CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ENSENADA



PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN ÓPTICA

CARACTERIZACIÓN DE LA ABLACIÓN LÁSER EN METALES Y EN PMMA CON PULSOS CORTOS (ns) Y ULTRA CORTOS (fs).

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Rodrigo Javier Maisterrena Epstein

Ensenada, Baja California, México, Noviembre del 2006.

RESUMEN de la tesis de **Rodrigo Javier Maisterrena Epstein**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en ÓPTICA con orientación en Optoelectrónica. Ensenada BC., México. Septiembre 2006.

CARACTERIZACIÓN DE LA ABLACIÓN LÁSER EN METALES Y EN PMMA CON PULSOS CORTOS (ns) Y ULTRA CORTOS (fs).

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López Director de tesis

En este trabajo se presenta la caracterización del efecto de ablación láser con pulsos de ns y fs en muestras metálicas (Cu, Al, Acero y Bronce) y en el polímero transparente Polimetil Metacrilato (PMMA). El primero de los objetivos de este estudio es caracterizar y comprender el fenómeno de ablación láser para dos tipos de materiales con propiedades tanto físicas como ópticas completamente distintas: metales y dieléctricos. El segundo objetivo es establecer las principales diferencias de ablación láser de estos materiales cuando se usan pulsos láser con duración de nanosegundos y femtosegundos. En nuestros experimentos se empleó un láser Nd:YAG de conmutación Q, a la longitud de onda del segundo armónico (532 nm) y pulsos de 5 nanosegundos de duración; además de un láser de Ti:Zafiro de modos amarrados, con emisión centrada en 803 nm y una duración del pulso de 80 femtosegundos. Este trabajo de tesis presenta resultados de las características de ablación de los materiales arriba mencionados. Los resultados incluyen: la determinación de la fluencia umbral de ablación para todos los materiales (en los dos regímenes: ns y fs); la razón de ablación por pulso como función de la fluencia y la razón de ablación por pulso como función de la profundidad del canal que resulta del proceso de ablación. Las muestras sujetas a ablación fueron analizadas con un microscopio óptico y posteriormente con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En el caso de los metales, pudimos identificar un cambio significativo en la textura y en la coloración del material en el área de interacción y en su vecindad. Debido a que realizamos nuestros experimentos bajo condiciones ambientales normales, en la superficie de la muestra se lleva a cabo un proceso de oxidación del metal cuando este es expuesto a la radiación óptica, generándose una capa delgada de óxido del metal. Presentamos resultados del cambio estequiométrico, que tiene lugar en la superficie del metal como función de la fluencia láser suministrada. Dicho cambio estequiométrico es identificado y cuantificado mediante la técnica de Espectrometría de Rayos X Dispersados (EDS). Las muestras irradiadas fueron analizadas además con la técnica espectroscópica de micro-Raman para determinar si el proceso de oxidación es acompañado por un cambio de fase del metal, como ocurre en películas metálicas delgadas expuestas a un incremento de temperatura. Se muestran resultados preliminares que indican un cambio de fase en los metales sometidos al proceso de ablación láser con pulsos de nanosegundos.

Palabras clave: ablación láser, fluencia por pulso, fluencia integrada, microprocesado de materiales, oxidación láser, cambios de fase

ABSTRACT of the thesis presented by **Rodrigo Javier Maisterrena Epstein** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in OPTICS with orientation in Optoelectronics. Ensenada BC., México. September 2006

CHARACTERIZATION OF THE LASER ABLATION IN METALS AND PMMA WITH SHORT (ns) AND ULTRA SHORT (fs) PULSES.

Abstract approved by:

Dr. Santiago Camacho López Thesis Director

In this work we present the characterization of the laser ablation effect using ns and fs laser pulses on both bulk metals (Cu, Al, Stainless Steel and Bronze) and Polymetyl Methacrylate (PMMA), a transparent polymer. The first goal in this study is to characterize and to understand the laser ablation effect in two materials of distinctive physical and optical properties, i.e. metals and dielectrics. The second goal is to establish the differences on the basic laser ablation features for chosen material (either metal or dielectric) when laser pulses of nanosecond and femtosecond duration are used for the ablation. In our experiments we used two different laser sources: a Q-switch Nd:YAG laser, at the SH wavelength (532 nm) and a pulse duration of 5 nanosecond; also a Ti:Saphire mode-locked laser, with its wavelength centered at 803 nm and a pulse duration of 80 femtosecond. We present results of the laser ablation characteristics of the materials listed above. Those results include: laser ablation threshold fluence determination for the whole set of materials (for both ns and fs regimes); laser ablation rates as a function of fluence and as function of channel depth. The laser ablated targets were analyzed by optical microscopy and also by scanning electron microscopy (SEM). For the case of metal targets, we clearly identified significant texture and color changes on the surface on the interaction and surrounding area. Further investigation of this effect proved that an oxidation process takes place on the metal surface, this due to the fact that the experiments were carried out under ambient air conditions. We present measurements of the stoichiometry changes on the metal surface as a function of the delivered laser fluence. These measurements were obtained by Energy Dispersive Spectrometry (EDS). The irradiated targets were also analyzed through micro-Raman Spectroscopy in order to determine if the oxidation process is followed by a material phase change, as it occurs for thin metallic films when exposed to a thermal ramp. We show preliminary results that indicate the development of material phase changes as a result of the pulse laser irradiation.

Keywords: Laser ablation, laser fluence, materials microprocessing, laser-induced oxidation, laser-induced phase changes

Agradecimientos

A Dios, que me diste todos los medios necesarios para alcanzar esta cumbre.

A mis padres, mis mejores amigos; a mi hermano Alejandro y familia, por darme siempre el consejo más acertado para mi éxito personal y profesional; a toda la familia Maisterrena y a la familia Epstein, no pude haber crecido en un ambiente más enriquecedor que el que me han dado. En especial quiero agradecer a mi abuelo Carlos Epstein, y a todos aquellos que desde ese lugar tan divino donde deben estar, siempre están velando por mis actos y por mi lucha hacia la perfección. A todos ellos, gracias por su amor y su amistad.

A Lupita y familia, por su gran amor y cariño, que siempre han estado de forma incondicional a mi lado, apoyándome en cada uno de mis logros.

Al Dr. Santiago Camacho López, por confiar en mi desempeño dándome la oportunidad de trabajar en este maravilloso mundo del micromaquinado, por su valiosa amistad, sus consejos y sobre todo por su apoyo para crecer y desarrollarme profesionalmente. También quiero agradecer a su Familia, que con paciencia y prudencia siempre supieron soportar la ausencia de Santiago para sacar adelante este proyecto.

A los Dres. Raúl Rangel, Victor Ruiz, Roger Cudney, Jose Luis Ochoa y Raul Michel, por aceptar ser parte de mi comité de tesis, dando siempre sus valiosos consejos para hacer un trabajo de gran calidad, siempre preocupados por mi desarrollo profesional. Además agradezco a cada uno de ellos su gran amistad.

A investigadores, técnicos, estudiantes y trabajadores de CICESE, que ayudaron de forma directa o indirecta a realizar este preciado proyecto: Dr. Pedro Negrete; al Dr. Alejandro Ruiz, a Rodger Evans y a Eliseo Hernández: por tener la paciencia de guiarme en el mundo de los pulsos láseres, además de su valiosísima amistad; a Marcia Padilla, Georgina Navarrete y Jessica Angel; a las tan preciadas secretarias de óptica: Olga, Carmen y Ana; a Dolores Sarracino, Ivonne Best y Citlali Romero: por su amabilidad, su cooperación y su profesionalismo!

Quiero agradecer especialmente al Ing. Israel Gradilla, al Dr. Marco Camacho y al Dr. Luiz Escobar, por su valiosa contribución en el análisis de mis resultados, por que siempre estuvieron en la mejor disposición por ayudarme y apoyarme en la realización de este proyecto.

A mis amigos: Panch, Edu, Rodax y Rafa, Cahaparro y Pila, Mauricio Delgadillo, Mariana, Ines, Ivan che: que, aunque desde lejos, han sabido darme su apoyo incondicional. A mis amigos de la maestría: Gerardo, Noemí, Norma, Camarada, Karina, Joel, Barocio, Vero, Cesar: les agradezco tantos momentos inolvidables. Y a mis amigos de Ensenada: José, Ana, Pokemon, Nevertheless, Viviana, Omar, Poncho, Sierra, Erick, etc.

Al CONACYT por proporcionar la beca para poder realizar mis estudios de postgrado y patrocinar parcialmente este y otros proyectos.

Tabla de Contenidos

<u>Página</u>

I.	INTRODUCCIÓN
	I.1. RESUMEN
	I.2. ANTECEDENTES
	I.3. OBJETIVOS
II.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS
	 II.1. DINÁMICA DE LA ABLACIÓN LÁSER II.1.1. Ablación láser en materiales con coeficiente de absorción alto II.1.2. Ablación láser en materiales con coeficiente de absorción bajo (materiales transparentes)
	II.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS DISTINTOS TIPOS DE PULSOS LÁSER
	II.3. DEFINICIONES RELEVANTES
	II.4. MATERIALES ANALIZADOS
III.	EQUIPO EMPLEADO Y SU CARACTERIZACIÓN
	 III.1. SISTEMAS LÁSER
	III.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LOS MATERIALES IRRADIADOS 4 III.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) 4 III.3.2. Espectrometría de Rayos X Dispersados (ERD) 4 III.3.3. Espectroscopía micro-Raman 4
IV.	DESARROLLO DE EXPERIMENTOS
	IV.1. TAMAÑO DEL HAZ ENFOCADO
	IV.1.1. Tamaño esperado de la cintura del haz
	IV.1.2. Tamaño de la cintura del haz medido experimentalmente

	IV.2.	FLUENCIA UMBRAL	51
		IV.2.1. Fluencia umbral por pulso	51
		IV.2.2. Fluencia umbral integrada de barrido	53
	IV.3.	RAZÓN DE ABLACIÓN POR PULSO	55
		IV.3.1. Obtención de la razón de ablación por pulso	55
		IV.3.2. Experimentos	57
		IV.3.2.1. Experimentos en las muestras metálicas	59
		IV.3.2.2. Experimentos en las muestras de PMMA	60
V.	RES	ULTADOS Y ANÁLISIS	61
	V.1.	CINTURA DEL HAZ	61
	V.2.	FLUENCIA UMBRAL DE ABLACIÓN	64
		V.2.1. Fluencia umbral por pulso	64
		V.2.2. Fluencia integrada umbral de barrido empleando pulsos de	
		nanosegundos	66
	V.3.	RAZÓN DE ABLACIÓN POR PULSO EN METALES	69
		V.3.1. Experimentos en muestras metálicas con pulsos de nanosegundos	69
		V.3.1.1. Caracterización de los canales	70
		V.3.1.2. Razón de ablación por pulso	77
		V.3.2. Experimentos en muestras metálicas con pulsos de femtosegundos	79
		V.3.2.1. Caracterización de los canales	82
		V.3.2.2. Razón de ablación por pulso	85
	V.4.	RAZÓN DE ABLACIÓN POR PULSO EN PMMA	86
		V.4.1. Caracterización de los canales	87
		V.4.2. Razón de ablación por pulso	91
	V.5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS ADICIONALES	92
		V.5.1. Espectrometría de Rayos X Dispersados (ERD)	96
		V.5.2. Espectroscopía micro-Raman	100
VI.	CON	ICLUSIONES	103
3IB	LIOG	RAFÍA	109
APÉ	ENDIC	CES	115
	A.I.	Características de los equipos y dispositivos empleados	115
	A.II.	Propiedades de los materiales empleados	117

Lista de Figuras

<u>Figura</u>

<u>Página</u>

Capítulo II

1.	Dinámica de la ablación láser utilizando (a) pulsos de larga duración y (b) pulsos de muy corta duración [Bado P., <i>et al.</i> , 2001]	11
2.	Tres casos de la distribución de pulsos con la misma frecuencia de repetición sobre la muestra, en donde lo que varía es la velocidad de barrido	16
3.	Curvas de absorbancia de cada uno de los materiales estudiados	18
Capít	ulo III	
4.	Perfil de la función de respuesta al impulso del sistema de medición (línea continua) y perfil del pulso medido con dicho sistema (línea punteada)	20
5.	Perfil de intensidad del pulso de femtosegundos en el tiempo, obtenido por la autocorrelación del mismo pulso	24
6.	Arreglo experimental utilizado para determinar el parámetro M ² , con el cual se obtiene el perfil transversal de intensidad del haz en distintas posiciones a lo largo de su eje de propagación al ser enfocado por una lente de $f = 20$ cm	27
7.	Datos experimentales y ajuste Gaussiano del perfil de intensidad del corte transversal del haz de femtosegundos, con la medición del radio <i>w</i> (HWe ⁻² M)	27
8.	Gráficas del corte longitudinal de la propagación Gaussiana en el eje mayor del haz láser enfocado con una lente convergente de $f = 20$ cm, tomando en cuenta el parámetro M ² . (a) láser de nanosegundos y (b) láser de femtosegundos con dos bombeos	29
9.	Diagrama del arreglo experimental empleado	32
10.	Configuración para obtener la calibración del fotodetector empleando un medidor de energía	34
11.	Curvas de calibración del medidor de energía empleando (a) pulsos de nanosegundos (Nd:YAG) y; (b) pulsos de femtosegundos (Ti:Zafiro). Se presenta también la ecuación de la recta que se ajusta a los puntos muestra	35

Figura Reflexión de un haz láser Gaussiano sobre una superficie localizada en 12. diferentes posiciones de la trayectoria del haz..... 36 Diagrama del sistema de monitoreo PEB (Plano Equivalente del 13. Blanco)..... 37 14. Diagrama del monitoreo de dos superficies distintas de la muestra usando 39 el sistema PEB..... 15. Imágenes tomadas con la cámara CCD de monitoreo externo que muestran (a) la orilla del aluminio con los canales trazados producto de la ablación láser y; (b) la cintura del haz localizada ligeramente por encima 40 de la superficie de la muestra de bronce..... (a) Señales resultantes del bombardeo con un haz de electrones en el 16. método de microscopía MEB; (b) Diagrama de la generación de un electrón secundario a partir de la colisión entre un electrón primario y el átomo del material [Avalos-Borja M., 2005]..... 41 Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de (a) una 17. cabeza de hormiga, (b) una esponja marina y (c) partículas de diamante [Avalos-Borja M., 2005]..... 42 Diagrama de la generación de un fotón de rayos x a partir de la relajación 18. del átomo del material el cual fue excitado con un bombardeo de electrones (electrones primarios) [Avalos-Borja M., 2005]..... 43 Gráfica del espectro de rayos X característicos obtenido con el método de 19. ERD de la aleación con 80% de Au y 20 % de Cu [Avalos-Borja M., 2005]..... 44 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan 20. distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia..... 46 **Capítulo IV**

21.	Medición del diámetro de la cintura del haz (D _c) a partir del perfil de							
	intensidad en el plano horizontal del corte transversal del haz láser de a)							
	nanosegundos, enfocado con la lente de $f = 6$ mm y; b) femtosegundos,							
	enfocado con la lente de $f = 25$ mm, usando el sistema							
	PEB							

50

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
22.	Comparación de los perfiles de intensidad de las imágenes de dos haces de femtosegundos enfocados sobre la superficie de la muestra de cobre- para determinar la fluencia umbral por pulso	52
23.	Diagrama de la trayectoria de espiral con distinta velocidad de barrido para cada una de sus secciones lineales	54
24.	Imágenes tomadas con el MEB de espirales realizadas con pulsos de nanosegundos sobre: a) aluminio y b) bronce. Barra de escala: 200 µm	54
25.	Diagrama de tres grupos de canales, realizados con distintas fluencias de ablación por pulso. Se muestra un acercamiento de uno de los grupos en donde se describe la trayectoria que sigue la cintura del haz para generar cada uno de los canales de un mismo grupo	58
26.	Imágenes de los canales de uno de los grupos generados con pulsos de nanosegundos en la muestra de bronce con $F_p \approx 700 \text{ J/cm}^2$. a) Vista transversal de todo el grupo, tomada con el microscopio óptico y; b) vista transversal de los dos últimos canales de izquierda a derecha, tomada con el MEB.	9 1 1 59
27.	Trazado de cuatro canales con la misma fluencia de ablación por pulso y con distintas profundidades (Dp), en la muestra de PMMA	60
Capítı	ılo V	
28.	Imágenes magnificadas obtenidas con el MEB de dos diferentes secciones de la espiral hecha en acero ($F_p \approx 310 \text{ J/cm}^2$) en donde se muestra claramente la diferencia de profundidades del canal debido a las distintas fluencias integradas aplicadas en cada una de ellas: (a) $F_{int} \approx 5 \text{ kJ/cm}^2$ y (b) $F_{int} \approx 1 \text{ kJ/cm}^2$	67
29.	Imagen del MEB de las ultimas dos secciones de la espiral realizada con $F_p \approx 93 \text{ J/cm}^2$ en bronce, con pulsos de nanosegundos. Se muestra el perfit de profundidad de cada sección lineal, trazadas con una fluencia integrada de barrido de a) ~330 J/cm ² y b) ~300 J/cm ²	1 1 1 68
30.	Gráfica de los valores de fluencia umbral integrada de ablación para cada una de las muestras metálicas utilizando pulsos de nanosegundos	ı 68
31.	Imágenes de los canales hechos con pulsos de nanosegundos en un extremo de la muestra de aluminio, tomadas con el microscopio óptico: a) vista superior y b) vista de la sección transversal del grupo de canales	1) 69

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
32.	Diagrama donde se muestran los parámetros del canal de ablación medidos, los cuales fueron comparados con los parámetros del haz láser también mostrados	n ; . 70
33.	Graficas de la profundidad del canal (Pc) como función de la fluencia po pulso (F_p), tomando en cuenta la posición de enfoque del haz (z) y su distancia de Raylegh (Z_R). En cada gráfica se muestran los canales hecho con (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos y (c) 5 ciclos, para los tres valores de fluencia por pulso empleados para cada uno de los metales, utilizando pulsos de nanosegundos.	r 1 s a e . 71
34.	Graficas del ancho del canal en la superficie de la muestra (Ac) como función de la fluencia por pulso (F_p) , tomando en cuenta el diámetro que adquiere el haz en esta misma posición (Ds). En cada gráfica se muestrar los canales hechos con (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos y (c) 5 ciclos, para los tre valores de fluencia por pulso empleados para cada uno de los metales utilizando pulsos de nanosegundos	2 e n s s , , , , , , , , , , , , 72
35.	Grafica de la diferencia ($\Delta p \ y \ \Delta a$) que existe entre los parámetros de canal obtenidos (Pc y Ac) y los parámetros del haz empleado (z y Ds para cada uno de los canales realizados en los cuatro metales con pulso de nanosegundos	l) s . 75
36.	Gráficas que describen la razón de ablación por pulso en las muestras de (a) aluminio, (b) cobre, (c) bronce y (d) acero; cuando se varía la profundidad de penetración, para distintos valores de fluencia por pulso empleando pulsos de nanosegundos	: a , , 78
37.	Imágenes de los canales hechos con pulsos de femtosegundos en la orillas de algunos de los metales estudiados, tomadas con el microscopio óptico: a) vista superior de un grupo de canales hecho en cobre y b) vista de la sección transversal de un grupo de canales hecho en aluminio	s o a n 79
38.	Gráficas de la profundidad del canal (Pc) como función de la fluencia po pulso (F_p). En cada gráfica se muestran los canales hechos con (a) 1 ciclo (b) 3 ciclos y (c) 5 ciclos, bajo los tres valores de fluencia por pulso empleados, para cada uno de los dos metales empleando pulsos de femtosegundos.	r 5 2 80

<u>Figura</u>	Pá	igina
39. Gráficas del ancho del canal en la función de la fluencia por pulso (F canales hechos con (a) 1 ciclo, (b) valores de fluencia por pulso emplea empleando pulsos de femtosegundos	superficie de la muestra (Ac), como F_p). En cada gráfica se muestran los 3 ciclos y (c) 5 ciclos, bajo los tres dos, para cada uno de los dos metales	81
40. Gráfica de la diferencia ($\Delta p \ y \ \Delta a$) qu obtenidos (profundidad y ancho d empleado (z y Ds) para cada uno de en cobre con pulsos de femtosegundo	e existe entre los parámetros de canal e canal) y los parámetros del haz los canales realizados en aluminio y os	83
41. Gráficas que describen la razón de a (a) aluminio y (b) cobre, cuando se para distintos valores de fluencia femtosegundos	blación por pulso en las muestras de: varía la profundidad de penetración, por pulso, empleando pulsos de	85
42. Imágenes tomadas con el MEB d realizados en PMMA con pulso femtosegundos	el corte transversal de los canales os de a) nanosegundos y de b)	87
43. Gráficas de la profundidad (Pc) y o función de los ciclos de ablación, re- y de femtosegundos. Se compara parámetros del haz que corresponde del haz dentro del material (z) y el d muestra (Ds), graficados también e realizados	del ancho de cada canal (Ac) como alizados con pulsos de nanosegundos n dichos comportamientos con los n a cada caso: posición de la cintura iámetro del haz en la superficie de la n función de los ciclos de ablación	88
44. Gráfica de la diferencia ($\Delta p \ y \ \Delta a$) canal obtenidos (Pc y Ac) y los pa para cada uno de los canales rea nanosegundos y de femtosegundos	que existe entre los parámetros del rámetros del haz empleado (z y Ds) alizados en PMMA con pulsos de	89
 45. Gráficas que describen la razón de PMMA cuando se varía la profund valor de fluencia por pulso empleand = 1.5) y b) pulsos de femtosegundos 	ablación por pulso en la muestra de idad de penetración, para el mismo lo: a) pulsos de nanosegundos (Fp _{NOR} (Fp _{NOR} = 190)	91
46. Medición del ancho de la franja de d $\approx 155 \text{ J/cm}^2$ en la sección de $F_{int} \approx 62$	istinta coloración de la espiral con F _p 0 J/cm ² del acero	93

<u>Figura</u>	<u>I</u>	Página
47. Gráfica del espirales de aplicada en	ancho de la franja con distinta coloración de una de las el acero como función de la fluencia integrada de barrido cada una de sus secciones	93
48. Imagen tom marcan las la primera s de barrido y integrada de	nada con MEB de una de las espirales del bronce en donde se secciones que fueron analizadas mediante el ERD donde A es sección realizada con la mayor fluencia de ablación integrada y B es la penúltima sección en donde la fluencia de ablación e barrido es baja	96
49. Gráficas de función de fluencia de	la presencia de oxígeno y de aluminio en la muestra (a) como la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de la ablación integrada de barrido	97
50. Gráficas de función de fluencia de	e la presencia de oxígeno y de cobre en la muestra (a) como la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de la ablación integrada de barrido	97
51. Gráficas de como funci- la fluencia d	e la presencia de oxígeno de cobre y zinc en la muestra (a) ón de la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de le ablación integrada de barrido	98
52. Gráficas de función de fluencia de	a la presencia de oxígeno y de hierro en la muestra (a) como la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de la ablación integrada de barrido	98
53. Gráfica del acero: (a) s nanosegund	espectro Raman de dos secciones de una misma muestra de sección no irradiada y (b) sección irradiada por el láser de los con una fluencia $F_{int} \approx 1 \text{ kJ/cm}^2$	101

Lista de Tablas

<u>Tabla</u>

Capítulo V

I.	Lista de los valores del diámetro de la cintura del haz (D_c) y de la distancia de Rayleigh (Z_R) calculados a partir de las ecuaciones 25 y 26 para los láseres de nanosegundos y de femtosegundos enfocados, donde D_h es el diámetro del haz que incide en la lente de microprocesado	62
II.	Lista de los valores del diámetro de la cintura del haz (D_c) y la distancia de Rayleigh (Z_R) de los láseres de nanosegundos y de femtosegundos enfocados, obtenidos a partir de la medición directa de la imagen del haz en el sistema PEB, donde D_{imagen} es el diámetro de la imagen o ancho del perfil de intensidad del haz obtenida con la cámara CCD	62
III.	Lista de los valores del diámetro de la cintura del haz (D_c) y de la distancia de Rayleigh (Z_R), cuando su perfil se aproxima a una forma circular, usando distintas lentes de microprocesado, para el láser de nanosegundos y de femtosegundos	64
IV.	Parámetros utilizados para determinar la fluencia umbral por pulso en cada una de las muestras	65
V.	Lista de los valores de energía (E_p^{u}) y fluencia (F_p^{u}) umbral por pulso obtenidos para cada uno de los metales y del polímero (PMMA), utilizando pulsos de nanosegundos y de femtosegundos	65
VI.	Valores de fluencia umbral de ablación por pulso (F _p ^u) publicados por diversos autores para algunos de los materiales estudiados	65
Apénd	lice AII:	

VII.	Principales	propiedades	físicas de	los materiales er	mpleados	117
------	-------------	-------------	------------	-------------------	----------	-----

Capítulo I:

INTRODUCCIÓN

I.1. RESUMEN

Este trabajo se basa en la caracterización del efecto de ablación láser para el microprocesado en metales, empleando láseres pulsados de nanosegundos y de femtosegundos. El efecto de ablación láser se puede llevar a cabo sobre muestras metálicas en bloque y en película delgada depositada en un sustrato transparente. Por esta razón, resulta interesante determinar también las características de ablación del sustrato transparente para poder diseñar experimentos en donde se realice ablación láser sobre la placa metálica sin producir daño óptico en el sustrato transparente. Se analizaron cuatro metales en bloque (aluminio, cobre, bronce y acero) y el polímero transparente Polimetil Metacrilato (PMMA), de uso común en distintas áreas tecnológicas.

I.2. ANTECEDENTES

El término **ablación** (del latín *ablatio* – quitar, remover) denota la acción de un proceso fisicoquímico responsable de la remoción (extracción) de material de la superficie de un sólido. **Ablación láser** es la remoción de material causado por el rompimiento directo de los enlaces químicos del sólido, inducido por la radiación láser [Anisimov S.I. y Luk'yanchuk, 2002].

El procesado de materiales con láser se remonta a las historias de ciencia ficción de finales del siglo XIX, posteriormente Einstein propuso matemáticamente la existencia de la emisión estimulada [Einstein A., 1917], lo cual generó una gran competencia por la construcción del aparato que generara dicha radiación. Así en 1960, gracias a la investigación militar, Theodore Maiman creó el primer generador de rayo láser [Steen W.M., 2003]. Poco tiempo después, en 1962 se descubrió la forma de producir pulsos láser empleando obturadores electrónicos en un láser de rubí, método conocido como conmutación Q [McClung F.J. y Hellwarth R.W., 1962]. Desde entonces comenzó la investigación en la interacción láser-materia [Bloembergen N., 1994; Millar J.C., 1994]; sin embargo, no fue si no hasta 1982 que los reportes publicados sobre el maquinado de polímeros empleando un láser de excímero impulsaron la investigación en el empleo de este tratamiento para el micromaquinado [Kawamura Y., Toyoda K. y Namba S., 1982; Srinivasan R. y Mayne-Banton V., 1982]. En los siguientes años, la investigación científica e industrial en este campo proliferó de forma asombrosa, gracias a la capacidad de realizar estructuras muy pequeñas y con daños térmicos y mecánicos muy reducidos [Grower M.C., 1999].

La ablación láser se puede llevar a cabo con un haz láser en modo continuo (CW) o bien con un haz láser pulsado. En el trabajo que da origen a esta tesis, se emplearon láseres pulsados. Nuestro trabajo de investigación se basa en el microprocesado de distintos materiales (metales y dieléctricos) para obtener microestructuras de gran precisión, empleando láseres pulsados. Este tipo de microprocesado es prácticamente imposible de realizar mediante otro método que involucre el uso de herramientas convencionales, por esta razón los láseres como herramienta tecnológica adquieren gran importancia. Debido a que el procesamiento de materiales con láseres es un método que no requiere mantener contacto físico de herramientas de maquinado con la muestra tratada, los resultados son muy favorables (comparados con el microprocesamiento de materiales con herramientas convencionales), observándose daños mecánicos y térmicos mínimos [Knowles M.R.H., *et al.*, 2005].

Hoy en día existen muchas aplicaciones de los láseres en el tratamiento de materiales, incluyendo el deposito de películas delgadas, microestructurado de una gran variedad de materiales, marcado en sólidos, limpieza de superficies, entre otros [Dou K. *et al.*, 2001]. Actualmente, algunas de las áreas principales en donde se aplica la microtecnología láser son: electrónica (litografía, soldadura, desarrollo de pistas en circuitos electrónicos), mecánica de precisión (taladrado, soldadura, corte) y óptica (generación de componentes ópticos gracias al tratamiento de superficies y escritura de guías de onda en materiales transparentes) [Vadim P. y Veiko W., 2001]. El desarrollo de la tecnología del microprocesado con láseres tiene impacto en áreas de aplicación médica [Nolte S. *et al.*, 2000], ingeniería de la información [Venkatakrishnan K. *et al.*, 2002], micromecánica [Bähnisch R. *et al.*, 1999], dispositivos fotónicos [Beinhorn F. *et al.*, 1999; Minoshima K. *et al.*, 2001], entre otras.

De los láseres comúnmente empleados para el microprocesado de materiales se pueden mencionar:

Láser de Excímero: Láser basado en reacciones químicas. Se hace reaccionar un gas inerte (Ar, Kr o Xe) con un gas reactivo (F o Cl) mediante una descarga eléctrica, generándose una molécula que solo puede existir en estado excitado, y al disociarse dicha molécula, se generan fotones con longitud de onda en el ultravioleta: 193 nm

(ArF), 248 nm (KrF), 308 nm (XeCl) y 353 nm (XeF). Su fuente de bombeo se basa en la recombinación del excímero debido a una descarga eléctrica. Se pueden obtener pulsos láser de unos cuantos nanosegundos de duración. Sus principales aplicaciones son en litografía para fabricación de circuitos electrónicos y en cirugía refractiva (LASIK¹).

- Neodimio YAG (Nd:YAG): Láser de estado sólido. Su longitud de onda típica en el fundamental es de 1.064µm. Cuando se dobla en frecuencia (2^{do} armónico) es de 532 nm y cuando se triplica (3er armónico) es de ~355 nm. Como fuente de bombeo se utiliza una lámpara de descarga o un diodo láser. Se obtienen pulsos láser en el régimen de nanosegundos, mediante el método de conmutación Q, con el cual se pueden generar pulsos desde algunos nanosegundos hasta cientos de picosegundos. Se utiliza comúnmente para el procesado de materiales, en cirugías láser, en investigación y como bombeo para otros láseres.
- **Neodimio Vidrio** (**Nd:Glass**): Láser de estado sólido. Su longitud de onda en el fundamental es de 1.054 μm y puede ser doblado o triplicado en frecuencia (2° y 3^{er} armónico) obteniéndose longitudes de onda de 527 nm y 351 nm respectivamente. Como fuente de bombeo se utiliza una lámpara de descarga o un diodo láser. Se pueden obtener pulsos láser del orden de picosegundos de duración mediante el método de conmutación Q o también mediante el método de amarre de modos. Éste último consiste en hacer coincidir los modos longitudinales de un láser dentro de una cavidad, generándose un pulso de muy corta duración debido a la interferencia constructiva de

¹ Laser-assisted In Situ Keratomileusis

dichos modos. Se utiliza frecuentemente en dispositivos de fusión láser y en investigación.

Titanio Zafiro (Ti:Zafiro): Láser de estado sólido. Su longitud de onda va de 750 a ~1000 nm. Su bombeo se hace con otros láseres de longitud de onda en el verde, entre ellos el Nd:YAG y el Ar⁺. Se obtienen pulsos láser ultracortos (femtosegundos) de gran intensidad mediante el método de amarre de modos. Se emplea principalmente en espectroscopía, en investigación y recientemente en microprocesado de materiales.

Como resultado de la interacción láser con distintos materiales, se pueden obtener una serie de transformaciones tales como cambio de índice de refracción en materiales transparentes [Qiu J. *et al.*, 1998], oxidación y cambio de fase en metales [Jiménez-Pérez J.L. *et al.*, 2001], taladrado y generación de estructuras superficiales en cerámicas [Kreutz E.W. *et al.*, 1998], reacciones fotoquímicas en polímeros [Lippert T. *et al.*, 1998] y ablación en tejido orgánico [Kruger J. *et al.*, 1999].

Uno de los efectos resultantes más comunes de la interacción láser con metales es la oxidación del material. Existen reportes de oxidación local en películas delgadas de titanio [Cazzanelli E. *et al.*, 2001] y de cromo [Dong Q. *et al.*, 2002] inducidas por la radiación láser, donde los autores muestran la transformación del material inicial (Ti y Cr) a una fase cristalina del mismo (TiO₂ y Cr₂O₃). También se han reportado estudios teóricos sobre dicho efecto de oxidación sobre películas delgadas de tungsteno [Gratzke U. y Simon G., 1991]. Actualmente se sabe que los materiales amorfos pueden ser transformados localmente a una fase cristalina utilizando láseres continuos (CW) o láseres pulsados [Haro-Poniatowski E. *et al.*, 1998; Carius R. *et al.*, 1998], pero también se puede utilizar dicha radiación láser para pasar de un material cristalino a uno amorfo [Higashi S. y

Sameshima T., 2001]. Estas transformaciones estructurales generalmente conllevan modificaciones en las propiedades ópticas y eléctricas, además de cambios en la composición química del material.

Lo que se busca con este trabajo es, por un lado, determinar las principales características de ablación en metales y en materiales dieléctricos empleando pulsos de distinta duración (nanosegundos y femtosegundos) y de esta manera, mostrar las ventajas que brindan cada uno de estos dos regímenes en el microprocesado de materiales. Por otro lado, se busca caracterizar y comprender el fenómeno de ablación láser para los metales y para el material transparente, materiales con propiedades físicas y ópticas completamente distintas. Esto nos permite diferenciar rangos en los parámetros de ablación con los cuales se pueden diseñar experimentos en donde se altere uno de los materiales sin afectar ópticamente el otro. Se espera que nuestro estudio permita determinar: 1) los valores de fluencia umbral de ablación por pulso y de fluencia umbral de ablación por barrido y; 2) la razón de ablación por pulso como función de la fluencia de ablación, para cada uno de los materiales estudiados. Estos parámetros brindan información básica para el desarrollo del microprocesado de materiales mediante esta técnica. Finalmente se buscan caracterizar los efectos resultantes de la ablación láser sobre los metales, generados por los efectos térmicos y mecánicos inducidos durante la interacción. Dichos efectos pueden ser positivos o negativos de acuerdo a la aplicación que se le quiera dar a la microestructura obtenida.

El trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera: en el capítulo II se describe la teoría que envuelve al efecto de ablación láser, considerando el tratamiento en materiales de distinta naturaleza y empleando pulsos con distinta duración, además se describen los materiales estudiados. En el capítulo III se describe de forma detallada las

características más importantes de los componentes del arreglo experimental empleado para este estudio y los métodos empleados para el análisis de los resultados. En el capítulo IV se expone la metodología utilizada para la llevar a cabo los experimentos, y sus resultados se describen en el capítulo V, donde también se presentan los efectos secundarios generados en cada uno de los materiales tratados. Finalmente en el capítulo VI se presentan las conclusiones a las que llegamos con el desarrollo de este trabajo.

I.3. OBJETIVOS

Los objetivos generales de este estudio son:

- Caracterizar y comprender el fenómeno de ablación láser tanto en metales como en dieléctricos, materiales con propiedades físico-químicas muy diferentes.
- Establecer las principales diferencias que existen en el efecto de ablación de dichos materiales cuando se emplean láseres con pulsos de distinta duración (nanosegundos y femtosegundos).

Para obtener estos objetivos generales se partió de ciertos objetivos particulares, los cuales son:

- Determinar el valor de la fluencia umbral de ablación por pulso para cada uno de los materiales, empleando pulsos láser de nanosegundos y de femtosegundos.
- Determinar el valor de la fluencia umbral de ablación integrada por barrido para cada uno de los materiales, empleando pulsos láser de nanosegundos y de femtosegundos.
- Determinar la razón de ablación por pulso para cada uno de los materiales, empleando pulsos láser de nanosegundos y de femtosegundos.

Capítulo II:

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1. DINÁMICA DE LA ABLACIÓN LÁSER

II.1.1. Ablación láser en materiales con coeficiente de absorción alto

El mecanismo básico del efecto de ablación láser de un material con coeficiente de absorción alto consiste en la absorción lineal de la energía óptica por parte del material como resultado de la interacción. Durante este proceso puede tener lugar la excitación de fonones que transfieren la energía a la estructura del material. Si el flujo de fotones por unidad de área es suficiente, la energía absorbida crea vibraciones en la estructura atómica o molecular, lo cual se ve reflejado en un aumento de temperatura en el volumen de material irradiado. Al seguir aumentando el flujo de fotones, las vibraciones se vuelven cada vez más intensas hasta romper la estructura sólida del material en esa zona, logrando que el material ionizado se producen fuerzas de Coulomb que originan la expulsión súbita del material [Steen W.M., 2003]. La manipulación adecuada de la nube de material ionizado se puede usar para depositar capas delgadas del material sujeto a ablación, mientras que el cráter u orificio que resulta de la ablación constituye un elemento de micromaquinado superficial.

II.1.2. Ablación láser en materiales con coeficiente de absorción bajo (materiales transparentes)

Cuando un láser pulsado es enfocado en un material transparente, la intensidad en el volumen de enfoque puede ser lo suficientemente elevada para inducir absorción no lineal de la energía láser en el material [Schaffer C.B. *et al.*, 2003]. En la mayoría de los casos, la ionización multifotónica provee los electrones necesarios para que se lleve a cabo una ionización en avalancha, lo cual permite la formación de un plasma ópticamente denso [Stuart B.C., *et al.*, 1995; Lenzner M., *et al.*, 1998]. Debido a que la absorción es no lineal, esta ocurre únicamente en el volumen de enfoque, donde la intensidad del láser es alta. Si la cantidad de energía depositada en el volumen de enfoque gracias a la absorción no lineal es suficiente, se producirán cambios estructurales permanentes en el material irradiado (cambio de índice de refracción y/o remoción de material, principalmente). Los mecanismos que explican la generación de dichos cambios permanentes en el material no han sido establecidos con certeza, sin embargo se sabe que este efecto depende de los parámetros del láser, de las características de enfocamiento y de los parámetros del material irradiado [Schaffer C.B. *et al.*, 2003].

II.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS DISTINTOS TIPOS DE PULSOS LÁSER

Uno de los parámetros más importantes en un proceso de ablación empleando láseres pulsados es la duración del pulso y por lo tanto, la velocidad de la interacción. Dicho parámetro forma parte de las condiciones intrínsecas del proceso de ablación, de tal manera que éste define significativamente el tipo de interacción física que se llevará a cabo. Considerando que el tiempo de relajación electrónica del sólido ionizado toma algunos picosegundos (e incluso nanosegundos), se pueden definir dos regímenes distintos de interacción [Chaleard C. *et al.*, 1998]:

- El régimen de pico (10⁻¹² segundos) y nanosegundos (10⁻⁹ segundos), donde la duración del pulso es mayor al tiempo de relajación electrónica en el material. En este caso, existe la posibilidad de acoplar energía en forma de "calor" en la vecindad del volumen de ablación, provocando que el material se funda y una parte de éste se evapore generando una nube de ablación que sale expulsada de la zona de interacción. Este tipo de radiación genera daños colaterales significativos en el material (transformaciones en la vecindad de la zona irradiada) de tipo térmico y mecánico (ver figura 1.a).
- El **régimen de femtosegundos** (**10**⁻¹⁵ **segundos**), donde la duración del pulso es más corta que el tiempo de relajación electrónica. En este caso, el pulso láser se extingue antes de que la energía óptica transformada en "calor" se propague más allá del volumen de interacción [Momma C. *et al.*, 1996; Von Der Linde *et al.*, 1997]. De esta forma la energía queda confinada en el material, generando una nube de ablación de manera instantánea y con ello, la acción de fuerzas de Coulomb producirán la expulsión del material ionizado de una forma más efectiva que en el caso de pico y sobre todo nanosegundos, minimizando los daños colaterales (ver figura 1.b).







b)

Figura 1: Dinámica de la ablación láser utilizando (a) pulsos de larga duración y (b) pulsos de muy corta duración [Bado P., *et al.*, 2001].

Para el caso de pulsos de nanosegundos, gracias a la nube de ablación generada por la vaporización del material irradiado, en el transcurso de los primeros pico o nanosegundos, existirá un "apantallamiento" (reflexión y absorción) en la nube de ablación de una parte del pulso lo cual impedirá depositar la totalidad de la energía del pulso en la muestra. Esto afectará la eficiencia del proceso de ablación, además de incrementar las posibilidades de inducir daño colateral.

Durante los últimos años se ha establecido que los pulsos láser de femtosegundos son una excelente herramienta para el microprocesado por ablación de cualquier material sólido. Además de minimizar los daños colaterales [Wynne A.E. y Stuart B.C., 2003] con este tipo de radiación se logran cortes de gran precisión formando microestructuras de gran calidad [Kamlage G. *et al.*, 2003].

II.3. DEFINICIONES RELEVANTES

En el contexto de procesamiento de materiales por ablación usando láseres pulsados, la *fluencia* es uno de los parámetros más importantes a determinar. Para su definición, partimos de la expresión para el campo eléctrico de un pulso láser Gaussiano:

$$E(r,t) = E_0 e^{i\omega t} e^{-\frac{r^2}{w^2}} e^{-\frac{t^2}{r^2}}, \qquad (1)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, *w* es el radio del haz (HWe⁻¹M), τ es la duración del pulso (FWHM), ω es la frecuencia de oscilación del campo eléctrico, r es la coordenada transversal y t es la variable temporal.

La *irradiancia* es la cantidad de energía óptica por unidad de tiempo por unidad de área, medida en un instante de tiempo t en un punto del espacio. Ésta se puede escribir como:

$$I_{rr}(r,t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} E(r,t) E^{*}(r,t) , \qquad (2)$$

donde ε y μ son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio respectivamente y E* es el conjugado del campo eléctrico. Sustituyendo la ecuación 1 en la ecuación 2 se tiene que la irradiancia asociada a un pulso Gaussiano estará dada por:

$$\mathbf{I}_{\rm rr}(\mathbf{r},\mathbf{t}) = \frac{\mathbf{E}_0^2}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \ \mathbf{e}^{-\frac{2\mathbf{r}^2}{w^2}} \ \mathbf{e}^{-\frac{2\mathbf{t}^2}{\tau^2}} = \mathbf{I}_0 \ \mathbf{e}^{-\frac{2\mathbf{r}^2}{w^2}} \ \mathbf{e}^{-\frac{2\mathbf{t}^2}{\tau^2}}, \tag{3}$$

donde:

$$\mathbf{I}_0 = \frac{\mathbf{E}_0^2}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \,. \tag{4}$$

Ahora bien, la *fluencia por pulso* se define como la cantidad total de energía contenida en el pulso distribuida sobre la sección transversal del haz. Por lo tanto, la fluencia asociada al pulso láser de la expresión 1 se puede obtener integrando en el tiempo la irradiancia desde $t = -\infty$ hasta $t = +\infty$, es decir, integrado sobre el pulso completo. De esta manera se obtiene que la fluencia para un pulso Gaussiano estará dada por:

$$F_{p}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{r}(\mathbf{r},t) dt = \frac{E_{0}^{2}}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} e^{-\frac{2r^{2}}{w^{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2t^{2}}{\tau^{2}}} dt ,$$

$$F_{p}(\mathbf{r}) = E_{0}^{2} \frac{\tau}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{\varepsilon}{\mu}} e^{-\frac{2r^{2}}{w^{2}}} = I_{0} \sqrt{\frac{\pi}{2} \tau} e^{-\frac{2r^{2}}{w^{2}}} .$$
(5)

Si en lugar de calcular la integral con respecto al tiempo, se hace con respecto al espacio, lo que se obtiene es la *potencia instantánea por pulso*. De esta manera se tiene que:

$$\mathbf{P}(t) = \int_{0}^{\infty} \mathbf{I}_{r}(\mathbf{r},t) 2\pi \mathbf{r} \, d\mathbf{r} = \mathbf{E}_{0}^{2} \frac{\pi w^{2}}{4} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \, \mathbf{e}^{-\frac{2t^{2}}{\tau^{2}}} = \mathbf{I}_{0} \frac{\pi w^{2}}{2} \mathbf{e}^{-\frac{2t^{2}}{\tau^{2}}} \,. \tag{6}$$

Por otro lado, si se lleva a cabo la doble integral, en el tiempo y en el espacio, se obtiene la *energía total por pulso*:

$$E_{tot} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \mathbf{I}_{rr}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) 2\pi \mathbf{r} \, d\mathbf{r} dt = \mathbf{E}_{0}^{2} \frac{\pi w^{2} \tau}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{\varepsilon}{\mu}} = \mathbf{I}_{0} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} w^{2} \tau.$$
⁽⁷⁾

Es conveniente expresar la fluencia de un pulso (F_p) en términos de la energía total (E_{tot}) y no en términos del campo eléctrico (E_0) ; esto debido a que la energía total por pulso es fácil de medir experimentalmente, lo cual no sucede con la amplitud del campo eléctrico. De la ecuación 7 se tiene que:

$$\frac{2 E_{tot}}{\pi w^2} = \mathbf{E}_0^{-2} \frac{\tau}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{\varepsilon}{\mu}} \qquad \mathbf{y} \qquad \frac{2 E_{tot}}{\pi w^2} = \mathbf{I}_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \ \boldsymbol{\mathcal{T}} \ ,$$

y sustituyendo en la ecuación 5, se obtiene finalmente la **fluencia por pulso** (F_p) expresada como: $F_{p}(r) = \left(\frac{2 E_{tot}}{\pi w^{2}}\right) e^{-\frac{2r^{2}}{w^{2}}},$

$$F_{p}(r) = \frac{2}{\pi w^{2}} E_{tot} e^{-\frac{2r^{2}}{w^{2}}}.$$
 (8)

Esta definición de fluencia es válida para pulsos y haces Gaussianos.

Una vez definida la fluencia de un solo pulso, es necesario proponer una expresión que defina la fluencia total proporcionada por una serie de pulsos que interactúan sobre una misma área durante un determinado intervalo de tiempo. Este parámetro se conoce como **fluencia integrada** o **fluencia neta** (F_{int}), y está definida como la fluencia de un solo pulso por el número de pulsos incidentes sobre el área de interacción. Si se considera la fluencia

de cada pulso en el área de la sección transversal del haz láser, es decir con r = w, de la ecuación 8 se tiene que:

$$F_{p}(w) = \frac{2\sqrt{2\pi}}{w^{2}} E_{tot} e^{-\frac{2w^{2}}{w^{2}}} = \frac{2\sqrt{2\pi}}{e^{2}} \frac{1}{w^{2}} E_{tot}$$

$$F_{p}(w) = \frac{2}{\pi w^{2}} E_{tot} e^{-\frac{2w^{2}}{w^{2}}} = \frac{2}{A_{haz}} E_{tot} e^{-2} = \frac{2}{e^{2}} \frac{E_{tot}}{A_{haz}} ,$$

y si se define la constante $\beta = \frac{2}{e^2}$ se tiene finalmente:

$$F_{p}(w) = \beta \frac{E_{tot}}{A_{haz}} .$$
⁽⁹⁾

donde A_{haz} es el área de la sección transversal del haz con un radio de *w*. Entonces la fluencia integrada queda como:

$$F_{\rm int} = \beta \, N \, \frac{E_{tot}}{A_{\rm haz}} \, , \qquad (11)$$

con

$$\mathbf{N} = f_{\rm rep} \cdot \mathbf{t}_{\rm exp} \quad , \tag{10}$$

donde N es el número de pulsos que inciden sobre la misma área, f_{rep} es la frecuencia de repetición de los pulsos y t_{exp} el tiempo de exposición en la misma área.

Si se considera además que existe un desplazamiento relativo entre el haz láser pulsado y la muestra irradiada, siendo el desplazamiento de la muestra perpendicular a la dirección de propagación del haz, se debe definir una versión más elaborada de fluencia integrada. Esta expresión es de gran utilidad pues la mayoría de los tratamientos láser de materiales se llevan a cabo mediante barridos que hacen incidir una secuencia de pulsos a cierta frecuencia de suministro sobre una determinada área. A este parámetro lo llamaremos de ahora en adelante **fluencia integrada de barrido** (F_{intB}). Para definir esta fluencia es necesario considerar la velocidad de barrido (V_b), la frecuencia de repetición (f_{rep}) y el diámetro del haz o zona irradiada por pulso (D = 2w). Dependiendo de la velocidad de barrido y de la frecuencia de repetición empleada, será el número de pulsos que incidan sobre una misma área (que corresponde al área transversal del haz en la zona de interacción) y por lo tanto, la fluencia total suministrada (ver figura 2).



Figura 2: Tres casos de la distribución de pulsos con la misma frecuencia de repetición sobre la muestra, en donde lo que varía es la velocidad de barrido.

De tal manera que la fluencia integrada de barrido queda definida como:

$$\mathbf{F}_{\text{intB}} = \mathbf{F}_{\text{p}} \cdot f_{\text{rep}} \cdot \mathbf{t}_{\text{b}} = \mathbf{F}_{\text{p}} \cdot f_{\text{rep}} \cdot \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{V}_{\text{b}}} , \qquad (12)$$

donde $t_b = D_{V_b}$ es el tiempo necesario para que el haz en movimiento recorra la distancia que corresponde a su propio diámetro, D el diámetro del haz (2w) y V_b la velocidad de barrido.

Es importante definir también la **fluencia umbral de ablación** (F^u) como el valor de fluencia mínimo necesario para inicializar el proceso de remoción de material en una muestra, efecto que se manifiesta como una deformación física de la zona irradiada. Esta

fluencia umbral es característica de cada material y se puede considerar como una propiedad óptica del mismo.

Por otro lado, la eficiencia del proceso de ablación depende tanto de las propiedades físico-químicas del material, como de los parámetros del láser. Dicha eficiencia de ablación se puede definir como la **razón de ablación por pulso** (Δ h) es decir, la cantidad de material removido por pulso láser suministrado. La eficiencia de ablación depende de la fluencia de ablación, de la longitud de onda empleada, de la profundidad de ablación, de la divergencia del haz enfocado y de las características del material [Chaleard C. *et al.*, 1998].

II.4. MATERIALES ANALIZADOS

Uno de los objetivos del trabajo de tesis se basa en el análisis del efecto de ablación láser de muestras metálicas y de materiales transparentes para determinar sus características y realizar en un futuro experimentos de ablación láser sobre películas metálicas delgadas depositadas sobre sustratos transparentes. Conociendo las características de ablación de cada uno de estos materiales se pueden diseñar experimentos con el objetivo de realizar ablación de la película metálica sin dañar ópticamente el sustrato.

Se seleccionaron cuatro metales distintos para las muestras metálicas: Aluminio (707.0-T7), Cobre (UNS C11400), Acero (AISI S15500) y Bronce (UNS C38500), donde los códigos de cada material (códigos internacionales) identifican las características específicas de los metales mencionados. Las propiedades físicas y ópticas de cada uno de

ellos se describen en el apéndice AII. Dichas muestras son placas de 1 - 1.5 mm de espesor, las cuales se sometieron a un proceso de pulido ($0.5 \mu m$ de tamaño de grano del abrasivo empleado) para obtener una superficie plana con un grado de rugosidad mínimo. Se busca tener muestras con superficies ópticamente planas, sin embargo esto requiere procesos especializados que suelen ser muy costosos.

El material transparente seleccionado fue el Polimetil-Metacrilato (PMMA), polímero con propiedades ópticas y mecánicas muy parecidas a las del vidrio (ver apéndice AII), por lo cual es utilizado frecuentemente como sustrato de películas delgadas de diversos materiales. Es un material sumamente versátil desde el punto de vista de sus aplicaciones y, por lo tanto, sumamente empleado en áreas de gran interés de investigación, como por ejemplo en la industria de la iluminación y en medicina, entre otras.



Figura 3: Curvas de absorbancia de cada uno de los materiales estudiados.

Capítulo III:

EQUIPO EMPLEADO Y SU CARACTERIZACIÓN

Para llevar a cabo un proceso de ablación láser, el arreglo experimental necesario requiere tres elementos primordiales: una fuente láser, una lente de focalización del haz y la muestra a tratar. En este capítulo se exponen dichos elementos detallando las características más importantes de cada uno. Además se exponen los métodos empleados para el análisis de resultados.

III.1. SISTEMAS LÁSER

III.1.1. Características

III.1.1.1. Láser de Nd:YAG (nanosegundos)

Se empleó un láser Nd:YAG doblado en frecuencia (532 nm), que produce pulsos cortos de aproximadamente 5 nanosegundos de duración (FWHM) a 10 Hz de repetición. El método de generación de estos pulsos cortos es el de conmutación Q². En el apéndice AI se muestran detalladamente las especificaciones de dicho equipo. En la figura 4 se muestra la distribución de intensidad de uno de los pulsos de nanosegundos en el tiempo, adquirido con un fotodetector y graficado con un osciloscopio.

² en inglés, Q-switch

Para corroborar la duración del pulso de nanosegundos, éstos se midieron con un osciloscopio con resolución de 500 MHz y con un fotodetector que, según el fabricante (ver Apéndice AI), tiene un tiempo de respuesta de 1 ns. Ya que este tiempo de respuesta del detector está muy cercano a la duración esperada de los pulsos reales, esta respuesta obtenida en el osciloscopio no representará dicho pulso real [Ruiz-de-la-Cruz A., 2006]. Para poder obtener la duración del pulso real, debemos considerar la respuesta al impulso del sistema de medición (osciloscopio y fotodetector). Para determinar la función de respuesta al impulso del sistema de medición, tomamos un pulso de femtosegundos (de 52 fs FWHM a la salida del oscilador) que para efectos prácticos representa una función impulso comparada con la respuesta temporal del sistema de medición (ver figura 4).



Figura 4: Perfil de la función de respuesta al impulso del sistema de medición (línea continua) y perfil del pulso medido con dicho sistema (línea punteada).

La función obtenida por el sistema de medición a partir del pulso real (ver figura 4), es el resultado de una convolución entre la respuesta al impulso del sistema de medición y el pulso real (generado por el láser Nd:YAG). Es decir:

$$f_{med}(t) = f_{imp}(t) * f_{real}(t) ,$$
 (13)

donde f_{med} es la función medida por el sistema de medición, f_{imp} es la función de respuesta al impulso del mismo sistema de medición y f_{real} es la función que representa al pulso real que se quiere medir.

De esta manera, para poder obtener el valor del ancho del pulso real es necesario deconvolucionar la función de la señal obtenida con el sistema de medición, para lo cual, debemos pasar al espacio de frecuencias aplicando una transformada de Fourier, obteniendo así:

$$\boldsymbol{\mathcal{F}}\left\{f_{med}(t)\right\} = \boldsymbol{\mathcal{F}}\left\{f_{imp}(t)\right\} \times \boldsymbol{\mathcal{F}}\left\{f_{real}(t)\right\} .$$
(14)

Si se despeja la función f_{real} y se aplica la transformada inversa, se tiene:

$$f_{real}(t) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{f_{med}(\omega)}{f_{imp}(\omega)} \right\} .$$
(15)

Si se considera que la respuesta al impulso y el perfil del pulso obtenido con el sistema de medición son gausianos (ver figura 4), se tiene que

$$f_{real}(t) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{\mathcal{F}\left\{ \mathbf{e}^{-\frac{2t^2}{t_{imp}^2}} \right\}}{\mathcal{F}\left\{ \mathbf{e}^{-\frac{2t^2}{t_{med}^2}} \right\}} \right\},$$
(16)

donde t_{imp} es el ancho de la respuesta al impulso del sistema de medición y t_{med} es el ancho del perfil medido con dicho sistema. Resolviendo la ecuación 16 tenemos que:

$$f_{real}(t) = \left(\frac{2t_{med}}{t_{imp}\sqrt{t_{med}^{2} - t_{imp}^{2}}}\right) e^{\left(\frac{2t^{2}}{t_{med}^{2} - t_{imp}^{2}}\right)}.$$
 (17)

De esta manera podemos obtener la duración del pulso real τ_{real} (FWHM) empleando a siguiente expresión:

$$\tau_{real} = 1.1774 \sqrt{t_{med}^2 - t_{imp}^2} . \qquad (18)$$

Usando los datos obtenidos de la figura 4, con $t_{med} = 10$ ns y $t_{imp} = 6$ ns, la duración real de los pulsos del láser Nd:YAG es: $\tau_{real} = 9.4$ ns (FWHM).

III.1.1.2. Láser de Ti:Zafiro (femtosegundos)

El equipo utilizado para la generación de pulsos ultracortos amplificados consta básicamente de dos componentes principales: un oscilador y un amplificador [Ruiz-de-la-Cruz A. y Rangel-Rojo R., 2005].

En el oscilador se producen pulsos ultracortos mediante el método de amarre de $modos^3$, utilizando un medio de ganancia de Ti:Zafiro bombeado con la línea del verde (514.5 nm) de un láser de Ar⁺ con una potencia de 4.4 W. Los pulsos de femtosegundos que se generan tienen una duración de 78 fs (FWHM), con una energía de 3.5 nJ por pulso, centrados en 803 nm (25 nm de ancho espectral) a una frecuencia de repetición de 70 MHz.

Posteriormente dichos pulsos pasan a la sección de amplificación, la cual se divide en tres subsecciones: el expansor temporal, la cavidad de amplificación y el compresor.

Los pulsos del oscilador se ensanchan temporalmente, se amplifican y finalmente se comprimen nuevamente para alcanzar una duración del pulso cercana a la inicial. La razón por la que es necesario ensanchar el pulso antes de amplificarlo es disminuir la potencia pico del pulso y así evitar daños o efectos no lineales indeseados en el medio de ganancia de la etapa de amplificación.

³ en inglés, Mode Locking

El expansor temporal⁴ aumenta la duración de los pulsos introduciendo dispersión positiva a la velocidad de grupo de sus componentes espectrales, utilizando rejillas de difracción. Posteriormente, en un amplificador multipaso se hace pasar varias veces el pulso que se desea amplificar a través del medio de ganancia (cristal de Ti:Zafiro), en el cual inciden dos láseres de bombeo en contrapropagación. Se bombea con dos Nd:YAG (sincronizados) doblados en frecuencia (532 nm) que emiten pulsos de 5 ns, a 18 y 19 mJ por pulso respectivamente, a una frecuencia de repetición de 10 Hz. El factor de ganancia que se adquiere por paso es aproximadamente 5.5. Y finalmente, mediante rejillas de difracción se comprime temporalmente el pulso hasta casi su duración original, aplicando un efecto de dispersión negativa a las componentes espectrales del pulso, dispersión opuesta a la inducida en la etapa de expansión.

De esta manera, se obtienen finalmente pulsos de 80 fs con una longitud de onda centrada en 803 nm, con una energía de entre 600 μ J y hasta 1 mJ por pulso, a una frecuencia de repetición de 10 Hz. Esta frecuencia de repetición está determinada por la frecuencia del bombeo. A continuación se presenta la distribución de intensidad en el tiempo de un pulso de femtosegundos, obtenido por el método de autocorrelación.

⁴ en ingles, stretcher


Figura 5: Perfil de intensidad del pulso de femtosegundos en el tiempo, obtenido por la autocorrelación del mismo pulso.

Dada la corta duración de los pulsos de femtosegundos, la técnica tradicional de usar un foto-detector y desplegar la información en un osciloscopio para medir su duración, ya no funciona. Debido a esto, se ideó la técnica de autocorrelación óptica para medir la duración de pulsos ultracortos [Diels J.C. y Rudolph W., 1996]. Esta técnica consiste en crear dos réplicas del mismo pulso mediante un divisor de haz, los cuales se hacen incidir sobre un cristal no lineal, en un montaje similar a un interferómetro de Michelson. El cristal emplea el fenómeno de generación de segundo armónico (GSA) para generar luz a 2ω a partir de un fotón a ω de cada uno de los pulsos. La señal de segundo armónico generada de esta manera es filtrada y detectada por un fotomultiplicador y desplegada en un osciloscopio [García-Arthur M.A., *et al.*, 2003]. Mediante una línea de retraso variable, se cambia la longitud del camino óptico de uno de los pulsos, de tal manera que a la salida del interferómetro el pulso está dividido en dos pulsos idénticos, los cuales serán recombinados colinealmente con un tiempo de retardo τ . El traslape entre los pulsos a la salida del autocorrelador dependerá del tiempo de retardo τ , y del tiempo y forma de la réplica del pulso inicial, sin retardo. De esta manera, se puede obtener el ancho del pulso de una manera indirecta al medir el grado de traslape. Esto se consigue mediante la detección de la energía total producida por el proceso óptico no lineal que genera el cristal al hacérsele incidir los pulsos traslapados [Guillén-Rentería, 1999]. El resultado de la medición es una gráfica que no se parece al pulso incidente. Para obtener el pulso original debe realizarse una transformación matemática inversa, mediante el empleo de la función de autocorrelación. Esto permite obtener información acerca de la amplitud y la fase del pulso de femtosegundos [Rudolph W., *et al.*, 1997].

III.1.2. Caracterización del haz

Es muy importante hacer una buena caracterización del haz láser empleado en el proceso de ablación, el cual describa con exactitud la propagación de un haz real. Las ecuaciones convencionales de propagación de haces Gaussianos describen haces ideales (TEM₀₀) que son prácticamente imposibles de conseguir. A partir de dicha caracterización se puede conocer el comportamiento de enfoque de dicho haz: tamaño de la cintura del haz y su distancia de Rayleigh, parámetros que son esenciales para el cálculo de la fluencia y para localizar adecuadamente la cintura del haz sobre la superficie del material a irradiar.

En 1990 se comenzó a emplear en la comunidad científica e industrial un parámetro que describe la calidad de un haz láser real. Este parámetro se conoce como *factor* M^2 o

simplemente calidad del haz, y determina que tan alejado se encuentra un haz real o multimodal de ser un haz Gaussiano ideal o monomodal (TEM₀₀). Mientras mayor sea el valor de este factor ($M^2 > 1$), el ángulo de divergencia y el tamaño de la cintura de un haz real también aumentarán, siendo el haz Gaussiano ideal ($M^2 = 1$) el que marca los límites de dichos parámetros, propagándose en el límite de difracción y enfocándose al tamaño mínimo posible. De esta manera, conociendo el tamaño de un haz que incide en una lente convergente de distancia focal conocida, y tomando en cuenta el factor M^2 , se puede determinar con exactitud el tamaño de haz enfocado, la irradiacia en la región de enfoque, la distancia de Rayleigh y la divergencia del haz en campo lejano [Roundy C., 1999].

Existen varios métodos para determinar el parámetro M². En este trabajo empleamos un método en el cual, se obtienen los radios del haz a lo largo de su eje de propagación al enfocarse por una lente convergente, los cuales se grafican con respecto a la posición en la que fueron medidos. Posteriormente, se le ajusta a dicha gráfica la curva descrita por una expresión de propagación de haces reales, la cual tiene implícito el parámetro en cuestión. De esta manera, se obtiene el valor de M² con el cual se obtiene el mejor ajuste. La expresión matemática empleada es [Silfvast W.T., 1999]:

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$
(19)

donde *w* es el radio del haz medido en la posición z, w_0 el radio medido en la cintura del haz, λ longitud de onda, z la posición en el eje longitudinal del haz y z_0 la posición de la cintura del haz a lo largo de su eje longitudinal.

El procedimiento consistió en obtener el perfil transversal de intensidad en distintas posiciones a lo largo del eje de propagación del haz (de cada uno de los láseres) cuando éste es enfocado con una lente de f = 20 cm. Las imágenes fueron tomadas con una cámara CCD (COHU, serie 2600, ver apéndice AI), como se muestra en el diagrama de la figura 6.



Figura 6: Arreglo experimental utilizado para determinar el parámetro M², con el cual se obtiene el perfil transversal de intensidad del haz en distintas posiciones a lo largo de su eje de propagación al ser enfocado por una lente de f = 20 cm.



Figura 7: Datos experimentales y ajuste Gaussiano del perfil de intensidad del corte transversal del haz de femtosegundos, con la medición del radio w (HWe⁻²M).

Dado que los dos haces (ns y fs) presentan sección transversal elíptica, se obtuvieron dos perfiles de intensidad para cada una de las imágenes capturadas, uno en el eje menor y otro en el eje mayor. De esta manera, se ajustó una curva Gaussiana a cada conjunto de muestras a partir de la cual se obtuvo el radio del haz w (HWe⁻²M).

Se midió directamente el radio de cada perfil de intensidad a e^{-2} del valor máximo, para obtener el radio que corresponde al campo eléctrico (w_E), debido a que el radio expresado en la ecuación 19 corresponde al del campo eléctrico y no al de intensidad. Esto se puede explicar a partir de que, como se sabe:

$$I \propto |E|^2 = E_0 e^{-\frac{r^2}{w_E^2}},$$
 (20)

y por lo tanto:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_{0} \mathbf{e}^{-\frac{2r^{2}}{w_{E}^{2}}} = \mathbf{I}_{0} \mathbf{e}^{-\frac{r^{2}}{w_{I}^{2}}}.$$
 (21)

De esta manera, para obtener el radio que corresponde al campo eléctrico hacemos $r = w_E$ y lo sustituimos en la ecuación 21 para obtener:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \, \mathbf{e}^{-2} \,, \tag{22}$$

lo cual indica que al medir el radio del perfil de intensidad a e^{-2} del valor máximo, se obtiene el radio que corresponde al campo eléctrico (w_E).

De esta manera, se graficaron los valores del radio (w_E) con respecto a la posición de las muestras (z) y se le ajustó la curva descrita por la expresión 19, obteniéndose las gráficas de la figura 8.

Como se puede observar en los resultados mostrados en la figura 8, el valor de la M^2 para el láser de nanosegundos ($M^2 = 3.66$) indica que éste se aleja mucho más de ser un haz Gaussiano ideal, comparado con el láser de femtosegundos ($M^2 = 1.5$). Estos valores de M^2 hacen que la fluencia que podemos obtener con nuestros láseres sea considerablemente distinta al compararse con la que se obtendrían con un haz Gaussiano ideal, debido a que el haz no puede ser enfocado a su tamaño mínimo posible.



Figura 8: Gráficas del corte longitudinal de la propagación Gaussiana en el eje mayor del haz láser enfocado con una lente convergente de f = 20 cm, tomando en cuenta el parámetro M². (a) láser de nanosegundos y (b) láser de femtosegundos con dos bombeos.

III.1.3. Efecto de la polarización en el proceso de ablación.

La reflectividad de una superficie ópticamente plana, para un haz de luz polarizada linealmente que incide a cierto ángulo sobre dicha superficie, es distinta para el estado de polarización \mathbf{s} o \mathbf{p} .

Cuando se genera un orificio cilíndrico mediante ablación láser, con un haz polarizado linealmente, parte del haz que se propaga dentro de dicho orificio incide sobre las paredes del mismo produciéndose una reflectividad inhomogénea debido al estado de polarización que "ve" cada punto de la pared. Esto origina que se forme igualmente una distribución inhomogénea de intensidad en el fondo del canal. Dada la simetría cilíndrica de la pared, el patrón de intensidad en el fondo del canal adquiere una forma elongada, perpendicular a la dirección de polarización incidente. Esta distribución inhomogénea de intensidad en el fondo del orificio hace que la remoción de material se vuelva más efectiva en las zonas de mayor intensidad en la superficie irradiada. Algunas publicaciones muestran este efecto en placas delgadas (200 micras) de acero en donde se puede observar el orificio en la superficie de entrada con geometría redonda, mientras que el orificio de salida adquiere geometrías que tienden a una elipse con protuberancias alineadas perpendicularmente a la dirección de polarización [Nolte S. *et al.*, 1999].

En realidad, dicho efecto de la polarización sobre la propagación del haz y sobre el proceso de ablación, resulta determinante si las paredes del canal son ópticamente planas, pues en éste caso la reflectividad para la polarización \mathbf{s} y \mathbf{p} produce una distribución de intensidad inhomogénea, como se mencionó antes. Sin embargo, en un caso real, las paredes de un canal generado por ablación láser distan de ser ópticamente planas, como se puede observar en las micrografías obtenidas de la ablación de metales que se presenta en esta tesis.

Cuando un haz con polarización lineal se propaga dentro de un orificio con paredes rugosas (5-10 veces λ) la parte del haz que incide sobre dichas paredes se refleja sobre pequeñas secciones de pared con orientación aleatoria, por lo tanto se produce una gran cantidad de pequeñas reflexiones con direcciones igualmente aleatorias. Se produce un efecto importante de esparcimiento de la luz incidente en la pared del canal, alterando el estado de polarización original del haz incidente, haciendo que el haz que se propaga hacia

el fondo del orificio tenga una distribución de intensidad homogénea con un estado de polarización no definido (depolarizado).

Por lo tanto, en nuestro caso, en donde la ablación produce canales con paredes que no son ópticamente planas, el estado de polarización inicial pierde relevancia en cuanto al desempeño del proceso de ablación.

III.2. ESTACIÓN DE MICROPROCESADO

Como se mencionó anteriormente, para llevar a cabo un experimento de ablación láser los elementos básicos que debe contener el arreglo experimental son: el láser, una lente convergente y la muestra a irradiar. Sin embargo, el uso de dispositivos y accesorios adicionales permiten obtener y monitorear parámetros importantes con los que se puede caracterizar y, por lo tanto, controlar el proceso de ablación.

A continuación se describe la estación de microprocesado empleada en nuestro estudio y se exponen de forma detallada los accesorios que la componen.

III.2.1. Descripción general

Como se muestra en la figura 9, el haz láser es dirigido a la mesa de microprocesado por medio de una serie de espejos. El arreglo experimental de microprocesado consta de dos mesas de traslación (X, Y) controladas por computadora (resolución de 1 μ m) y una mesa de traslación (Z) con un micrómetro controlado manualmente (resolución de 5 μ m), una lente para enfocar el haz sobre la muestra, un fotodetector para el monitoreo de la energía por pulso y dos cámaras CCD para el monitoreo del haz sobre la muestra. Una de estas cámaras CCD forma parte de un arreglo de magnificación de imagen, el cual permite de manera simultánea: llevar a cabo la localización de la cintura del haz sobre la superficie de la muestra, alinear el haz a incidencia normal e identificar el umbral de ablación. A este arreglo multifuncional se le conoce como arreglo del *Plano Equivalente del Blanco* (PEB), el cual se discutirá con detalle posteriormente.



Figura 9: Diagrama del arreglo experimental empleado.

El arreglo experimental tiene una configuración vertical en el cual el haz láser es desviado con un espejo, pasa por un divisor de haz que lo separa en dos haces que se propagan ortogonalmente, resultando un haz (de monitoreo) con el 10% de intensidad del haz original en dirección horizontal y otro haz con el 90% de intensidad en dirección vertical. El haz que se propaga en la dirección horizontal es dirigido a un fotodetector (previamente calibrado contra un medidor de energía) para monitorear, con la ayuda de un osciloscopio, la energía por pulso del láser en la posición del blanco (ver en apéndice AI las características del fotodetector y del medidor de energía). El haz principal, en dirección vertical, es conducido mediante una serie de espejos hacia una lente, la cual llamaremos de ahora en adelante *lente de microprocesado*, la cual, enfoca el haz sobre la superficie de la muestra.

Se utilizaron dos diferentes lentes de microprocesado, una con distancia focal de f = 6 mm (nanosegundos: $f_{\#} = 1.3$; femtosegundos: $f_{\#} = 0.85$), y otra con distancia focal de f = 25 mm (nanosegundos: $f_{\#} = 5.3$; femtosegundos: $f_{\#} = 3.57$), las cuales producirán distintos tamaños de haz enfocado con su correspondiente distancia de Rayleigh. El $f_{\#}$ se define como el diámetro de la pupila de entrada en términos de la distancia focal efectiva de la lente [Hecht E., 2000]:

$$\mathbf{f}_{\#} = \frac{f}{\mathbf{D}_{\mathrm{h}}} \quad , \tag{23}$$

donde D_h es el diámetro del haz que incide en la lente de microprocesado. Debido a que el diámetro del haz (incidente en la lente de micromaquinado) de nanosegundos es distinto al de femtosegundos (4.7 y 7 mm respectivamente), los valores de f_# en una misma lente para cada haz también son distintos.

La muestra se monta sobre la mesa de microprocesado que tiene movimiento automático en las direcciones del plano horizontal (X, Y) controlado por computadora, mientras que el movimiento vertical (dirección del eje Z) se regula de forma manual utilizando un micrómetro de alta precisión.

III.2.2. Accesorios

III.2.2.1. Medidor de energía

Como se mencionó anteriormente, es de suma importancia medir la energía por pulso que se suministra a la muestra para llevar a cabo una caracterización adecuada del proceso de ablación láser. Como se puede observar en la figura 9, el 10 % de la energía total es desviada por el divisor de haz (90-10%) hacia un fotodetector (ver apéndice AI) el cual transforma la energía luminosa (fotones) en una diferencia de potencial (voltaje), que puede medirse fácilmente usando un osciloscopio.

Sin embargo, para obtener un valor de la energía por pulso en las unidades adecuadas (Joules), es necesario previamente realizar la calibración del fotodiodo con respecto a un medidor de energía (ver apéndice AI). La figura 10 muestra el arreglo óptico usado para la calibración del fotodiodo.



Figura 10: Configuración para obtener la calibración del fotodetector empleando un medidor de energía.

Se obtuvieron dos curvas de calibración, una para la medición de la energía de los pulsos de nanosegundos y otra para la de femtosegundos. Debido a que el tiempo de respuesta del fotodetector es de algunos nanosegundos, fue necesario emplear distintos métodos de medición para cada uno de los láseres. Para los pulsos de nanosegundos si es posible generar una señal en el sistema de medición con un perfil muy similar al del pulso láser incidente (ver figura 4), a partir del cual se midió el voltaje pico de dichos pulsos como parámetro de referencia. Para el caso de femtosegundos, los pulsos son tan cortos que la gran mayoría de ellos no pueden ser detectados de forma individual por el sistema de medición, por lo tanto se hizo incidir al fotodetector un tren de entre tres y cuatro pulsos amplificados, a los cuales se les trazó una curva envolvente. De esta manera se calculó el área bajo la curva envolvente promedio de varios muestreos, siendo dicho parámetro proporcional a la cantidad de energía suministrada.



Figura 11: Curvas de calibración del medidor de energía empleando (a) pulsos de nanosegundos (Nd:YAG) y; (b) pulsos de femtosegundos (Ti:Zafiro). Se presenta también la ecuación de la recta que se ajusta a los puntos muestra.

Con esta referencia es posible determinar la cantidad de energía por pulso que se suministra a la muestra a partir de la medición de voltaje obtenida a partir del fotodiodo. Es importante hacer notar que siempre se realizaron las mediciones usando el intervalo de respuesta lineal del fotodiodo.

III.2.2.2. Sistema de monitoreo PEB

Uno de los retos del procesamiento de la superficie de un material utilizando un haz

láser enfocado es el posicionamiento adecuado de dicha superficie en la cintura del haz. Para este propósito se implementó una técnica conocida como *Plano Equivalente del Blanco* (*PEB*)⁵ el cual se describe a continuación.

Para un haz Gaussiano, en la cintura del haz, según la teoría de propagación de haces Gaussianos, el frente de onda es plano y por lo tanto la reflexión producida por una superficie plana localizada en esta posición hace que el haz se contrapropague siguiendo exactamente el mismo trayecto y forma del haz incidente, recorriendo el mismo camino

Frentes de onda del haz Haz focalizado Superficie de la muestra en la cintura del haz Oesplazamiento de la superficie de la muestra hacia ambos lados de la cintura del haz

Figura 12: Reflexión de un haz láser Gaussiano sobre una superficie localizada en diferentes posiciones de la trayectoria del haz.

⁵ en inglés, Equivalent Target Plane (ETP)

óptico de regreso. Si la superficie reflectora se encuentra ligeramente desplazada con respecto a la cintura del haz, del orden de una distancia de Rayleigh (resolución del sistema), el frente de onda incidente sobre la superficie deja de ser plano y por lo tanto la reflexión hará que el haz converja o diverja (ver figura 12).

Con el diseño óptico mostrado en la figura 13 compuesto por la lente de microprocesado de distancia focal f_1 y una segunda lente de distancia focal f_2 , además de una cámara CCD ubicada a una distancia f_2 de la segunda lente, es posible monitorear la imagen de la cintura del haz sobre la superficie de una muestra, mientras que ésta se desplaza a lo largo del eje de propagación del haz. Si la superficie de la muestra se ubica exactamente en la posición de la cintura del haz, en la cámara CCD se obtendrá una imagen bien definida del perfil Gaussiano (para un haz Gaussiano ideal).



Figura 13: Diagrama del sistema de monitoreo PEB (Plano Equivalente del Blanco).

Para construir dicho arreglo primero se localizaron la lente de micromaquinado y la muestra a irradiar en la posición indicada y, variando la posición de la muestra, se buscó el

punto en el cual el haz se contrapropaga en dirección contraria a la de incidencia, manteniendo la colimación incidente. Esto nos asegura que la muestra se encuentra ubicada justo en la cintura del haz. Posteriormente se coloca la lente del PEB, sin importar su distancia con respecto a la lente de micromaquinado, pues el haz está colimado. Por último, se coloca la cámara CCD en el punto focal de la lente del PEB hasta detectar la imagen de dicho haz. De esta manera, desplazando ligeramente la cámara, se localiza la posición en la cual la imagen del haz enfocado adquiere el tamaño mínimo posible.

Esta técnica de localización de la cintura del haz ofrece además, otras características que resultan de gran utilidad en los experimentos de ablación. De manera implícita, esta técnica requiere que la superficie de la muestra sea perpendicular al haz incidente; por lo tanto, si se hace un barrido a lo largo de la superficie sobre una muestra plana, bajo estas condiciones, la superficie de la muestra siempre permanecerá en la posición de la cintura del haz.

Una imagen de la cintura del haz sobre la superficie de la muestra tomada con la CCD, proporciona directamente el tamaño real del haz sobre la superficie de la muestra, y por lo tanto se evita la necesidad de usar valores estimados a partir de los parámetros de la propagación del haz. El tamaño del haz sobre la muestra se determina conociendo el factor de magnificación (Mag) del arreglo óptico (PEB) y conociendo el tamaño de los pixeles de la CCD. El factor de magnificación del arreglo óptico está dado por:

$$Mag = \frac{f_2}{f_1} , \qquad (24)$$

donde f_1 y f_2 son las distancias focales de la lente de microprocesado y de la lente del PEB, respectivamente.

Es claro que las mediciones de localización de la cintura del haz y tamaño de la cintura del haz sobre la superficie de la muestra se llevan a cabo a muy baja fluencia, por debajo de la fluencia umbral de ablación, para evitar la alteración estructural de la superficie plana estudiada.

El perfil de la imagen que se obtiene de la cintura del haz en el caso de un haz Gaussiano (o cercano a ese perfil) es igualmente Gaussiano; si se aumenta paulatinamente la fluencia hasta alcanzar el umbral de ablación, la imagen de la cintura del haz en la CCD se distorsionará súbitamente, esto cuando la superficie de la muestra cambie de ser plana a una superficie erosionada debido a la remoción de material. La comparación entre perfiles de la cintura del haz a muy bajas fluencias y perfiles del haz a fluencias cada vez mayores permite identificar la fluencia umbral de ablación de dicho material (ver figura 14)



Figura 14: Diagrama del monitoreo de dos superficies distintas de la muestra usando el sistema PEB.

III.2.2.3. Cámara CCD de monitoreo externo

Se utilizó una cámara CCD HDCS - 1020 (ver apéndice AI) con un sistema de lentes que producen la magnificación de la vista lateral de la zona de interacción, obteniéndose imágenes detalladas del comportamiento del material ante la acción de los pulsos láser, así como de la generación de la nube de ablación (ver figura 15). Otra de las ventajas del uso de éste sistema de visualización es que permite la localización del área de trabajo, así como una previa imagen de los resultados y efectos obtenidos.



a)

b)

Figura 15: Imágenes tomadas con la cámara CCD de monitoreo externo que muestran (a) la orilla del aluminio con los canales trazados producto de la ablación láser y; (b) la cintura del haz localizada ligeramente por encima de la superficie de la muestra de bronce.

III.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LOS MATERIALES IRRADIADOS.

III.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)⁶ es una de las técnicas más versátiles disponibles para el análisis de las características de superficie de objetos sólidos. Esta técnica es de gran utilidad para nuestro análisis debido a su alta resolución; se pueden resolver objetos con tamaños de aproximadamente 10 nm (100 Å) utilizando equipo comercial. Con equipo de avanzada tecnología se puede alcanzar resolución de hasta 2.5 nm (25 Å) [Goldstein J.I. *et al.*, 1977].



Figura 16: (a) Señales resultantes del bombardeo con un haz de electrones en el método de microscopía MEB; (b) Diagrama de la generación de un electrón secundario a partir de la colisión entre un electrón primario y el átomo del material [Avalos-Borja M., 2005].

⁶ en ingles, Scanning Electron Microscope (SEM)

El principio para la generación de imágenes MEB consiste en bombardear la superficie del material que se quiere observar con un haz de electrones, obteniéndose como resultado distintas señales (ver figura 16.a) [Goldstein J.I. *et al.*, 1977], una de las cuales consiste en los electrones de los átomos del material (llamados electrones secundarios) que resultan de la colisión de los electrones incidentes (llamados electrones primarios) con los electrones del material como se ilustra en la figura 16.b [Avalos-Borja M., 2005]. Dicha señal de electrones secundarios es dirigida mediante un campo magnético a un amplificador (fotomultiplicador) y finalmente son detectados para generar la imagen deseada. A continuación se muestran algunas imágenes obtenidas por el MEB [Avalos-Borja M., 2005].



Figura 17: Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de (a) una cabeza de hormiga, (b) una esponja marina y (c) partículas de diamante [Avalos-Borja M., 2005].

III.3.2. Espectrometría de Rayos X Dispersados (ERD)

Siguiendo el mismo procedimiento de excitación de la muestra en la microscopía MEB, en lugar de los electrones secundarios resultantes, para el ERD⁷ se analiza la

⁷ en ingles, Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS)

radiación X emitida (ver figura 18). Para su detección y análisis se emplea un microanalizador o espectrómetro de energía dispersada [Goldstein J.I. *et al.*, 1984].

Figura 18: Diagrama de la generación de un fotón de rayos x a partir de la relajación del átomo del material el cual fue excitado con un bombardeo de electrones (electrones primarios) [Avalos-Borja M., 2005].



Esta radiación se manifiesta como una serie de líneas en longitudes de onda discretas que forman el espectro de emisión característico de los elementos del que está constituido el material. Dicho espectro de líneas características de rayos X forman la huella de las diferentes especies atómicas, puesto que los niveles energéticos dependen del número atómico de los elementos; esto permite identificar a los elementos emisores a través del espectro de sus líneas características (ver figura 19) [Avalos-Borja M., 2005].



Figura 19: Gráfica del espectro de rayos X característicos obtenido con el método de ERD de la aleación con 80% de Au y 20 % de Cu [Avalos-Borja M., 2005].

Generalmente los microscopios MEB tienen integrado los dispositivos necesarios para detectar esta señal de rayos X (ERD). De esta manera se obtiene no sólo información sobre la morfología y geometría de la región analizada por el haz de electrones, sino también de la composición química de la misma, es decir, se identifican los elementos que están presentes en el material además de la proporción de cada uno de ellos [Avalos-Borja M., 2005].

Para la obtención de los resultados expuestos en esta tesis, las muestras fueron enviadas al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) para su análisis empleando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

III.3.3. Espectroscopía micro-Raman

La Espectroscopía micro-Raman es una técnica óptica de alta resolución que proporciona en pocos segundos, información química y microestructural de casi cualquier material o compuesto orgánico/inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía micro-Raman se basa en un examen a escala de micrómetros, de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, cambios que son independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración del material sobre el que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no-destructiva [Pérez R., 2005].

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia (V_0) sobre una muestra cuyas características de su estructura molecular se desean determinar, examinando la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (V_0) pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia con respecto a la de la luz incidente (V_c) como resultado de la excitación de modos vibracionales en la estructura molecular del material



Figura 20: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

. La luz que mantiene la misma frecuencia (V_0) que la luz incidente, se conoce como dispersión Rayleigh la cual aporta información no muy relevante sobre la estructura del material analizado. La luz dispersada de frecuencia ($V_0 \pm V_c$) es la que proporciona información sobre la estructura molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias ($V_{+r} = V_0 + V_c$ y $V_{-r} = V_0 - V_c$) son las frecuencias Raman (ver figura 20), características de la composición química y del estado físico microestructural de la muestra, independientes a la radiación incidente [Pérez R., 2005].

La espectroscopía Raman tiene una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos, entre ellos biología [Sijtsema N.M. *et al.*, 1998; Xie C. y Li Y-Q., 2003], medicina

[Gellermann W. *et al.*, 2002; Enejder A.M.K. *et al.*, 2002], análisis de alimentos [de Oliveira L.F.C. *et al.*, 2002], ciencia de materiales [Wopenka B *et al.*, 2002] e incluso en la industria [Ferraro J.R. y Nakamoto K., 1994]. Al barrer la muestra se tiene la posibilidad de obtener imágenes de dos y tres dimensiones de su composición química [Kador L. *et al.*, 2001; Kagan C.R. *et al.*, 1998] o de la orientación de las moléculas [Lagugné Labarthet F. *et al.*, 2000] que componen al material.

Las muestras fueron enviadas a la Universidad Autónoma del Estado de México en donde se sometieron al análisis micro-Raman. A partir de este estudio se obtuvieron las características microestructurales de estos materielas irradiados, resultados expuestos en el capítulo V.5.

Capítulo IV: DESARROLLO DE EXPERIMENTOS

El primer paso en el desarrollo de los experimentos consistió en determinar el tamaño del haz enfocado en la muestra, pues éste permite conocer la fluencia empleada en los experimentos. Posteriormente se llevó a cabo una serie de experimentos para determinar la fluencia umbral de ablación (por pulso e integrada) para cada uno de los materiales seleccionados. Y finalmente se describen de forma detallada los experimentos realizados para determinar la razón de ablación por pulso para cada material utilizando cada sistema láser (nanosegundos y femtosegundos).

IV.1. TAMAÑO DE HAZ ENFOCADO

Se siguieron dos métodos para determinar el tamaño del haz enfocado sobre la muestra. Uno de ellos basado en los cálculos de propagación de haces Gaussianos a través de una lente convergente, considerando el parámetro M² (reportado en el capítulo III.1.2); y el otro, midiendo directamente la cintura del haz enfocado a partir de su imagen proporcionada por el sistema de monitoreo PEB. Dichos métodos se describen a continuación.

IV.1.1. Tamaño esperado de la cintura del haz

Conociendo el tamaño del haz incidente en la lente de microprocesado, se puede calcular el tamaño del haz enfocado real y su distancia de Rayleigh [Roundy C., 1999] tomando en cuenta el parámetro M². Las ecuaciones de propagación de haces Gaussianos empleadas son [Silfvast W.T., 1999]:

$$D_{c} = \frac{4}{\pi} M^{2} \left(\frac{f}{D_{h}} \right) \lambda = \frac{4}{\pi} M^{2} f_{\#} \lambda , \qquad (25)$$

$$Z_{R} = \frac{\pi \cdot D_{c}^{2}}{4 M^{2} \lambda} = \frac{4}{\pi} M^{2} f_{\#}^{2} \lambda = D_{c} f_{\#} , \qquad (26)$$

donde D_c es el diámetro de la cintura del haz, Z_R la distancia de Rayleigh, f la distancia focal de la lente de microprocesado, D_h el diámetro del haz que incide en la lente de microprocesado, λ la longitud de onda de la luz láser y f_# es el valor f número.

IV.1.2. Tamaño de la cintura del haz medido experimentalmente.

Para determinar el tamaño del haz de forma experimental se utilizó el sistema de monitoreo PEB, con el cual se obtiene una imagen en la cámara CCD de dicho haz enfocado sobre la muestra. Conociendo las características de la cámara de detección (ver Apéndice A) se pueden analizar las imágenes del haz enfocado y medir de forma directa su tamaño.

A partir de la imagen de este haz enfocado se obtiene su distribución de intensidad luminosa (escala de grises) por pixel, a lo largo de cada uno de sus ejes (mayor y menor). De esta manera y, conociendo las dimensiones de los píxeles de la pantalla de la CCD, se puede determinar el tamaño magnificado del haz, como se muestra en la figura 21.



Figura 21: Medición del diámetro de la cintura del haz (D_c) a partir del perfil de intensidad en el plano horizontal del corte transversal del haz láser de a) nanosegundos, enfocado con la lente de f = 6mm y; b) femtosegundos, enfocado con la lente de f = 25 mm, usando el sistema PEB.

De esta manera, multiplicando la longitud de cada píxel por el número de píxeles que corresponde al ancho de cada perfil de intensidad, se puede determinar el ancho de la imagen del haz enfocado en las unidades adecuadas. Finalmente se debe dividir dicho diámetro entre el factor de magnificación (Mag) del PEB para determinar el diámetro del haz real (ecuación 24).

IV.2. FLUENCIA UMBRAL

Como se mencionó en el capítulo II, la fluencia umbral de ablación se define como el valor mínimo de fluencia necesaria para inicializar un cambio físico en la superficie de la muestra que es irradiada, específicamente la remoción de material. De acuerdo a esto, se diseñaron dos tipos de experimentos para determinar tanto la fluencia umbral de ablación por pulso como la fluencia umbral de ablación integrada para un barrido. A continuación se describe la metodología seguida en cada uno de ellos.

IV.2.1. Fluencia umbral por pulso

Usando el sistema PEB, se captura una imagen de un haz enfocado en la superficie, con fluencia lo suficientemente baja para no producir ablación ($F_b \ll F_p^u$). Posteriormente, en esa misma zona se hace incidir un solo pulso con una fluencia que se estime cercana a la del valor umbral ($F \approx F_p^u$). Finalmente se toma otra imagen de un haz nuevamente con fluencia baja (F_b) enfocado en la zona irradiada. De la comparación de dichas imágenes resultantes se puede determinar si hubo o no ablación en la superficie. Si se obtiene que dichas imágenes son iguales, se incrementa ligeramente la fluencia suministrada repitiendo el procedimiento, hasta lograr identificar un cambio significativo en la imagen del haz como función de la fluencia.



Figura 22: Comparación de los perfiles de intensidad de las imágenes de dos haces de femtosegundos enfocados sobre la superficie de la muestra de cobre, para determinar la fluencia umbral por pulso.

El análisis de las imágenes y su comparación se realizó a partir de los perfiles de intensidad de las imágenes del haz enfocado. El criterio elegido para determinar la presencia del efecto de ablación en la superficie fue medir el diámetro (D) del perfil de intensidad (FWe⁻²M) de las dos imágenes; si la diferencia de estos dos diámetros es mayor

al 10% del diámetro de la primera imagen (imagen de referencia) concluimos que existe ablación. A continuación se muestran dos gráficas (figura 22) de una imagen antes de la incidencia del pulso que produjo ablación y otra después de la incidencia de este pulso láser, en las que se puede apreciar claramente la diferencia en el perfil de la imagen debido a la modificación superficial del material.

IV.2.2. Fluencia umbral integrada de barrido.

Como se mencionó en el capítulo II.3, la fluencia integrada de barrido se define como la fluencia total suministrada en una sección transversal (que corresponde a la del haz enfocado) cuando el haz lleva a cabo un barrido lineal a velocidad constante en dirección perpendicular a la incidencia del haz, es decir, la fluencia acumulada en cualquier posición del barrido. Los parámetros fundamentales que definen esta fluencia acumulada son la fluencia por pulso (F_p), la velocidad de barrido (V_b) y la frecuencia de repetición del láser (f_{rep}), como se indica la ecuación 12.

Por lo tanto, se diseñó un experimento en el cual, manteniendo constantes la fluencia por pulso y la frecuencia de repetición de los pulsos, se pudiera tener en un mismo patrón o secuencia de barrido una variación controlable de la fluencia integrada; esto se consiguió variando la velocidad de barrido de manera controlada. Así, se podrían analizar las diferencias en los efectos de ablación que se producen en un mismo barrido con diferentes fluencias integradas.

Dicho experimento se basó en el trazado de una espiral cuadrada conformada por secciones lineales generadas bajo distinta velocidad de barrido, como se muestra en la figura 23. Se comenzó el barrido con la sección interna (ver figura 23), empleando la velocidad de barrido mínima (V₁ = 2 μ m/segundo), y se concluyó con la velocidad de barrido máxima (V₁₀ = 20 μ m/segundo), realizando incrementos de 2 μ m/segundo entre cada segmento. Esta distribución de velocidades de barrido hace que se inicie con la fluencia integrada de barrido máxima y ésta disminuya de forma progresiva.



Figura 23: Diagrama de la trayectoria de espiral con distinta velocidad de barrido para cada una de sus secciones lineales.



Figura 24: Imágenes tomadas con el MEB de espirales realizadas con pulsos de nanosegundos sobre: a) aluminio y b) bronce. Barra de escala: 200 µm.

De esta manera se realizó un grupo de 6 espirales para cada material con distinta fluencia por pulso, lo cual permitió tener una amplia gama de fluencias integradas de barrido (60 para cada muestra) y así poder determinar el valor mínimo de esta fluencia en la cual se inicializa el proceso de remoción de material.

IV.3. RAZÓN DE ABLACIÓN POR PULSO

El siguiente paso en los experimentos se centró en determinar la razón de ablación por pulso (Δ h) en función de la fluencia de ablación empleada para cada muestra. Como se mencionó en el capítulo II.3, la razón de ablación por pulso determina la cantidad de material que es removida por cada pulso suministrado al blanco.

IV.3.1. Obtención de la razón de ablación por pulso

Para obtener dicho parámetro es necesario conocer el número total de pulsos que intervienen en la zona irradiada y la profundidad de ablación obtenida. La razón de ablación por pulso se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta h = \frac{h}{P_{\rm T}} , \qquad (27)$$

donde h la profundidad total que se alcanzó en la zona irradiada y P_T el número total de pulsos suministrados.

Para el caso en el que se quieran generar canales en una posición fija, es decir que no haya movimiento relativo entre el láser y la muestra, la forma de determinar la razón de ablación es aplicando directamente la ecuación 27, pues todos los pulsos incidirán sobre el mismo punto en la muestra. Pero cuando se realizan canales de ablación haciendo un barrido lineal sobre la superficie de la muestra, existe un movimiento relativo entre el haz láser y la muestra, por lo tanto es necesario hacer el cálculo del número de pulsos que inciden sobre la misma área en la trayectoria del barrido. Esta cantidad de pulsos está determinada por la velocidad de barrido sobre la muestra; la frecuencia de repetición entre pulsos y el diámetro del haz enfocado. De tal manera que:

$$P_{b} = f_{rep} \cdot \Delta t = f_{rep} \cdot \frac{D_{c}}{V_{b}} , \qquad (28)$$

donde P_b es el número de pulsos que inciden en el área de enfoque por cada barrido, f_{rep} es la frecuencia de repetición entre pulsos, Δt el tiempo que le toma al láser enfocado recorrer su propio diámetro, Dc es el diámetro de la cintura del haz y V_b la velocidad de barrido (ver figura 2).

Cabe hacer la aclaración de que en el caso de que el trazado de un canal se realice con un solo barrido, el número de pulsos expresado en la ecuación 28 es el número total de pulsos que inciden por unidad de área. Sin embargo, si un canal es el resultado de más de un barrido sobre la misma trayectoria, se tendrá que considerar la siguiente expresión:

$$P_{\rm T} = b * P_{\rm b} ,$$
 (29)

donde b es el número de barridos sobre la misma trayectoria.

IV.3.2. Experimentos

Uno de los experimentos consistió en la generación de un grupo de canales lineales empleando la misma fluencia de ablación por pulso. Cada canal de un mismo grupo se realizó con distinto número de barridos, enfocando el haz a distintas profundidades de ablación para cada barrido. La profundidad de ablación o bien, *distancia de penetración* (Dp), se expresa en función de la distancia de Rayleigh del haz láser enfocado; una vez localizada la cintura del haz sobre la superficie de la muestra, ésta se descendía una distancia aproximada de 2 veces (para pulsos de nanosegundos) y de 1.6 veces (para pulsos de femtosegundos) la distancia de Rayleigh dentro de la muestra por cada barrido, es decir:

$$Dp_{ns} \approx 2 ZR_{ns} , \qquad (30)$$
$$Dp_{fs} \approx 1.6 ZR_{fs} ,$$

donde Dp_{ns} es la distancia de penetración para experimentos realizados con pulsos de nanosegundos, ZR_{ns} la distancia de Rayleigh para el haz de nanosegundos, Dp_{fs} es la distancia de penetración para experimentos realizados con pulsos de femtosegundos y ZR_{fs} la distancia de Rayleigh para el haz de femtosegundos. La diferencia entre distancias de penetración para pulsos de nanosegundos y de femtosegundos expresadas en términos de su distancia de Rayleigh se debe a que se seleccionó una distancia absoluta de penetración fija (20 µm) para los dos casos, y esto, en términos de la distancia de Rayleigh, hace que sean distintos. Esto se debe a que cada sistema tiene su propia f_#, lo cual hace que las distancias de Rayleigh para cada sistema sean distintas.

El procedimiento consistió en lo siguiente: el primer canal se generó con un ciclo de dos barridos (uno de ida y otro de vuelta sobre la misma trayectoria) enfocando el haz sobre la superficie de la muestra (0Dp). Posteriormente se trazó el segundo canal, paralelo al primero, realizando un ciclo con el haz enfocado en la superficie de la muestra (0Dp) y un segundo ciclo a una distancia de penetración por debajo de dicha superficie (1Dp). El tercer canal se realizó con tres ciclos a distintas distancias de penetración (0Dp, 1Dp y 2Dp), y así sucesivamente (ver figura 25).



Figura 25: Diagrama de tres grupos de canales, realizados con distintas fluencias de ablación por pulso. Se muestra un acercamiento de uno de los grupos en donde se describe la trayectoria que sigue la cintura del haz para generar cada uno de los canales de un mismo grupo.

Finalmente, se midieron las profundidades de cada canal a partir del perfil obtenido por MEB de la vista transversal de la muestra (figura 26). Calculando el número de pulsos incidentes en el área expuesta, se pudo determinar la razón de ablación por pulso obtenida durante la formación del canal.



Figura 26: Imágenes de los canales de uno de los grupos generados con pulsos de nanosegundos en la muestra de bronce con $F_p \approx 700 \text{ J/cm}^2$. a) Vista transversal de todo el grupo, tomada con el microscopio óptico y; b) vista transversal de los dos últimos canales de izquierda a derecha, tomada con el MEB.

A continuación se describe con detalle los experimentos realizados en cada una de las muestras metálicas seleccionadas.

IV.3.2.1. Experimentos en las muestras metálicas

En cada una de las muestras metálicas se generaron tres distintos grupos de canales empleando diferentes fluencias de ablación por pulso, como se muestra en la figura 25. El láser inicia su ciclo fuera de la muestra recorriendo una trayectoria lineal hacia su interior y, con la misma velocidad de barrido, recorre la misma trayectoria en sentido contrario hasta ubicarse en su posición inicial fuera de la muestra.

Este experimento de varios grupos de canales se realizó de la misma manera tanto con el láser de nanosegundos como con el de femtosegundos, y para su análisis, se tomaron imágenes de microscopio óptico y de microscopio electrónico de barrido de la vista
transversal de la muestra, en donde se pueden observar con toda claridad las características del perfil transversal de cada uno de los canales trazados.

IV.3.2.2. Experimentos en las muestras de PMMA

Los experimentos en las muestras de PMMA fueron ligeramente distintos a los realizados en las muestras metálicas. En éstas se trazaron los canales a la mitad de la muestra, enfocando el láser en su superficie (figuras 25y 27). Se realizó un solo grupo de cuatro canales a distintas distancias de penetración, empleando la misma fluencia de ablación por pulso en el trazado de cada uno de ellos. De igual manera se realizaron experimentos tanto con el láser de nanosegundos como con el de femtosegundos.



Figura 27: Trazado de cuatro canales con la misma fluencia de ablación por pulso y con distintas profundidades (Dp), en la muestra de PMMA.

Para el análisis de los canales generados, se le hizo un corte a la muestra (en el plano perpendicular a los canales) exponiendo así su vista transversal para el análisis del perfil de cada canal.

Capítulo V:

RESULTADOS Y ANÁLISIS

V.1. CINTURA DEL HAZ

Como se mencionó en el capítulo anterior, se utilizaron dos métodos para determinar el tamaño del haz enfocado. El primer método consistió en calcular dicho valor empleando la teoría de propagación de haces Gaussianos para un haz real (ecuaciones 25 y 26). El segundo método consistió en medir de forma directa el tamaño del haz enfocado en la muestra a partir de la imagen obtenida en el sistema de monitoreo PEB.

La tabla I muestra las dimensiones calculadas para la cintura del haz y sus respectivas distancias de Rayleigh, tanto en el eje mayor como en el menor, empleando distintas lentes de microprocesado para los dos haces láser utilizados en los experimentos.

Por otro lado, la tabla II muestra las dimensiones de la cintura del haz y sus respectivas distancias de Rayleigh, tanto en el eje mayor como en el menor, para el haz de nanosegundos y para el de femtosegundos, obtenidas a partir de la medición directa de las imágenes del sistema PEB. Además, se muestra el tamaño de la imagen del haz proyectada en la cámara CCD del sistema PEB y el factor de magnificación (Mag) que corresponde a cada arreglo.

Tabla I: Lista de los valores del diámetro de la cintura del haz (D_c) y de la distancia de Rayleigh (Z_R) calculados a partir de las ecuaciones 25 y 26 para los láseres de nanosegundos y de femtosegundos enfocados, donde D_h es el diámetro del haz que incide en la lente de microprocesado.

	Lente de microprocesado					P	7	
Láser	f [mm]	D _h [mm]	f#	Eje analizado	M^2	D _c [µm]	Ζ _R [μm]	
			1.3	menor	2.76	2.4	3.1	
	6	47		mayor	3.66	3.2	4.2	
Nd:YAG				TEM ₀₀	1.0	0.4	0.6	
nanosegundos	25	4.7		menor	2.76	9.9	52.4	
			5.3	mayor	3.66	13.1	69.4	
				TEM ₀₀	1.0	1.8	9.6	
Ti:Zafiro		7	3.57	menor	1.2	4.4	15.7	
	25			mayor	1.5	5.4	19.2	
reintesegundes				TEM ₀₀	1.0	1.8	0.7	

Tabla II: Lista de los valores del diámetro de la cintura del haz (D_c) y la distancia de Rayleigh (Z_R) de los láseres de nanosegundos y de femtosegundos enfocados, obtenidos a partir de la medición directa de la imagen del haz en el sistema PEB, donde D_{imagen} es el diámetro de la imagen o ancho del perfil de intensidad del haz obtenida con la cámara CCD.

Láser	Lente de microproc.	Eje analizado	D _{imagen} [pixeles]	D _{imagen} [µm]	Mag.	D _c [µm]	Z _R [µm]
Nd:YAG nanosegundos	f = 6 mm	menor	51.8	383.6	62.5	6.1	7.6
	f = 0 mm	mayor	56.3	416.8	02.5	6.7	11.8
	f - 25 mm	menor	52.8	390.7	20	19.5	76.8
	J = 23 mm	mayor	54	400	20	20	106.3
Ti:Zafiro	f = 25 mm	menor	23.5	173.6	20	8.7	30.6
femtosegundos	J = 23 mm	mayor	26	191.8	20	9.6	37.4

Como puede observarse en las tablas I y II, existe una diferencia constante entre los resultados obtenidos por ambos métodos. Los valores del método experimental son aproximadamente el doble de los valores calculados mediante las ecuaciones 25 y 26. Dichas diferencias se pueden explicar mediante los siguientes argumentos. Por un lado, el haz se enfoca sobre la superficie de la muestra la cual no es ópticamente plana. Esta pequeña rugosidad (0.5 µm) en la superficie original de la muestra hace que el frente de onda del haz reflejado se distorsione ligeramente, aumentando su ángulo de divergencia en su propagación hacia la cámara CCD del sistema PEB, obteniéndose finalmente una imagen del haz enfocado ligeramente mayor al tamaño esperado. Por otro lado, resulta muy complicado colocar los elementos del sistema PEB en su posición exacta. Debido a que el haz tiene un cierto ángulo de divergencia, la posición en la que se obtiene la cintura del haz varía ligeramente con respecto a la distancia focal de cada una de las lentes empleadas en el sistema PEB (ver figura 13), y por lo tanto, un pequeño desplazamiento (del orden de una distancia de Rayleigh) a partir de estas nuevas posiciones de enfoque, hace que el tamaño de la imagen del haz muestreado con la cámara CCD sea ligeramente mayor que la que se obtendría en el caso ideal.

Por otro lado, en la tablas I y II también se puede observar una diferencia entre las dos dimensiones de un mismo haz enfocado (eje mayor y eje menor), lo cual indica que la sección transversal del haz es elíptica. Para simplificar los cálculos y el análisis del estudio que comprende esta tesis, decidimos tomar los datos obtenidos a partir de la medición directa del tamaño de haz (tabla II), y aproximar dicho perfil elíptico a uno circular y así, trabajar con un solo parámetro (radio o diámetro) que describa el área del haz enfocado. Dicha aproximación se llevó a cabo igualando el área elíptica real que cubre el haz a un área circular hipotética, de la siguiente manera:

$$A_{E} = A_{C},$$

$$\pi(\mathbf{r}_{mayor} * \mathbf{r}_{mayor}) = \pi \mathbf{r}^{2} \longrightarrow \mathbf{r} = \sqrt{\mathbf{r}_{mayor} * \mathbf{r}_{menor}},$$
 (31)

en donde A_E es el área de una elipse, A_C es el área de un círculo, r_{mayor} es el radio de la elipse en el eje mayor, r_{menor} es el radio de la elipse en el eje menor y r el radio del círculo. De esta forma se calculó el diámetro de la cintura del haz cuando su sección transversal se aproxima a un circulo, obteniéndose los datos mostrados en la siguiente tabla:

Tabla III: Lista de los valores del diámetro de la cintura del haz (D_c) y de la distancia de Rayleigh (Z_R), cuando su perfil se aproxima a una forma circular, usando distintas lentes de microprocesado, para el láser de nanosegundos y de femtosegundos.

Láser	Lente de microproc.	D _c [µm]	Z _R [µm]	
Nd:YAG	f = 6 mm	6.4	8.3	
nanosegundos	<i>f</i> = 25 mm	19.8	104.8	
Ti:Zafiro femtosegundos	<i>f</i> = 25 mm	9.1	32.5	

V.2. FLUENCIA UMBRAL DE ABLACIÓN

V.2.1. Fluencia umbral por pulso

Como se describió en el capítulo anterior, se hicieron algunos experimentos para determinar el valor de la fluencia umbral de ablación por pulso para cada material (tabla V), empleando los parámetros mostrados en la tabla IV:

Láser	Duración del pulso (FWHM)	λ [nm]	Lente de microprocesado	Área del haz enfocado [μm²]	
nanosegundos	5 ns	532	f = 6 mm	128.68	
femtosegundos	80 fs	803	f = 25 mm	260.15	

Tabla IV: Parámetros utilizados para determinar la fluencia umbral por pulso en cada una de las muestras.

Tabla V: Lista de los valores de energía $(E_p^{\ u})$ y fluencia $(F_p^{\ u})$ umbral por pulso obtenidos para cada uno de los metales y del polímero (PMMA), utilizando pulsos de nanosegundos y de femtosegundos.

Material	$\mathbf{E_{p}}^{u}$	[µJ]	F ^u _p [J/cm ²]		
	ns	fs	ns	fs	
aluminio	3.3	0.3	10.4	0.45	
cobre	3.6	0.21	11	0.33	
bronce	3.3	0.32	10.3	0.5	
acero	3.0	0.26	9.4	0.41	
PMMA	121.2	2.67	376.7	4.2	

Tabla	VI:	Valores	de	fluencia	umbral	de	ablación	por	pulso	$(\mathbf{F_p}^{u})$	publicados	por
dive	rsos	autores	par	a algunos	de los 1	mate	eriales es	tudia	ados.	_		

	Parámetro	os del haz	F ^u	Autor		
Material	Duración del pulso	λ [nm]	[J/cm ²]			
aluminio	12 ns	523	24			
	180 fs	775	0.4	Dorrio W at al 2004		
	3.3 ns	780	4	Feine W., <i>et al.</i> 2004		
acero	200 fs	780	0.5			
	150 fs	775	0.16	Mannion P. at al 2003		
cobre	150 fs	775	0.3529	Wainfion F., <i>et al</i> .2005		

Después de una búsqueda exhaustiva en la literatura, no fue posible encontrar valores de la fluencia umbral de ablación de todos los materiales utilizados en el presente trabajo, y los que sí fueron encontrados, se obtuvieron bajo condiciones ligeramente distintas a las que nosotros empleamos. La tabla VI presenta los valores de fluencia umbral de ablación publicados.

Se puede observar que los valores umbrales de fluencia obtenidos y publicados para pulsos de nanosegundos tienen una discrepancia alrededor de 130%; mientras que para pulsos de femtosegundos, la discrepancia es menor; ésta oscila entre el 7 y el 60%.

Dicha discrepancia en los valores umbrales de ablación (medidos experimentalmente y publicados) se debe a que los parámetros de ablación empleados para cada uno de los casos son ligeramente distintos, además de que en la literatura en cuestión no se mencionan ni el método ni el criterio que utilizaron los autores para determinar el umbral de ablación. Estos dos motivos explican dichas diferencias, sin embargo los valores son comparables (mismo orden de magnitud), lo cual nos sirve como referencia para tener confianza en nuestros resultados.

V.2.2. Fluencia integrada umbral de barrido empleando pulsos de nanosegundos

Para determinar la fluencia integrada umbral de ablación por barrido se analizaron las secciones lineales de cada espiral (descritas en el capítulo IV.2.2) para determinar si éstas presentaban evidencia de remoción de material, es decir, un canal de cierta profundidad (ver figura 28).



Figura 28: Imágenes magnificadas obtenidas con el MEB de dos diferentes secciones de la espiral hecha en acero ($F_p \approx 310 \text{ J/cm}^2$) en donde se muestra claramente la diferencia de profundidades del canal debido a las distintas fluencias integradas aplicadas en cada una de ellas: (a) $F_{int} \approx 5 \text{ kJ/cm}^2 \text{ y}$ (b) $F_{int} \approx 1 \text{ kJ/cm}^2$.

Se analizaron las muestras con un perfilómetro mecánico (ver Apéndice AI), para determinar el perfil transversal de cada sección lineal de las espirales. Algunos de estos perfiles muestran únicamente una ligera deformación de la superficie, mientras que otros muestran un canal formado por la remoción de material.

El criterio elegido para determinar el valor umbral de ablación fue el siguiente: en aquellas secciones cuyo perfil rebasa una profundidad de ablación de 0.5 μ m (tamaño aproximado del grano de la lija empleada para pulir la superficies de la muestra, es decir, rugosidad máxima de la superficie) se considera que hubo remoción de material, como se muestra en la figura 29.

Es importante hacer notar que el criterio seleccionado para determinar éste valor umbral se hizo a partir de una curva ideal que describe el promedio del perfil del canal, sin considerar las vibraciones producidas por la rugosidad en la superficie. Esto quiere decir que aunque las gráficas de la figura 29 muestran picos mayores a 0.5 μ m, lo que se considera es la tendencia de la curva o gráfica promedio.



Figura 29: Imagen del MEB de las ultimas dos secciones de la espiral realizada con $F_p \approx 93 \text{ J/cm}^2$ en bronce, con pulsos de nanosegundos. Se muestra el perfil de profundidad de cada sección lineal, trazadas con una fluencia integrada de barrido de a) ~330 J/cm² y b) ~300 J/cm².

De esta manera, se identificaron las fluencias integradas de barrido de aquellas secciones en las que se pasa de una simple modificación superficial a una clara remoción de material. La fluencia umbral integrada de barrido de cada uno de los materiales estudiados se grafican en la figura 30.



Figura 30: Gráfica de los valores de fluencia umbral integrada de ablación para cada una de las muestras metálicas utilizando pulsos de nanosegundos.

Como se puede apreciar en la gráfica de la figura 30, el bronce es el que presenta una fluencia umbral de ablación mayor, lo que quiere decir que es el material que se resiste más

a la remoción de material. Caso contrario, el aluminio es el material que con cede más fácil (con menor fluencia) a efecto de remoción de material. Esto se debe a sus propiedades físico-químicas y ópticas (ver Apéndice AII).

V.3. RAZÓN DE ABLACIÓN POR PULSO EN METALES.

V.3.1. Experimentos en muestras metálicas con pulsos de nanosegundos.

Se llevaron a cabo tres grupos de cinco canales en cada uno de los cuatro metales estudiados como se describe en el capítulo IV.3.2. A continuación se muestran las imágenes de algunos grupos de canales, tomadas con el microscopio óptico.



Figura 31: Imágenes de los canales hechos con pulsos de nanosegundos en un extremo de la muestra de aluminio, tomadas con el microscopio óptico: a) vista superior y b) vista de la sección transversal del grupo de canales.

La comparación de resultados de ablación entre los distintos metales permite evaluar algunas diferencias, en las que se ven reflejadas sus propiedades físicas, químicas y ópticas.

V.3.1.1. Caracterización de los canales

A partir de las imágenes obtenidas con el MEB, se midió la profundidad (Pc) y el ancho en la superficie (Ac) de tres canales representativos de los cinco que se trazaron (los realizados bajo uno, tres y cinco ciclos de ablación). Estos resultados fueron analizados empleando como parámetros de referencia la profundidad (z) a la que se focaliza el haz dentro del material medida con respecto a la superficie de la muestra y, el diámetro que adquiere el haz en la superficie de la muestra (Ds) el cual, de acuerdo a la teoría de propagación de haces Gaussianos, es creciente conforme se aleja del punto de enfoque. Estos parámetros del haz se relacionan entre sí como se muestra en la ecuación 19 del capítulo III.1.2. En el diagrama de la figura 32 se ilustran los parámetros del canal de ablación que fueron medidos, y los parámetros del haz láser contra los que fueron comparados.



Figura 32: Diagrama donde se muestran los parámetros del canal de ablación medidos, los cuales fueron comparados con los parámetros del haz láser, también mostrados.



Figura 33: Graficas de la profundidad del canal (Pc) como función de la fluencia por pulso (F_p), tomando en cuenta la posición de enfoque del haz (z) y su distancia de Raylegh (Z_R). En cada gráfica se muestran los canales hechos con (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos y (c) 5 ciclos, para los tres valores de fluencia por pulso empleados para cada uno de los metales, utilizando pulsos de nanosegundos.



Figura 34: Graficas del ancho del canal en la superficie de la muestra (Ac) como función de la fluencia por pulso (F_p), tomando en cuenta el diámetro que adquiere el haz en esta misma posición (Ds). En cada gráfica se muestran los canales hechos con (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos y (c) 5 ciclos, para los tres valores de fluencia por pulso empleados para cada uno de los metales, utilizando pulsos de nanosegundos.

Las figuras 33 y 34 muestran gráficamente el comportamiento de Pc y Ac por canal (respectivamente), como función de la fluencia por pulso, mostrando también las dimensiones del haz que fueron usadas como referencia, para cada caso analizado. Como se puede observar, para todos los casos, dicho comportamiento presenta una tendencia creciente no lineal, que tiende a una saturación. Esto indica que tanto Pc como Ac adquieren mayores dimensiones conforme se aplica mayor fluencia de ablación por pulso, aunque dicho aumento se desacelera también como función de esta misma fluencia por pulso.

Resulta interesante observar en estas dos figuras que, al aumentar la profundidad de barrido, es decir, mientras los canales se hacen cada vez más profundos, las dimensiones de los canales (Pc y Ac) se aproximan a las dimensiones del haz (z y Ds).

Por ejemplo, se puede observar de la figura 33 que, para fluencias bajas, los canales en cobre y en acero comienzan con una Pc mayor a z ($z_0 = 0$) cuando éstos se realizan con un solo ciclo de ablación. Para el caso en el que se realizan tres ciclos de ablación, la Pc de dichos canales coincide con z (se mantiene dentro del parámetro confocal con $z_1 = 40 \mu m$, en donde $Z_R = 9.6 \mu m$). Y para el caso en el que dichos canales se realizan con cinco ciclos de ablación, z ($z_2 = 80 \mu m$) rebasa los valores de Pc, lo cual indica que la cintura del haz se debería localizar por debajo del fondo de dichos canales. En este último caso, parte de la energía del haz láser se pierde al ser absorbido por las paredes del canal debido al elevado coeficiente de absorción (material metálico), y también por la divergencia del haz dentro del canal; de tal manera que, la propagación del haz que incide en el fondo del canal no tiene la fluencia por pulso suficiente para llevar a cabo la ablación y así, se detiene el proceso de remoción de material. Un caso similar ocurre con el ancho del canal (Ac). Observando la figura 34 podemos ver que, para fluencias bajas, al realizar los canales a una mayor profundidad, Ds alcanza las dimensiones del canal (Ac), hasta el punto en el que, para la mayoría de los metales, Ds es mayor a Ac (acero, aluminio y cobre). De esta manera se puede inferir que, cuando el tamaño del haz es mayor al canal (Ds > Ac), parte de este haz es bloqueado por las orillas del canal, lo cual origina una disminución en la fluencia por pulso incidente en el fondo del mismo, reduciendo por consiguiente el efecto de remoción de material.

Para obtener más información acerca de este fenómeno se analizó la diferencia que hay entre las dimensiones del haz y los de cada canal para todos los metales, para lo cual definimos dos variables que expresan dicha diferencia:

$$\Delta p = Pc - z , \qquad (32)$$
$$\Delta a = Ac - Ds ,$$

donde Δp es la diferencia en profundidad y Δa es la diferencia en ancho.

La figura 35 muestra cómo varía la diferencia entre los parámetros de canal con respecto a los del haz para cada metal ($\Delta p y \Delta a$), como función de la profundidad de barrido a la que se hicieron dichos canales (ciclos de ablación). En esta gráfica y en algunas otras que se muestran posteriormente, la fluencia de ablación aplicada se expresa en términos de su valor normalizado con respecto al valor de fluencia umbral de ablación, la cual se define como:

$$F_{P_{NOR}} = \frac{F_{P}}{F_{P}^{u}} , \qquad (33)$$

donde Fp_{NOR} es la fluencia de ablación por pulso normalizada, F_p es la fluencia por pulso empleada en el experimento y $F_p^{\ u}$ es la fluencia umbral de ablación por pulso del material irradiado.



Figura 35: Grafica de la diferencia ($\Delta p \ y \ \Delta a$) que existe entre los parámetros del canal obtenidos (Pc y Ac) y los parámetros del haz empleado (z y Ds) para cada uno de los canales realizados en los cuatro metales con pulsos de nanosegundos.

Analizando las gráficas de la figura 35 podemos observar que, a fluencias de ablación bajas ($Fp_{NOR} = 14$), la mayoría de los comportamientos tanto de Δp como de Δa son decrecientes e incluso alcanzan valores negativos. Esto quiere decir, como se mencionó anteriormente, que la fluencia aplicada no es suficiente para generar una Pc y un Ac con la misma razón de crecimiento que z y Ds, respectivamente. Dichos parámetros del canal continúan creciendo con respecto al aumento del número de ciclos realizados, sin embargo a una velocidad menor que los parámetros del haz. De esta manera, llega un momento en el que el canal es lo suficientemente profundo y la remoción de material tan pobre que el haz comienza a ser bloqueado por el material, tanto en el fondo del canal como en las orillas de la superficie del mismo. Los únicos casos que no presentan dicho comportamiento son el aluminio y el bronce. La Pc de estos dos materiales crece a la misma velocidad que z.

Por otra parte, se puede ver (figura 35) que la mayoría de los parámetros de los canales realizados con fluencia de ablación media ($Fp_{NOR} = 36$), tienen una razón de crecimiento muy similar a la del haz (Δp y Δa constantes). Es decir que este valor de fluencia es el necesario para que, tanto Pc como Ac, crezcan a la misma velocidad que z y que Ds, respectivamente. En algunos casos se observa que dichos parámetros del canal crecen a gran velocidad cuando los canales son poco profundos (pocos ciclos de ablación), pero rápidamente se estabilizan a la misma velocidad del crecimiento de los parámetros del haz a medida que los canales se hacen más profundos. La razón de este fenómeno se atribuye a que, conforme el canal se hace más profundo, el material removido necesita recorrer más distancia para salir expulsado del canal y, debido a que la fluencia de ablación no es tan elevada, parte de este material fundido no alcanza a salir y se redeposita tanto en las paredes como en el fondo mismo del canal, lo cual hace que el aumento de Pc y de Ac

pierdan velocidad. Sin embargo, como se puede observar, el acero es la excepción. La Pc y el Ac continúan con una razón de crecimiento menor a la razón de crecimiento de los parámetros del haz (Δp y Δa decrecientes), lo cual significa que esta fluencia de ablación continúa siendo baja para hacer crecer los parámetros del canal a la misma velocidad que los del haz. Esto se podría explicar a partir de que el acero es el que tiene el punto de fusión más elevado, lo cual dificulta la transformación de fase y además, es el que tiene la conductividad térmica más baja, lo que nos hace pensar que el volumen de material en la vecindad del punto de interacción que alcanza las condiciones para la remoción de material será mucho menor que para el caso de los demás metales.

Finalmente, el tercer caso, cuando se aplica la fluencia de ablación más alta ($Fp_{NOR} =$ 68) se puede observar que en la mayoría de los metales, la razón de crecimiento de los parámetros de sus canales es mayor al crecimiento de los parámetros del haz, lo cual se ve reflejado en las curvas crecientes tanto de Δp como de Δa en las gráficas de la figura 35. Esta fluencia de ablación aplicada es lo suficientemente alta para que el incremento de Pc sea más rápido que la velocidad a la que aumenta z, y que el crecimiento de Ac aumente a una velocidad mayor que el de Ds. Nuevamente se puede observar que el acero es la excepción, pues justo es con este valor de fluencia que se logra igualar el crecimiento de ambos parámetros.

V.3.1.2. Razón de ablación por pulso

Con los valores de profundidad por canal (Pc) se obtuvo una aproximación de la remoción lineal de material por pulso (ecuación 27) en función de la fluencia de ablación por pulso empleada (F_p). Los resultados obtenidos se exponen en la figura 36.



Figura 36: Gráficas que describen la razón de ablación por pulso en las muestras de: (a) aluminio, (b) cobre, (c) bronce y (d) acero; cuando se varía la profundidad de penetración, para distintos valores de fluencia por pulso, empleando pulsos de nanosegundos.

En estas gráficas se ilustran claramente dos efectos muy interesantes: por un lado, que la razón de remoción de material es mayor conforme aumenta la fluencia de ablación aplicada y, por otro lado, que esta misma razón de remoción de material decrece conforme los canales se hacen más profundos.

Las curvas de estas gráficas decrecen tendiendo a cero mientras aumenta la profundidad del canal. Esto nos dice que la razón de ablación por pulso es inversamente proporcional a la profundidad del canal, deteniéndose por completo el efecto de remoción de material al alcanzarse cierta profundidad del canal. La diferencia que marca el empleo de distintos valores de fluencia de ablación, considerando el mismo número de ciclos de ablación, radica en que a mayor fluencia aplicada, mayor es la cantidad de material

removido (mayor razón de ablación por pulso) y por lo tanto se alcanza mayor profundidad por pulso. El efecto de remoción de material en los canales realizados con mayor fluencia de ablación se detendrá a una mayor profundidad que aquellos canales que se realizan con menor fluencia de ablación.

V.3.2. Experimentos en muestras metálicas con pulsos de femtosegundos.

Al igual que para el caso de pulsos de nanosegundos, se tomaron algunas imágenes con el microscopio óptico y con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de los distintos grupos de canales generados con pulsos de femtosegundos en dos muestras metálicas. Para los experimentos con pulsos de femtosegundos se seleccionaron dos metales como muestras representativas: el aluminio y el cobre. Algunas imágenes de los grupos de canales se presentan en la siguiente figura:



Figura 37: Imágenes de los canales hechos con pulsos de femtosegundos en las orillas de algunos de los metales estudiados, tomadas con el microscopio óptico: a) vista superior de un grupo de canales hecho en cobre y b) vista de la sección transversal de un grupo de canales hecho en aluminio.



Figura 38: Gráficas de la profundidad del canal (Pc) como función de la fluencia por pulso (F_p). En cada gráfica se muestran los canales hechos con (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos y (c) 5 ciclos, bajo los tres valores de fluencia por pulso empleados, para cada uno de los dos metales empleando pulsos de femtosegundos.



Figura 39: Gráficas del ancho del canal en la superficie de la muestra (Ac), como función de la fluencia por pulso (F_p). En cada gráfica se muestran los canales hechos con (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos y (c) 5 ciclos, bajo los tres valores de fluencia por pulso empleados, para cada uno de los dos metales empleando pulsos de femtosegundos.

V.3.2.1. Caracterización de los canales

De las imágenes del MEB se midió la profundidad (Pc) y el ancho (Ac) de cada canal. Los resultados se muestran graficados en las figuras 38 y 39. Como se puede observar en dichas gráficas, las curvas que describen Pc y Ac como función de la fluencia de ablación aplicada son crecientes. Esto nos dice que mientras mayor sea la fluencia aplicada, sin importar la profundidad de barrido o el número de ciclos al que se realiza el canal, tanto Pc como Ac aumentan. En las gráficas de la figura 38 se puede ver un fenómeno similar al caso de los canales hechos con pulsos de nanosegundos. La diferencia entre Pc y z disminuye conforme aumenta la profundidad de barrido. Incluso para fluencias bajas se puede observar que cuando el canal es aumenta de profundidad, z llega a coincidir con el fondo del canal.

Por otro lado, en las gráficas de la figura 39 se puede ver que, cuando se realiza el primer ciclo de ablación sobre la superficie de la muestra, Ac es claramente mayor a Dc. Cuando se han realizado tres ciclos de ablación, con sus correspondientes distancias de penetración, Ds comienza a alcanzar a Ac, siendo muy similar para aquellos canales realizados con la menor fluencia de ablación. Y cuando se han realizado cinco ciclos de ablación, Ds sobrepasa considerablemente a Ac, independientemente de la fluencia de ablación aplicada. Esto indica que la razón de crecimiento de Ac es mucho menor al aumento de Ds. Se puede apreciar una diferencia clara entre el efecto de ablación que se obtiene con pulsos de nanosegundos y con pulsos de femtosegundos: estos últimos generan canales mucho más delgados y profundos.

Nuevamente se calcularon las diferencias ($\Delta p \ y \ \Delta a$) que presentan los parámetros del canal con respecto a los parámetros del haz (ecuación 32), y se obtuvieron los valores

graficados en la figura 40. La mayoría de dichas curvas muestran un comportamiento decreciente y no lineal, con la excepción de la Δp del aluminio cuando es realizado con la máxima fluencia de ablación (Fp_{NOR} = 2860).



Figura 40: Gráfica de la diferencia (Δp y Δa) que existe entre los parámetros de canal obtenidos (profundidad y ancho de canal) y los parámetros del haz empleado (z y Ds) para cada uno de los canales realizados en aluminio y en cobre con pulsos de femtosegundos.

Se puede observar de la figura 40 que las gráficas de Δp muestran un comportamiento decreciente con respecto al número de ciclos al cual se realiza el canal, lo que indica que la velocidad del aumento de Pc es menor que la velocidad de aumento de z. Se puede ver incluso que en el caso de fluencias bajas (aluminio: $Fp_{NOR} = 560$, cobre: $Fp_{NOR} = 760$), bajo cinco ciclos de ablación, Pc coincide con z. Conforme aumenta la fluencia de ablación aplicada, Δp continua disminuyendo pero a una razón menor que en el caso de fluencias bajas. Y para fluencias altas (aluminio: $Fp_{NOR} = 2860$; cobre: $Fp_{NOR} = 2060$) se puede ver que el aluminio muestra un comportamiento creciente, lo que quiere decir que la fluencia de ablación aplicada es lo suficientemente elevada como para aumentar Pc a una mayor

velocidad que z; mientras que el cobre continúa con un comportamiento ligeramente decreciente, lo que indica que esta fluencia de ablación aplicada sigue siendo baja como para igualar estas razones de incremento.

Por otro lado, se puede observar de la figura 40 que las gráficas de Δa son decrecientes con respecto al número de ciclos de ablación empleado para cada canal, sin importar significativamente el valor de la fluencia de ablación aplicada. Resulta muy interesante observar dos fenómenos que ocurren en este comportamiento. Por un lado, que dichas curvas caen rápidamente obteniendo valores negativos de gran magnitud, lo cual quiere decir que Ds sobrepasa rápidamente a Ac, es decir que, con este tipo de radiación, se obtienen canales sumamente delgados para cualquier fluencia de ablación aplicada. Por otro lado, se puede ver que las tres curvas de cada gráfica son muy parecidas, no existe una diferencia significativa entre ellas, lo cual indica que el ancho del canal se mantiene constante aunque se incremente la fluencia de ablación aplicada.

Como se mencionó antes para algunos casos en los que se emplean pulsos de nanosegundos, cuando Ac es menor a Ds, las orillas del mismo bloquean parcialmente el haz, produciendo una reducción de la fluencia que llega al fondo del canal, además de la incidencia del haz en las paredes del canal las cuales producen pérdidas de energía (fluencia) por absorción y esparcimiento. Este efecto de bloqueo parcial del haz es más marcado para el caso de pulsos de femtosegundos debido a las angostas dimensiones del canal obtenido, y se ve reflejado en una disminución considerable de la razón de ablación por pulso.

V.3.2.2. Razón de ablación por pulso

De la misma manera que para pulsos de nanosegundos, para determinar la razón de ablación por pulso en el caso de femtosegundos se midió la profundidad de cada uno de los canales de las dos muestras metálicas estudiadas y se aplicó la expresión definida por la ecuación 27 de razón de ablación por pulso, obteniéndose los resultados graficados en la figura 41.

Las gráficas de la figura 41 muestran que los grupos de canales realizados con mayor fluencia por pulso (para los dos metales estudiados), alcanzan una mayor profundidad de canal y por lo tanto, es mayor su razón de ablación por pulso. Mientras que para los grupos realizados con fluencias por pulso bajas, la profundidad por canal es menor. Esto es debido a que una mayor fluencia de ablación por pulso, emplea una mayor energía para remover material en una misma área de interacción.



Figura 41: Gráficas que describen la razón de ablación por pulso en las muestras de: (a) aluminio y (b) cobre, cuando se varía la profundidad de penetración, para distintos valores de fluencia por pulso, empleando pulsos de femtosegundos.

Se puede observar un fenómeno similar al ocurrido con pulsos de nanosegundos: curvas decrecientes no lineales de la razón de ablación por pulso que tienden a cero al aumentar la profundidad del canal. La diferencia de aplicar distintas fluencias de ablación radica en que se alcanzan mayores profundidades (y por consiguiente, mayor razón de ablación por pulso) con el mismo número de ciclos empleado para cada canal, y con una tendencia a detener la remoción de material (razón de ablación por pulso que tiende a cero) a una mayor profundidad. El hecho de que se detenga la remoción de material (razón de ablación que tiende a cero) se debe a que, como se ha venido mencionando, la fluencia de ablación se reduce gradualmente debido a que parte del haz incidente se bloquea por las orillas del canal, además del efecto de absorción y esparcimiento que experimenta otra sección del haz que sí penetra al canal pero dada su divergencia, incide múltiples ocasiones en sus paredes. Dicho efecto de atenuación de la fluencia de ablación en el fondo del canal es directamente proporcional a la profundidad del canal.

V.4. RAZÓN DE ABLACIÓN POR PULSO EN PMMA.

Como se describió en el capítulo VI.3, en el experimento para determinar la razón de ablación por pulso en el PMMA, se trazó un solo grupo de cuatro canales empleando una misma fluencia de ablación por pulso (nanosegundos: $Fp_{NOR} = 2$; femtosegundos: $Fp_{NOR} = 190$). Lo que se varió entre cada uno de estos canales fue el número de ciclos de ablación y, con ello, la distancia de penetración (Dp) por cada barrido.

Nuevamente se hicieron cortes transversales en la muestra de PMMA y se tomaron algunas imágenes del perfil de los canales con el MEB (ver figura 42), a partir de las cuales se obtuvieron los parámetros necesarios para nuestros análisis.



Figura 42: Imágenes tomadas con el MEB del corte transversal de los canales realizados en PMMA con pulsos de a) nanosegundos y de b) femtosegundos.

V.4.1. Características de los canales

Al igual que en los casos previos con metales, se analizó la profundidad (Pc) y el ancho (Ac) de cada canal en las muestras de PMMA, para los dos sistemas láser.

En las gráficas de la figura 43 se muestran, por un lado, la Pc de los canales hechos con pulsos de nanosegundos y con pulsos de femtosegundos con sus respectivas z, y por otro lado, el Ac realizados con pulsos de nanosegundos y de femtosegundos con sus respectivos Ds cuando se llevan a cabo diferentes ciclos de ablación.

Se puede observar, de la figura 43, que el comportamiento de Pc, tanto en nanosegundos como en femtosegundos, es creciente y no lineal con respecto al número de ciclos realizado; mientras que z, para cada uno de los dos casos, también es creciente pero de forma lineal. Se puede apreciar en esta misma gráfica que la Pc de los canales hechos con pulsos de femtosegundos crece rápidamente, a una razón de crecimiento claramente mayor que la velocidad de a la que aumenta z. Mientras que para el caso de nanosegundos,

el aumento de Pc tiene una velocidad muy similar al de z. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la fluencia de ablación normalizada que es aplicada para cada uno de los casos es muy distinta, con lo cual se puede explicar la razón por la que los canales realizados con pulsos de nanosegundos aumentan de profundidad a una razón muy similar que el avance del haz enfocado dentro de la muestra.



Figura 43: Gráficas de la profundidad (Pc) y del ancho de cada canal (Ac) como función de los ciclos de ablación, realizados con pulsos de nanosegundos y de femtosegundos. Se comparan dichos comportamientos con los parámetros del haz que corresponden a cada caso: posición de la cintura del haz dentro del material (z) y el diámetro del haz en la superficie de la muestra (Ds), graficados también en función de los ciclos de ablación realizados.

Por otro lado, se puede observar en la gráfica de Ac y de Ds como función del número de ciclos de ablación (figura 43), que el Ac con pulsos de femtosegundos crece aproximadamente a la misma razón que Ds, mientras que para los canales con nanosegundos, Ac se mantiene casi constante conforme aumenta el número de ciclos de ablación, hasta que Ds aumenta lo suficiente como para rebasar dicha dimensión del canal. Esto quiere decir que la fluencia aplicada para los canales con nanosegundos no es

suficiente como para aumentar Ac a la misma velocidad con la que crece Ds, lo cual se puede explicar a partir de la baja fluencia por pulso normalizada con la que fueron hechos. Mientras que para el caso en el que se usaron pulsos de femtosegundos, el comportamiento creciente de debe a su elevada fluencia por pulso normalizada.

En la figura 44 se muestra la diferencia entre los parámetros del canal y los parámetros del haz (calculados con la ecuación 32). En estas gráficas se muestra otra perspectiva del efecto que tienen estos dos tipos de pulsos ópticos sobre la muestra de PMMA.



Figura 44: Gráfica de la diferencia ($\Delta p \ y \ \Delta a$) que existe entre los parámetros del canal obtenidos (Pc y Ac) y los parámetros del haz empleado (z y Ds) para cada uno de los canales realizados en PMMA con pulsos de nanosegundos y de femtosegundos.

Como se describió anteriormente, se puede observar de la figura 44 que Δp es creciente, tanto en los canales con pulsos de nanosegundos como con los de femtosegundos, sin embargo dichas curvas tienden a una saturación. De acuerdo con los efectos vistos anteriormente, podemos suponer que las curvas de Δp mostradas en la figura 44, después de alcanzar un valor constante y al seguir aumentando la profundidad de

ablación (ciclos de ablación), comenzarían a descender haciéndose la diferencia entre Pc y z cada vez menor, hasta que dicha dimensión del haz rebase la del canal, deteniéndose finalmente la remoción de material. Esta tendencia se debe a las pérdidas de fluencia que sufre el haz que incide en el fondo del canal debido a dos efectos principales: por un lado, al depósito de material removido en las paredes y en el mismo fondo del canal que obstaculizan la trayectoria del haz y, por otro lado, las perdidas originadas por la refracción del haz en las paredes del canal.

Para el caso de Δa , se puede observar de la figura 44 que el comportamiento es decreciente, tanto para el caso de nanosegundos como de femtosegundos. Incluso se puede ver que para el máximo número de ciclos realizados, el Ac hechos con pulsos de nanosegundos adquiere las mismas dimensiones que Ds.

Se puede observar claramente que el incremento en las dimensiones del canal en la dirección de incidencia del haz es mucho mayor al incremento en dirección perpendicular o radial a éste. Esto se puede explicar a partir de que, como se trata de un material transparente, el proceso responsable del efecto de ablación no se basa en una transmisión de energía térmica (material de muy baja absorción lineal); se basa en un proceso de ionización debido al efecto de absorción no lineal que se produce por elevadas intensidades luminosas. Dichas intensidades luminosas elevadas se presentan en un volumen muy pequeño únicamente cuando el haz se encuentra enfocado. El canal aumenta sus dimensiones en la dirección de incidencia del haz, mientras que en dirección radial, el crecimiento es muy pobre.

V.4.2. Razón de ablación por pulso

Una vez medida la profundidad de cada canal a partir de la vista transversal de la muestra, se hicieron los cálculos (ecuación 27) para determinar la razón de ablación por pulso (Δ h) para el caso de nanosegundos y de femtosegundos. Los resultados obtenidos se grafican en la figura 45.



Figura 45: Gráficas que describen la razón de ablación por pulso en la muestra de PMMA cuando se varía la profundidad de penetración, para el mismo valor de fluencia por pulso empleando: a) pulsos de nanosegundos ($Fp_{NOR} = 1.5$) y b) pulsos de femtosegundos ($Fp_{NOR} = 190$).

Como se puede observar en la gráfica de la figura 45.a, la razón de ablación por pulso cuando se aplican pulsos de nanosegundos desciende ligeramente entre los primeros tres canales, con diferencias de 50 nm aproximadamente. Sin embargo, entre el tercer y cuarto canal se presenta una diferencia de razón de ablación por pulso considerable (alrededor de 250 nm). Ocurre algo similar para el caso de los canales realizados con pulsos de femtosegundos (figura 45.b): la razón de ablación por pulso en los tres primeros canales es muy similar (variaciones de 80 nm aproximadamente), mientras que para el cuarto canal la razón de ablación desciende considerablemente (aproximadamente 1 μm de diferencia con el tercer canal). Esto se debe a que, como se expuso anteriormente, al aumentar la profundidad del canal la cantidad de material removido es menor, disminuyendo el incremento de profundidad por pulso.

En el caso del PMMA, se produce un efecto que difiere al de las muestras metálicas: por tratarse de un material transparente su coeficiente de absorción lineal es muy reducido (transmitancia muy elevada). Por tal razón, la luz láser debe alcanzar cierta intensidad para producir el efecto de absorción no lineal que ionice el material (efecto de ablación), intensidad que se obtiene en el volumen de enfoque del haz. Así, cuando los canales alcanzan cierta profundidad, hay una gran probabilidad de que parte del haz divergente dentro del canal (luz de la periferia de baja intensidad) incida sobre las paredes de éste, haciendo que una cantidad considerable de luz se pierda por transmisión (luz refractada) dentro del material. Esta pérdida de energía del haz hace que la fluencia que incide en el fondo del canal disminuya, lo cual hace que el efecto de remoción de material también se haga cada vez menor (como se puede observar en las gráficas de la figura 45).

V.5. RESULTADOS Y ANÁLISIS ADICIONALES.

Una vez obtenidos los resultados previamente mencionados, nos percatamos de la presencia de ciertos efectos no considerados inicialmente, los cuales decidimos analizar.

Al finalizar el trazado de las espirales cuadradas con pulsos de nanosegundos sobre las muestras metálicas y después de una observación cuidadosa con el microscopio óptico pudimos observar que en la vecindad de cada una de las secciones lineales irradiadas por el láser se forma una franja con distinta coloración al del resto de la muestra. Además, dicha franja varía de tamaño de acuerdo a la fluencia integrada de barrido aplicada



Figura 46: Medición del ancho de la franja de distinta coloración de la espiral con $F_p \approx 155 \text{ J/cm}^2$ en la sección de $F_{int} \approx 620 \text{ J/cm}^2$ del acero.



Figura 47: Gráfica del ancho de la franja con distinta coloración de una de las espirales del acero como función de la fluencia integrada de barrido aplicada en cada una de sus secciones.

Con el objeto de determinar la dependencia del tamaño de las franjas de cambio de coloración como función de la fluencia integrada de barrido, se midió el ancho de las franjas para cada una de las secciones lineales de cada espiral y se generaron gráficas como las que se muestran en la figura 47. A partir de esta gráfica se pudo determinar que los espesores de dichas franjas decrecen conforme la velocidad de barrido es mayor, es decir, conforme la fluencia integrada de barrido es menor.

Esto es una indicación clara de que el efecto de cambio de coloración es resultado de un proceso térmico. La energía del pulso de nanosegundos que es absorbida por el material se transforma en calor y por difusión, ésta se propaga en forma radial, afectando la vecindad de la zona irradiada. Dicho efecto de calentamiento láser hace que las propiedades físico-químicas del material en la superficie se alteren, y de esta forma que se produzca un cambio en la reflectividad de la muestra en la zona irradiada y en su vecindad. La región que experimenta calentamiento láser sufre un cambio de coloración. Además, el hecho de que dicha franja sea más ancha en aquellas secciones en donde la velocidad del barrido láser es menor se debe a que en esas secciones incide un mayor número de pulsos por unidad de área y por lo tanto, la energía absorbida es mayor y a mayor acumulación de calor, mayor la distancia de difusión.

Después de un cuidadoso análisis se trabajó en dos hipótesis con respecto a los cambios físico-químicos obtenidos en la zona de distinta tonalidad:

- Como es bien sabido, los metales reaccionan fácilmente con el oxígeno del medio ambiente cuando éstos alcanzan una temperatura de activación (la cual, para los cuatro metales empleados es de alrededor de 100° C) [Birks N., *et al.*, 2006]. La energía óptica absorbida hace que el material alcance dicha temperatura de activación y entonces se lleva a cabo una reacción con el oxigeno atmosférico, formándose una delgada capa de óxido metálico superficial.

Por otro lado, se sabe que las variaciones de temperatura en los metales hace que éstos sufran cambios en la fase inicial del material. Por lo tanto, es probable que se haya llevado a cabo un proceso de cristalización del material en la vecindad de la zona irradiada.

Establecidas las hipótesis anteriores, se decidió investigar los cambios en la superficie de los metales irradiados. Se sometieron las muestras a dos tipos de análisis: Espectrometría de Rayos X Dispersados (ERD), para determinar la composición química de la muestra y verificar si realmente la concentración de oxígeno en esta zona es distinta a la que se presenta en una muestra sin irradiar, y espectroscopía micro-Raman, para determinar si presentó algún cambio en la estructura del material en la zona irradiada con respecto a la que presenta una muestra del mismo material sin irradiar.

Son dos razones fundamentales las que nos llevan a investigar estos efectos:

- La pureza o composición química de los materiales es un parámetro crítico en muchas de las áreas en donde tiene aplicaciones el microprocesado por ablación láser. El hecho de que la radiación láser pueda inducir oxidación en muestras metálicas micromaquinadas por ablación láser hace interesante su estudio ya que dicho proceso puede ser deseable o indeseable en algunos casos como puede ser la industria de la electrónica. Los óxidos metálicos son aislantes, mientras que el metal es conductor.
- Se realizó una búsqueda exhaustiva en la literatura sobre oxidación láser y los resultados publicados son muy escasos. Es un área de investigación poco estudiada.
V.5.1. Espectrometría de Rayos X Dispersados (ERD)

Mediante este análisis es posible determinar la composición química del material en la zona irradiada. Se analizaron dos puntos de cada espiral, los cuales corresponden a dos secciones distintas, como se muestra en la figura 48.



Figura 48: Imagen tomada con MEB de una de las espirales del bronce en donde se marcan las secciones que fueron analizadas mediante el ERD donde A es la primera sección realizada con la mayor fluencia de ablación integrada de barrido y B es la penúltima sección en donde la fluencia de ablación integrada de barrido es baja.

Es importante recordar que cada una de las espirales está realizada con una fluencia de ablación por pulso fija y cada una de sus secciones con distinta fluencia de ablación integrada de barrido. La fluencia integrada de barrido de la sección B (de la figura 48) es aproximadamente el 10 % de la fluencia integrada de la sección A. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los metales estudiados, en donde las gráficas del inciso (a) muestran los resultados en las secciones A y B de todas las espirales de cada material por separado (cambios en función de la F_p), mientras que las gráficas del inciso (b) muestra todos los resultados de las secciones A y B en conjunto (cambios en función de la F_{int}):



Figura 49: Gráficas de la presencia de oxígeno y de aluminio en la muestra (a) como función de la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de la fluencia de ablación integrada de barrido.



Figura 50: Gráficas de la presencia de oxígeno y de cobre en la muestra (a) como función de la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de la fluencia de ablación integrada de barrido.



Figura 51: Gráficas de la presencia de oxígeno de cobre y zinc en la muestra (a) como función de la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de la fluencia de ablación integrada de barrido.



Figura 52: Gráficas de la presencia de oxígeno y de hierro en la muestra (a) como función de la fluencia de ablación por pulso y (b) como función de la fluencia de ablación integrada de barrido.

Como se puede observar en las gráficas de las figura 49 a 52, las curvas que describen la concentración de oxígeno son crecientes no lineales y, por consiguiente, las curvas de la concentración de cada metal analizado son decrecientes no lineales. Se puede observar que, para todos los casos, dicho comportamiento de concentración de oxígeno muestra una saturación, pues las curvas tienden a una constante asintóticamente. Esto significa que a pesar de que siga aumentando la fluencia de ablación aplicada, llega un punto en el que la reacción del metal con el oxigeno se detiene. Nuestra hipótesis sobre la razón de este fenómeno es la siguiente: la concentración de moléculas de oxígeno en el medio ambiente cercano a la zona de reacción disminuye al combinarse con el material activo y, debido a que las condiciones en el metal que hacen que se lleve a cabo la reacción se presentan en un lapso de tiempo muy corto, no da tiempo que nuevas moléculas de oxígeno fluyan hacia dicha región de reacción. Por lo tanto, se puede decir que dicho efecto se debe a la falta de suficiente oxígeno en el medio para mantener la reacción.

Analizando las gráficas de composición química como función de la fluencia por pulso de las figuras 49 a 52 (a), la diferencia de concentración de oxígeno entre las secciones A y B es muy clara. Para fluencias de ablación por pulso bajas, dicha presencia de oxígeno es prácticamente nula para las dos secciones y, conforme aumenta este valor de fluencia, la presencia de oxígeno comienza a crecer, siendo más elevada para aquellas secciones con fluencia integrada de barrido mayor, es decir, los de la sección A. Se puede ver que en algunos metales, como el aluminio y el acero, la presencia de oxígeno entre las secciones A y B, aumenta un 5 % para las espirales realizadas con fluencia de ablación por pulso máxima. Mientras que para el cobre y el bronce, el aumento en la presencia de oxígeno entre las secciones A y B, para fluencias de ablación altas, es del 10 %. Esto indica que el cobre y el bronce favorecen más los cambios de fluencia integrada de barrido (secciones A y B), reaccionando con mayor facilidad que los otros dos metales, pues sus propiedades térmicas y ópticas permiten que estos materiales mantengan durante más tiempo temperaturas que fomentan dicha reacción, además de su afinidad natural para reaccionar con el oxígeno.

Por otro lado, se puede observar de las gráficas de composición química como función de la fluencia de ablación integrada de barrido de las figura 49 a 52 (b) que el acero es el metal que menos concentración de oxígeno adquiere al aumentar la fluencia de ablación aplicada (~ 12 %), mientras que el aluminio y el cobre son los metales con mayor concentración de oxígeno (~ 25 %). Esto nuevamente indica que las condiciones que favorecen la reacción del metal con el oxígeno del medio, para el caso del acero se mantienen menos tiempo que para el caso del aluminio y del cobre; además de considerar la facilidad intrínseca y natural que tiene cada metal para reaccionar químicamente con el ambiente.

V.5.2. Espectroscopía micro-Raman

Además del estudio de Espectrometría de Rayos X dispersados (ERD), se realizó un estudio preeliminar de la muestra de acero con el método de análisis micro-Raman el cual, como se describió en el capítulo III.3.3, funciona en base a un efecto vibracional de los enlaces atómicos inducido a partir de la iluminación de la muestra con un láser de longitud de onda bien conocida; se puede determinar el estado o fase cristalina de la muestra estudiada, analizando el espectro de emisión Raman de la muestra. Esto resulta de gran

importancia en diversas aplicaciones, debido a que las características y propiedades de un material son en general distintas si éste es amorfo o cristalino (mono o policristalino).

De esta manera se analizaron las secciones lineales de las espirales cuadradas de algunas de las muestras metálicas estudiadas realizadas con pulsos de nanosegundos. El espectro Raman de una de dichas secciones en el acero se grafica en la figura 53:



Figura 53: Gráfica del espectro Raman de dos secciones de una misma muestra de acero: (a) sección no irradiada y (b) sección irradiada por el láser de nanosegundos con una fluencia $F_{int} \approx 1 \text{ kJ/cm}^2$

El espectro mostrado en la figura 53.a corresponde a una región no irradiada de la muestra del acero y, como se puede ver, no se aprecia ningún pico de intensidad Raman. Este es el espectro Raman típico de un material amorfo. Mientras que el espectro mostrado en la figura 53.b corresponde a un segmento de la muestra de acero que fue irradiado con pulsos de nanosegundos de $F_p \approx 310 \text{ J/cm}^2 \text{ y} \text{ F}_{int} \approx 1 \text{ kJ/cm}^2$. Se puede observar que este último espectro se encuentra constituido por dos picos de intensidad Raman bien definidos localizados en 215 y 280 cm⁻¹ y por cuatro bandas anchas localizadas en 395, 483, 598 y 650 cm^{-1} . Estas frecuencias Raman corresponden a las frecuencias reportadas en la literatura [Pérez-León C., *et al.* 2004]. El espectro corresponde a la fase cristalina del óxido de hierro (Fe₂O₃) conocido como hematita. La presencia de estos picos Raman indica claramente que la radiación láser induce una transición de fase en el material, el cual es originalmente amorfo y se transforma en óxido cristalino del metal por calentamiento láser en la superficie.

Capítulo VI:

CONCLUSIONES

Sistema de Monitoreo PEB

- Se empleó un arreglo óptico multifuncional (PEB) para el monitoreo y control del efecto de ablación sobre cualquier muestra de superficie plana. Con éste es posible ubicar de forma precisa (resolución del orden de la distancia de Rayleigh) la superficie de la muestra con respecto a la cintura del haz, medir de forma sencilla y confiable el diámetro del haz en la cintura, analizar la superficie de la muestra para verificar que sea plana y perpendicular al eje de propagación del haz y desarrollar el método propuesto para determinar el valor umbral de fluencia de ablación por pulso.

Método de determinación de la fluencia umbral de ablación

- Resulta de gran utilidad determinar el valor umbral de la fluencia de ablación para cada uno de los metales. Incluso se podría considerar este parámetro como una propiedad óptica de los materiales. Utilizando el valor de la fluencia umbral de ablación como referencia, se puede llevar (con mayor certeza) un control adecuado de los experimentos realizados.
- Se identificaron las principales características y diferencias entre los valores umbrales de fluencia de ablación en distintos materiales y los métodos para determinarlos, tanto para eventos de un solo pulso como para eventos multipulso.

- Para el caso de fluencia umbral por pulso se propuso un método que consiste en la comparación de dos imágenes de un haz (de fluencia mucho menor a la fluencia umbral) enfocado en la superficie irradiada, tomadas una antes y otra después de la incidencia del pulso con energía suficiente para hacer ablación. Se fijó un criterio de identificación del valor umbral con respecto al grado de similitud entre dichas imágenes.
- Para el caso de la fluencia umbral integrada de barrido se propuso otro método de identificación basado en un patrón de barridos en forma de espiral. Al trazar el perfil de la zona irradiada con un perfilómetro y basándonos en una profundidad límite previamente definida, se identificaron dos zonas contiguas en el barrido que experimentaron remoción de material o simplemente una modificación ligera de dicha zona.

Características y diferencias entre ablación con pulsos de nanosegundos y de femtosegundos

- El acabado superficial de los canales de nanosegundos es claramente burdo y sumamente accidentado. Es claro el efecto de los pulsos cortos sobre los materiales utilizados, en donde el daño térmico (como se mencionó anteriormente) y mecánico (fracturas) resulta evidente. Se puede apreciar también que, gran parte del material removido de la zona de interacción es redepositado en las orillas del canal generado, lo cual indica que este tipo de radiación únicamente logra extraer el material del canal, sin lograr expulsarlo por completo de dicha zona y su vecindad.

- Por otro lado, los canales de femtosegundos adquieren un acabado superficial mucho más fino en comparación con el caso de nanosegundos. La rugosidad en este caso en mucho menor, generando canales con secciones muy bien definidas y sin indicios de material redepositado en las paredes del mismo. Se pueden observar residuos de material redepositado en la vecindad del canal, sin embargo es una cantidad bastante menor de la que resulta de pulsos de nanosegundos. Resulta interesante en este caso de femtosegundos, que no existen indicios de efectos térmicos ni mecánicos en la superficie resultante ni en la vecindad de los canales.
- Otra de las diferencias claras entre los canales hechos con pulsos de nanosegundos y de femtosegundos son las dimensiones de éstos. Para el caso de nanosegundos los canales adquieren mayor ancho y poca profundidad, mientras que para el caso de femtosegundos, los canales adquieren poco ancho y una gran profundidad. Este efecto se debe a la naturaleza de interacción, pues mientras que la energía de los pulsos de nanosegundos se absorbe en forma de energía térmica que se distribuye de forma radial hacia el interior del material, cubriendo un volumen considerable de material que se funde, evapora y finalmente sale expulsado; la energía de los pulsos de femtosegundos ioniza una sección pequeña correspondiente al área de interacción (con cierta profundidad de penetración) y de forma súbita hace que el material salga expulsado de dicha zona sin dar tiempo a la transformación y transmisión de energía térmica (efecto muy localizado).
- Se pudo observar claramente la diferencia entre el efecto de ablación en los metales y en el material transparente. La fluencia de ablación necesaria para comenzar la remoción de material transparente es claramente más elevada que la que se necesita para este mismo propósito en metales, esto debido a que la interacción se lleva a cabo a través de un

proceso de absorción no-lineal que requiere de fluencias elevadas. De esta manera se identificó un intervalo de fluencias por arriba del valor umbral de ablación de las muestras metálicas, pero manteniéndose por debajo del valor umbral de ablación de las muestras de material transparente (PMMA). Con esto es posible diseñar experimentos en placas metálicas depositadas sobre sustratos transparentes, en donde se pueda hacer ablación en el metal, sin dañar óptimamente el sustrato transparente.

Efectos de oxidación y cambios de fase

- El cambio de coloración obtenido en los metales debido al efecto de ablación con pulsos cortos (nanosegundos) indica una modificación en las propiedades microestructurales y de superficie del material, haciendo que las propiedades de reflexión de distintas longitudes de onda (color) del material también se vean alteradas. Esto es un resultado del efecto térmico que se lleva a cabo durante la interacción en donde la energía óptica se deposita en el material en forma de calor haciendo que, en la zona de difusión, el metal se caliente y reaccione con los elementos del medio ambiente (principalmente oxígeno), modificado así la estructura estequiométrica y microestructural en la superficie.
- Resulta significativo el incremento en el porcentaje de concentración de oxigeno en la zona irradiada al incrementar la fluencia integrada suministrada. La única fuente de oxigeno presente en este proceso de ablación es el medio ambiente, y se sabe que los metales reaccionan con este elemento cuando alcanzan cierta temperatura (alrededor de 100°C para los metales utilizados) [Birks N., *et al.*, 2006]. Por tal razón, es evidente que las muestras sobrepasan dicho límite térmico y reaccionan para formar un óxido del metal

en cuestión. Incrementar la fluencia integrada implica que la energía óptica depositada en cada punto de irradiación es mayor, aumentando por consiguiente su temperatura, lo cual permite que la reacción con el medio se desarrolle con mayor eficiencia (durante más tiempo), obteniéndose una mayor concentración de oxígeno comparado con aquellos de irradiación en donde la fluencia integrada es menor. Se esperaría que dicho efecto de reacción se viera reducido de forma radical si se utiliza un ambiente reductor o en vacío.

- Se detectó, a través del análisis micro-Raman, un cambio de fase localizado en los metales analizados, asociado básicamente al efecto de oxidación. Con la temperatura y la presencia de agentes reactivos, el metal sufre un cambio en su fase inicialmente amorfa a una fase cristalina, es decir, que se lleva a cabo un reacomodo en su red microestructural que lo transforma en un material distinto, un óxido cristalino del metal originalmente amorfo. Este resultado, producto del efecto térmico de la ablación láser, es un factor muy importante a tomar en cuenta al diseñar microestructuras, dado que las propiedades del material cambian radicalmente (de manera local) siendo esto deseable o indeseable para ciertas aplicaciones.

Sugerencias de trabajo a futuro

- Hacer un modelo matemático de simulación tridimensional de la transferencia de energía térmica de un pulso láser al interior del material. Con esto se podría obtener un estimado de las temperaturas que se alcanzan en cada punto de la vecindad de la zona irradiada.
- Análisis y comparación de los valores de fluencia umbral de ablación por pulso e integrada por barrido. A partir de la fluencia umbral de ablación integrada de barrido, se

puede determinar la energía que aporta cada uno de los pulsos a la zona irradiada y, de esta manera, compararla con la fluencia umbral de ablación por pulso.

- Hacer una simulación de la propagación del haz dentro del canal para estudiar efectos como la absorción en las paredes del canal y las pérdidas de coherencia, como función de la profundidad del canal.
- Hacer un análisis más extenso de la concentración de elementos químicos (ERD) y del cambio de fase cristalina (micro-Raman) de la muestra irradiada, analizando puntos cada vez más alejados de la sección irradiada. Con esto se podría ver el comportamiento radial del efecto térmico en el material para producir las reacciones químicas que generan éste resultado.
- Hacer los mismos experimentos de razón de ablación por pulso, pero ahora en vacío, y comparar los resultados con los obtenidos en este trabajo. Con esto se podría determinar la influencia que tienen las reacciones químicas que se producen entre el material y el medio ambiente, sobre el efecto de remoción de material. Debido a que el metal original cambia por completo sus propiedades (físicas, químicas y ópticas) al reaccionar con el oxígeno del medio, se esperaría que las características de razón de ablación también se vean alteradas.

BIBLIOGRAFIA:

Anisimov S.I. y Luk'yanchuk B.S., 2002, "Selected problems of laser ablation theory", Phys. Uspekhi, **45** (3): 293-324 p.

Avalos-Borja M., 2005, "Fundamentos y aplicaciones de técnicas asociadas al microscopio electrónico de barrido", CCMC-UNAM, trabajo expuesto en conferencia.

Bado P., Clark W. y Said A., 2001, "*Introduction to Micromachining Handbook*", Versión 2.2, Ed. Tauné DeBolt, Clark MXR Inc.

Bähnisch R., Gro B.W., Staud J. y Menschig A., 1999, "Femtosecond laser based technology for fast development of micromechanical devices", Sens. Actuators, A Phys., **74** (1-3): 31-34 p.

Beinhorn F., Ihlemann J., Simon P. y Marowsky G., 1999, "Sub-micron grating formation in Ta2O5-waveguides by femtosecond UV-laser ablation", Appl. Surf. Sci., **138-139** (11): 107-110 p.

Birks N., Meier G.H. y Pettit F.S., 2006, "Introduction to the high temperature oxidation of *metals*", Cambridge University Press, segunda edición, 350 pp.

Bloembergen N., 1994, "*Laser-material interaction: fundamentals and applications*", en 'Laser Ablation: Mechanisms and Applications II', AIP Conference Proceedings, Ed. J.C. Miller & D.B., Geohegan, **288**.

Carius R., Wohllebe A., Houben L., y Wagner H., 1998, "*Pulsed laser crystallization of a – SiH on glass: a comparative study of 1064 and 532 nm excitation*", Phys. Stat. Sol. A., **166** (2): 635-641 p.

Chaleard C., Detalle V., Kocon S., Nouvellon C., Mauchien P., Sallé B., Semerok A., Lacour J.L., Meynadier P., Palianov P., Perdrix M. y Petit G., 1998, "Influence of laser pulse duration on the ablation efficiency of metals". Proc. SPIE, **3404**: 441-448 p.

Chaleard C., Detalle V., Kocon S., Nouvellon C., Mauchien P., Sallé B. y Semerok A., 1998, "*Experimental investigation of laser ablation efficiency of metals*". Proc. SPIE **3404**: 432-440 p.

Diels J.C. y Rudolph W., 1996, "Ultrashort Laser Pulse Phenomena", Academic Press Inc., Primera edición, New York, USA., 581 pp.

Dong Q., Hu J., Guo Z., Lian J., Chen J. y Chen B., 2002, "Surface morphology studty on chromiumoxide growth on Cr films by Nd:YAG laser oxidation process", Appl. Surf. Sci.

202 (1): 114-119 p.

Dou K., Parkhill R.L., Wu J. y Knobbe E.T., 2001, "Surface Microstructuring of aluminum alloy 2024 using femtosecond excimer laser irradiation". IEEE J. Sel. Top. Quantum Elect., **7** (4): 567-578.

Einstein A., 1917, "On the quantum theory of radiation", Phys. Zeitschrift, **18**: 121 pp. Enejder A.M.K., Koo T-W., Oh J., Hunter M., Sasic S., Feld M.S. y Horowitz G.L., 2002, "*Blood analysis by Raman spectroscopy*", Opt. Lett., **27**: 2004-2006 p.

Ferraro J.R. y Nakamoto K., 1994, "*Introductory Raman spectroscopy*"; Academic Press Inc., Londres Inglaterra, Primera edición, 370 pp..

García-Arthur M.A., Rangel-Rojo R., Jamasbi N. y Mohebi M., 2003, "Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminicente", Rev. Mex. de Fis., **49** (3): 258-263 p.

Gellermann W., Ermakov I.V., McClane R.W. y Bernstein PS., 2002, "*Raman imaging of human macular pigments*", Opt. Lett., **27** (10): 833-835 p.

Goldstein J.I., Echlin P., Newbury D.E., Lifshin E., Joy D.C. y Fiori C., 1984, "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", Plenum Press, New York - London, 673 pp.

Goldstein J.I., Yakowitz H., Newbury D.E., Lifshin E., Colby J.W. y Coleman J.R., 1977, *"Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis"*, Plenum Press, Primera edición, New York, 582 pp.

Gower M.C.,1999, "Excimer laser micromachining: a 15 year perspective", Proc. SPIE, **3618**: 251-261 p.

Gratzke U. y Simon G., 1991, "*Laser-induced oxidation process of tungsten*", J. Phys. D: Appl. Phys., **24**: 827-834 p.

Guillen-Rentería F., 1999, "Mediciones de las funciones de autocorrelación de pulsos de laser de femtosegundos usando diodos emisores de luz", Tesis de maestría, CICESE, Ensenada BC. México, 63 pp.

Haro-Poniatowski E., Julien C., Pecquenard B., Livage J., y Camacho-López M.A., 1998, *"Laser-induced structural transformations in MoO3 investigated by Raman spectroscopy"*, J. Mater. Res., **13** (4): 1033-1037 p.

Hetch E., 2000, "*Óptica*", Addisson Wesley Iberoamericana, Tercera edición, Madrid, 722 pp.

Higashi S. y Sameshima T., 2001, "Pulsed-laser-induced microcrystallization and amorphization of silicon thin films", Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2A): 480-485 p.

Jiménez-Pérez J.L., Sakanaka P.H., Algatti M.A., Mendoza-Alvarez J.G., Cruz-Orea A., 2001, "One-dimensional analytical model for oxide thin film growth on Ti metal layers during laser heating in air", Appl. Surf. Sci., **175-176** (10): 709-714 p.

Kador L., Schittkowski T., Bauer M. y Fan Y., 2001, "*Three-dimensional materials análisis by confocal Raman microspectroscopy*", Appl. Opt., **40** (28): 4965-4970.

Kagan C.R., Harris T.D., Harris A.L. y Schilling M.L., 1998, "Submicron confocal Raman imaging of holograms in multicomponent photopolymers", J. Chem. Phys., **108** (16): 6892-6896 p.

Kamlage G., Bauer T., Ostendorf A. y Chichkov B.N., 2003, "Deep drilling of metals by femtosecond laser pulses", Appl. Phys. A.Mater. Sci. Process, **77** (2): 307-310.

Kawamura Y., Toyoda K. y Namba S., 1982, "*Effective deep ultraviolet photoetching of polymethyl methacrylate by an excimer laser*", Appl. Phys. Letts., **40** (5): 374-375.

Knowles M.R.H., Rutterford G., Karnakis D. y Ferguson A., 2005, "*Laser Micromachining of Metals, Ceramics, Silicon and Polymers using Nanosecond Lasers*", Oxford Lasers Ltd., Unit 8, Moorbrook Park, Didcot OX11 7HP, UK.

Kreutz E.W., Jandeleit J., Weichenhain R., Sommer M., Horn A. y Curdt A., 1998, "Processing ceramics by laser radiation", Proc. of SPIE, **3274**: 36-43 p.

Kruger J., Kautek W., y Newesely H., 1999, "*Femtosecond-pulse laser ablation of dental hydroxyapatite and single-crystaline fluoroapatite*", Appl. Phys. A.Mater. Sci. Process., **69** (7): S403-S407 p.

Lagugné Labarthet F., Bruneel J.L., Buffeteau T., Sourisseau C., Huber M.R., Zilker S.J. y Bieringer T., 2000, "*Photoinduced orientations of azobenzene chromophores in two distinct holographic diffraction gratings as studied by polarized Raman confocal microspectrometry*", Phys. Chem. Chem. Phys., **2**: 5154-5167 p.

Lenzner M., Krüger J., Sartania S., Cheng Z., Spielmann C., Mourou G., Kautek W. y Krausz F., 1998, "*Femtosecond optical breakdown in dielectrics*", Phys. Rev. Lett., **80** (18): 4076-4079 p.

Lippert T., Dickinson J.T., Langford S.C., Furutani H., Fukumura H., Masuhara H., Kunz T. y Wokaun A., 1998, "*Photopolymers designed for laser ablation –photochemical ablation mechanism*", Appl. Surf. Sci., **127-129**: 117-121 p.

Mannion P., Magee J., Coyne E. y O'Connor G.M., 2003, "Ablation thresholds in ultrafast laser micro-machining of common metals in air", Proc. of SPIE, **4876**: 470-478 p.

Miller J.C., 1994, "Laser Ablation: Principles and Applications", Ed. Springer-Verlag, Primera edición, Berlin, 199 pp.

Minoshima K., Kowalevicz A.M., Hartl I., Ippen E.P. y Fujimoto J.G., 2001, "*Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear material processing with a femtosecond laser oscillator*", Opt. Lett., **26** (19): 1516-1518 p.

McClung F.J. y Hellwarth R.W., 1962, "*Giant optical pulsations from ruby*", J. Appl. Phys., **33** (3): 828-829 p.

Momma C., Chichkov B.N., Nolte S., von Alvensleben F., Tunnermann A., Welling H. y Wellegehausen B., 1996, "*Short-pulse laser ablation of solid targets*", Opt. Com., **129**:134-142 p.

Nolte S., Kamlage G., Korte F., Bauer T., Ostendorf A., Fallnich C. y Welling H., 2000, *"Microstructuring with femtosecond lasers"*, Adv. Eng. Mater, **2** (1-2): 23-27 p.

Nolte S., Momma C., Kamlage G., Ostendorf A., Fallnich C., von Alvensleben F. y Welling H., 1999, "*Polarization effects in ultrashort-pulse laser drilling*", Appl. Phys. A., **68**: 563-567 p.

de Oliveira L.F.C., Colombara R. y Edwards H.G.M., 2002, "Fourier transform Raman spectroscopy of honey", Appl. Spectrosc., **56** (3): 306-311 p.

Pérez R., 2005, "Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos", Tesis de doctorado, Universitat Politécnica de Catalunya, España, 182 pp.

Pérez-Leon C., Kador L., Zhang M. y Müller A.H.E., 2004, "*In-situ laser-induced formation of* α -Fe₂O₃ from Fe³⁺ ions in a cylindrical core-shell polymer brush", J. Raman Spectrosc., **35** (2): 165-169 p.

Perrie W., Gill M., Robinson G., Fox P. y O'Neill W., 2004, "Femtosecond laser microstructuring of aluminium under helium". Appl. Surf. Sci., 230 (1-4): 50-59 p.

Qiu J., Miura K. y Hirao K., 1998, "Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium trough a multi-photon absorption process", Jpn. J. Appl. Phys., **37** (4B): 2263-2266 p.

Roundy C., 1999, "Propagation factor quantifies laser beam performance", J. Laser focused world, PennWell Corp., **35** (12): 119-122 p.

Ruiz-de-la-Cruz A., 2006, "Construcción y caracterización de varios diseños de amplificador multi-paso en un sistema CPA", Tesis de doctorado, CICESE, Ensenada BC. México, 81 pp.

Ruiz-de-la-Cruz A. y Rangel-Rojo R., 2005, "Multi-pass confocal ultra-short pulse amplifier", Rev. Mex. Fis., **51** (5): 488-493 p.

Rudolph W., Sheik-Bahae M., Bernstein A. y Lester L., 1997, "Femtosecond autocorrelation measurement based on two-photon photoconductivity in ZnSe", Opt. Lett., **22** (5): 313-315 p.

Schaffer C.B., García J.F. y Mazur E., 2003, "Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser", Appl. Phys. A., **76** (3): 351-354 p.

Sijtsema N.M., Wouters S.D., de Grauw C.J., Otto C. y Greve J., 1998, "*Confocal direct imaging Raman microscope: design and applications in biology*", Appl. Spectrosc., **52** (3): 348-355.

Silfvast W.T., 1999, "Laser Fundamentals", Cambridge Univ. Press, Primera edición, Cambridge UK, 630 pp.

Srinivasan R. y Mayne-Banton V., 1982, 'Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far ultraviolet excimer laser radiation', Appl. Phys. Letts., **41** (6): 576-578 p.

Steen W M., 2003, "*Laser Material Processing –an overview*". J. Opt. A: Pure App. Opt., **5**: S3-S7 p.

Stuart B.C., Feit M.D., Rubenchik A.M., Shore B.W. y Perry M.D., 1995, "Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to picosecond pulses", Phys. Rev. Lett., **74** (12): 2248-2251 p.

Vadim P. y Veiko W., 2001, "Laser microshaping: Fundamentals, practical applications and future prospects", RIKEN Rev., **32**: 11-18 p.

Venkatakrishnan K., Ngoi B.K.A., Stanley P., Lim L.E.N., Tan B. y Sivakumar N.R., 2002, *"Laser writing techniques for photomask fabrication using a femtosecond laser"*, Appl. Phys. A., **74** (4): 493-496 p.

Von Der Linde, Sokolowski-Tinten K. y Bialkowski J., 1997, "Laser-solid interaction in the femtosecond regime", Appl. Surf. Sci., **109/110**: 1-10 p.

Wopenka B., Popelka R., Pasteris J.D. y Rotroff S., 2002, "Understanding the mineralogical composition of ancient Greek pottery through Raman microprobe spectroscopy", Appl. Spectrosc., 56 (10):1320-1328 p.

Wynne A.E. y Stuart B.C., 2003, "*Rate dependence of short-pulse laser ablation of metals in air and vacuum*", Appl. Phys. A.Mater. Sci. Process., **76** (3): 373-378 p.

Xie C. y Li Y.Q., 2003, "Confocal micro-Raman spectroscopy of single biological cells using optical trapping and shifted excitation difference techniques", J. Appl. Phys., **93**: 2982-2986 p.

Internet:

Manual de ablación láser:

http://www.cmxr.com/Industrial/Handbook/Introduction.htm

Tipos de láseres y características:

http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_laser_types

Propiedades de materiales:

http://www.matweb.com/index.asp http://members.tripod.com/~hybridsnow/PMMA-thermo.html

Perfilómetro:

http://www.lpmi.uhp-nancy.fr/SalleBlanche/description/profilo/fiche.html http://www.sitekprocess.com/ccp1190-dektak-3st-profilometers-dektak-3st-188.htm http://www.macquarie.com/uk/electronics/remarketing/equipment_avail.htm

APÉNDICES

AI: Características de los equipos y dispositivos empleados.

Fotodiodo:

compañía:	ThorLabs		
material:	Silicio		
tiempo de respuesta:	1 ns		
área activa:	13 mm^2		
Idark:	20 nA		
rango espectral:	350 – 1100 nm		

Medidor de Energía:

compañía:	Ophir Optroi	Ophir Optronics		
resp. espectral:	metálico 0.1.	metálico 0.15 – 12 µm		
reflectividad:	50% aprox.			
máx. ancho pulso:	20 µs			
máx. frec. pulsos:	4 kHz			
escalas energía:	$10 \text{ mJ} - 20 \mu$	J		
min. energía detectada:	2 μJ			
umbral de daño:	<100 ns	0.1J/cm^2		
	1 µs	0.2 J/cm^2		
apertura:	12 mm			
máx. pot. prom.:	2W			
máx densidad pot. prom.:	50 W/cm^2			

Cámara CCD HDCS – 1020 (PEB)

compañía:	Agilent Technologies
número de pixeles:	352 x 288
tamaño por pixel:	7.4 x 7.4 μm
área de captura:	2.6 x 2.13 mm
sensitividad:	1.1 V/Lux-seg
resolución ADC:	8 bit
rango dinámico:	61 dB
consumo de energía:	90 mW

	150 μW (standby)
temperatura de operación:	-5 a +65 °C
voltaje de operación:	3.3 V
gama:	variable

Cámara CCD monocromática: serie 2600, RS – 170A

compañía:	Cohu, Inc.
resolución:	580 H-TVL, 350 V-TVL
número de pixeles:	768 (H) x 494 (V)
tamaño por pixel:	8.4 μm (H) x 9.8 μm (V)
disparador electrónico:	1/60 a 1 /10,000 switch seleccionable
señal a ruido:	55 dB (ganacia 0, gamma 1)
	38 dB (ganancia 20 dB, gamma 1)
gamma:	0.45 a 1.0 variación continua
AGC:	rango: 20 dB, control automático o manual
integración:	2-16 campos
voltaje de lentes:	11 V DC
sensitividad:	espectro completo, filtro IR
requerimientos de energía:	12 V DC, 3.6 W
	115 V AC, 50/60 Hz
temp. ambiental límite:	-4° F (20° C) a 140° F (60° C)
humedad relativa:	95% sin condensación

Láser de nanosegundos:

Minilite II, Q-Switched, Nd:YAG Laser

longitud de onda:	532 nm
energía:	25 mJ
potencia pico:	6.3 MW
potencia promedio:	375 mW
ancho de pulsos:	3-5 ns
estabilidad:	3%
polarización:	vertical
tamaño de haz:	< 3 mm
divergente:	< 3 mrad
frecuencia de repetición:	1-15 Hz

Perfilometro:

Veeco Dektak 3ST

Software basado en Windows

Carga manual	
Posicionado manual de la	
muestra en X y Y	
Tamaño de la muestra:	arriba de 150 mm de diámetro
Longitud de barrido:	de 50 µm a 50 mm
Número máximo de puntos	
muestra:	2,000
Resolución vertical máxima:	1 Å
Rango vertical máximo:	131 µm
Rango de fuerza programable:	1 mg – 40 mg
Microscopio con video zoom	
de 60-240x	
110 o 220 VAC; 50/60 Hz	

AII: Propiedades de los materiales empleados

Propiedades	Aluminio	Cobre	Bronce	Acero	PMMA
Densidad [kg/m ³]	2770	8900	8470	7850	1683
Dureza [RB]	60	51	65	99	68–105
Temperatura de fusión [°C]	620-650	1083	875-890	1420-1500	100
Capacidad calorífica [J/kg*°C]	963	385	380	419	1250-1700
Conductividad térmica [W/m°C]	155.8	392.9	123	46.73	137.73
Coeficiente de expansión térmica [µm/m*°C]	24.3	16.56	20.9	11.34	50-90

Tabla VII: Principales propiedades físicas de los materiales empleados.