este hecho se ejemplifica en la Figura 2.2.3 (a) donde se presenta una curva experimental típica obtenida en nuestro laboratorio durante la deposición de una lámina ferroeléctrica. A lo largo del tiempo de depósito, la reflectancia presenta una serie de máximos y mínimos producidos por el efecto de interferencia¹²⁰ que ocurre en las láminas semitransparentes, entre la luz reflejada en la intercara lámina-substrato y la reflejada en la intercara lámina-medio incidente. La condición de interferencia constructiva es una función del espesor de la lámina que crece. Si se conoce el índice de refracción (n) y el coeficiente de absorción (k) de la lámina a la longitud de onda usada para monitorizar el proceso de depósito, es posible obtener una representación de como varía la reflectividad del sistema substrato-lámina en función del espesor de la lámina¹²¹. En la Figura 2.2.3 (b) se ha incluido la curva teórica¹²².

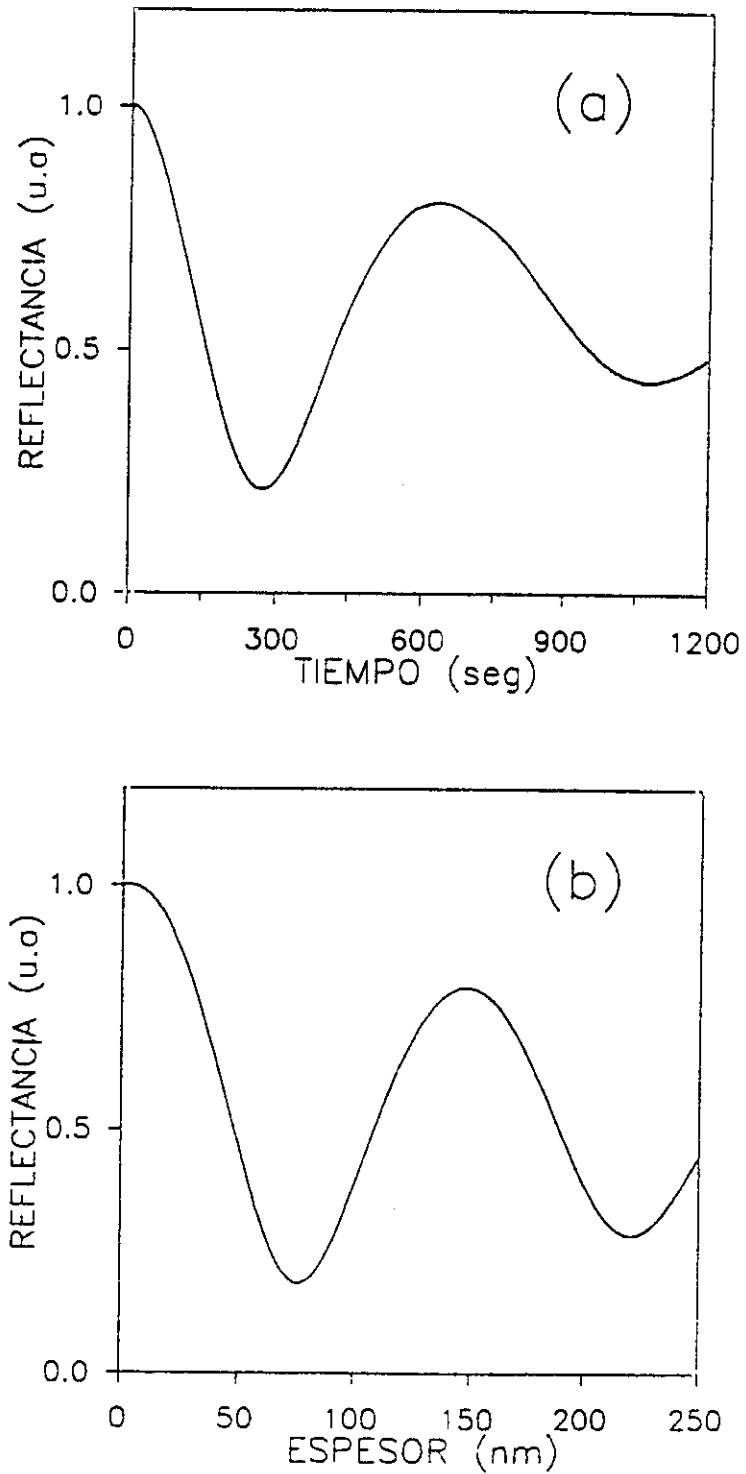


Figura 2.2.3

Reflectancia de una lámina ferroeléctrica medida en tiempo real durante el crecimiento de la lámina (a) y simulada utilizando las constantes ópticas de la lámina medidas a "posteriori" por elipsometría (b).

De la comparación entre ambas curvas es inmediato transformar el eje temporal de la curva experimental en un eje en espesores, determinándose de esta forma el espesor aproximado de la lámina crecida. Cuando las condiciones de depósito cambian, también lo hacen las constantes ópticas del material que está creciendo. Se tendrá de esta forma una curva nueva de reflectividad. Por tanto se está siguiendo "in situ" cómo el cambio de los parámetros experimentales afecta a las propiedades ópticas de la lámina y se tiene un mecanismo de monitorización del crecimiento que puede utilizarse para lograr que la lámina reúna las características deseadas.

Las láminas de óxido de Ge (GeO_x , ($x \leq 2$)) se depositan con una densidad de energía promedio por pulso comprendida entre 4 y 10 J/cm^2 . La cámara de procesamiento se evacúa previamente a la deposición de la lámina a una presión de 2×10^{-5} mbar. Cada lámina se deposita con una presión parcial de oxígeno diferente. Las presiones utilizadas están comprendidas en el intervalo 4.6×10^{-4} a 5.3×10^{-1} mbar.

Una serie de óxidos "de referencia" se depositan mediante pulverización catódica reactiva utilizando el mismo blanco de Ge. El sistema es del tipo magnetrón funcionando en corriente continua¹¹⁷. La presión residual del sistema es 4×10^{-6} mbar y la presión de Ar utilizada es 5.3×10^{-3} mbar. De nuevo cada muestra se deposita con una presión de oxígeno diferente, utilizándose valores en el intervalo 2.1 a 5.3×10^{-4} mbar. El espesor de las láminas se controla por medio de una microbalanza de cuarzo y se calculan de forma aproximada asumiendo una densidad para la lámina promediada entre la del Ge amorfo y la del óxido de

Germanio estequiométrico (ver Apéndice).

Los espesores de las láminas depositadas están típicamente en el rango de 30 a 100 nm. La velocidad de depósito "promedio" en el caso de las láminas depositadas por ablación está comprendida entre 0.05 y 0.3 nm/s¹²³ y puede variarse cambiando la densidad de energía. En el caso de las láminas obtenidas por pulverización catódica la velocidad se ha variado entre 0.2 y 0.5 nm/s a través de la polarización aplicada al magnetrón.

Todas las láminas depositadas son amorfas y las depositadas mediante ablación láser presentan un bajo contenido de partículas en la superficie, similarmente a lo encontrado en la deposición de láminas de Ge por esta técnica¹²⁴.

2.2.3 Caracterización de la pluma.

Durante el proceso de ablación y dependiendo de la densidad de energía, se forma una "pluma" visible sobre la superficie del blanco, formada por las especies emitidas por el blanco que están en estado excitado. El diagnóstico de los procesos que trascurren en fase gaseosa se ha realizado con Espectroscopía Óptica de Emisión y Espectrometría de Tiempo de Vuelo (TOFMS)⁴⁰ combinada con Espectroscopía de Ionización Resonante (RIS)⁴¹.

2.2.3.1 Espectroscopía Óptica de Emisión.

El dispositivo experimental utilizado para el estudio mediante espectroscopía óptica de emisión de la pluma generada en el proceso de ablación de un blanco de Ge, está esquematizado

en la Figura 2.2.4.

El láser de ArF funcionando a una frecuencia de repetición de 10 Hz se focaliza normal a la superficie del blanco situado en el interior de la cámara de procesado. De nuevo el blanco está girando a fin de reducir su deterioro. Una lente situada fuera de la cámara recoge la luz emitida por la pluma y mediante un sistema de dos espejos a 45° se forma la imagen de la pluma sobre

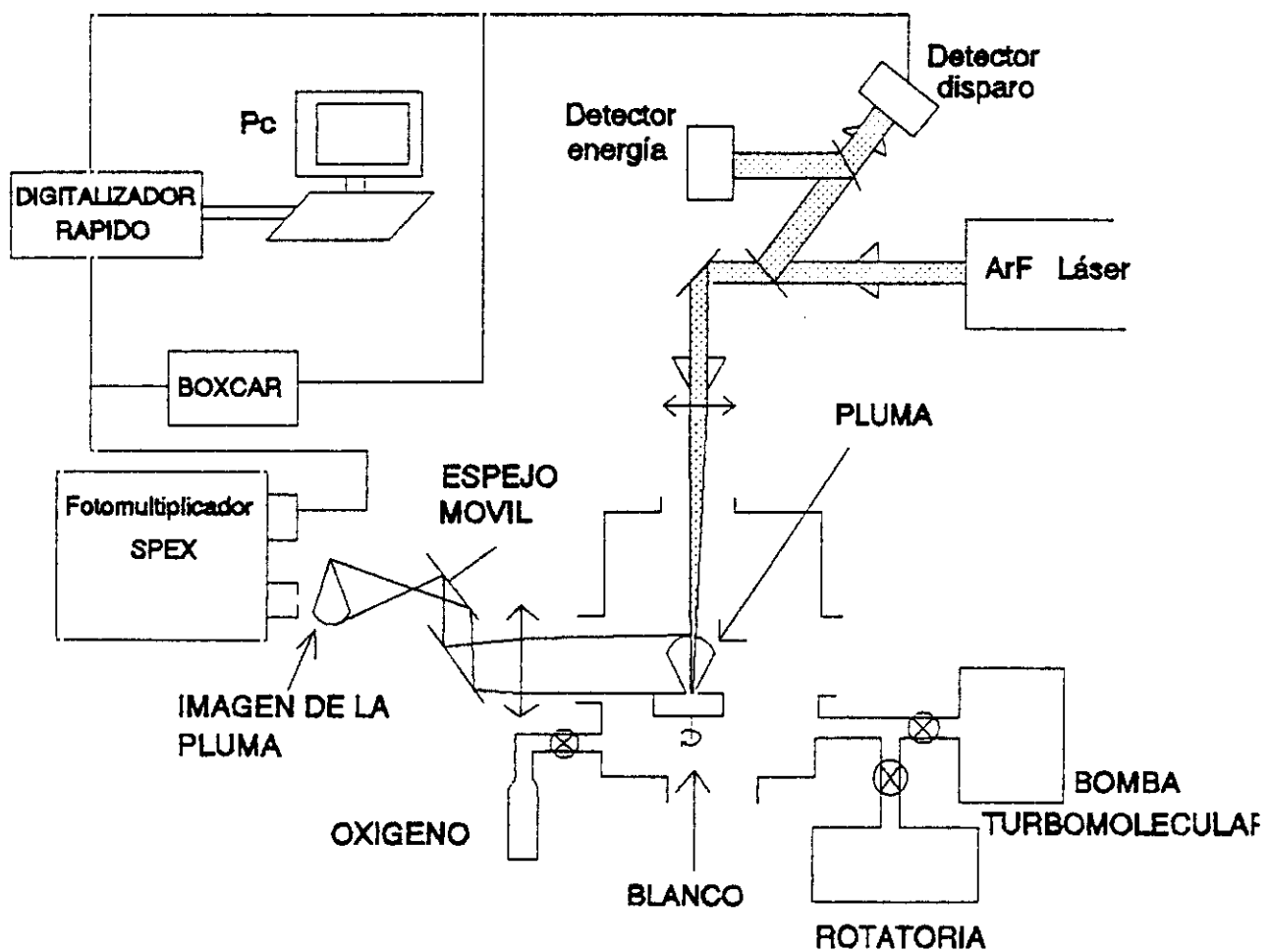


Figura 2.2.4

Esquema del sistema experimental utilizado para la realización en tiempo real de la espectroscopía óptica de la pluma generada en el proceso de ablación láser con resolución espacial.

la rendija de entrada de un espectrómetro de 0.75 m. Uno de los espejos está montado sobre una base móvil con un motor de tal modo que desplazando este espejo, se desplaza la imagen de la pluma sobre la rendija de entrada del espectrómetro con lo que se puede estudiar la emisión que proviene de diferentes partes de la pluma. Se ha trabajado con aperturas de rendija de 50 μm en la entrada y la salida, obteniéndose una resolución en longitud de onda de 0.05 nm. La resolución espacial en el análisis de la emisión de la pluma es de 160 μm y viene limitada por el sistema mecánico de giro del blanco que provoca un ligero "cabeceo" de la imagen. La luz se detecta con un fotomultiplicador de tiempo de subida de 15 ns y se analiza, bien con un integrador Boxcar para obtener el espectro de emisión, bien con un digitalizador rápido para estudiar la dependencia temporal de la emisión una vez fijada la longitud de onda (λ). Las señales del Boxcar (funcionando en modo "promedio" con una anchura temporal de la puerta de integración de 10 ns) y del digitalizador de señales rápidas (capacidad de muestreo de 0.1 Gigamuestras/s) se envían a un ordenador tipo Pc a través de un convertidor analógico/digital y una interfase IEEE-488 respectivamente, controlándose de forma automática el proceso y la adquisición de datos. Por tanto este sistema experimental permite en cada posición espacial de la pluma, estudiar cual es su espectro de emisión resuelto en λ o, fijada la longitud de onda, cual es la dependencia temporal de la emisión. Entre otras, de estas medidas se extrae la naturaleza de las especies emisoras (a partir de las líneas de emisión del espectro) y su velocidad más probable (de la dependencia espacial de la emisión).

Por su diseño, los láseres de excímero presentan un retraso variable entre el momento que reciben una señal de disparo y el momento en que el pulso de irradiación es emitido. Esto significa una indeterminación en el origen temporal de los transitorios ópticos. Para solucionarlo, es el propio pulso de irradiación quien genera en cada caso una señal de disparo para el Boxcar o el digitalizador. Para ello se introduce un segundo divisor de haz y un detector rápido de silicio que recoge una pequeña fracción de la energía del pulso y su señal se utiliza como señal de disparo. De esta forma establecidas las condiciones de medida, todos los transitorios poseen el mismo origen temporal (± 1 ns). Se recoge también el pulso de irradiación en las mismas condiciones experimentales en que se adquieren los transitorios de emisión y se define como origen temporal el máximo del pulso de irradiación.

2.2.3.2 Espectrometría de tiempo de vuelo y espectroscopía de ionización resonante.

La técnica de espectroscopía de emisión descrita es sencilla de realizar experimentalmente pero sólo da información de las especies en estado excitado. Aquellas que están en el estado fundamental requieren otro tipo de técnicas siendo las de tiempo de vuelo con resolución másica unas de las más utilizadas. Estas técnicas están basadas en el hecho de que la aceleración que sufre una partícula cargada en un campo eléctrico es proporcional a la razón carga/masa de la partícula. De esta forma se pueden "separar" especies de la misma carga pero distinta masa

(resolución isotópica), o especies de la misma masa pero con un estado de ionización distinto. Por tanto toda partícula cargada, emitida directamente por el blanco o producida en la fase gaseosa por cualquier procedimiento, puede ser detectada sin que influya en el proceso su estado de excitación electrónica. Resulta así una técnica adecuada para el estudio de las partículas cargadas en su estado fundamental y es en este aspecto complementaria a las técnicas de emisión descritas arriba. Por otra parte es evidente que la detección de las especies neutras por este método requiere una etapa previa de ionización. Entre otros, los mecanismos de ionización mas comunes son por absorción multifotónica no resonante³⁸ y por impacto con electrones¹²⁵. En este trabajo se ha utilizado un proceso de ionización resonante con dos fotones (RIS) en el cual un láser de colorante se "sintoniza" a una longitud de onda tal que mediante un proceso de dos fotones se ioniza la especie neutra seleccionada.

El dispositivo experimental utilizado está esquematizado en la Figura 2.2.5. Consiste en un láser de excímero de XeCl ($\lambda=308$ nm y anchura de pulso a mitad de máximo de 28 ns) enfocado a 45° sobre el blanco de Ge rotatorio situado en la cámara de procesado. El tamaño de este haz de ablación en el blanco es de unos 0.5 mm^2 y la máxima densidad de energía utilizada es de 800 mJ/cm^2 . La cámara tiene incorporado un espectrómetro de tiempo de vuelo con un detector de iones^{36, 37}. La región situada entre el blanco polarizado (V_1) y una rejilla situada enfrente de él (V_2) se utiliza como zona de aceleración de los iones. A continuación los iones entran en el tubo sin campo eléctrico ($U_0=0$) para finalmente ser dirigidos hacia el detector ("microchannel plate")

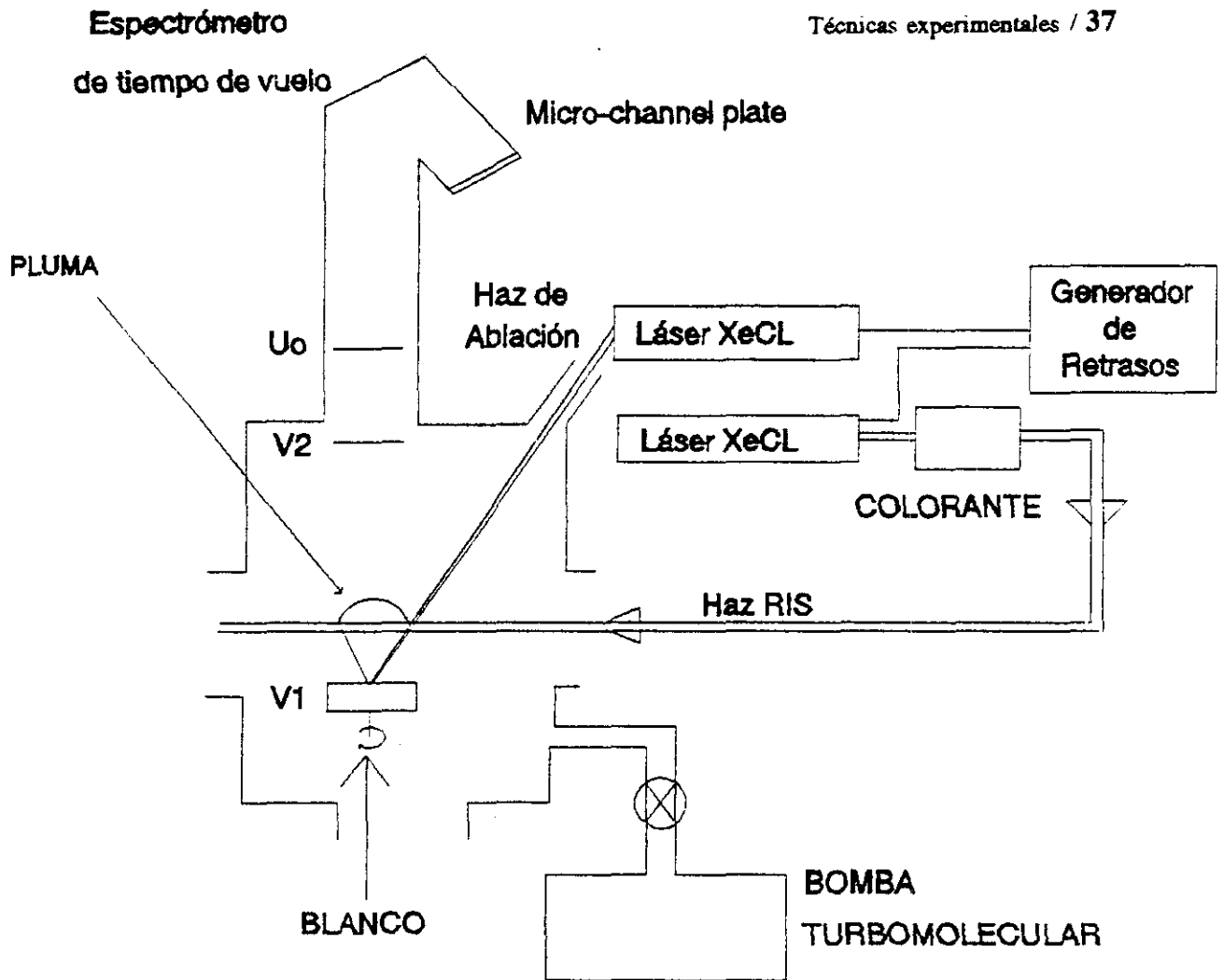


Figura 2.2.5

Esquema del sistema experimental de espectrometría de tiempo de vuelo e ionización resonante utilizado durante el proceso de ablación láser.

por medio de un reflector de iones. Un láser de colorante doblado en frecuencia y bombeado por uno de excímero de XeCl, se dirige paralelamente a la superficie del blanco (diámetro del haz ≈ 0.1 mm) para ionizar las especies neutras presentes en la pluma (haz RIS en el dibujo). Para ello, se "sintoniza" el láser de colorante a la longitud de onda $\lambda = 265.2$ nm, que corresponde a la ionización resonante mediante dos fotones de los átomos de Ge en

estado fundamental ($4p^2 \ ^3P_{j=0}$) a través del estado intermedio $5s^3P_{j=1}^0$ ¹²⁶. Controlando el retraso temporal entre el pulso de ablación y el de ionización, se separan los iones emitidos directamente desde el blanco de los producidos por la ionización de los neutros con el haz RIS. La posición espacial del pulso de ionización respecto a la superficie del blanco y su retraso temporal respecto del pulso de ablación pueden ser variadas durante el experimento. La evolución de las especies neutras es estudiada entonces con resolución espacial y temporal. Por tanto la combinación de TOFMS y RIS en esta configuración experimental permite obtener información acerca de la naturaleza y densidad de las especies en fase gaseosa (átomos neutros, iones, "clusters"...). De la evolución de las densidades de población y su relación con la densidad de energía utilizada para ablacionar el material, es posible establecer el umbral energético de extracción. Así mismo se obtiene la distribución de velocidad de las especies y consecuentemente su energía cinética.

2.3 IRRADIACIÓN CON LÁSER EN ATMÓSFERA CONTROLADA.

2.3.1 Materiales y muestras empleadas.

Durante la irradiación y solapando con el proceso reactivo de incorporación de oxígeno es posible que se produzcan transformaciones de tipo estructural (sólido \rightleftharpoons líquido, amorfo \rightleftharpoons cristal) en el material. Las características de estas transformaciones dependen del material y de la forma en que se encuentre (en lámina delgada, monocristalino, preoxidado...) y como se verá, afectan de forma decisiva a la cinética del proceso de oxidación. Nuestro estudio incluye tanto el material monocristalino y masivo como en configuración de lámina delgada.

En forma "masiva" se utilizaron obleas monocristalinas de Ge (111) y un monocristal de Sb (111). Se emplearon también láminas delgadas de Ge, óxido de Ge (GeO_x), Sb y óxido de Sb (SbO_x) de espesores entre 50 y 100 nm depositadas por pulverización catódica y pulverización catódica reactiva.

La Tabla 2.3.1 resume los materiales y las características esenciales de las muestras empleadas. También incluye los distintos sustratos empleados para soportar el material en lámina delgada.

De nuevo esta elección permite la utilización de técnicas complementarias de caracterización: RBS-NRA, MET y Elipsometría Espectroscópica. Por otra parte en las muestras en configuración de lámina delgada, el sustrato determina en gran medida el comportamiento térmico del sistema material durante el proceso

de irradiación^{77,127}. El substrato actua como sumidero de calor y por tanto aquel que presente una buena conductividad térmica hará que la velocidad de enfriamiento sea mayor. En este trabajo, las irradiaciones en lámina delgada se han llevado a cabo en láminas crecidas sobre substratos de Si.

Tabla 2.3.1. Materiales y muestras estudiadas.

Material	Espesor	Substrato	Microestructura inicial
Ge	Masivo		Cristalina (111)
a-Ge	50 nm	MRC, Si	amorfa
GeO _x	50 nm	MRC, Si	amorfa
Sb	Masivo		Cristalina (111)
p-Sb	100 nm	MRC, Si	policristalina
SbO _x	100 nm	MRC, Si	amorfa

MRC: Mica recubierta de carbono amorfo

Si: Oblea de Silicio [100]

2.3.2 Dispositivo de irradiación.

El sistema de irradiación y seguimiento óptico de la transformación inducida en tiempo real ha sido descrito en numerosos trabajos del Grupo¹²⁸ en el que se ha realizado este trabajo y se ha resumido en la Figura 2.3.1. El láser de ArF ($\lambda=193$ nm, $\tau=12$ ns) es utilizado de nuevo para irradiar las muestras situadas dentro de la cámara de procesado. El tamaño del

spot del láser en la superficie de la muestra se selecciona mediante el uso de aperturas y de una lente cilíndrica de cuarzo a la entrada de la cámara. Su tamaño final viene condicionado por dos factores opuestos. Por un lado obtener la densidad de energía mínima necesaria para inducir la transformación deseada y por otro

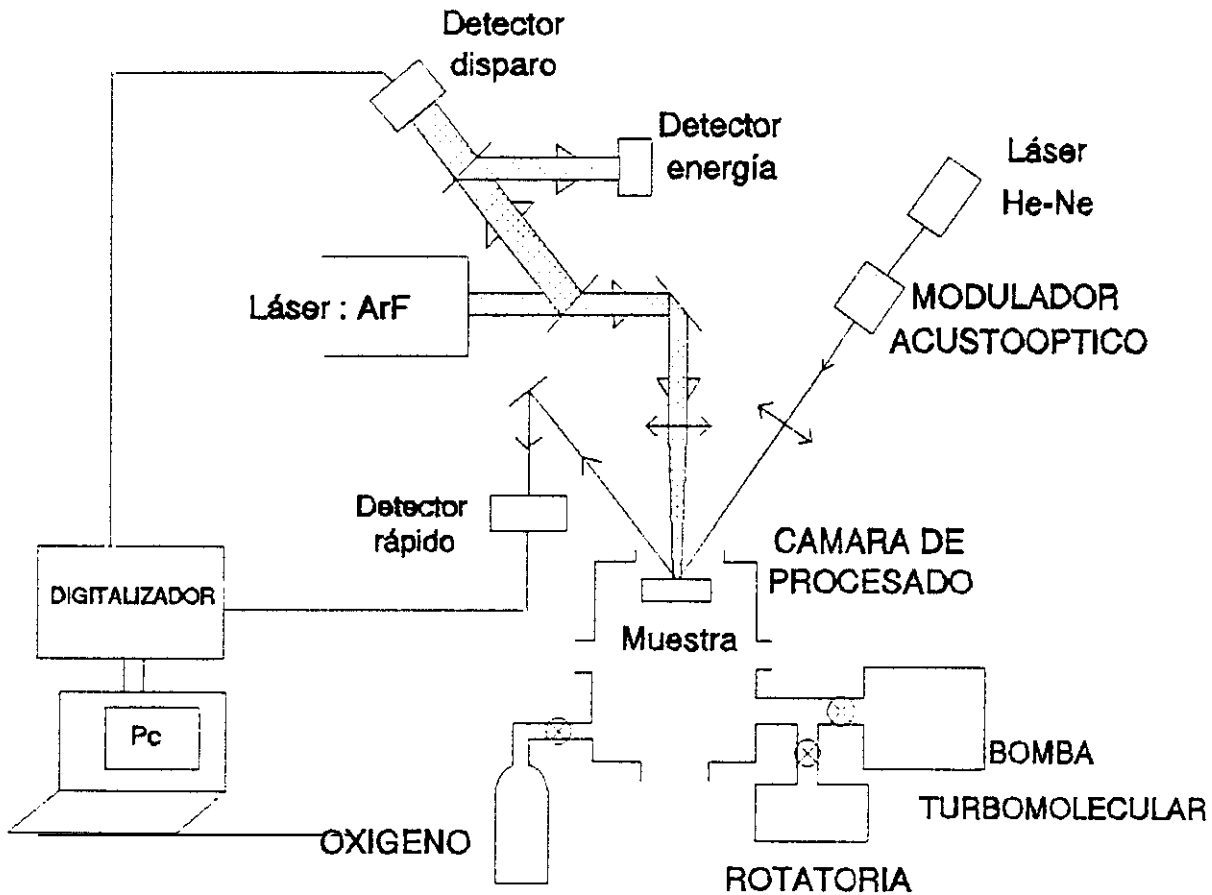


Figura 2.3.1

Esquema del sistema experimental utilizado para la irradiación láser en atmósfera controlada y las medidas de reflectividad / reflectancia en tiempo real.

la necesidad de un área mínima que permita la utilización de las técnicas habituales de caracterización de materiales. La distribución de intensidad del haz sobre la muestra se obtiene de forma análoga a lo descrito en el apartado 2.2.2 y se muestra en la Figura 2.3.2.

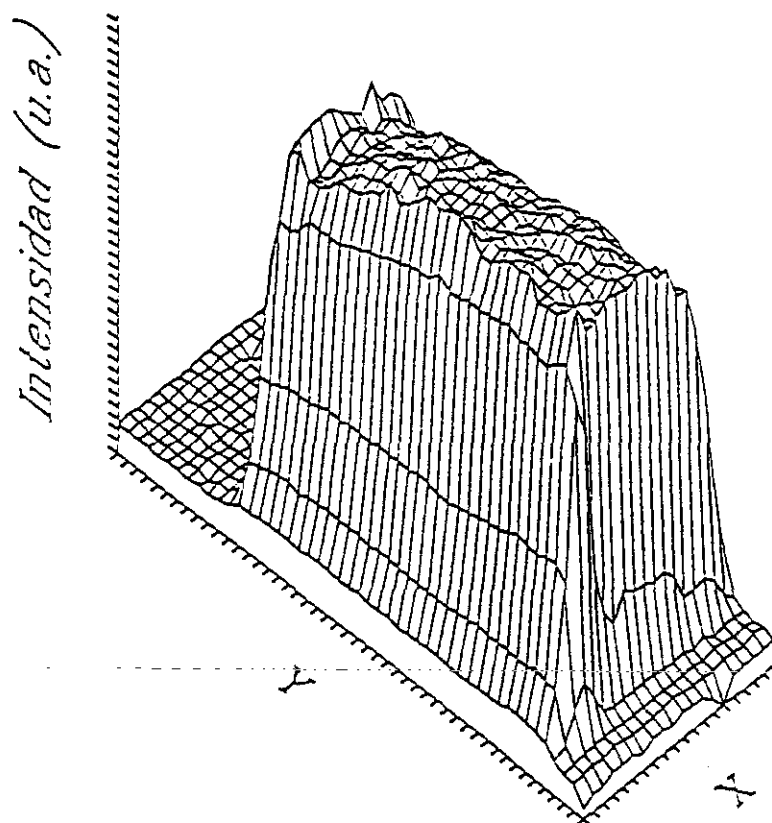


Figura 2.3.2

Perfil del haz láser utilizado para los experimentos de irradiación láser en atmósfera controlada y medido en la posición de la muestra.

El proceso de oxidación activado por irradiación con láser pulsado, es un proceso dinámico en el cual la incorporación de oxígeno al material se produce durante un tiempo comparable al que dura la transformación inducida por el láser. Las técnicas habituales de análisis de superficie como Espectroscopía de Electrones Auger o Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, requieren condiciones de trabajo de ultra-alto vacío, áreas de estudio relativamente grandes y son técnicas lentas que necesitan tiempos del orden de los segundos. Frente a ellas, los

métodos ópticos son especialmente adecuados para ser utilizados en áreas pequeñas y en condiciones en las que esté presente una presión reactiva elevada. Si además se llevan a cabo en tiempo real, permiten caracterizar dinámicamente la cinética de oxidación.

Se utiliza un láser de baja potencia de He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) focalizado en el centro del área de irradiación a un tamaño de ≈ 200 μm para monitorizar el proceso en tiempo real. El haz se pulsa mediante un modulador acusto-óptico con una longitud de pulso típica de 1 μs sincronizado con el pulso de irradiación. La luz de éste láser reflejada por la muestra, es recogida por un fotodetector rápido de tiempo de subida 500 ps. Con el fin de evitar cualquier contribución de luz "espúrea" (fluorescencia inducida por el haz del excímero en los elementos ópticos, fotoluminiscencia de la muestra, etc..) a la señal, se coloca un filtro interferencial centrado a 632.8 nm delante del detector. La señal que proporciona el detector una vez filtrada se lleva a un digitalizador de señales rápidas con una capacidad de muestreo de 0.1 Gigamuestras/segundo. Un ordenador de tipo PC a través de una interfase IEEE-488 permite llevar a cabo el proceso de adquisición de datos y controlar el proceso automáticamente en secuencias repetitivas.

Una secuencia experimental típica consiste en seleccionar la energía de irradiación y seguir la evolución de los cambios de la reflectividad de la muestra en tiempo real, al ser irradiada en una atmósfera de oxígeno durante un cierto número de pulsos. Para medir la energía por pulso que recibe la muestra un divisor de haz envía una fracción de la energía del pulso a

un detector piroeléctrico el cual proporciona una señal transitoria cuyo máximo, en voltios, es proporcional a la energía total del pulso. Con el fin de convertir los valores medidos por este detector en la energía recibida por la muestra, se coloca en el lugar de la muestra otro detector piroeléctrico. De esta forma se tiene una calibración absoluta de la energía que se utiliza en cada pulso durante la irradiación, y por tanto se puede cancelar el efecto de las fluctuaciones de energía existentes entre los pulsos durante el proceso normalizando al valor promedio. Las densidades de irradiación utilizadas dependen en cada caso del material estudiado, pero han sido en todos los caso menores de 400 mJ/cm^2 .

El origen temporal de los transitorios de reflectividad se determina de la misma forma que se explicó para los transitorios de emisión en el apartado 2.2.3.1. El digitalizador rápido se dispara con el propio pulso láser de irradiación. El máximo de este pulso se define como origen de tiempos.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las medidas ópticas resueltas en el tiempo proporcionan en general una información cualitativa muy valiosa sobre el tipo de proceso que se está produciendo. También se obtiene información cuantitativa sobre ciertos parámetros que caracterizan la transformación como la duración de una fase líquida del material durante la irradiación⁷⁸, la variación que experimenta la reflectividad del material^{78,129}, los umbrales de densidad de energía para inducir cierta transformación^{79,92}, etc... Sin embargo una interpretación "completa" de los resultados concernientes a la transformación inducida, requiere la utilización de otras técnicas complementarias de caracterización y análisis. La descripción de las diferentes técnicas y las condiciones experimentales bajo las cuales se han aplicado, son el objeto de los siguientes apartados.

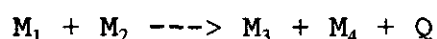
2.4.1 Espectrometría de retrodispersión Rutherford y análisis por reacciones nucleares.

La espectrometría Rutherford (RBS) junto con el análisis mediante Reacciones Nucleares (NRA), son dos técnicas de caracterización de materiales mediante haces de iones. Ambas dan información cuantitativa de la composición de muestras sólidas en regiones próximas a la superficie y permiten en algunos casos obtener el perfil de concentración de los elementos en el

interior de la muestra^{130,131}. Frente a otras técnicas de análisis de composiciones en profundidad como Auger o SIMS¹³², la espectrometría Rutherford y el análisis por Reacciones Nucleares presentan la ventaja de ser no destructivas y dar resultados cuantitativos. Por otro lado las exigencias de vacío son moderadas (entre 10^{-6} - 10^{-7} mbar son suficientes) y no se requiere ningún tipo de preparación especial de la superficie de la muestra a la hora de realizar el experimento.

En el contexto de este trabajo, la dispersión Rutherford consiste en hacer incidir un haz de partículas ionizadas ligeras sobre la muestra (lámina mas substrato). Una pequeña fracción de estos iones sufren un gran cambio en su trayectoria y en su energía al interaccionar con los núcleos atómicos de los diferentes elementos que constituyen la muestra. La energía de los iones retrodispersados que se detectan en una dirección dada, depende de la masa del núcleo del blanco con el que se ha producido la interacción y de la profundidad dicho núcleo en la muestra. El análisis RBS está basado en esta sensibilidad a la masa y a la cantidad de material atravesado.

En el caso del Análisis mediante Reacciones Nucleares el haz de iones se utiliza para producir una reacción nuclear en los elementos ligeros de la muestra. La forma de representar una reacción nuclear es:



siendo M_1 la masa nuclear de la partícula proyectil, M_2 la masa

del núcleo del blanco, M_3 es la masa del producto de la reacción, M_4 la masa del núcleo residual y Q el llamado defecto de masa:

$$Q = (M_1 + M_2) c^2 - (M_3 + M_4) c^2$$

donde c es la velocidad de la luz.

El esquema "cinético" de la reacción nuclear se muestra en la Figura 2.4.1. La energía E_3 de la partícula M_3 emitida por el núcleo M_2 es característica de cada reacción una vez fijados la energía E_1 del ión incidente y el ángulo de detección. Esta especificidad permite deducir a partir del espectro de energías de M_3 el tipo de núcleo M_2 responsable de la reacción y su concentración.

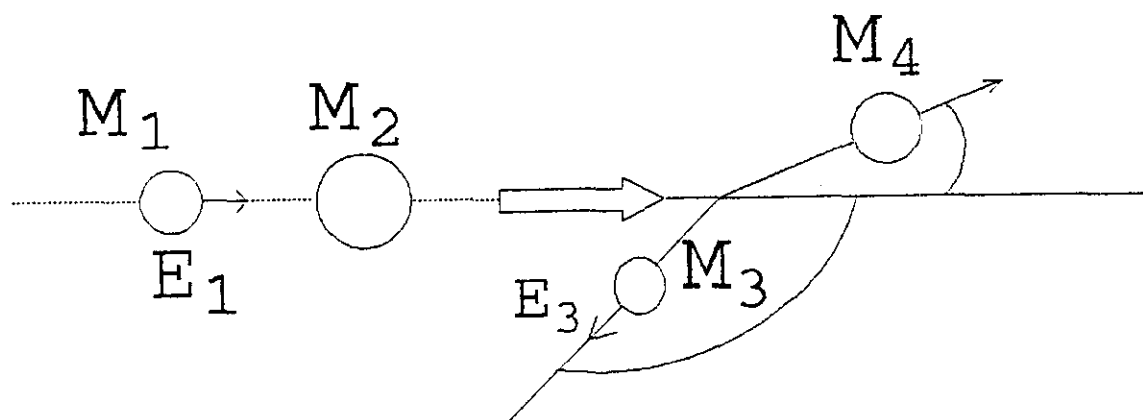


Figura 2.4.1

Esquema cinético de una reacción nuclear.

Las medidas fueron realizadas en el acelerador de 2.5 MeV del Groupe de Physique des Solides (París, Francia). En la Figura 2.4.2. se muestra un esquema simplificado del dispositivo experimental¹³³. Una fuente de iones es la encargada de generar

las partículas ionizadas ($^4\text{He}^+$, $^3\text{He}^+$, $^2\text{H}^+$, ...) que son aceleradas hasta la energía de trabajo mediante un acelerador de 2.5 MeV del tipo van der Graaff. Este haz de iones se colima con una serie de lentes electrostáticas y/o magnéticas. La selección de la masa y la energía del ión se realiza mediante un analizador magnético de tal modo que a la muestra llega un haz de iones cuasi monoenergético con un diámetro típico de 1 mm. La muestra está situada dentro de una cámara evacuada a 10^{-6} mbar y cuando el haz incide sobre ella, algunos iones son retrodispersados por los núcleos pesados mientras que otra fracción de los iones incidentes inducen la reacción nuclear en los núcleos mas ligeros. Una parte de los iones retrodispersados es recogida por un detector de estado sólido (que llamaremos detector RBS). Otro detector (llamado detector NRA) recoge las partículas emitidas producto de la reacción nuclear. Cada partícula que incide sobre alguno de los detectores genera un pulso de corriente proporcional a la energía del ión recogido. Esta señal se envía a un analizador multicanal que "ordena" el número de iones detectados en función de su energía, obteniéndose un espectro digital de la distribución de energías de los iones retrodispersados (espectro RBS) y de las partículas emitidas en la reacción nuclear (espectro NRA). Estos espectros son característicos de los elementos presentes en la muestra y de su distribución en profundidad.

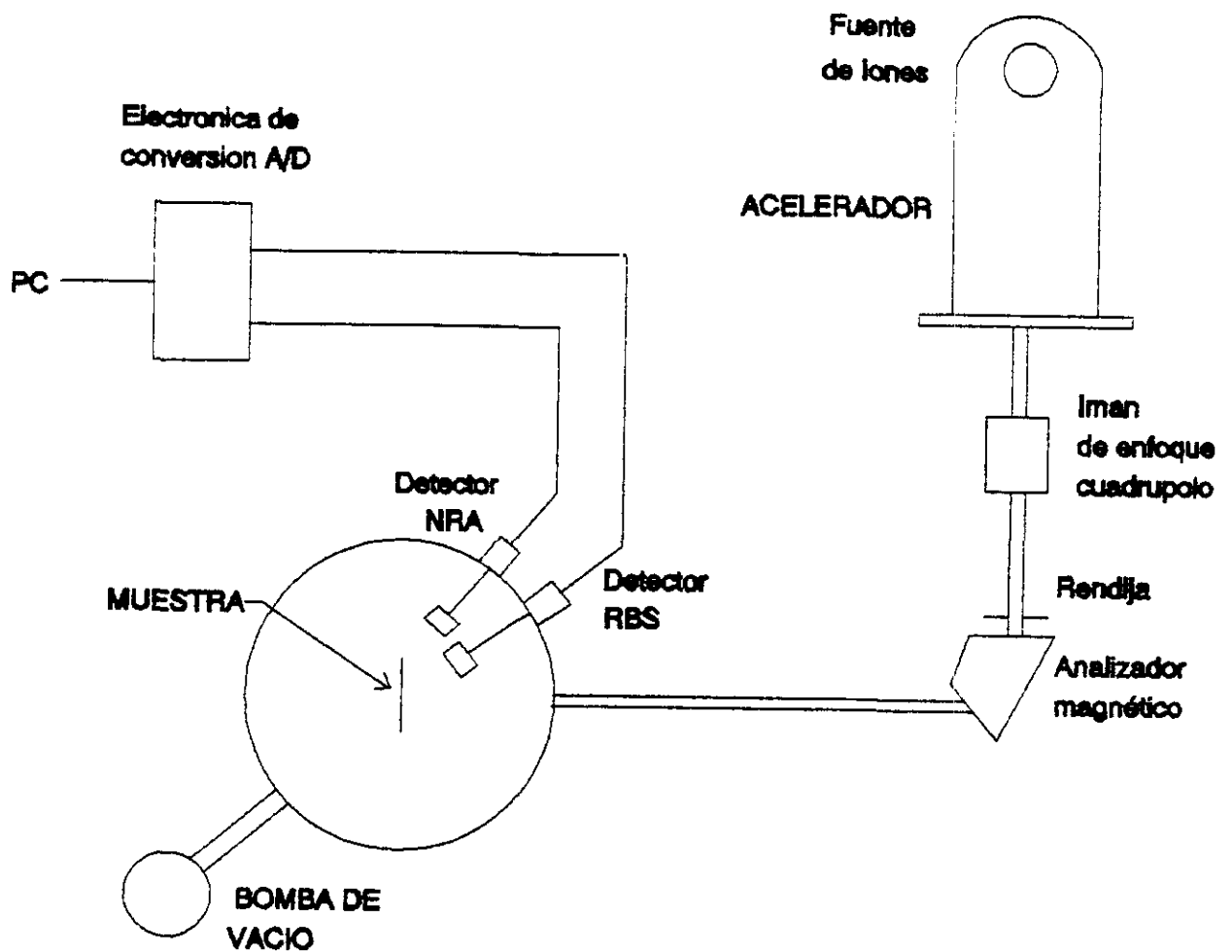


Figura 2.4.2

Esquema del sistema experimental utilizados para la realización de análisis simultaneo RBS y NRA.

Seleccionando adecuadamente el tipo de partícula y su energía es posible realizar simultáneamente el análisis RBS y NRA de la muestra. La geometría experimental se muestra en la Fig. 2.4.3 y depende en cada caso del tipo de reacción. En este trabajo se ha utilizado dos reacciones nucleares diferentes combinadas con las medidas simultáneas del espectro RBS.

El cuadro siguiente resume los principales parámetros experimentales empleados.

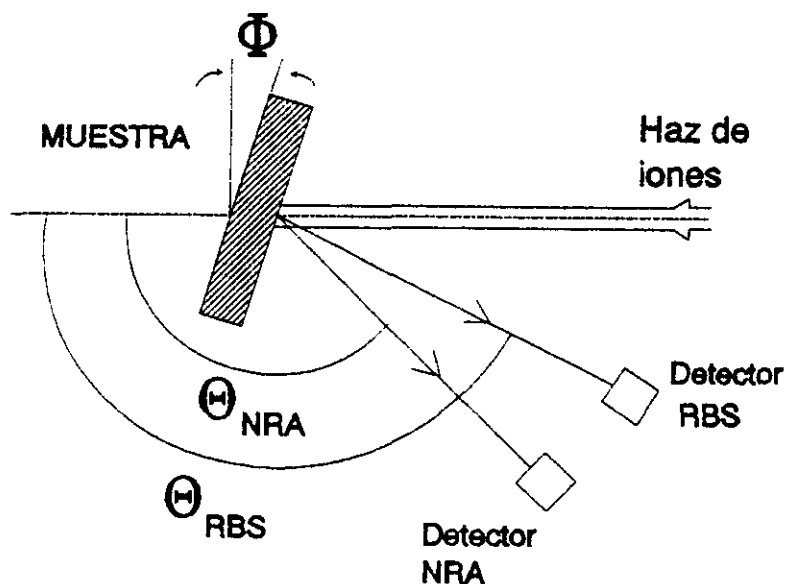
Ion	Energía	θ_{RBS}	θ_{NRA}	REACCION NUCLEAR	Φ
$^2\text{H}^+$	0.85 MeV	165	150	$^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$	45/0
$^3\text{He}^+$	2.4 MeV	165	90	$^{16}\text{O}(^3\text{He},\alpha)^{15}\text{O}$	45

θ_{RBS} : ángulo entre la dirección del haz de iones incidente y el detector RBS.

θ_{NRA} : ángulo entre la dirección del haz de iones incidente y el detector NRA.

Φ : ángulo entre la dirección perpendicular al haz de iones y la superficie de la muestra.

Figura 2.4.3 Geometría utilizada para el análisis por RBS y NRA.



La nomenclatura de una reacción nuclear (por ejemplo $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$) es en este orden: el núcleo blanco de la muestra (^{16}O), el ión incidente ($d=^2\text{H}^+$) y la partícula emitida entre paréntesis ($p=$ protón), y por último el núcleo residual producto de la reacción ($^{17}\text{O}^*$)¹³⁴.

La forma mas habitual de determinar la concentración relativa de los elementos que forman una lámina delgada de óxido es medir el contenido absoluto de oxígeno mediante NRA y el de los elementos pesados (cationes) mediante RBS. El cociente de ambas magnitudes da la concentración relativa de oxígeno o estequiometría de la lámina. Cuando los espectros nuclear y de retrodispersión se adquieren simultáneamente, los resultados son independientes de la dosis de iones utilizada en el haz y se minimizan los problemas relacionados con las inhomogeneidades de la lámina. Para determinar los contenidos absolutos del catión y del oxígeno se usaron dos muestras de referencia. La primera es una oblea de Si implantada con 5.73×10^{15} at/cm² de Bismuto (N_{Bi}) y la segunda es una lámina delgada de óxido de Tantalio Ta_2O_5 obtenida por oxidación anódica de Tantalio¹³⁵, que posee 707×10^{15} at/cm² de oxígeno 16 ($N_{16\text{O}}^{\text{ref}}$).

El número de átomos por cm² N_{Ge} de un elemento se obtiene mediante RBS a partir de la expresión¹³⁰:

$$N_{\text{Ge}} = \frac{A_{\text{Ge}}}{\sigma_{\text{Ge}}(E) Q \Omega} \quad [2.4.1]$$

En esta ecuación está implícita la llamada aproximación de superficie para la energía, que es válida en el caso de láminas

delgadas. Los subíndices están particularizados para el caso en que el elemento sea Ge. A_{Ge} es el área bajo el pico de Ge del espectro RBS, $\sigma_{Ge}(E)$ es la sección eficaz de retrodispersión del Ge en el ángulo de detección utilizado y para el ión incidente de energía E , Ω es el ángulo sólido subtendido entre el punto de incidencia del haz de iones sobre la muestra y el detector RBS y Q es la carga total utilizada en el haz. Esta ecuación tiene el inconveniente de requerir un conocimiento preciso del factor geométrico carga por ángulo sólido ($Q \times \Omega$) para determinar el contenido de átomos del elemento incógnita. Adquiriendo el espectro RBS de la referencia absoluta Bi en las mismas condiciones de carga y ángulo sólido que el espectro de la muestra, se cancela el término $\Omega \times Q$, y el contenido del elemento de la muestra viene dado por:

$$N_{Ge} = \frac{\left[\frac{A_{Ge}}{\sigma_{Ge}} \right]}{\left[\frac{A_{Bi}}{\sigma_{Bi}} \right]} \times N_{Bi} \quad [2.4.2]$$

En esta expresión el subíndice Ge se refiere al elemento incógnita y el subíndice Bi a la referencia. Hay que tener en cuenta que dependiendo de las condiciones experimentales, la sección eficaz de retrodispersión se desvía de la predicha en la retrodispersión Rutherford^{136,137}. Así mismo en muestras gruesas, la pérdida de energía del ión al penetrar en la muestra puede ser suficientemente grande como para que la "aproximación de

superficie" no sea válida. Estos factores, cuando ha sido necesario, han sido tenidos en cuenta a la hora de evaluar la sección eficaz de retrodispersión y los resultados obtenidos han incluido el valor de $\sigma(E)$ corregido.

La precisión final en la determinación del número de átomos del Ge presentes en la muestra viene limitada por la precisión con la que se conoce el número de átomos de la referencia Bi. Se estima que el error está en $\pm 3\%$.

La determinación de la cantidad absoluta de átomos/cm² de oxígeno (N_{160}) se realiza de forma análoga a partir de la muestra de referencia de Ta₂O₅:

$$N_{160} = \frac{A_{160}}{A_{160}^{ref}} \times N_{160}^{ref} \quad [2.4.3]$$

Donde A_{160} es el área bajo el pico de la reacción nuclear en la muestra, A_{160}^{ref} es el área de la misma reacción en la muestra de referencia y N_{160}^{ref} es el número de átomos de oxígeno por cm² de la referencia. Es importante notar que en este caso, la sección eficaz "nuclear" de la reacción $\sigma_{160}(E)$ se cancela en la ecuación pues es la misma en la referencia y en la muestra ya que la reacción depende sólo del núcleo atómico involucrado y no de la matriz en la que está incluido. De nuevo la precisión en la medida viene limitada por la precisión con la que se conoce el número de átomos de oxígeno de la referencia. El error estimado está en $\pm 3\%$.

Una vez obtenidos los contenidos absolutos del catión y del oxígeno, la composición o estequiometría x de la lámina¹³⁸ se define como:

$$x = \frac{N_{160}}{N_{Ge}} \quad [2.4.4]$$

Ya que cada medida de este cociente es independiente el error en x se puede estimar en torno al $\pm 6\%$.

En ciertos casos interesa conocer la composición relativa de la muestra con la máxima precisión posible. El uso de una sola referencia de "estequiometría" disminuye el error relativo de la medida. En este trabajo la estequiometría de algunas láminas ha sido obtenida mediante una referencia "relativa" con el fin de comprobar los resultados obtenidos a partir de las referencias absolutas. Para ello se ha utilizado una muestra de Ta_2O_5 depositada sobre Si en la que las desviaciones en la relación 5/2 de oxígeno a Ta están minimizadas a un $\pm 1\%$ ¹³⁹. Con este procedimiento, la estequiometría de la lámina viene dada por:

$$x = \frac{\left[\frac{A_{Ta}}{\sigma_{Ta}} \right]}{\left[\frac{A_{Ge}}{\sigma_{Ge}} \right]} \frac{A_{160}}{A_{160}^{ref}} \frac{5}{2} \quad [2.4.5]$$

Donde los símbolos tienen el significado ya comentado. En las láminas delgadas por tanto, la determinación de su composición se obtiene de forma directa a partir de los espectros RBS y NRA.

2.4.2 Otras técnicas.

La determinación de las propiedades ópticas de las láminas depositadas fué realizada por J.C.G de Sande Dpto. de Optica, Universidad Complutense, Madrid¹⁴⁰. Los parámetros elipsométricos $\text{tg } \psi$ y $\cos \Delta$ se miden con un Elipsómetro Espectroscópico de Polarizador Rotatorio¹⁴¹ a un ángulo de incidencia $70.00 \pm 0.05^\circ$ o $75.00 \pm 0.05^\circ$. El intervalo de longitudes de onda analizado ha sido de 270 a 870 nm. Se utiliza un método de regresión lineal estandar para determinar el índice de refracción complejo ($n(\lambda) + ik(\lambda)$) de las láminas.

La estequiometría de las láminas se estima a partir de las medidas elipsométricas. Un modelo de medio efectivo combinado con un método de regresión lineal se utiliza para simular los parámetros elipsométricos de las láminas (ver 2.4.2). Dicho modelo, basado en la aproximación de Bruggeman¹⁴², asume que la función dieléctrica de un medio heterogéneo puede simularse mediante la combinación de las funciones dieléctricas de los constituyentes de ese medio, lo que lleva en nuestro caso a utilizar una mezcla de a-Ge y a-GeO₂¹⁴³. Las constantes ópticas del a-Ge y del a-GeO₂ se han obtenido de las referencias 44 y 144 respectivamente. De esta forma la estequiometría se obtiene de forma indirecta a partir de las fracciones de a-Ge y a-GeO₂ utilizadas, empleando un volúmen para los átomos de oxígeno de 2/3 del volumen del a-GeO₂, evitándose así la incertidumbre en los valores de la densidad de los óxidos no estequiométricos. La homogeneidad en profundidad de la lámina se analiza utilizando en la simulación dos configuraciones

diferentes: (a) una capa formada por una mezcla homogénea de α -Ge y α -GeO₂ y (b) una bicapa, teniendo cada una diferentes proporciones de α -Ge y α -GeO₂, y diferentes espesores. En la Figura 2.4.3 se han esquematizado ambas configuraciones. De esta forma se ha determinado la estequiometría de las láminas por medios puramente ópticos y la comparación de estos resultados con los absolutos obtenidos por RBS y NRA nos permite hacer una valoración del método.

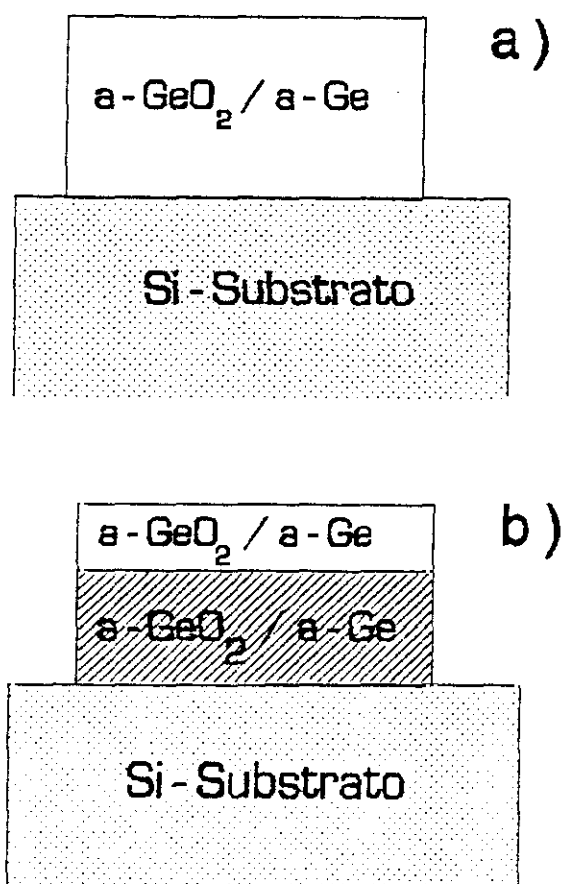


Figura 2.4.4

Configuraciones utilizadas para simular las constantes ópticas de las láminas sub-estequiométricas de GeO_x mediante una mezcla de α -Ge y α -GeO₂: modelo de una capa (a) y de dos capas (b).

La Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET) utiliza un haz de electrones como sonda para formar la imagen de la muestra estudiada, así como para formar su diagrama de difracción. Se requieren muestras delgadas que sean "transparentes" al haz de electrones. En este trabajo, la microscopía electrónica ha sido utilizada como técnica de apoyo para analizar la microestructura de las láminas depositadas que se han irradiado posteriormente en atmósfera reactiva. Además su aplicación a los óxidos depositados por ablación láser ha permitido caracterizar la calidad de las láminas (presencia de micropartículas y defectos tipo "voids"...).

III. OBTENCIÓN DE ÓXIDOS EN LÁMINA DELGADA MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER: PROPIEDADES DE LAS LÁMINAS Y DINÁMICA DE LA PLUMA.

En este capítulo se aborda el estudio y la obtención de óxidos en lámina delgada mediante ablación con láser. Como ya indicamos se utiliza un láser de ArF pulsado para evaporar un blanco de Ge en presencia de una atmósfera reactiva de oxígeno. Los productos de la evaporación se depositan en un substrato que en nuestro caso permanece a temperatura ambiente.

Los procesos que tienen lugar durante la ablación láser dependen fundamentalmente de la densidad de energía utilizada. En el rango de densidades de energía en el que se realizan por lo general los depósitos de láminas por ablación láser (1-10 J/cm²), se pueden distinguir tres etapas²²:

(a) interacción del haz láser con el material, produciéndose un incremento de la temperatura de la superficie que viene gobernado por la longitud de penetración óptica de la radiación en el material, su difusividad térmica y la "velocidad" a la cual se deposita la energía del haz láser en la superficie, es decir, la duración temporal del pulso. Por encima de un cierto umbral

de energía, el volumen finito del sólido donde se produce la interacción es incapaz de absorber y disipar la energía recibida. Este "exceso" de energía se libera con la eyección de material desde la superficie. Cuando la superficie del material ha fundido, el proceso de evaporación genera a la vez una onda de presión sobre la capa fundida expeliéndose material fundido, de tal modo que el material expulsado es una combinación de vapor y líquido.

(b) Interacción del material evaporado (iones, electrones, átomos neutros, moléculas, "clusters"...) con el haz láser. Los electrones libres directamente emitidos por la superficie o producidos por ionización multifotónica no resonante, son capaces de absorber parte de la radiación del láser. Estos electrones "energéticos", pueden provocar ionización adicional en el material evaporado, hasta la formación de una "pluma"²⁵ de especies excitadas en la proximidad de la superficie del blanco.

(c) Expansión de la pluma en vacío o en presencia de una atmósfera una vez que el pulso termina, y deposición del material en el substrato con el consiguiente crecimiento de la lámina.

Con densidades de energía mucho menores (típicamente inferiores a los 0.1 J/cm^2) el incremento de temperatura que se induce en el blanco es muy pequeño y la expulsión de material observada en diferentes experimentos^{145,146,147} no puede explicarse a partir de mecanismos de tipo térmico. En general las explicaciones propuestas consideran que en este caso es la excitación electrónica del sólido quien provoca la desorción efectiva de material^{148,149}.

En la actualidad existe una literatura abundante^{18,150} acerca de la dependencia de las propiedades macroscópicas y microscópicas de las láminas con los parámetros experimentales utilizados durante la deposición. Todos estos trabajos han establecido de forma empírica los requisitos para la deposición de láminas de buena calidad. La naturaleza, densidad de población, energía cinética, y estado de ionización de las especies en la fase gaseosa son factores que afectan a las propiedades de las láminas. Su estudio en función de la densidad de energía¹⁵¹, longitud de onda¹⁵², presión de oxígeno¹⁵³, etc.. pretende en última instancia desarrollar un procedimiento de control "efectivo" sobre el proceso de deposición.

En este capítulo se hace un estudio en profundidad del proceso de deposición de óxidos de Ge (GeO_x) en lámina delgada mediante ablación con láser. La estequiometría, distribución del material depositado y propiedades ópticas de las láminas se analizan en función de los parámetros experimentales utilizados. Las características de la cinética de las especies en fase gaseosa se estudia mediante espectroscopía óptica de emisión, TOFMS y RIS, en las mismas condiciones experimentales en las que se depositan las láminas. Se muestran las características de las láminas de GeO_x y se comparan sus propiedades con las de las láminas obtenidas por pulverización catódica. Los resultados obtenidos se analizan en función de las propiedades de la fase gaseosa obtenidas a partir del estudio de la cinética de la pluma mediante espectroscopía de emisión. Finalmente, a partir de las medidas TOFMS y RIS se discute la presencia de mecanismos de

eyección de material "no térmicos" cuando el proceso de ablación se realiza a baja densidad de energía.

3.1. LÁMINAS DELGADAS AMORFAS DE ÓXIDO DE Ge.

3.1.1 Estequiometría y distribución de material.

La estequiometría de las láminas depositadas de GeO_x ($x \leq 2$) a velocidad constante tanto por ablación láser como por pulverización catódica en función de la presión de oxígeno utilizada se muestra en la Figura 3.1.1. Para la misma presión de oxígeno, de acuerdo con la definición de estequiometría (ver expresión 2.4.4), la relación de oxígeno a Ge de las láminas depositadas por pulverización catódica, es mayor que la de las láminas obtenidas por deposición con láser. Se observa por otra parte, que la estequiometría de las láminas aumenta al depositarlas a mayor presión de oxígeno obteniéndose láminas estequiométricas (GeO_2) por ablación láser cuando la deposición se realiza con presiones de oxígeno mayores de 5×10^{-3} mbar. La figura incluye también los resultados obtenidos a partir de la simulación de los parámetros elipsométricos utilizando el modelo de una sola capa. Mientras que en las láminas con composición $x > 1$ los resultados de la simulación óptica están en muy buen acuerdo con los obtenidos mediante RBS-NRA, en las láminas con un contenido de oxígeno menor las simulaciones ópticas proporcionan valores de la estequiometría que son siempre menores que los medidos por RBS-NRA.

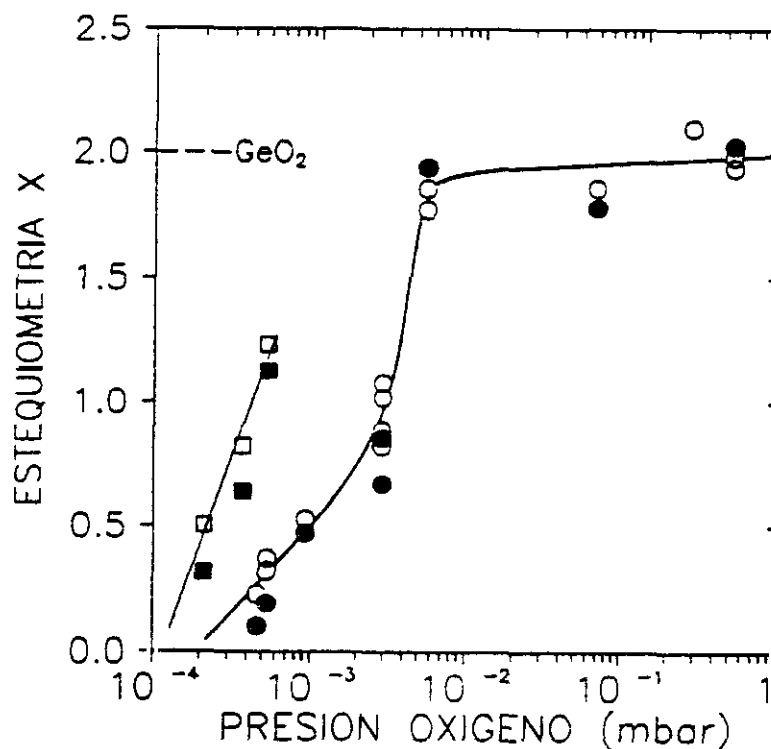


Figura 3.1.1

Estequiometría de las láminas de GeO₂ depositadas por ablación láser (○, ●) y por pulverización catódica (□, ■) determinada por NRA-RBS (○, □) y calculada a partir de las simulaciones ópticas con el modelo de una capa (●, ■) en función de la presión de oxígeno durante la deposición.

En la Figura 3.1.2 se ha representado el contenido de oxígeno obtenido por RBS-NRA en las láminas de menor estequiometría junto con los resultados de la simulación óptica con los modelos de una y dos capas. El modelo de una capa proporciona valores en torno a un 20-30% menores que los medidos experimentalmente por RBS-NRA. Los resultados obtenidos a partir del modelo de dos capas están en mejor acuerdo. Todas las simulaciones hechas con este modelo corresponden a una capa superficial delgada (entre 1/2 y 1/3 del espesor de la capa mas interna) y con un menor contenido de oxígeno.

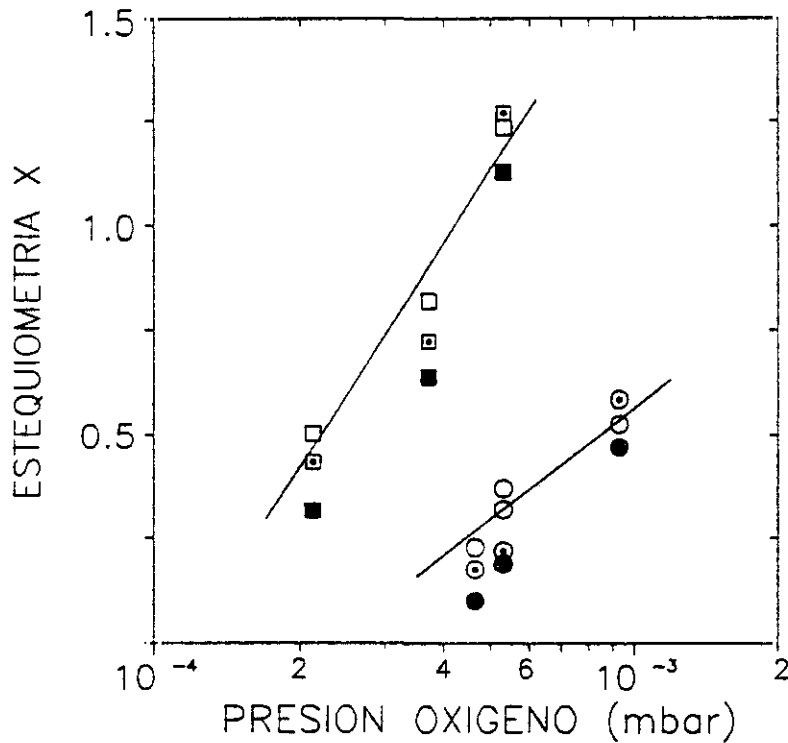


Figura 3.1.2

Estequiometría de las láminas de GeO_x depositadas por ablación láser (\circ , \bullet , \odot) y por pulverización catódica (\square , \blacksquare , \boxplus) determinada por NRA-RBS (\circ , \square) y calculada a partir de las simulaciones ópticas con el modelo de una capa (\bullet , \blacksquare) y con el modelo de dos capas (\odot , \boxplus) en función de la presión de oxígeno durante la deposición y para las láminas de estequiometría ≤ 1.0 .

La dependencia de la estequiometría de las láminas con la velocidad de depósito también fue estudiada. La Figura 3.1.3 muestra los resultados para las láminas obtenidas por pulverización catódica y deposición láser, manteniendo en ambos casos una presión de oxígeno constante de 5.3×10^{-4} mbar. En el eje horizontal se ha representado el número de átomos/cm² de Ge (medido por RBS) dividido por el tiempo de depósito. Estas dos magnitudes son obtenidas experimentalmente. La conversión de este eje a nm/s requería utilizar las densidades de las láminas que no están disponibles en la literatura. Como sucedía en los

resultados de la Fig. 3.1.2, el uso de un modelo de dos capas para simular los parámetros elipsométricos conduce a contenidos de oxígeno muy cercanos a los determinados por RBS-NRA. En esta figura se aprecia claramente que la estequiometría de las láminas disminuye al aumentar la velocidad de depósito. Este fenómeno es menos acusado en las láminas depositadas por láser. Para una misma velocidad de depósito, las láminas depositadas por láser tienen una relación de oxígeno a Ge mucho menor que las obtenidas por pulverización catódica

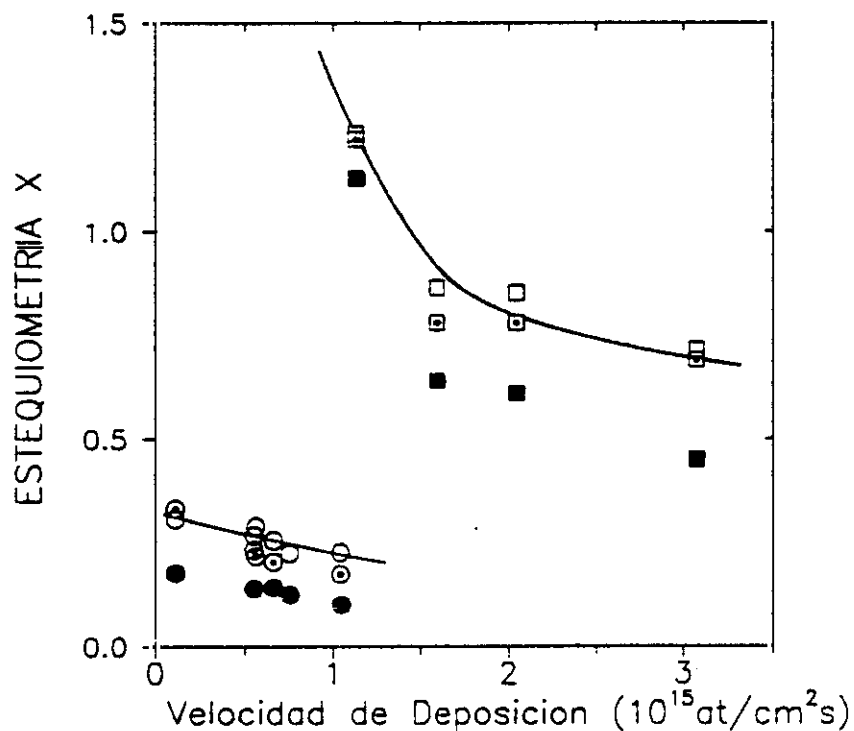


Figura 3.1.3

Estequiometría de las láminas de GeO_x depositadas por ablación láser (\odot , \bullet , \ominus) y por pulverización catódica (\square , \blacksquare , \boxplus) determinada por NRA-RBS (\odot , \square) y calculada a partir de las simulaciones ópticas con el modelo de una capa (\bullet , \blacksquare) y con el modelo de dos capas (\ominus , \boxplus) en función de la velocidad de deposición.

La distribución del material de la lámina y la dependencia de su estequiometría con la posición espacial es otro de los puntos que han recibido una gran atención en la deposición con láser^{118,124}. En general la distribución espacial del material depositado presenta una direccionalidad muy acusada en torno a la perpendicular al blanco. La distribución espacial de los átomos de Ge y oxígeno en el plano de la lámina a lo largo de dos direcciones perpendiculares entre sí (medidas por RBS y NRA) se muestra en la Figura 3.1.4. La dirección X es paralela al plano de incidencia del laser, mientras que la Z es perpendicular al mismo. En cada punto de la lámina se mide simultáneamente el número de átomos de Ge y el de Oxígeno. Estos valores se normalizan por el número de átomos de Ge y de Oxígeno en el máximo de la distribución. De la figura se deduce que existe una variación de espesor a lo largo de los dos ejes, siendo el gradiente mas acusado en la dirección X que en la Z. Dentro del error experimental, la estequiometría de la lámina se conserva.

3.1.2 Propiedades Ópticas.

En la Figura 3.1.5 se muestra los resultados obtenidos "in situ", siguiendo el cambio de reflectividad del substrato de Si a medida que se deposita la lámina de GeO_x . Cada curva es obtenida con una presión de oxígeno distinta. Originalmente el eje horizontal es un eje temporal que corresponde al tiempo de depósito de la lámina. Asumiendo una velocidad de depósito constante y conocido el tiempo total de depósito, es inmediato transformarlo a un eje de "espesor" (en at/cm^2) a partir de las medidas RBS que dan el número total de átomos de Ge depositados.

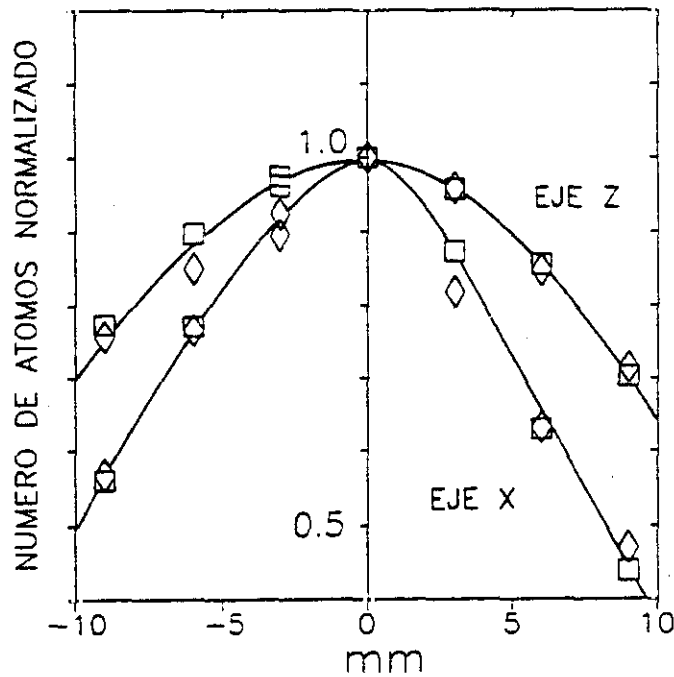


Figura 3.1.4

Distribución espacial de los átomos de Ge (\square) y O (\diamond) en una lámina depositada por ablación láser de Ge en una atmósfera de oxígeno. Z y X son dos ejes perpendiculares en el plano de la lámina, siendo X paralelo al plano de incidencia del haz de irradiación en el blanco.

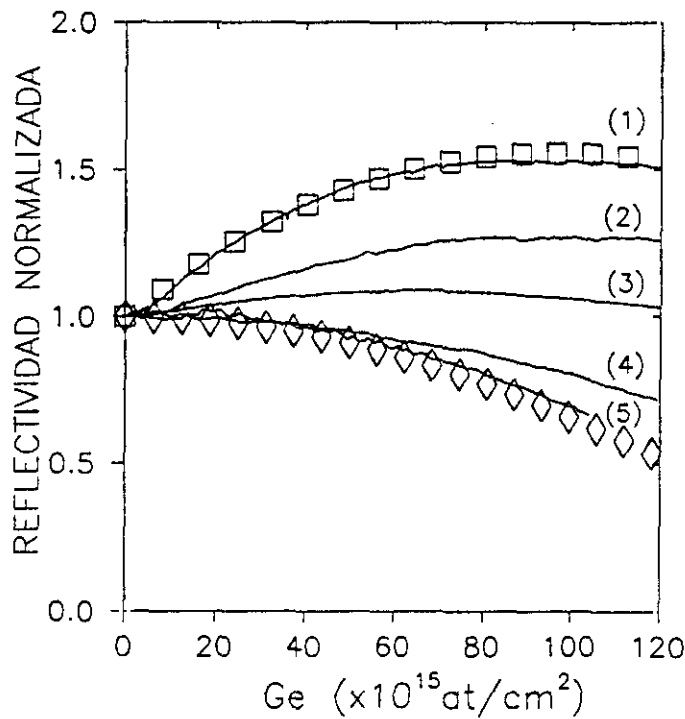


Figura 3.1.5

Reflectividad del sistema sustrato-lámina medida "in situ" mientras la lámina se deposita por ablación láser en vacío (1) y en diferentes atmósferas de oxígeno: 5.3×10^{-4} mbar (2), 9.3×10^{-4} mbar (3), 4.7×10^{-3} mbar (4) y 6.6×10^{-3} mbar (5). Las curvas simuladas para una lámina de a-Ge (\square) y a-GeO₂ (\diamond) se incluyen por comparación.

De nuevo, esta representación se elige en vez de utilizar espesores (en nm) por la falta de conocimiento preciso de la densidad del material. La gráfica incluye los resultados de la simulación¹²¹ del cambio de reflectividad que se produciría si se deposita una lámina de a-Ge de $\approx 30\text{nm}$ y una lámina de a-GeO₂ de $\approx 58\text{nm}$. A medida que la presión de oxígeno en la que se realiza el depósito es mayor, las curvas experimentales de reflectividad evolucionan desde la correspondiente al a-Ge (curva 1 obtenida en vacío de 2×10^{-5} mbar) a la del a-GeO₂ (curva 5 obtenida en presión de oxígeno de 6.6×10^{-3} mbar). En particular, para presiones de oxígeno mayores que $\approx 5 \times 10^{-3}$ mbar, todas las curvas obtenidas experimentalmente solapan con la curva de reflectividad calculada para el a-GeO₂, confirmando los resultados mostrados previamente en la Fig. 3.1.1: las láminas son estequiométricas (x=2) y tienen una buena calidad óptica.

La parte real e imaginaria del índice de refracción complejo de las láminas obtenidas por pulverización catódica y deposición láser se muestra en la Figura 3.1.6. Cada gráfica en la figura corresponde a una lámina con diferente contenido de oxígeno. En la parte "visible" del espectro el valor de la parte real del índice de las láminas con menor contenido de oxígeno es elevado (>4.0), disminuyendo a medida que el contenido de oxígeno de las láminas aumenta. Las láminas de estequiometría próxima a 2 (GeO₂) tienen un índice de refracción entre 1.63 y 1.58 en todo el visible. La parte imaginaria del índice alcanza su máximo valor en el ultravioleta y disminuye cuando la longitud de onda aumenta. En las láminas con $x \approx 2$ se obtiene $k \approx 0.03$ en todo el rango de longitudes de onda. El borde de absorción se desplaza

hacia el U.V. (longitudes de onda mas cortas) al aumentar el contenido de oxígeno en las láminas. Es de notar que no se encuentran diferencias significativas entre las propiedades ópticas de las láminas crecidas por pulverización catódica y las de las láminas depositadas por láser.

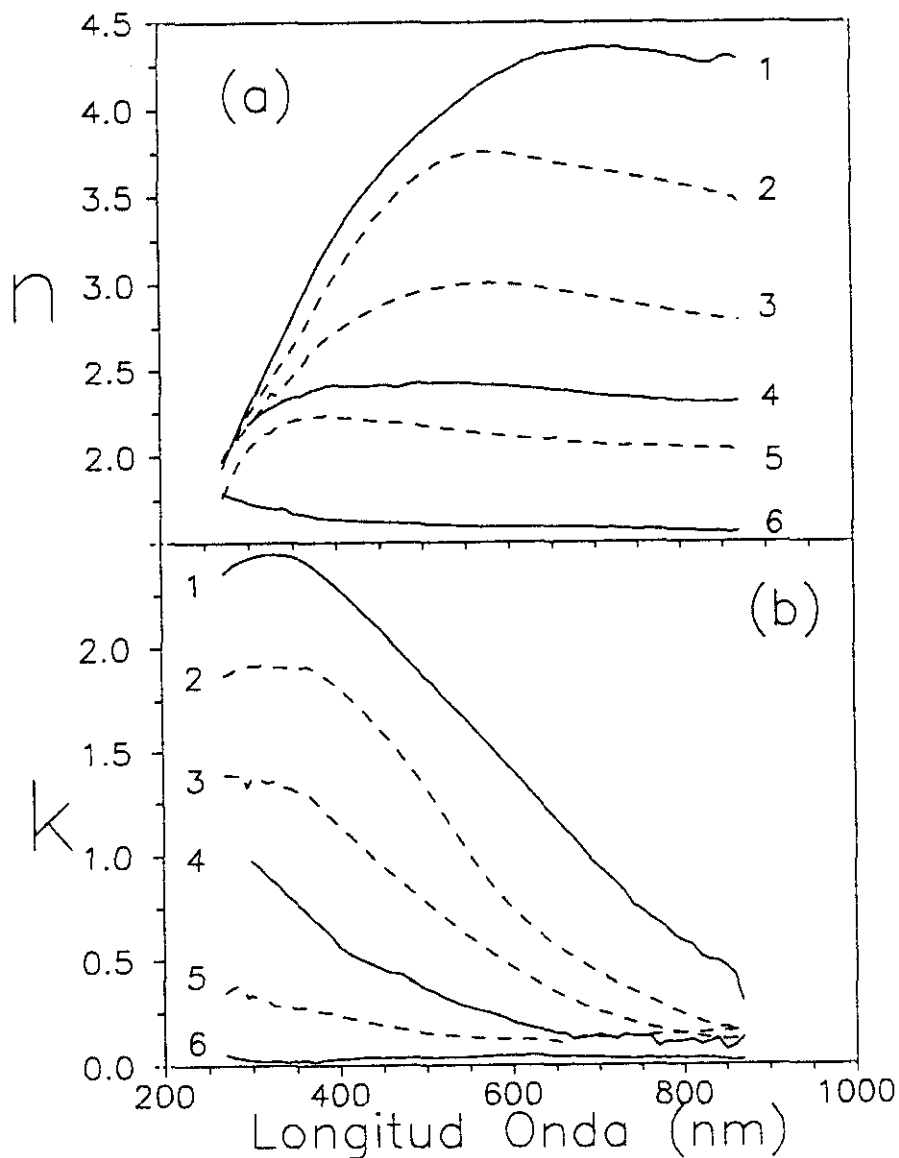


Figura 3.1.6

Parte real n (a) e imaginaria k (b) del índice de refracción de láminas depositadas por ablación láser (línea continua) y por pulverización catódica (líneas de trazos) en atmosfera de oxígeno, siendo la estequiometría x de las láminas: 0.27 (1), 0.54 (2), 0.82(3), 0.91 (4), 1.27 (5) y 2.00 (6).

3.2 DINÁMICA DE LA PLUMA.

Los resultados mostrados hasta ahora han puesto de manifiesto la influencia de la presión de oxígeno en las propiedades ópticas de las láminas depositadas. Este hecho refleja que la presión de oxígeno es uno de los parámetros más críticos para obtener láminas de la estequiometría deseada³⁹. Su influencia sobre la estructura de las láminas también ha sido señalada¹⁵⁴. Todos estos resultados sugieren que el proceso de deposición depende en gran medida de la dinámica de las especies que están presentes en la fase gaseosa durante la ablación del blanco.

En este apartado estudiaremos la dinámica de las especies producidas durante la ablación por láser de un blanco de Ge en las condiciones de densidad de energía y presión de oxígeno utilizadas para depositar las láminas de GeO_x . De esta forma se tendrá una correlación entre las propiedades ópticas de las láminas y los procesos que transcurren en fase gaseosa durante la interacción del láser con el blanco y el transporte de material hasta el sustrato.

3.2.1 Espectro de emisión. Naturaleza de las especies.

El dispositivo experimental utilizado ha sido descrito en detalle en el Capítulo II (apartado 2.2.3) de esta memoria. Los resultados que se mostrarán a continuación fueron obtenidos con una frecuencia de repetición de 10 Hz en el láser de ArF y una densidad de energía promedio por pulso de 10 J/cm^2 .

En el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200

y 340 nm se ha publicado¹⁵⁵ la existencia de algunas bandas de emisión de moléculas del tipo GeO. Sin embargo, en nuestras condiciones experimentales no se encontró ninguna evidencia de tales líneas por lo que a fin de evitar contribuciones "espúreas" debidas a la superposición de los órdenes superiores de difracción ($\lambda=193$ nm) en el espectro de emisión, se utilizó óptica de vidrio. El rango espectral cubierto ha sido entre 400 y 650 nm.

El espectro de emisión de la pluma formada durante la ablación de un blanco de Ge está formado por una serie de líneas superpuestas a una emisión "continua" muy intensa. La intensidad de esta emisión continua disminuye al alejarnos del blanco, llegando a desaparecer a distancias mayores de 0.5 mm. A distancias menores, el "fondo" que produce en el espectro de emisión puede evitarse, retrasando la puerta del boxcar alrededor de 75 ns con respecto al máximo del pulso láser.

La Figura 3.2.1 muestra el espectro de emisión de la pluma de Ge obtenido en vacío (1.5×10^{-5} mbar) en las condiciones experimentales descritas arriba. Este espectro fue obtenido también en diferentes presiones de oxígeno (hasta un máximo de 1 mbar) presentando siempre las mismas características. Las líneas de emisión son identificadas a partir de los datos publicados en la literatura^{156,157} y son debidas a las transiciones electrónicas que suceden en átomos de Ge neutro (GeI) y en átomos de Ge una vez ionizado (GeII). Algunas de las líneas del espectro no han podido ser identificadas en base a las transiciones conocidas de Ge. Líneas "no tabuladas" también han sido encontradas, durante experimentos de ablación con otros

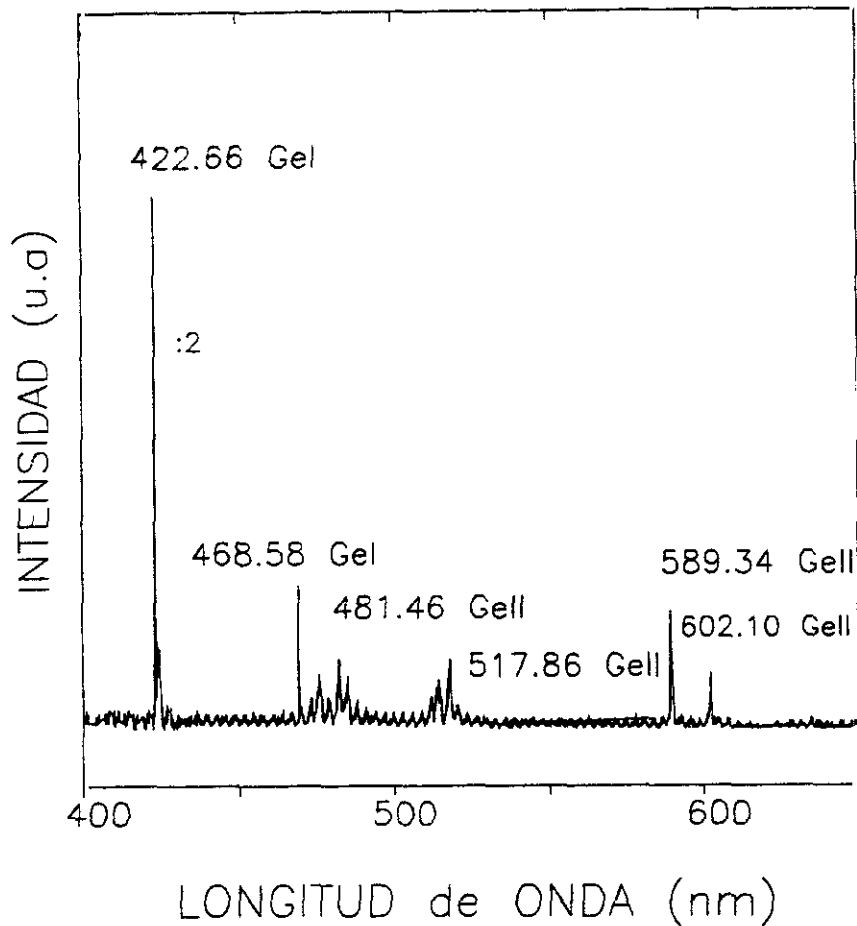


Figura 3.2.1

Espectro de emisión de la pluma formada por ablación de Ge en vacío indicando las líneas de emisión de átomos neutros (GeI) e iones (GeII).

elementos del grupo IV de la tabla periódica y han sido atribuidas¹⁵⁸ a la presencia de agregados de átomos y moléculas ("clusters") excitados. En nuestro caso, las líneas no identificadas desaparecen cuando el experimento se realiza con densidades de energía menores. En la Tabla 3.2.1 se ha resumido las líneas identificadas en el espectro de emisión, la transición electrónica correspondiente, la energía del estado superior de la transición y el tiempo de vida del estado excitado^{156,157,159}

TABLA 3.2.1. Líneas de emisión observadas en la pluma de Ge. Se incluye también la transición responsable, la energía del nivel superior de la transición (E_k) y el tiempo de vida (τ) del estado excitado.

Especie	λ (nm)	Transición	E_k (eV)	τ (ns)
GeI	422.66	$5s \ ^1P_1^o - 4p \ ^1S_0$	4.96	47.6
GeI	468.58	$5s \ ^3P_1^o - 4p \ ^1S_0$	4.67	105
GeII	474.18	$5d \ ^2D_{3/2} - 5p \ ^2P_{1/2}^o$	12.41	21.7
GeII	481.46	$5d \ ^2D_{5/2} - 5p \ ^2P_{3/2}^o$	12.41	19.6
GeII	513.17	$4f \ ^2F_{5/2}^o - 4d \ ^2D_{3/2}$	12.44	5
GeII	517.86	$4f \ ^2F_{7/2}^o - 4d \ ^2D_{5/2}$ $4f \ ^2F_{5/2}^o - 4d \ ^2D_{5/2}$	12.44	5
GeII	589.34	$5p \ ^2P_{3/2}^o - 5s \ ^2S_{1/2}$	9.84	11
GeII	602.10	$5p \ ^2P_{1/2}^o - 5s \ ^2S_{1/2}$	9.79	12

3.2.2 Emisión resuelta espacial y temporalmente. Velocidad de las especies.

Cada una de las líneas de emisión se estudió en tiempo real en diferentes posiciones espaciales. Como se ha comentado, a distancias del blanco menores que 0.5 nm existe una intensa contribución de carácter continuo a los transitorios de emisión.

La Figura 3.2.2 muestra la evolución temporal de la emisión del continuo obtenida en una longitud de onda donde no hay emisión debida a especies de Ge. La figura incluye además el aspecto de la emisión correspondiente a GeI ($\lambda=422.66$ nm). La emisión continua es mas intensa a medida que el transitorio se obtiene mas cerca de la superficie del blanco y está formada por un pico intenso "retrasado" entre 6-12 ns respecto del pulso láser seguido por un segundo pico mucho menos intenso y mas ancho cuyo máximo ocurre alrededor de 600 ns mas tarde. El transitorio de emisión correspondiente a GeI ($\lambda=422.66$ nm) muestra claramente la presencia de dos picos contribuyendo a la emisión. El primero, es decir el menos retrasado respecto al pulso láser, presenta un comportamiento similar a la emisión continua. El segundo, que

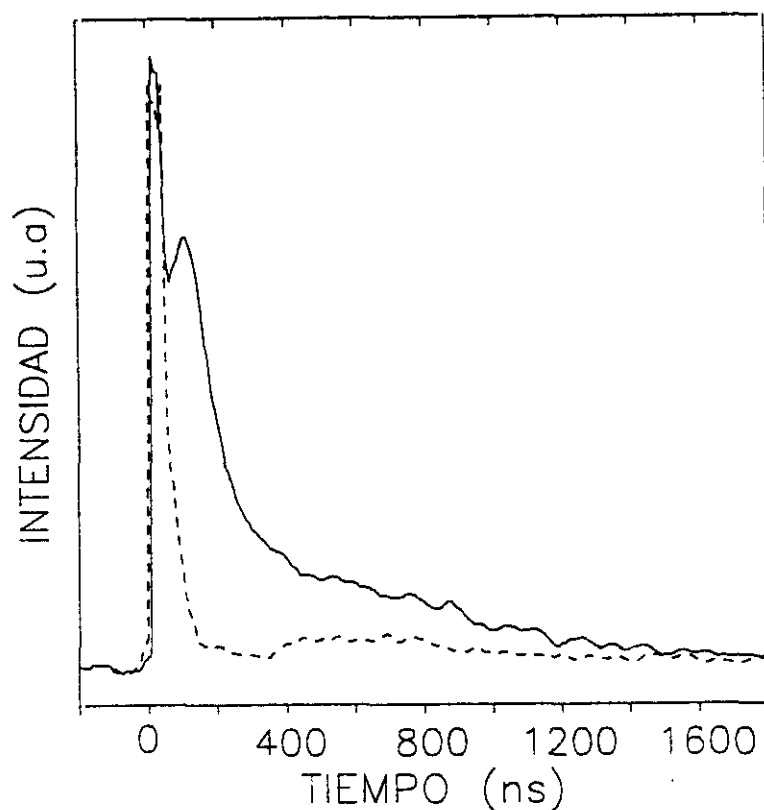


Figura 3.2.2

Transitorio de emisión del continuo (línea de trazos) y de los neutros GeI a $\lambda=422.66$ nm (línea continua) obtenidos a 0.2 mm de la superficie del blanco.

está retrasado en torno a los 100 ns, corresponde a la emisión debida a la transición $5s\ ^1P_1^0 - 4p\ ^1S_0$ de GeI. Este pico es mas ancho y presenta una gran cola de relajación.

La intensidad de la emisión de GeI ($\lambda=422.66\text{ nm}$) obtenida en tiempo real a diferentes distancias de la superficie del blanco se muestra en la Figura 3.2.3. En ella se aprecia claramente como el pico con el menor retraso temporal de 6-12 ns que se observa en la emisión en las proximidades del blanco (Fig. 3.2.2) desaparece a medida que la distancia aumenta. A partir de 0.5 mm, el único pico que permanece corresponde a la transición de GeI mencionada anteriormente. La intensidad de este pico se "ensancha" y el máximo sucede mas tarde a medida que la emisión se mide mas lejos de la superficie del blanco.

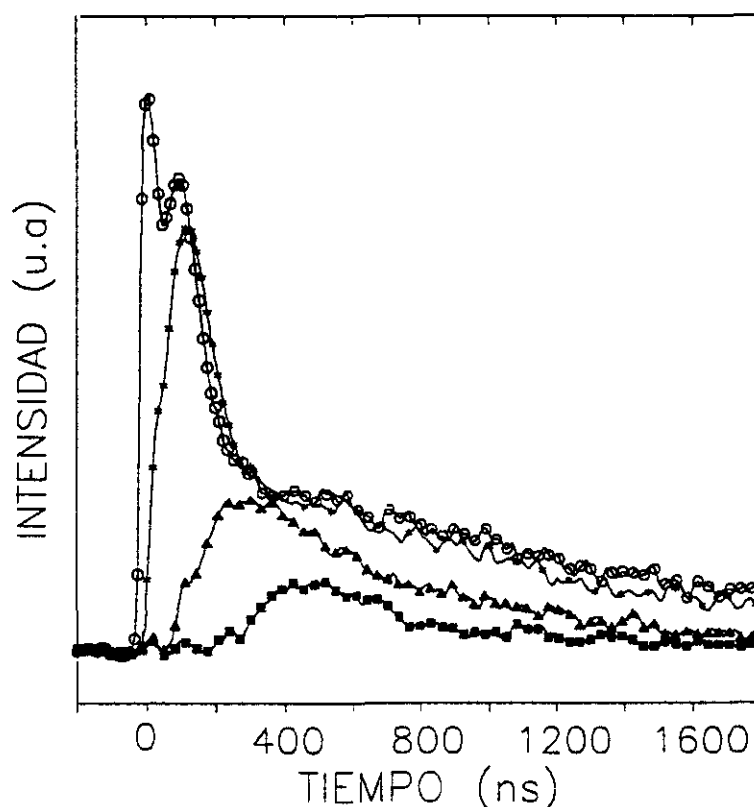


Figura 3.2.3

Transitorio de emisión de los átomos neutros de GeI a $\lambda=422.66\text{ nm}$ obtenido a lo largo de la dirección normal al blanco y para diferentes distancias del blanco: 0.2 mm (O), 0.5 mm (*), 1.5 mm (\blacktriangle) y 3.0 mm (\blacksquare).

Las características observadas en los perfiles temporales de la emisión (Fig. 3.2.2) y en su evolución con la distancia a la superficie del blanco (Fig. 3.2.3) permiten concluir que el pico con el menor retraso temporal observado corresponde a la contribución del continuo a esta longitud de onda ($\lambda=422.66$ nm). Los transitorios de la emisión correspondiente a la otra línea identificada de GeI ($\lambda=468.58$ nm), son similares a los mostrados en la Fig. 3.2.3, si bien dentro del límite de detección del experimento no se observó emisión de esta línea a distancias del blanco menores que 0.5 mm.

Las líneas de emisión del GeII tienen un comportamiento distinto, aunque entre ellas presentan las mismas características. Los resultados que se muestran particularizados para una línea de emisión del GeII valen por tanto para todas las líneas. En la Figura 3.2.4 se muestra la evolución temporal de la intensidad de emisión para GeII a $\lambda=589.34$ nm en función de la distancia a la superficie del blanco. Los transitorios obtenidos cerca del blanco, presentan un pico intenso retrasado en torno a los 20 ns con respecto al pulso del láser, seguido de otro mucho menos intenso, mas ancho temporalmente y considerablemente mas retrasado que el primero. El retraso de este segundo pico depende levemente de la línea de GeII monitorizada. En el caso del GeII, la resolución temporal del experimento no permite separar claramente la posible contribución del continuo a la emisión en las distancias próximas a la superficie. Al igual que sucedía en el caso de la emisión debida al GeI, el máximo de la emisión sucede mas tarde y el transitorio

se ensancha a medida que se adquiere a distancias mas alejadas del blanco.

En la Figura 3.2.5 se ha representado el retraso temporal entre el máximo de la emisión y el pulso láser en función de la distancia a la muestra en la que se obtuvo la emisión. La gráfica incluye los resultados para todas las líneas mostradas en el espectro de la Fig. 3.2.1 (GeI y GeII). De esta figura puede deducirse que las especies ionizadas "aparecen" en la fase gaseosa antes que las neutras, pues su emisión en la superficie de la muestra se observa entre 20 y 30 ns mas tarde que el pulso láser mientras que hay que esperar alrededor de 100 ns para obtener emisión debida a las especies neutras.

El retraso del máximo de la intensidad de emisión para las especies ionizadas, depende linealmente de la distancia a la superficie del blanco. Cerca de la superficie del blanco (distancias menores de 0.75 mm) se observa una mayor dispersión de los resultados lo cual puede deberse a algún grado de interacción entre las especies ionizadas o bien a la presencia de especies mas lentas. La inversa de la pendiente de las rectas de la Fig. 3.2.5 corresponde a la velocidad mas probable de las especies que se mueven en la dirección de la normal a la superficie del blanco^{160,161}. Ya que todas las líneas del GeII presentan el mismo comportamiento, se obtiene una única velocidad de 1.7×10^6 cm/s promediando entre todas las líneas. Este valor es similar a los obtenidos para las especies ionizadas en otros trabajos de ablación con láser¹⁶¹ y corresponde a una energía cinética en el rango de los 100 eV.

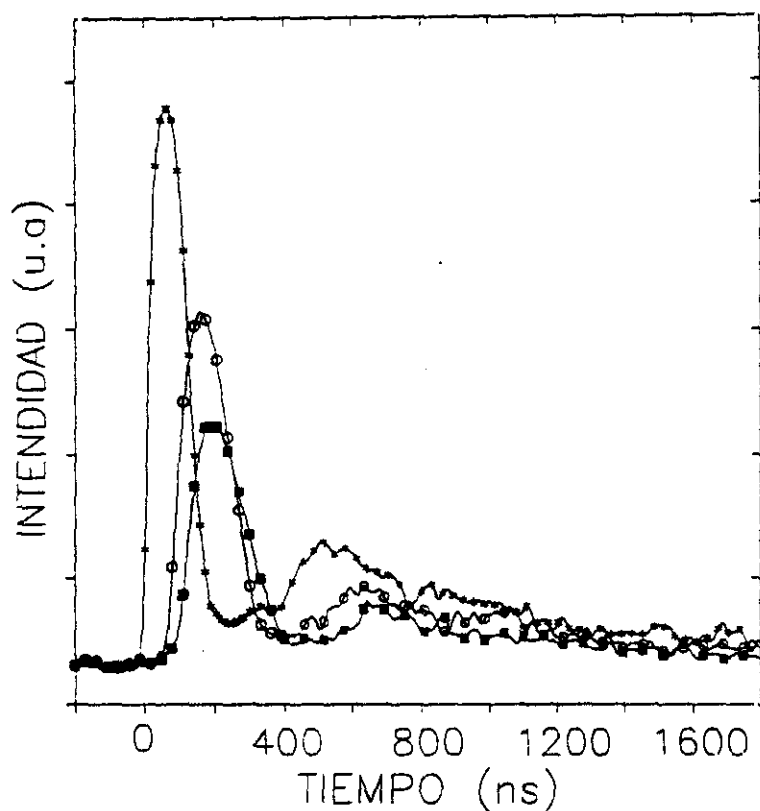


Figura 3.2.4

Transitorio de emisión de los iones GeII a $\lambda=589.34$ nm obtenido a lo largo de la dirección normal al blanco y para diferentes distancias del blanco: 0.5 mm (*), 2.5 mm (O) y 3.0 mm (■).

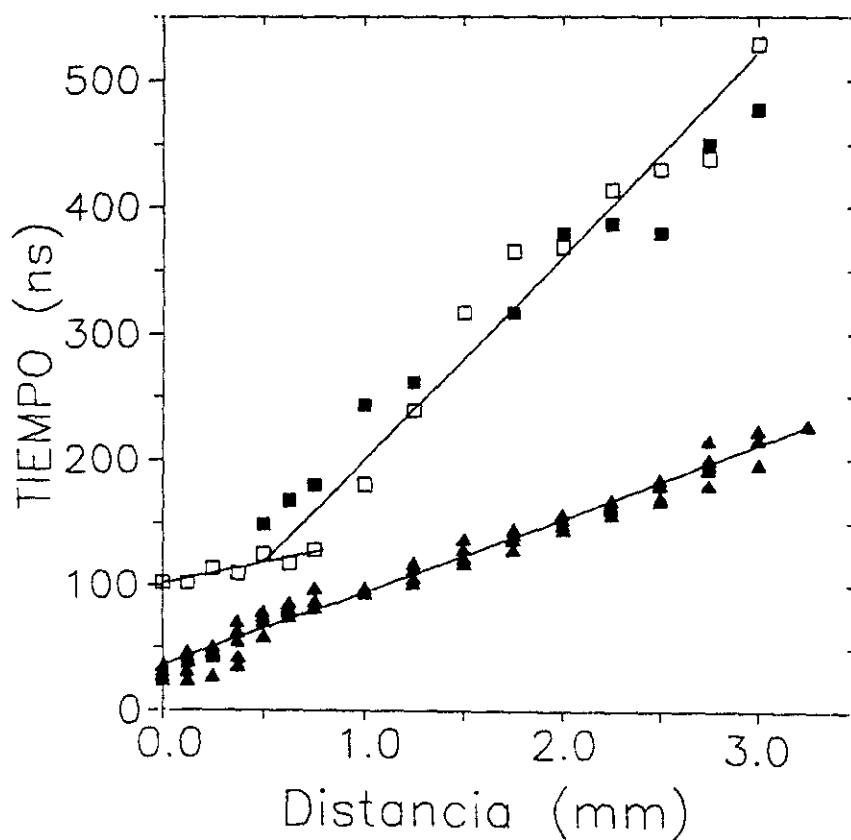


Figura 3.2.5

Posición temporal del máximo del transitorio de emisión respecto al máximo del pulso de irradiación en función de la distancia. Se incluyen los resultados obtenidos a partir de todas las líneas de emisión de los iones GeII (▲) y de los átomos neutros GeI (a $\lambda=422.66$ nm □ y a $\lambda=468.58$ nm ■).

El comportamiento del máximo de emisión en función de la distancia, presenta características complejas en el caso de las especies GeI, dificultando el análisis de la velocidad en este caso. A la longitud de onda de 422.66 nm, se observa claramente la presencia de dos componentes en la velocidad. Una componente, que llamaremos "rápida", cuyo valor es de 2.9×10^6 cm/s, predomina en las distancias próximas al blanco (inferiores a 0.75 mm). A distancias más largas sólo aparece una componente "lenta", de valor 6.3×10^5 cm/s. Este valor está de nuevo en el rango de los publicados habitualmente para especies neutras en experimentos de ablación¹⁶² y lleva a energías cinéticas en torno a 10 eV. La emisión correspondiente a la longitud de onda de 468.58 nm presenta solamente la componente lenta.

3.2.3 Dinámica de las especies y presión de oxígeno.

La influencia de la presión de oxígeno en la dinámica de las especies de la pluma fue estudiada exhaustivamente. Para ello se midió para cada una de las líneas presentes en el espectro de emisión de la pluma, el retraso del máximo de la emisión a diferentes distancias de la superficie del blanco en función de la presión de oxígeno. La Figura 3.2.6 (a) muestra los resultados experimentales obtenidos para GeI ($\lambda=422.66$ nm) y GeII ($\lambda=589.34$ nm) a dos distancias al blanco distintas, mientras que en la Figura 3.2.6 (b) se han convertido estos valores del retraso temporal a velocidades. No hay ningún cambio en el retraso del máximo de la emisión cuando se emplean presiones de oxígeno menores de 1 mbar. Ya que este comportamiento se encontró en todas las líneas analizadas, la velocidad de las especies en

la pluma (neutras e ionizadas) no se ve afectada por la presión de oxígeno durante el proceso de ablación y permanece constante en un rango de presiones que va desde 10^{-5} a 1 mbar.

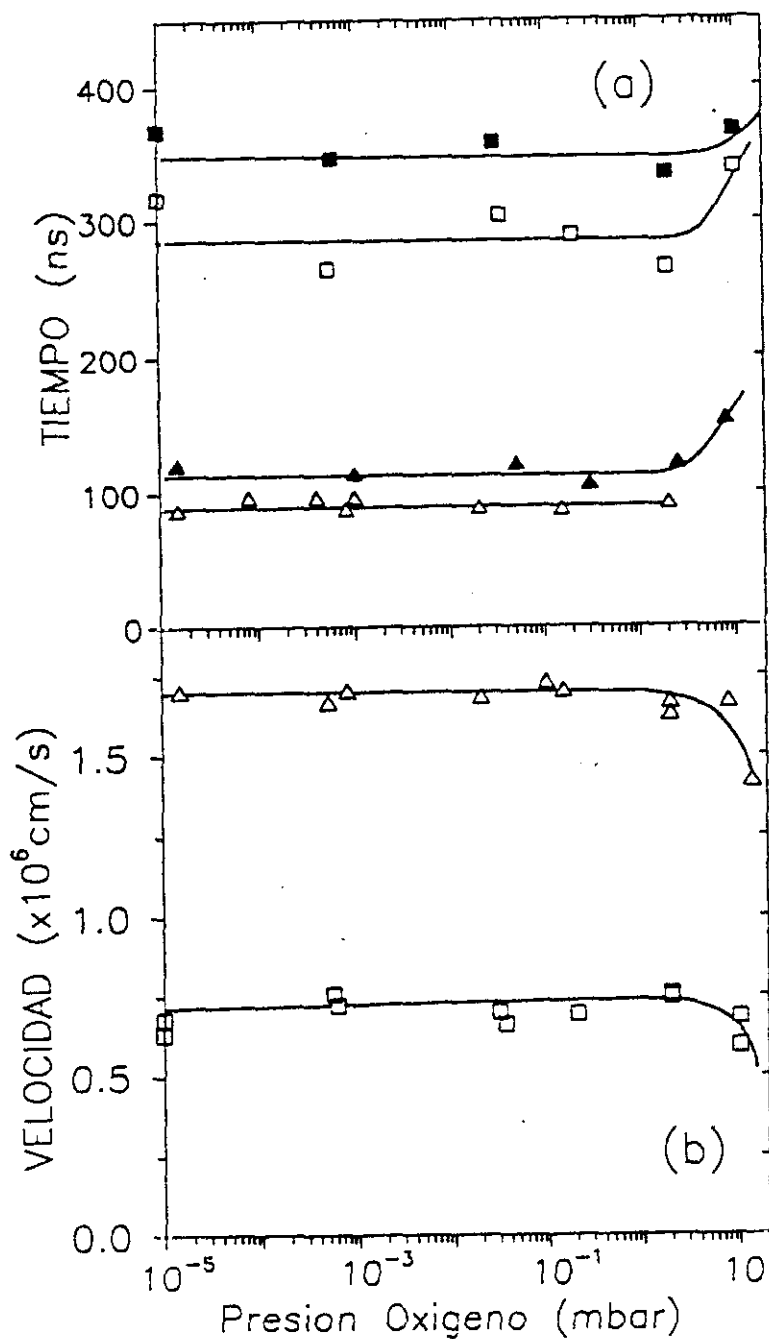


Figura 3.2.6

Posición temporal del máximo del transitorio de emisión respecto al máximo del pulso de irradiación (a) y velocidad de las especies (b) en función de la presión de oxígeno. Los tiempos se han medido para GeI a $\lambda=422.66$ nm y a 1.5 mm (□) y 2.0 mm (■) de la superficie del blanco y para GeII a $\lambda=589.34$ nm a 1.0 mm (Δ) y 2 mm (▲) de la superficie del blanco. Las velocidades calculadas corresponden a los iones (Δ) y a los neutros (□).

3.2.4 Régimen de baja densidad de energía.

El sistema experimental utilizado y el principio de detección en el que se basan las medidas que presentamos en esta sección fue descrito en detalle en el Capítulo II (apartado 2.2.3.2).

En la Figura 3.2.7 se ha representado la intensidad de la señal recogida en el espectrómetro de tiempo de vuelo de los iones de Ge de la variedad isotópica 74 ($^{74}\text{Ge}^+$), en función de la densidad de energía del láser de ablación. La densidad de energía mínima para detectar emisión de iones desde el blanco es 80 mJ/cm^2 . La señal debida a los iones aumenta de forma cuadrática

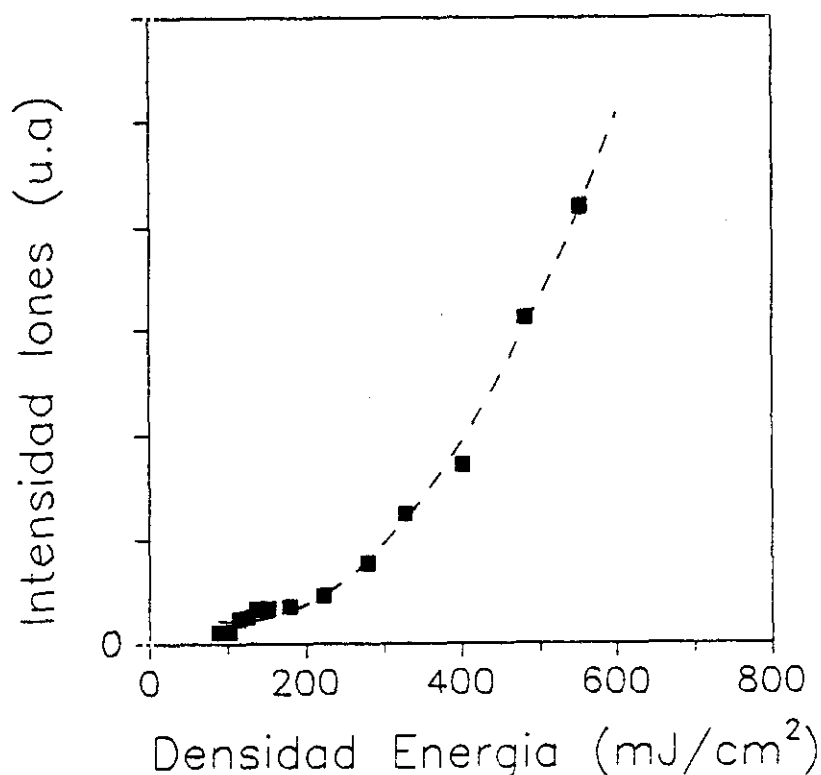


Figura 3.2.7

Intensidad de la señal de tiempo de vuelo para los iones $^{74}\text{Ge}^+$ extraídos del blanco en función de la densidad de energía del láser de irradiación.

al incrementarse la densidad de energía utilizada. El resto de los isótopos estables de Ge ($^{70}\text{Ge}^+$, $^{72}\text{Ge}^+$, $^{73}\text{Ge}^+$, $^{76}\text{Ge}^+$) muestran el mismo tipo de comportamiento. Cuando se utilizan densidades de energía superiores a $\approx 650\text{mJ}/\text{cm}^2$, los picos de los iones de diferente masa comienzan a solaparse en el espectro de tiempo de vuelo debido a problemas de carga espacial, formando un pico único ensanchado temporalmente. Se puede hacer una estimación basta, del umbral de fusión de Ge masivo a la longitud de onda de 308 nm considerando las constantes ópticas de Ge a esta longitud de onda¹⁶³ y el umbral determinado para una $\lambda=248\text{ nm}$ ⁹². El cálculo lleva a una densidad de energía de $\approx 250\text{ mJ}/\text{cm}^2$. Aunque este valor es simplemente una estimación (debido entre otras razones a que la determinación del umbral de fusión en la Ref.92 se hace en una muestra de c-Ge que puede tener pequeñas diferencias de conductividad térmica con nuestro blanco) parece suficiente para mostrar que la densidad de energía de $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ es mucho menor que el umbral de fusión del blanco. Un comportamiento análogo de emisión de iones durante irradiación con densidades de energía muy por debajo del umbral de fusión¹⁴⁶ ha sido obtenido en Si y Ge. Por otra parte la densidad de energía necesaria para observar una pluma de material emisivo en la superficie del blanco de Ge es de $\approx 650\text{ mJ}/\text{cm}^2$. Asumiendo que esta densidad de energía debe ser próxima a la necesaria para alcanzar el punto de ebullición del Ge (3100 K), la variación de la temperatura esperable cuando se irradia con $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ es menor de 350 K. Parece por tanto, que la eyección observada de los iones es un fenómeno que sucede a baja temperatura.

La dependencia de la eyección de los átomos neutros en su estado fundamental con la densidad de energía fue también estudiada. Los resultados se muestran en la Figura 3.2.8 para ^{74}Ge , si bien todas las variedades isotópicas de Ge neutro presentan el mismo comportamiento. En el rango de densidades de energía comprendido entre el umbral de eyección (80 mJ/cm^2) y la formación de la pluma emisiva (650 mJ/cm^2), la señal correspondiente a los neutros permanece prácticamente constante mientras que en el caso de los iones, aumentaba de forma significativa. Un incremento abrupto de la señal de los neutros se produce a partir de unos 550 mJ/cm^2 . Es interesante notar que no se observa en las Figuras 3.2.7 y 3.2.8 ninguna característica

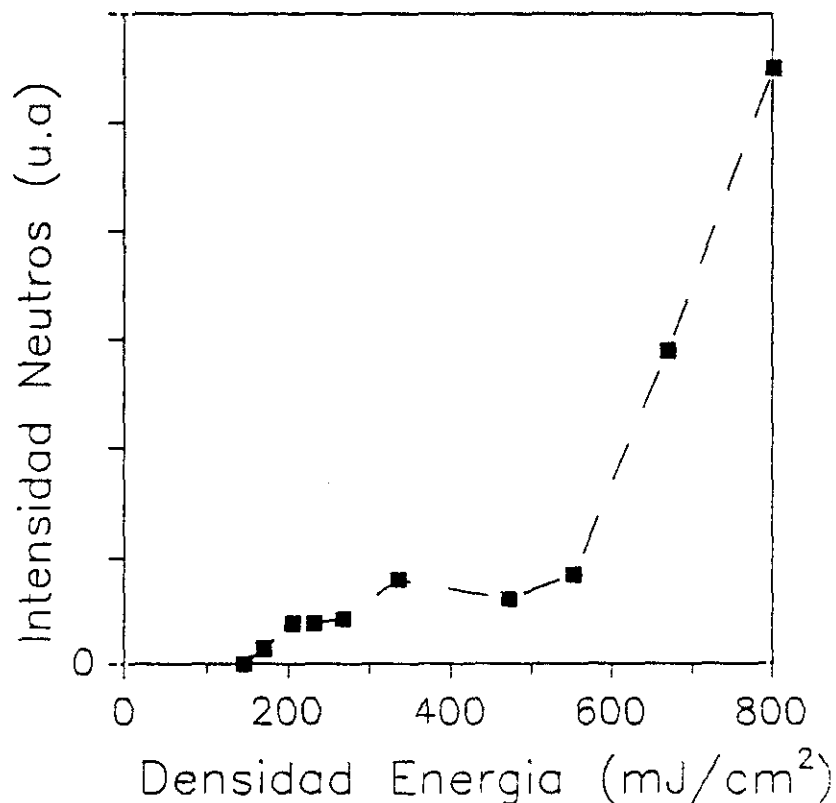


Figura 3.2.8

Intensidad de la señal de tiempo de vuelo para los neutros ^{74}Ge extraídos del blanco y que fueron ionizados por excitación resonante en función de la densidad de energía del láser de irradiación. El haz de ionización sintonizado a $\lambda = 265.2 \text{ nm}$ se sitúa a 0.33 cm de la superficie del blanco y está retrasado $15 \mu\text{s}$ respecto al haz de ablación.

especial de las señales de los iones o de los neutros alrededor del umbral de fusión estimado (250 mJ/cm^2). Esto indica que los fenómenos de evaporación desde la superficie de Ge una vez que ésta funde son relativamente débiles, como es de esperar debido a la presión de vapor extraordinariamente pequeña ($9.3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$) del Ge en el punto de fusión¹⁴⁶.

La distribución de las velocidades de las especies neutras en su estado fundamental se estudió midiendo la evolución del máximo de su señal en función de la posición espacial del haz de ionización (haz RIS) para un retraso temporal fijo entre los láseres de ablación e ionización. Para que este procedimiento sea válido la eficiencia de extracción de los iones en la fase gaseosa por parte del espectrómetro debe de ser constante. En nuestro caso, este hecho se garantiza debido a que la distancia barrida con el haz RIS es muy pequeña comparada con la distancia entre el blanco y la rejilla de extracción y aceleración.

En la Figura 3.2.9 se ha representado los resultados correspondientes a ^{74}Ge obtenidos con una densidad de energía de 450 mJ/cm^2 (por encima del umbral de fusión) y un retraso de $5.13 \mu\text{s}$ entre el láser de ablación y el de ionización. El máximo de la señal sucede para una distancia de $\approx 0.15 \text{ cm}$ lo que lleva al dividir por $5.13 \mu\text{s}$, a una velocidad mas probable de $\approx 3 \times 10^4 \text{ cm/s}$. Este resultado es aproximadamente el mismo en todo el rango de densidades de energía inferiores al umbral para la formación de la pluma de material emisor. Comparando estos valores con los obtenidos a partir de medidas de emisión en el régimen de densidades de energía del orden de 10 J/cm^2 ($v \approx 6.2 \times 10^5 \text{ cm/s}$) y

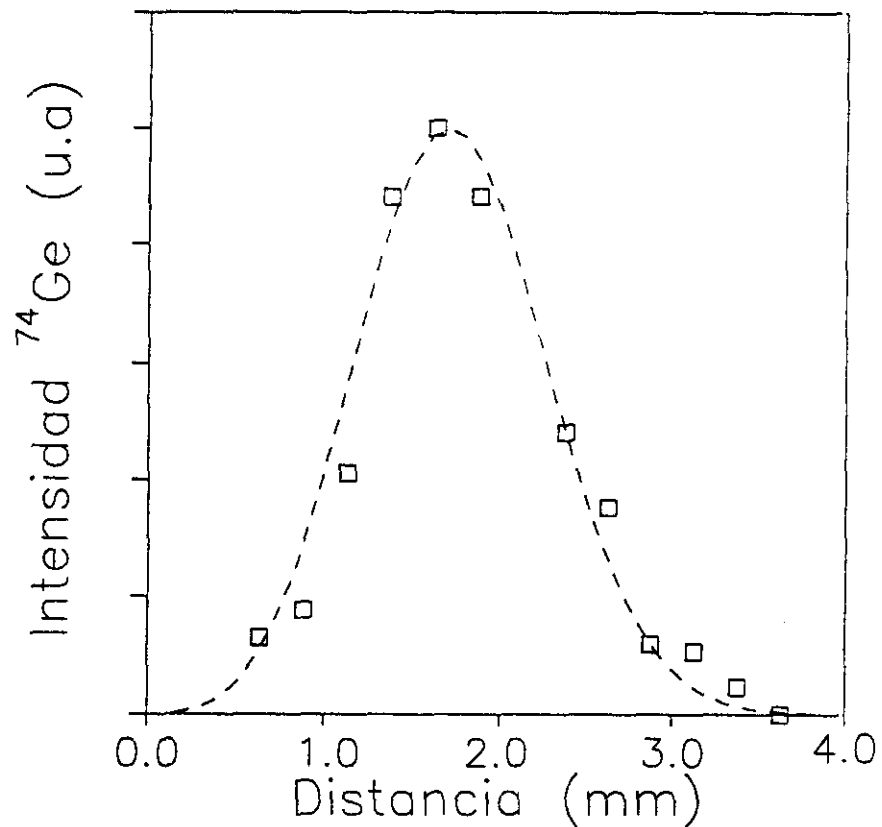


Figura 3.2.9

Intensidad de la señal de tiempo de vuelo para los neutros ^{74}Ge extraídos del blanco y que fueron ionizados por excitación resonante (\square) en función de la distancia del haz de ionización a la superficie del blanco. El haz de ionización sintonizado a $\lambda=265.2 \text{ nm}$ está retrasado $5.13 \mu\text{s}$ respecto al haz de ablación cuya energía es de 450 mJ/cm^2 . La línea de trazos es para guiar la vista.

teniendo en cuenta las características de las señales de los iones y neutros en función de la densidad de energía (ver Figuras 3.2.7 y 3.2.8), podemos concluir que el mecanismo de eyección de partículas desde el blanco es distinto dependiendo de que el proceso se induzca con densidades de energía inferiores o superiores al umbral de formación de la pluma visible.

3.3 DISCUSIÓN.

Hemos estudiado de forma paralela las propiedades ópticas y la estequiometría de láminas delgadas de GeO_x ($x \leq 2$) obtenidas por pulverización catódica reactiva y por deposición con láser. Las propiedades de las láminas depositadas por láser, que sean "intrínsecas" a este proceso de deposición son las que deben relacionarse con la dinámica que presentan las especies en la pluma.

Los resultados muestran que se pueden obtener láminas amorfas de GeO_x de buena calidad óptica, con valores de x comprendidos entre cero (Ge puro) y dos (el valor del óxido estequiométrico, GeO_2), controlando adecuadamente los parámetros experimentales utilizados durante la deposición (fundamentalmente la presión de oxígeno). La comparación entre las propiedades ópticas de las láminas de GeO_x obtenidas por pulverización catódica y deposición por láser muestra que ambos tipos de láminas son similares desde el punto de vista óptico. El índice de refracción de las láminas obtenido por pulverización catódica es ligeramente mayor (un 10% como máximo) que el índice de las láminas depositadas por láser. En ambos casos, el índice de las láminas depositadas a menor presión de oxígeno se acerca al valor del índice correspondiente a $\alpha\text{-Ge}^{44}$. En las láminas de estequiometría próxima a $x=2.0$, el índice medido es similar al publicado^{144,164} para GeO_2 .

Para analizar la calidad óptica de las láminas obtenidas por deposición con láser, se modelaron sus propiedades ópticas usando

un medio efectivo y tomando como referencia las constantes ópticas de láminas de α -GeO₂ obtenidas por evaporación térmica¹⁴⁴. Los resultados indican que las láminas son entre un 8 y un 15% más densas ópticamente que la referencia, lo cual confirma que la técnica de deposición por láser produce láminas densas y homogéneas, de buena calidad óptica⁴⁴.

Otro resultado importante que se deduce del trabajo realizado, se refiere a la dependencia de la parte real del índice de refracción con la estequiometría. En las láminas depositadas por láser se obtiene una expresión lineal a partir del ajuste de los datos experimentales para las láminas con $x < 1$, resultado que es aproximadamente válido para cualquier longitud de onda entre 550 y 870 nm:

$$n = (-3.4 \pm 0.2)x + (5.0 \pm 0.1)$$

Los resultados mostrados en las Figuras 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3, demuestran que la estequiometría de las láminas GeO_x puede obtenerse (dentro del 6%) a partir de la simulación de los parámetros elipsométricos con una mezcla de α -Ge y α -GeO₂. Por tanto, puede concluirse que las láminas no estequiométricas se comportan como una mezcla de α -Ge y α -GeO₂ al menos desde el punto de vista óptico .

El modelo de una sola capa formada por una mezcla de α -Ge y α -GeO₂ no es adecuado para obtener una buena simulación de los parámetros elipsométricos en las láminas con $x < 1.0$. El ajuste se mejora utilizando un modelo de dos capas lo cual implica un cambio de la estequiometría de la lámina en profundidad. Por tanto la deposición de la lámina parece que no es homogénea cuando la presión de oxígeno es baja. En el caso de formación

preferencial de óxido en la pluma se originaría un depósito en el que no es esperable la presencia de cambios de composición en el espesor. Los resultados del estudio de la dinámica de la fase gaseosa muestran que la velocidad de las especies permanece constante hasta presiones de oxígeno tan altas como 1 mbar y por tanto la interacción de las especies de la pluma con las moléculas y átomos de oxígeno debe ser muy débil. Además no hay ninguna evidencia de la presencia de líneas de emisión nuevas, cuando el espectro se obtiene en una atmósfera reactiva de oxígeno, lo que reafirma que no se han formado especies distintas (óxidos). Únicamente con presiones de oxígeno mayores que 1 mbar, la velocidad de las especies comienza a disminuir (Fig. 3.2.6 (b)), lo que indica que la dinámica de las especies se hace más compleja^{160,165}. El plasma generado en un proceso de ablación, ha sido modelado como un gas a alta presión y temperatura que se expande de forma anisótropa en vacío¹⁶⁶. En el caso de la expansión del plasma en presencia de una atmósfera se ha demostrado experimentalmente^{165,166,167} que con presiones típicamente menores que 1 mbar, la expansión es idéntica a la que sucede en vacío debido a que la masa de los productos ablacionados es grande comparada con la del gas de la atmósfera circundante, con lo que el material arrancado del blanco forma un "frente" capaz de "apartar" a los átomos y moléculas del gas. Nuestras condiciones experimentales son similares a las requeridas para que este modelo de expansión sea aplicable, y podría explicar el que la velocidad de las especies no dependa de la presión de oxígeno y subsecuentemente la ausencia de reacciones en la fase gaseosa. Si la presión de oxígeno es suficientemente alta, se

producen ondas de choque¹⁶⁸ que distorsionan el frente de expansión de la pluma, y ésta se ve afectada por la atmósfera tal y como muestran los resultados de la Figura 3.2.6.

Todos estos hechos llevan a concluir por tanto, que la reacción de oxidación sucede principalmente en el substrato. El contenido de oxígeno de las láminas está determinado por la relación entre el flujo de átomos de oxígeno y el de Ge que llegan al substrato. Este hecho explica que el contenido de oxígeno de las láminas depositadas por ablación con láser sea menor que en las láminas depositadas por pulverización catódica reactiva en las mismas condiciones de presión de oxígeno (ver Figuras 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3). Si bien la velocidad promedio de depósito durante el proceso de ablación está comprendida entre 0.05 y 0.3 nm/s, la velocidad de crecimiento "real" es varios órdenes de magnitud mayor ya que la deposición de la lámina sucede en cada pulso láser durante un tiempo comparable al tiempo de vida de la emisión del plasma (≈ 500 ns como máximo). Con este tiempo como límite superior y teniendo en cuenta que el láser trabaja a 10 Hz durante la deposición de la lámina se obtiene inmediatamente una velocidad de depósito en el rango $1-5 \times 10^4$ nm/s que es cinco órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a la deposición por pulverización catódica reactiva (0.2-0.5 nm/seg). La relación entre el flujo de átomos de oxígeno y de Ge que llegan al substrato es entonces claramente inferior en el caso de las láminas depositadas por ablación láser y consecuentemente su contenido de oxígeno es menor.

A la vista de lo anterior, las propiedades de las láminas relacionadas con su composición y la distribución del oxígeno,

van a venir condicionadas por el propio proceso de crecimiento en el sustrato. Como se ha sugerido^{44,169} un crecimiento de tipo columnar parece el modelo más adecuado para aplicarlo a las láminas depositadas por pulverización catódica y por ablación con láser. Asumiendo dicho modelo de crecimiento, algunos de los átomos de oxígeno que llegan al sustrato pueden difundirse a través de las fronteras entre las columnas. Durante el proceso de ablación y el de pulverización catódica, la energía cinética de las especies de Ge está en el rango de 10-100 eV, que es un orden de magnitud mayor que el obtenido en procesos térmicos convencionales. El efecto de "bombardeo" de estas partículas mejora la difusión del oxígeno hacia el interior de la lámina, enriqueciéndose en oxígeno la parte de la lámina más próxima al sustrato. Este efecto, que debe ser mayor en las condiciones experimentales menos adecuadas para obtener láminas de composición estequiométrica, explica los resultados obtenidos con la simulación de los parámetros elipsométricos en las láminas con composición $x < 1$, donde el modelo de dos capas con la más superficial teniendo un contenido de oxígeno menor que la más interna conduce a mejores resultados que el modelo de una capa. Otra consecuencia importante de la existencia de especies energéticas durante la deposición de las láminas, es la buena calidad óptica de las mismas. En general, la formación de "voids" durante la deposición de la lámina es una de los principales factores que degradan su calidad óptica pudiendo reducirse su efecto mediante bombardeo iónico de baja energía¹⁷⁰. La interacción entre los iones y la superficie mejora la movilidad de los átomos adsorbidos, incrementando la densidad de

empaquetamiento de la lámina y explica que las láminas depositadas por láser en particular, sean entre un 8 y un 15% más densas que la utilizada como referencia.

Por último, el estudio realizado permite obtener una gran cantidad de información acerca de la dinámica de las especies de la pluma. Como muestran los resultados, las especies presentes en la pluma de Ge durante el proceso de ablación con láser presentan una dinámica compleja: débil influencia de la presión de oxígeno, mayor velocidad y menor retraso temporal en las especies ionizadas, dos componentes de velocidad en una de las líneas de emisión correspondientes a GeI. Todos estos procesos son decisivos a la hora de entender las primeras etapas de la formación de la pluma en el régimen de densidad de energía en torno a los 10 J/cm^2 .

Nuestros resultados muestran la presencia de especies cargadas durante los primeros estadios de la formación de la pluma. Teniendo en cuenta que el retraso asociado con la emisión del continuo es de 6-12 ns y que la duración temporal del pulso láser es $\approx 12 \text{ ns}$, se puede establecer que los electrones libres pueden excitarse absorbiendo una fracción de la energía del pulso del láser a través de un proceso de bremsstrahlung inverso. La emisión continua, intensa en las proximidades del blanco, se debe entonces a los procesos de recombinación entre pares de electrones libres y entre electrones libres y ligados¹⁷¹. Además, la colisión de estos electrones excitados con las especies de la pluma va a provocar la excitación y posterior emisión de estas últimas. Las especies que aparecen primero en la pluma, deben ser

las especies cargadas (electrones e iones) de acuerdo con el menor retraso temporal medido para estas especies.

La evolución de los transitorios de emisión de GeI con $\lambda=422.66$ nm, a medida que la emisión es recogida a distintas distancias de la superficie del blanco muestra que las dos componentes de velocidad se deben a dos poblaciones distintas de átomos neutros que se mueven a velocidades diferentes. Se ha propuesto en la literatura diferentes mecanismos para explicar la existencia de dos componentes de velocidad. Las especies neutras rápidas, pueden ser originadas bien a partir de la recombinación de los iones rápidos en las proximidades del blanco o bien por átomos emitidos directamente desde el blanco¹⁶¹. Estos dos procesos en cualquier caso, tienen una probabilidad alta de producirse cerca del blanco, y por tanto las características de la emisión de las especies rápidas deben dominar el comportamiento de la emisión de la pluma en las proximidades del blanco, hecho experimentalmente observado. Si se analiza cuidadosamente el retraso del máximo de la emisión teniendo en cuenta las velocidades medidas, se observa que los resultados son consistentes con la aparición de las especies neutras lentas "antes" que las neutras rápidas. Esto sugiere que la población de neutros lentos se produce a partir de la recombinación de los iones, mientras que la de los neutros rápidos deben ser eyectados directamente desde la superficie del blanco.

Las características especiales de la emisión de GeI correspondiente a $\lambda=468.58$ nm, deben relacionarse con el tiempo de vida de su estado excitado. Su valor (105 ns ver Tabla 3.2.1) es del mismo orden de magnitud que la anchura temporal a mitad

de máximo de los transitorios de emisión (≈ 120 ns a una distancia de 0.5 mm) y por tanto las especies de GeI que son excitadas a este estado ($5s \ ^3P_1^0$) pueden "viajar" una distancia apreciable entre el momento que se produce su excitación y el momento que se desexcitan emitiendo. Este hecho justifica que para esta λ no se mida emisión en las proximidades del blanco.

En general en el rango de densidades de energía de 1 a 10 J/cm² utilizado para la deposición de láminas, se ha asumido que el mecanismo de ablación es de naturaleza térmica. La absorción de la energía del láser provoca el calentamiento de la superficie seguido de su fusión y evaporación. Sin embargo, cuando la densidad de energía utilizada está muy por debajo del umbral de fusión, la presencia de eyección de material desde el blanco tiende a explicarse acudiendo a procesos "de baja temperatura" o no térmicos. Nuestros resultados muestran la presencia de iones en fase gaseosa utilizando densidades de energía en torno a los 80 mJ/cm². Además en el intervalo de densidades de energía comprendido entre el umbral para la eyección de material (~ 80 mJ/cm²) y la formación de la pluma visible (~ 650 mJ/cm²), la señal de tiempo de vuelo correspondiente a los iones aumenta significativamente (por un valor ≈ 10) mientras que la de los neutros sólo lo hace ligeramente (alrededor de un factor ≈ 2). En el caso de que el mecanismo de eyección para ambas especies fuera de tipo térmico se esperaría la misma dependencia (del tipo 1/T) con la temperatura y no la variación tan notable encontrada. Teniendo en cuenta el resultado obtenido a mayores densidades de energía, según el cual los iones están presentes en la pluma unas decenas de ns antes que los neutros (Fig. 3.2.5) parece que las

diferencias antes descritas pueden deberse a la existencia de dos mecanismos no térmicos distintos para la eyección de especies neutras e ionizadas a baja densidad de energía. El último argumento que puede darse para apoyar la interpretación no térmica del proceso, utiliza el valor de la velocidad determinada en este rango de bajas densidades de energía. Si bien los modelos térmicos asumen en general que el valor de la velocidad de las especies en el plasma está relacionado con la temperatura de la superficie, las distribuciones de velocidad obtenidas experimentalmente no pueden modelarse en base a "simples" distribuciones de Maxwell-Boltzman debido a que la naturaleza del proceso es claramente de no equilibrio. Se han propuesto diferentes modelos sobre el proceso de formación y expansión del plasma: colisiones entre las especies en las regiones próximas a la superficie (modelo de "Knudsen layer")¹⁷², expansión adiabática del gas (modelo de "expansión supersónica")¹⁷³, y expansión isoterma seguida de expansión adiabática (modelo de "expansión isoterma")¹⁶⁶.

Si se introduce el valor de la velocidad obtenida experimentalmente (3×10^4 cm/s con 450 mJ/cm^2) en las expresiones que proporcionan los dos primeros modelos relativa a la relación entre la velocidad de las especies y la temperatura de la superficie^{172,173}, se obtienen valores inferiores en todos los casos a 450 K. Este valor es demasiado bajo si se tiene en cuenta que la densidad de energía utilizada está por encima del umbral de fusión. Por otra parte, el modelo de expansión isoterma predice velocidades en torno a 10^5 cm/s, por tanto un orden de magnitud mayor que el obtenido experimentalmente. Todos estos hechos

94 / Obtención de óxidos en lámina delgada...

reafirman de nuevo la posible existencia de un mecanismo de eyección no térmico a bajas densidades de energía¹⁷⁴.

IV. OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MEDIANTE IRRADIACIÓN CON LÁSER EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO. CINÉTICA DE OXIDACIÓN.

Este capítulo está dedicado al estudio del proceso de oxidación activado por irradiación láser en atmósfera de oxígeno. Los estudios previos en metales y en semiconductores mediante **medidas ópticas** han sido realizados por lo general usando la evolución de la reflectividad o la transmitancia del material⁸⁰. Como es bien sabido, la presencia sobre un substrato de una lámina delgada dieléctrica con un índice de refracción distinto, puede cambiar radicalmente las propiedades ópticas del sistema. Este hecho ha sido utilizado en diferentes materiales para monitorizar el proceso de crecimiento del óxido⁶⁴. En este trabajo incorporamos como novedad, las medidas ópticas en tiempo real (con resolución de ns) durante el proceso de interacción del láser con el material. Dichas medidas, que han sido ampliamente utilizadas para caracterizar el cambio de fase sólido-líquido en función de las condiciones de irradiación, nos permitirán seguir dinámicamente el proceso de oxidación.

El objetivo de los siguientes apartados se centrará en el estudio de la cinética de oxidación activada por láser en Germanio (Ge) y Antimonio (Sb) mediante medidas ópticas en tiempo real y en función de diferentes parámetros experimentales:

densidad de energía, presión de oxígeno y número de pulsos. El esquema de presentación es simétrico en ambos materiales, empezando en ambos casos con el estudio de los materiales monocristalinos.

4.1 OXIDACIÓN ACTIVADA POR LÁSER DE Ge MONOCRISTALINO.

El proceso de oxidación activado por láser ha sido estudiado en gran profundidad en el Si. Se ha encontrado que el oxígeno es la especie que se difunde a través de la capa de óxido ya existente hasta alcanzar la intercara óxido/substrato donde se produce la reacción de oxidación^{175,176}. Cuando la acción del láser induce la fusión de la superficie del material, una parte del proceso de difusión del oxígeno transcurre en fase líquida. El desarrollo del proceso de oxidación será distinto según que el material irradiado permanezca en fase sólida o sufra una transición sólido-líquido. La identificación experimental de la presencia de una transformación de fase, o de forma mas general, de cualquier transformación no reactiva durante el proceso de irradiación resulta entonces el paso previo para establecer la cinética de oxidación en el material objeto de estudio.

4.1.1 Transformación sólido-líquido.

Las muestras utilizadas han sido obleas de Ge monocristalinas orientadas (111). Previamente a la irradiación, las obleas fueron limpiadas con disolventes orgánicos en un baño de ultrasonidos. No se hizo ningún intento de remover la capa de óxido de nativo. De esta manera la superficie de las muestras se encuentra inactiva químicamente y se tendrán las mismas condiciones iniciales para las distintas irradiaciones. Como se mostrará a lo largo de los siguientes apartados el papel de la capa de óxido nativo resulta decisivo en el proceso de absorción de la energía del láser por parte del sustrato de Ge monocristalino y por extensión, condiciona la cinética de oxidación en este material. Un transitorio típico de reflectividad en c-Ge obtenido con el sistema experimental descrito en el Capítulo II (apartado 2.3.2) se muestra en la Figura 4.1.1. Mantendremos siempre la misma nomenclatura para describir los transitorios: R_0 es la reflectividad inicial del material a temperatura ambiente, R_f es la reflectividad al finalizar la transformación y R_{\max} (R_{\min}) es el valor máximo (mínimo) transitorio de la reflectividad durante la transformación. El perfil temporal del pulso de irradiación se incluye como referencia temporal del proceso. Con la densidad de energía utilizada (350 mJ/cm^2) la llegada del pulso láser provoca la fusión de la superficie y un rápido aumento del valor de la reflectividad del material debido a la naturaleza metálica de los semiconductores en fase líquida.

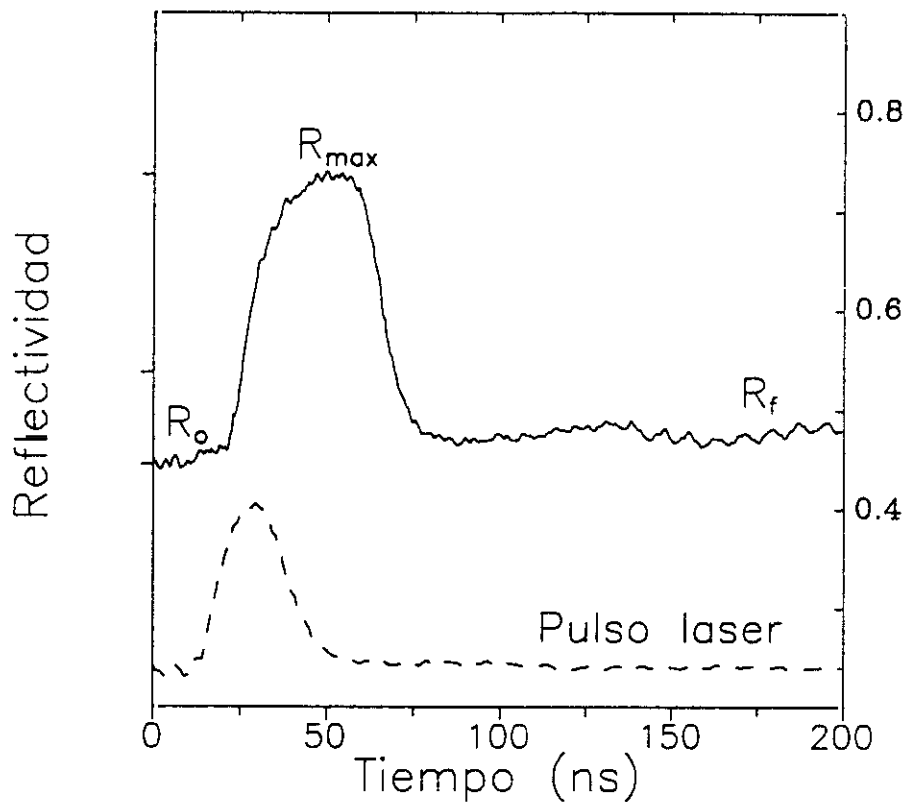


Figura 4.1.1

Transitorio de reflectividad obtenido al irradiar c-Ge con láser indicando los valores iniciales (R_o), final (R_f) y máximo transitorio (R_{max}).

El valor máximo de reflectividad alcanzado R_{max} , es un 50% mayor que el valor de la reflectividad del Ge sólido a temperatura ambiente y corresponde a la formación de una capa homogénea de líquido en la superficie de la muestra^{78,92}. Durante el proceso de enfriamiento, la reflectividad disminuye con dos tramos separados por un cambio de pendiente. La pendiente inicial es mayor y está relacionada con el retroceso del frente de fusión hacia la superficie a medida que solidifica el material, mientras que el punto de inflexión corresponde al final del proceso de solidificación y por tanto es el valor de la reflectividad del sólido a la temperatura de fusión^{78,129}. A partir de este instante comienza el proceso de enfriamiento de la fase sólida con una

lenta disminución del valor de reflectividad hasta el valor final R_f . Este proceso dura más de 200 ns y no puede apreciarse en la figura. Ya que al final del proceso se recupera el valor inicial de reflectividad ($R_o=R_f$), la transformación inducida no ha producido cambios permanentes en el material. La anchura temporal del transitorio mide el tiempo que el material permanece fundido en la superficie mientras la intercara sólido-líquido avanza hasta cierta profundidad para luego retroceder hacia la superficie. Al disminuir la densidad de energía el proceso de fusión puede suceder de forma inhomogénea^{78,92,129}, estando la región próxima a la superficie formada por una mezcla de fase líquida y sólida sin una intercara bien definida.

La Figura 4.1.2 incluye la evolución de los transitorios de reflectividad cuando el c-Ge es irradiado sucesivamente con pulsos de densidad de energía promedio 350 mJ/cm^2 en vacío ($\approx 1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). El número sobre el transitorio indica el número de pulsos que ha recibido la zona de la muestra representándose el último de ellos. La densidad de energía seleccionada está por encima del umbral de fusión homogénea del material, como se pone de manifiesto en el transitorio obtenido con el primer pulso. Aunque los siguientes transitorios (hasta el diez) corresponden todavía a un proceso de fusión homogénea de la superficie, la duración de la fusión va disminuyendo de forma continua al aumentar el número de pulsos. Tras 30 pulsos los transitorios de reflectividad son los típicos de fusión inhomogénea. Los pulsos siguientes no inducen ningún cambio adicional ni en la forma del transitorio ni en las duraciones de fusión. Ha de existir por tanto una evolución en las propiedades de la superficie del c-Ge.

Tras unos pocos pulsos la cantidad de energía efectiva absorbida por la muestra debe ser menor pues usando la misma densidad de energía promedio por pulso se pasa de fundir completamente la superficie a inducir sólo fusión parcial de la misma. Es interesante notar que dentro del error experimental, no se detecta ningún cambio permanente en la reflectividad del c-Ge a la longitud de onda de monitorización ($\lambda=633$ nm).

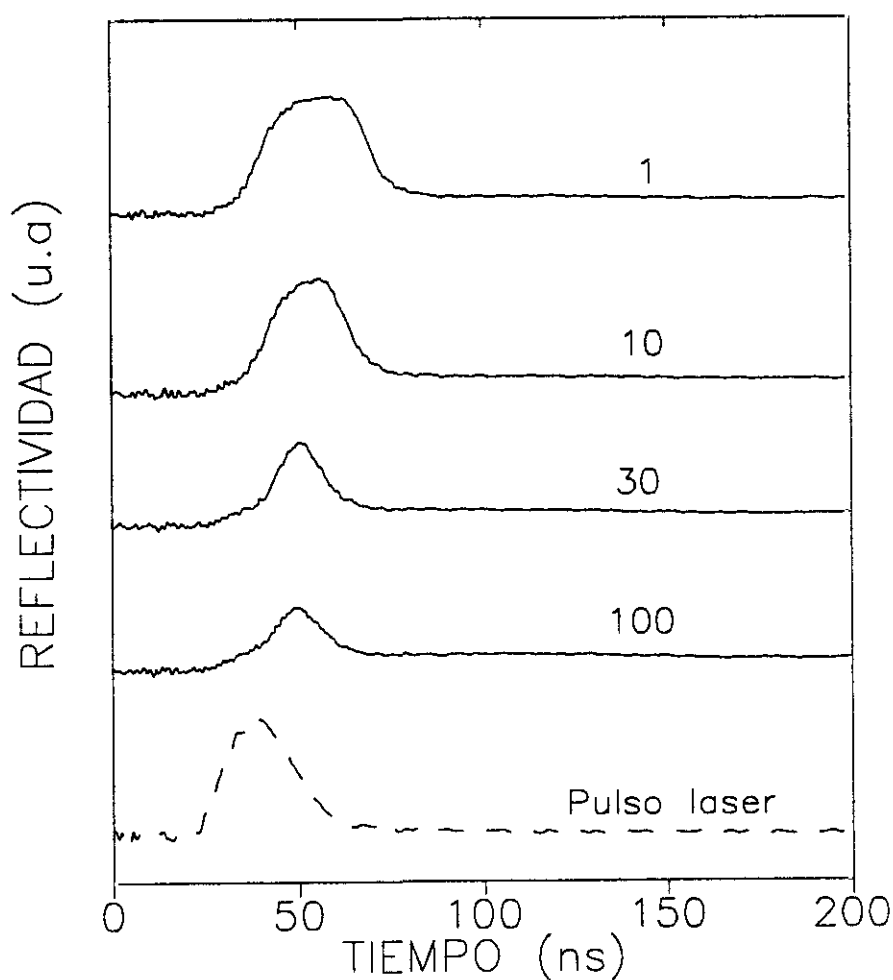


Figura 4.1.2

Transitorios de reflectividad obtenidos al irradiar c-Ge con 100 pulsos láser de densidad de energía 350 mJ/cm^2 en vacío. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

La disminución de la energía efectiva absorbida por la superficie al irradiar en vacío depende de la densidad de energía por pulso utilizada, como se pone de manifiesto la Figura 4.1.3. En ella se representa la duración de la fusión en vacío frente al número de pulsos dados para dos densidades de energía: 350 y 400 mJ/cm^2 . En ambos casos, al acumular pulsos sobre la misma zona se produce una disminución en la duración de la fusión hasta que a partir de un cierto número de pulsos, los transitorios de reflectividad presentan en promedio la misma duración de fusión. Como se deduce de la figura, la disminución de la duración de la fusión es mas rápida cuando las irradiaciones se efectuan con mayor densidad de energía. Los valores de la duración de fusión

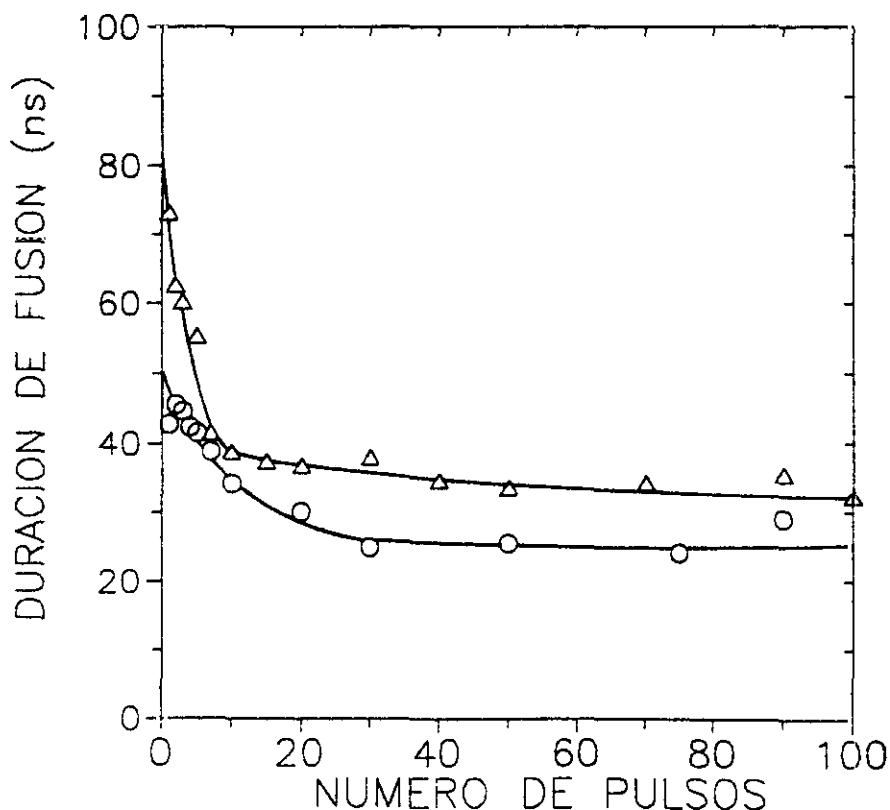


Figura 4.1.3

Duración de la fusión obtenida de los transitorios de reflectividad al irradiar c-Ge en vacío en función del número de pulsos y para dos densidades de energía: 350 (O) y 400 (Δ) mJ/cm^2 .

obtenidos para ambas energías tras acumular 100 pulsos en vacío, están en un acuerdo excelente con los encontrados por Jellison y colaboradores⁹² al irradiar muestras de Ge monocristalino donde la capa de óxido nativo fue eliminada previamente a la irradiación mediante un ataque químico. Este hecho apunta que las irradiaciones realizadas en vacío provocan la eliminación del óxido nativo de la superficie¹⁷⁷.

4.1.2 Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.

Al irradiar en atmósfera de oxígeno las variables experimentales que hemos estudiado han sido: presión de oxígeno, número de pulsos y densidad de energía. La presión de oxígeno utilizada durante la irradiación influye en la cinética de incorporación de oxígeno como se ha puesto de manifiesto en diversos trabajos^{178,179,180}. Se han propuesto diferentes leyes empíricas para relacionar el espesor de óxido crecido con la presión de oxígeno lo que adicionalmente ha permitido discutir el papel de las diferentes especies de oxígeno en el proceso¹⁸⁰. Del mismo modo la dependencia del proceso con el número de pulsos permite determinar experimentalmente la cinética de oxidación a la vez que ha provocado un interés por los fenómenos asociados con el efecto acumulativo que tiene la irradiación en régimen de multipulso, efectos que están ausentes en monopolso. Por último la densidad de energía es decisiva a la hora de establecer los mecanismos que gobiernan la cinética del proceso. Una gran parte de los resultados existentes en la actualidad se refieren a procesos de oxidación activados por láser en fase sólida, donde las especies oxidantes se tienen que difundir a través de una

capa de óxido sólida preexistente hasta la intercara donde se produce la reacción de oxidación. Menos resultados se han publicado sobre los procesos de oxidación en los que la densidad de energía utilizada provoca la fusión de la capa superficial del material. En este caso los coeficientes de difusión de las especies oxidantes serán órdenes de magnitud mayores que cuando la reacción tiene lugar en fase sólida y son esperables altas velocidades de crecimiento.

Los transitorios de reflectividad obtenidos durante la irradiación de Ge monocristalino en una atmósfera de oxígeno de 1.0 bar están representados en la Figura 4.1.4. La densidad de energía promedio por pulso utilizada es la misma que durante las irradiaciones realizadas en vacío: 350 mJ/cm^2 . Desde el primer pulso los transitorios corresponden a fusión homogénea. Durante los primeros pulsos la fase de alta reflectividad del Ge líquido se *ensancha* temporalmente hasta alcanzar un valor máximo de 110 ns en torno a los 10 pulsos. Los pulsos siguientes originan la aparición de una pequeña depresión al inicio del transitorio que va acompañada por una reducción en la duración temporal de la fusión hasta alcanzarse un valor de saturación después de unos 40 pulsos a partir de los cuales no hay ninguna variación en los transitorios. Esto puede verse más claramente en la Figura 4.1.5 donde se ha representado la duración de la fusión en función del número de pulsos. La gráfica muestra los resultados obtenidos durante las irradiaciones hechas en tres condiciones distintas de presión de oxígeno. Los valores de la duración de la fusión están normalizados por la densidad de energía correspondiente a fin de cancelar las fluctuaciones en la duración de la fusión

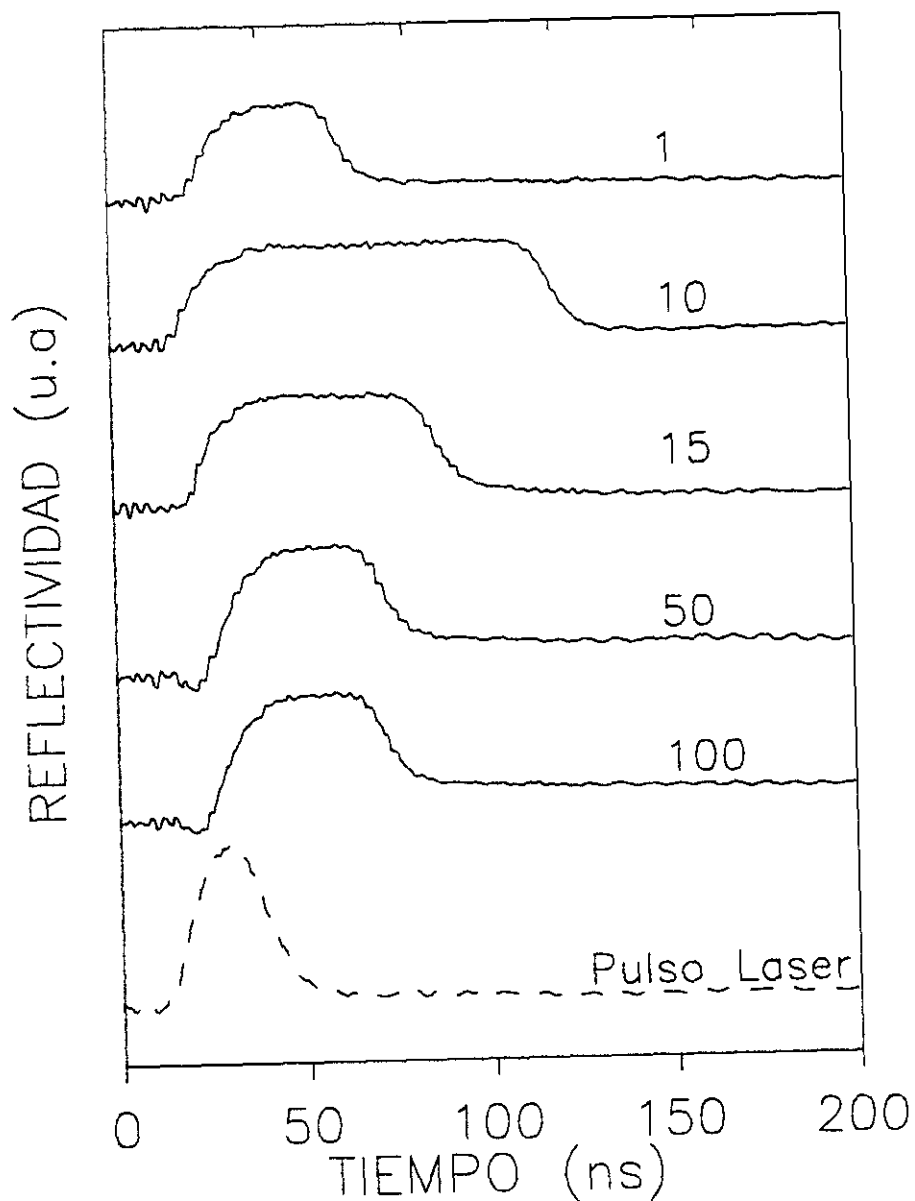


Figura 4.1.4

Transitorios de reflectividad obtenidos al irradiar c-Ge con 100 pulsos láser de energía 350 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 1.0 bar. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

debidas a la fluctuación pulso a pulso de la energía del láser. El máximo de las curvas depende acusadamente de la presión de oxígeno y se alcanza con un menor número de pulsos a medida que las irradiaciones se hacen a mayor presión de oxígeno.

Existe otra característica importante en los transitorios de reflectividad que no puede apreciarse en la Figura 4.1.2. El valor de la reflectividad va disminuyendo, de tal modo que al término de cada transitorio el valor de la reflectividad del material es ligeramente inferior al inicial. Esta variación de la reflectividad de las zonas irradiadas referida al valor inicial del c-Ge para las tres condiciones de presión de oxígeno ya comentadas, está representada en la Figura 4.1.6. Como se ve en la figura, la velocidad de la variación de la reflectividad y el valor absoluto del cambio de reflectividad es mayor después de 100 pulsos, para las irradiaciones hechas a la mayor presión de oxígeno. Adicionalmente se aprecia que en las irradiaciones hechas a una presión de oxígeno de 1.0 bar, la disminución del nivel de reflectividad se satura después de unos 40 pulsos. Este hecho contrasta con los resultados obtenidos en vacío, donde no hay ninguna variación detectable en el valor de la reflectividad.

El efecto de la energía en el proceso ha sido también cuidadosamente estudiado. El umbral de fusión del Ge monocristalino para una longitud de onda de irradiación de 248 nm⁹², es de 320 mJ/cm². La densidad de energía necesaria para fundir homogéneamente la superficie es alrededor de 370 mJ/cm². Ya que no son esperables grandes cambios en las propiedades ópticas del Ge monocristalino en el ultravioleta, en primera

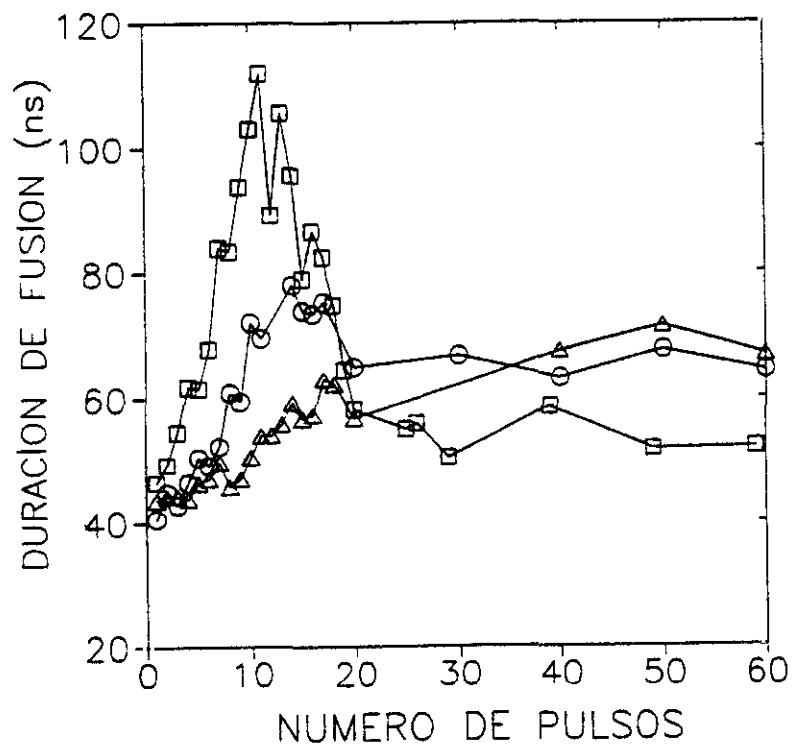


Figura 4.1.5

Duración de la fusión obtenida de los transitorios de reflectividad al irradiar c-Ge en una presión de oxígeno de 1.0 (□), 0.1 (○) y 0.01 (Δ) bar en función del número de pulsos y para una densidad de energía de irradiación de 350 mJ/cm².

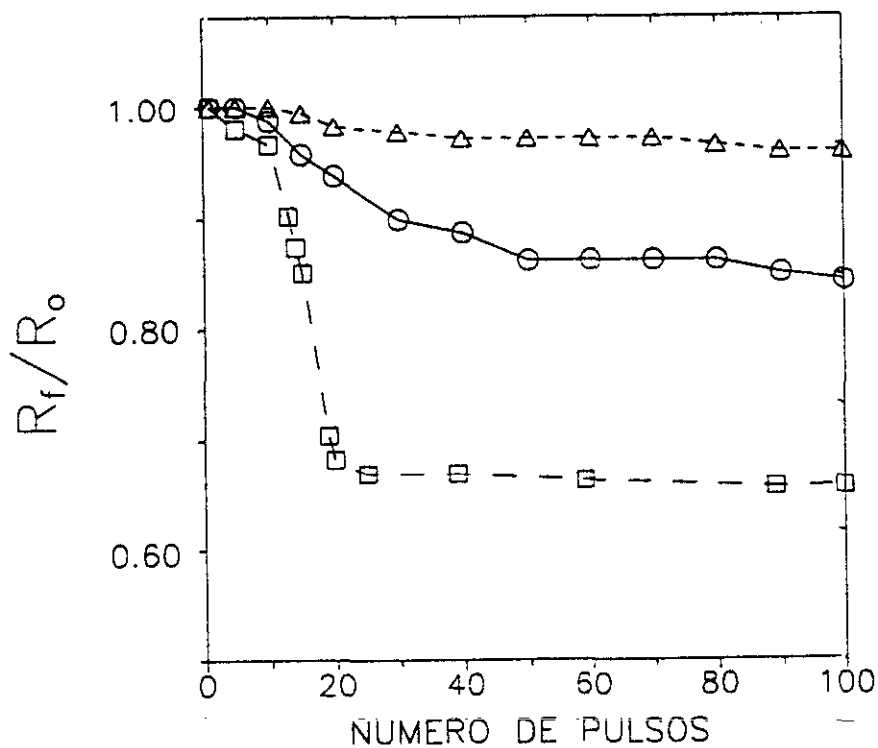


Figura 4.1.6

Evolución de la reflectividad final obtenida de los transitorios de reflectividad al irradiar c-Ge en una presión de oxígeno de 1.0 (□), 0.1 (○) y 0.01 (Δ) bar en función del número de pulsos y para una densidad de energía de irradiación de 350 mJ/cm². Los valores de reflectividad están normalizados al valor inicial.

aproximación se puede considerar que estos umbrales son también válidos a la longitud de onda de 193 nm. Los transitorios de reflectividad obtenidos en c-Ge a la presión de oxígeno de 1.2 bar con una densidad de energía de 180 mJ/cm^2 (por debajo del umbral de fusión) se muestran en la Figura 4.1.7. La forma del primer transitorio de reflectividad corresponde a un proceso de simple calentamiento. Sin embargo a medida que se acumulan pulsos

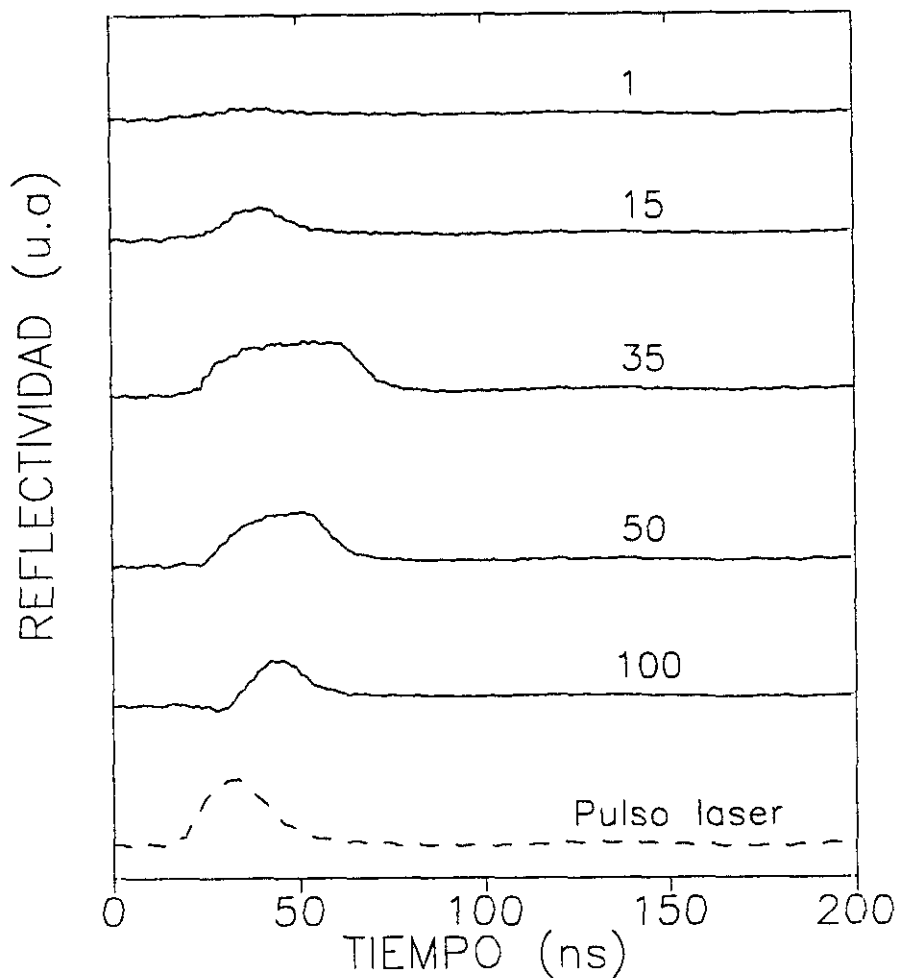


Figura 4.1.7

Transitorios de reflectividad obtenidos al irradiar c-Ge con 100 pulsos láser de densidad de energía 180 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 1.2 bar. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

sobre la misma zona de la superficie de la muestra, la forma de los transitorios evoluciona. La intensidad del transitorio aumenta, así como su duración temporal. En concreto después de 30-35 pulsos las características de los transitorios de acuerdo a lo discutido en el apartado 4.1.1, corresponden a un proceso de fusión homogénea de la superficie del c-Ge. Los pulsos siguientes originan una disminución en la duración de la fusión del material. También en este caso el valor de la reflectividad del material va disminuyendo monotonamente al aumentar el número de pulsos.

Las variaciones observadas en los transitorios inducidos en c-Ge durante la irradiación en una atmósfera de oxígeno indican que las propiedades ópticas de la superficie del material están cambiando dinámicamente. La explicación más razonable es que la irradiación con láser induce la incorporación de oxígeno a la muestra. Con el fin de confirmar dicha incorporación y correlacionarla con los cambios observados en los transitorios ópticos se midió mediante NRA, la cantidad de oxígeno incorporada en función del número de pulsos y la presión de oxígeno. En la Figura 4.1.8 se representa el número de átomos/cm² de oxígeno medido en áreas de la muestra irradiadas con diferente número de pulsos acumulados. Las irradiaciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas para obtener los transitorios de reflectividad de la Fig. 4.1.7: una densidad de energía promedio por pulso de 180 mJ/cm² y una presión de oxígeno de 1.2 bar. El valor del número de átomos/cm² de oxígeno detectado en el Ge monocristalino no irradiado (número de pulsos igual a cero) y por tanto debido a la capa de óxido nativo

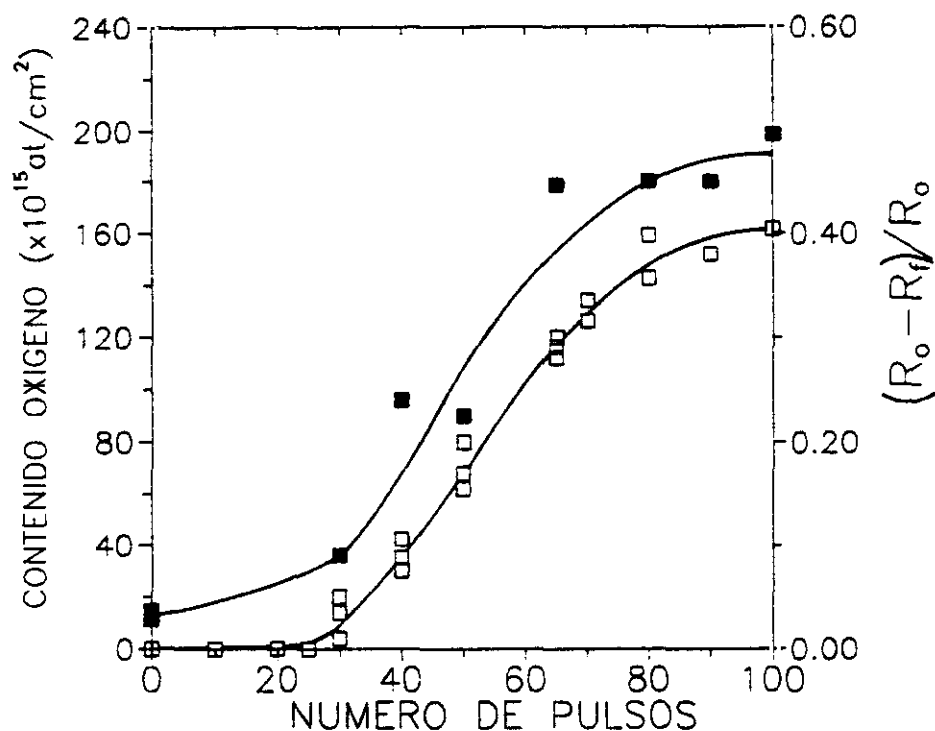


Figura 4.1.8

Evolución del contenido de oxígeno (■) y la reflectividad final obtenida de los transitorios de reflectividad (□) al irradiar c-Ge en una presión de oxígeno de 1.2 bar en función del número de pulsos y para una densidad de energía de irradiación de 180 mJ/cm^2 . Los valores de reflectividad están referidos y normalizados al valor inicial.

inicial, se incluye por comparación.

Asumiendo una densidad de 3.6 gr/cm^2 para el óxido de Ge^{12} , el espesor de la capa de óxido inicial es $\approx 2.5 \text{ nm}$.

De acuerdo con estos resultados, en una primera etapa que coincide con los transitorios de reflectividad de calentamiento y fusión inhomogénea (hasta 30 pulsos), la cantidad de oxígeno detectada es sólo ligeramente superior a la cantidad correspondiente al óxido nativo. Coincidiendo con la presencia de transitorios de fusión homogénea (entre 30 y 60 pulsos) se produce un rápido aumento de la cantidad de oxígeno medida en las áreas irradiadas. A partir de 60 pulsos, cuando los transitorios ópticos muestran ya una disminución apreciable de la duración de

la fusión, el ritmo de incorporación de oxígeno disminuye mostrando una tendencia a alcanzar un valor de saturación. Parece entonces que existe un límite en la cantidad final de oxígeno incorporada.

La evolución de la reflectividad del material con el número de pulsos también está incluida en la Figura 4.1.8. Debe notarse que el cambio de reflectividad representado es:

$$\frac{R_o - R_f}{R_o} \quad [4.1.1]$$

y por tanto se ha cambiado el signo con respecto a la Fig. 4.1.6. De esta forma, se hace evidente que el cambio de reflectividad está íntimamente ligado a la incorporación de oxígeno a la muestra, teniendo ambas curvas (contenido de oxígeno y reflectividad) los cambios de pendiente en el mismo número de pulsos. Los resultados mostrados en la Fig. 4.1.8 indican de forma inequívoca que es la incorporación de oxígeno a la muestra de Ge monocristalino la responsable de la disminución observada en el nivel de reflectividad. Además, el valor de esta disminución y su dependencia con el número de pulsos están directamente relacionados con la cantidad total de oxígeno incorporada a la muestra y con el ritmo de dicha incorporación. Este hecho es reafirmado por los resultados mostrados en la Figura 4.1.9 donde se ha representado la cantidad de oxígeno incorporada en función de la presión de oxígeno y la variación de reflectividad correspondiente. Cada punto corresponde a una irradiación con 100 pulsos de densidad de energía promedio de 180

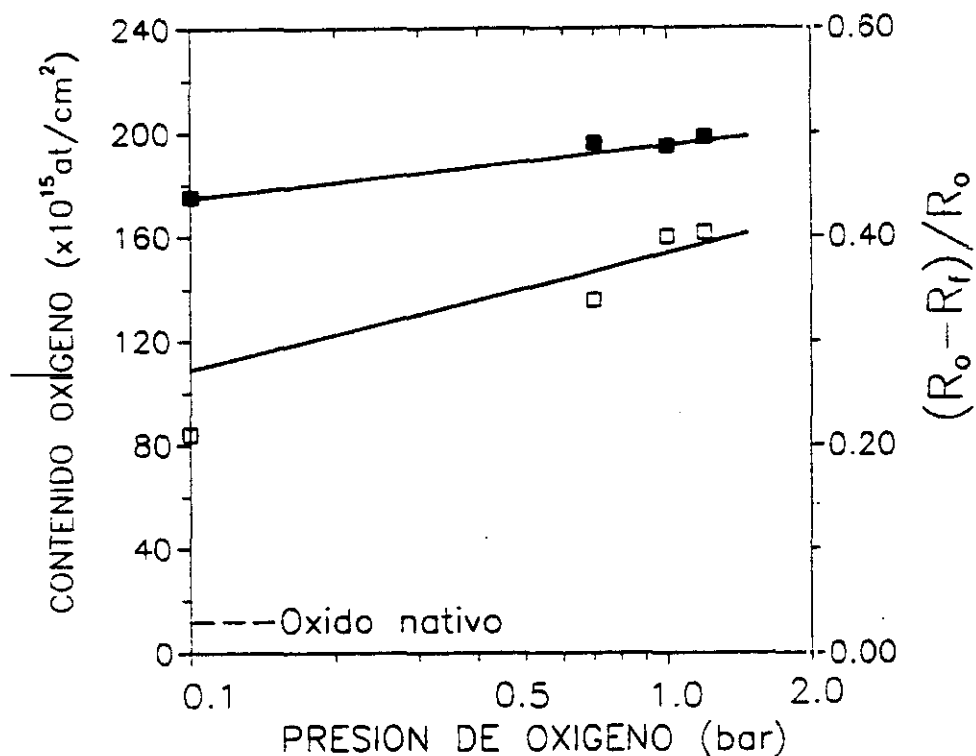


Figura 4.1.9

Dependencia con la presión de oxígeno del contenido de oxígeno (■) y la reflectividad final obtenida de los transitorios de reflectividad (□) después de irradiar c-Ge con 100 pulsos de 180 mJ/cm 2 .

mJ/cm 2 . Los resultados muestran que la cantidad de oxígeno incorporada aumenta ligeramente con la presión de oxígeno utilizada. De nuevo la variación de la reflectividad del material está directamente relacionada con la incorporación de oxígeno a la muestra.

Como se pone de manifiesto en la Fig. 4.1.8, la velocidad de crecimiento del óxido no es constante. Se puede estimar no obstante un valor promedio asumiendo que el óxido que crece es GeO $_2$, usando su densidad (3.6 g/cm 3) para convertir la escala vertical de at/cm 2 en una escala de espesor. La pendiente de dicha curva entre 30 y 60 pulsos proporciona un valor de ≈ 1 nm/pulso. Teniendo en cuenta que el proceso de oxidación

transcurre aproximadamente durante el tiempo que el material permanece fundido (≈ 50 ns) esta velocidad de crecimiento es órdenes de magnitud mayor que las obtenidas en los procedimientos térmicos convencionales (0.04 nm/s en Si a 900 °C)⁶³.

Se ha señalado en diversos óxidos^{178,181}, la existencia de umbrales de densidad de energía para inducir incorporación de oxígeno y para inducir "sputtering" del material. En general dichos umbrales son muy cercanos lo que ha sugerido que ambos mecanismos pueden estar relacionados⁷¹. Una consecuencia importante es que puede darse la competición entre dos procesos, por un lado el sputtering de parte de la capa de óxido y por otro la incorporación de oxígeno a la muestra desde el entorno gaseoso. Este punto es de gran importancia para establecer qué tipos de mecanismos microscópicos están dirigiendo la cinética de oxidación. Ya que los resultados de las irradiaciones realizadas en vacío sugieren que se está produciendo la limpieza de la capa de óxido nativo, una cuestión que permanece abierta es saber si este proceso permanece activado cuando las irradiaciones se realizan en atmósfera de oxígeno.

El efecto encontrado al irradiar en vacío depende de la densidad de energía utilizada (ver Fig. 4.1.3). Entonces, la presencia de procesos competitivos de sputtering por láser y de incorporación de oxígeno durante las irradiaciones realizadas en atmósfera de oxígeno, puede ponerse de manifiesto irradiando en condiciones diferentes de densidad de energía. Los resultados mostrados en la Figura 4.1.10 corresponden a la disminución en la reflectividad de las zonas irradiadas en función del número de pulsos, para dos series de irradiaciones hechas a 180 mJ/cm²

y a 350 mJ/cm^2 . La Fig. 4.1.10 incluye también los resultados obtenidos con dos presiones de oxígeno distintas: 0.1 y 1 bar.

En ambas condiciones de presión de oxígeno como ya habíamos encontrado, la rapidez en la disminución en el nivel de reflectividad y por tanto la velocidad de incorporación de oxígeno en la superficie es mayor cuando las irradiaciones se hacen con pulsos de densidades de energía capaces de provocar la fusión de la superficie del Ge. Sin embargo el proceso de incorporación tiende rápidamente a la saturación al utilizar la densidad de energía mayor (350 mJ/cm^2) como se pone de manifiesto de las pendientes horizontales de las curvas de la Fig. 4.1.10.

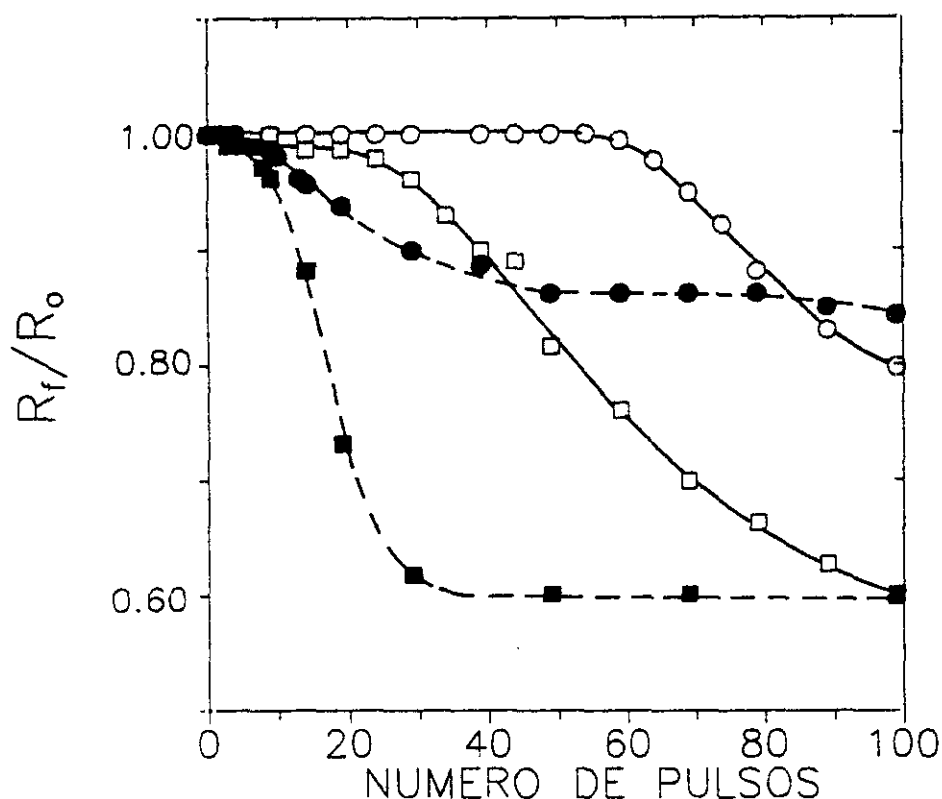


Figura 4.1.10

Evolución de la reflectividad final obtenida de los transitorios de reflectividad al irradiar c-Ge en una presión de oxígeno de 1.0 (\square, \blacksquare) y 0.1 (\circ, \bullet) con una densidad de energía de irradiación de 180 mJ/cm^2 (\square, \circ) y 350 mJ/cm^2 (\blacksquare, \bullet) en función del número de pulsos. Los valores de reflectividad están referidos al valor inicial.

Por el contrario la incorporación de oxígeno permanece todavía activada cuando las irradiaciones se realizan con densidades de energía de 180 mJ/cm^2 . Ya que la disminución en el valor de la reflectividad del material tras 100 pulsos en presión de oxígeno de 0.1 bar es mayor con pulsos de 180 mJ/cm^2 que con pulsos de 350 mJ/cm^2 , la cantidad de oxígeno incorporada ha de ser mayor en el primer caso que en el segundo (de acuerdo con lo discutido en las Figs. 4.1.7 y 4.1.8). Este es un resultado muy importante pues indica la presencia de un mecanismo limitador en el crecimiento del óxido que depende de la densidad de energía.

4.1.3 Discusión.

La evolución de la forma de los transitorios de reflectividad es completamente distinta según que las irradiaciones se hayan hecho en vacío o en atmósfera de oxígeno. En el primer caso con densidades de energía por encima del umbral de fusión del c-Ge se encontró una reducción efectiva en la duración de la fusión a medida que la superficie recibía pulsos sucesivos. Esto significa que la cantidad de energía absorbida por la superficie disminuye lo que sugiere algún tipo de transformación de la superficie del sistema material. Ya que las duraciones de fusión obtenidas una vez que el proceso está saturado están de acuerdo con lo encontrado en muestras donde el óxido nativo ha sido removido químicamente, se avanzó en la presentación de resultados que la acción del láser induce la limpieza ("sputtering") de la superficie del c-Ge removiendo la

capa de óxido nativo. Otro argumento que puede utilizarse está relacionado con la alta presión de vapor del óxido de Ge (GeO_2). Los transitorios mostrados en la Fig. 4.1.2 demuestran que la superficie del Ge se funde en los primeros transitorios. Esto significa que la temperatura de la superficie está por encima de 1210 K. A dicha temperatura la presión de vapor del GeO_2 es de 5×10^{-3} mbar¹⁸² por lo que es de esperar evaporación desde el óxido cuando las irradiaciones se hacen a una presión de 1×10^{-5} mbar. En un proceso puramente térmico se ha mostrado que la especie evaporada es GeO^{183} aunque la existencia de pérdidas de oxígeno desde distintos óxidos ha sido también señalada durante la irradiación con densidades de energía muy por debajo del umbral de fusión¹⁸⁴. Se puede estimar la cantidad de óxido evaporada en cada pulso láser asumiendo que el proceso viene gobernado por la presión parcial del óxido (p_v).

El número de moléculas que por unidad de área y unidad de tiempo se evaporarían desde la superficie del óxido viene dado por¹⁸⁵:

$$\frac{p_v}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad [4.1.2]$$

Donde $p_v = 5 \times 10^{-3}$ mbar es la presión de vapor del GeO_2 , $m = 1.7 \times 10^{-25}$ Kg es su masa molecular, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/k es la constante de Boltzman y $T = 1210$ K es la temperatura de fusión del c-Ge. En esta ecuación se asume que el gas se comporta idealmente y que las moléculas en él siguen una distribución Maxwelliana de velocidades. Introduciendo estos valores en la expresión [4.1.2],

el número de moléculas /cm² de óxido evaporadas durante el tiempo de fusión (estimado en ≈ 40 ns a partir de los transitorios) es de 1.4×10^{14} . Como comparación una capa de 1 Å de GeO₂ está formada por 2×10^{14} moléculas/cm². El número de pulsos necesario para obtener el estado estacionario al irradiar en vacío ($\approx 1 \times 10^{-5}$ mbar) es alrededor de 20 (ver Fig. 4.1.3). El número de moléculas/cm² del óxido evaporadas sería entonces del orden de 30×10^{14} lo que corresponde a un espesor de óxido evaporado de 15 Å, valor que es comparable a los 25 Å de la capa de óxido nativo estimado de las medidas de NRA.

Una vez demostrado que la irradiación en vacío remueve al menos parcialmente la capa de óxido nativo, hay que confirmar que este hecho provoca una reducción en la absorción de la energía del láser. Para ello se simuló la absorción a 193 nm de un sistema GeO₂/c-Ge en función del espesor de la capa de óxido (Figura 4.1.11(a)). Los parámetros usados para la simulación han sido: los índices de refracción y el coeficiente de absorción tanto del c-Ge ($n=1.1$, $k=2.08$)¹⁶³ como del GeO₂ ($n=1.94$ y $k=0.34$)¹⁴⁴. Como se aprecia de la simulación, la eliminación del óxido nativo lleva asociado de forma efectiva una reducción de la energía absorbida. Otro hecho interesante que muestra la simulación, es que las características de la interacción del láser con el sistema óxido/c-Ge dependen muy acusadamente del espesor de la capa de óxido presente sobre la superficie. Esto es debido a que la energía del la zanja prohibida (Gap) del GeO₂ es de 5.63 eV¹⁸⁶ y por tanto no es transparente a la longitud de onda de irradiación ($\lambda = 193\text{nm}$, $E_{\text{fotón}} = 6.42\text{eV}$), con lo que la absorción de la energía del láser por parte del óxido se realiza

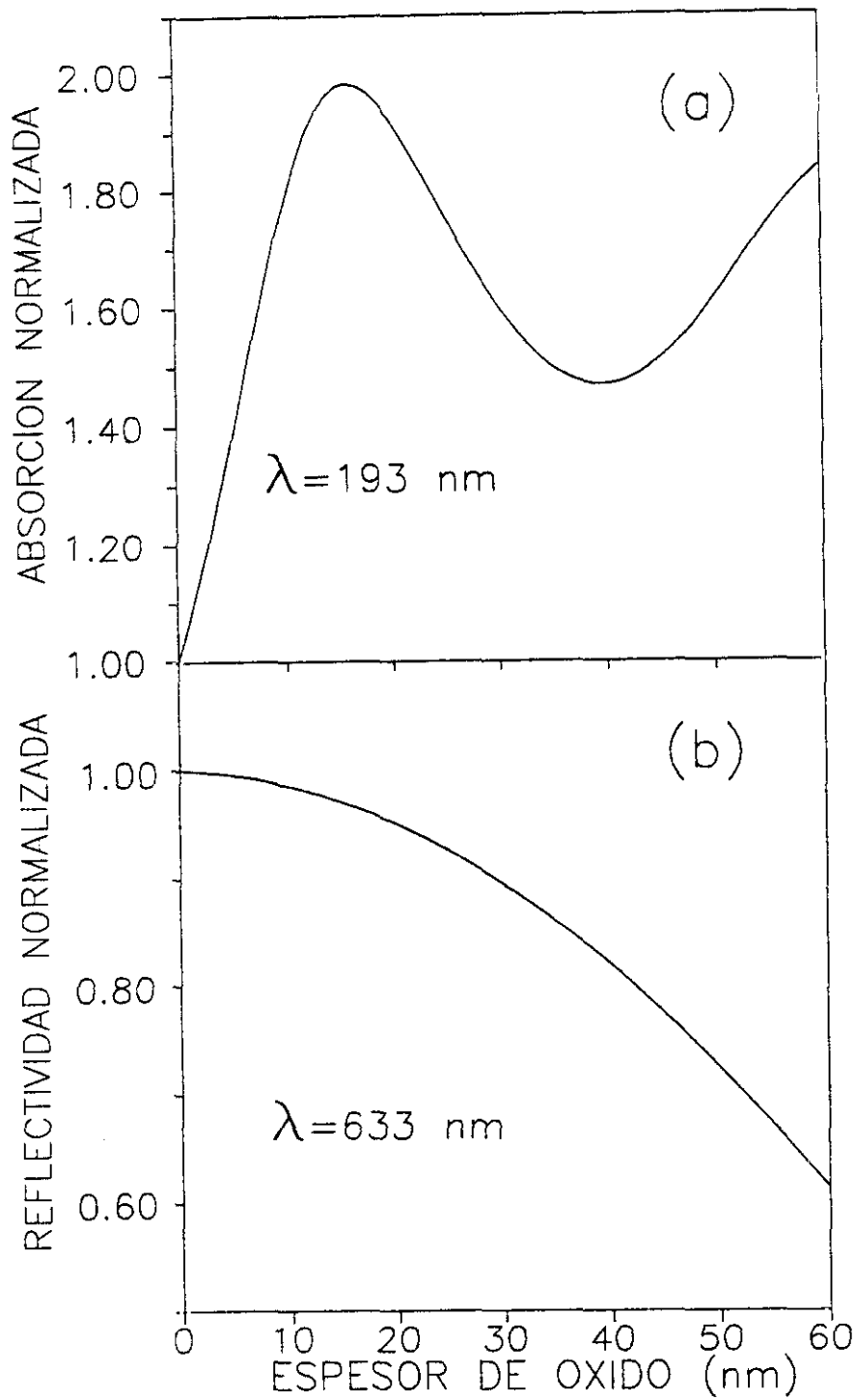


Figura 4.1.11

Simulación de la absorción óptica a la longitud de onda de irradiación (193 nm) y de la reflectividad normalizada al valor inicial a la longitud de onda de monitorización (633 nm) del sistema óxido de Ge/ c-Ge en función del espesor de la capa de óxido.

vía transiciones directas entre la banda de valencia y la banda de conducción y depende de forma no lineal del espesor del óxido.

En el caso de las irradiaciones hechas en atmósfera de oxígeno las medidas NRA (Figs. 4.1.8 y 4.1.9) demuestran que durante la irradiación de c-Ge se produce una incorporación neta de oxígeno a la muestra. Este proceso origina el crecimiento de una capa de óxido y el cambio de las propiedades ópticas de la superficie de la muestra como muestra la simulación de la Fig. 4.1.11. El acoplo óptico entre la capa de óxido y el substrato de c-Ge provoca un aumento muy fuerte de la absorción del sistema cuando los espesores de óxido son pequeños (<16nm). Esto induce un aumento de la temperatura pico, y por tanto de la duración de la fusión en los primeros estadios del proceso (Fig. 4.1.5), con lo cual la reacción del Ge con el oxígeno debe activarse notablemente. Como muestran las Figs. 4.1.2, 4.1.4 y 4.1.7, la energía absorbida por la superficie de la muestra cambia dinámicamente a medida que crece el óxido y la velocidad de crecimiento de éste no es constante. A medida que el espesor de la capa de óxido sigue aumentando, la absorción disminuye y además, una fracción mayor de la energía del láser se deposita en el propio óxido lo que explica la disminución de los tiempos de fusión encontrada (Fig 4.1.5).

También hemos simulado el cambio de reflectividad del c-Ge a 633 nm a medida que crece una capa de óxido en su superficie. Los resultados (Fig. 4.1.11(b)) indican que la reflectividad disminuye en buen acuerdo con lo obtenido experimentalmente. Los resultados de la simulación junto con la variación de

reflectividad obtenida experimentalmente (ver Figs. 4.1.8 y 4.1.9) permiten estimar^{81,187} que el espesor de la capa de óxido crecida tras 100 pulsos (1.0 bar, 350 mJ/cm²) es ≈ 60 nm. Obtener valores cuantitativos de las medidas ópticas requeriría un conocimiento preciso de los índices ópticos del óxido que está creciendo. Incluso cuando el óxido que crece es estequiométrico pueden existir problemas de uniformidad en las intercaras y formación de defectos en el propio óxido⁸¹ que afecten al valor del índice de refracción. Por otra parte a la vista de la simulación, es de esperar un cambio de reflectividad despreciable cuando se remueva una capa de óxido nativo de 2.5 nm, lo que está de acuerdo con lo observado experimentalmente.

De los resultados discutidos hasta el momento dos hechos han de ser destacados, (a) la existencia de un proceso de limpieza de la capa de óxido nativo al irradiar en vacío y (b) el crecimiento de un óxido a velocidad no constante cuando se irradia en atmósfera de oxígeno debido a que la absorción de la energía del láser por el sistema óxido/c-Ge es una función oscilante del espesor del óxido. Este efecto establece una dependencia compleja entre el espesor de óxido, las propiedades ópticas y la temperatura del sistema⁶⁴. Una tercera cuestión relacionada íntimamente con ambos efectos, es la saturación del crecimiento del óxido que se encuentra durante las irradiaciones llevadas a cabo en atmósfera de oxígeno con densidades de energía por encima del umbral de fusión homogénea del material.

Podría argumentarse que al aumentar el espesor de la capa del óxido se dificulta el proceso de difusión de las especies reactivas¹⁸⁸ con lo que la velocidad del crecimiento de la capa

de óxido sería menor y el proceso saturaría. Es importante notar sin embargo que durante la irradiación en atmósfera de oxígeno con pulsos de densidad de energía de 180 mJ/cm^2 no se alcanza ningún estado de saturación aunque los espesores de óxido crecidos ("medidos" por la disminución relativa de reflectividad de la Fig. 4.1.10) son comparables o incluso mayores que los obtenidos con densidades de energía por pulso de 350 mJ/cm^2 . Por tanto, ya que el óxido en el primer caso (baja densidad de energía) sigue creciendo, el oxígeno debe seguir alcanzando la intercara óxido/substrato donde se produce la reacción y la difusión de las especies oxidantes no parece estar limitada por el espesor de óxido. *La difusión del oxígeno a través de la capa de óxido no es por tanto, el proceso que limita el crecimiento del óxido.* Es necesario buscar un mecanismo alternativo.

Al crecer sobre el substrato de c-Ge una capa de óxido, la energía del haz láser es absorbida por el sistema óxido/c-Ge de la forma mostrada en la Fig 4.1.11(a). La fracción de la energía del láser, que se deposita sobre el óxido y consecuentemente la temperatura pico del óxido, es mayor a medida que el espesor de éste aumenta (cuando el espesor de la capa de óxido fuera del orden de la longitud de penetración del haz láser $\sim 45 \text{ nm}$ -, "toda" la energía del pulso láser se depositaría sobre el óxido). Ya que el proceso de "limpieza" depende de la temperatura del óxido, es de esperar que aumente cuando la capa de óxido es suficientemente gruesa como para que una fracción importante de la energía del pulso láser se deposite sobre él. Para un espesor crítico, la evaporación de parte del óxido puede ser suficiente para compensar el aporte de oxígeno desde la atmósfera reactiva,

estableciéndose entonces un equilibrio dinámico entre la fracción de óxido evaporada y la crecida. Este hecho explica porque al irradiar en presión de oxígeno se obtienen espesores de óxido mayores con la menor densidad de energía (Fig. 4.1.10): la incorporación de oxígeno sigue activa en fase líquida a la vez que se minimizan las pérdidas por evaporación. Esta interpretación está además apoyada por la aparición del pico negativo (Fig. 4.1.4) al principio de los transitorios una vez que la capa de óxido alcanza un cierto espesor, pues se debe al material removido que absorbe parcialmente el haz de monitorización. Por tanto el proceso de evaporación del óxido es el responsable principal de la saturación del crecimiento del óxido y limita el espesor final de la capa de óxido crecida.

El crecimiento de una capa de óxido⁷³ y los fenómenos de "sputtering"^{72,181,184} han sido también documentados al irradiar con láser con densidades de energía muy por debajo del umbral de fusión. En régimen de irradiación multipulso, el umbral del proceso disminuye debido a los cambios microscópicos inducidos en el material bajo irradiación repetitiva¹⁸⁹. Se ha señalado la relación existente entre los procesos de sputtering del óxido a bajas energías y los de formación de vacantes e intercambio de oxígeno desde el óxido^{71,72}. En el caso de los óxidos en los que la energía de la banda prohibida es menor que el valor de la energía del fotón, como es el caso del óxido de Ge, la absorción de la luz del láser se realiza vía transiciones directas de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción del óxido. Los modelos fotónicos o más en general "no térmicos" proponen que el plasma denso de pares electrón-hueco es capaz de "relajar" la

fuerza de los enlaces dentro del material favoreciendo así los fenómenos de difusión e intercambio en el óxido.

Los resultados obtenidos no descartan que pueda estar presente un mecanismo de activación "no térmica" durante los primeros pulsos al irradiar con 180 mJ/cm^2 , valor muy por debajo del umbral de fusión del material. Sin embargo, debido al especial comportamiento que sigue la absorción de la energía del láser por parte del sistema óxido/c-Ge, el crecimiento de la capa de óxido viene regulada tras unos pocos pulsos, por el acoplo óptico antes mencionado. El efecto de mejora en la absorción es tal que produce la fusión de la superficie, momento en el cual la incorporación de oxígeno se activa substancialmente (Fig 4.1.8) y puede concluirse que la acción del láser activa el proceso de oxidación de una forma esencialmente térmica.

Para terminar es necesario remarcar que en las condiciones experimentales en las que los únicos procesos térmicos esperables serían de simple calentamiento, el acoplo óptico puede provocar una mejora de la absorción de la energía de tal forma que tras unos pocos pulsos en atmósfera de oxígeno, la superficie de la muestra funde y el proceso de oxidación pase de realizarse en fase sólida a transcurrir en condiciones radicalmente distintas con la presencia de una intercara sólido-líquido durante algunas decenas de nanosegundos. Este hecho debe ser tenido en cuenta siempre que se trabaje en regimen de multipulso a la hora de explicar los espesores de óxido obtenidos y las velocidades de crecimiento, ya que la densidad de energía absorbida por el sistema está variando continuamente.

4.2 OXIDACIÓN ACTIVADA POR LÁSER DE LÁMINAS DELGADAS AMORFAS DE Ge Y ÓXIDOS DE Ge SUBESTEQUIOMÉTRICOS.

Los materiales en forma de lámina delgada presentan en general propiedades físico-químicas distintas de las del material masivo. Dichas propiedades dependen acusadamente de las técnicas de preparación empleadas¹⁹⁰ y de los parámetros experimentales utilizados, con lo cual la configuración de lámina delgada permite "a priori" obtener materiales con propiedades distintas a las del material masivo.

Este capítulo está dedicado al estudio de la cinética de oxidación y transformación activada por láser en láminas delgadas de Ge amorfo (a-Ge) y óxidos subestequiométricos de Ge del tipo GeO_x ($x < 2$). Diferentes microestructuras¹⁹¹ han sido obtenidas en muestras amorfas de Si (a-Si) y Ge por irradiación con láser dependiendo de las condiciones experimentales. Ya que la oxidación activada por láser de a-Si parece depender fuertemente de su estado microscópico¹⁹², se caracterizará primero ópticamente las transformaciones estructurales de las láminas antes de entrar en el estudio de los procesos reactivos. Se pondrá de manifiesto la existencia de un proceso de cristalización de la lámina amorfa como paso previo para el inicio del proceso de oxidación.

4.2.1 Láminas de a-Ge.

Las muestras utilizadas han sido láminas de Germanio de 50 nm de espesor, depositadas por pulverización catódica sobre substratos de Si (100) cubiertos por su óxido nativo (≈ 2 nm de SiO_2). Las láminas depositadas son amorfas como se pone de manifiesto mediante MET. El modelo de estructura comumente aceptado para las láminas de a-Ge es el de una red continua orientada al azar y con coordinación tetraédrica. Este sistema tiene una energía libre mayor que la fase cristalina¹⁹³ debido esencialmente a la distorsión de los ángulos de enlace. Por tanto desde el punto de vista termodinámico es una fase metaestable, susceptible bajo la irradiación con láser de transformarse en material cristalino.

4.2.1.1 Cristalización de a-Ge.

Mientras que en el caso del c-Ge existe un estudio preciso del comportamiento en tiempo real de la reflectividad del material durante la irradiación con láser^{78,92}, en el caso de las láminas su respuesta va venir condicionada por la técnica de preparación y los parámetros utilizados en cada caso. Ya que nuestra interpretación de resultados está basada en gran medida en los transitorios de reflectancia, se caracterizó primero la variación temporal de la reflectancia de las lámina de a-Ge en función de la densidad de energía utilizada. Los resultados se muestran en la Figura 4.2.1. La forma de los transitorios es cualitativamente igual a la de los obtenidos en c-Ge (ver Fig. 4.1.1) y pueden interpretarse de forma similar: el aumento de la

reflectancia de la lámina coincidiendo con la llegada del pulso láser, se debe a que la reflectancia de la lámina aumenta al aumentar la temperatura de su superficie⁷⁷ y si se produce la fusión de la superficie ocurre un aumento adicional por la naturaleza metálica de la fase líquida del semiconductor. El final del proceso de solidificación y el comienzo del enfriamiento en fase sólida, viene señalado por un cambio de pendiente en el transitorio. Si no se hubiera producido ningún cambio estructural en el material, el valor de la reflectancia en ese punto correspondería a la reflectancia de la lámina de a-Ge a la temperatura de fusión^{77,78}.

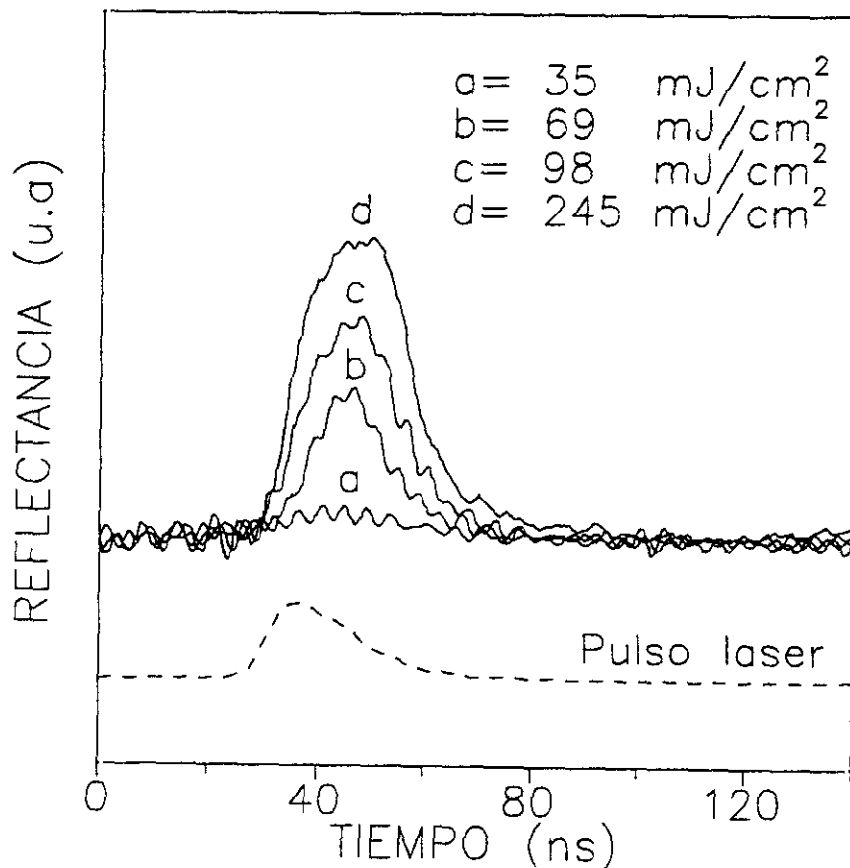


Figura 4.2.1

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de a-Ge con distintas densidades de energía.

La variación del máximo de reflectancia (R_{\max}) con respecto a la reflectancia de la lámina a temperatura ambiente (R_0) y la duración de la fusión se han representado en la Figura 4.2.2 ((a) y (b) respectivamente). Como se deduce de la Fig. 4.2.2(a), el umbral de fusión homogénea del material está en torno a los 130 mJ/cm², valor a partir del cual R_{\max} permanece esencialmente constante e igual al valor correspondiente a la reflectividad del Ge en fase líquida⁷. Al irradiar con densidades de energía inferiores a 130 mJ/cm², el valor de R_{\max} es menor que el del Ge líquido. Este hecho unido a la existencia una discontinuidad en las duraciones de la fusión y de un valor mínimo no nulo en dicha magnitud cuando la densidad de energía utilizada es 70 mJ/cm² sugiere que en el rango de densidades de energía de 70 a 130 mJ/cm² el proceso de fusión es inhomogéneo, con una fase líquida coexistiendo con material sólido en proporción variable dependiendo de la densidad de energía utilizada. Se concluye además que 70 mJ/cm² es la densidad de energía mínima para provocar fusión de la superficie de la lámina.

Otro hecho destacable de los resultados es que el tiempo de fusión muestra una dependencia con la densidad de energía (Fig. 4.2.2(b)) completamente distinta de lo observado en materiales masivos monocristalinos como Si^{78,92}, Ge⁹², AsGa¹²⁹ y Sb¹⁹⁴. Este hecho induce a pensar en la existencia de alguna transformación en la lámina asociada con su naturaleza amorfa. Se ha simulado el efecto que tendría sobre la reflectancia de la lámina su transformación a material cristalino. Los resultados obtenidos para una lámina de 50 nm de a-Ge depositada sobre Si, a medida que se transforma bajo la acción del láser en Ge cristalino se

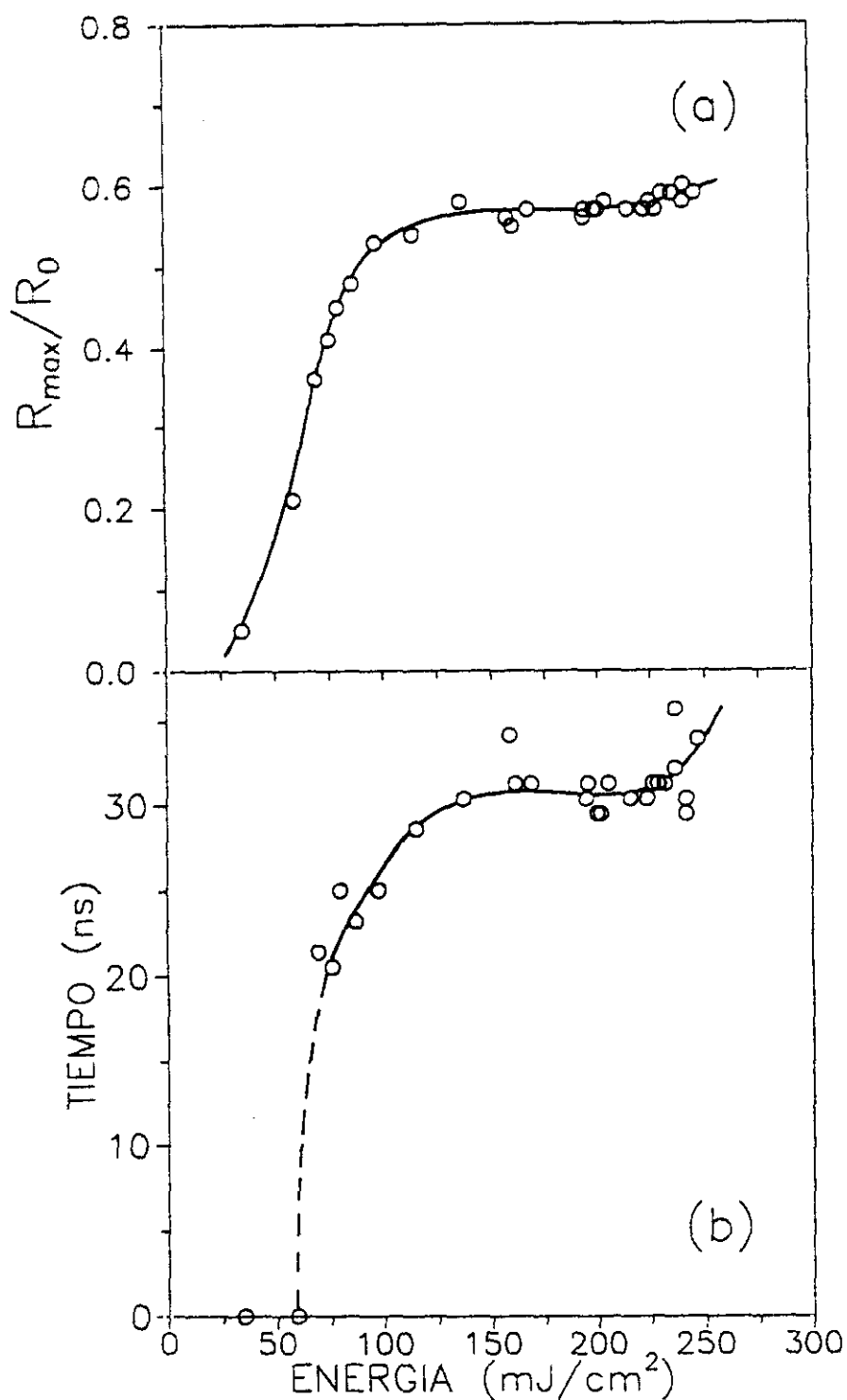


Figura 4.2.2

Máximo de reflectancia transitoria normalizado al valor inicial (a) y de la duración de la fusión (b) en función de la densidad de energía.

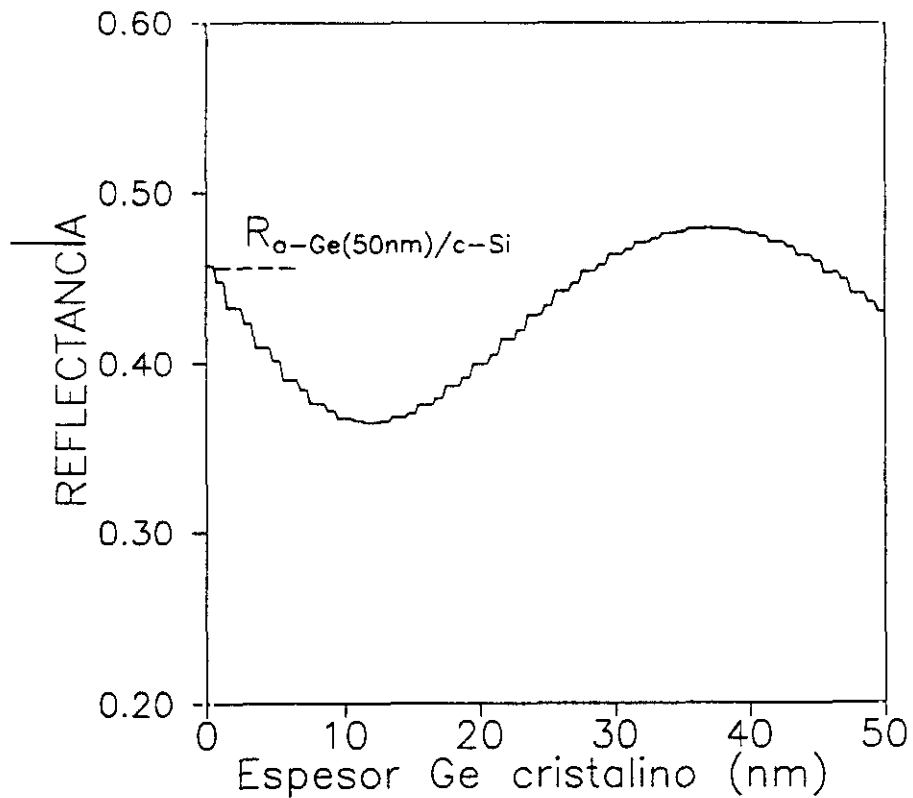


Figura 4.2.3

Simulación de la reflectancia de una lámina de a-Ge de 50 nm cuando una capa superficial de ella cristaliza en función del espesor de la capa cristalizada. Las constantes ópticas utilizadas para el material cristalizado son las del c-Ge.

muestran en la Figura 4.2.3. Los índices de refracción utilizados han sido los de a-Ge ($n_{a-Ge}=4.7$, $k_{a-Ge}=1.8$)⁴⁴, c-Ge ($n_{c-Ge}=5.5$, $k_{c-Ge}=0.66$) y Si ($n_{Si}=3.87$, $k_{Si}=0.02$)¹⁶³. De acuerdo con la simulación, la cristalización completa de la lámina de a-Ge, llevaría a una disminución del $\approx 6\%$ en el valor de la reflectancia de la lámina hecho que no observamos experimentalmente. Esto sugeriría que no se ha producido ninguna transformación estructural en la lámina tras el primer pulso. Se puede argumentar no obstante, que esta falta de cambios en el valor de la reflectancia de la lámina no descarta por completo la presencia de alguna transformación

estructural. La cristalización de láminas amorfas puede producirse a través de una sucesión compleja de capas policristalinas con diferente tamaño de grano y material amorfo no transformado en el interior¹⁹¹. Este sistema tendría constantes ópticas intermedias entre una capa totalmente amorfa y otra cristalina y por tanto se podría cuestionar si las medidas ópticas son suficientemente sensibles para detectar cambios de este tipo en la estructura de la lámina.

Con el fin de investigar si el material irradiado ha sufrido algún cambio de estructura no detectable por métodos ópticos o si por el contrario, la falta de cambios en sus propiedades ópticas se debe a que el material permanece esencialmente igual tras ser irradiado, se acumula un segundo pulso de la misma densidad de energía que el primero sobre las zonas irradiadas. En la Figura 4.2.4 se muestran los transitorios obtenidos para cuatro densidades de energía significativas: (a) "justo" en el umbral de fusión inhomogénea de la lámina, (b) próximo al umbral de fusión homogénea y (c),(d) por encima de este último. El máximo de reflectividad y la duración de la transformación son menores al irradiar con el segundo pulso en todos los casos. Además, aunque no se aprecia claramente en la figura, la reflectancia de la lámina tras el segundo pulso es siempre inferior al valor de partida, siendo esta disminución en general mayor cuanto menor es la densidad de energía utilizada. De la comparación entre cada par de transitorios se deduce que el segundo pulso se encuentra un material de características distintas al de partida. Ya que tras el primer pulso las

propiedades ópticas del material no han variado y sin embargo un segundo pulso de la misma densidad de energía induce una transformación menor, hemos de concluir que el material sí se ha transformado tras el primer pulso. Procesos de relajación estructural¹⁹⁵, formación de centros de nucleación de la fase cristalina¹⁹⁶ o cristalización incipiente sin que el material cristalice debido a la eficiencia del substrato de Si como sumidero de calor, son algunos de los procesos posibles que pueden explicar la transformación de la fase amorfa sin cambio apreciable de las propiedades ópticas.

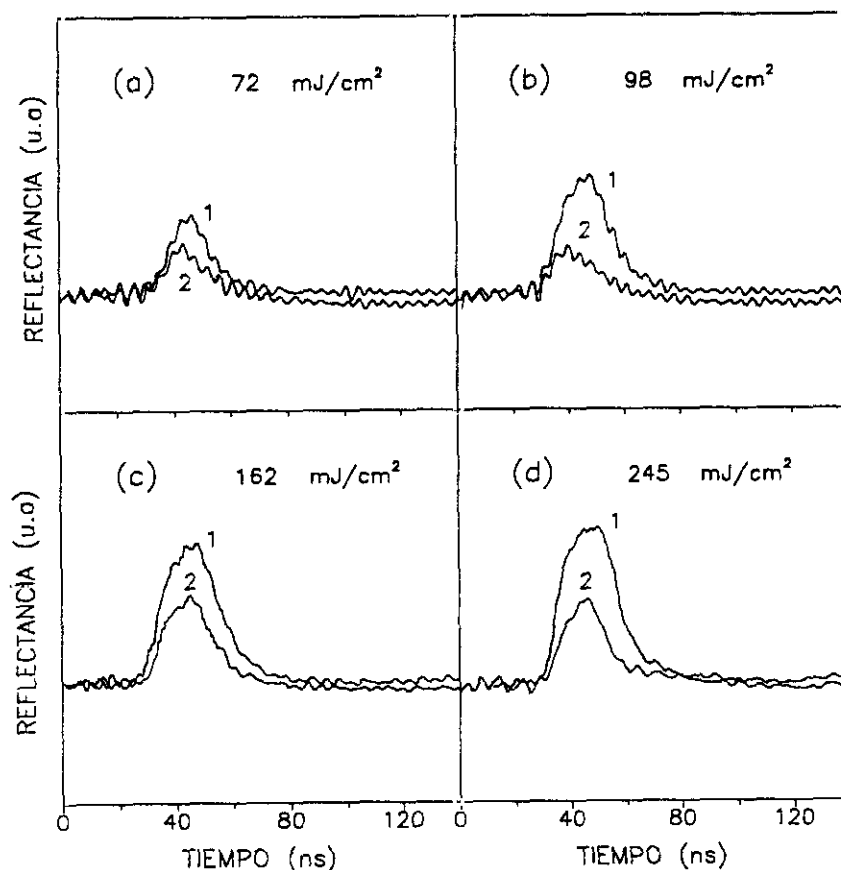


Figura 4.2.4

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de a-Ge con cuatro densidades de energía diferentes. Para cada energía, se presenta el transitorio que se obtiene con un primer pulso (1) y el que se obtiene con un segundo pulso (2) acumulado en la misma región de la muestra.

El hecho de que tras el segundo pulso la reflectancia de la lámina disminuya indica que el material sufre una nueva transformación, y de acuerdo con la simulación óptica (Fig. 4.2.3) se trata probablemente de cristalización. La temperatura y la entalpía de fusión¹⁹³ de la fase cristalina de Ge son $T_{cl}=1210$ K y $H_{cl}=36.9$ kJ/mol respectivamente, mayores por tanto que los valores correspondientes a la fase amorfa ($T_{al}=965$ K y $H_{al}=21.8$ kJ/mol). Es de esperar por tanto que la transformación que induzca un tercer pulso de la misma densidad de energía sea aún menor.

Con el fin de confirmar esta interpretación y ya que el proceso de oxidación va a ser estudiado en régimen de multipulso, se caracterizó el efecto de "incubación" de la fase cristalina y su influencia en los umbrales de transformación. Para ello se irradiaron diferentes áreas de la lámina con un pulso de 184 mJ/cm². A continuación cada una de estas áreas "pretratadas", se irradian con un segundo pulso de energía variable. Este procedimiento se repitió en otras zonas de la lámina pero pretratándolas con dos pulsos de 231 mJ/cm². Los resultados se muestran en la Figura 4.2.5 donde se ha representado el máximo de reflectancia y la duración de la transformación en función de la densidad de energía. La figura incluye también los valores obtenidos en la lámina amorfa original (Fig. 4.2.2) para facilitar la comparación de los resultados. Los resultados obtenidos ponen claramente de manifiesto que al pretratar la lámina con uno o dos pulsos, los umbrales de las transformaciones se "desplazan" hacia densidades de energía mayores. La densidad de energía requerida para lograr la fusión de la superficie

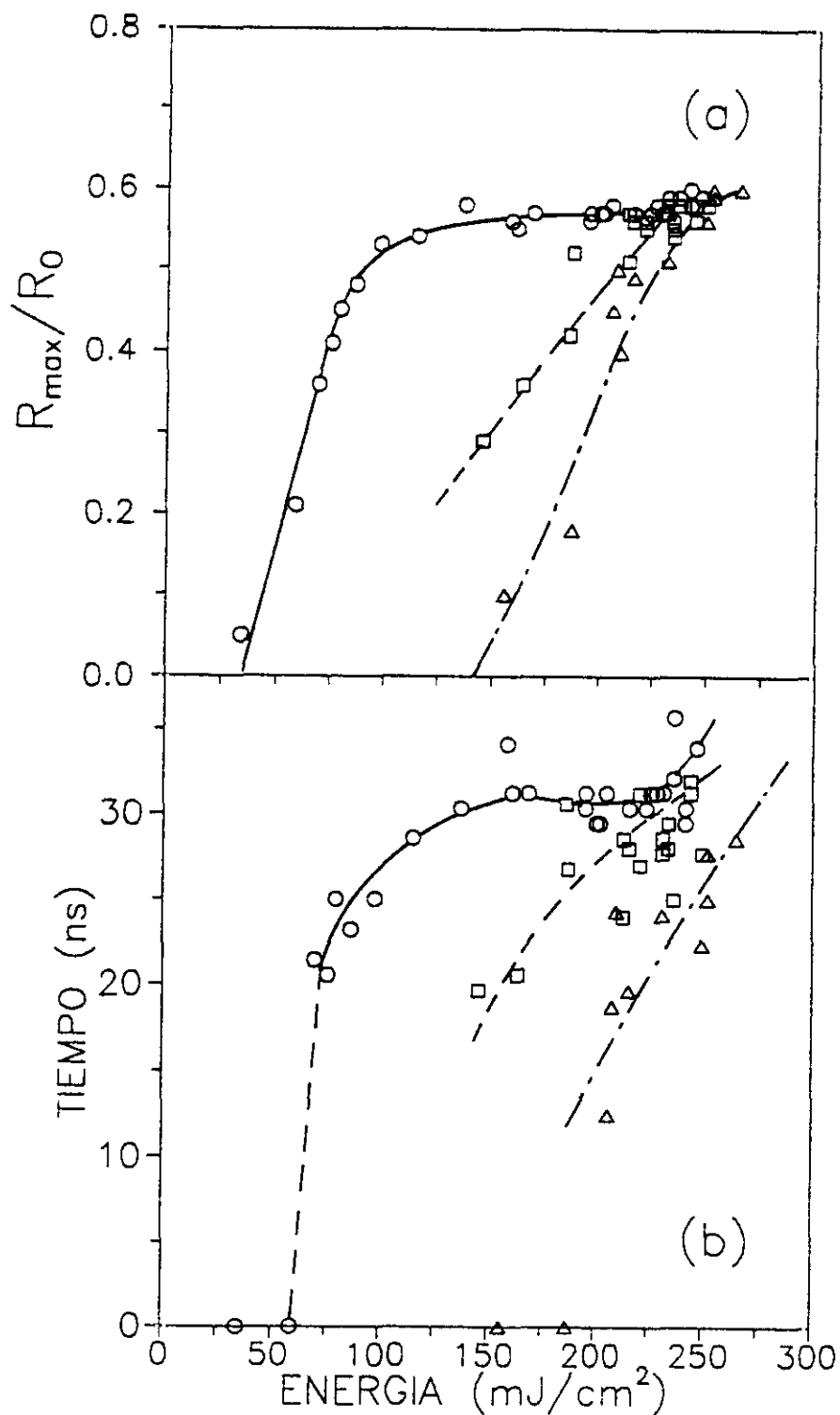


Figura 4.2.5

Máximo de reflectancia transitoria normalizado al valor inicial (a) y duración de la fusión (b) en función de la densidad de energía cuando se irradia una lámina de α -Ge con un pulso (O), cuando se acumula un segundo pulso sobre un primer pulso de 184 mJ/cm² (□) y cuando se acumula un tercer pulso sobre dos pulsos de 231 mJ/cm² (Δ).

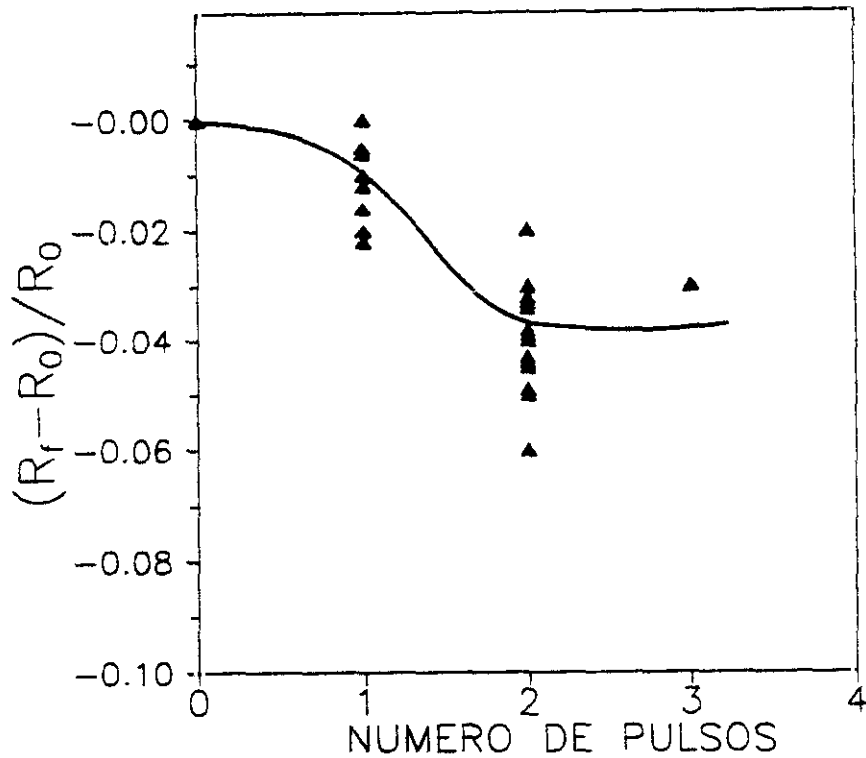


Figura 4.2.6

Reflectancia final obtenida de los transitorios de reflectancia referida y normalizada al valor inicial en función del número de pulsos. Se ha incluido todos los valores obtenidos independientemente de la densidad de energía utilizada.

aumenta cuando la superficie ha sido previamente irradiada con uno o dos pulsos.

Se observa además que la reflectancia de la lámina disminuye fundamentalmente a partir del segundo pulso. En la Figura 4.2.6 se representa el cambio de reflectancia en función del número de pulsos. La dispersión en las medidas se debe a que hemos incluido todos los valores obtenidos independientemente de la densidad de energía utilizada. La disminución tras dos pulsos es en promedio de un 4%, valor próximo al 6% que se esperaría de acuerdo con la simulación, si toda la lámina amorfa se hubiera transformado a Ge cristalino. Por tanto podemos concluir que los primeros pulsos inducen la nucleación y crecimiento de la fase cristalina estando

esta transformación saturada tras dos pulsos. Por tanto, los sucesivos pulsos actúan sobre material cristalino.

4.2.1.2 Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.

Los resultados del apartado anterior plantean un escenario complejo en el que dependiendo del número de pulsos y la densidad de energía, la superficie de la lámina puede estar formada por un amorfo de propiedades distintas al de partida (irradiaciones con un solo pulso por encima del umbral de fusión) o por una fase cristalina (irradiaciones con dos o mas pulsos). En este último caso es razonable esperar que la forma y el tamaño de grano de los cristales evolucione al incrementar el número de pulsos. Estos hechos han de ser tenidos en cuenta a la hora de relacionar el proceso reactivo con las características de los transitorios de reflectancia. Con el fin de reducir el elevado número de variables del proceso, el estudio de la cinética de oxidación activada por láser de las láminas de a-Ge se ha realizado en régimen de irradiación multipulso con una sola densidad de energía promedio por pulso de 165 mJ/cm^2 , capaz de inducir la fusión homogénea de la superficie de la lámina amorfa en el primer pulso. Esta última puntualización es necesaria puesto que una vez que la lámina cristaliza los umbrales de energía para producir de nuevo la fusión de la lámina (o en general cualquier otro tipo de transformación) se desplazan hacia densidades de energía mayores.

Los transitorios de reflectancia obtenidos en vacío de 1×10^{-5} mbar en régimen de multipulso están dibujados en la Figura 4.2.7. Como ya hemos explicado tras producirse la cristalización de la lámina después del segundo pulso, el proceso de transformación estructural está "saturado" y los pulsos siguientes no inducen ningún cambio en la forma de los transitorios ni en sus características (duración de la transformación, valor del máximo de reflectancia, etc.). Una vez que la lámina ha cristalizado el cambio de reflectancia en el máximo es del orden del 10% lo que sugiere⁷⁾ que la superficie puede estar fundiendo inhomogeneamente.

Los transitorios de reflectancia obtenidos en las mismas condiciones de densidad de energía pero en una atmósfera de oxígeno de 1.2 bar se han representado en la Figura 4.2.8. La representación utiliza la misma escala usada para los transitorios obtenidos al irradiar en vacío, por lo que pueden ser comparados directamente. En este caso, al contrario de lo observado en vacío, una vez producida la cristalización de la lámina, el máximo de la reflectancia va aumentando a medida que se acumulan más pulsos. Esto se aprecia más claramente en la Figura 4.2.9, en la que se ha representado precisamente la evolución con el número de pulsos del máximo de reflectancia en las dos condiciones de presión mencionadas arriba: vacío y 1.2 bar de oxígeno. Frente al valor aproximadamente constante del 10% obtenido al irradiar en vacío a partir de tres pulsos, las irradiaciones hechas en presión de oxígeno muestran que el valor de la reflectancia en el máximo disminuye en los tres primeros pulsos para a continuación aumentar lentamente. Después de 20

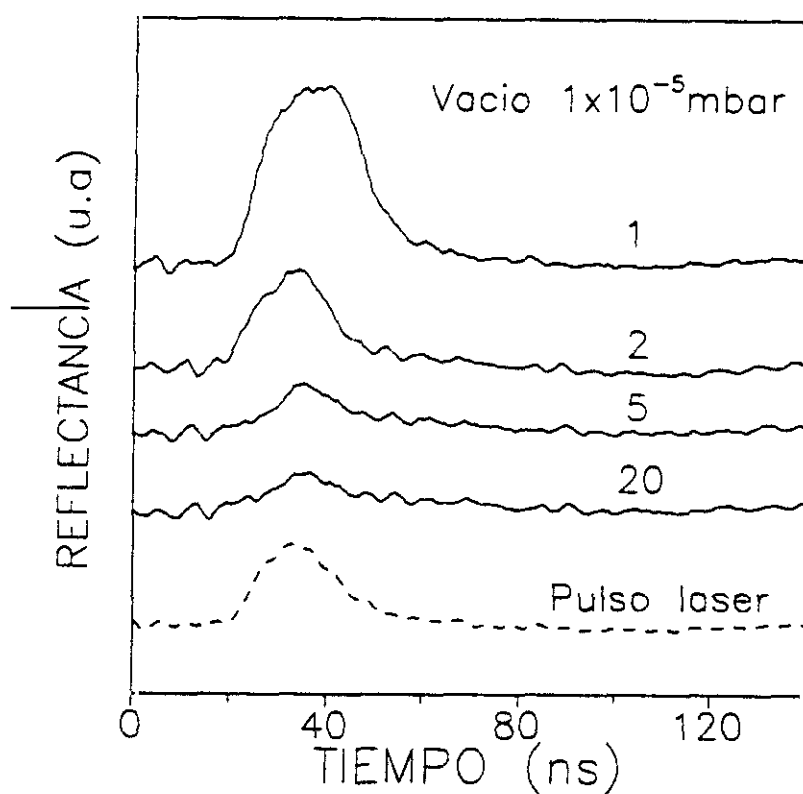


Figura 4.2.7

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de a-Ge con 100 pulsos láser de densidad de energía 165 mJ/cm^2 en vacío. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

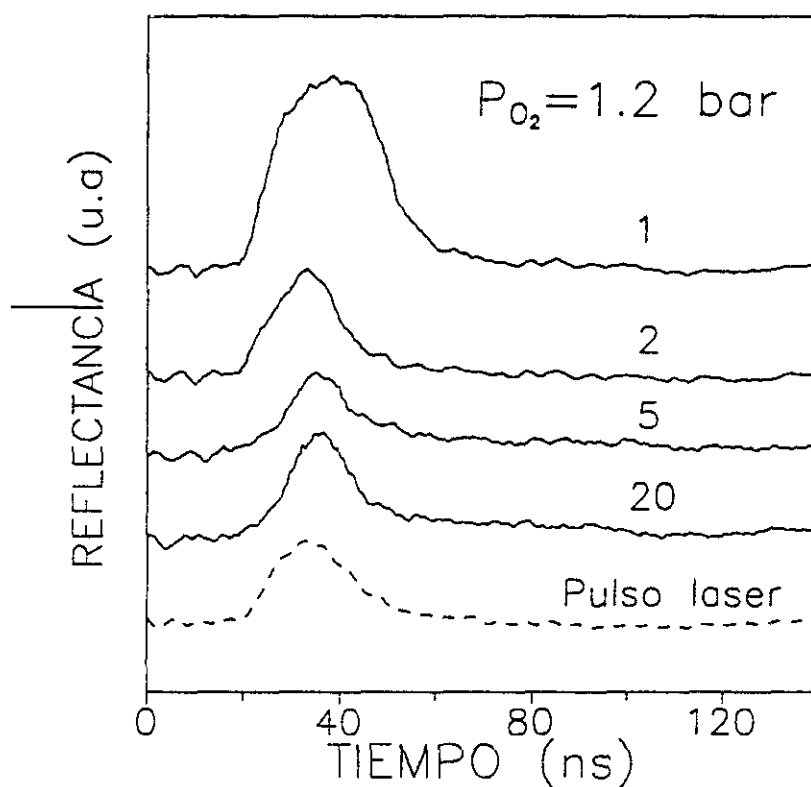


Figura 4.2.8

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de a-Ge con 100 pulsos láser de densidad de energía 165 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 1.2 bar. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

pulsos el cambio de reflectancia en el máximo llega a ser del 40%. Este mismo efecto se encontró siempre que las irradiaciones se realizaron en una atmósfera de oxígeno, e indica que la absorción de la energía del láser por parte de la lámina va aumentando a medida que aumenta el número de pulsos.

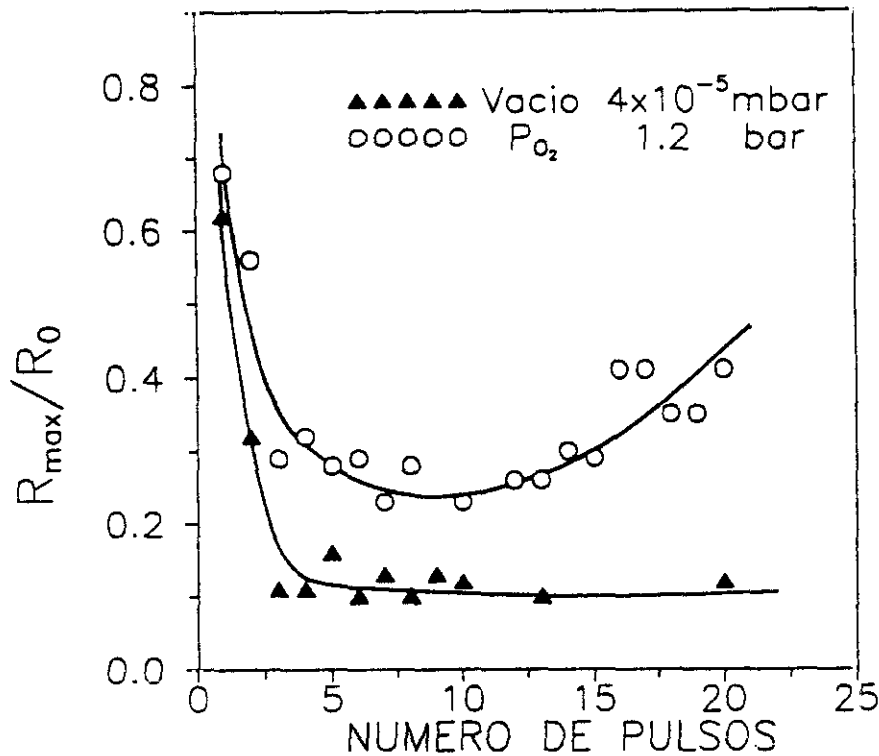


Figura 4.2.9

Evolución de la reflectancia máxima transitoria obtenida al irradiar a-Ge en vacío y en atmósfera de oxígeno con el número de pulsos y para una densidad de energía de irradiación de 165 mJ/cm^2 . Los valores de reflectancia están normalizados al valor inicial.

El diferente comportamiento de las transitorios según que las irradiaciones se hagan en vacío o en atmósfera de oxígeno parece indicar que en este último caso se está produciendo un proceso reactivo de formación de un óxido en la superficie de la lámina de forma análoga a lo que sucedía en c-Ge. En la lámina de a-Ge original no irradiada, las medidas NRA muestran la presencia de una cantidad no nula de oxígeno una vez descontada

la contribución que proviene de la capa de SiO_2 del substrato de Si. Este oxígeno remanente, debe provenir de la oxidación libre de la capa superficial de la lámina. Asumiendo que este oxígeno se encuentra enlazado formando $\alpha\text{-GeO}_2$, el espesor de la capa de óxido nativo es 3.3 ± 0.1 nm. El oxígeno incorporado medido por NRA tras 20 pulsos depende ligeramente de la presión de oxígeno utilizada. Referida a la lámina original, la incorporación de oxígeno varía entre un 43% en las irradiaciones hechas con 0.1 bar y un 57% en las hechas con 1.2 bar.

Es difícil convertir los valores de contenido de oxígeno (expresados en at/cm^2) a espesores de óxido debido a la incertidumbre en el valor de la densidad de la lámina una vez que ésta se transforma. Además en el régimen de irradiación utilizado es cuestionable asumir que el óxido crece con un espesor homogéneo. La razón es que la lámina una vez cristalizada presenta transitorios ópticos consistentes con un proceso de fusión inhomogénea, por lo que es de esperar que el oxígeno se difunda preferencialmente en las zonas líquidas de la superficie. El óxido crecería entonces en forma de "islas" siguiendo el contorno de las zona fundidas.

4.2.2 Láminas amorfas de GeO_x .

4.2.2.1 Estequiometría y condiciones de depósito.

En el Capítulo III de esta memoria (apartado 3.1.2), demostramos que las láminas GeO_x depositadas por ablación con láser y pulverización catódica reactiva, tienen constantes ópticas similares siendo las láminas depositadas por esta segunda técnica, homogéneas lateralmente en espesor. Esto nos ha llevado a escoger las láminas de GeO_x obtenidas por pulverización catódica reactiva para estudiar las transformaciones de composición y su cinética de oxidación por irradiación con láser. Las condiciones de depósito ya se dieron en el apartado 3.1.1. Aquí recordaremos las características mas sobresalientes de las láminas una vez depositadas, características que son importantes a la hora de entender las transformaciones inducidas al ser irradiadas por láser.

En la Figura 4.2.10 se muestra de nuevo su estequiometría (a), junto con el contenido de Ge de cada lámina (en at/cm^2) (b), en función de la presión de oxígeno utilizada. La cantidad de Ge depositada se mantiene constante dentro del error experimental. Las láminas son amorfas en todo el rango de composiciones como se pone de manifiesto mediante MET. Ya que el seguimiento de la transformación se realiza a $\lambda=633 \text{ nm}$, hemos resumido en la tabla 4.2.1 el índice de refracción complejo ($n+ik$) a esta longitud de onda obtenido a partir de los datos representados en la Fig. 3.1.6 del Capítulo III (apartado 3.1.2).

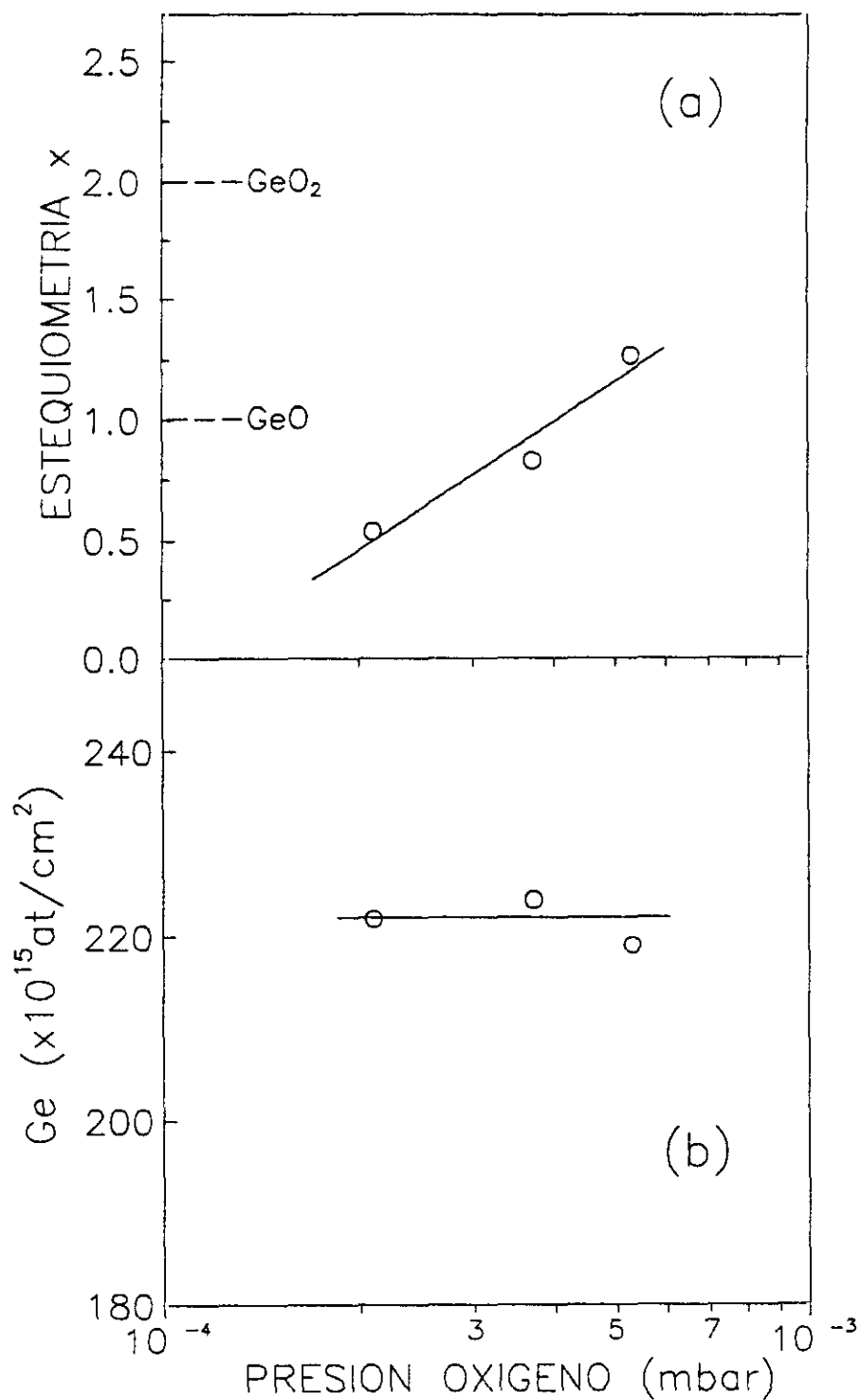


Figura 4.2.10

Estequiometría (a) y número de átomos de Ge (b) de las láminas de GeO_x obtenidas por pulverización catódica en función de la presión de oxígeno utilizada.

Tabla 4.2.1. Estequiometría e índice de refracción complejo ($\lambda=633$ nm) de las láminas GeO_x .

Estequiometría	n	k
0.54	3.7	0.62
0.83	3.0	0.37
1.27	2.1	0.12

4.2.2.2 Transformación amorfo-cristal.

A la vista de los resultados obtenidos al irradiar las láminas de a-Ge, nuestro primer objetivo ha sido la caracterización de posibles transformaciones estructurales. Los resultados que se presentan a continuación han sido obtenidos en una lámina de estequiometría $x=0.83$ y espesor estimado (ver Apéndice) de 79 ± 2 nm.

La dependencia temporal de la reflectancia de la lámina cuando es irradiada con un sólo pulso en vacío (4×10^{-5} mbar) y a diferentes densidades de energía se muestran en la Figura 4.2.11. El valor de la reflectancia en el máximo aumenta al aumentar la densidad de energía mientras que la reflectancia final de la lámina disminuye, lo que indica la existencia de una transformación permanente. Las características descritas arriba pueden verse mas claramente en la Figura 4.2.12 donde se ha representado el nivel final de la reflectancia ($R_f - R_0/R_0$) (Fig. 4.2.12 (a)), y la duración de la transformación definida como la anchura del transitorio (Fig. 4.2.12 (b)), en función de la

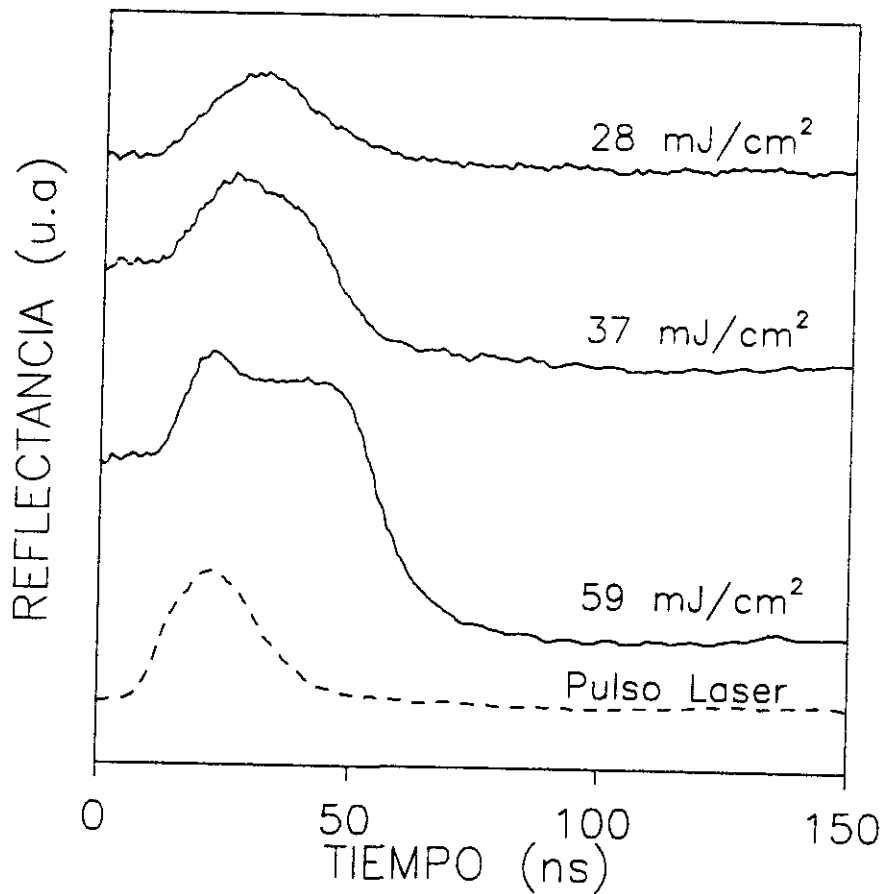


Figura 4.2.11

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de GeO_{0.83} en vacío con distintas densidades de energía.

densidad de energía. La presencia de cambios permanentes en la reflectancia de la lámina comienza alrededor de los 30 mJ/cm². La reflectancia disminuye a medida que la densidad de energía aumenta hasta un valor un 40% menor que R_0 para 50 mJ/cm². Las irradiaciones realizadas con densidades de energía mayores, inducen aproximadamente el mismo cambio de reflectancia final. Existe una clara relación entre la disminución de la reflectancia y la duración de la transformación. Se pueden distinguir tres regiones distintas. (a) Hasta 30 mJ/cm² no hay duraciones medibles de transformación, lo que sugiere que el transitorio

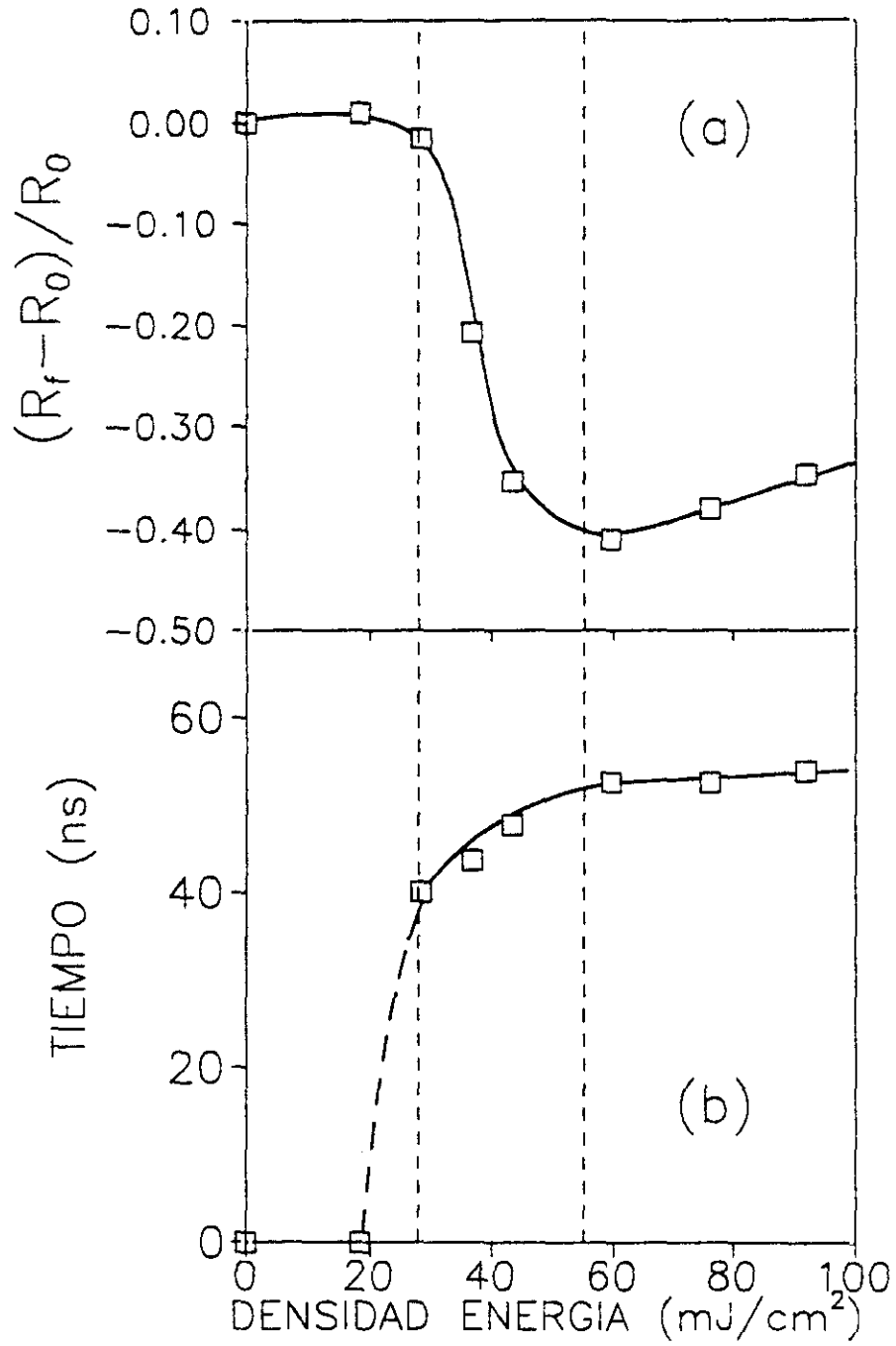


Figura 4.2.12

Reflectancia final obtenida de los transitorios de reflectancia referida y normalizada al valor inicial (a) y duración de la transformación (b) en función de la densidad de energía cuando se irradia una lámina de GeO_{0.83} en vacío.

óptico es debido a un proceso de calentamiento reversible⁷⁷. Con valores de densidad de energía ligeramente superiores se produce un salto hasta duraciones de transformación del orden de 40 ns.

(b) En el intervalo en el que la reflectancia de la lámina disminuye (30-50 mJ/cm²), la duración aumenta gradualmente con la energía. Por último, (c) con densidades de energía mayores que 50 mJ/cm² el tiempo de la transformación frente a la densidad de energía tiende a una saturación. Recordando que las irradiaciones se hicieron en vacío, estas características indican la presencia de un proceso de transformación de tipo no reactivo en el óxido, cuyas características más destacadas son la disminución de la reflectancia de la lámina en un 40% y un tiempo mínimo de transformación de 40 ns.

Las propiedades ópticas de los óxidos del tipo MO_x han sido modeladas utilizando un medio efectivo basado en la presencia de microcristales del elemento M dispersos por una matriz amorfa del óxido estequiométrico de M^{54,197}. En el caso de los óxidos en los que M es un metal, se ha puesto de manifiesto que la cinética de transformación (fusión, cristalización...) de la fase metálica es muy diferente de la del óxido estequiométrico. El recocido en horno provoca la cristalización preferencial de la fase metálica frente a la del óxido¹¹¹. Análogamente bajo recocido láser se ha encontrado la aglomeración y el crecimiento de grandes granos metálicos¹⁹⁸. De esta forma, las características ópticas de la transformación inducida por láser pueden estar dominadas por estos efectos de aglomeración y segregación cristalina.

Este modelo de óxido ha sido aplicado también en el caso de

láminas delgadas del tipo GeO_x ⁵⁴ con una fase de Ge amorfo distribuida en una matriz de GeO_2 . La posibilidad de que los cambios ópticos observados experimentalmente en la lámina durante la irradiación fueran debidos a la segregación y cristalización del Ge, fue estudiada simulando la reflectancia del sistema Ge/ GeO_x /Substrato (segregación hacia la superficie) y del GeO_x /Ge/Substrato (segregación hacia el sustrato), donde en ambos casos $x' > x$. En cualquiera de estos casos, la reflectancia final del sistema lámina/substrato es mayor que el valor inicial en contra de lo observado experimentalmente. Tampoco puede atribuirse el contraste óptico obtenido, a un proceso de cambio de estequiometría en las láminas pues las irradiaciones realizadas con un solo pulso de la misma densidad de energía en vacío y en una atmósfera de oxígeno, provocan la misma disminución en el valor de la reflectancia. Hay que concluir por tanto que la lámina sufre una transformación estructural, probablemente la cristalización de la misma.

4.2.2.3 Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.

De forma análoga al procedimiento seguido en las láminas delgadas de a-Ge, la cinética de oxidación en las láminas GeO_x se estudia combinando las técnicas ópticas con resolución temporal de ns junto con el análisis por RBS y NRA. Con el fin de reducir las variables experimentales, las irradiaciones se realizaron con una densidad de energía por pulso de 73 mJ/cm^2 con lo que se asegura que desde el primer pulso ya se ha saturado la cristalización de la lámina.

De nuevo, se comienza estudiando la contribución de los

procesos no reactivos (fusión, cristalización...) a las características de los transitorios de reflectancia mediante la irradiación de la lámina en régimen de multipulso en vacío. La Figura 4.2.13 recoge una serie representativa, realizada a 1×10^{-5} mbar. A partir del primer pulso (cuya transformación ya ha sido explicada en detalle) los transitorios presentan un máximo transitorio de reflectancia cuyo valor es $\approx 1.7R_0$. En contraste con lo observado en el apartado anterior, donde tras la cristalización del α -Ge el umbral de la transformación aumentaba significativamente, la transformación de la lámina GeO_x en el primer pulso no induce ningún cambio significativo. Aunque no puede apreciarse en la figura, el valor final de la reflectancia disminuye ligeramente en los primeros pulsos para a continuación aumentar de forma monótona a medida que se acumulan mas pulsos sobre la lámina. En cualquier caso una vez producida la disminución de reflectancia en el primer pulso, los pulsos siguientes parecen influir comparativamente mucho menos en el valor final de la reflectancia de la lámina.

Al contrario de lo descrito en vacío las irradiaciones realizadas en una atmósfera de oxígeno originan transitorios de reflectancia distintos como puede verse en la Figura 4.2.14. Con los pulsos sucesivos el máximo de reflectancia tiende a disminuir, mientras que los transitorios se ensanchan ligeramente. Otra característica importante, es que el valor de la reflectancia de la lámina tiende a disminuir. En la Figura 4.2.15 se ha representado dicha disminución en función del número de pulsos para dos condiciones de presión de oxígeno distintas: 0.1 y 1.2 bar. Los resultados obtenidos en vacío se incluyen

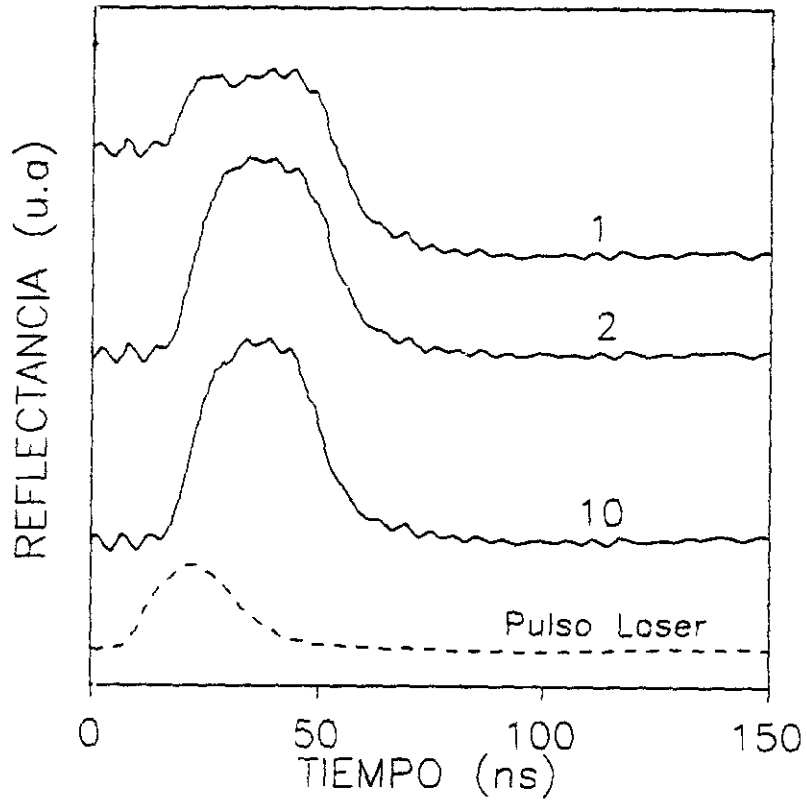


Figura 4.2.13

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de $\text{GeO}_{0.83}$ en vacío con pulsos láser de 73 mJ/cm^2 . El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

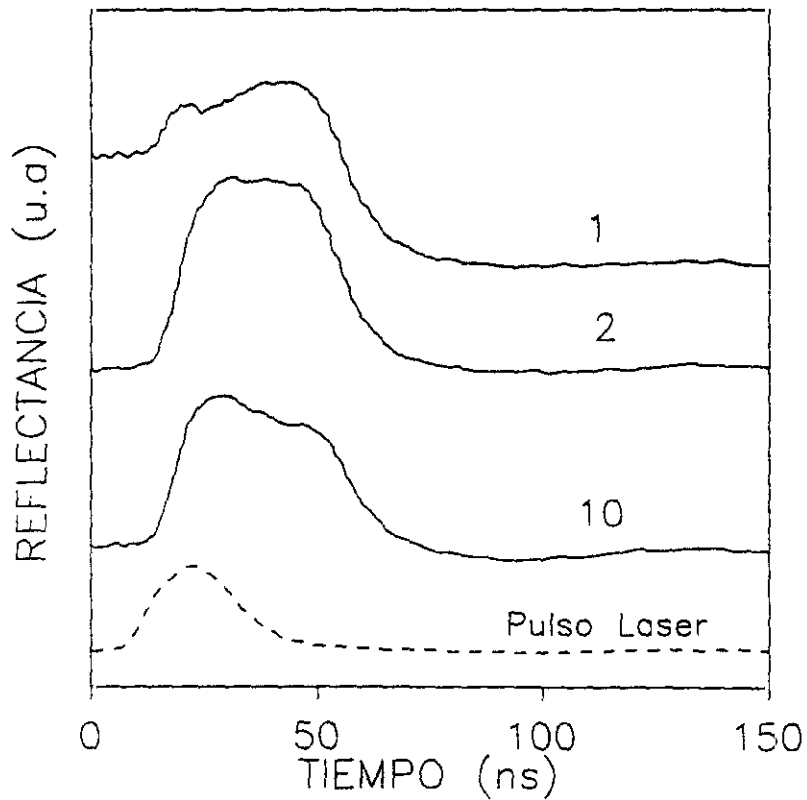


Figura 4.2.14

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de $\text{GeO}_{0.83}$ en una presión de oxígeno de 1.2 bar con pulsos láser de 73 mJ/cm^2 . El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

también como comparación. Tras el primer pulso la reflectancia de la lámina es un 40% menor que la inicial independientemente de las condiciones de presión utilizadas. Sin embargo, al irradiar en oxígeno, se produce una disminución adicional en función del número de pulsos que depende de la presión utilizada. La disminución que se obtiene tras diez pulsos, es mayor cuando las irradiaciones se llevan a cabo con la mayor presión de oxígeno.

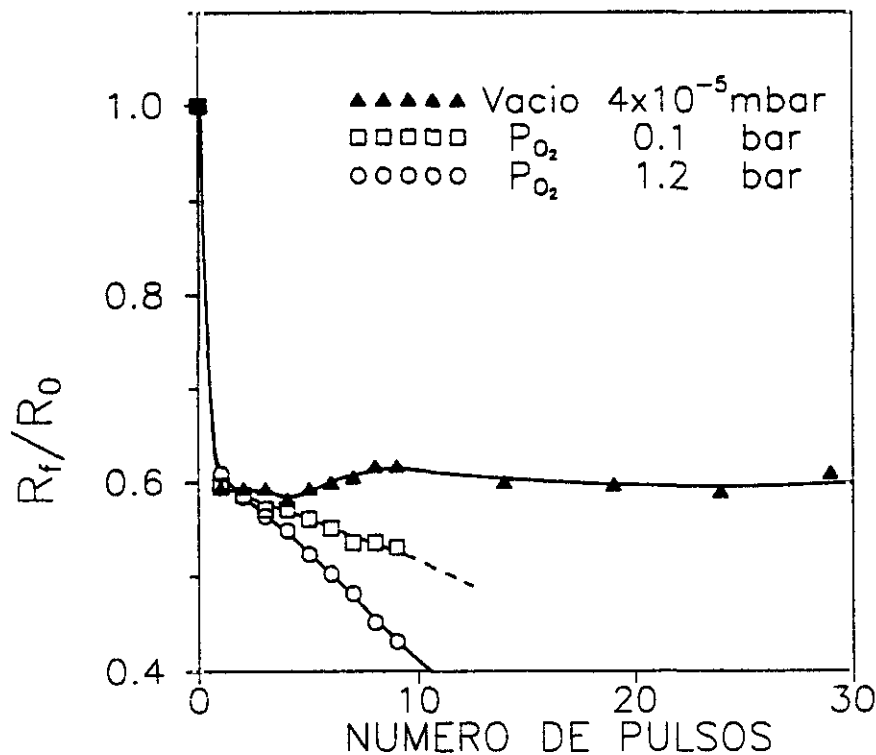


Figura 4.2.15

Reflectancia final obtenida de los transitorios y normalizada al valor inicial en función del número de pulsos cuando se irradia una lámina de $GeO_{0.83}$ en vacío y en dos presiones distintas de oxígeno.

Las diferencias encontradas en función de las condiciones de presión, indican que en el caso de las irradiaciones realizadas en atmósfera de oxígeno, se está produciendo una

transformación reactiva. Para confirmar esta interpretación se midió la estequiometría de las zonas irradiadas y se comparó con la de la lámina original. Ya que la combinación de las medidas RBS y NRA permite en este caso obtener las cantidades absolutas de Ge y de oxígeno es posible seguir a la vez la evolución de la estequiometría (razón Oxígeno/Ge) y la cantidad de cada elemento por separado con respecto al valor de la lámina original. De esta forma se obtiene "realmente" cual es el elemento responsable del cambio de estequiometría de la lámina, bien porque se incorpora desde la atmósfera reactiva, bien porque existan pérdidas preferenciales desde el óxido.

El contenido relativo de Oxígeno en las zonas irradiadas con diez pulsos, en función de la presión de oxígeno se muestran en la Figura 4.2.16, mientras que en la Figura 4.2.17 se han representado los resultados obtenidos en zonas diferentes de la lámina irradiadas con diferentes números de pulsos y una presión de oxígeno de 1.2 bar. La lámina se enriquece en oxígeno ($\approx 10\%$) tanto incrementando la presión de oxígeno como el número de pulsos mientras que no se detectaron pérdidas de Ge desde las zonas irradiadas. Además, el ritmo de incorporación de oxígeno (Fig. 4.2.17) parece que tiende hacia un valor de saturación.

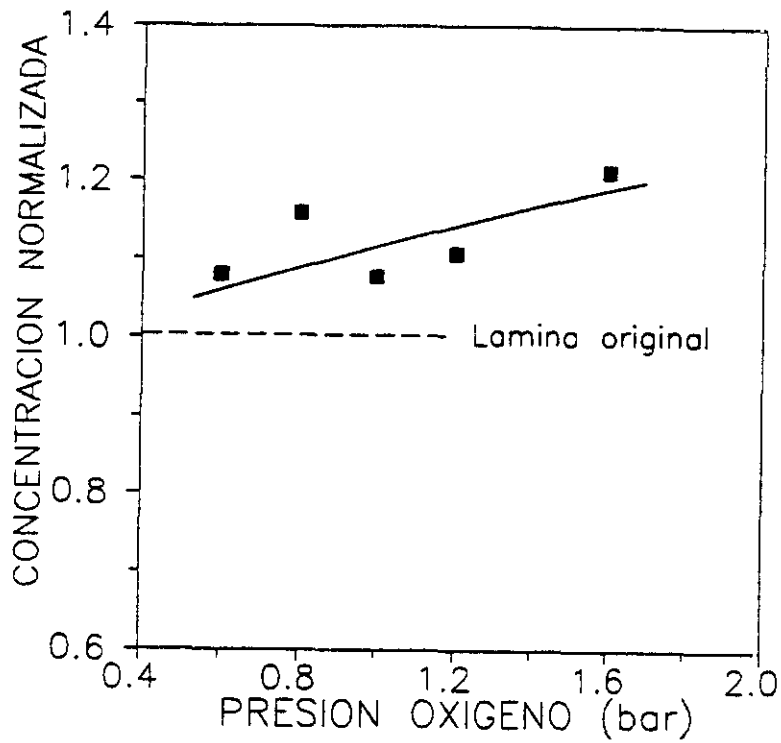


Figura 4.2.16

Número de átomos de oxígeno (■) normalizados al número de átomos de la lámina no irradiada, obtenido al irradiar una lámina de $\text{GeO}_{0.83}$ con 10 pulsos de energía 73 mJ/cm^2 en función de la presión de oxígeno.

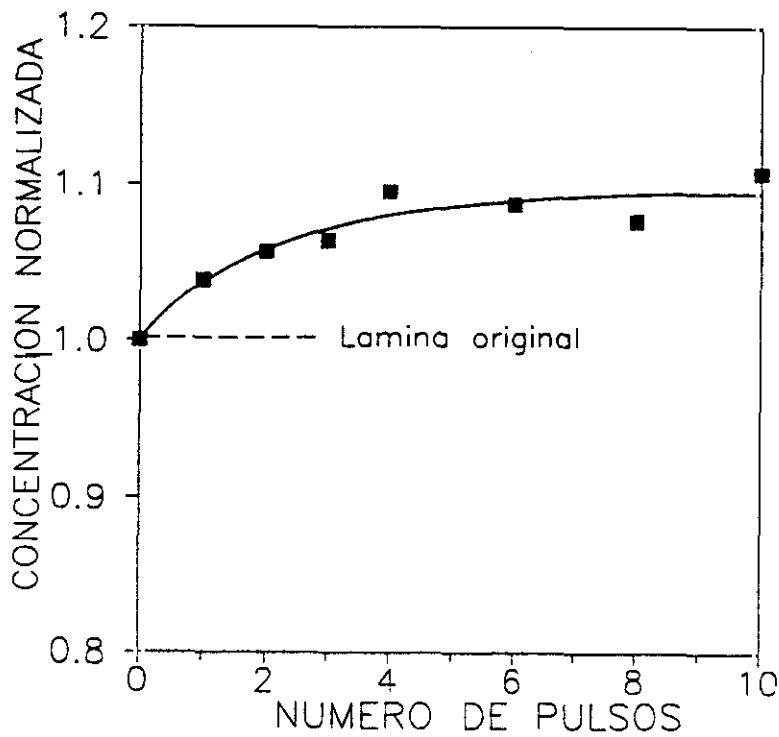


Figura 4.2.17

Número de átomos de oxígeno (■) normalizados al número de átomos de la lámina no irradiada obtenido al irradiar una lámina de $\text{GeO}_{0.83}$ con pulsos de energía 73 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 1.2 bar en función del número de pulsos.

4.2.3 Discusión.

Los resultados obtenidos en las láminas de Ge y óxido de Ge vienen condicionados por la presencia de una transformación de cristalización. La cinética de oxidación en estos materiales ha de explicarse teniendo en cuenta las diferencias que existen entre las propiedades estructurales y termoópticas (temperatura, entalpía de fusión y absorción) de las fases amorfa y cristalina. En el caso de las láminas de a-Ge, la transformación de amorfo a policristal supone un cambio radical en el efecto que tiene una serie de pulsos de energía constante sobre la superficie de la lámina. Se pasa así de provocar la fusión homogénea de la superficie de la lámina a fundir de forma parcial en los pulsos siguientes. Este hecho como ya apuntamos es debido a la mayor conductividad térmica, temperatura y entalpía de fusión y a la menor absorción a 193 nm de la fase cristalina¹⁹³.

No es posible establecer un comportamiento de tipo general para explicar las transformaciones inducidas en láminas delgadas debido a la gran dependencia que presentan sus propiedades de las condiciones de preparación. En particular la presencia de "voids" ha sido señalada^{44,199,200} como un factor que "facilita" la oxidación de las láminas al proporcionar numerosos "sitios" con enlaces no saturados en los que el oxígeno se adsorbe preferencialmente. De esta forma se ha justificado las diferencias encontradas en la distribución en profundidad del oxígeno entre láminas de a-Ge depositadas por evaporación con cañón de electrones y láminas depositadas por pulverización catódica²⁰¹. Ambos hechos han de relacionarse con las

características microestructurales de las láminas. Un ejemplo espectacular del efecto de mejora en el rendimiento de la reacción de oxidación relacionado con la microestructura, sucede en láminas "texturadas" de α -Ge de estructura columnar⁹⁶. De acuerdo con esta imagen, la resistencia a la oxidación mencionada por algunos autores^{94,95} en las láminas de α -Ge, debe producirse en láminas densas como las obtenidas por ablación láser o pulverización catódica donde la presencia de canales aptos para la difusión de las especies reactivas²⁰² está minimizada.

En muestras amorfas de Si obtenidas por implantación iónica se ha mostrado que la incorporación de oxígeno y la formación de óxido están relacionados con la transformación de fase amorfa a fase policristalina que se produce en el Si al ser irradiado¹⁹². La difusión del oxígeno a través de las fronteras de grano y/o la actuación de éstas como sitios preferenciales para la formación del óxido, han sido dos de los mecanismos propuestos para explicar la dependencia del proceso reactivo con las transformaciones estructurales producidas.

Nuestros resultados al irradiar láminas de α -Ge ponen de manifiesto, que es a partir del momento en que se produce la cristalización de la lámina (tras dos pulsos) cuando se obtienen transitorios de reflectancia distintos según que las irradiaciones se hayan realizado en vacío o en atmósfera reactiva (Figs. 4.2.7 y 4.2.8). Ya que es razonable pensar que dichas diferencias están debidas al crecimiento de un óxido en la superficie hay que concluir que el crecimiento de la capa de óxido se "activa" preferentemente una vez que la lámina ha

cristalizado. Una vez iniciado, el proceso de oxidación se desarrolla gobernado por el acoplo óptico del óxido y el sustrato. Al aumentar la capa de óxido, se produce una mejora de la absorción de la energía del láser por parte de la lámina lo que lleva a un incremento del valor del máximo de reflectancia (Fig. 4.2.9), en un proceso similar al observado en c-Ge. La mejora de la absorción es suficiente para que se produzca la fusión inhomogénea de la superficie de la lámina, con lo que la incorporación de oxígeno ocurre preferencialmente en fase líquida en las zonas fundidas. El resultado es un escenario complejo en el que la incorporación de oxígeno transcurrirá preferentemente en aquellas zonas de la superficie fundidas frente a las zonas sólidas que coexisten durante la fusión inhomogénea. El proceso de incorporación de oxígeno vendría limitado en este régimen por la profundidad y la extensión lateral del frente de fusión.

Es interesante destacar de nuevo como el efecto de la mejora de la absorción producido por el óxido dota de una gran sensibilidad a las medidas ópticas para detectar el crecimiento del óxido. Esto puede verse mas claramente si se convierten a espesores de óxido los at/cm^2 de oxígeno medidos por NRA (asumiendo que el óxido que crece es a-GeO₂, para poder comparar con el espesor de 3.3 nm del óxido nativo). Tras 20 pulsos en una presión de oxígeno de 1.2 bar, el espesor de la capa de óxido sería de 5.2 nm lo que significa 0.09 nm/pulso asumiendo una velocidad de crecimiento constante. Este valor es un orden de magnitud menor que el obtenido en c-Ge y refleja que en las condiciones utilizadas durante la irradiación de a-Ge el proceso transcurre *sólo parcialmente* en fase líquida.

En el caso las de las **láminas de GeO_x** , las transformaciones de tipo no reactivo asociadas con su naturaleza amorfa también deben ser tenidas en cuenta a la hora de establecer su cinética de oxidación a partir de las medidas ópticas. Estas transformaciones pueden llegar a enmascarar la influencia que tiene en las propiedades ópticas de las láminas, el cambio de estequiometría inducido por la irradiación con láser.

La forma de los transitorios en vacío tras cristalizar la lámina en el primer pulso, su duración temporal y el valor del máximo de reflectancia ($\approx 1.7R_0$) son característicos de un proceso en el que la superficie de la muestra está homogéneamente fundida. Como ya se ha dicho existen numerosos ejemplos de pérdida de material desde el óxido cuando es irradiado en vacío tanto con densidades de energía por encima como por debajo del punto de fusión. En este segundo caso es el oxígeno el elemento que sufre en general su desorción^{203,204} dejando una estructura con numerosas vacantes de oxígeno. La estabilidad térmica del óxido se reduce, pudiendo ser evaporado entonces con facilidad mediante un tratamiento térmico a temperaturas moderadas. La reflectancia de la lámina irradiada en vacío una vez que cristaliza (Fig. 4.2.15) disminuye ligeramente para luego aumentar de forma monótona a medida que se acumulan más pulsos en la misma zona de la superficie de la muestra. Ya que en las condiciones de vacío utilizadas está descartada la incorporación de oxígeno a la lámina, los cambios en la reflectancia deben estar entonces relacionados con las pérdidas de material desde el óxido. Con el fin de comprobar este punto, se ha simulado el efecto que tendría en la reflectancia una disminución del espesor de la lámina una

vez cristalizada. Para ello es necesario conocer el índice complejo de la lámina después del primer pulso. Antes de ser irradiada los valores de los índices medidos (ver Tabla 4.2.1) llevan a una reflectancia de $R=0.23$. Tras el primer pulso la reflectancia de la lámina disminuye en un 40% a un valor por tanto de $R=0.14$. Asumiendo que el espesor de la lámina y el valor de k permanecen constante en la transformación²⁰⁵ se simula qué valor de n lleva a una $R=0.14$. El valor así obtenido es $n=2.6$. Con estos índices ($n=2.6$, $k=0.37$), se ha simulado como varía la reflectancia de la lámina cristalizada tras un pulso a medida que disminuye su espesor, simulándose de esta forma el efecto de evaporación. Los resultados se muestran en la Figura 4.2.18 y como se aprecia en la figura, la disminución del espesor de la

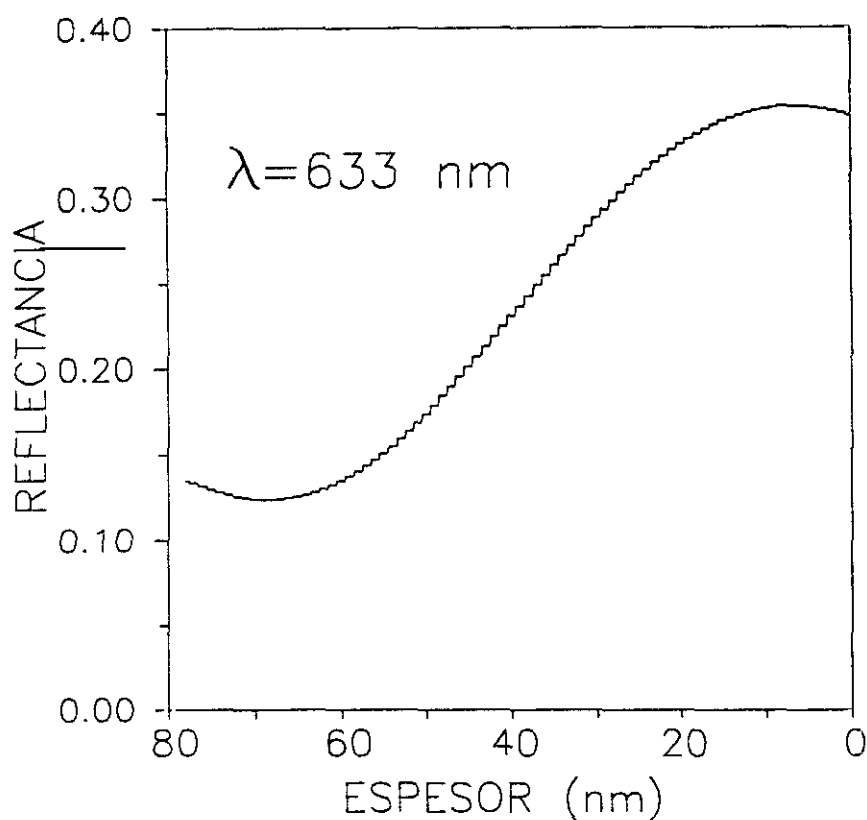


Figura 4.2.18

Simulación de la reflectancia a 633 nm de una lámina de $\text{GeO}_{0.83}$ cristalizada a medida que disminuye su espesor (por evaporación).

lámina lleva primero a una ligera disminución del valor de la reflectancia, para a continuación aumentar de forma progresiva a medida que continua su adelgazamiento. Este comportamiento está de acuerdo con lo obtenido experimentalmente (ver Fig. 4.2.15), confirmando que la hipótesis de pérdida de material desde el óxido cuando las irradiaciones se hacen en vacío es esencialmente correcta. Dada la alta presión de vapor de los óxidos de Ge^{182} y ya que el proceso está mediado por la fusión de la superficie de la lámina, lo mas probable es que la pérdida de material se deba a un proceso de evaporación "estequiométrico" mas que a una desorción preferencial del oxígeno.

Cuando la lámina se irradia en atmósfera reactiva, la reflectancia tiende a disminuir de forma monótona. Este hecho se debe a la incorporación de oxígeno desde el exterior como ponen de manifiesto las medidas RBS-NRA (Figs. 4.2.16 y 4.2.17). El aumento de la estequiometría lleva, en el rango de longitudes de onda del visible a una disminución de los valores de n y k (ver Tabla 4.2.1). Para el espesor particular de la lámina, esto conduce a una disminución de la reflectancia. No puede descartarse sin embargo la presencia de alguna transformación microestructural como formación de "voids" u otro tipo de defectos que contribuya a medida que aumenta el número de pulsos, a la disminución de la reflectancia.

Por último debe notarse que la cantidad de oxígeno incorporada en este caso (10% mas que la lámina original) es comparativamente mucho menor de lo encontrado en c-Ge con el mismo número de pulsos y condiciones de fusión de la superficie similares. Como se ha puesto de manifiesto utilizando técnicas

de trazado isotópico con ^{18}O la irradiación con láser puede activar fenómenos de intercambio^{71,72} entre el oxígeno del óxido y el del ambiente preservándose aproximadamente la cantidad total del mismo. Añadido a este fenómeno está el hecho de que el enriquecimiento de la lámina en oxígeno lleva a composiciones próximas a una de las fases estequiométricas de óxido de Ge (GeO)¹⁸² y por tanto el gradiente químico para la reacción debe disminuir. Este hecho explicaría la reducción encontrada (Fig. 4.2.17) en el ritmo de incorporación de oxígeno a la lámina.

4.3 OXIDACIÓN ACTIVADA POR LÁSER DE Sb MONOCRISTALINO Y POLICRISTALINO.

En este apartado estudiamos la formación de óxido de Sb activada por láser. Se pretende poner de manifiesto los mecanismos responsables del proceso de oxidación, remarcando los puntos comunes que existan con lo estudiado en el caso del Ge. En concreto, al igual que sucedía en Ge, a la longitud de onda de irradiación la absorción del sistema material cambia a medida que crece el óxido, siendo este proceso el que determina en última instancia la cinética de oxidación en el material. De este modo vamos a establecer un comportamiento de tipo general que explica la incorporación de oxígeno activada por láser en los materiales donde se produce el acoplamiento óptico entre el óxido y el substrato, destacándose la importancia de la interacción entre el haz láser y el óxido que está creciendo⁷¹.

El estudio se realiza tanto en material masivo monocristalino (c-Sb) como en láminas delgadas policristalinas (p-Sb). En un monocristal masivo, en ausencia de procesos de amorfización o reactivos, la evaporación de unas pocas capas atómicas deja un material cuyo comportamiento óptico (absorción a $\lambda = 193$ nm y reflectividad a $\lambda = 633$ nm) sigue dominado por el carácter masivo del material. Por el contrario, en el caso de una lámina delgada depositada sobre un substrato, al producirse su evaporación parcial, las propiedades ópticas del sistema lámina/substrato estarán "dominadas" por el proceso de

adelgazamiento de la lámina, lo que puede enmascarar la contribución de los procesos de oxidación.

Las características esenciales de la reflectividad del Sb y su evolución durante la irradiación, deben ser similares en el monocristal y en las láminas pues no son esperables grandes diferencias entre sus índices de refracción complejos (en particular a la longitud de onda de monitorización $\lambda=633$ nm el índice de las láminas de Sb es¹⁴⁰ $n_{p-Sb}=2.85$, $k_{p-Sb}=5.02$ y el de c-Sb es²⁰⁶ $n_{c-Sb}=2.73$, $k_{c-Sb}=4.21$). Por el contrario, es complicado predecir si el comportamiento térmico del c-Sb es parecido bajo irradiación con láser al del sistema lámina de Sb/substrato de Si. Las diferencias pueden aparecer por la propia estructura de la lámina, ya que la presencia de fronteras de grano y otro tipo de defectos reducirían la conductividad térmica. Además, el hecho de que la lámina esté depositada sobre un substrato de Si cuya conductividad térmica a temperatura ambiente ($1.3 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) es mayor que la del Sb ($0.18 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), hace que la extracción de calor de la zona irradiada sea mas eficiente que en el caso de un monocristal de Sb. Por tanto, se hace necesario tambien estudiar experimentalmente el comportamiento de la lámina durante la irradiación con láser en ausencia de atmósfera reactiva.

4.3.1 Transformación sólido-líquido.

Las muestras utilizadas han sido un monocristal de Sb puro con orientación (111), y láminas policristalinas de Sb de ≈ 100 nm de espesor depositadas sobre un substrato de c-Si. El cristal de Sb se pulió con polvo de alúmina de tamaño grano de una micra y se aclaró con metanol previamente a su irradiación. Las láminas

se depositaron a temperatura ambiente en un sistema de pulverización catódica de corriente continua¹¹⁷ con una presión residual de 3×10^{-6} mbar y una presión de Ar de 5×10^{-3} mbar.

Las reducidas dimensiones físicas del monocristal disponible (superficie útil de irradiación $\approx 1 \text{ cm}^2$) obligó a reutilizar las mismas zonas del cristal. Para ello, previamente a cada experimento, se limpia su superficie mediante irradiación láser repetitiva (10 Hz, 2 minutos). No fue posible por tanto realizar un número de medidas significativas por NRA y los resultados que presentamos para el monocristal son únicamente los obtenidos a partir de las medidas de reflectividad en tiempo real.

Un estudio amplio de la cinética de fusión-solidificación en c-Sb durante la irradiación con láser de excímero puede encontrarse en la referencia 194. Al contrario de lo que sucede en semiconductores como Si, Ge o AsGa, la llegada del haz láser provoca la disminución del valor de la reflectividad del material hasta un valor mínimo (R_{\min}) (ver Figura 4.3.1). Con densidades de energía superiores a 150 mJ/cm^2 , el estado de baja reflectividad se debe a la presencia de una fase líquida transitoria en la superficie del material que se mantiene durante unas decenas de ns. El valor de la reflectividad del Sb líquido es alrededor de un 6% inferior a la reflectividad del c-Sb. El umbral de fusión inhomogénea es $\approx 100 \text{ mJ/cm}^2$ y la reflectividad del Sb sólido a la temperatura de fusión es del orden del 2-3 % menor que el valor inicial.

La forma de los transitorios que se obtienen durante la irradiación de la lámina de p-Sb en vacío (1×10^{-5}) mbar, es

similar a la de los transitorios en c-Sb, como era de esperar de la semejanza entre los índices ópticos antes señalada. En la Figura 4.3.2 se ha representado el valor del mínimo de la

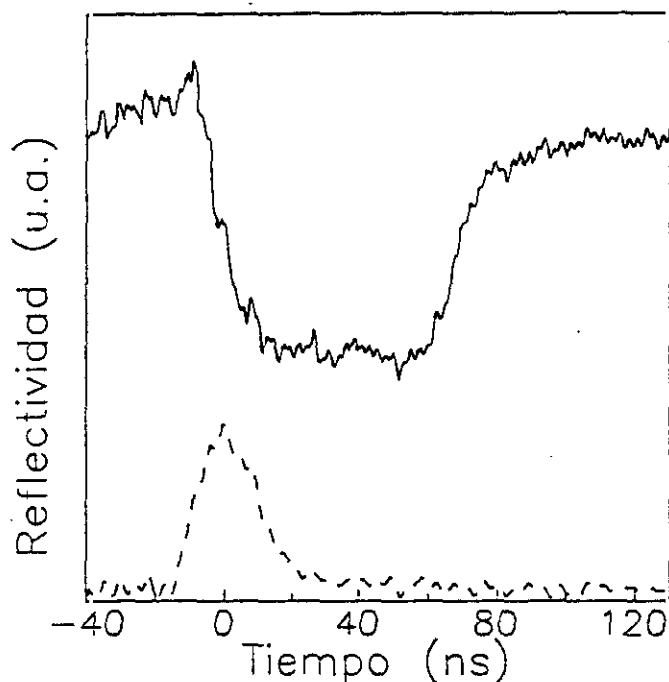


Figura 4.3.1 Transitorio de reflectividad obtenido al irradiar c-Sb con láser. El perfil temporal del pulso de irradiación se incluye en línea discontinua.

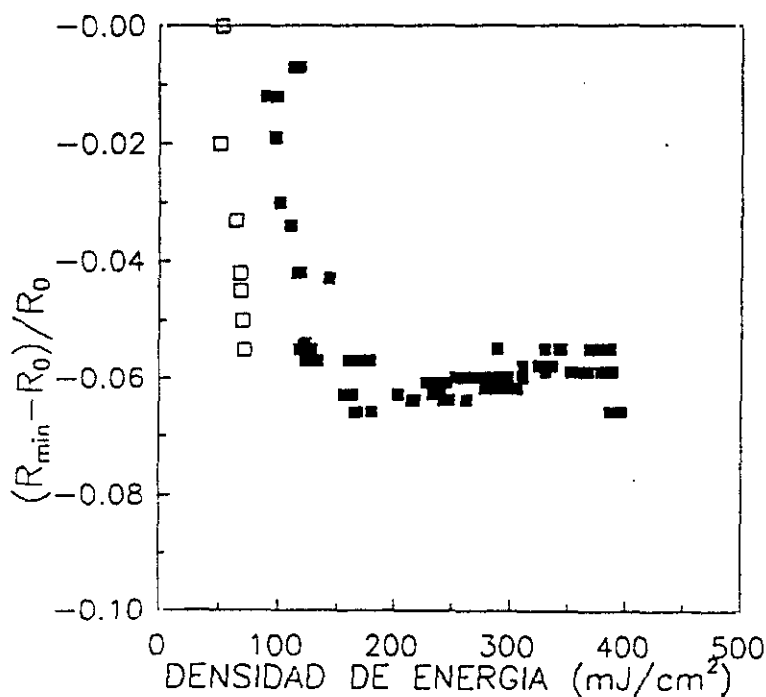


Figura 4.3.2 Reflectividad mínima transitoria obtenida al irradiar c-Sb (■) y p-Sb (□) en función de la densidad de energía. Los valores de reflectividad están normalizados al valor inicial.

reflectancia transitoria medido en la lámina, junto con los resultados obtenidos en el monocristal¹⁹⁴ en función de la densidad de energía. Una disminución de reflectancia del 6% respecto de la fase sólida policristalina se alcanza hacia los 80 mJ/cm². La misma disminución sucede en torno a los 150 mJ/cm² en c-Sb, y como se ha señalado, es debida a la presencia de una fase líquida en su superficie (umbral de fusión homogénea del c-Sb a $\lambda=193$ nm). Aceptando que la diferencia de reflectividad entre el Sb policristalino y el Sb líquido es también del 6%, los resultados de la Fig. 4.3.2 indican que el umbral de fusión homogénea de la lámina está en torno a 80 mJ/cm², lo que es algo menor del valor encontrado para c-Sb. Análogamente a lo discutido para c-Sb, los valores de reflectancia intermedios (entre el 2 y el 6%) corresponden probablemente a la fusión inhomogénea de la superficie de la lámina. Las irradiaciones hechas con densidades de energía superiores al umbral de fusión provocan la degradación de la superficie de la lámina por lo que no se incluyen. Este hecho es debido a la alta presión de vapor del Sb (2×10^{-1} mbar a su temperatura de fusión de 903 K)²⁰⁷. Por tanto en vacío, el margen de densidades de energía de trabajo es muy estrecho.

4.3.2 Cinética de oxidación y medidas ópticas en tiempo real.

Una vez que la superficie del monocristal de Sb ha sido previamente limpiada con el láser, ninguna característica nueva aparece en los transitorios al irradiar el monocristal en vacío con densidades de energía mayores a 150 mJ/cm^2 (umbral de fusión homogénea). El hecho de aumentar el número de pulsos sobre una misma zona del cristal, no produce ningún proceso de transformación permanente en la superficie del cristal que sea distinguible ópticamente. La irradiación del c-Sb en atmósfera de oxígeno lleva a resultados completamente diferentes.

Los transitorios de reflectividad obtenidos durante la irradiación repetitiva de c-Sb en una presión de oxígeno de 1.2 bar están representados en la Figura 4.3.3. La densidad de energía promedio por pulso empleada fue de 190 mJ/cm^2 . El número sobre el transitorio indica el número de pulsos que ha recibido la muestra, correspondiendo el transitorio al último de ellos. La forma de los transitorios es cualitativamente similar a la correspondiente a c-Sb cuando se irradia con densidades de energía superiores al umbral de fusión homogénea. De la figura se observa claramente como la duración de la fase de baja reflectividad correspondiente al Sb líquido, aumenta a medida que se incrementa el número de pulsos que recibe la superficie. Otra característica interesante es la aparición de un pico negativo en el transitorio superpuesto a la reflectividad de la fase líquida similar al que aparecía en c-Ge al irradiar en condiciones similares. La intensidad del pico crece al incrementar el número de pulsos dados, aunque su duración

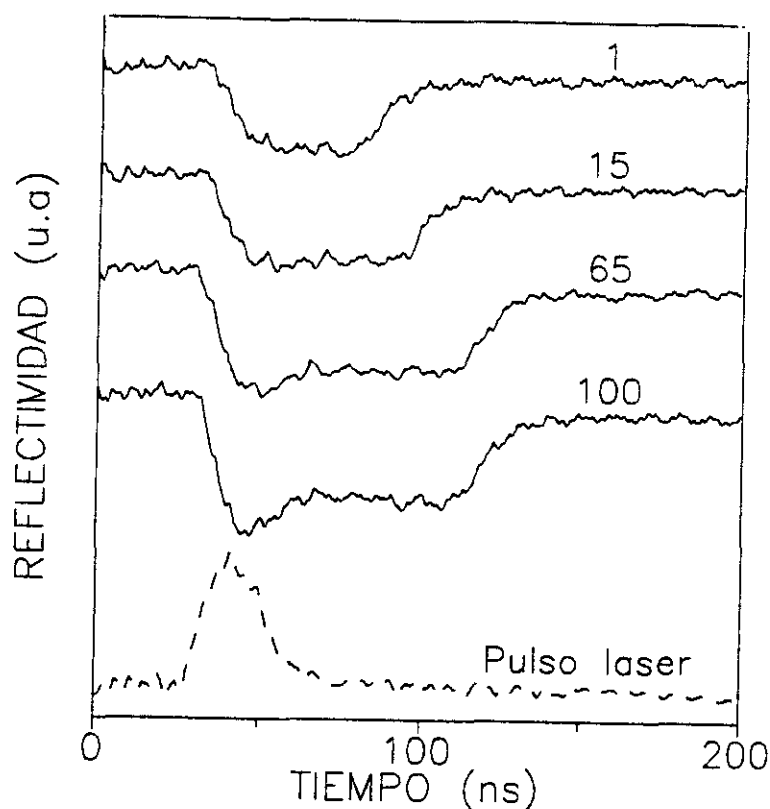


Figura 4.3.3

Transitorios de reflectividad obtenidos al irradiar c-Sb con 100 pulsos láser de densidad de energía 190 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 1.2 bar. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

temporal, comparable a la anchura a mitad de máximo del pulso láser, permanece constante alrededor de los 20 ns. La última característica de los transitorios, que no puede observarse claramente en la Fig. 4.3.3, es que el valor de la reflectividad de la muestra disminuye de forma monótona al aumentar el número de pulsos.

La dependencia de la cinética del proceso con la densidad de energía fue estudiada manteniendo constante la presión de oxígeno de 1.2 bar durante las irradiaciones. En la Figura 4.3.4 se representa la duración de la fusión determinada de la anchura de los transitorios, y en la Figura 4.3.5, la variación de

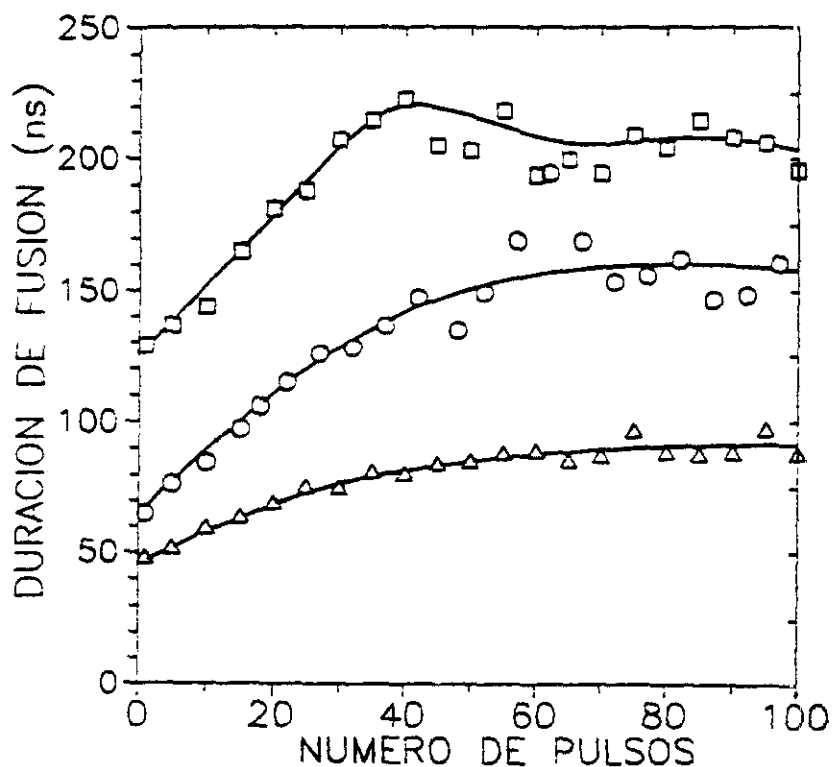


Figura 4.3.4

Duración de la fusión obtenida de los transitorios de reflectividad al irradiar c-Sb en una presión de oxígeno de 1.2 bar en función del número de pulsos y para tres densidades de energía de irradiación diferentes: 190 (Δ), 215 (\circ) y 250 (\square) mJ/cm².

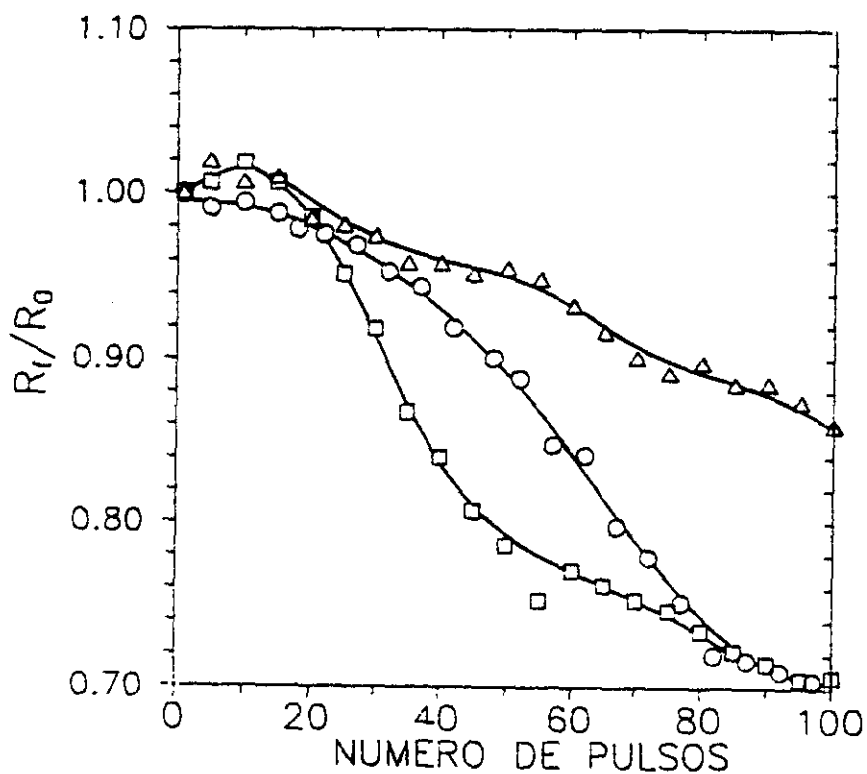


Figura 4.3.5

Evolución de la reflectividad final obtenida de los transitorios de reflectividad al irradiar c-Sb en una presión de oxígeno de 1.2 bar en función del número de pulsos y para tres densidades de energía de irradiación diferentes: 190 (Δ), 215 (\circ) y 250 (\square) mJ/cm². Los valores de reflectividad están referidos al valor inicial.

reflectividad de la muestra referida al valor inicial, para tres densidades de energía distintas: 190, 215 y 250 mJ/cm². Debe notarse que en estos tres casos la densidad de energía está por encima del umbral de fusión del c-Sb. Como se aprecia en la Fig. 4.3.4 , la densidad de energía mas alta induce el mayor aumento de la duración de la fusión y como se observaba en los transitorios, la duración de la fusión aumenta al incrementarse el número de pulsos en todos los casos. Para las tres densidades de energía estudiadas, la duración de la fusión tiende hacia un valor de saturación. La variación total de reflectividad de la muestra tras 100 pulsos y su ritmo de cambio depende tambien de la densidad de energía utilizada (Figura 4.3.5). El ritmo de la disminución de la reflectividad y su aproximación hacia un valor de saturación es mayor cuando aumenta la densidad de energía.

En el caso de las **láminas delgadas**, las condiciones experimentales vienen condicionadas por la proximidad entre los umbrales de fusión y de dañado. Las irradiaciones en atmósfera reactiva de oxígeno se han realizado en dos regímenes claramente distintos. En el primer caso, la densidad de energía es suficiente para provocar la fusión cuasi-homogénea de la superficie de la lámina, mientras que en el segundo, la densidad de energía sólo provoca el calentamiento de la superficie.

La evolución de los transitorios de reflectancia de la lámina, irradiada con una presión de oxígeno de 1.2 bar y una densidad de energía por pulso de 66 mJ/cm², está representada en la Figura 4.3.6. Con esta densidad de energía la acción del láser provoca la fusión parcial de la superficie de la lámina en el

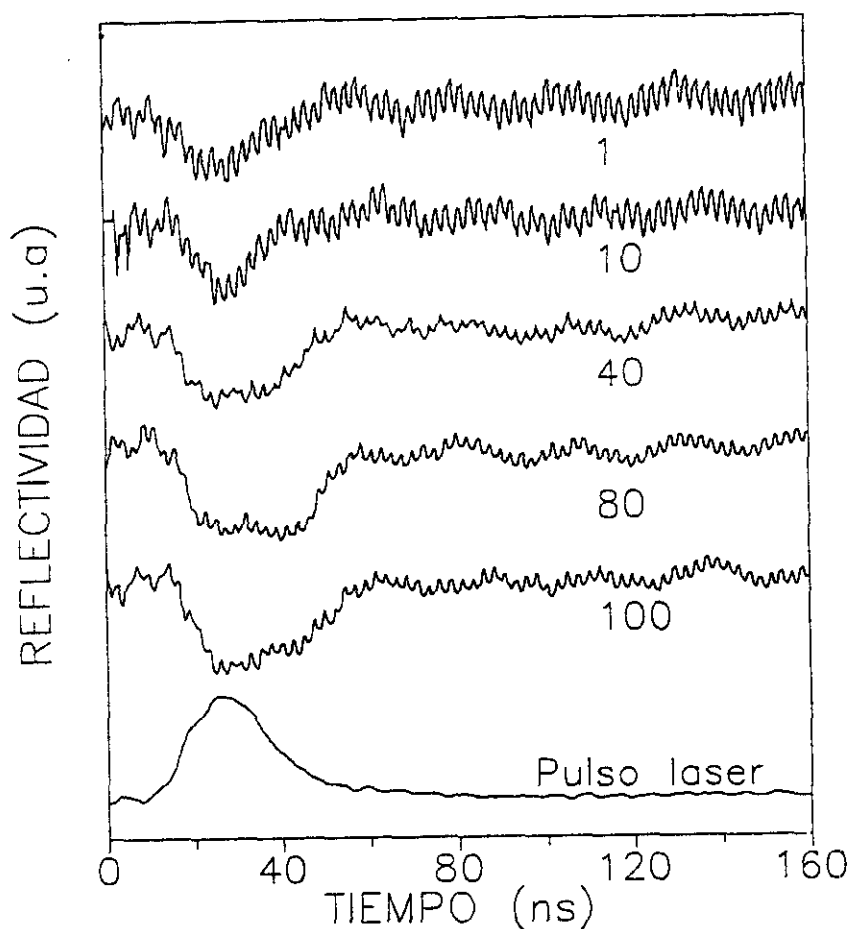


Figura 4.3.6

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar p-Sb con 100 pulsos láser de densidad de energía 66 mJ/cm² en una presión de oxígeno de 1.2 bar. El número debajo del transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

primer pulso. A medida que aumenta el número de pulsos, los transitorios se ensanchan de forma similar a lo observado en c-Sb. Tras diez pulsos, el valor del mínimo de reflectancia es del orden del 6% del valor inicial, indicando que la superficie de la lámina está fundiendo homogéneamente. Los transitorios de reflectividad obtenidos durante la irradiación con una densidad de energía promedio por pulso de 49 mJ/cm² están representados en la Figura 4.3.7. Ningún efecto detectable puede deducirse de los transitorios durante los primeros pulsos. Sin embargo tras unos

50 pulsos, la reflectancia del material comienza a presentar el mínimo transitorio que es consistente con una fusión inhomogénea de la superficie. Los pulsos siguientes inducen un mínimo cada vez mas intenso.

Una característica que no puede apreciarse en las figuras, es que el valor de la reflectancia de la lámina disminuye a lo

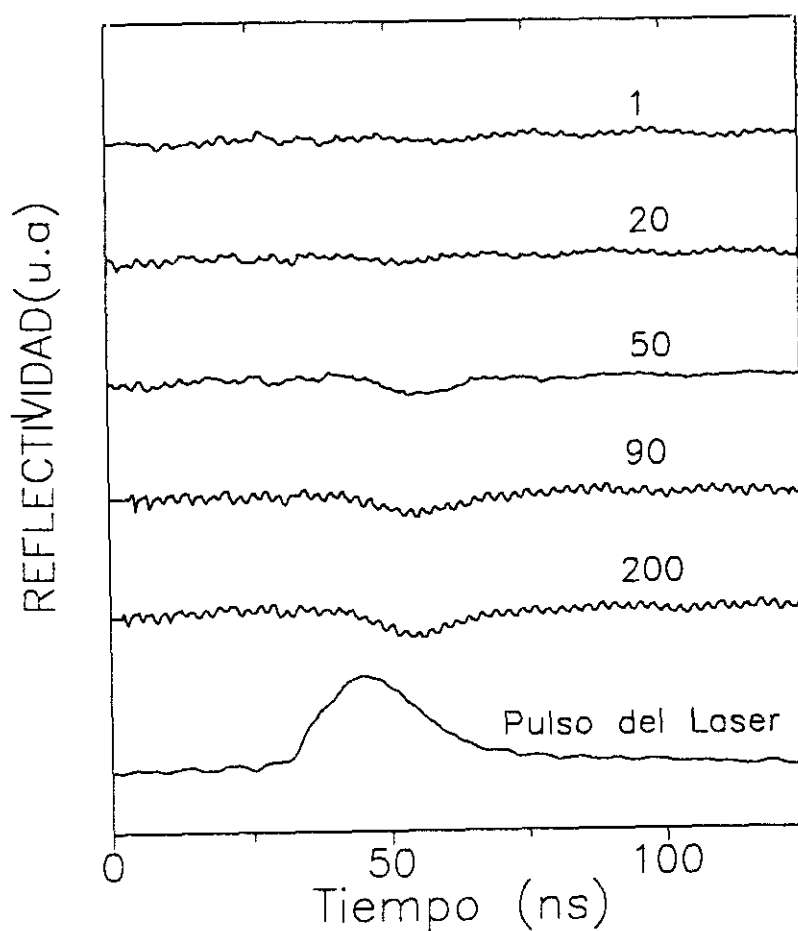


Figura 4.3.7

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar p-Sb con 100 pulsos láser de densidad de energía 49 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 1.2 bar. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

largo del proceso. En la Figura 4.3.8 se representa esta disminución, referida al valor inicial, en función del número de pulsos. Al igual que sucedía en c-Sb, la disminución de reflectividad y el ritmo al que se produce, son mayores para la densidad de energía mayor (66 mJ/cm^2), si bien no se aprecia que la disminución de reflectancia tienda a saturarse.

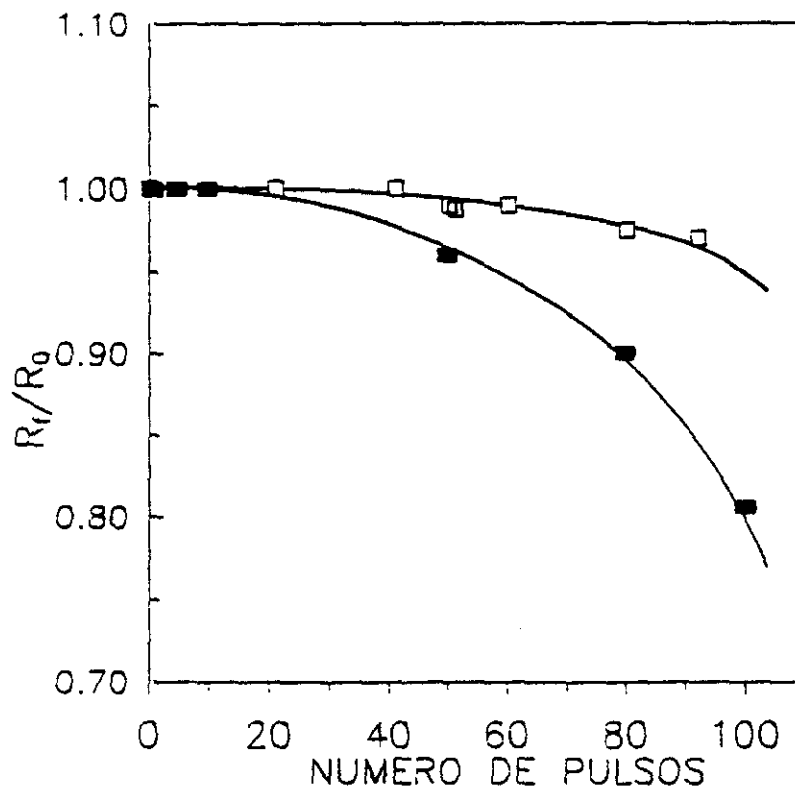


Figura 4.3.8

Evolución de la reflectancia final obtenida de los transitorios de reflectancia al irradiar p-Sb en una presión de oxígeno de 1.2 bar con el número de pulsos y para dos densidades de energía de irradiación diferentes: 49 (\square) y 66 (\blacksquare) mJ/cm^2 . Los valores de reflectancia están referidos al valor inicial.

Las características de los transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar régimen de multipulso en una atmósfera de oxígeno en c-Sb y en las láminas p-Sb son comunes: incremento de la duración de la fusión y disminución del valor de la reflectividad/reflectancia. Este mismo comportamiento se encontró

durante el estudio realizado en c-Ge, concluyéndose que el acoplo óptico positivo entre el óxido y el substrato provocaba la evolución de los transitorios en el sentido descrito arriba. El contenido de oxígeno de las láminas de p-Sb cuando es irradiada en atmósfera de oxígeno a baja densidad de energía (49 mJ/cm^2) se midió por NRA. Los resultados están representados en la Figura 4.3.9. El valor del contenido de oxígeno medido en una zona no irradiada de la muestra (pulso "número cero"), corresponde a la oxidación libre de la superficie de la lámina de Sb, pues la contribución debida al óxido nativo (SiO_2) del substrato fue cuidadosamente sustraída. La incorporación de oxígeno a la lámina aumenta a medida que se incrementa el número de pulsos. Asumiendo que la incorporación de oxígeno induce el crecimiento de un óxido estequiométrico de Sb como Sb_2O_3 ($\rho=5.2 \text{ g/cm}^3$)¹⁰² el espesor de la capa de óxido tras 200 pulsos sería $\approx 14 \text{ nm}$, lo que significa una velocidad de crecimiento promedio de 0.07 nm/pulso . Por otro lado no se aprecia que la incorporación de oxígeno tienda a saturar tras 200 pulsos. En la Figura 4.3.9 también se ha incluido la variación de la reflectancia de la lámina. También en este caso se ha representado:

$$\frac{R_e - R_f}{R_o} \quad [4.3.1]$$

con el fin de facilitar la comparación entre el proceso de incorporación de oxígeno a la lámina y la variación de su nivel de reflectancia. Análogamente a lo que se obtuvo durante la irradiación de muestras de c-Ge, se encuentra una correlación muy

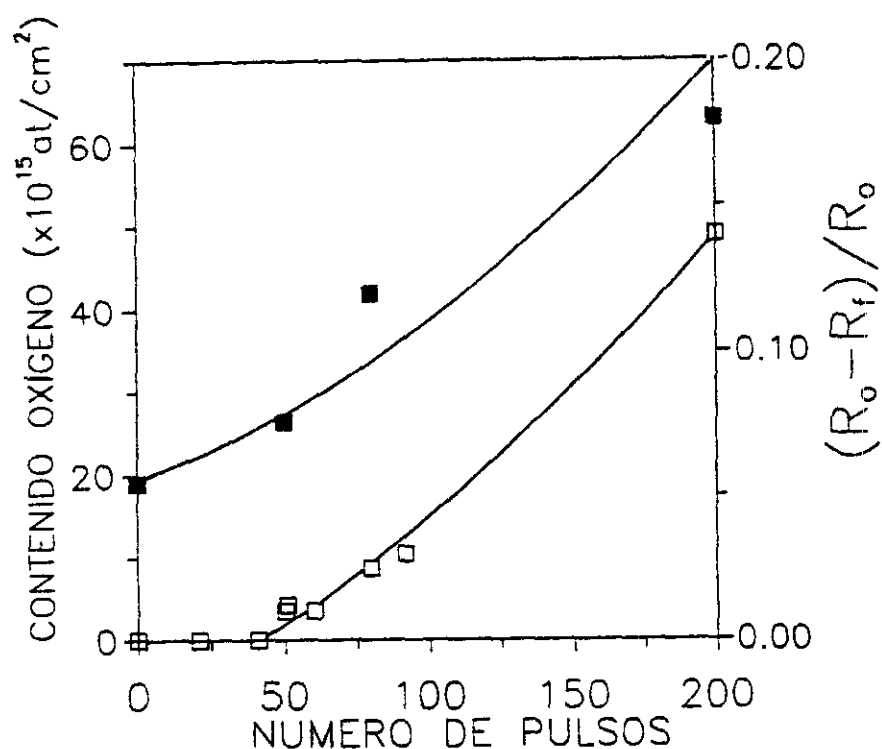


Figura 4.3.9

Evolución del contenido de oxígeno (■) y la reflectancia final obtenida de los transitorios de reflectancia (□) con el número de pulsos al irradiar p-Sb en una presión de oxígeno de 1.2 bar y con una densidad de energía de irradiación de 49 mJ/cm². Los valores de reflectancia están referidos y normalizados al valor inicial.

clara entre la incorporación de oxígeno y la variación de la reflectancia de la muestra, siendo interesante notar que coincidiendo con la presencia de las primeras trazas de fusión en los transitorios (ver Fig. 4.3.7) la reflectividad y por tanto la incorporación de oxígeno aumenta de forma sensible. Así, el ritmo y la cantidad final de oxígeno incorporada se puede deducir a partir de las variaciones de la pendiente de la curva de reflectancia y del cambio total de la misma.

4.3.3 Discusión.

Los óxidos de Sb tienen una naturaleza dieléctrica y son prácticamente transparentes a la longitud de onda del láser de monitorización ($\lambda=633$ nm)¹⁸². Por tanto el crecimiento de una lámina delgada de óxido sobre la superficie del Sb debe provocar la disminución de la reflectividad del sistema óxido/substrato de Sb. Se ha encontrado mediante medidas de XPS la formación de Sb_2O_3 durante la irradiación con láser de ArF de c-Sb en atmósfera reactiva de oxígeno¹⁰². Por ello hemos simulado la variación de reflectividad del sistema óxido/c-Sb asumiendo que el óxido que crece es Sb_2O_3 ($n=2.41$, $k=0.25$)²⁰⁸; los resultados se muestran en la Figura 4.3.10 y están de acuerdo con lo observado experimentalmente (Figura 4.3.8).

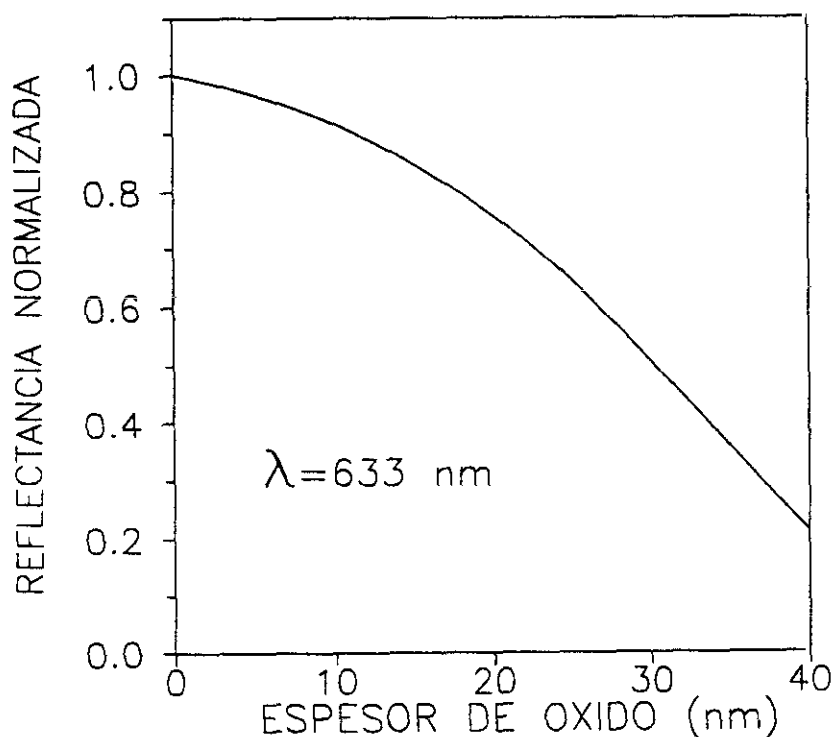


Figura 4.3.10

Simulación de la reflectividad normalizada al valor inicial a la longitud de onda de monitorización (633 nm) del sistema óxido de Sb/ c-Sb en función del espesor de la capa de óxido. Se ha asumido un óxido de estequiometría Sb_2O_3 .

El incremento de la duración de fusión (Figs. 4.3.3, 4.3.6 y 4.3.7) es debido al aumento de la absorción del láser por parte del sistema óxido/substrato de Sb respecto a la del substrato de Sb puro. En este caso no se disponen de las constantes ópticas de Sb ni de sus óxidos a la longitud de onda de irradiación ($\lambda=193$ nm), pero simulaciones realizadas con los valores de las constantes ópticas correspondientes a una longitud de onda de 278 nm, muestran un incremento efectivo de la absorción del sistema óxido/c-Sb respecto del c-Sb. Este acoplo óptico positivo entre el espesor del óxido y la absorción del láser provoca mayores temperatura pico y consecuentemente duraciones de fusión mas largas. La dinámica del proceso es por tanto parecida a la ya descrita para el Ge. La absorción cambia dinámicamente a medida que cambia el espesor del óxido y se va a establecer una relación compleja entre el espesor del óxido, la temperatura de la superficie y la absorción lo que lleva a una velocidad de crecimiento del óxido no constante.

Durante la monitorización del crecimiento del óxido a partir de la disminución de la reflectividad se encuentra que el proceso tiende a saturar cuando se utilizan densidades de energía claramente por encima del umbral de fusión. Este hecho pone de manifiesto una vez mas que el proceso de crecimiento del óxido está limitado una vez que se alcanza un cierto espesor. Se ha sugerido que la reacción de oxidación en fase líquida transcurre a alta velocidad¹⁸⁸ hasta que (a) la capa de óxido formada es demasiado gruesa y reduce la difusión de las especies oxidantes y/o (b) se reduce el número de átomos del substrato que estando cerca de la intercara sólido-líquido pueden participar en la

reacción. Este modelo lleva implícito que la saturación del crecimiento del óxido debe suceder antes para las densidades de energía menores. Sin embargo nuestros resultados experimentales demuestran que la disminución de reflectividad en c-Sb irradiado con 190 mJ/cm^2 es de un 14% mientras que en p-Sb irradiado con "sólo" 66 mJ/cm^2 es de un 20% (Figs. 4.3.5 y 4.3.8). Esto quiere decir que la capa de óxido crecida es mayor en este segundo caso y, como muestra la pendiente no nula de la gráfica, el proceso de crecimiento del óxido está todavía activo tras 100 pulsos. El mecanismo limitador del crecimiento del óxido no puede ser por tanto la difusión del oxígeno a través de la capa de óxido.

El punto clave, al igual que sucedía en c-Ge, es tomar en consideración la interacción entre el haz del láser y el óxido que crece. La cantidad de la energía del láser absorbida por la capa de óxido es mayor a medida que el óxido es mas grueso. Alcanzado un cierto espesor crítico (que es menor cuanto mayor sea la densidad de energía utilizada), la temperatura pico en el óxido es suficiente para evaporarlo parcialmente al comienzo de la irradiación. Esta acción está favorecida por la alta presión de vapor de los óxidos de Sb y su volatilidad¹⁸². La existencia de este proceso se pone de manifiesto al irradiar c-Sb, por la absorción de parte del haz de monitorización por el material evaporado lo que explica la aparición del pico negativo en los transitorios antes de alcanzarse el nivel de reflectividad del Sb líquido. Ya que al mismo tiempo continúa produciéndose la difusión del oxígeno a través de la capa fundida, el óxido continúa creciendo pero a menor velocidad. Finalmente, cuando los dos procesos que compiten, la evaporación y la incorporación de

oxígeno desde la atmósfera reactiva alcanzan un equilibrio (de tal modo que en cada pulso la misma cantidad de óxido es evaporada y crecida) se llega a la saturación del crecimiento del óxido.

El hecho de que el pico no se observe en los transitorios obtenidos en las láminas, junto con la ausencia de pérdidas de material como se pone de manifiesto de las medidas RBS, indica que para las densidades de energía bajas, el proceso de evaporación no se activa en ningún momento, y por tanto explica que el espesor de óxido crecido en estas condiciones sea mayor, pues se está lejos del umbral de evaporación. Por otra parte como se pone de manifiesto en la Figura 4.3.9, es a partir del momento que existen trazas de fusión de la superficie y por tanto la difusión del oxígeno transcurre al menos parcialmente en la fase líquida, cuando la incorporación de oxígeno se activa notablemente.

Una cuestión que se plantea de nuevo, concierne al mecanismo responsable de la formación del óxido a baja densidad de energía cuando el proceso ocurre en fase sólida. La presencia de efectos fotónicos ligados a la excitación electrónica del óxido²⁰⁹ o de las moléculas de oxígeno adsorbidas¹⁰², ha sido propuesta para explicar los resultados obtenidos durante la oxidación activada por láser en Sb irradiado con una densidad de energía tan baja como 3 mJ/cm^2 . En nuestro caso (densidad de energía de 49 mJ/cm^2) es difícil decidir entre un proceso de este tipo u otro de simple mejora de la difusión del oxígeno en el sólido por la activación térmica del láser. La falta de datos relativos a las propiedades termoópticas y su dependencia con la temperatura del sistema

óxido/substrato de Sb, impide determinar de forma precisa la temperatura de la superficie y su evolución temporal durante la irradiación, siendo entonces algo especulativo evaluar la contribución térmica resultante de la interacción del láser con el material⁶⁸. Sin embargo el punto de fusión relativamente bajo del Sb (903 K) y su pobre difusividad térmica ($0.18 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) cuando se le compara con semiconductores clásicos como el Ge o el Si sugieren que aún para una densidad de energía tan reducida como 49 mJ/cm^2 el aumento de temperatura de la superficie puede ser el factor principal que dirija la incorporación de oxígeno en los primeros estadios del proceso. La difusión del oxígeno activada térmicamente, estaría favorecida en el caso de la lámina por su estructura columnar-radial policristalina^{210,211} y por la formación de microdefectos durante la irradiación repetitiva. Sin embargo al igual que sucedía en Ge, tras unos pocos pulsos, el crecimiento del óxido se activa cuando el proceso ocurre en fase líquida regulado por el efecto de acople óptico entre la lámina y el substrato.

4.4 OXIDACIÓN ACTIVADA POR LÁSER DE LÁMINAS DELGADAS AMORFAS DE ÓXIDOS DE Sb.

A continuación estudiaremos la cinética de transformación de láminas delgadas de óxido de Sb (SbO_x , $x \leq 2$) al ser irradiadas con láser. En particular estamos interesados en el cambio de la estequiometría de la lámina cuando el proceso de irradiación se realiza en atmósfera reactiva de oxígeno.

En este caso al igual que anteriormente (ver capítulos dedicados a Ge, GeO_x y Sb), estableceremos los mecanismos de incorporación y/o pérdidas de material y la cinética de oxidación durante la irradiación láser. También mostraremos como el proceso de irradiación induce inicialmente una transformación estructural con un alto contraste óptico, como paso previo al proceso de oxidación. La contribución de todos estos procesos a los cambios de las propiedades ópticas solapan en distintos instantes de la transformación. La comparación de los resultados obtenidos a partir de los transitorios ópticos, junto con los análisis de estequiometría, permitirán aislar la contribución específica del proceso de oxidación.

4.4.1 Estequiometría y condiciones de depósito.

Las muestras se depositaron sobre sustratos de Si^{117} a una presión de Ar constante de 5×10^{-3} mbar y varias presiones de oxígeno. Las láminas de óxido de Sb son amorfas en todo el rango de composiciones estudiado ($0.37 \leq x \leq 2.0$). En la Figura 4.4.1 (a),

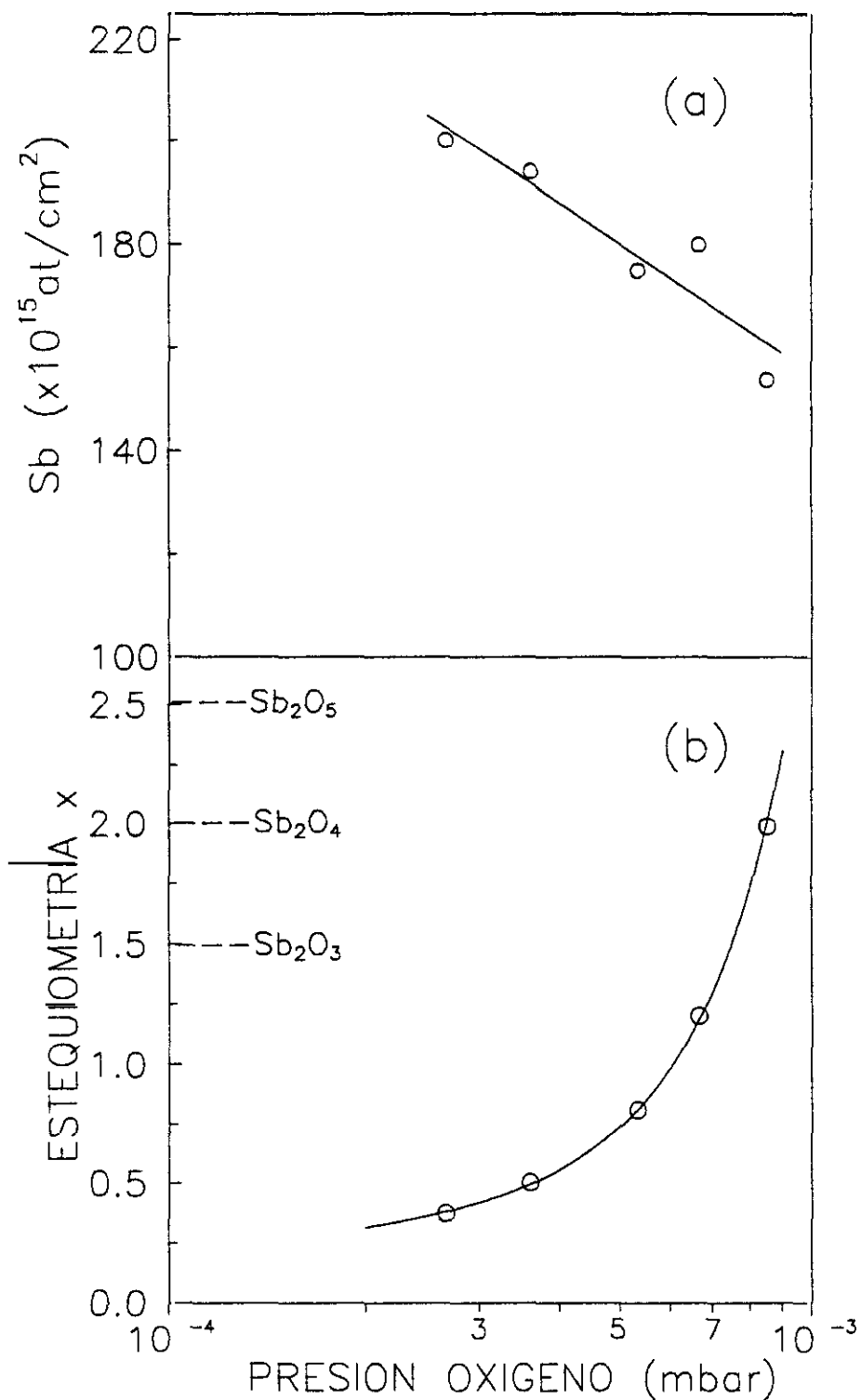


Figura 4.4.1

Numero de átomos de Sb (a) y estequiometría (b) de las láminas de SbO_x obtenidas por pulverización catódica en función de la presión de oxígeno.

se ha representado la cantidad de Sb depositada (determinada por RBS), en función de la presión de oxígeno utilizada durante la deposición. Al contrario de lo que sucede cuando se depositan láminas de óxidos de Ge (apartados 3.1 y 4.2) la presión de oxígeno afecta a la velocidad de depósito y la cantidad de Sb depositada es menor a medida que la presión de oxígeno es mayor. Este hecho es debido probablemente a la formación de algún óxido de Sb muy estable sobre el blanco que disminuye la eficiencia del proceso²¹². En cuanto a la estequiometría de la lámina (Figura 4.4.1(b)), aumenta con la presión de oxígeno.

El índice de refracción complejo de las láminas ($n+ik$), se midió en el rango de longitudes de onda de 290 a 870 nm mediante elipsometría espectroscópica¹⁴⁰. Tanto la parte real del índice (n) como el coeficiente de absorción (k) a la longitud de onda de monitorización ($\lambda=633$ nm), disminuyen a medida que la estequiometría de la lámina aumenta (ver Figura 4.4.2).

Dos hechos importante habrán de ser tenidos en cuenta al estudiar la cinética de oxidación de estos materiales en relación a las láminas de Sb puro: **(a)** la estructura amorfa inicial de las láminas SbO_x y **(b)** su naturaleza, mas próxima a un material dieléctrico que a uno semimetálico. Así, un estudio sistemático sobre la evolución de la estequiometría de las láminas de SbO_x bajo irradiación con láser, en función de los parámetros experimentales (densidad de energía, presión de oxígeno o número de pulsos) requiere el control de un número de variables muy elevado. La interacción del haz láser con un óxido, va a venir condicionada por dos aspectos. Por un lado, las propiedades ópticas de la lámina son función de la estequiometría^{213,214}

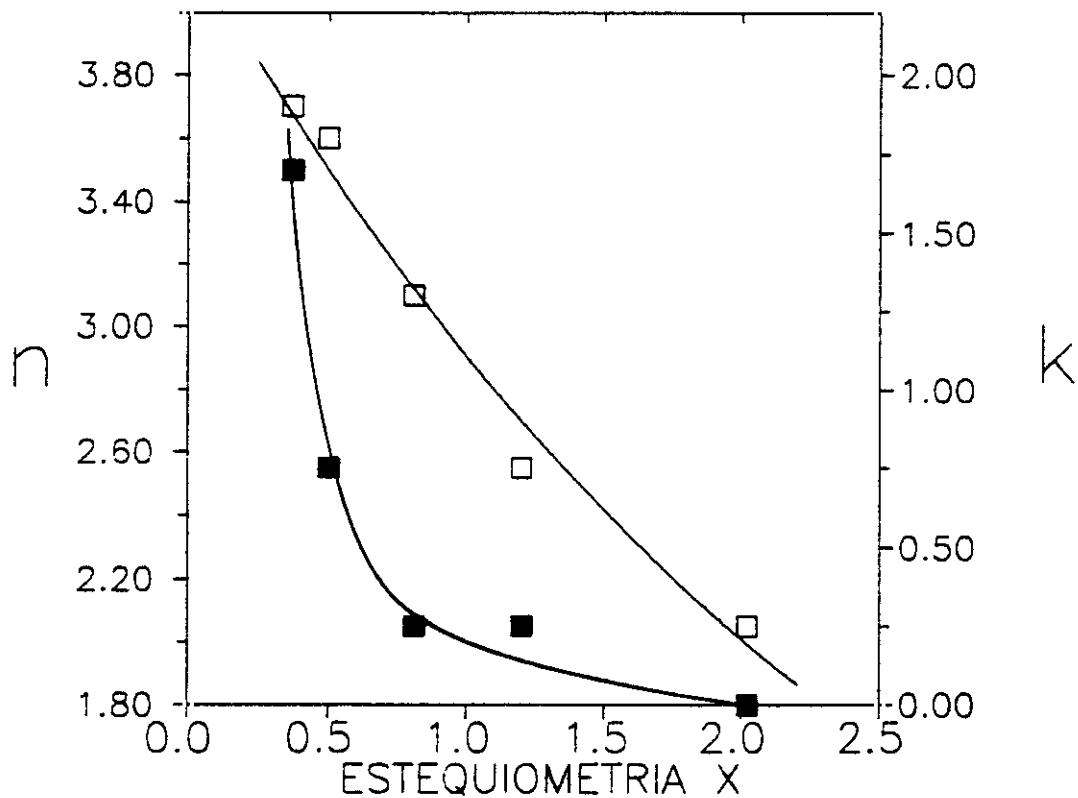


Figura 4.4.2

Parte real n (□) e imaginaria k (■) del índice de refracción de láminas de SbO_x depositadas por pulverización catódica en atmósfera de oxígeno en función de la estequiometría x de las láminas. La longitud de onda es 633 nm.

(Fig. 4.4.2) y por otro, las propiedades estructurales y térmicas de la lámina pueden depender también de la estequiometría^{215,216} por lo que la respuesta de cada lámina una vez que la energía del láser ha sido depositada será en general diferente.

Aunque se estudió todas las láminas incluidas en la Fig. 4.4.1, la presentación de resultados se centrará en dos láminas de composición $x=0.81$ (caso subestequiométrico) y $x=2.02$ (caso estequiométrico) respectivamente. La elección de la lámina de estequiometría $x=0.81$ se debe a tres motivos: (a) Es una lámina subestequiométrica respecto a todos los óxidos de Sb estables¹⁸²

y por tanto susceptible a priori de "admitir" oxígeno hasta el valor que correspondería a un óxido estequiométrico, (b) en valor absoluto tiene un contenido de oxígeno alto, lo cual aumenta la sensibilidad de las medidas nucleares para detectar cualquier tipo de variación (pérdida/ganancia) de oxígeno durante la irradiación y (c) el comportamiento de sus transitorios de reflectancia es cualitativamente igual al del resto de las láminas con estequiometría $x < 2$, pero debido al acoplo de índices con el substrato de Si, el cambio de sus propiedades ópticas durante la irradiación tanto en vacío como en una atmósfera de oxígeno es mayor, lo que facilita el seguimiento óptico de la transformación.

La lámina de composición $x = 2.02$ corresponde nominalmente (y dentro del error experimental) al óxido estequiométrico de Sb: Sb_2O_4 por lo que consideramos que su comportamiento puede ser representativo de lo que sucede en los sistemas estequiométricos. Además el comportamiento de sus propiedades ópticas durante la irradiación con láser, es diferente al de las láminas con $x < 2$, lo que nos lleva a pensar que en este caso, la irradiación láser conduce a procesos esencialmente distintos respecto al caso de las láminas subestequiométricas.

4.4.2 Cambios ópticos e incorporación de oxígeno: el caso subestequiométrico.

En la Figura 4.4.3 se muestra la evolución de la reflectancia de la lámina de composición $SbO_{0.81}$ en función del tiempo, durante la irradiación multipulso en vacío (1×10^{-5} mbar), con una densidad de energía por pulso de 35 mJ/cm^2 . El primer

pulso induce un aumento de reflectancia hasta un máximo que es transitorio; transcurridos unas decenas de ns, la reflectancia del material disminuye recuperando aproximadamente su valor inicial. La llegada del segundo pulso provoca un fuerte aumento de la reflectancia hasta un valor un 30% mayor respecto que el

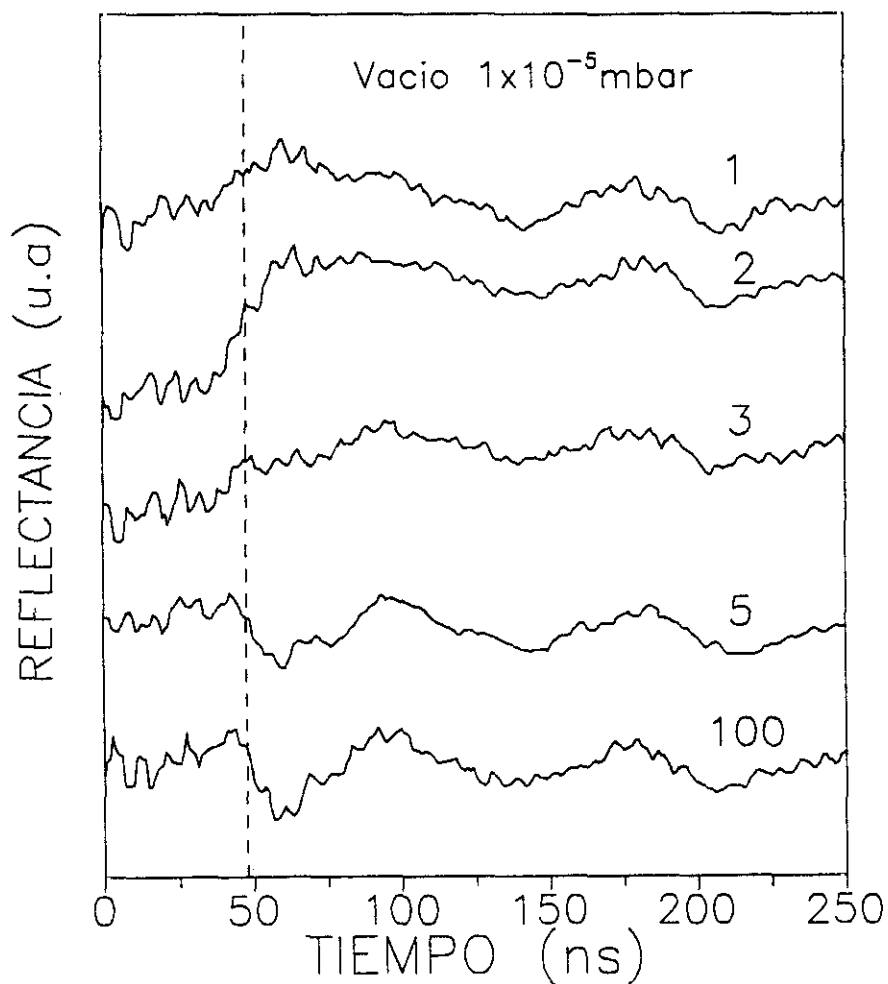


Figura 4.4.3

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de $SbO_{0.81}$ con 100 pulsos láser de 35 mJ/cm^2 en vacío. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos. La línea de trazos señala el tiempo del máximo del pulso de irradiación.

valor inicial, cambio que se mantiene a lo largo del tiempo, lo que indica la presencia de una transformación permanente en el material. El transitorio correspondiente al tercer pulso es cualitativamente similar al anterior, aunque el aumento permanente de reflectancia inducido es menor (en torno al 20%). Entre el cuarto y el quinto pulso, el aspecto de los transitorios cambia radicalmente. La llegada del pulso láser provoca una disminución de la reflectancia hasta un valor mínimo para a continuación volver a aumentar hasta un valor aproximadamente igual al valor inicial. Debido a su parecido con los transitorios mostrados durante la irradiación en vacío del Sb puro, llamaremos a estos transitorios "tipo semimetal". Los siguientes pulsos inducen transitorios similares, si bien se observa que la reflectancia del material va aumentando de forma continua.

Ya que las irradiaciones descritas arriba se hicieron en vacío, es de esperar que los cambios permanentes de reflectancia observados se deban a algún tipo de proceso "no reactivo". La evolución de la reflectancia del material en las mismas condiciones de densidad de energía y número de pulsos pero en atmósfera reactiva de oxígeno (presión de oxígeno de 0.1 bar) se muestran en la Figura 4.4.4. Aunque la forma de los transitorios guarda una gran similitud con la de los transitorios obtenidos durante la irradiación en vacío, hay una diferencia importante que no puede apreciarse en la figura. Durante los primeros pulsos la reflectancia del material aumenta como ocurría al irradiar en vacío, pero los pulsos siguientes provocan una disminución monótona de la misma (al contrario de lo que sucedía

durante las irradiaciones en vacío). Un comportamiento similar se encontró en las irradiaciones hechas a mayor presión de oxígeno y/o mayor densidad de energía.

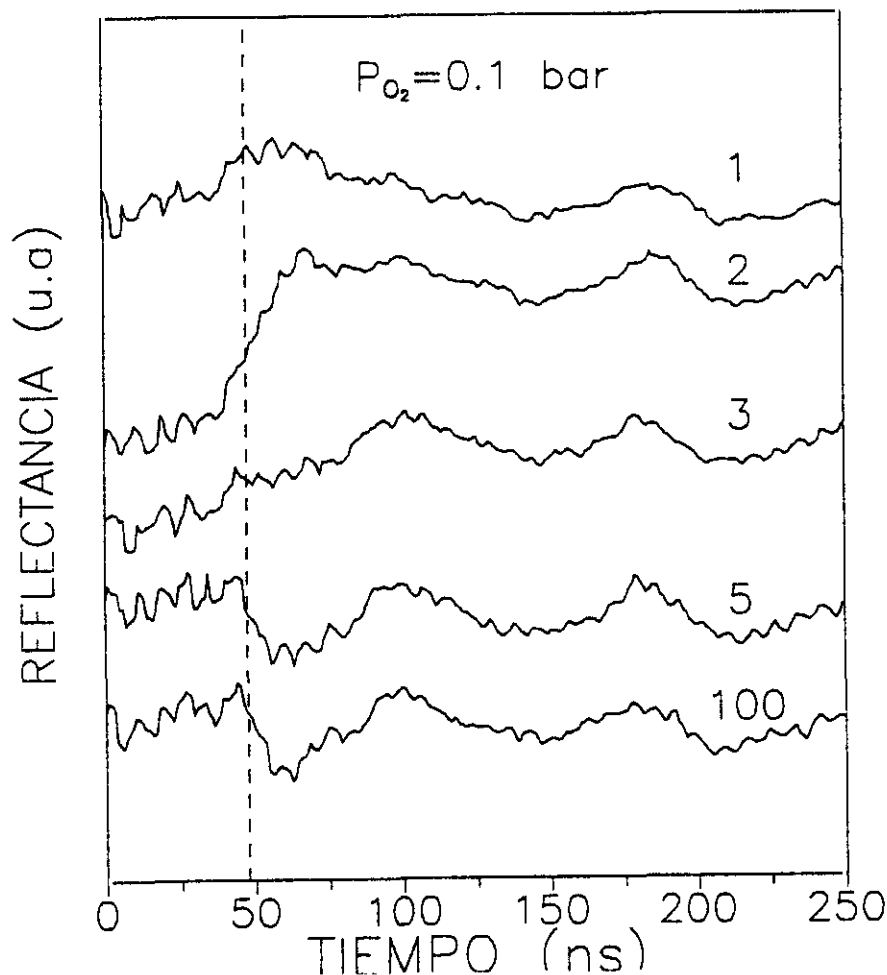


Figura 4.4.4

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de $SbO_{0.81}$ con 100 pulsos láser de 35 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 0.1 bar. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos. La línea de trazos señala el tiempo del máximo del pulso de irradiación.

Las diferencias descritas pueden apreciarse mas claramente en la Figura 4.4.5, donde se ha representado la evolución con el número de pulsos de la reflectancia de la lámina normalizada a la reflectancia inicial. La gráfica incluye los resultados obtenidos en función de la densidad de energía y las condiciones de presión utilizadas. Se observa claramente como durante los

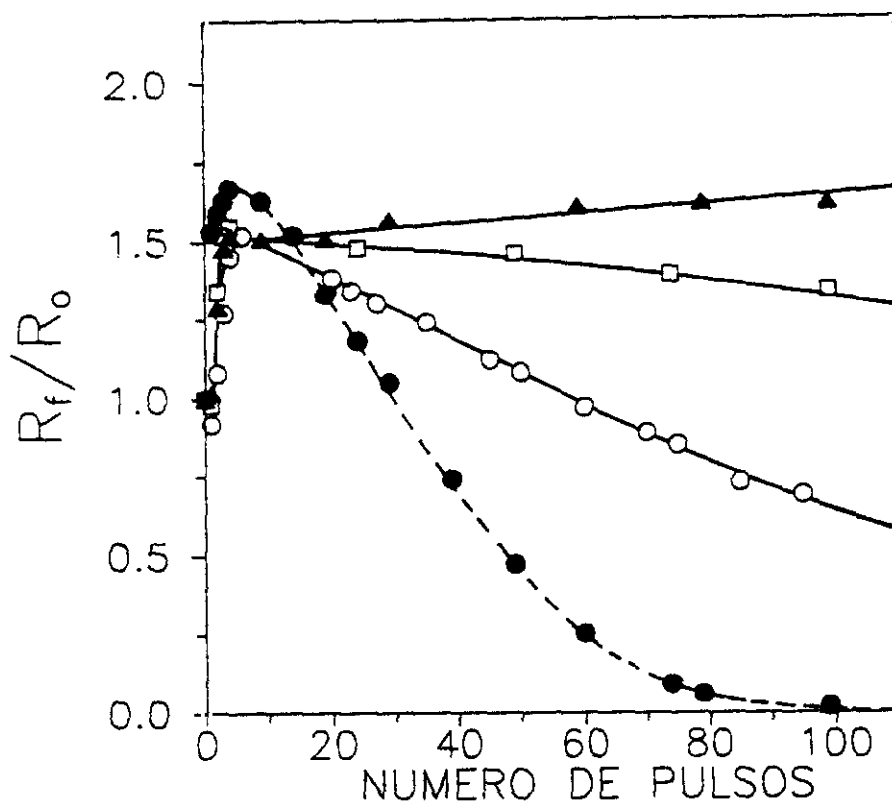


Figura 4.4.5

Evolución de la reflectancia final obtenida de los transitorios de reflectancia al irradiar una lámina de $\text{SbO}_{0.81}$ en vacío (▲) y a una presión de oxígeno de 0.1 (□) y 1.2 (○) bar con el número de pulsos. La densidad de energía utilizada fue en todos los casos de 35 mJ/cm^2 . Se incluyen resultados obtenidos a 1.2 bar y una densidad de energía de 65 mJ/cm^2 (●). Los valores de reflectancia están referidos al valor inicial.

cinco primeros pulsos la reflectancia de la lámina aumenta y este cambio no parece sensible a las condiciones de presión utilizadas durante la irradiación. Una vez que se alcanza un nivel de reflectancia que es un 50% mayor que el inicial, el efecto de la presión de oxígeno se hace evidente: mientras que irradiar en vacío provoca un aumento lento de la reflectancia de la lámina, las irradiaciones en atmósfera de oxígeno inducen la disminución de la misma. Este último proceso es más rápido cuanto más elevada es la presión de oxígeno utilizada o cuando se aumenta la densidad de energía.

Por tanto podemos concluir que independientemente de la densidad de energía, en los primeros estadios de la transformación se produce un cambio de las propiedades ópticas de la lámina que no depende de la presión de oxígeno utilizada y por tanto se trata de un proceso "no reactivo". La variación de las propiedades ópticas observadas en los pulsos siguientes, es función no sólo de la densidad de energía utilizada, sino también de las condiciones de presión. Todo ello parece indicar que la cinética de oxidación es compleja, ya que varios procesos pueden estar activos simultáneamente y contribuyendo por tanto al cambio de propiedades ópticas observado.

Con el fin de separar de forma inequívoca la contribución reactiva al cambio de las propiedades ópticas, se analizó mediante RBS-NRA la composición de las áreas irradiadas con diferente número de pulsos. La comparación entre la evolución de cada elemento por separado (Sb y oxígeno) a medida que aumenta el número de pulsos, y los valores correspondientes a la lámina original no irradiada, permite deducir cual es el elemento que se incorpora, cual sufre pérdidas y cual es el peso específico de estos procesos en la estequiometría final de la lámina después de la irradiación.

Por ello se ha representado en la Fig. 4.4.6 tanto los resultados del cambio de estequiometría como la evolución de la concentración de cada elemento normalizada a su valor inicial, en función del número de pulsos. Las medidas se realizaron sobre áreas irradiadas con una densidad de energía de 65 mJ/cm^2 y se han incluido en la figura los resultados obtenidos en las tres condiciones de presión utilizadas. Se observa como las

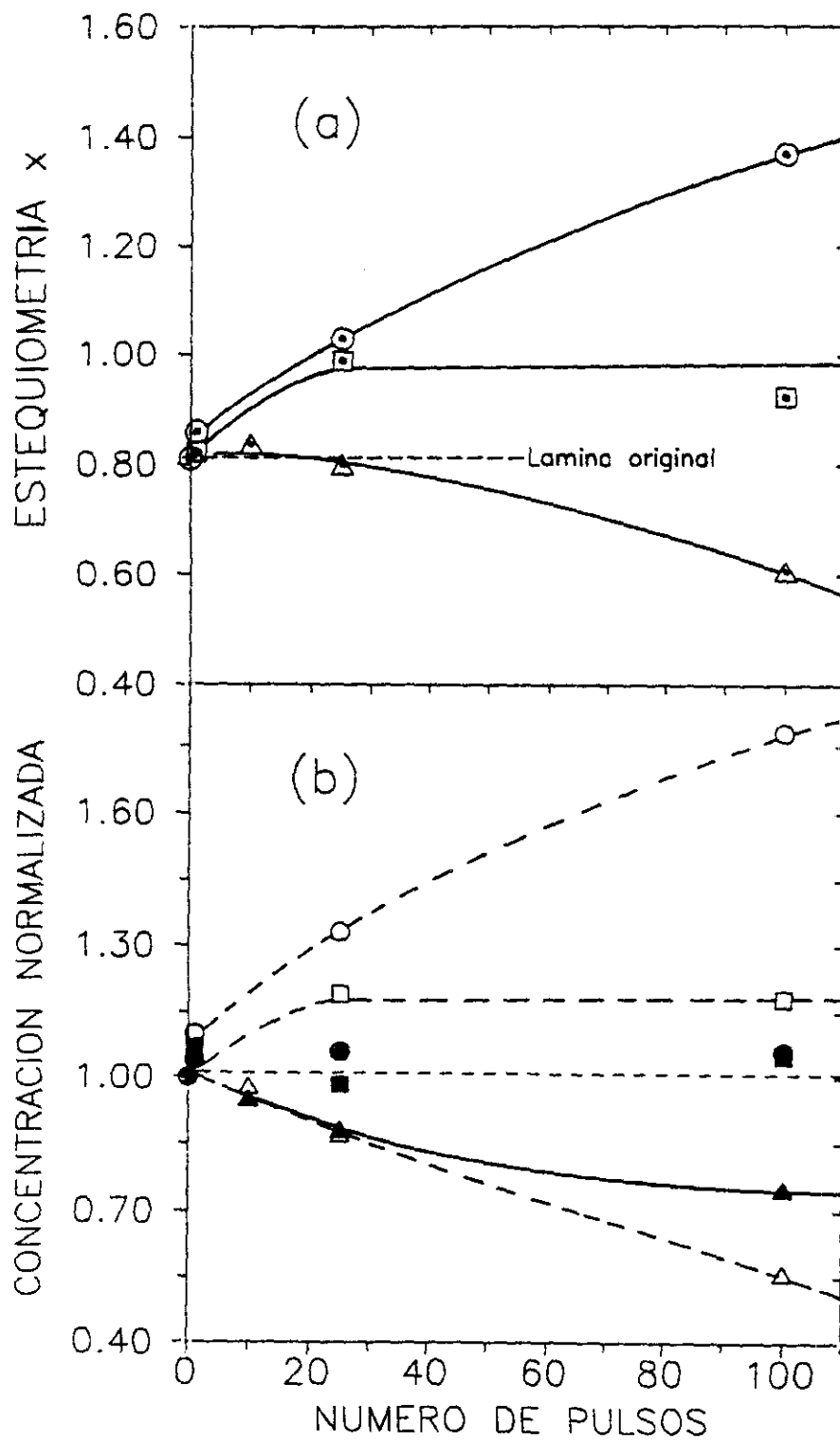


Figura 4.4.6

Evolución de la estequiometría (a) y de la concentración de átomos de Sb (▲, ●, ■) y de oxígeno (Δ, ○, □) (b) en función del número de pulsos cuando se irradia una lámina de $\text{SbO}_{0.81}$ en vacío (▲, ▲, Δ) y en una presión de oxígeno de 0.1 (□, ■, □) y 1.2 (○, ●, ○) bar.

irradiaciones realizadas en vacío inducen la pérdida simultánea de oxígeno y Sb. La pérdida de material durante los primeros pulsos es aproximadamente estequiométrica, pero tras 100 pulsos, ha habido una pérdida preferencial de oxígeno frente al Sb y consecuentemente una reducción de estequiometría. Como consecuencia de este proceso la lámina se deteriora ópticamente.

Los resultados obtenidos cuando se irradia la lámina en una atmósfera de oxígeno, indican que la estequiometría aumenta de forma progresiva con el incremento del número de pulsos, siendo mayor el cambio cuanto mayor es la presión de oxígeno o mayor es la densidad de energía utilizada. Puesto que la cantidad de Sb permanece constante dentro del error experimental, el incremento de la estequiometría de las láminas se debe a un aumento de la cantidad de oxígeno y ya que dicho aumento depende de la presión de oxígeno, puede concluirse que la incorporación se produce desde el ambiente.

4.4.3 Cambios ópticos e incorporación de oxígeno: El caso estequiométrico.

La forma de los transitorios obtenidos al irradiar la lámina de estequiometría $\text{SbO}_{2.02}$ en vacío (1×10^{-5} mbar) con una densidad de energía de 21 mJ/cm^2 (Figura 4.4.7) es completamente distinta de la que se obtuvo al irradiar las láminas de SbO_x ($x < 2$) en condiciones análogas.

La llegada del pulso láser provoca un aumento de la reflectancia de la lámina hasta un valor máximo, seguido el cual se produce una bajada abrupta hasta un valor inferior al valor

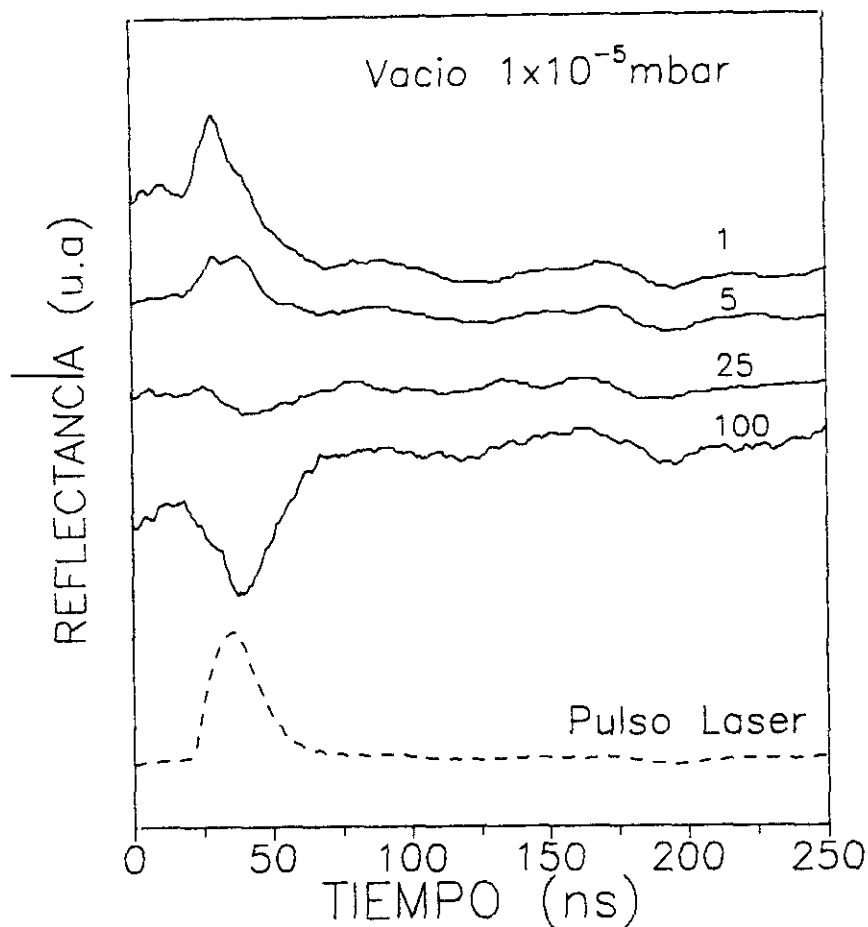


Figura 4.4.7

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de $\text{SbO}_{2.02}$ con 100 pulsos láser de 21 mJ/cm^2 en vacío. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

de la reflectancia de la lámina original. Este valor se mantiene sin cambios durante más de 500 ns (el tiempo máximo que se monitorizó la transformación) pero si se mide el valor final de la reflectancia trascurridos unos pocos segundos, se encuentra que dicho valor es ligeramente superior al mostrado en la figura. Los pulsos siguientes inducen un transitorio óptico de las mismas características descritas pero en los cuales el máximo transitorio va siendo de menor intensidad a medida que el número de pulsos aumenta. A partir del pulso 20 y coincidiendo con una

ligera estabilización del valor de la reflectancia de la lámina, los transitorios empiezan a mostrar un aspecto diferente. La llegada del pulso láser origina ahora una disminución transitoria de la reflectancia hasta un valor mínimo pasado el cual, la reflectancia se recupera. Aunque no se aprecia claramente en la figura, el valor final de la reflectancia es ligeramente superior al valor que tenía antes de la llegada del pulso láser. En los siguientes pulsos, la intensidad relativa del mínimo transitorio aumenta de forma clara hasta tener una forma de "pico negativo", mientras que tras cada pulso el nivel de reflectancia continúa aumentando.

En la Figura 4.4.8 se ha representado la serie de transitorios obtenidos en las mismas condiciones de densidad de energía (21 mJ/cm^2), pero al irradiar en una presión de oxígeno de 1.2 bar. Los primeros transitorios y su evolución con el número de pulsos son iguales que los obtenidos al irradiar en vacío. Sin embargo, una vez que la disminución del valor final de la reflectancia se ha estabilizado, los siguientes pulsos no inducen ningún cambio permanente observable en los transitorios. La llegada del pulso láser provoca un aumento transitorio de la reflectancia hasta un valor máximo, para a continuación disminuir, recuperando el valor que tenía antes del pulso láser. Estos transitorios recuerdan los obtenidos al irradiar con láser semiconductores clásicos (Si, Ge, AsGa...) y nos referiremos a ellos como de tipo "semiconductor". Además, el valor del máximo de reflectancia sugiere⁷⁸ que la superficie de la lámina funde en estas condiciones.

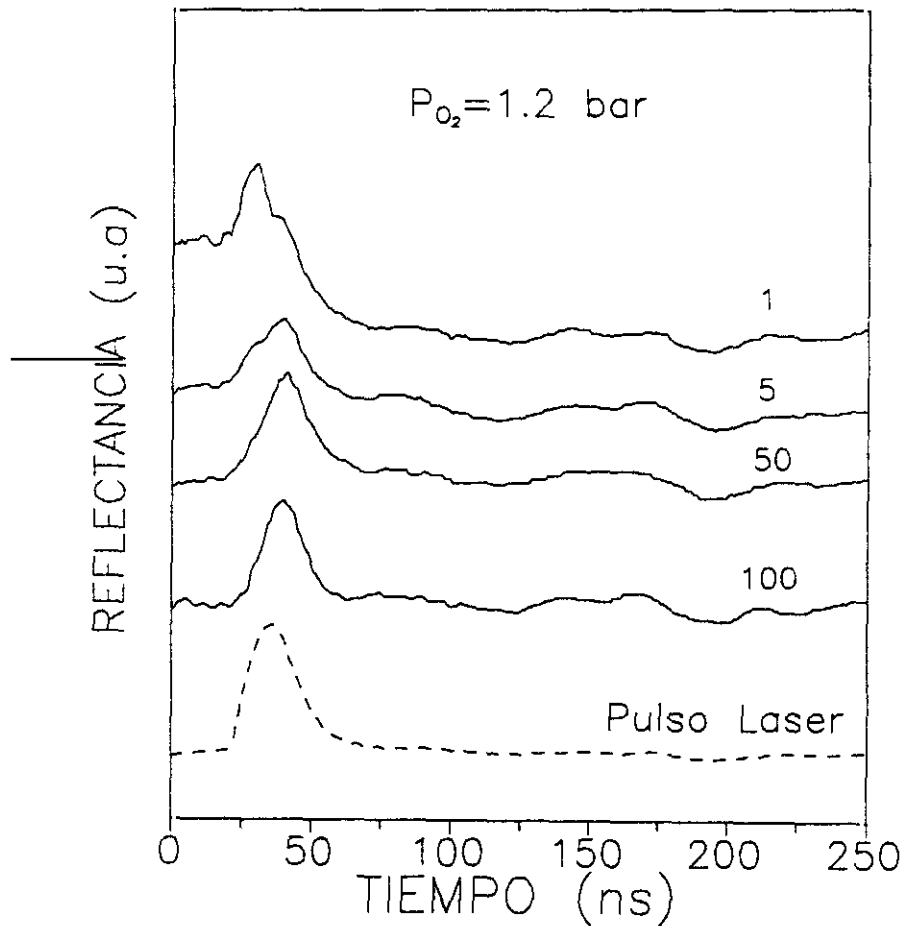


Figura 4.4.8

Transitorios de reflectancia obtenidos al irradiar una lámina de $\text{SbO}_{2.02}$ con 100 pulsos láser de 21 mJ/cm^2 en una presión de oxígeno de 1.2 bar. El número sobre el transitorio indica el número de pulsos acumulados sobre la zona de la muestra, representándose el último de ellos.

En la Figura 4.4.9 se ha representado la evolución del valor final de reflectancia de la lámina normalizado al valor inicial durante las irradiaciones en vacío y en atmósfera de oxígeno. Como se aprecia de esta figura y al contrario de lo que sucedía en las láminas subestequiométricas, la reflectancia de la lámina disminuye inicialmente a medida que aumenta el número de pulsos (10 primeros pulsos), y dicha disminución es independiente de las condiciones de presión. Al incrementar el número de pulsos, la reflectancia de la lámina irradiada en vacío comienza a aumentar

de forma significativa. Por el contrario, al irradiar en una atmósfera de oxígeno, la reflectancia sigue disminuyendo a un ritmo mas lento a medida que se acumula un mayor número de pulsos. Los resultados obtenidos al irradiar con una densidad de energía mayor (40 mJ/cm^2) son análogos.

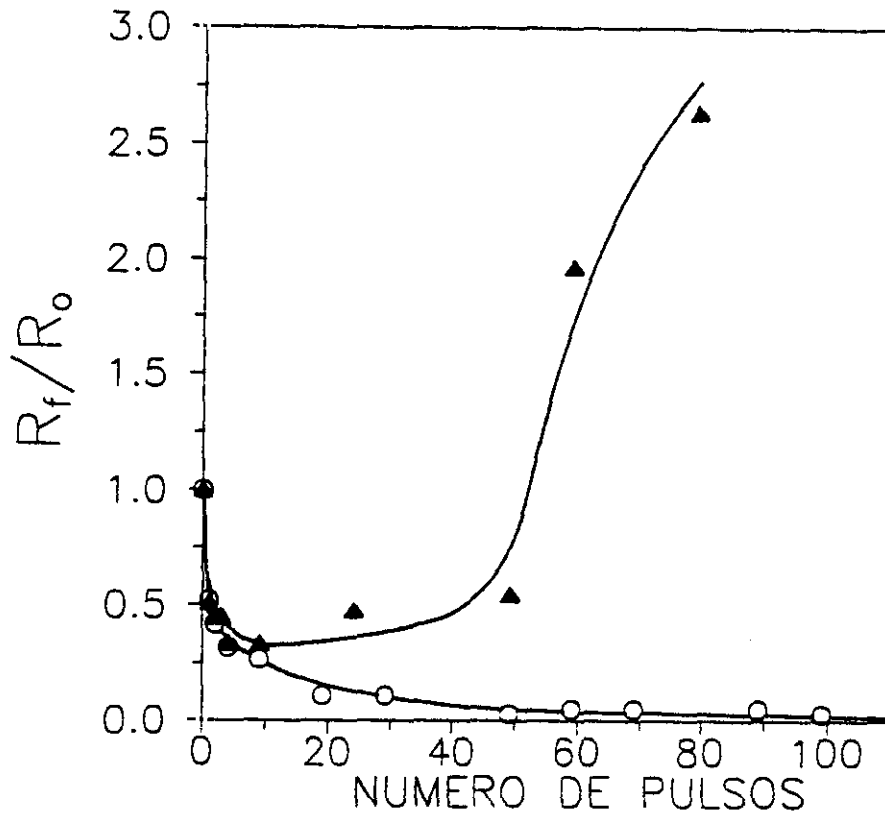


Figura 4.4.9 Evolución de la reflectancia final obtenida de los transitorios de reflectancia al irradiar una lámina de $\text{SbO}_{2.02}$ en vacío (▲) y a una presión de oxígeno de 1.2 bar (○) con el número de pulsos. La densidad de energía utilizada fué en todos los casos de 21 mJ/cm^2 . Los valores de reflectancia están referidos al valor inicial.

Los resultados relativos al cambio de la estequiometría inducido en la lámina después de 100 pulsos para las distintas condiciones utilizadas tanto de presión como de densidad de energía se recogen en la Tabla 4.4.1 .

Tabla 4.4.1 Estequiometría y concentración de Sb y Oxígeno en función de la densidad de energía y la presión de oxígeno utilizadas durante la irradiación.

	Presión	ESTEQUIOMETRIA	Sb*	Oxígeno*
Lámina original	- - -	2.02	1.00	1.00
21 mJ/cm ²	Vacío [@]	2.13	0.91	0.96
	0.1	2.03	1.00	1.00
	1.2	2.11	1.01	1.06
40 mJ/cm ²	1.2	2.22	1.03	1.14

Vacío[@]: 1×10^{-5} mbar

Sb*: Contenido de Sb respecto del de la lámina original.

Oxígeno*: Contenido de Oxígeno respecto de la lámina original.

La Tabla 4.4.1 no incluye resultados obtenidos **en vacío** al irradiar con pulsos de 40 mJ/cm², pues con sólo 10 pulsos la lámina sufrió importantes pérdidas de Sb y O (13% y 9% respectivamente) y se deteriora. Utilizando una densidad de energía menor (ver Tabla), se observa que hay una pérdida preferencial de Sb con lo cual la lámina se adelgaza y a la vez se "enriquece" en oxígeno. Cuando las irradiaciones se llevan a cabo **en atmósfera de oxígeno**, el incremento de la estequiometría de la lámina es una función de la densidad de energía y de la presión de oxígeno. Además, la cantidad de Sb en las zonas irradiadas referida a la de la lámina original permanece constante (dentro del error experimental) mientras que el

contenido de oxígeno aumenta ligeramente.

4.4.4 Discusión.

Los resultados presentados son consistentes con la existencia de procesos de transformación en las láminas SbO_x solapados con un proceso de tipo reactivo, entendido éste como el cambio de estequiometría que se produce en la lámina por la incorporación de oxígeno desde el ambiente.

Diferentes efectos han sido publicados durante la irradiación con láser de metales²¹⁷ mostrando la influencia que tiene la estructura de la capa del óxido que crece en la cinética de incorporación de oxígeno al metal. El papel de las fronteras de grano como canales activos para la difusión de oxígeno hacia el metal ha llevado a interesarse por los mecanismos de crecimiento de grano tanto durante la irradiación con láser²¹⁸ como durante el recocido térmico²¹⁹. Otros procesos de transformación tales como segregación de Ge en SiGe durante la oxidación térmica de este último²²⁰ o el "colapso" de la estructura columnar de láminas de Ge durante el proceso de oxidación activado por láser²²¹ son ejemplos que ilustran como el crecimiento del óxido puede estar acompañado de alguna transformación no reactiva mas o menos compleja.

Las propiedades ópticas de los óxidos metálicos amorfos está determinada en gran medida por la cinética de transformación de los microcristales metálicos. Ya que el tamaño inicial de los granos metálicos depende fuertemente de las condiciones de crecimiento de la lámina²¹⁵ (y por tanto de su composición final) es de esperar que las láminas presenten unas propiedades ópticas

bajo irradiación que dependan acusadamente de su estequiometría. En particular, los efectos arriba comentados deben estar minimizados en la lámina estequiométrica, donde la fracción de Sb no enlazada puede considerarse despreciable²¹³. Los resultados se discutirán entonces en base a esta diferencia, separando las láminas subestequiométricas de composición $x < 2$, de las estequiométricas ($x = 2$).

4.4.4.1 Láminas subestequiométricas.

los resultados obtenidos al irradiar las láminas subestequiométricas muestran que se produce durante los primeros pulsos de cada serie, un fuerte aumento de la reflectancia (entre un 50 y un 70% en el caso de $x = 0.81$) que sólo depende de la densidad de energía y del número de pulsos (ver Figuras 4.4.5). Adicionalmente no se midió ninguna incorporación de oxígeno apreciable en ninguna de las láminas en estas condiciones. Todos estos hechos llevan razonablemente a concluir que durante los primeros pulsos, los cambios observados en las láminas de SbO_x ($x < 2$) se deben a un proceso de transformación estructural relacionado con la cristalización de la lámina.

Una vez que este cambio estructural parece saturado y el material está en la fase de cristalina de alta reflectancia, la forma de los transitorios, independientemente de las condiciones de presión, es en todos los casos "tipo semimetal". Se ha demostrado en láminas de óxido de Teluro (TeO_x), que la irradiación láser induce la segregación de Te hacia la superficie donde se aglomera y cristaliza en grandes granos^{198, 214}. Si ocurriera un proceso parecido en las láminas de SbO_x , la

superficie del material debería presentar características parecidas a las que tendría una lámina de Sb: alta reflectancia a la longitud de onda del láser sonda, y una disminución transitoria de reflectancia al ser irradiado con un pulso láser. Esta interpretación es consistente con el gran aumento de reflectancia obtenido durante los primeros pulsos (Figura 4.4.5) y la forma de los transitorios "tipo semimetal" que se observa a continuación (Figuras 4.4.3, 4.4.4). Por otra parte, una vez que la transformación mencionada arriba parece estabilizada, empiezan a ocurrir procesos de pérdida de material y/o incorporación de oxígeno.

De acuerdo con las medidas RBS y NRA (Figura 4.4.6) la irradiación en vacío produce pérdida preferencial de oxígeno y por tanto la superficie se enriquece en Sb. Esto provoca el aumento adicional de la reflectancia de la lámina (Figura 4.4.5). Por el contrario al irradiar en una atmósfera de oxígeno, la reflectancia de la lámina (dominada por el comportamiento de su superficie enriquecida en Sb) disminuye debido al crecimiento de un óxido en la superficie de forma completamente similar a lo que encontramos en las láminas de Sb puro (Figuras 4.3.5 y 4.3.8). Adicionalmente se comprobó que el mínimo de la variación transitoria de reflectancia en los transitorios "tipo semimetal" está en torno a un 6%, valor que corresponde al inicio de la fusión homogénea del Sb.

Se puede concluir que la cinética de incorporación de oxígeno en estas láminas en régimen multipulso es compleja, con diferentes mecanismos cuya contribución relativa varía a lo largo de los diferentes estadios de la transformación.

Secuencialmente se podría describir el proceso como sigue:

Los primeros pulsos inducen la cristalización de la lámina en un proceso donde puede producirse la segregación del Sb no enlazado del óxido hacia la superficie de la lámina debido al gradiente térmico establecido durante la irradiación^{198, 214}. Este proceso no provoca ningún cambio en la composición total de la lámina pero enriquece su superficie en Sb, con el consiguiente aumento de la reflectancia. El valor de la reflectancia final alcanzado depende de la densidad de energía utilizada y del número de pulsos, lo que significa que la transformación de la lámina no ha sido suficiente para saturar en profundidad el láser sonda o bien que las microestructuras finales (tamaño de grano, orientación...) son algo diferentes.

A partir del momento en que la lámina está en el estado de alta reflectancia, su superficie se comporta esencialmente como una capa de Sb ligeramente oxidada. Los pulsos siguientes inducen la fusión de esta capa superficial y el oxígeno se incorpora preferentemente en la fase líquida de modo similar a lo descrito en el apartado 4.3. Ya que el resto de la lámina debe estar formado esencialmente por óxido estequiométrico^{109,110}, actúa como una barrera frente a la incorporación de oxígeno y es en la capa mas externa donde ésta se produce. La incorporación de oxígeno progresaría siempre que el frente de fusión "encuentre" mas material subestequiométrico. Este mecanismo explica que, en ausencia de fenómenos de evaporación, la mayor incorporación de oxígeno se produzca a la mayor densidad de energía utilizada pues en ese caso el frente de fusión penetra a mayor profundidad.

4.4.4.2 Láminas estequiométricas.

Los resultados obtenidos en la lámina estequiométrica ($x=2.02$) están también condicionados por la presencia de transformaciones estructurales durante los primeros pulsos. Esto es apoyado de nuevo por el hecho de que los cambios de reflectancia (en este estadio) son independientes de las condiciones de presión utilizadas. Es de destacar que, al contrario de lo que ocurría en las láminas con $x < 2$, la reflectancia de la lámina disminuye al ser irradiada con un sólo pulso en torno a un 50%. Este hecho y la propia forma de los transitorios de reflectancia (Figuras 4.4.7 y 4.4.8) indican que la naturaleza del proceso seguido por esta lámina es claramente distinto y debe estar relacionado con el hecho de que la cantidad de Sb en fase metálica debe estar minimizada. Es razonable suponer entonces que las propiedades ópticas de la lámina al cristalizar no van a venir dominadas por procesos de enriquecimiento de la superficie en Sb como en el caso anterior. Las transformaciones inducidas por los pulsos posteriores, dependen de las condiciones de presión utilizadas como se pone de manifiesto en los transitorios de reflectancia (Figs. 4.4.7 y 4.4.8). Durante las irradiaciones en vacío, la reflectancia del material aumenta rápidamente (Fig. 4.4.9) a la vez que se hace patente la presencia de un "pico negativo" en los transitorios de reflectancia. El aumento de la reflectancia no tiene que ver en este caso, con el enriquecimiento de la superficie en Sb sino con la evaporación progresiva de la superficie como ponen de manifiesto los resultados obtenidos por RBS y NRA (ver Tabla

4.4.1). Esta evaporación se debe probablemente a la alta presión de vapor de los óxidos de Sb¹⁸². El material evaporado es capaz de absorber parcialmente el haz de monitorización, provocando así la aparición del pico negativo observada en el transitorio de reflectancia del material de nuevo análoga a lo que ya encontramos en c-Ge y c-Sb. Una prueba adicional se obtiene al simular la evolución de la reflectancia de la lámina cristalizada tras un pulso cuando se evapora. Para ello se sigue el mismo procedimiento explicado en el apartado 4.2 para las láminas de GeO_x. La disminución de la reflectancia de un 50% al cristalizar la lámina en el primer pulso (Fig. 4.4.9) se debe a que el índice n de la lámina pasa de 2.05 a 1.9, asumiendo que ni el valor de la parte compleja del índice de refracción (k) ni el espesor de la lámina cambian²⁰⁵. Con este valor de n la simulación del cambio de reflectancia de la lámina a medida que se evapora (Fig. 4.4.10), concuerda cualitativamente con los resultados obtenidos al irradiar en vacío (ver Fig.4.4.9).

En el caso de las irradiaciones realizadas en atmósfera de oxígeno se produce un aumento neto de la estequiometría de la lámina que depende de la presión de oxígeno y de la densidad de energía utilizada. La incorporación de oxígeno provoca una disminución de la reflectancia (Fig. 4.4.9) que en este caso hay que relacionarla con la disminución del valor de n y k de la lámina a medida que aumenta su estequiometría (ver Fig. 4.4.2). No se puede descartar sin embargo una contribución adicional a la disminución de la reflectancia debido a la formación de "voids" durante la irradiación multipulso.

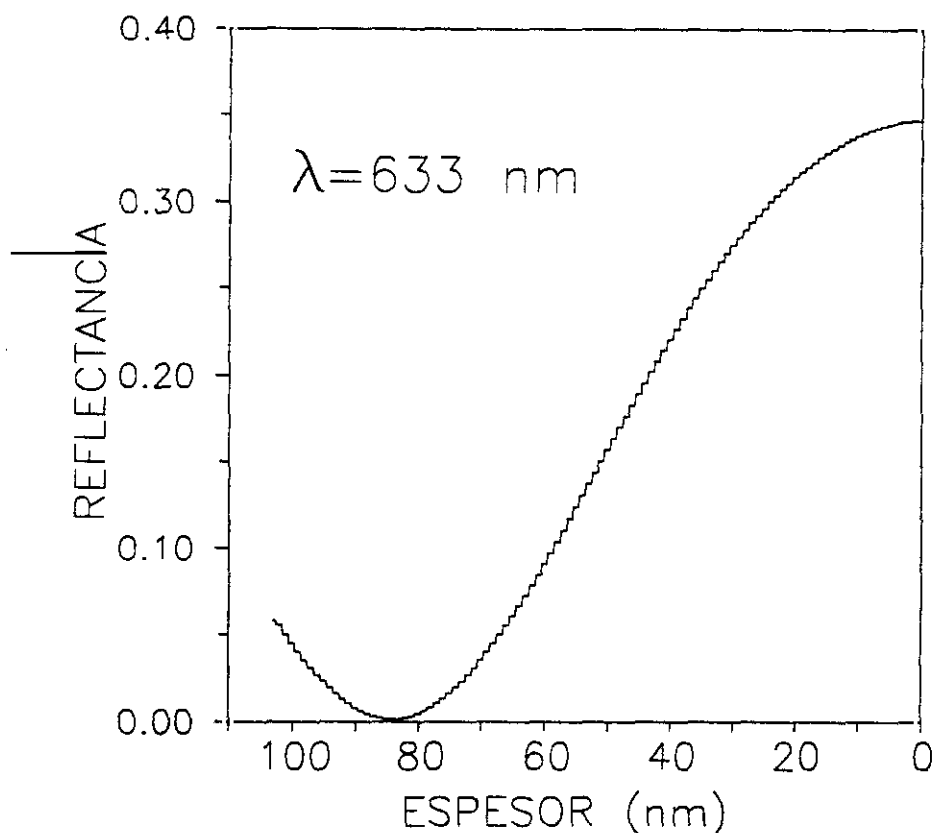


Figura 4.4.10

Simulación de la reflectancia normalizada al valor inicial a la longitud de onda de monitorización (633 nm) del sistema óxido cristalizado/Si, en función del espesor de óxido. El espesor de la lámina original (103 nm) se estimó utilizando una densidad de 3.9 gr/cm³ correspondiente al Sb₂O₄, y el número de átomos/cm² de Sb y O obtenidos por RBS-NRA.

Es interesante notar que en este caso el cambio máximo de composición medido (100 pulsos 40 mJ/cm², 1.2 bar) es relativamente pequeño ($\approx 10\%$) cuando se le compara con los cambios obtenidos en la lámina subestequiométrica en parecidas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos del análisis RBS y NRA, indican que no hay evaporación del óxido en las condiciones de densidad de energía y presión utilizadas, por lo que un mecanismo basado en la competencia entre incorporación de oxígeno y evaporación desde el óxido no puede invocarse. La "dificultad" para la incorporación de oxígeno (y por tanto la

mayor estabilidad de la lámina frente a la oxidación) podría deberse a su caracter estequiométrico que reduce la fracción de material susceptible de ser oxidado presentando por tanto un gradiente químico para la reacción reducido. En este contexto la incorporación de oxígeno se debe fundamentalmente a que el proceso transcurre en fase líquida a alta velocidad y fuera del equilibrio lo que incrementa su solubilidad²²². Diferentes mecanismos tales como formación de una solución sólida²²³, o de otras fases de óxido de Sb estables o metaestables, podrían ser los responsables del "exceso" de oxígeno sobre la composición estequiométrica.

4.4.4.3 Procesos de cristalización en láminas de SbO_x .

Hemos demostrado que las láminas de SbO_x tanto estequiométricas ($x=2$) como subestequiométricas ($x<2$), presentan un proceso de transformación de fase durante los primeros pulsos de la irradiación (típicamente 5-10 pulsos). Dicha transformación de fase produce un contraste óptico de mas de un 50% en reflectancia y tiene lugar en tiempos de decenas de ns. Nos encontramos por tanto ante unos materiales que presentan una alta velocidad de cristalización con un alto contraste óptico y por tanto *son materiales adecuados para el almacenamiento óptico de la información*. Nuestros resultados demuestran que son óptimos para memorias ópticas permanentes y rápidas (la transformación se induce con pulsos de 12 ns) y son materiales potenciales para memorias ópticas borrables ultrarrápidas. La razón de esto último es que al cristalizar con pulsos tan cortos como 12 ns, la reversibilidad de fase (amorfización) habrá que inducir la

utilizando pulsos aún mas cortos (en el rango de picosegundos y femtosegundos).

Nuestros resultados muestran además que los óxidos subestequiométricos presentan una tendencia a incorporar oxígeno al ser irradiados en régimen de multipulso, lo que puede condicionar su estabilidad en ciclos repetitivos de escritura-borrado. La optimización del material para su aplicación a sistemas borrables debe entonces tender a utilizar láminas estequiométricas o de composición próxima a la estequiométrica, cuya estabilidad frente a la oxidación hemos demostrado que es mas alta.

V. CONCLUSIONES.

Los resultados de este trabajo nos permiten concluir que las técnicas de ablación e irradiación láser producen en atmósfera controlada, láminas delgadas de óxido de semiconductor y semimetal de buena calidad óptica. El control óptico en tiempo real del proceso de obtención, nos ha permitido establecer la cinética de deposición y crecimiento de los óxidos. De esta forma se ha identificado los mecanismos últimos responsables de las características observadas en los procesos y en los óxidos obtenidos, a saber, la presencia de especies energéticas en la fase gaseosa y la relación entre los flujos atómicos que llegan al substrato en el caso de la ablación láser y la activación térmica en fase líquida junto con el cambio dinámico de las propiedades ópticas en el caso de la irradiación láser.

Otras serie de conclusiones de carácter particular se enumeran a continuación:

* Sobre las láminas delgadas obtenidas por ablación láser.

a) Se ha obtenido *por primera vez*, láminas estequiométricas de GeO_2 y láminas GeO_x ($x < 2$) de buena calidad óptica mediante ablación láser, demostrándose que las láminas de GeO_2 son ópticamente mas densas que las obtenidas por evaporación térmica.

b) Se ha demostrado que los óxidos subestequiométricos de GeO_x ($x < 2$), se comportan ópticamente como una mezcla de $\alpha\text{-Ge}$ y $\alpha\text{-GeO}_2$ y por tanto se ha demostrado que la composición de los óxidos de GeO_x ($x < 2$) puede determinarse ópticamente.

c) Se ha demostrado que la formación del óxido sucede preferentemente en el sustrato, estando la estequiometría del óxido determinada por la relación entre el flujo de átomos de oxígeno y de Ge que llegan al sustrato.

* Sobre el proceso de ablación láser.

d) Se ha demostrado que en el proceso de ablación de un blanco de Ge tanto en vacío como en una atmósfera reactiva, las primeras especies presentes en la pluma son las cargadas (iones y electrones), siendo las especies rápidas (neutros e iones) expulsadas directamente del blanco mientras que las especies lentas (sólo neutros) se forman por la recombinación de iones.

e) Se ha demostrado la existencia de un mecanismo de eyección de naturaleza no térmica durante la ablación de Ge con densidades de energía muy por debajo del umbral de fusión del Ge.

* Sobre el proceso de irradiación láser en atmósfera controlada.

f) Se ha demostrado *por primera vez*, que las medidas de reflectividad (reflectancia) en tiempo real con resolución de ns, permiten determinar y controlar de forma efectiva la cinética de

oxidación y transformación de óxido por irradiación láser, siendo su utilización especialmente indicada en los sistemas materiales en los que la absorción de la energía del láser está ópticamente regulada.

g) El proceso de oxidación por irradiación láser está térmicamente activado ya que la incorporación significativa de oxígeno ocurre una vez que funde la superficie de la muestra.

h) La cinética de crecimiento del óxido en Ge y Sb está determinada en cada instante por el acoplo óptico a la longitud de onda de irradiación entre el óxido y el substrato, lo que origina una velocidad de crecimiento no constante. El espesor final de la capa de óxido está limitado por un proceso de evaporación o "sputtering" parcial que solapa con el proceso de crecimiento. Su contribución se reduce al disminuir la densidad de energía utilizada por lo que puede obtenerse óxidos de mayor espesor con una menor densidad energía .

* Sobre los materiales irradiados con láser en atmósfera controlada.

i) En todas las láminas amorfas estudiadas, el proceso de incorporación de oxígeno viene precedido por la cristalización de la lámina. Se ha determinado la contribución de la incorporación de oxígeno al cambio de propiedades ópticas de la lámina separándola de la contribución debida a la transformación estructural.

j) Se ha demostrado que en general, los óxidos estequiométricos son sistemas materiales estables mientras que los subestequiométricos se transforman hacia composiciones más ricas en oxígeno. El valor porcentual de dicha transformación depende de los parámetros experimentales utilizados (número de pulsos, presión de oxígeno y densidad de energía) y de la estequiometría inicial de la lámina.

k) Se ha demostrado que los óxidos subestequiométricos de Ge y Sb tienen una velocidad de cristalización alta (en el rango de las decenas de ns) presentando los óxidos de Sb un contraste óptico importante en el cambio de fase, lo que les hace especialmente adecuados como materiales ultrarrápidos para el almacenamiento óptico de la información.

APÉNDICE.

A continuación se detalla el procedimiento seguido para estimar el espesor de las láminas MO_x ($M = \text{Ge}$ ó Sb). La hipótesis de partida es asumir que el óxido es una mezcla de un óxido estequiométrico (fase MO_A) y de un elemento simple (fase M), de los cuales se conoce su densidad (ρ_{MO} y ρ_M respectivamente). La densidad del óxido MO_x , va a ser entonces un "promedio" de ambas, siendo el factor que "pesa" cada densidad, la fracción atómica de la fase correspondiente. El problema se reduce entonces a encontrar el número de átomos sobre el total que están en la fase MO_A y en la fase M .

Sea $[M]$ el número total de at/cm^2 del elemento M medido por RBS y sea $[O]$ el número total de at/cm^2 de oxígeno medido por NRA. La estequiometría del óxido es por definición:

$$x = \frac{[O]}{[M]} \quad (1)$$

y el número de at/cm^2 total es:

$$[M] + [O] = (1+x) [M] \quad (2)$$

En la fase MO_A el número de at/cm^2 de M y Oxígeno es respectivamente:

$$n_M^A = \frac{[O]}{A} = \frac{x}{A} [M] \quad (3)$$

$$n_O^A = x [M] \quad (4)$$

donde hemos utilizado la expresión (1) para escribir (3) en función de [M].

Por su parte, en la fase M el número de at/cm² será el número total ([M]) menos los que estén en la fase MO_A (expresión (3)):

$$n_M^M = [M] - n_M^A = \left(1 - \frac{x}{A}\right)[M] \quad (5)$$

Es inmediato ahora obtener [(3)+(4)]/(2) la fracción F_{MO} de at/cm² sobre el total que está en fase MO_A:

$$F_{MO} = \frac{1 + \frac{1}{A}}{1+x} x \quad (6)$$

y [(5)/(2)] la fracción F_M en la fase M:

$$F_M = \frac{1 - \frac{x}{A}}{1+x} \quad (7)$$

La densidad del óxido MO_x (ρ_{MO_x}) se calcula entonces como:

$$\rho_{MO_x} = F_{MO} \rho_{MO} + F_M \rho_M \quad (8)$$

y el espesor de la lámina se obtiene de:

$$E_{MO_x} = \frac{P_{MO_x}}{N_{av}} \frac{[M]}{\rho_{MO_x}} \quad (9)$$

donde P_{MO_x} es el peso molecular (g/mol) de la "molécula" MO_x , N_{av} es el número de Avogadro y $[M]$ como se ha mencionado antes es el número total de at/cm² del elemento M. Si la densidad ρ_{MO_x} se expresa en g/cm³, el espesor vendría dado en cm.

PUBLICACIONES

Autores: F. Vega, J. Solís, C.N. Afonso.

Título: *Time-Space resolved optical study of the plasma produced by laser ablation of Ge: the role of the oxygen pressure.*

Revista: SPIE, Eighth International Symposium of Gas Flow and Chemical Lasers, Vol. 1397 (1990) 807.

Autores: F. Vega, C.N. Afonso, J. Solís, R. Serna, C. Ortiz.

Título: *U.V.- laser induced oxidation kinetics of c-Ge :transient reflectivity study.*

Revista: Appl.Surf.Sci. 54 (1992) 341.

Autores: C.N Afonso, F. Vega, J. Solis, F. Catalina, C. Ortega, J. Siejka.

Título: *Laser ablation of Ge in an oxygen environment: plasma and film properties.*

Revista: Appl.Surf.Sci. 54 (1992) 175.

Autores: F. Vega, C.N. Afonso, J. Solís.

Título: *Real time emission spectroscopy during deposition of Ge oxide films by laser ablation.*

Revista: Appl.Surf.Sci. (en prensa).

Autores: F. Vega, C.N. Afonso, J. Solís.

Título: *Real time optical diagnostics of the plume dynamics during laser ablation of Ge in an oxygen environment.*

Revista: J.Appl.Phys 73 (1993) Marzo.

Autores: J. Solis, F. Vega, C.N. Afonso.

Título: *Evidence of a non thermal mechanism for ions and neutral ejection during excimer laser ablation.*

Revista: J.Appl.Phys. (enviado)

Autores: F. Vega, J.C.G. de Sande, C.N. Afonso, C. Ortega, J. Siejka.

Título: *Optical properties of GeOx films obtained by laser deposition and D.C. sputtering in a reactive atmosphere*

Revista: Appl.Opt. (en prensa).

Autores: F. Vega, C.N. Afonso, C. Ortega, J. Siejka.

Título: *Kinetics of pulsed UV laser induced oxidation of c-Ge: the role of optical coupling and material losses.*

Revista: J.Appl.Phys. (enviado).

REFERENCIAS.

1. L.G. Meiners, H.H. Wieder, en "*Semiconductor Surface Passivation*", Mat.Sci.Rep. Vol. 3, Nos 3 y 4, North-Holland-Amsterdam (1988).
2. B.E. Deal en *Semiconductor Silicon*, ed. H.R. Hulff, E. Sirtl, Electrochem. Soc. Princeton (1977), pag. 276.
3. A.J. Learn, J.Vac.Sci.Technol.B 4 (1986) 774.
4. I. Montero, R.J. Gómez-San Román, J.M Albella, A. Climent, J. Perrière, J.Vac.Sci.Technol.B 8 (1990) 544.
5. F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perrière, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Foment, Phys.Rev.B 37 (1988) 6468.
6. R. Pérez-Casero, J. Perrière, J.P. Enard, A. Straboni, B. Vuillermoz, A. Climent, J.M. Martinez-Duart, J.Appl.Phys. 69 (1991) 1407.
7. N. Mikoshiba, J. Murota, A. Kohlhase, Vacuum 41 (1990) 1087.
8. T. Szorényi, P. González, M.D. Fernández, J. Pou, B. León, M. Pérez-Amor, Thin Solid Films 193/194 (1990) 619.
9. B.P. Rai, Phys.Stat.Sol. A, 100 (1987) 189.
10. R. Glang en "*Handbook of Thin Film Technology*", eds. L.I. Maissel, R. Glang, McGraw-Hill (1983), Cap. 1, pag. 54.
11. Consideramos que este es el nombre mas correcto para la técnica de deposición de láminas habitualmente designada como "sputtering" en la literatura de habla inglesa.
12. C. Caperaa, G. Bauda, J.P. Besse, P. Bondot, P. Fessier, M. Jacquet, Mat.Res.Bull. 24 (1989) 1361.
13. Del inglés *Rapid Thermal Processing*.
14. R. Shing, J.Appl.Phys. 63 (1988) R59.
15. J.-J Ganem, S. Rigo, I. Trimaille, G.-N. Lu, P. Molle, Nucl.Inst.Meth.B64 (1992) 778.
16. F. Micheli, I.W. Boyd, Optics and Laser Technology 18 (1986) 313/ F. Micheli, I.W. Boyd, Optics and Laser Technology 19 (1987) 19/ F. Micheli, I.W. Boyd, Optics and Laser Technology 19 (1987) 75.
17. N.H. Rizvi, P.M.W. French, J.R. Taylor, Opt. Lett. 17 (1992) 1605.
18. J.T. Cheung, H. Sankur, C.R.C. Critical Reviews in Solid State and Materials Science 15 (1988) 63.
19. H.M.Smith, A.F.Turner, Appl.Opt. 4 (1965) 147.

20. D.Dijkkamp, T.Venkatesan, X.D.Wu, S.A.Shaheen, N.Jisrawi, Y.H.Min-Lee, W.L.Maclean, M.Croft, *Appl.Phys.Lett.* 51 619 (1987).
21. X.D.Wu, D.Dijkkam, S.B.Olale, A.Ina, E.W.Chase, P.F.Miceli, C.C.Chan, J.M.Tarascon, T.Venkatesan, *Appl. Phys.Lett.* 51 861 (1987).
22. J. Cheung, J. Horwitz, *MRS BULLETIN* Vol. XVII No 2 (1992) 30.
23. J.A. Creer, *J.Vac.Sci.Technol.A*, 10 (1992) 1821.
24. F.Beech, I.W.Boyd en *Photochemical Processing of Electronic Materials*, eds. I.W.Boyd, R.B.Jackman (Academic Press, New York 1991) pag 387-429.
25. En general la definición de *plasma inducido por láser* se utiliza en el caso de un gas ionizado prácticamente en su totalidad. Véase por ejemplo: "*Laser induced plasmas and applications*", Eds L.J. Radziemski, D.A. Cremers, Marcel Dekker, New York (1989).
26. T. Venkatesan, X.D. Wu, A Inam, J.B. Wachman, *Appl.Phys.Lett.*, 52 (1988) 1193.
27. J.T. Cheung, E.-H. Cirlin, N. Otsuka, *Appl.Phys.Lett.* 53 (1988) 310.
28. X. Chen, J. Mazumder, A. Purohit, *Appl.Phys.A*, 52 (1991) 328.
29. O. Auciello, S. Athavale, O.E. Hankins, M. Sito, A.F. Schreiner, N. Biunno, *Appl.Phys.Lett.* 53 (1988) 72.
30. D.B. Geohegan, D.N. Mashburn, *Appl.Phys.Lett.* 55 (1992) 2345.
31. D.B. Geohegan, *Appl.Phys.Lett.* 60 (1992) 2732.
32. R.W. Dreyfus, *J.Appl.Phys.* 63 (1991) 1721.
33. C.E. Otis, R.W. Dreyfus, *Phys.Rev.Lett.* 67 (1991) 2102.
34. H. Izumi, K. Ohata, T. Sawada, T. Morishita, S. Tanaka, *Appl.Phys.Lett.* 59 (1991) 597.
35. H. Helvajian, R. Welle, *J.Chem.Phys.* 91 (1989) 2616.
36. G.S Hurst, M.G. Payne, S.D. Kramer, J.P. Young, *Rev.Mod.Phys.* 54 (1979) 767.
37. U. Krönet, St. Becker, Th. Hilberath, H.-J. Kluge, C. Schulz, *Appl.Phys.A* 44 (1987) 339.
38. B. Schueler, R.W. Odom, *J.Appl.Phys.* 61 (1987) 4652.
39. C.H. Chen, R.C. Philips, P.W. Morrison, *Thin Solid Films* 218 (1992) 291.
40. Del inglés "*Time of Flight Mass Spectrometry*".
41. Del inglés "*Resonance Ionization Spectroscopy*".
42. U.J.Gibson, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 152 (1989) 105.

43. B.G. Bovard, *Thin Solid Films* 206 (1991) 224.
44. J.C. de Sande, C.N. Afonso, J.L. Escudero, R. Serna, F. Catalina, E. Bernabeu, *Appl. Opt.* 31 (1992) 6133.
45. J. Funken, E.W. Kreutz, M. Krösche, H. Sung, A. Voss, G. Erkens, O. Lemmer, T. Leyendecker, *Surf. and Coatings Technology* 52 (1992) 221.
46. A. Sloui, E. Fogarassy, C. Fuchs, P. Siffert, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 590.
47. S.B. Ogale, P.G. Bilurkar, N. Mate, S.M. Kanetkar, N. Parikh, B. Patnaik, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 3765.
48. C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton, A. Catherinot, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 182.
49. C.E. Otis, A. Gupta, B. Braren, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 102.
50. A. Gupta, B.W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1211.
51. A. Gupta, B.W. Hussey, M.Y. Chern, *Physica C* 200 (1992) 263.
52. A.L. Shabalov, M.S. Feldman, *Phys. Stat. Sol. A* 83 (1984) k11.
53. J. Beynon, M.M. El-Samanoudy, *J. Mat. Sci. Lett.* 8 (1989) 786.
54. J. Beynon, M.M. El-Samanoudy, E.L. Short, *J. Mat. Sci.* 23 (1988) 4363.
55. P. Klocek, *Mat. Res. Soc. Bull.* 11 (1986) 41.
56. Z. Yin, B. Garside, *Appl. Optics* 21 (1982) 4324.
57. A.M. Glass, *Opt. Eng.* 17 (1987) 470.
58. R. Oren, S.K. Ghandi, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 752.
59. I.W. Boyd, *Laser processing of thin film and microstructures*, Springer Ser. Mat. Sci. No.3, Springer-Verlag, Berlin (1987), Cap. 4 y referencias allí citadas.
60. A. Atkinson, *Reviews of Modern Physics*, 57 (1985) 437.
61. P. Quenon, M. Wautelet, M. Dumont, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 3112.
62. E.H. Nicollan, A. Reisman, *J. Elect. Mat.* 17 (1988) 263.
63. B.E. Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3770.
64. L. Baufay, F.A. Houle, R.J. Wilson, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4640.
65. P. Baeri, S. Campisano en "*Laser Annealing of Semiconductors*", Eds. J.M. Poate, J.W. Mayer, Academic Press, London (1982), Cap. 4, pags. 75-108.
66. F. Micheli, I.W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1149.

67. E.M. Young, W.A. Tiller, *Appl.Phys.Lett.* 50 (1987) 80.
68. E. Fogarassy, S. Unamuno, J.L. Regolini, C. Fusch, *Philos.Mag.B* 55 (1987) 253.
69. E.M. Young, W.A. Tiller, *Appl.Phys.Lett.* 42 (1983) 63.
70. E.M. Young, W.A. Tiller, *Appl.Phys.Lett.* 50 (1987) 46.
71. J. Siejka, R. Srinivasan, J. Perrière, en "*Energy beam-solid and transient thermal processing*", eds. V.T. Nguyen, A.G. Culis, *MRS Proceedings* 4 (1985) 139.
72. J. Siejka, J. Perrière, R. Srinivasan, *Appl.Phys.Lett.* 46 (1985) 773.
73. E.M. Young, *Appl.Phys.A* 47 (1988) 259.
74. G.E. Jellison, D.H. Lowndes, *Appl.Phys.Lett.* 47 (1985) 718.
75. S.R. Stiffer, M.O. Thompson, P.S. Peercy, *Phys.Rev.B* 43 (1991) 9851.
76. D.H. Lowndes, *Phys.Rev.Lett.* 48 (1982) 267.
77. J. Solís, C.N. Afonso, *J.Appl.Phys.* 72 (1992) 2125.
78. J. Solís, C.N. Afonso, *J.Appl.Phys.* 69 (1991) 2105.
79. R. Serna, C.N. Afonso, F. Catalina, N.Teixeira, M.F. da Silva, J.C. Soares, *Appl.Phys.A* 54 (1992) 538.
80. K. Kolev, M. Wautelet, *Appl.Phys.A* 52 (1991) 192.
81. F. Foulon, A. Slaoui, E. Fogarassy, C. Fuchs, P. Siffert, *Appl.Phys.A* 47 (1988) 255.
82. J. Wales, G.J. Lovitt, R.A. Hill, *Thin Solid Films* 1 (1967) 137.
83. L.R. Gilbert, R.M. Messier, R. Roy, *Thin Solid Films* 54 (1978) 149.
84. C.N. Afonso, J. Solís, F. Catalina, C. Kalpouzios, *Appl.Phys.Lett.* 60 (1992) 3123.
85. R.W. Fathaner, T. George, E.W. Jones, W.T. Pike, A. Ksendzov, R.P. Vasquez, *Appl.Phys.Lett.* 61 (1992) 2350.
86. R. Cao, X. Yang, J. Terry, P. Pianetta, *Appl.Phys.Lett.* 61 (1992) 2347.
87. H. Temkin, T.P. Pearsall, J.C. Bean, R.A. Logan, S. Luryi, *Appl.Phys.Lett.* 48 (1986) 963.
88. D.J. Hymes, J.J. Rosenberg, *J.Electrochem.Soc.* 135 (1988) 961.
89. Q. Hua, J.J. Rosenberg, J. Ye, E.S. Yang, *J.Appl.Phys.* 53 (1982).
90. E.E. Crisman, Y.M. Ercil, J.J. Loferski, P.J. Stiles, *J.Electrochem.Soc.* 129 (1982) 1845.
91. V. Craciun, I.N. Mihailescu, A. Luches, S.G. Kiyak, G.N. Mikhailova, *SPIE* 1392 (1990) 629.

- 92 . G.E. Jellison Jr., D.H. Lowndes, D.N. Mashburn, R.F. Wood, *Phys.Rev.B* 34 (1986) 2407.
- 93 . T.S. Sampath, L. Kameswara, M.S. Hedge, *Appl.Surf.Sci.* 27 (1986) 255.
- 94 . K.S. Harshavardhan, M.S. Hedge, *Solid St.Comm.* 69 (1989)117.
- 95 . L. Kameswara, *J.Mat.Sci.Lett* 7 (1988) 753.
- 96 . L. Kameswara, *Optics Communication* 65 (1988) 239.
- 97 . M. Wautelet. *Appl.Phys.A* 50 (1991) 131 y referencias allí incluidas.
- 98 . G.A Sai-Halasz, H.B. Harrison, *IEEE Electron. Devices Lett.* 7 (1986) 534.
- 99 . M.C. Ridgway, J.L. Whitton, P.J. Scanlon, A.A. Naem, *J.Appl.Phys.* 64 (1988) 3456.
- 100 . P.G. Carey, B.J. Woratscheck, F. Bachmann, *Appl.Phys.Lett.* 57 (1990) 1499.
- 101 . M. Hünemann, J. Geurts, W. Richter, *Phys.Rew.Lett.* 66 (1991) 640.
- 102 . E.J. Petit, J. Riga, R. Caudano, J. Verbist, *Appl.Surf.Sci.* 43 (1989) 285.
- 103 . Del inglés "*X ray Photoemission Spectroscopy*".
- 104 . Del inglés "*Auger Electron Spectroscopy*".
- 105 . J. Perrière, B. Pelloie, E. Fogarassy, A. Slaoui, *Appl.Surf.Sci.* 27 (1987) 433.
- 106 . S.E. Blum, K.H. Brown, R. Srinivasan, *Appl.Phys.Lett* 43 (1983) 1026.
- 107 . R.A.B. Devine, G. Auvert, *Appl.Phys.Lett.* 49 (1986) 1605.
- 108 . E. Fogarassy, J.L. Regolini, C. Fuchs, A. Gob, en "*Dielectric layers in semiconductors: Novel Technologies and Devices*", Eds. G.G. Bentini, E. Fogarassy, A. Golanski, (Editions de Physique), Paris (1986), pag. 255.
- 109 . T. Otha, M. Takenaga, N. Akahira, T. Yamashita, *J.Appl.Phys.* 53 (1982) 8497.
- 110 . N. Akahira, T. Otha, N. Yamada, M. Takenaga, T. Yamashita, *SPIE Proc.* 329 (1982) 195.
- 111 . W.-Y Lee, F. Sequeda, J. Salem, G. Lim, C.R. Davis, H. Coufal, *J.Vac.Sci.Technol.A* 4 (1986) 553.
- 112 . Utilizaremos en general el término *Reflectividad* cuando nos refiramos a material masivo mientras que hablaremos de *Reflectancia* al referirnos a las láminas delgadas.
- 113 . Del inglés "*Rutherford Backscattering Spectrometry*".
- 114 . Del inglés "*Nuclear Reactive Analysis*".
- 115 . I.W. Boyd, *Laser processing of thin film and microstructures*, Springer Ser. Mat. Sci. No.3, Springer-Verlag, Berlin (1987), Cap. 5, pag. 202.

116. Nos referiremos a la presión parcial del gas que se introduce en la cámara una vez que ésta es evacuada a su presión residual, como presión de trabajo o simplemente presión del gas.
117. El sistema de pulverización catódica ha sido diseñado y desarrollado por C.N. Afonso y F. Catalina.
118. J.C.S. Kools, T.S. Baller, S.T. De Zwart, J. Dieleman, J.Appl.Phys. 71 (1992) 4547.
119. Agradecemos a J. Santamaría su idea para determinar la distribución de densidad de energía.
120. O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York (1954).
121. El programa de simulación empleado está basado en la teoría de F. Abeles (*M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press (1980), pags. 51-70*) y fue desarrollado por la Dra. R. Serna.
122. Las constantes ópticas necesarias para la simulación fueron proporcionadas por B. Agius, Universidad de Orsay, Francia.
123. Hay que tener en cuenta que la deposición de la láminas por ablación láser sucede de forma "discreta" en cada pulso. Por tanto la velocidad real de depósito se obtiene teniendo en cuenta cuánto dura en cada pulso el proceso de deposición de la lámina. Como se discute en el Capítulo III (apartado 3.3), la velocidad de depósito real es entonces del orden de 10^4 - 10^5 nm/s.
124. C.N.Afonso, R. Serna, F. Catalina, D. Bermejo, Appl.Surf.Sci. 46 (1990) 249.
125. D.B. Chiresey, J.S. Horwitz, R.E. Leuchtner, Thin Solid Films 206 (1991) 111.
126. C.E Moore, *"Atomic Energy Levels"*, Nat.Stand.Ref.Data Serv., Nat.Bur.Stand. (US) 35, Vol. 2 (1971) 135.
127. J. Solís, C.N. Afonso, F.Catalina, Appl.Surf.Sci. 46 (1990) 383.
128. J. Solís, Tesis Doctoral, Dpto. Física de Materiales, Univ. Complutense. Madrid 1990.// R. Serna, Tesis Doctoral, Dpto. Física de Materiales, Univ. Complutense Madrid (1992).
129. J. Solís, C.N. Afonso, J. Piqueras, J.Appl.Phys. 71 (1992) 1032.
130. W.K. Chu, J.W Mayer, M.A Nicolet, *"Backscattering Spectrometry"*, Academic Press, New York (1979).
131. B. Agius, M. Froment, *"Surfaces, interfaces et films minces"*, Ed. Dunod París (1990).
132. Del inglés *"Secondary Ion Mass Spectrometry"*.
133. Una descripción mas detallada puede encontrarse en: G. Amsel, J.P. Nadal, E.D. D'Artamare, D. Davis, E. Girard, E. Moulin, Nucl.Inst.Meth. 92 (1971) 481.
134. Una descripción detallada de las secciones eficaces de las reacciones puede encontrarse en la Ref 133 en el caso de la reacción $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$, y en F. Abel, G. Amsel, E. D'Artemare, C. Ortega, J. Siejka, Nucl.Inst.Meth.B 45 (1990) 100 en el caso de la reacción $^{16}\text{O}(^3\text{He},\alpha)^{15}\text{O}$.
135. G. Amsel, J.P. Nadal, C. Ortega, S. Rigo, J. Siejka, Nucl.Inst.Meth. 149 (1978) 705.
136. J.L'Ecuyer, J.A. Davies, N. Matsunami, Nucl.Inst.Meth. 160 (1979) 337.

218 / Referencias

137. M. Hautala, M. Luömajarvi, *Radiat. Effects* 45 (1980) 159.
138. Usaremos indistintamente composición o estequiometría para referirnos al cociente de los contenidos absolutos de oxígeno y de catión. Cuando esta relación sea igual a la de algún óxido estable publicado en la literatura hablaremos de *composición estequiométrica*.
139. P. Kofstadt en *High temperature oxidation of metals*, ed. J. Wiley New York (1966).
140. Agradezco a Juan Carlos González de Sande las numerosas medidas realizadas durante el desarrollo de este trabajo.
141. SOPRA, 68 Rue Pierre-Joigneaux, F-92270 Bois Colombes, France.
142. D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* 89 (1982) 249.
143. Una descripción mas detallada del método queda fuera del ámbito de esta tesis. El lector interesado puede consultar por ejemplo: R.M. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, Amsterdam (1977).
144. L. Pasajova, *Czech.J.Phys.* B19 (1969) 1265.
145. L. Chen, V. Libermann, J. O'Neill, Z. Wu, R.M. Osgood, *J.Vac.Sci.Technol.* A6 (1988) 1426.
146. M.M Bialkowsky, G.S. Hurst, J.E. Parks, D.H. Lowndes, J.E. Jellison Jr., *J.Appl.Phys.* 68 (1991) 4513.
147. L. Wiedeman, H. Helvajian, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 191 (1990) 199.
148. Z. Wu, *Phys.Lett.A* 131 (1988) 486.
149. L. Wiedeman, H. Helvajian, *J.Appl.Phys.* 70 (1991) 4513.
150. H. Sankur, J.T. Cheung, *Appl.Phys.A* 47 (1988) 271.
151. D. Roy, S.B. Krupanidhi, *J.Mat.Res.* 7 (1992) 2521.
152. G. Koren, A. Gupta, R.J. Baseman, M.I. Lutwyche, R.B. Laibowitz, *Appl.Phys.Lett.* 55 (1989) 2450.
153. H. Izumi, K. Ohata, T. Sawada, T. Morishita, S. Tanaka, *Jap.J.Appl.Phys.* 30 (1991) 1956.
154. M.G. Norton, C.B. Carter, *Physica C* 172 (1990) 47.
155. R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The Identificaton of the Molecular Spectra* (Chapman and Hall), London (1976).
156. K.L. Andrew, K.W. Meissner, *J.Opt.Soc.Am.* 49 (1959) 146.
157. J. Reader, C. Corliss, W.L. Wiese, G.A. Martin, "Wavelengths and Transitions Probabilities for Atoms and Atomic Ions", NSRDS December 1980.
158. A. Kasuya, Y. Nishina, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 191 (1990) 73.
159. C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*, NSRDS 35 December (1971).

160. C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton, A. Catherinot, *Appl.Phys.Lett.* 54 (1989) 2035.
161. K.L. Saenger, *J.Appl.Phys.* 66 (1989) 4435.
162. H. Wang, A.P. Salzberg, B.R. Weiner, *Appl.Phys.Lett.* 59 (1991) 935.
163. *Handbook of Optical Constants of Solid*, Ed. R. Palik, Academic Press (1985).
164. Y.Z. Hu, J.-Th Zettler, S. Chongsawangvirod, Y.Q. Wang, E.A. Irene, *Appl.Phys.Lett.* 61 (1992) 1098.
165. P.E. Dyer, A. Issa, P.H. Key, *Appl.Surf.Sci.* 46 (1990) 89.
166. R.K. Singh, J. Narayan, *Phys.Rev. B* 41 (1990) 8843.
167. A. Gupta, B. Braren, K.G. Casey, B.H. Hussey, R. Kelly, *Appl.Phys.Lett.* 59 (1991) 1302.
168. P.E. Dyer, A. Issa, P.H. Key, *Appl.Phys.Lett.* 57 (1990) 186.
169. L.J. Pilione, K. Vedam, J.E. Yehoda, R. Messier, P.J. MacMarr, *Phys.Rev.B.* 35 (1987) 9368.
170. K.H. Muller, *Phys.Rev.B* 35 (1987) 7906.
171. H.R. Griem, *Mat.Sci.Eng.A* 139 (1991) 1.
172. R. Kelly, R.W. Dreyfus, *Surf.Sci.* 198 (1988) 263.
173. N.H. Cheung, Q.Y. Ying, J.P. Zheng, H.S. Kwok, *J.Appl.Phys.* 69 (1991) 6349.
174. Una descripción detallada de los modelos "no térmicos" propuestos en la literatura queda fuera del marco de este trabajo. El lector interesado puede consultar por ejemplo L. Wiedeman, H. Helvajian, *J.App.Phys.* 70 (1991) 4513 donde se repasa brevemente los diferentes mecanismos propuestos.
175. P.J. Jorgensen, *J.Chem.Phys.* 37 (1962) 874.
176. J.R. Lianza, W.G. Spicer, *J.Phys.Chem.Solids* 14 (1960) 131.
177. D.M. Zehner, C.W. White en "*Laser Annealing of Semiconductors*", Eds. J.M. Poate, J.W. Mayer, ACADEMIC PRESS (1982), Cap. 9, pag. 290-291.
178. C.Cohen, J. Siejka, M. Berti, A.V. Drigo, G.G. Bentini, D. Pribat, E. Jannitti, *J.Appl.Phys.* 55. (1984) 4081
179. M.Berti, L.F. Doná dalle Rose, A.V. Drigo, C. Cohen, J. Siejka, G.G. Bentini, E. Jannitti, *Phys.Rev.B.* 34 (1986) 2346.
180. T.E.Orlowski, D.A. Mantell *J.Appl.Phys.* 64 (1988) 4410.
181. T. Nakayama, M. Okigawa, N. Itoh, *Nucl.Inst.Meth. B1* (1984) 301.
182. "*The Oxides Handbook*", IFI/PLENUM, New York (1978).
183. L. Surnev, *Surf. Sci.* 123 (1982) 505.

220 / Referencias

- 184 . C. Fiori, R.A.B. Devine, *Phys.Rev.Lett.* 23 (1984) 2081.
- 185 . Véase por ejemplo "Introducción a la mecánica estadística", Juan de la Rubia Pacheco, José Javier Brey Abalo, Edit. Del Castillo, Madrid (1978), pag 124
- 186 . N.M Ravindra, R.A. Weeks, D.L. Kinser *Phys.Rev.B* 36 (1987) 6132.
- 187 . T. Szörényi, F. Baufoy, M.C. Joliet, F. Hanus, R. Andrew, *Appl.Phys.A* 39 (1986) 251.
- 188 . I.W. Boyd en "*Dielectric Layers in Semiconductors: Novel Technologies*", ed. G.G.Bentini, E. Fogarassy, A. Golanski (Les Editions de la Physique, Les Ulis (1986) pag. 177.
- 189 . L.D. Herkle, N. Koumvakalis, M. Bass, *J.Appl.Phys.* 55 (1984) 772.
- 190 . R.C. Chittick, *J.Non-Cryst.Solids* 3 (1970) 225.
- 191 . J.Narayan, C.W. White, M.J. Aziz, B. Stritzker, A. Walthuis, *J.Appl.Phys.* 57 (1985) 564.
- 192 . E. Fogarassy, E. White, A. Slaoui, C. Fuchs, P. Siffert, S.J. Pennycook, *Appl.Phys.Lett.* 53 (1988) 1720.
- 193 . E.P Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, D.C. Jacobson, *J.Appl.Phys.* 57 (1985) 1795.
- 194 . R. Serna, J. Solís, C.N. Afonso, *J.Appl.Phys.* 73 (1993) marzo.
- 195 . J. Solís, C. Ortiz, C.N. Afonso, F. Catalina, *Appl.Phys.A* 54 (1992) 279.
- 196 . A. Polman, S. Roorda, P.A. Stolk, W.C. Sinke, *J.Crystal Growth* 108 (1991) 114.
- 197 . H. Seki, *Appl.Phys.Lett.* 43 (1983) 1000.
- 198 . W.Y. Lee, H. Coufal, C.R. Davis, V. Jipson, G. Lim, W. Parrish, F. Sequeda, R.E. Davis, *J.Vac.Sci.Technol.* A4 (1986) 2988.
- 199 . J.R. Blanco, P.J. MacMarr, J. Yehoda, K. Vedam, R. Messier *J.Vac.Sci.Technol.* A 4 (1986) 557.
- 200 . L.J. Pilonie, K. Vedam, R. Messier, P.J. MacMarr, *Phys.Rev.B* 35 (1987) 9368.
- 201 . V.E. Henrich, J.C. Fan, *J.Appl.Phys.* 46 (1975) 1206.
- 202 . M.I. Heggie, *Philos.Mag.Lett.* 65 (1992) 155.
- 203 . C. Fiori, *Phys.Rev.Lett.* 52 (1984) 2077.
- 204 . R. Kelly, *Surf.Sci.* 90 (1979) 280.
- 205 . A.M. Halvezzi, *Phys.Rev.Lett.*, 57 (1986) 146.
- 206 . A.P. Lenham, D.M. Threherme, J.R. Metcalfe *J.Opt.Soc.Am.* 55 (1965) 1072.
- 207 . CRC Handbook of Chemistry and Physics", 64th Ed., CRC PRESS, 1983-1984.

- 208 . Indices obtenidos a partir de medidas de J.C.G. de Sande en láminas de óxido de Sb depositadas por pulverización catódica.
- 209 . N. Itoh, T. Nakayama, Phys.Lett 92 A (1982) 471.
- 210 . F. Catalina, C.N. Afonso, R. Serna, C. Ortíz, Mat.Sci.Eng. B14 (1992) 37.
- 211 . R. Serna, C.N. Afonso, F. Catalina, A.K. Petford-Long, N. Teixeira, M.F. da Silva, J.C. Soares, Nucl.Inst.Meth. B 64 (1992) 807.
- 212 . A.J. Stirling, W.D. Westwood, Thin Solid Films, 7 (1971) 1. Como comparación, la entalpía de formación del óxido Sb_6O_{13} a partir de la reacción: $6 Sb (c) + 13/2 O_2 (g) = Sb_6O_{13} (c)$ es de -649.16 Kcal/mol mientras que la entalpía de formación del GeO a partir del mismo tipo de reacción es de -21.870 Kcal/mol (Datos tomados del CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th Ed., CRC PRESS, 1983-1984.
- 213 . M. Gulio, R. Rella, P. Siciliano, S. Cucurachi, Vacuum 43 (1992) 305.
- 214 . W-Y. Lee, F. Sequeda, J. Salem, G. Lim, C.R. Davis, H. Coufal, J.Vac.Sci.Technol. A4 (1986) 553.
- 215 . Y-S. Tian, D.R. Preuss, F. Vazan, S.J. Marino, J.Appl.Phys. 59 (1986) 716.
- 216 . M.J. Verkerk, G.J. Kolk, J.Vac.Sci.Technol. A4 (1986) 3101.
- 217 . D.T. Alimov, V.A. Bobyrev, F.V. Bunkin, V.L. Zhuravskii, B.S. Luk'yanchuk, E.A. Morozova, S.A. Ubaidullaev, P.K. Khabibullaev, Sov.Phys.Dokl. 29 (1984) 1045.
- 218 . S.Q. Wang, E. Ong, J.Vac.Sci.Thecnol., B 10 (1992) 149.
- 219 . S.J. Jiang, C.B. Ye, H.S.R. Khan, C. Granqvist, Appl.Opt. 30 (1991) 847.
- 220 . F.K. LeGouges, R. Rosenberg, T. Nguyen, F. Himselp, B.S. Meyerson, J.Appl.Phys. 65 (1989) 1724.
- 221 . L.K. Rao, K. Solomon, A Selvarajan, M.S. Hedge, Appl.Phys.Lett. 49 (1986) 826.
- 222 . M. von Allmen en "*Laser-Baem Interactions with Materials*", Springer-Verlag (1987), pag 110.
- 223 . I.W. Boyd en "*Laser Processing of Thin Films and Microstructures*", Springer-Verlag, Berlín (1987) pag. 82.