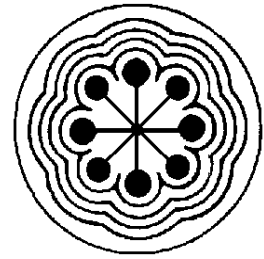




**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

**INSTITUTO NACIONAL DE
INVESTIGACIONES NUCLEARES**



ININ

FACULTAD DE MEDICINA

**Optimización de la respuesta termoluminiscente de películas
delgadas de Al_2O_3 y $C:Al_2O_3$ depositadas por medio de técnicas
basadas en plasmas producidos por ablación láser,
con aplicaciones potenciales en dosimetría clínica.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN FÍSICA MÉDICA**

P R E S E N T A

JESÚS JENRRI GARCÉS CRUZ

**Comité de Tutores: Dr. en C.M. Luis Escobar Alarcón
Dr. en C. Pedro R. González Martínez
Dr. en C. Miguel Ángel Camacho López
Dr. en C. Eugenio Torres García**



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

2021

Créditos

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y la Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Iztapalapa (UAM-I). Agradezco su participación y el apoyo brindado durante la realización de este trabajo de investigación.

Índice

Contenido	
Créditos	1
Agradecimientos	2
Índice	3
Resumen	5
Abstract	6
Abreviaturas	7
Índice de figuras	8
Capítulo 1	9
Introducción	9
1.1 Antecedentes	9
Capítulo 2	17
Estado del Arte	17
2.1 Generalidades de las películas delgadas y Ablación Láser	17
2.2 Justificación	18
2.3 Hipótesis	18
2.4 Objetivo General	19
2.4.1 Objetivos particulares	19
Capítulo 3	20
Marco Teórico	20
3.1 Óxido de Aluminio (Al_2O_3)	20
3.1.1 Características Generales	20
3.2 Películas delgadas	24
3.2.1 Ablación Láser	25
3.2.1.1 Interacción Láser/Blanco	27
3.2.1.2 Expansión de las especies ablacionadas	28
3.2.1.3 Interacción especies energéticas-substrato	29
3.2.2 Influencia de los parámetros de depósito	30
3.2.3 Ventajas y Desventajas de Ablación Láser	31
3.3 Técnicas de Caracterización	33
3.3.1 Caracterización TL	33
3.3.1.1 Funcionamiento del Lector TL	35
3.3.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	36
3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	38
3.3.4 Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)	40
3.3.5 Espectroscopía Raman	40
Capítulo 4	43
Metodología	43
4.1 Técnicas Experimentales	43
4.2 Depósito de películas delgadas de Al_2O_3	44
4.3 Procedimiento Experimental de la Ablación Láser	46
Capítulo 5	48
Resultados y Discusión	48

5.1 Caracterización Composicional	48
5.2 Caracterización Raman	50
5.3 Morfología de la Superficie	51
5.4 Respuesta TL	52
Capítulo 6	59
Conclusiones	59
Capítulo 7	60
Referencias	60

Resumen

El objetivo del presente trabajo de tesis fue investigar la respuesta termoluminiscente (TL) de películas delgadas de óxido de aluminio (Al_2O_3) con espesores lineales de centenas de nm, depositadas por medio de plasmas producidos por láser. Las curvas TL exhiben picos muy anchos centrados aproximadamente a 156 °C para la muestra sin carbono y 183 °C para las películas de alumina modificadas con carbono. Para el caso de las películas irradiadas a una dosis de Co-60 de 10 Gy, se observan dos bandas claras con picos en 170 y 280 °C. Estas curvas de brillo son muy diferentes en comparación con las curvas obtenidas con irradiación UV. Con la finalidad de optimizar su respuesta TL, se investigó la influencia de la incorporación de Carbono, así como su concentración en el Al_2O_3 .

Se estudió la relación dosis-respuesta bajo irradiación con UV y radiación gamma. Se determinaron los parámetros cinéticos TL utilizando el método de Deconvolución de la Curva de Brillo.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que es posible obtener películas delgadas de Al_2O_3 modificadas con Carbono con respuesta TL a radiación UV y gamma, siendo estas una herramienta útil debido a sus aplicaciones potenciales en dosimetría clínica, en la determinación de la distribución de dosis producidas por radiación débilmente penetrante, así como en dosimetría de interfaces.

Abstract

The objective of this thesis work was to investigate the thermoluminescent response (TL) of thin films of aluminum oxide (Al_2O_3) with linear thicknesses of hundreds of nm, deposited by means of plasmas produced by lasers. The TL curves exhibit very broad peaks centered at approximately 156 °C for the carbon-free sample and 183 °C for the carbon-modified alumina films. In the case of films irradiated at a Co-60 dose of 10 Gy, two clear bands with peaks at 170 and 280 °C are observed. These gloss curves are very different compared to the curves obtained with UV irradiation. In order to optimize its TL response, the influence of the incorporation of Carbon, as well as its concentration in Al_2O_3 , was investigated.

The dose-response relation was studied under UV irradiation and gamma radiation. TL kinetic parameters were determined using the Glow Curve Deconvolution method.

With the results obtained, it can be concluded that is possible to obtain thin films of Al_2O_3 modified with Carbon with a TL response to UV and gamma radiation, these being a useful tool due to their potential applications in clinical dosimetry, in determining the distribution of doses produced by weakly penetrating radiation, as well as in interface dosimetry.

Abreviaturas

LiF:Mg	Fluoruro de Litio dopado con Magnesio
TL	Termoluminiscencia
CaSO₄:Dy	Sulfuro de Calcio dopado con Disprosio
RUV	Rayos Ultravioleta
ZrO₂	Óxido de Zirconio
Tb	Terbio
Sr	Estroncio
Y	Itrio
MGy	MiliGray
Co	Cobalto
PLD	Deposito por Láser Pulsado
CVD	Deposito Químico en fase Vapor
PVA	Polivinilo de Alta Pureza
OSL	Luminiscencia Ópticamente Estimulada
CR	Radiografía Computarizada
TLD	Dosimetría Termoluminiscente
Al₂O₃:C	Óxido de Aluminio dopado con Carbono
Fe₂O₃	Óxido de Hierro
SiO₂	Óxido de Silicio
TiO₂	Óxido de Titanio
CCC	Cubico Centrado en las Caras
HC	Hexagonal Compacto
PVD	Deposito Físico en fase Vapor
Ev	electrón Volt
Nd/YAG	Granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio
ArF	Fluoruro de Argón
KrF	Fluoruro de Kriptón
TFM	Tubo Fotomultiplicador
XPS	Espectroscopía Foelectrónica de rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Energía
AA_C	Área Ablacionada de Carbono
AA_A	Área Ablacionada de Alumina

Índice de figuras

1.	Estructura cristalina de la α -Al ₂ O ₃	23
2.	Estructura cristalina de la α -Al ₂ O ₃ descrita en forma de capas de iones de Al y O	23
3.	Etapas del proceso de absorción de fotones y formación de plasma de ablación láser	28
4.	Diagrama de un lector TL convencional	34
5.	Esquema básico del Microscopio Electrónico de Barrido	38
6.	Contenido de carbono como función de la relación de las áreas ablacionadas de carbono a alúmina	48
7.	Espectro XPS de alta resolución de la región del O1s	49
8.	Comparación (EDS, XPS) de muestras con diferentes cantidades de carbono.	49
9.	Espectro Raman de la muestra con un contenido de carbono de 33 % at.	50
10.	La región del espectro Raman de 1000 a 1800 cm ⁻¹ que muestra el ajuste realizado	51
11.	Imágenes SEM de películas a) sin carbono y b) con contenido de carbono del 33 % at.	51
12.	a) Curvas de brillo TL típicas de películas irradiadas con UV, b) Respuesta TL en función del tiempo de irradiación UV.	53
13.	Gráfica dosis vs temperatura para irradiación UV con 254 nm de películas irradiadas con UV, a) sin irradiar, b) ½ min, c) 1 min, d) 5 min, e) 15 min, f) 30 min y g) 60 min.	55
14.	Gráfica dosis vs temperatura para irradiación UV con 404 nm de películas irradiadas con UV, a) sin irradiar, b) ½ min, c) 1 min, d) 5 min, e) 15 min, f) 30 min y g) 60 min.	57
15.	Gráfica dosis vs porcentaje de carbono para a) irradiación UV con 254 nm y b) irradiación con 404 nm.	57
16.	a) Curvas de brillo de las películas irradiadas con Co-60 (rayos gamma), b) Respuesta TL en función del contenido de carbono de las muestras irradiadas con 10 Gy de radiación gamma.	58

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes.

Debido a los efectos que puede ocasionar la radiación ionizante al interactuar con la materia, algunos de los cuales pueden ser dañinos al ser humano, se debe cuantificar la dosis de radiación recibida al exponerse a alguno de estos tipos de energía. También existen aparatos diseñados de manera intencionada para generar diferentes tipos de radiación ionizante, que permiten utilizar de manera controlada dicha energía en aplicaciones médicas, industriales, de investigación, entre otras [1]. La importancia de detectar y cuantificar los diferentes tipos de radiación ionizante, ha originado el desarrollo de lo que se denomina dosimetría de radiaciones, área en la que se está realizando una gran cantidad de investigaciones, con dos objetivos principales, por un lado, mejorar la cuantificación de las diferentes áreas tecnológicas en dosis absorbida de radiación, y por el otro desarrollar nuevos materiales que puedan ser utilizados de una manera más eficiente para el mismo propósito, por ejemplo, que sean más sensibles o más estables.

Actualmente existen algunos materiales termoluminiscentes dosimétricos que pueden ser utilizados de acuerdo a los requerimientos que imponen las normativas tanto nacionales como internacionales correspondientes, como es el caso de los materiales (LiF:Mg, CaSO₄:Dy) [1]. Aunque es importante mencionar que la mayoría de estos sistemas ya tienen varios años en uso y solo se han tratado de ajustar a los requerimientos actuales. Existen además otros materiales que todavía están sujetos a investigación.

Entre los métodos de detección y cuantificación de las radiaciones ionizantes, destaca de manera particular la termoluminiscencia (TL), que ha demostrado ser una técnica eficaz con ciertas ventajas como son: la obtención de la señal termoluminiscente (TL) de manera simple, tamaño pequeño del dosímetro, portabilidad, medición en amplios intervalos de dosis, entre otros [2]. Por lo cual, analizar la respuesta termoluminiscente de materiales es un tema de gran interés no solamente desde el punto de vista de la ciencia de los materiales sino también de sus aplicaciones prácticas tales como en la dosimetría de radiaciones ionizantes [3].

El interés por estudiar materiales en forma de película delgada que presenten respuesta termoluminiscente (TL), ha sido motivado por la importancia que tendrían en la medición de dosis absorbida producida por radiación débilmente penetrante, así como en la medición de distribuciones de dosis y en dosimetría de interfaces, debido a la alta resolución espacial que ofrecerían estos materiales, la cual sólo estaría limitada por su espesor.

Un problema que requiere de la aplicación de dosímetros delgados es el de monitorear la radiación ultravioleta (RUV). Esto ha cobrado importancia en los últimos años ya que cada vez son más significativos los efectos biológicos tanto de la luz solar como de fuentes artificiales. La RUV puede ser dividida en tres grandes componentes las cuales inducen efectos biológicos diferentes: La región de 200 - 280 nm es conocida como radiación UV-C y es absorbida en su totalidad por átomos de oxígeno y ozono presentes en la atmósfera terrestre, de ahí la importancia de la presencia de ozono como capa protectora. Se han realizado estudios que permiten establecer que a medida que decrece la cantidad de ozono en la atmósfera se incrementa la radiación UV-C que llega a la superficie terrestre. En la región de 280 a 315 nm se encuentra la denominada radiación UV-B la cual es causante de varios efectos perjudiciales de la salud como son: quemaduras y cáncer en la piel, así como cataratas. Finalmente, en la región de 315 - 400 nm se tiene la radiación UV-A, que es menos dañina que la radiación UV-B sin embargo, podría contribuir del 15 – 20 % de las quemaduras en la piel ocasionadas por los rayos UV. La cantidad

de radiación UV a la que está expuesta la población varía en función de diversos factores: la posición del sol, la cantidad de ozono, las posibles nubes y contaminación atmosférica presentes en los diferentes lugares. Vale la pena señalar que no obstante los efectos perjudiciales que ocasiona, la radiación ultravioleta es trascendental para la conversión del 7- dehidrocolesterol en previtamina D₃, sin la cual no ocurriría la producción endógena normal de la vitamina D [4].

Entre los materiales que han sido desarrollados en forma de película delgada para aplicación en dosimetría TL de radiación UV, se han reportado las películas delgadas de ZrO₂ (de 5 micras de espesor) dopadas con Tb y expuestas a radiación ultravioleta (RUV) de longitud de onda en el intervalo de 200 a 400 nm [5]. Las películas son producidas usando la técnica de rocío ultrasónico pirolítico. La curva TL del ZrO₂:Tb expuesto a RUV de 260 nm muestra dos picos, uno de baja temperatura con su máximo en 112 °C y el otro en 270 °C. El pico de baja temperatura se desvanece dentro de las primeras 24 horas después de la irradiación, en tanto que el pico de 270 °C muestra mayor estabilidad con un desvanecimiento del 3 % un mes después de la irradiación.

Un estudio preliminar de las principales propiedades TL de películas delgadas de óxido de aluminio, obtenidas por medio de la técnica denominada ablación láser [6] [7]. Estas películas tienen un espesor del orden de 300 nm. Las muestras obtenidas fueron irradiadas con radiación UV (254 nm) y radiación beta de una fuente de ⁹⁰Sr-⁹⁰Y. Las curvas TL están caracterizadas por dos picos centrados en 95 y 162 °C cuando son sometidas a radiación UV. La curva TL para las muestras irradiadas con partículas beta, presenta únicamente el pico de alta temperatura. El pico de 162 °C muestra una buena estabilidad y un desvanecimiento del 10 % después de 10 días de la irradiación. Se observó además una relación lineal entre la dosis absorbida y la respuesta TL hasta los 20 Gy para partículas beta. Los parámetros TL obtenidos, indican que corresponden a una cinética de segundo orden y una energía de activación de 1.2 eV para el pico de 162 °C.

Otros resultados reportados indican una considerable respuesta luminiscente de la zirconia después de ser expuesta a radiación UV y gamma, así como a rayos X.

Esta respuesta luminiscente puede ser analizada a través del fenómeno de termoluminiscencia, estableciendo una relación entre la intensidad de la señal termoluminiscente y la dosis de radiación recibida [8-10].

En lo referente a radiaciones ionizantes, un problema particular que requiere de la aplicación de dosímetros delgados de alta resolución es el que se presenta en el Departamento de Biología Celular del Norwegian Radium Hospital [11], en Oslo, Noruega, donde se realizan mediciones de tasa de dosis en la interfase de un medio de cultivo celular y el frasco de vidrio empleado como contenedor. Estas mediciones las efectúan empleando películas delgadas de alanina de aproximadamente 10 micras de espesor y la dosimetría que emplean está basada en la detección de radicales estables inducidos por radiación. Estudios previos de células cervicales humanas cancerosas (NHIK 3025), han indicado que las células, cuando son sometidas a irradiación X en suspensión, resultan ser más radiosensibles que cuando son irradiadas estando dentro de un contenedor de vidrio. Sin embargo, según los investigadores, este resultado depende de la dosimetría, la cual es difícil de llevar a cabo en el caso en que las células estén adheridas al frasco de vidrio, ya que existen electrones retrodispersados en la interfase vidrio-líquido [11].

En el laboratorio de Cateterización Cardíaca del Texas Heart Institute [12], Houston, USA, se lleva a cabo la medición de dosis a piel por medio de películas radiocrómicas. Los investigadores han diseñado y probado una nueva película radiocrómica para el monitoreo de dosis a piel en pacientes que se encuentran expuestos a campos de rayos X de fluoroscopia. Estudiaron la dosis, el tiempo, energía, fraccionamiento de dosis, tasa de dosis y uniformidad de respuesta. Los estudios realizados indican que este es un método simple y no invasivo para identificar regiones de la piel en riesgo de recibir altas dosis de rayos X [12].

En el Departamento de Radiología del Instituto de Investigación Franklin McLean [13], en Chicago Illinois, USA, se realiza la cuantificación de dosis absorbida en las paredes de la vejiga, debida a radiación de emisores de positrones. Para ello, llevan a cabo experimentos con dosímetros termoluminiscentes ultra-delgados. Los resultados de estas mediciones son verificados por cálculos utilizando un método

de simulación Monte Carlo para determinar dosis absorbidas a profundidad en las paredes de una vejiga con forma esférica.

Por otro lado, ciertas características del diamante tales como: bajo número atómico, ($Z=6$), que lo hace equivalente a tejido ($Z=7.4$), estable, no tóxico y relativamente insensible al daño por radiación; lo hacen conveniente para propósitos de detección de radiación en aplicaciones médicas y radiobiológicas [14]. Se ha investigado [8] la respuesta TL a radiación de partículas beta, en películas de diamante depositadas utilizando la técnica de depósito químico en fase vapor. Las partículas muestran una relación lineal entre respuesta y dosis en el intervalo de 50 a 300 mGy. Las curvas TL muestran una cinética de segundo orden; y la energía de activación de los niveles de atrapamiento, está en el intervalo de 0.96 a 1.12 eV. Los resultados obtenidos en el estudio han abierto la posibilidad de emplear en un futuro, las películas de diamante como dosímetros “in vivo”.

Hasta donde sabemos, sólo se tienen reportes de respuesta TL de películas con espesores del orden de micras, sin embargo [9], estudiaron la respuesta termoluminiscente de películas delgadas de nitruro de carbono depositadas por ablación láser. Estas películas tienen un espesor del orden de 100 nm, lo cual no había sido reportado hasta ese momento. Las películas delgadas de a-CN_x:H fueron excitadas usando rayos gamma de ⁶⁰Co, así como radiación UV. Las curvas TL de las muestras irradiadas con rayos gamma a una dosis absorbida en agua de 110 Gy mostraron una señal TL que tiene un pico en 290 °C. Después de un ciclo de “borrado”, las mismas muestras fueron estimuladas con radiación UV. En este caso la curva TL exhibió dos picos, uno en 150 °C y el otro en 290 °C. Estas películas también tienen una aplicación potencial como dosímetros TL ultra-delgados, y puesto que el carbono tiene bajo número atómico, puede ser considerado como un material equivalente a tejido para tales aplicaciones.

Las películas delgadas de Al₂O₃ se pueden preparar mediante una variedad de técnicas de depósito física y química. La principal dificultad en el proceso de fabricación de este tipo de películas está relacionada con la falta de oxígeno en la red de Al₂O₃ cuando se calienta a temperatura por encima de su punto de fusión

(2072 °C) al vacío o en la atmósfera reductora, obteniendo películas en fases reducidas o deficientes en oxígeno. Los desórdenes morfológicos y la inestabilidad de dichas fases conducen a un bajo rendimiento electroquímico, lo que dificulta la investigación teórica y experimental. Para que las películas muestren el mejor rendimiento, es necesario realizar el crecimiento de la película de Al₂O₃ con microestructura controlada, esta situación presenta un problema tecnológico [15].

Actualmente se han observado beneficios eficaces en el crecimiento de películas delgadas de Al₂O₃ utilizando la técnica de Depósito por Laser Pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD). Las películas obtenidas por este método han presentado un mejor desempeño en comparación con películas producidas por medio de técnicas convencionales [15].

La técnica de PLD consiste en emplear un haz láser pulsado de alta potencia y hacerlo incidir sobre la superficie de un blanco sólido, enfocándolo por medio de lentes, logrando así densidades de potencia de hasta 10¹² W/cm², en una cámara de alto vacío. Como resultado de la interacción entre el haz láser y el blanco, éste absorbe la energía convirtiéndola en excitación electrónica, que posteriormente se transforma en energía térmica, química y mecánica resultando en la evaporación, ablación y formación de un plasma. Las especies expulsadas desde el blanco se expanden en la cámara de vacío formando una pluma de plasma que está formada por especies energéticas que incluyen: átomos, moléculas, electrones, iones e incluso material fundido; estas partículas viajan e inciden sobre la superficie del sustrato condensándose y formando una película delgada [16].

En cuanto a la técnica para producir las películas delgadas, se plantea el uso de variantes no-convencionales de la técnica de ablación láser, que se ha transformado en una elección muy interesante para la formación de películas delgadas de alta calidad. En los últimos años se han utilizado métodos nuevos o mejorados para preparar diversos materiales, desde metales hasta óxidos complejos. La versatilidad de esta técnica permite utilizar diferentes variantes de la configuración tradicional para depositar películas delgadas con el propósito de mejorar ciertas propiedades (o características) de los materiales preparados.

Los materiales termoluminiscentes (TL) se utilizan principalmente en dosimetría personal y ambiental. Además de estas aplicaciones, se ha investigado su uso como elemento sensor en la fabricación de películas radiográficas digitales. En particular, existe interés en la influencia del tamaño de partícula en la respuesta TL y en la resolución de la imagen digital. El óxido de aluminio, o alúmina, es un mineral que se encuentra en forma de rubí o zafiro y puede producirse sintéticamente en la fase cristalina alfa o gamma. Desde los años 50, estos materiales se han estudiado en sus diversas formas y fases. En particular, el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ de tamaño microscópico se considera uno de los mejores dosímetros de TL. Se investigaron partículas nanométricas de alúmina en fase alfa, sinterizadas a diferentes temperaturas y dopadas con diferentes concentraciones de carbono, con el objetivo de su aplicación en radiografía industrial y diagnóstico médico. La mezcla del óxido en polvo con la fuente de carbón se prensó y sinterizó a temperaturas de 1740 °C y 1745 °C, bajo atmósfera reductora. Para fines de dopaje, utilizaron dos fuentes de carbono, grafito y acetato de polivinilo de alta pureza (PVA), respectivamente. Durante el proceso de sinterización, se realiza la inclusión intencional de vacantes de oxígeno en la red cristalina de óxido, lo que permite la inclusión de átomos de carbono en la red cristalina. Entre las muestras estudiadas, la alúmina nanométrica dopada con 0,01 % at. de carbono y sinterizada a 1745 °C ha mostrado una excelente respuesta termoluminiscente, con una sensibilidad superior a la de LiF: Mg, Ti (TLD-100), al ser irradiada en condiciones similares. Este es un resultado excelente, ya que el material con partículas nanométricas ofrece las mejores características para la imagen radiográfica. Así, se concluye que el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ dopado con 0.01% at. de carbono es un buen candidato para su uso en películas TL para su aplicación en radiografía digital [17].

Los materiales cerámicos se utilizan ampliamente como sensores de radiación ionizante. En aplicaciones nucleares, la alfa-alúmina dopada con carbono ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) es la cerámica más utilizada debido a sus excelentes propiedades de luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) y termoluminiscente (TL) aplicadas a la detección de radiaciones ionizantes. Otra aplicación de los materiales OSL y TL está en la radiografía digital, con compuestos de película cerámica / polimérica.

Recientemente, los dispositivos de radiografía computarizada (CR) basados en materiales OSL están reemplazando la vieja radiografía de película convencional. Se investigó la termoluminiscencia de muestras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de tamaño nanométrico dopadas con diferentes porcentajes de carbono, sinterizadas en atmósferas reductoras a temperaturas que oscilan entre 1300 y 1750 °C. Los resultados indican que el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ de tamaño nanométrico, dopado con 0.5 % de carbono, y los de tamaño nanométrico dopado con 2 % de carbono, presentan una señal termoluminiscente alrededor de 30 a 100 veces la señal de emisión TL del TLD-100 comercial. El dosímetro TL más utilizado en el mundo. Los resultados indican que estas nanopartículas cerámicas tienen un gran potencial de uso en Radiografía Digital basada en imágenes de película termoluminiscente, pudiendo proporcionar resoluciones de imagen mucho más altas que las micro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, en vista de su resolución mejorada proporcionada por nanopartículas [18].

Capítulo 2

Estado del Arte

2.1 Generalidades de las películas delgadas y Ablación Láser.

Actualmente, debido al desarrollo de estructuras a escala de dimensión al menos micrométrica, varios campos de la ciencia y la tecnología se están desarrollando de manera muy importante y, en algunos casos, la configuración de película delgada se convertido en la base. Una película delgada se puede definir generalmente como una estructura de material en la que una dimensión es muy pequeña en semejanza con las otras dimensiones. En la práctica se les llama películas delgadas a ciertos materiales con espesores que van desde unos pocos hasta unos cientos de nanómetros, sin embargo, no está muy definido. El nombre de capa delgada también se utiliza a menudo en la práctica, como sinónimo de película delgada, o normalmente llamado película o capa. Cabe mencionar que las propiedades de los materiales en forma de película delgada pueden tener una diferencia significativa con respecto a sus atributos en bulto, ya que los efectos de interfase y superficiales son muy importantes a esta escala.

Debido a la amplia aplicación de materiales de película delgada en varios campos científicos y tecnológicos, se ha convertido en un punto de acceso para la investigación en los últimos años. Algunos de ellos se enumeran a continuación:

- I. En electrónica, su impacto más importante fue la miniaturización de circuitos integrados, que de hecho revolucionó la tecnología. Por tanto, se utilizan como aislantes, en la fabricación de microcondensadores, y en microbaterías, donde todos o parte de sus componentes (electrodos y electrolitos) están formados por capas

delgadas, lo que permite obtener sistemas de varios micrómetros de diámetro.

- II. En el campo óptico, se utilizan como revestimientos antirreflejos o protectores para espejos, filtros, divisores de haz, etc. Como estructura multicapa, se utilizan en la fabricación de espejos altamente reflectantes para longitudes de onda específicas en láseres.
- III. En metalmecánica, se utilizan como recubrimientos duros en herramientas de corte. Sus propiedades tribológicas se utilizan para crear recubrimientos de baja fricción y resistentes al desgaste; También se utilizan como recubrimientos anticorrosivos.
- IV. El campo de la optoelectrónica ocupa películas delgadas en varios dispositivos electroópticos, como puede ser guías de onda, medios de registro de información.
- V. Entre sus usos generales se encuentran para ser utilizados como sensores de humedad, humo, gas, como soportes catalíticos, etc.

2.2 Justificación.

Con el avance tecnológico actual en el área médica, nació el interés por estudiar materiales en forma de película delgada que presenten respuestas termoluminiscentes (TL), dada la importancia que tendrían en la medición de dosis absorbida producida por radiación débilmente penetrante, así como en la medición de distribuciones de dosis.

Por lo que en el proyecto se desarrolló un material basado en Al_2O_3 con el que se pueda resolver algunos problemas de dosimetría clínica, en casos tales como: la dosimetría de piel debido a la radiación UV, dosimetría de dosis en interfaces, etc.

2.3 Hipótesis

La incorporación de elementos adicionales para modificar al Al_2O_3 utilizando técnicas de depósito no-convencionales de ablación láser permitirá optimizar la

respuesta TL de estos materiales los cuales podrían tener aplicaciones potenciales en dosimetría clínica.

2.4 Objetivo General

Obtener y caracterizar películas delgadas de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ depositadas por medio de técnicas basadas en plasmas producidos por ablación láser, con aplicaciones potenciales en dosimetría clínica, para la determinación de distribución de dosis producidas por radiación débilmente penetrante, así como en dosimetría de interfaces.

2.4.1 Objetivos particulares

- Obtener películas delgadas de Al_2O_3 y Al_2O_3 modificada con diferentes concentraciones de C utilizando una configuración de plasmas paralelos de ablación láser.
- Caracterizar las propiedades físicas de cada una de las películas obtenidas, incluyendo composición, estructura, morfología superficial y propiedades ópticas.
- Estudiar la respuesta TL de los materiales preparados, incluyendo curva de brillo, dosis-respuesta, desvanecimiento, entre otras.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1 Óxido de Aluminio (Al_2O_3)

El más adecuado de los materiales cerámicos para su uso en reactores de fusión es el óxido de aluminio en su fase ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) o corindón, para todas las aplicaciones donde la resistividad eléctrica es un parámetro crítico, ya que se está estudiando ampliamente en forma policristalina y monocristalina.

Se procede a su elección debido a que es un material fácilmente disponible en la industria y también por sus buenas propiedades dieléctricas y termomecánicas, con alta resistencia eléctrica en un amplio rango de temperaturas. En su forma monocristalina, el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es muy práctico como material óptico, con un intervalo de transparencia amplio de (0.142-6.0 μm).

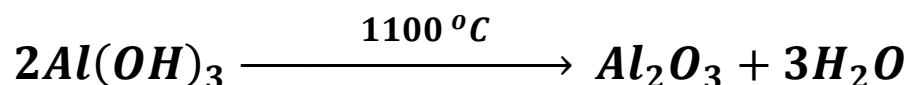
Este óxido también tiene una excelente resistencia a la radiación; producen daños por desplazamiento los electrones de alta energía y los neutrones, lo cual es ventajoso para su uso en aplicaciones de medios radiactivos.

3.1.1 Características Generales del Óxido de Aluminio

El Al_2O_3 se obtiene industrialmente por medio de un material llamado bauxita por medio del proceso Bayer [19]. La bauxita está formada en su mayoría por alúmina (30-54%) y es un compuesto mineral, siendo la otra parte que lo integra una mezcla de varios óxidos como TiO_2 , SiO_2 y Fe_2O_3 . En dicho proceso, la bauxita es lavada con solución acuosa de $\text{Na}(\text{OH})_3$ a alta temperatura y presión. En este proceso, la alúmina se convierte en $\text{Al}(\text{OH})_3$, que a su vez se disuelve en la solución de hidroxilo de acuerdo con la ecuación de reacción:

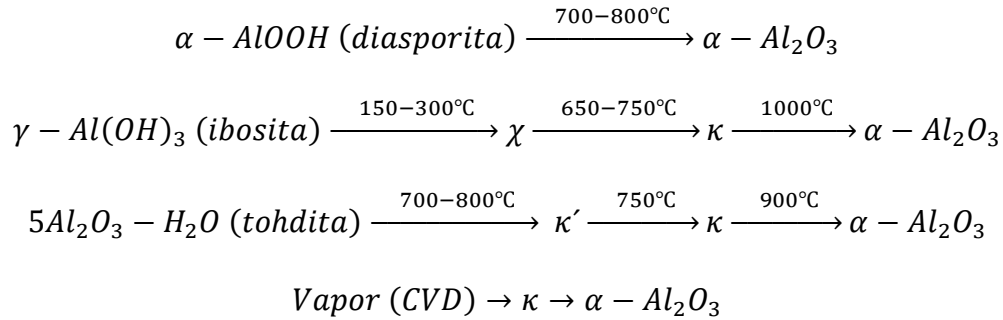


Son depositados progresivamente los demás componentes de la bauxita (TiO₂, Fe₂O₃ y SiO₂) en el fondo del tanque ("barro rojo"). Los residuos de los depósitos son separados por medio de filtración del aluminato de sodio a través del proceso de clarificación, luego se bombean a un tanque grande, donde se enfrían para producir una precipitación de Al(OH)₃. Para favorecer la precipitación normalmente se añaden al tanque unas finas partículas de alúmina. Por último, el precipitado formado se calcina a 1100 °C, produce vapores de agua y descompone el hidróxido de aluminio en alúmina de acuerdo con el siguiente proceso:

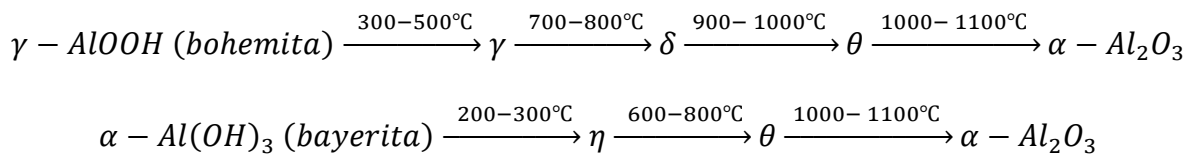


La alúmina tiene una variedad de formas polimórficas, a excepción de la fase de alta temperatura α -Al₂O₃, el resto son metaestables. Atendiendo el empaquetamiento de sus átomos la variedad de estructuras de la alúmina se clasifica en dos categorías: el empaquetamiento hexagonal compacto (HC) de aniones de oxígeno o la cúbica centrada en las caras (CCC). Es la distribución de los cationes en cada subgrupo lo que conduce a diferentes estructuras polimorfas [20]. Las estructuras basadas en el empaquetamiento aniónico FCC incluyen las formas δ (tetragonal u ortorrómbica), η (cúbica), γ (cúbica), y θ (monoclínica), por otro lado, las estructuras basadas en el empaquetamiento HCP se representan en las fases χ (hexagonal), κ (ortorrómbica) y α (romboédrica). Según los esquemas de reacción las fases metaestables se pueden convertir entre sí en la fase estable termodinámicamente (α):

HC



CCC



Las alúminas de transición [21], en la forma particular de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se utiliza industrialmente como recubrimientos, catalizadores, adsorbentes, y los abrasivos son suaves debido a su diminuto tamaño de partícula, a la alta actividad catalítica de sus superficies y a su alta área superficial. Por otro lado, debido a la excelente estabilidad que proporciona la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hace que se utilice, por ejemplo, como óxido protector en aleaciones y en superficies de metales, como refractario, o aislante eléctrico de alta calidad.

El corindón o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, es la única fase estable termodinámicamente del Al_2O_3 [22]. El $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene una alta dureza, ya que es el segundo mineral más duro existente, solo detrás del diamante. En el sistema hexagonal-romboédrico se cristaliza el corindón (figura 1) [23,24]. Un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O^{2-} es representado en su red cristalina, donde dos tercios de los huecos octaédricos formados por cada uno de los seis iones O^{2-} están ocupados por los iones Al^{3+} .

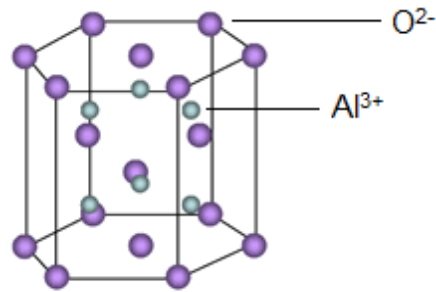


Figura 1. Estructura cristalina del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dicha estructura se puede describir también como una pila de planos dobles de átomos de Al intercalados con planos simples de átomos de O distribuidos perpendicularmente a través del largo de la estructura (figura 2) [25]. En la Capa A de la figura 2 se muestra una parte de la estructura cristalina perpendicular al plano basal [0001], donde se ubica la capa doble de Al que se encuentra entre las dos monocapas de O. Puede verse cómo los átomos de Al quedan rodeados por seis átomos de O (tres de la capa superior y tres de la capa inferior) que forman los huecos octaédricos. Por el contrario, un tercio de los huecos octaédricos de la estructura quedan vacíos (vacantes).

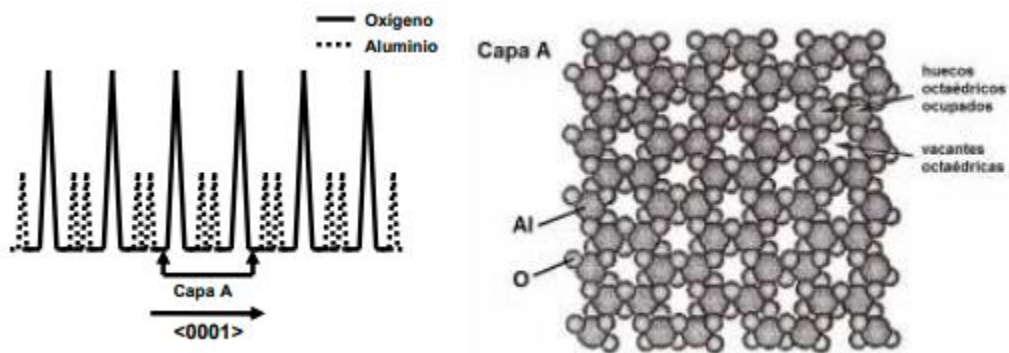


Figura 2. Estructura cristalina de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ descrita en forma de capas de iones de Al y O.

Un análisis más detallado muestra que la atracción electrostática entre los iones Al^{3+} y O^{2-} induce una distorsión en el empaquetamiento. Como resultado, los huecos octaédricos alrededor de los iones de aluminio se deforman. Sin embargo, la repulsión entre los iones de aluminio provoca un aumento en sus distancias relativas de un aproximado 20 % a lo largo del eje c, quedando rota la simetría hexagonal y creando una romboédrica.

3.2 Películas delgadas.

Comúnmente se les llama propiedades de materiales a escala macroscópica o en bulto, y las propiedades de los átomos y moléculas individuales que los componen son muy diferentes. Se puede observar en los nanomateriales la transición del comportamiento atómico al comportamiento de escala macroscópica. Los nanomateriales varían en tamaño, desde agregados de unos cuantos átomos hasta partículas de varias decenas de nanómetros de diámetro. El factor decisivo que puede definirlos es que una de sus dimensiones es nanométrica.

Los nanomateriales pueden adaptar su morfología según el entorno en el que se crezca porque tienen propiedades extraordinarias que dependen del tamaño. Se puede definir comúnmente que el límite superior del tamaño considerado para los nanomateriales es 100 nm. En este rango de tamaños, los fenómenos que hacen que exhiban nuevas características se relacionan especialmente con la más grande superficie relativa al volumen total del material. Se ha comprobado que varias de las propiedades interesantes de los nanomateriales aparecen en tamaños cercanos a los 10 nm o menores. Una forma importante que ha sido investigada en los nanomateriales es la película delgada, que puede considerarse como un cuerpo, líquido o sólido. En comparación con los otros dos, se reduce significativamente en una dimensión, por lo que posee dos dimensiones ilimitadas.

A lo largo de los años, han logrado poner en práctica varias técnicas físicas y químicas de depósito de película delgada, algunas de ellas son: el depósito físico en fase vapor (PVD, Physical Vapor Deposition), basada en técnicas asistidas por

plasmas, depósito químico en fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition), depósito por giro a partir de soluciones, depósito por inmersión en soluciones. [26,29].

La ablación láser es una técnica relativamente nueva para realizar depósitos de películas delgadas, que apareció en 1965, solo 5 años después de la invención del láser, y reapareció en 1987 después de que se utilizara con éxito para depositar películas delgadas de superconductores de alta temperatura crítica. Fundamentalmente, desde entonces, el campo de la investigación ha logrado un progreso excepcionalmente rápido, lo que ha promovido un rápido progreso en la ciencia y tecnología de los nanomateriales [30].

3.2.1 Ablación Láser.

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD, pulsed laser deposition) o ablación láser, es una gran herramienta para obtener películas delgadas altamente orientadas sobre sustratos incluso a temperatura ambiente. Las especies sometidas a ablación presentan una alta energía cinética, que varía de decenas a centenas de eV, permitiendo formar películas cristalinas cuando se depositan sobre el sustrato. Al crecer compuestos complejos que tengan la misma estequiometría del blanco usado, también es beneficioso porque el plasma que se forma genera calentamiento local, por lo que incluso si sus puntos de fusión difieren mucho, pueden contener los mismos componentes, excepto por que los gases residuales dentro de la cámara hagan reaccionar las especies evaporadas o ya sea por perder el elemento gaseoso, por ejemplo, oxígeno.

Una de las técnicas más simples en la actualidad es el depósito de películas delgadas por ablación láser, ya que solo se requiere una cámara de depósito y una fuente de luz láser pulsada, teniendo como ventaja que la fuente de energía, el láser, no entra en contacto directo, ni está cerca del blanco, proporcionándole una mayor flexibilidad sobre otros métodos físicos de depósito. Se tiene que colocar el blanco y el sustrato dentro de una cámara de alto vacío o bien en atmósfera controlada

para que el experimento de depósito pueda realizarse. El haz láser se enfoca en la superficie del blanco a través de una lente, generalmente en un ángulo de 45° , con el fin de evitar la formación de cráteres durante cada pulso láser se requiere que el blanco se encuentre en rotación o en movimiento para de esta manera exponer una porción diferente. El substrato es colocado frente al blanco, regularmente paralelos entre sí a una distancia determinada en la dirección de expansión del plasma.

Exhiben una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético ($200\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$) la mayoría de los materiales no metálicos que son evaporados por ablación láser. Cuando se utilizan longitudes de onda más cortas, los coeficientes de absorción tienden a incrementar, lo que da como resultado plasmas de mayor energía y profundidades de penetración menores. Entre los láseres más utilizados se encuentran los de estado sólido Nd:YAG (1064 nm), así como los de excímero, en ablación láser. Hablando de los láseres de estado sólido se puede proporcionar a lo más ≈ 2 J/pulso con una tasa de repetición de ≈ 30 Hz. Si la frecuencia de la línea fundamental se duplica se podrán adquirir longitudes de onda de 532 nm al emplear generadores de armónicos. Si se triplica producirá luz de 355 nm y al mezclarlas se obtendrán salidas de 266 nm, con intensidad menor a la línea fundamental ya que estas se pueden emplear como fuentes en ablación láser debido a que tienen potencia suficiente. Los láseres de excímero más conocidos son: XeC1 (308 nm), KrF (248 nm) y ArF (193 nm). Hablando de las versiones de excímeros comerciales las salidas son de ~ 500 mJ / pulso, en tasas de repetición de algunos cientos de Hz [31].

No importa qué tipo de láser se utilice, ya que la energía del haz absorbido por el blanco es convertida en energía térmica, química y mecánica, provocando así la excitación electrónica de los átomos, la ablación y exfoliación de la superficie y formación del plasma. Las especies evaporadas dan origen a una pluma de plasma en la superficie del blanco que consiste en una colección heterogénea de átomos neutros energéticos, iones, moléculas, grupos de átomos (clusters) y material fundido. La pluma es altamente direccional, muestra la distribución $\text{Cos}^n\theta$, donde $4 < n < 14$, y el contenido es expandido hacia el substrato donde es condensado y

permite formar la película [32]. Normalmente se introduce un gas (como oxígeno o nitrógeno), en la cámara de ablación para mantener la estequiometría de la película o promover reacciones superficiales. Un blanco homogéneo puede ser suficiente para realizar depósito de películas individuales, como ejemplo, podemos mencionar un polvo compactado y sinterizado para realizar depósitos de películas de óxidos mixtos. Sin embargo, cuando se realizan depósitos de multicapas, los blancos múltiples tienen a ser ablacionados por el haz láser. Pudiendo lograrlo mediante el uso de un láser único y divisores de haz, o también dos o más láseres independientes que emiten simultáneamente.

En términos generales, se puede considerar que el proceso de depósito de recubrimientos por ablación láser se compone básicamente de 3 etapas, cada una de las cuales provocara modificaciones en todo el proceso y por esta razón en las propiedades del recubrimiento que se obtiene. Estas etapas son: 1) Interacción láser/blanco, 2) Expansión de las especies ablacionadas y 3) Interacción especies energéticas-substrato [33].

3.2.1.1 Interacción Láser/blanco

La absorción de la radiación láser se produce de diferentes formas: la absorción volumétrica por fonones en el blanco y electrones, la absorción superficial de los portadores libres en una capa fundida del blanco y absorción por el plasma que es emitido. Normalmente suceden en diferentes escalas de tiempo, como se puede observar en la figura 3. Por tanto, la radiación absorbida consigue producir varios fenómenos en la materia: extracción de electrones e ionización, ruptura de enlaces químicos, que en conjunto, pueden producir material evaporado que es expulsada por altas presiones en el área donde se forma el plasma y material ionizado parcialmente.

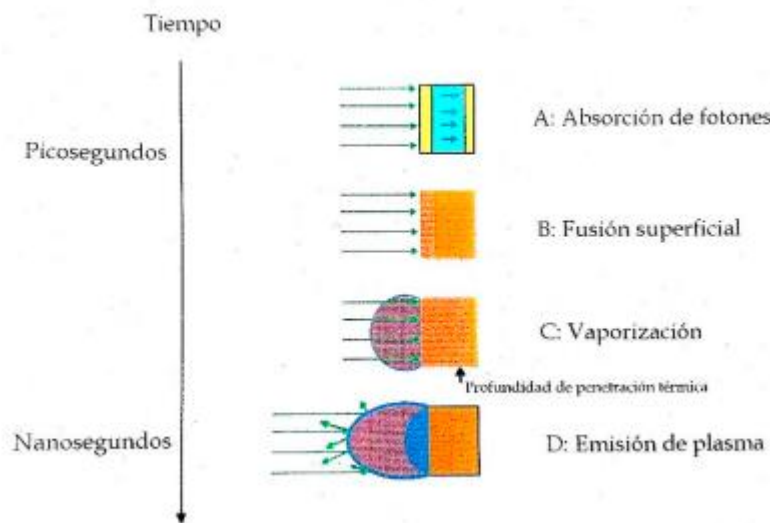


Figura 3 Etapas del proceso de absorción de fotones y formación de plasma de ablación láser.

El plasma que se forma está compuesto, por átomos neutros, moléculas, iones en estados excitados y en estado base. Los iones y los átomos presentan colisiones cerca de la superficie del blanco en la región de alta densidad del plasma y producen una expansión que es perpendicular con respecto a la superficie del blanco presentando velocidades iniciales mayores a 10^6 cm/s. La interacción radiación-materia en el proceso de ablación láser se caracteriza por altos gradientes de temperatura y presión alcanzados durante el proceso de creación y expansión de la pluma de plasma. Esto permite la reacción entre las especies que constituyen el plasma y los átomos del gas residual en la cámara de depósito que controla la expansión, lo que puede conducir a la producción de nitruros, óxidos e hidruros.

3.2.1.2 Expansión de las especies ablacionadas

En el momento inicial de la expansión, el plasma es caracterizado por tener alta densidad, en su región próxima al blanco con un orden de 10^{19} - 10^{20} cm⁻³. Existe una fuerte interacción entre las especies expulsadas, lo que resulta en una redistribución significativa de la energía cinética de las especies eyectadas.

A modo que el resultado de la característica explosiva que hace que el material sea expulsado de la superficie del blanco es siempre relevante, especialmente para materiales cerámicos, la emisión de pequeñas partículas. Muchas de las partículas son formadas de la naturaleza granular del material, junto a gotas que se generan al fundirse, inciden sobre el substrato. Dichas partículas pueden oscilar entre centenas de nanómetros a varios micrómetros y son expulsadas como producto de complicados efectos hidrodinámicos relacionados con los cambios en la tensión superficial, la expansión térmica, etc. Este inconveniente puede ser minimizado por la elección de la densidad de energía por pulso del haz, con el fin de optimizar la generación del plasma comparado por otros métodos el láser es más efectivo. Sin embargo, debido a que es imposible irradiar la zona del blanco de manera homogénea y a la característica pulsada del haz, es imposible evitar la existencia de zonas donde sólo se produce fusión del material, por tanto, el material expulsado consta de gotas y pequeñas partículas.

Al presentar irregularidades superficiales en el blanco es también un factor decisivo para la presencia de partículas en las muestras que pueden reducirse cambiando el ángulo de incidencia del haz. A diferencia de los óxidos, en la ablación de metales, la emisión de gotas va disminuyendo a medida que aumenta la densidad de energía de los pulsos. Sin embargo, dado que la rugosidad superficial que se genera en el blanco por ablación lo aumenta, si el ángulo de incidencia del haz se elige correctamente el efecto puede reducirse. [34-37].

3.2.1.3 Interacción especies energéticas-substrato

La última etapa es el crecimiento de la película delgada. En esta etapa, parte del material que forma al plasma, se puede depositar sobre el blanco o en la cámara, pero la mayor parte del material llega al substrato, donde se produce los fenómenos de nucleación y crecimiento. Los procesos de nucleación y crecimiento del recubrimiento después de ser condensadas las partículas del plasma en la superficie del substrato dependen de varios factores, como son: la energía de los iones, la densidad de flujo del plasma, temperatura y la saturación del plasma entre

otros. Además de estos defectos que finalmente conducen a la formación de la película delgada, no solo se ven afectados por los eventos iniciales de ablación y propagación del plasma, sino también por parámetros que caracterizan el sustrato, como la morfología superficial, temperatura y estructura.

3.2.2 Influencia de los parámetros de depósito

Las propiedades de los materiales depositados y los mecanismos involucrados en el crecimiento de películas delgadas dependen en gran medida de los parámetros utilizados en el proceso de depósito. Uno de los parámetros básicos es la densidad de energía, también conocida como fluencia, que es definida como energía por unidad de área usada para realizar la ablación del blanco; en general, se puede considerar que al aumentar la densidad de energía se obtiene un plasma con especies más energéticas y una mayor densidad. Generalmente, la presencia de especies de alta energía proporciona una mayor movilidad de los átomos en la superficie debido al exceso de energía que portan los iones. Bombardear los sustratos cristalinos con partículas con energía cinética del orden de la energía de formación de defectos, aproximadamente 20 eV, se genera una red de defectos del tipo de vacancias como centros de cristalización adicionales. Este proceso favorece el crecimiento epitaxial, y facilita su realización a menor temperatura que otros métodos. Los iones de alta energía cinética generalmente producen una capa delgada de vacancias individuales entre 100 y 2000 eV. Se sabe que la difusión en sólidos ocurre a través de las vacancias debido a esto el coeficiente de difusión aumenta. A su vez, explica que incluso a bajas temperaturas del sustrato, la capa tiene una excelente adherencia. El tipo de sustrato es otro parámetro que es importante considerar, las películas delgadas son blancos frágiles y necesita ser apoyada sobre sustratos adecuados para ser utilizados como base para el depósito, brindando la resistencia necesaria a la película para la mayoría de las aplicaciones prácticas; como característica general, se obtendrán películas amorfas sobre sustratos amorfos y se favorecerá el depósito de estructuras cristalinas sobre sustratos cristalinos.

Un problema que se presenta es la adherencia, es decir, cómo se adhiere la película al sustrato durante su uso. Hay varios métodos conocidos para la mejora de la adherencia, el método más simple es la limpieza del sustrato, el cual elimina carbono y los contaminantes. A veces, la adhesión se puede mejorar cuando el sustrato es calentando.

La temperatura del sustrato es un factor importante. Generalmente, al realizar depósitos sobre sustratos a temperatura ambiente, las capas resultantes son amorfas, por lo que a veces resulta necesario realizar los depósitos sobre sustratos a alta temperatura para que crezcan capas con estructura cristalina. Esto hará que los elementos más volátiles se evaporen preferentemente desde la película depositada que está creciendo. Las altas temperaturas del sustrato permiten que las moléculas se muevan sobre la superficie, mientras que las bajas temperaturas de sustrato permiten la formación de granos.

La película depositada también puede ser tratada térmicamente, lo que puede provocar cambios en la morfología y composición de las películas delgadas. Su función más importante es reducir el grado de desorden (películas amorfas) y defectos en la película, que conduce a la formación de estructura cristalina y en el caso de óxidos, los residuos metálicos se oxidan; con la formación de granos cristalinos y contornos de granos, habrá una transición de estado amorfo a policristalino o cristalino, lo que también conducirá a cambios en las propiedades físicas de la película depositada.

3.2.3 Ventajas y Desventajas de la Ablación Láser

Se pueden mencionar algunas ventajas principales en comparación a las técnicas de depósito convencionales, debido a las características particulares de la técnica. Algunas de ellas son:

-Transferencia estequiométrica del blanco

Existe alguna posibilidad de poder controlar las variables en el proceso de depósito, permite que el material ablacionado sea transferido al sustrato de manera estequiométrica. Es necesario contar con una alta rapidez inicial de calentamiento y erosión del blanco vía mecanismos no térmicos generado por el pulso láser para poder realizar esta transferencia.

-Bajo nivel de impurezas

Dado que la cámara de ablación permite una presión de trabajo del orden de 10^{-6} Torr, por lo que la cantidad de impurezas que se presentan en dicho proceso de depósito es muy pequeña, principalmente las impurezas presentes en el blanco o sustrato durante el proceso de preparación.

Sin embargo, aunque no se requiere ningún proceso adicional (como el recocido en una atmósfera controlada) para obtener una película con buena calidad cristalina con buenas propiedades físicas, también existen deficiencias.

-Especies altamente energéticas

La energía interna y cinética de las especies que son ablacionadas puede tener una variación desde unas decenas hasta centenas de electronvolts, lo que favorece el crecimiento cristalino del material depositado y presenta la posibilidad de desencadenar reacciones químicas en la expansión del plasma o sobre el sustrato.

-Uso de atmosferas reactivas

La simplicidad del arreglo experimental da la posibilidad de utilizar atmosferas reactivas, debido a que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de ablación permite introducir gases oxidantes a presión baja en los cuales las especies ablacionadas reaccionen y puedan formar compuestos como óxidos.

-Capacidad de controlar el espesor de los depósitos

Esta técnica permite un control preciso de los parámetros de ablación, permitiendo que las películas delgadas crezcan de unas pocas monocapas hasta micras de espesor.

-Inhomogeneidad del depósito

Dado a que el plasma generado tiene alta direccionalidad, el diámetro del depósito resultante suele estar entre 10 - 20 mm, lo que limita el tamaño útil de la película delgada.

-Salpicado

Se produce cuando el material fundido se descarga junto con el plasma generado cuando las longitudes de onda del haz láser se utilizan principalmente en la región infrarroja, afectando así la calidad de la película delgada.

3.3 Técnicas de Caracterización

Existen varias técnicas que se emplean para caracterizar a los materiales, una de ellas posee características especiales. A continuación, se da una breve explicación de las diferentes técnicas que se utilizaron para la caracterización de los materiales estudiados en este trabajo.

3.3.1 Caracterización TL

El dispositivo empleado para observar el fenómeno de termoluminiscencia es un lector TL y consta generalmente de tres partes principales; un componente para calentar el material TL, otro para la detección de la luz emitida por el material TL y un instrumento de registro. El lector TL se muestra en la figura 4.

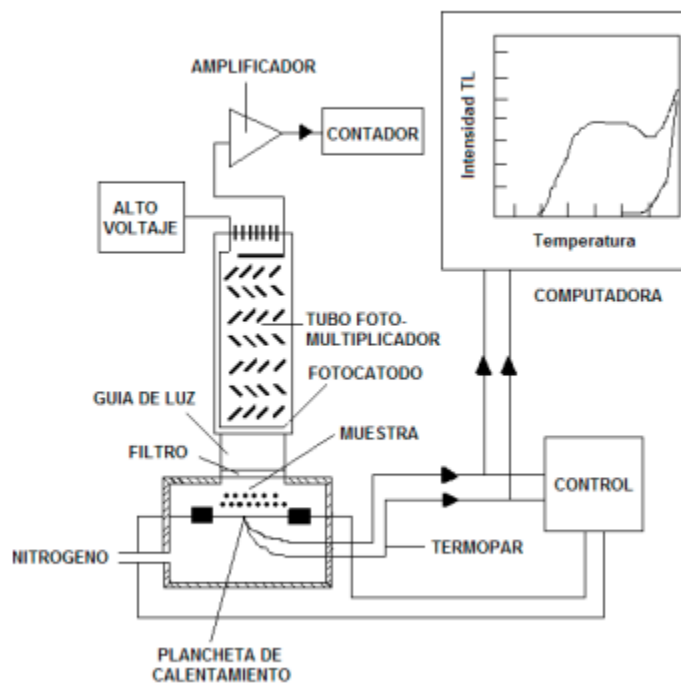


Figura 4 Diagrama de un lector TL convencional.

El analizador de Termoluminiscencia modelo Harshaw 4000 que es el equipo utilizado en este trabajo, es un instrumento empleado tanto en dosimetría personal como en investigación, ya que mide la respuesta de una amplia variedad de materiales termoluminiscentes ya sea en forma sólida o bien en polvo.

Este sistema calienta el material TL por medio de un circuito de calentamiento formado por un calefactor eléctrico de alta corriente y un termopar, al colocarlo sobre una plancheta. El sistema lector está acoplado a una computadora, y cuenta con un programa informático que ejecuta las siguientes funciones:

- Las curvas TL son formadas, se proyectan al instante en pantalla y puede generarse la impresión.
- Almacena los datos en discos flexibles.
- Calcula la integral de partes preseleccionadas de la curva TL (regiones de interés).

Adicionalmente, este programa informático permite ajustar los parámetros de lectura tales como etapa de precalentamiento, para la eliminación de picos

indeseables; etapa de lectura, intervalo de integración de la señal TL de interés; etapa de borrado (recocido), esta etapa es opcional ya que es más confiable dar el tratamiento estándar de borrado correspondiente para cada tipo de material TL después de cada exposición a la radiación. Algunos otros parámetros de interés son: el tiempo de adquisición de la lectura y la velocidad del calentamiento. Este equipo cuenta además con un flujo de gas nitrógeno para proporcionar una atmosfera inerte, así como para enfriar los componentes de calentamiento.

3.3.1.1 Funcionamiento del Lector TL.

La muestra se calienta eléctricamente por medio de una resistencia de níquel, cromo (o tantalio). La temperatura es medida por medio de un termopar, comúnmente de Cromel-Alumel, el cual se conecta debajo de la plancheta o disco. Este termopar proporciona los valores de temperatura que se requieren para estudiar el comportamiento de la intensidad TL. El termopar también está acoplado a un sistema que permite el control sobre el calentamiento de la plancheta. Es de vital importancia que la velocidad de calentamiento sea reproducible de una lectura a otra.

Como resultado del calentamiento, se tiene emisión de luz, la cual incide en el fotocátodo del Tubo Fotomultiplicador (TFM) y se genera una emisión de electrones en el material fotoeléctrico (por ejemplo del tipo bialcalino tal como SbKCs) con el cual el fotocátodo ha sido recubierto. Estos electrones son atraídos por el polo positivo del primer dinodo y a causa del recubrimiento que posee éste, (por ejemplo Sb-Cs), dos o tres electrones son emitidos por cada fotoelectrón que incide. Estos electrones son atraídos hacia el segundo dinodo, donde se incrementa la multiplicación. Con un buen TFM, esto es, que tiene 10 dinodos, varios millones de electrones alcanzan el ánodo por cada electrón que sale del fotocátodo. De este modo hay una sucesión de pulsos eléctricos hacia el ánodo. Cada uno corresponde a la liberación de un fotoelectrón del fotocátodo debido a la llegada de un fotón de luz. Sin embargo, no todos los electrones liberan un fotoelectrón; la eficiencia cuántica esta entre 0 y 25 % dependiendo de la longitud de onda. Los pulsos del

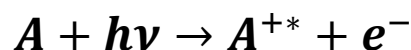
ánodo son amplificados y enviados a un contador, la cantidad de pulsos registrados es proporcional a la intensidad TL. Esta información llega finalmente a una computadora donde es digitalizada y analizada.

Los parámetros de lectura utilizados en este trabajo fueron los siguientes:

- Pre calentamiento: 0 - 40 °C
- Intervalo de integración de la señal TL: 40 - 260 °C
- Tasa de calentamiento: 2 °C s⁻¹

3.3.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se fundamenta en los procesos físicos de irradiar la superficie con radiación X monocromática, pero también es llamada espectroscopía de electrones para el análisis químico (ESCA). Proporciona información sobre la composición atómica, el estado de oxidación de los elementos presentes en la muestra y su estructura [38]. Cuando uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ reemplaza un electrón e^- de un orbital K de energía E_b . El proceso se puede expresar como:



donde A puede ser una molécula, un ion o un átomo y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A. La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

donde w es la función trabajo del espectrómetro, un factor de corrección para el entorno electrostático que forma y mide al electrón. Hay variedad de métodos para encontrar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa.

Las fuentes de rayos X más simples se les puede colocar un filtro u otro arreglo óptico para estrechar la longitud de onda. Para el caso de los espectrómetros de XPS son tubos equipados con blancos de aluminio y magnesio. Las líneas K_{α} de estos dos elementos tienen una anchura muy angosta de banda (de 0.8 a 0.9 eV) en lugar de las que se obtienen con blancos de número atómico mayor [38].

Detector semiesférico. El campo electrostático de un capacitor semiesférico desvía el haz de electrones en el detector. Luego, los electrones se mueven desde la lente hasta el transductor multicanal a lo largo de una trayectoria curva. El radio de curvatura depende de la magnitud del campo electrostático y de la energía cinética de los electrones. El espectro se obtiene cambiando el campo para enfocar electrones de diversas energías cinéticas en el transductor.

Analizadores. Este instrumento consta del analizador de energía del fotoelectrón y de una o más lentes de recolección. El analizador de energía del fotoelectrón de acuerdo con su energía cinética dispersa los electrones emitidos. Generalmente, las energías de paso de 5 a 25 eV proporcionan espectros de alta resolución, mientras que una energía escalonada de 100 a 200 eV se utiliza para los espectros amplios. La intensidad de la señal disminuye a medida que disminuye la energía de paso.

La mayoría de los espectrómetros de electrones modernos se basan en multiplicadores de electrones de canal de estado sólido, que consisten en tubos de vidrio dopados con vanadio o plomo. Aplicando un potencial de varios kilovoltios a estos materiales, cada electrón incidente producirá una cascada o pulso de 10^6 hasta 10^8 electrones. Luego, estos pulsos se cuentan electrónicamente. Variedad de fabricantes ofrecen actualmente detectores bidimensionales para electrones con múltiples canales, que son similares en estructura y aplicación a los detectores de multicanal para fotones. Todos los elementos que se relacionan con la resolución del espectro de electrones son monitoreados en estos detectores, y los resultados son almacenados en una computadora para su posterior análisis [39].

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite caracterizar detalladamente la morfología superficial de materiales que requieren de un sistema de resolución espacial en el rango de los nanómetros y un sistema de formación de imágenes con alta amplificación. Para este caso, se enfoca un haz muy fino de electrones sobre la superficie de la muestra que se observara. La interacción del haz de electrones que penetra en la superficie de la muestra bajo estudio conduce a varios procesos físicos, como son: la emisión de electrones retrodispersados, secundarios, transmitidos y Auger, así como emisión de rayos X y catodoluminiscencia. Cada uno de los procesos se puede utilizar junto con el sistema de detección apropiado para obtener cierto tipo de información del material. Por ejemplo, la intensidad de emisión de electrones retrodispersados y secundarios es muy sensible al ángulo de incidencia de los electrones en la superficie de la muestra. Al detectar estos electrones retrodispersados o secundarios, se puede obtener una imagen topográfica de la superficie de la muestra; la emisión de rayos X característicos y electrones Auger depende de la composición química de la muestra, por lo que el material puede ser analizado químicamente.

Al hacer un barrido con el haz de electrones se puede obtener la imagen en un microscopio electrónico de barrido, a lo largo de un patrón de líneas paralelas en la superficie y usando detectores adecuados para recolectar electrones retrodispersados o secundarios emitidos desde la superficie. La corriente colectada se amplifica y el cambio en la intensidad de la señal resultante a medida que el haz de electrones pasa a través de la muestra son usadas para hacer variar el brillo en el trazo de un tubo de rayos catódicos que se sincroniza con el haz de electrones. Cada punto donde el haz incide en la muestra se asigna directamente a un punto sobre la pantalla, generando así una imagen de la superficie. El haz de electrones se puede enfocar a diámetros muy pequeños de 5 hasta 20 nm. El tamaño del haz determina la resolución mientras que la brillantez, la intensidad de los electrones secundarios, depende del relieve geométrico superficial.

En comparación con el microscopio óptico, el microscopio electrónico tiene muchas ventajas, principalmente la alta amplificación, generalmente de 50x hasta 200 000x, alta resolución espacial de 2 hasta 10 nm y alta profundidad de campo de hasta 500 veces mayor para proporcionar imágenes de apariencia tridimensional.

Refiriéndose a la preparación de las muestras para observar a través de Microscopía Electrónica de Barrido, no se requiere ningún tipo de preparación si las muestras son de materiales conductores. En el caso de muestras no conductoras, pueden recubrirse con una capa muy delgada, usualmente de carbono u oro, para evitar efectos de acumulación de carga [40, 41].

El Microscopio Electrónico de Barrido fue construido por un físico alemán de nombre Manfred von Ardenne en 1938 pero fue hasta 1965 cuando la distribución comercialmente por la empresa de origen británico Cambridge Instruments. Este aparato permite formar la imagen de la superficie de la muestra.

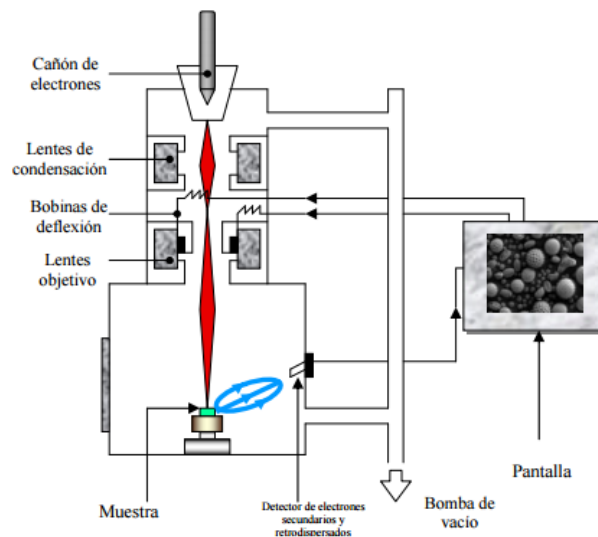


Figura 5 Esquema general del Microscopio Electrónico de Barrido

La figura anterior muestra un esquema general de los principales componentes que forman un Microscopio Electrónico de Barrido. El principio de funcionamiento de este sistema se basa en realizar un barrido a un área determinada de la muestra que se analiza. La muestra es atrapada por un haz de electrones emitido por el cañón de electrones ubicado en la parte superior de la columna del microscopio, el

haz de electrones es concentrado por un sistema de lentes y también puede ser dirigido en la dirección deseada por el efecto de la bobina de deflexión.

Se genera el desprendimiento de algunos electrones provenientes de la superficie de la muestra en el momento en el que el electrón del cañón golpea la muestra, los cuales son colectados y llevados hasta un detector colocado en un lugar cercano a la muestra, este tipo de electrones son llamados electrones secundarios.

3.3.4 Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS).

Son producidos rayos X en forma de una serie de líneas con longitudes de ondas discretas por la interacción del haz de electrones con el material de muestra, las longitudes de onda forman los espectros de emisión característicos de los elementos presentes en la muestra, y estos elementos forman huellas dactilares de diferentes especies atómicas. Los números atómicos de los elementos dependen de los niveles energéticos, lo que permite identificar a los elementos emisores por medio del espectro de sus líneas características. Por lo tanto, cuando se acopla el Microscopio Electrónico de Barrido y una sonda de EDS, no solo se puede obtener la información morfológica del área de análisis del haz de electrones, sino también la información de su composición cualitativa y cuantitativa. Si la muestra estudiada por microanálisis es una película delgada, es importante recordar la energía de los electrones utilizados, pues cuanto mayor sea su energía, penetrarán a mayor profundidad en la muestra y tendrán un importante aporte del substrato, por lo que es recomendable utilizar voltajes de trabajo que nos sean mayores a 15 keV. Aun así, la profundidad de análisis suele rondar los 500 nm, por lo que es difícil realizar una buena cuantificación.

3.3.5 Espectroscopía Raman

Es basada en la dispersión de la luz causada por la interacción de los fotones con vibraciones de la red cristalina o fonones. De acuerdo con las leyes de la óptica cuando la luz incide sobre un material, puede ser reflejada, transmitida u observada.

En general, debido a la falta de uniformidad del material, una pequeña parte de la luz incidente se dispersará en todas direcciones. Las alteraciones pueden ser dinámicas o estáticas. En un centro dinámico cuando la luz interactúa, una parte de la luz incidente sufre una dispersión inelástica, es decir, se produce un intercambio de energía, lo que hace que cambie la frecuencia de la luz incidente. Este cambio de frecuencia es llamado corrimiento Raman [42]. Para el caso de los centros de dispersión estática, no hay intercambio de energía entre los fotones incidentes y el material, es decir, dispersan la luz elástica sin cambiar la frecuencia.

La interacción de la luz con un material sólido se produce principalmente a través de los electrones de valencia, que son el mediador entre los fotones incidentes y las fluctuaciones dinámicas que provocan la dispersión inelástica. Físicamente el fenómeno puede describirse como el acoplamiento entre los fonones del material y los fonones incidentes a través de la polarización inducida en el cristal por el campo eléctrico del haz luminoso utilizado para la excitación. La polarización se relaciona con el campo eléctrico a través de la polarizabilidad mediante la ecuación:

$$P = \alpha E$$

Donde: P es el momento dipolar inducido, α es la polarizabilidad y E es el campo eléctrico. El momento dipolar es una función de la frecuencia de la radiación electromagnética incidente. La vibración de la molécula emitirá fotones con una frecuencia corrida por una cantidad igual a la frecuencia vibracional de la red (dispersión Raman Stokes y anti-Stokes) o causará dispersión en la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión de Rayleigh). La dispersión de Stokes ocurre cuando se extrae energía del haz de luz utilizado, lo que hace que el cristal vibre, en el caso de la dispersión anti-Stokes surge de la aniquilación de las vibraciones existentes en el material inducidas térmicamente.

El método clásico para describir el efecto Raman considera a la molécula dispersa como un conjunto de átomos vibrantes como osciladores armónicos simples, y no considera la cuantización de la energía vibracional. Consideramos una onda de luz

para la descripción clásica de la dispersión Raman, cuyo campo eléctrico oscila en cierto punto del espacio con respecto a la siguiente ecuación:

$$\mathbf{E} = E_0 \cos 2\pi\nu t$$

Donde: E_0 es la amplitud del campo eléctrico, ν es la frecuencia y t es el tiempo. Si la molécula se sitúa en presencia del campo eléctrico E , el momento dipolar μ_{ind} se inducirá en la molécula, porque los núcleos son atraídos por el polo negativo del campo y la polarizabilidad de la molécula es la constante de proporcionalidad α . Por lo que el momento dipolar inducido por un campo oscilante se puede escribir de la siguiente manera:

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t$$

α es una propiedad molecular cuya magnitud debería variar conforme oscile la molécula con respecto a:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos 2\pi\nu_0 t$$

donde α_0 es la polarizabilidad en equilibrio, $\Delta\alpha$ es su variación máxima y ν_0 es la frecuencia natural de vibración de la molécula. Por lo que la polarizabilidad inducida se puede escribir como:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} (\Delta\alpha) E_0 [\cos 2\pi (\nu + \nu_0) t + \cos 2\pi (\nu - \nu_0) t]$$

Dicha ecuación predice que el momento dipolar inducido oscilará con tres componentes de la frecuencia, ν , $\nu + \nu_0$ y $\nu - \nu_0$. Dando como resultado el dipolo eléctrico oscilante que radiará ondas electromagnéticas de frecuencia ν (dispersión Rayleigh), $\nu + \nu_0$ (dispersión anti-Stokes) y $\nu - \nu_0$ (dispersión Stokes) [42].

Capítulo 4

Metodología

4.1 Técnicas Experimentales

El arreglo experimental utilizado se describe a continuación. En términos generales, el arreglo consta de 4 partes principales que son: cámara de ablación, sistema de vacío, láser y accesorios.

- La cámara de ablación está construida de acero inoxidable 304, tiene forma de cruz y su diseño de trabajo es en condiciones de alto vacío.
- El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular que es apoyada por una bomba mecánica. Con el sistema mencionado, se puede lograr obtener presiones de un orden de 1×10^{-6} Torr. Se utilizan un sensor tipo cátodo frío y un pirani para medir las presiones de la cámara de vacío. La cámara de ablación está conectada directamente al sistema de vacío a través de dos válvulas que permiten hacer vacío de manera independiente.
- Los plasmas de ablación se generan al utilizar un láser de Nd:YAG (Quanta-Ray de Spectra Physics), emitido en la línea de base (1064 nm), con una duración de pulso de 5 ns, una frecuencia de repetición de 10 Hz, y la energía máxima de cada pulso de 800 mJ. Usando diámetros de entre $\frac{1}{2}$ y 1 mm del punto de enfoque del láser (spot), esto es traducido en densidades de energía en un intervalo de 80 hasta 320 J/cm².
- Accesorios: Se pueden colocar varios accesorios en las tapas para realizar los depósitos tales como:
 - a) El porta-blanco, montado en un eje de vacío especial y permite que el blanco siga girando durante el proceso de depósito, para ablacionar un área mayor y disminuir su degradación.

- b) Los blancos utilizados fueron discos de α -alúmina y carbono de alta pureza (99.99 %), de 25 mm de diámetro y 6 mm de espesor, los cuales se mantienen girando a razón de 250 rev/min durante el proceso de depósito.
- c) El porta-substrato, se localiza frente y paralelo al blanco.
- d) Los substratos. Se usaron vidrio y silicio colocados en paralelo al blanco, la distancia desde el blanco al substrato fue de 5.0 cm.
- e) La válvula de venteo, permite que se introduzca aire en la cámara de ablación cuando baja la presión y permite que se abra la cámara.
- f) Se utilizó una lente esférica con una distancia focal de 30 cm, para poder focalizar el haz del láser sobre el blanco.
- g) Un motor eléctrico, hace girar el eje del porta-blanco por medio de una banda.
- h) Un obturador que cubre el substrato cuando se realiza la ablación del blanco para eliminar las impurezas de la superficie del blanco en lugar de depositarla en el substrato.
- i) Un medidor de energía, se utiliza para medir la energía de cada pulso al inicio de cada depósito.
- j) Las ventanas que permiten la entrada del haz láser, así como el seguimiento del crecimiento de la película delgada.

4.2 Depósito de películas delgadas de Al_2O_3

- Blancos y substratos: El material utilizado como blanco, son películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, pureza de 99.99 %, y los materiales empleados como substratos fueron, silicio (111) de baja resistividad, molibdeno y kapton.
- Limpieza de substratos: Una vez que se obtiene la geometría deseada de los substratos, se procede a su limpieza de la siguiente manera: el silicio y el

molibdeno, son limpiados con una gasa humedecida con acetona y posteriormente son colocados (un substrato a la vez) en un vaso de precipitado que contiene alcohol etílico y este a su vez es introducido en una tina de ultrasonido por un tiempo de 3 a 5 min. Posteriormente se secan usando un vaso de precipitado que contiene agua destilada y se introduce a la tina de ultrasonido de 3 a 5 minutos y posteriormente es secado con aire comprimido.

- Vacío en la cámara. El procedimiento es el siguiente:
 - 1) Se encienden las bombas mecánica y turbomolecular.
 - 2) Se abre la válvula de apoyo a la bomba turbomolecular.
 - 3) Se deja calentando la bomba turbomolecular durante 30 minutos aproximadamente con la finalidad de que alcance su temperatura de trabajo.
 - 4) Después de lo anterior, se hace prevacío en la cámara, esto es, se cierra la válvula de apoyo, (ésta no puede permanecer cerrada por más de 5 minutos ya que la bomba de apoyo tiene que evacuar continuamente) se abre la válvula de la bomba mecánica, generándose vacío mecánico en la cámara ($= 10^{-3}$ Torr); se cierra la válvula de la bomba mecánica y se abre la válvula de apoyo.
 - 5) Se abre la válvula de compuerta de la turbomolecular para lograr el alto vacío, y en 45 minutos aproximadamente se logra la presión de trabajo ($= 5 \times 10^{-6}$ Torr).
- Depósito de la película delgada (Operación del láser). Para operar el láser, el procedimiento es el siguiente:
 - 1) Encender el sistema de enfriamiento.
 - 2) Elegir la energía por pulso requerida para el experimento.
 - 3) Encender el láser.

Sistema óptico. Una vez encendido el láser, se procede a dirigir el haz sobre el blanco, con un sistema de espejos, posteriormente se enfoca con una lente esférica

cuya distancia focal es de 50 cm y cuya distancia al blanco se puede variar de 49 a 51 cm.

Depósito de la película. Una vez que se tienen las condiciones requeridas de depósito, se procede a disparar sobre el blanco. Debe verificarse que la presión de trabajo permanezca constante durante el tiempo de depósito.

Apagado del equipo. Al terminar el depósito de la película, debe tenerse cuidado en apagar el equipo, para esto se procede de la siguiente manera:

- 1) Apagar el láser, el sistema de enfriamiento se deja funcionando durante 20 minutos.
- 2) Cerrar la válvula de compuerta.
- 3) Se abre la válvula de venteo para poder abrir la cámara.
- 4) Se retira la brida que contiene el porta-substratos.
- 5) Se retira el sustrato con la película depositada.

4.3 Procedimiento Experimental de la Ablación Láser

Se depositaron películas delgadas mediante la combinación de dos plasmas de ablación láser producidos secuencialmente. Las plumas de plasma se generaron mediante ablación láser utilizando el tercer armónico de un láser Nd: YAG con emisión a 355 nm y duración de pulso de 10 ns a una frecuencia de 10 Hz. El haz láser se enfocó sobre los blancos con una lente esférica de 50 cm de distancia focal. Los blancos fueron discos de alta pureza (99.99 %) de óxido de aluminio (Al_2O_3) y carbono (10 y 20 mm de diámetro y 2 mm de espesor). La fluencia láser aplicada a ambos blancos se mantuvo constante en 8.2 J/cm^2 . Variando la relación de las áreas ablacionadas de carbono y alúmina (AAc/AAa), se depositaron películas delgadas modificadas con diferentes cantidades de carbono. La distancia entre el blanco y el sustrato se fijó en 5 cm y el tiempo de depósito fue de 60 min. Se depositaron películas delgadas a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio y silicio (1x1 pulgada). La determinación de los elementos presentes en los depósitos, así como sus características de adhesión se realizaron mediante Espectroscopía

Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) usando un equipo Jeol JPS 9200 XPS. Las propiedades estructurales de las películas sintetizadas se estudiaron mediante espectroscopía Raman utilizando un sistema HR LabRam 800 equipado con un microscopio confocal Olympus BX40 y un láser Nd: YAG (532 nm). La morfología de la superficie de las películas se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30. Las curvas de brillo TL se obtuvieron utilizando un lector Harshaw 4000 TL utilizando un ciclo compuesto por un precalentamiento a 40 °C durante 5 s seguido de una adquisición de 40 a 260 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C s⁻¹. Las mediciones de TL se realizaron bajo una atmósfera de N₂. El ciclo de lectura se repitió después de cada evaluación para garantizar que no quedaba todavía presente ninguna señal TL en la muestra. Para la irradiación UV, se utilizó una lámpara UV de Hg de baja presión con emisión principal a 254 nm y una densidad de energía de aproximadamente 1350 μW/cm². Las irradiaciones gamma se realizaron utilizando una fuente de Co-60 (E = 1.17 y 1.33 MeV) a una dosis absorbida de 10 Gy. Todas las irradiaciones y mediciones de TL se realizaron a temperatura ambiente y las muestras irradiadas se mantuvieron en la oscuridad para evitar cualquier influencia de la luz ambiental.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1 Caracterización Composicional

Los resultados de XPS mostraron que los elementos presentes en la película eran aluminio, oxígeno y carbono.

La Figura 6 muestra el contenido de carbono como función de la relación de las áreas ablacionadas de carbono a alúmina (AA_C / AA_A). Se observa que el contenido de carbono en la película sigue un crecimiento monótono, aumentando su contenido a medida que aumenta el AA_C / AA_A . De esta manera fue posible variar el contenido de carbono de 11 a 33 % at.

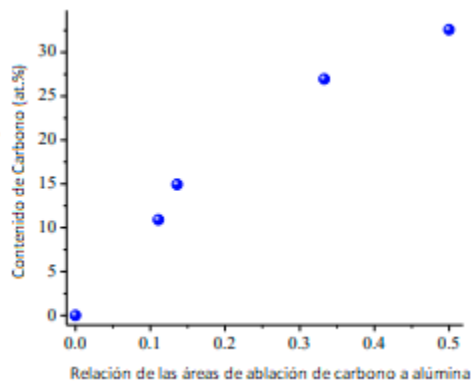


Figura 6. Contenido de carbono como función de la relación de las áreas ablacionadas de carbono a alúmina.

La Figura 7 muestra el espectro XPS de alta resolución de la región O1s de las muestras preparadas con diferente contenido de carbono. El pico en 531.5 eV

observado en el espectro de la muestra sin carbono se asigna en la región O1s en Al_2O_3 . A medida que el carbono se incorpora a la película, la posición de este pico se desplaza a 532 eV, lo que revela que el oxígeno está unido a los átomos de carbono formando enlaces $\text{O} = \text{C}$.

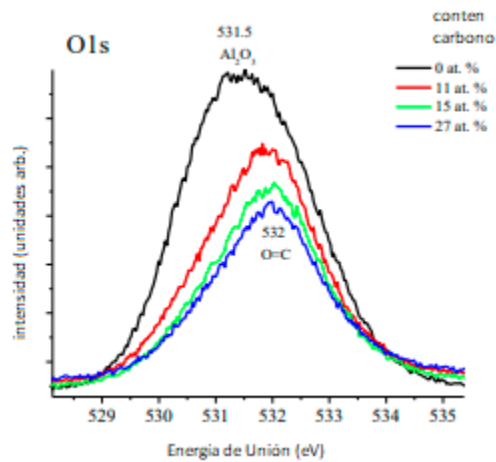


Figura 7. Espectro XPS de alta resolución de la región del O1s

La Figura 8 muestra la comparación (EDS, XPS) sin carbono y con 11 al 33 % at. de contenido de carbono. Se observa que en las muestras sin carbono y en la de 33 % at. es mínima la variación. Las muestras de 15 y 27 % at. muestran una variación mínima. La muestra de 22 % at. muestra una variación mayor.

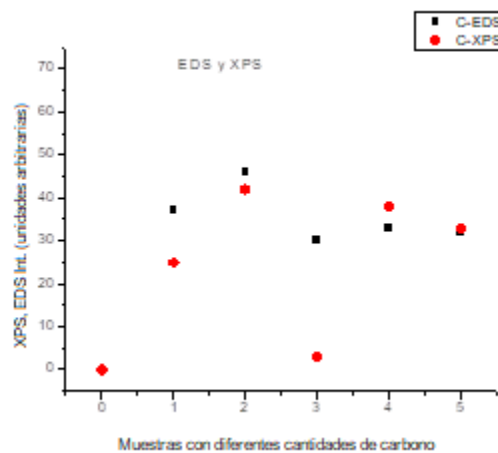


Figura 8. Comparación (EDS,XPS) vs Muestras con diferentes cantidades de carbono.

5.2 Caracterización Raman

La figura 9 presenta el espectro Raman correspondiente a una película delgada de óxido de aluminio con un contenido de carbono de 33.0 % at. Los picos a 300, 521 y 900 cm^{-1} corresponden al sustrato de silicio. La banda ancha de 1000 a 1800 cm^{-1} se debe al carbono. La ausencia de picos característicos de la alúmina indica que el material es amorfo.

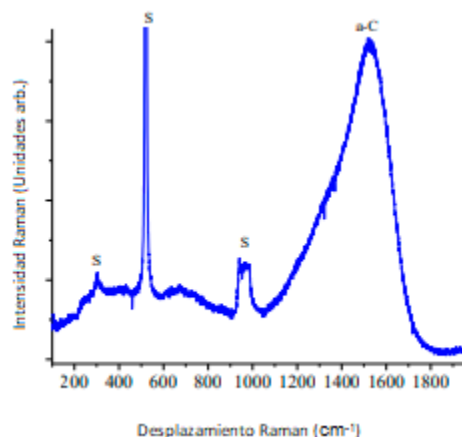


Figura 9. Espectro Raman de la muestra con un contenido de carbono de 33 % at.

La Figura 10 muestra la región de 1000 a 1800 cm^{-1} que es muy similar a las reportadas anteriormente para películas DLC que se caracterizan por una banda asimétrica compuesta por dos sub-bandas en diferentes proporciones. Una de ellas en el rango de 1560-1600 cm^{-1} , la denominada banda G asociada con el movimiento de estiramiento en el plano de pares o cadenas de átomos enlazados sp^2 de C. La segunda banda alrededor de 1350 cm^{-1} , la banda D, está asociada con un modo de respiración de seis anillos aromáticos y solo se activa en presencia de desorden. Para realizar el análisis de datos, los espectros Raman se ajustaron usando una forma de línea Breit-Wigner-Fano (BWF) para el pico G y una forma de línea Lorentziana para el pico D. La interpretación de los resultados Raman se realizó siguiendo el modelo propuesto por Ferrari, que da información sobre el contenido de carbono con enlaces sp^3 (tipo diamante). Los resultados obtenidos fueron: posición G = 1560 cm^{-1} e $I_D / I_G = 1.1$ que según el modelo de Ferrari corresponden a un contenido de C- sp^3 de aproximadamente 30 %.

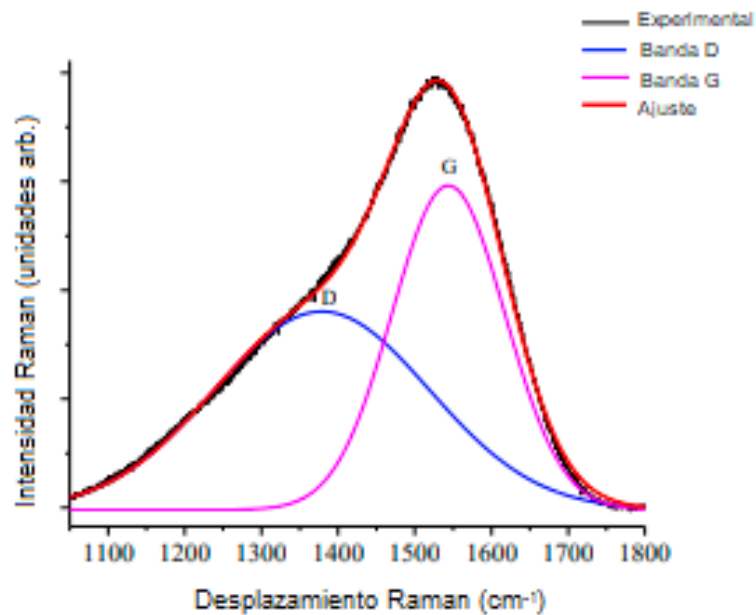


Figura 10. La región del espectro Raman de 1000 a 1800 cm^{-1} que muestra el ajuste realizado.

5.3 Morfología de la Superficie

Las imágenes SEM de películas sin carbono y con el máximo contenido de carbono se muestran en las figuras 11a y 11b respectivamente. Se ve claramente que las películas con superficies muy lisas se obtienen sin efectos sobre la morfología de la superficie debido a la incorporación de carbono.

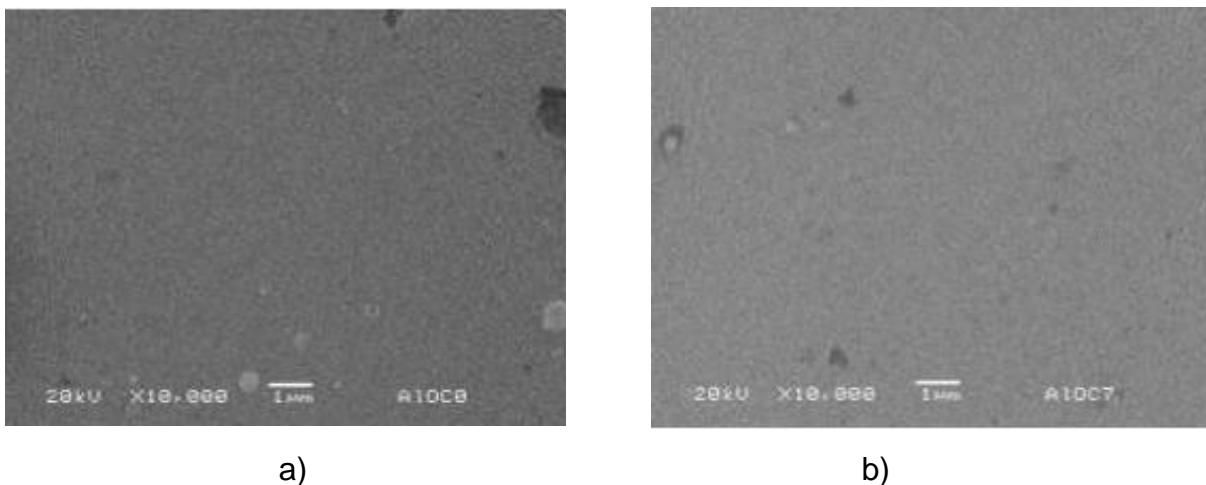


Figura 11. Imágenes SEM de películas, a) sin carbono y b) con contenido de carbono del 33 % at.

5.4 Respuesta TL

Se realizaron dos series de experimentos, uno para investigar la respuesta de termoluminiscencia de las películas delgadas de óxido de aluminio modificado con C sometidas a radiación UV y el otro para investigar la respuesta TL debido a la radiación gamma. Todas las irradiaciones y mediciones TL se realizaron a temperatura ambiente y las muestras irradiadas se mantuvieron en la oscuridad para evitar cualquier influencia de la luz ambiental. Vale la pena señalar que las mediciones de TL de muestras no irradiadas revelaron que las películas tienen una respuesta TL intrínseca atribuida a defectos inducidos durante el proceso de depósito.

La Figura 12a muestra las curvas de brillo TL características de películas irradiadas UV con diferente contenido de carbono. Las curvas exhiben picos muy anchos centrados aproximadamente a 154 °C para la muestra sin carbono y 185 °C para las películas de alúmina modificada con C. Las diferencias observadas en las posiciones de los picos se pueden atribuir a la presencia de carbono y el cambio es indicativo de la presencia de impurezas o de una composición ligeramente diferente de los materiales utilizados en cada caso.

La respuesta TL típica (considerada como la señal integrada de la banda TL) de las películas irradiadas con longitud de onda UV en función del tiempo de irradiación se muestra en la Figura 12b. A partir de esta figura se pueden enfatizar dos puntos principales: a) claramente, la película sin carbono exhibe la respuesta TL más alta y para contenidos de carbono mayores de 15 % at. La respuesta TL permanece casi constante; b) es evidente que el material preparado presenta diferentes comportamientos de la intensidad TL con la dosis (tiempo de irradiación) dependiendo del contenido de carbono, la muestra sin carbono y con 11 % at. indican e incrementan para tiempos de irradiación hasta 30 min acercándose a la saturación en dosis más altas. Se trata de un efecto de dependencia de la dosis de tipo sublineal en el que la señal de TL comienza a aumentar a un ritmo elevado para dosis bajas y luego aumenta gradualmente más lentamente hasta que alcanza un valor final.

Las películas con contenidos de carbono superiores al 15 % at. muestran un comportamiento monótono que aumenta la señal TL a medida que aumenta el tiempo de irradiación.

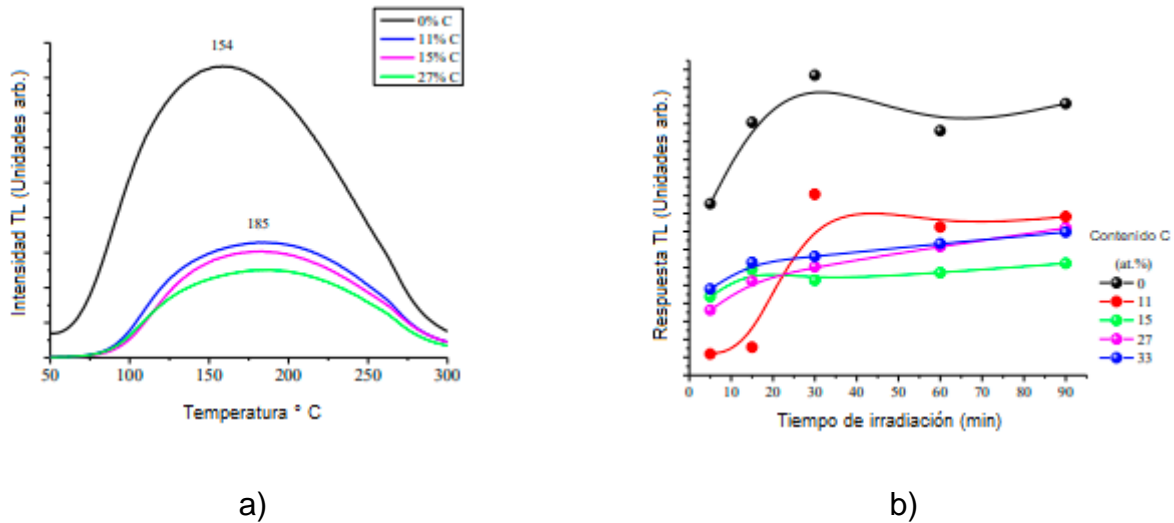


Figura 12. a) Curvas de brillo TL típicas de películas irradiadas con UV, b) Respuesta de TL en función del tiempo de irradiación UV

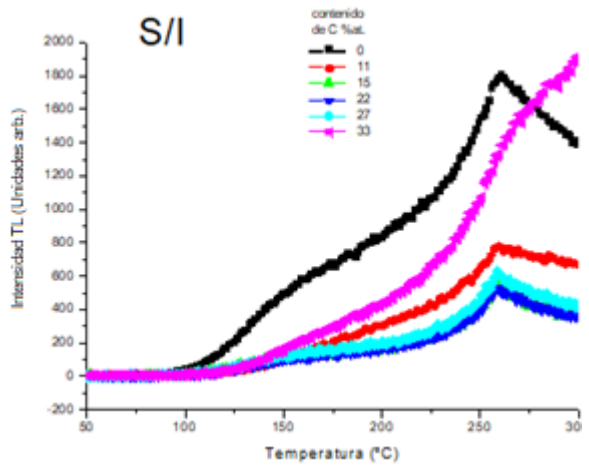
Las figuras 13a a 13g muestran las curvas de brillo TL para irradiación UV con 254 nm, para las películas sin irradiación UV y variando el tiempo de irradiación y con diferente contenido de carbono.

En la figura 13a las curvas exhiben un pico en 262 °C para todas las muestras excepto para la muestra de 33 % at. que presenta el pico mayor a 300 °C.

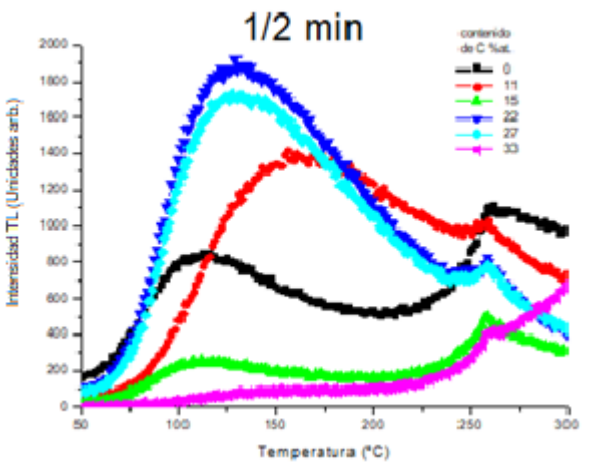
En las figuras 13b-13d se puede apreciar que las muestras de 22 y 27 % at. tienen un incremento de dosis al ser irradiadas por ½ min, 1 min y 5 min, mientras que las de 15 y 33 % at. presentan una variación mínima.

En la figura 13e la muestra de 27 % at. tiene un incremento de dosis mucho mayor y las demás son curvas similares o menores a la de sin carbono.

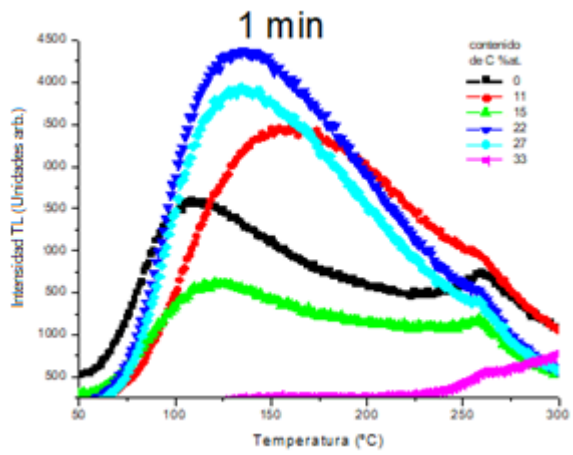
En la figura 13f las curvas de 15 y 33 % at. son casi lineales y las otras presentan casi la misma curva que la muestra sin carbono. Mas sin embargo en la figura 13g la única curva que muestra un incremento de dosis es la que no tiene carbono.



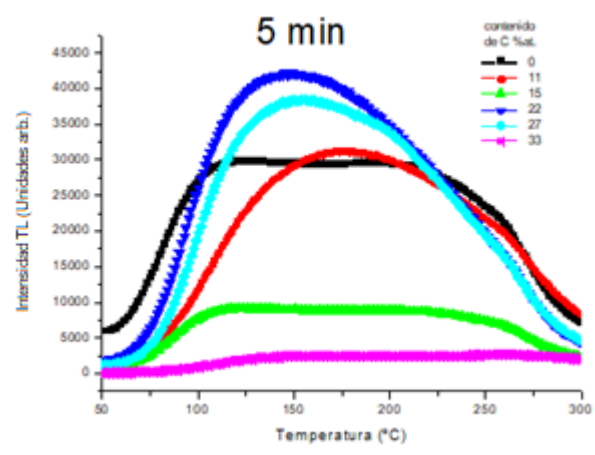
a)



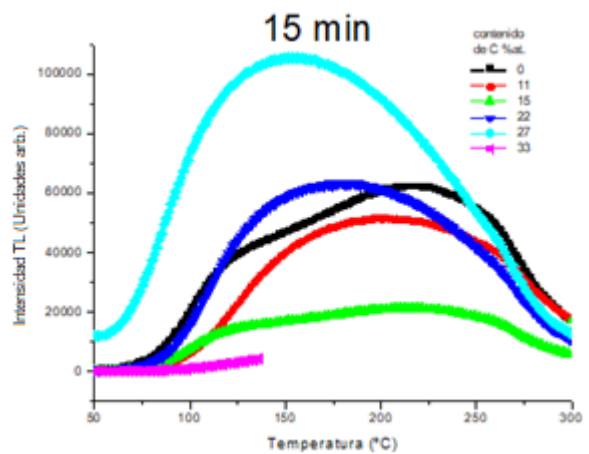
b)



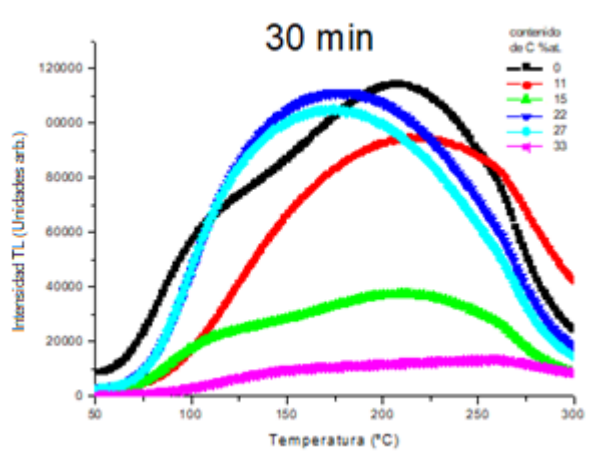
c)



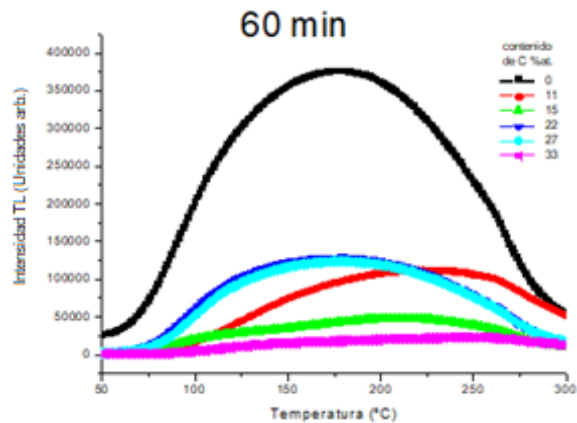
d)



e)



f)



g)

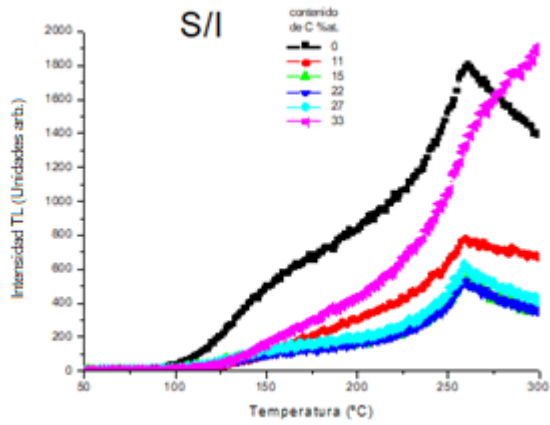
Figura 13. Curvas de brillo TL para irradiación UV con 254 nm, a) sin irradiar, b) ½ min, c) 1 min, d) 5 min, e) 15 min, f) 30 min y g) 60 min.

Las figuras 14a a 14g muestran las curvas de brillo TL para irradiación UV con 404 nm, para las películas sin irradiación UV y variando el tiempo de irradiación y con diferente contenido de carbono.

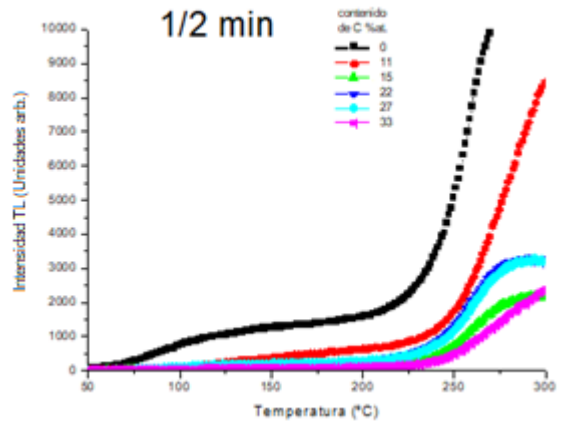
En la figura 14a las curvas exhiben un pico en 262 °C para todas las muestras excepto para la muestra de 33 % at. que presenta el pico mayor a 300 °C, siendo la gráfica muy similar a la figura 8a de irradiación UV con 254 nm.

En las figuras 14b-14d se puede apreciar que la muestra de 11 % at. tienen un incremento de dosis al ser irradiada por ½ min, 1 min y 5 min, mientras que las demás presentan una variación mínima.

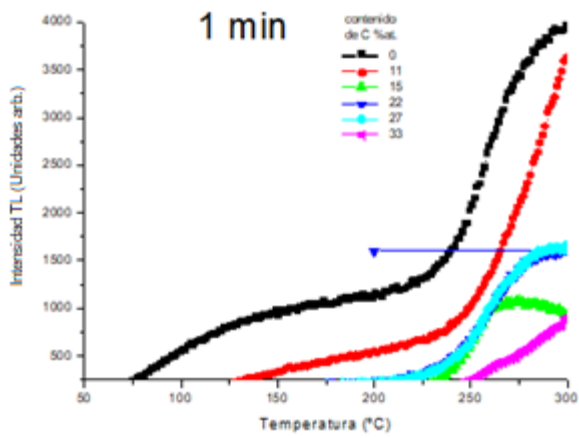
En la figura 14e a 14g la muestra de sin carbono muestra un incremento de dosis mayor sin en cambio las otras su comportamiento es casi lineal.



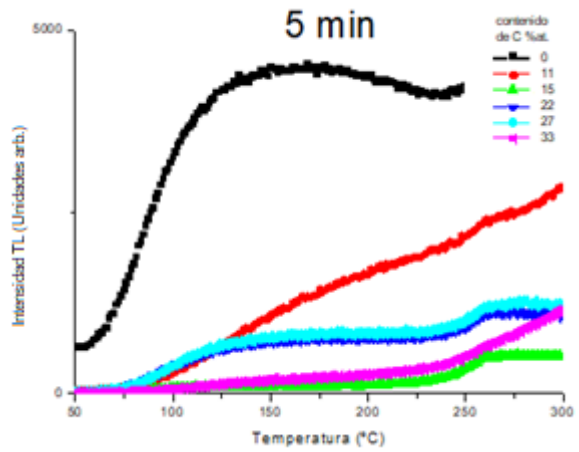
a)



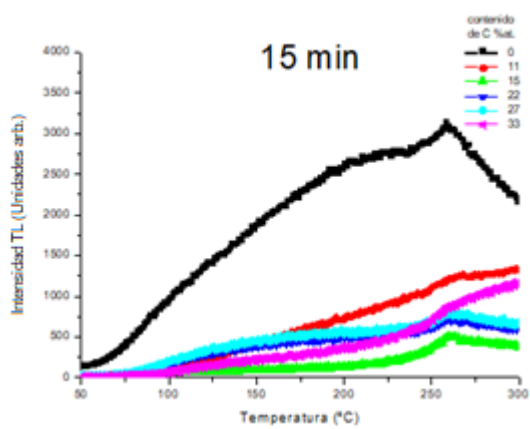
b)



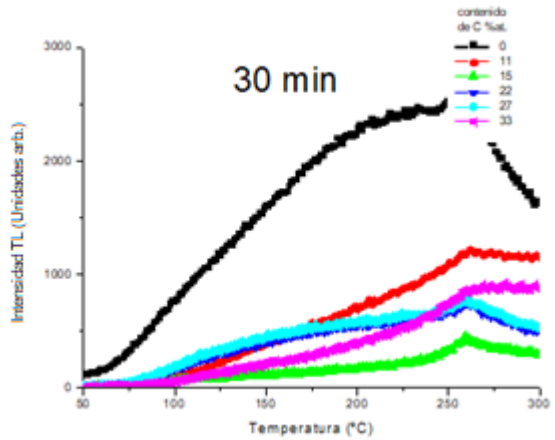
c)



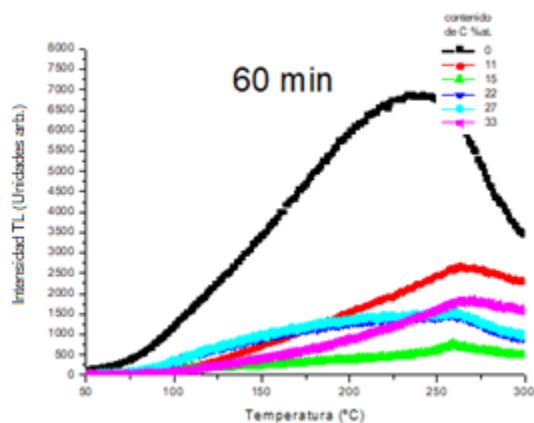
d)



e)



f)

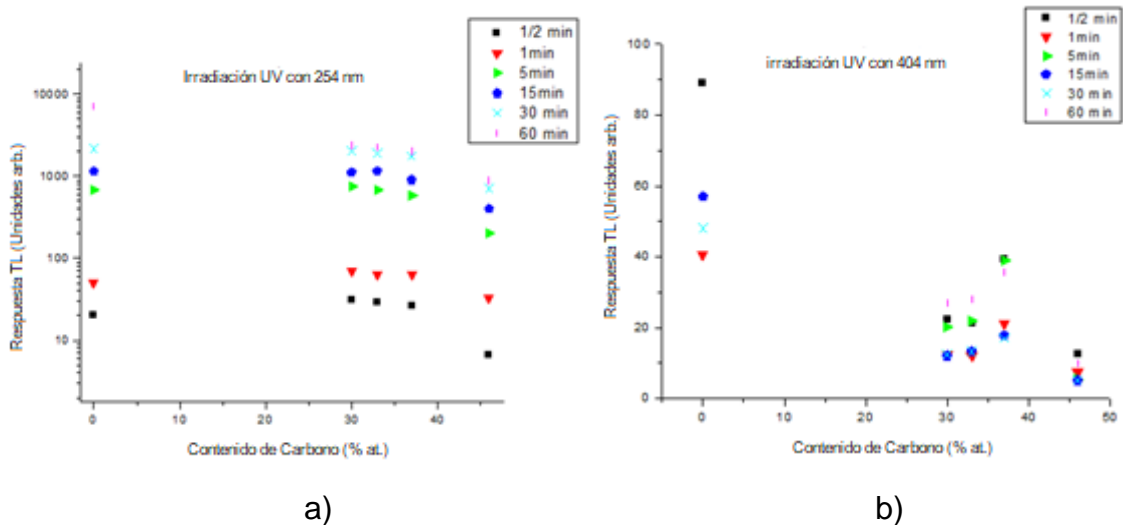


g)

Figura 14. Curvas de brillo TL para irradiación con 404 nm de películas irradiadas, a) sin irradiar, b) ½ min, c) 1 min, d) 5 min, e) 15 min, f) 30 min y g) 60 min.

En la figura 15a muestra la respuesta TL en función del contenido de carbono para irradiación UV con 254 nm, donde podemos observar que entre más incrementa el tiempo de irradiación la dosis se incrementa.

En la figura 15b muestra la respuesta TL en función del contenido de carbono para irradiación UV con 404 nm, podemos notar que en comparación con la de irradiación UV con 254 nm, esta si presenta variación con respecto al tiempo de irradiación.



a)

b)

Figura 15. Respuesta TL en función del contenido de carbono para a) irradiación UV con 254 nm b) irradiación UV con 404 nm.

En la Figura 16 se muestran las curvas de brillo de las películas irradiadas a una dosis de Co-60 de 10 Gy. Se observan dos bandas claras con un pico a 170 y 280 °C. Estas curvas de brillo tienen formas muy diferentes en comparación con las curvas obtenidas con irradiación UV, lo que sugiere que se activan diferentes tipos de trampas según el tipo de radiación utilizada. Cabe mencionar que las trampas profundas son más útiles para fines de dosimetría debido a su mayor estabilidad.

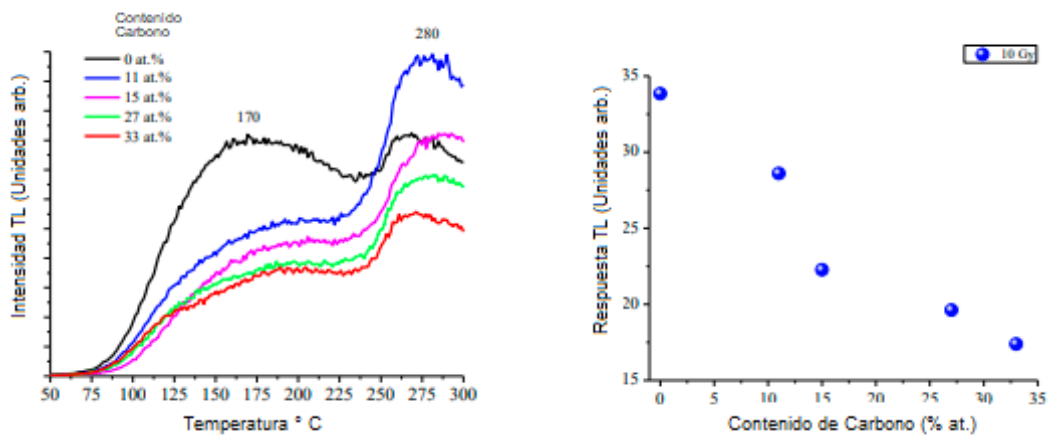


Figura 16. a) Curvas de brillo de las películas irradiadas con gammas Co-60, b) Respuesta TL en función del contenido de carbono de las muestras irradiadas con 10 Gy de radiación gamma.

Además, se ve claramente que el contenido de carbono favorece el aumento del pico TL de alta temperatura para la muestra con 11 % at. de C. En este caso el material muestra una relación lineal entre el contenido de carbono y la respuesta TL para la dosis estudiada, como se observa en la Figura 15b. Vale la pena señalar que para las muestras que contienen carbono, la respuesta TL disminuye a medida que aumenta el contenido de C.

Capítulo 6

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo muestran que es posible obtener películas delgadas de Al_2O_3 modificado con C que presentan una respuesta TL a la radiación UV y gamma. La configuración de depósito empleada en la que la combinación de dos plasmas producidos secuencialmente por ablación láser permite controlar la incorporación de carbono en una configuración simple. A pesar de que las películas de alúmina sin modificar presentan una mayor respuesta TL, los resultados obtenidos parecen indicar que la incorporación de carbono a la alúmina favorece el aumento de un pico TL de alta temperatura indicativo de la presencia de trampas profundas más útiles para fines dosimétricos debido a su mejor estabilidad. Se está investigando una caracterización más detallada de las películas delgadas, así como los efectos sobre las propiedades de las películas delgadas en función de las condiciones de depósito para optimizar la respuesta de TL.

Capítulo 7

Referencias

- [1] L. Escobar-Alarcón, E. Camps-Carvajal, S. Romero, S. Muhl, I Camps, E Haro-Poniatowski. TiCN Thin Films Grown by Reactive Crossed Beam Pluser Lasser Deposition. App. Phys. A. En prensa (2010).
- [2] T. Rivera, L. Olvera, A. Martínez, D. Molina, J. Azorín, M. Barrera, A.M. Soto, R. Sosa, C. Furetta. Thermoluminescence properties of copper doped zirconium oxide For UVR dosimetry. Radiat. Meas. p 665 – 66742, (2007).
- [3] Azorin Nieto J., Khaidukov N.M., Sánchez Rodríguez A. Termoluminiscencia de fluoruros dobles dopados con tierras raras. Memorias del XVII Congreso nacional sobre dosimetría de estado sólido. (2004).
- [4] Curtis D. Klaassen, Ph.D., John B. Watkins III, P.h.D. Toxicología la ciencia básica de los tóxicos, Quinta edición, edit. Mc. Graw Hill. (2001).
- [5] J. Azorin, T. Rivera, C. Falcony, Rad. Prot. Dos. 85, 4, 317-319 (1999).
- [6] J. E. Villarreal-Barajas, L.Escobar-Alarcón, E. Camps, P.R. González, E. Villacirán, Superficies y Vacío 13, 126-129 (2001).
- [7] J.E. Villarreal-Barajas, L. Escobar-Alarcón, P.R. González, E. Camps, M. Barboza-Flores, Radiat. Meas. 35, 355-359, (2002)
- [8] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González, R. Rodríguez, V.M. Castaño. High temperature thermoluminescence induced on UV-irradiated tetragonal ZrO₂ prepared by sol-gel. Materials Letters 45_ 241–245 (2000).
- [9] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castaño, R. Melendrez, M. Barboza-Flores. Monoclinic ZrO₂ as a broad spectral response thermoluminescence UV dosemeter. Radiat. Meas. 37, 187 – 190, (2003).
- [10] T. Montalvo, L. Tenorio, J. Nieto, M. Salgado, A. Estrada, C. Furetta. Thermoluminescence Characteristics of hydrogenated amorphous zirconia. Radiation Effects and Defects in Solids, Vol.160, No.5, 181-186. (2005).
- [11] T. Furre, E. S. Bergstrand and E. Pedersen, Radiat. Meas. 152 (1) 76-82 (1999).
- [12] E. R. Giles and P. H. Murphy, Health Phys. 82, 6, 875-880 (2002).

- [13] G. F. Poweil and C. T. Chen, *Med. Phys.* 14, 6, 1079-1086 (1990).
- [14] F. Boganj, E. Borchi, M. Bruzzi, *Nucí. Instr. And Meth. A* 388, 427-430 (1997).
- [15] C.V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain & C.M. Julien. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 22:2453:2458 (2004).
- [16] L. Escobar-Alarcón, E. Camps-Carvajal, S. Romero-Hernández. *Plasmas producidos por un láser para la formación de películas delgadas. Contacto Nuclear.*
- [17] E. C. Silva, W. B. Ferraz, and L. O. Faria. Investigation of the thermoluminescent properties of nanosized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped with carbon for application in digital radiography. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC* (2013).
- [18] E. C. Silva, C. C. Fontinha, V. H. Oliveira, W. B. Ferraz, and L. O. Faria. Development of nanosized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ films for application in digital radiology. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC* (2011).
- [19] L. K. Hudson, *Alumina Production. The Aluminum Company of America, Alcoa Center, PA.* (1982).
- [20] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper N° 19, Alcoa laboratories, Pittsburgh, PA.* (1987).
- [21] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, Chap. V, Ed. Interscience Publisher, New York* (1948).
- [22] D. Hart, *Alumina chemicals: science and technology handbook. The American Ceramic Society, Inc. Westerville Ohio. ISBN 0-916094-33-2* (1990).
- [23] R. E. Newnham, Y. M. De Haan, *Zeit. für kristal*, 117, 235 (1962).
- [24] S. Geschwind, J. P. Remeika, *Paramagnetic resonance of Gd^{3+} in Al_2O_3 . Physical Review*, 122, 757 (1961).
- [25] D. A. Litton, S. H. Garofalini, *Atomistic structure of sodium and calcium silicate intergranular films in alumina. Journal of Materials Research*, 14, 1418-1429 (1999).
- [26] H.S. Hwang, S.H. Oh, H.S. Kim, W.I. Cho, B.W. Cho, D.Y. Lee, *Electrochim Acta*, 50, 485, (2004).
- [27] D. Vernardou, I. Marathianou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, I.I. Kazadojev, S. O'Brien, M.E. Pemble, I.M. Povey, *Electrochim Acta*, 196, 294, (2016).
- [28] L. Znaidi, N. Baffier, M. Huber, *Mater. Res. Bull.*, 24, 1501, (1989).

- [29] Yan-Qiu Chu and Qi-Zong Qin, *Chem. Mater.*, 14, 7-3152, (2002).
- [30] Robert E., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons. Inc, U. S. A. (2007).
- [31] Michael N. R. Ashfold, Frederik Claeyssens, Gareth M. Fuge y Simon J. Henley, *Chem. Soc. Rev.*, 33, 23–31, (2004).
- [32] J. C. S. Kools; *J. Appl. Phys.*, 74, 6401, (1993).
- [33] L. Escobar-Alarcón, Tesis de doctorado, UAEM
- [34] C. Guy y M. Weil, *Laser induced Plasmas and Applications*, (Ed. L. Radziemsky y D. A. Cremers) Marcel Cremers Dekkers Inc., N. Y., (1989).
- [35] D. B. Geohegan, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (Ed. D. B. Chrisey y G. K. Hubler) John Wiley and Sons. Inc. N. Y., (1994).
- [36] P. G. Comberand, J. B. Wilson y R. J. Loveland; *Sol. State Comm.*, 18, 377, (1976).
- [37] K. Saenger, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (Ed. D. B. Chrisey y G. K. Hubler) John Wiley and Sons. Inc. N. Y., (1994).
- [38] John F. Watts, John Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, Inglaterra (2003).
- [39] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberd, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, U. S. A. (1979).
- [40] J. I. Goldstein y H. Yakowitz; *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, N. Y. (1975).
- [41] M. J. Yacaman y J. Reyes; *Microscopía Electrónica*, Fondo de Cultura Económica, México (1995).
- [42] Sergio Jiménez Sandoval, Luis Escobar Alarcón, Marco A. Camacho López, *Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, Ed. Innovación Editorial Lagares, (2011).