

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Óptica con orientación en Óptica Física**

Efecto de la polarización en la formación de LIPSS en bismuto

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Abigail Fraijo Rodas

Ensenada, Baja California, México

2021

Tesis defendida por
Abigail Fraijo Rodas

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Paulina Segovia Olvera
Directora de tesis

Dr. Santiago Camacho López

Dr. René Israel Rodríguez Beltrán

Dra. Carolina Álvarez Delgado

Dr. Jacob Licea Rodríguez

Dr. Heriberto Márquez Becerra



Dra. Karina Garay Palmett
Coordinadora del Posgrado en Óptica

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Abigail Fraijo Rodas © 2021

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Abigail Fraijo Rodas** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Efecto de la polarización en la formación de LIPSS en bismuto

Resumen aprobado por:

Dra. Paulina Segovia Olvera
Directora de tesis

En este trabajo se presenta un estudio teórico-experimental del efecto de la polarización en la formación de estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS, por sus siglas en inglés). Para este propósito, se fabricaron LIPSS sobre una película delgada de bismuto, considerando diferentes estados de polarización láser: polarización lineal, elíptica y circular. Las LIPSS se generaron por debajo del umbral de ablación del material, usando un láser pulsado en el régimen de femtosegundos (270 fs) a una frecuencia de repetición de 10 kHz y con una longitud de onda centrada en $\lambda = 1030$ nm. Para transformar el estado de polarización del láser, se utilizó una placa retardadora de un cuarto de onda. Las estructuras generadas en los experimentos fueron caracterizadas a través de técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, en donde se realizó un análisis de periodicidad y uniformidad de las LIPSS. En los resultados se observó que la morfología de las LIPSS presenta una fuerte correlación con la dirección de polarización del campo electromagnético incidente. Las LIPSS obtenidas con polarización lineal aparecen como líneas quasi-rectas con orientación perpendicular a la polarización incidente, mientras que con polarización elíptica las LIPSS se orientan de manera perpendicular al eje mayor de la elipse. Por otra parte, al usar polarización circular se obtuvieron estructuras más complejas con geometría tipo panal. En el análisis de periodicidad se encontró que las LIPSS presentan periodos cercanos a la longitud de onda incidente. En este sentido, se implementó por primera vez el modelo vectorial de múltiple esparcimiento de plasmones superficiales para estudiar de manera teórica la influencia de la polarización en la formación de las LIPSS. Se demostró que a través de este modelo es posible predecir la orientación y morfología de las LIPSS considerando las condiciones de rugosidad de la muestra.

Palabras clave: Estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS), polarización laser, microestructuración de superficies, plasmones superficiales.

Abstract of the thesis presented **Abigail Fraijo Rodas** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Physical Optics.

Polarization effects in formation of LIPSS on bismuth

Abstract approved by:

Dra. Paulina Segovia Olvera
Thesis Director

In this work, a theoretical-experimental study of the effect of polarization on the formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) is presented. For this purpose, LIPSS were fabricated on a bismuth thin film layer, considering different states of laser polarization: linear, elliptical and circular polarization. The LIPSS were generated below the ablation threshold of the material, using femtosecond laser pulses (270 fs) at a repetition frequency of 10 kHz, with a wavelength centered at $\lambda = 1030$ nm. A quarter wave plate was used to transform the polarization state of the laser. The experimentally generated structures were characterized through optical microscopy and scanning electron microscopy techniques, where a periodicity and uniformity analysis of the LIPSS was performed. In the results, it was observed that the LIPSS morphology presents a strong correlation with the direction of polarization of the incident electromagnetic field. The LIPSS obtained with linear polarization appear as quasi-straight lines with orientation perpendicular to the incident polarization, while with elliptical polarization the LIPSS are oriented perpendicular to the major axis of the ellipse. On the other hand, when using circular polarization, complex structures with honeycomb geometry were obtained. In the periodicity analysis was found that the LIPSS present periods close to the incident wavelength. In this sense, the vectorial model for multiple scattering of surface plasmon polaritons was implemented for the first time to theoretically study the influence of polarization on the formation of LIPSS. It was shown that through this model it is possible to predict the orientation and morphology of the LIPSS considering the roughness conditions of the sample.

Keywords: Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS), laser polarization, microstructuring of surfaces, surface plasmons.

Dedicatoria

A mi mamá y mis hermanas,
por creer en mí y apoyarme incondicionalmente.

A Adam y Elena, los amores de mi vida,
por todo el apoyo, el cariño y la paciencia.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). Gracias por brindarme la valiosa oportunidad de realizar mis estudios de maestría dentro de su institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Gracias por otorgarme la beca con número de apoyo: 727369, la cual fue indispensable para realizar mis estudios de maestría.

A mi directora de tesis, la Dra. Paulina Segovia Olvera. Gracias por compartir su valioso conocimiento y experiencia a lo largo de este trabajo. Agradezco la paciencia, comprensión y el gran apoyo brindado. Sus consejos y contribuciones fueron vitales para el desarrollo y conclusión de este proyecto.

A los miembros de mi comité de tesis, el Dr. Santiago Camacho, el Dr. René Rodríguez, la Dra. Carolina Álvarez, el Dr. Jacob Licea y el Dr. Heriberto Márquez. Gracias por sus valiosas aportaciones.

Al grupo de investigación de procesamiento de materiales con pulsos ultra-cortos. Gracias por el tiempo y apoyo brindado. En especial, agradezco a Lamborghini Sotelo, quien me capacitó en el uso del arreglo experimental dentro del laboratorio.

Agradezco a todo el personal del departamento de Óptica del CICESE, profesores, técnicos y personal administrativo. Gracias por brindar constantemente su apoyo a los estudiantes del posgrado.

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivos específicos.....	4
1.4 Esquema de la tesis	5
Capítulo 2. Marco Teórico	6
2.1 Procesamiento de materiales con pulsos ultra-cortos.....	6
2.1.1 Interacción de pulsos láser de femtosegundos con metales	7
2.1.1.1 Modelo de dos temperaturas	7
2.1.2 Parámetros en el procesamiento láser	8
2.1.2.1 Energía por pulso	9
2.1.2.2 Fluencia por pulso.....	9
2.1.2.3 Fluencia integrada	10
2.2 LIPSS: Aspectos generales y clasificación	11
2.2.1 Procesos de retroalimentación	13
2.2.2 Teorías de formación	13
2.2.2.1 Teoría de Sipe	14
2.2.2.2 Modelo plasmónico	15
2.2.2.3 Método FDTD.....	17

2.3 Modelo teórico.....	18
2.3.1 Modelo vectorial de múltiple esparcimiento de plasmones polaritones superficiales.	19
2.4 Bismuto	21
2.4.1 Estructura cristalina	22
2.4.2 Propiedades físicas del bismuto.....	22
Capítulo 3. Metodología Experimental	24
3.1 Fabricación de la película delgada de bismuto	24
3.2 Arreglo experimental para la fabricación LIPSS	24
3.2.1 Medición de potencia	26
3.2.2 Control de la polarización	26
3.3 Caracterización espacial del haz láser	27
Capítulo 4. Análisis de Resultados Experimentales	34
4.1 Optimización de parámetros para generar LIPSS en bismuto.....	34
4.2 Generación de LIPSS en áreas extendidas.....	36
4.3 Efecto de la polarización en la formación de LIPSS.....	38
4.4 Análisis de periodicidad y uniformidad	40
Capítulo 5. Análisis de Resultados Numéricos	42
5.1 Análisis de rugosidad de la película de bismuto.....	42
5.2 Simulaciones.....	43
Capítulo 6. Conclusiones	46
Literatura Citada.....	48

Lista de figuras

Figura		Página
1	Modelo de dos temperaturas (TTM). Curva de temperatura de los electrones (Te) y de la red (Tl).....	8
2	Parámetros de irradiación en la formación LIPSS.....	11
3	Clasificación de las LIPSS. (a) Esquema de clasificación (Jorn Bonse et al., 2017). En la parte inferior se muestran ejemplos de micrografías SEM de los diferentes tipos de LIPSS (LSFL y HSFL) generadas sobre una superficie de ZnO tras la irradiación con luz láser linealmente polarizada ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_p = 200 \text{ fs}$) con distintos parámetros; (b) $N = 10$, $F_p = 0.62 \text{ J/cm}^2$ y (c) $N = 50$, $F_p = 0.48 \text{ J/cm}^2$	12
4	Geometría de la interferencia entre la luz incidente y la luz esparcida por la rugosidad de una superficie.....	14
5	Propagación de SPPs en una interfaz metal-dieléctrico. δ_d y δ_m representan la longitud en la que el campo electromagnético del SPP decae al valor $1/e$ en el dieléctrico y en el metal, respectivamente.....	15
6	Excitación de un SPP a través de un defecto en la superficie metálica.....	16
7	Dinámica de las simulaciones FDTD de los procesos de retroalimentación.....	18
8	Esquema representativo de los propagadores de Green directo e indirecto. El tensor de Green indirecto está compuesto por una parte relacionada con la excitación de PPS y la otra con las ondas que se propagan desde la fuente al punto de observación por medio de la su reflexión en la superficie.....	20
9	Bismuto. (a) Celda unitaria de la estructura cristalina del bismuto. (b) bismuto en su estado elemental (cristal de Bi).....	22
10	Diagrama ilustrativo del arreglo óptico experimental para la generación de LIPSS.....	25
11	Configuración experimental para la medición de potencia del haz láser.....	26
12	Arreglo experimental para el control de la polarización láser (a) Efecto de una placa de un cuarto de onda. (b) Transformación de polarización lineal a circular.....	27
13	Propagación de un haz láser Gaussiano a través de una lente convergente.....	28

14	Caracterización espacial de un haz Gaussiano (a) Imagen de la sección transversal del haz. (b) Perfil de intensidad el eje x (c) Perfil de intensidad en el eje y.....	30
15	Microscopio óptico Olympus BX41. Recuperado de webstore.diaginc.com.....	31
16	Microscopio electrónico de barrido Hitachi SU3500. Recuperado de www.hitachi-hightech.com.....	32
17	Microscopio de fuerza atómica AFM NanoSurf Flex. Recuperado de www.nanosurf.com.....	33
18	Micrografías ópticas de irradiaciones en la superficie de bismuto a diferentes fluencias por pulso, variando la cantidad de pulsos depositados.....	35
19	Esquema representativo de barridos generados por pulsos láser superpuestos. La separación entre cada barrido es Δy , el diámetro del haz incidente está definido por $2\omega_0$, v indica la dirección de la velocidad de barrido.....	36
20	Representación del área definida por las LIPSS dentro de una zona irradiada de manera puntual con 200 pulsos a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$	37
21	Micrografías SEM de LIPSS generadas por tres barridos láser con polarización lineal a una velocidad $v = 2200 \mu\text{m/s}$ ($N_{eff} = 364$) a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$. El traslape entre cada barrido es del 50 %.....	38
22	Micrografías SEM de LIPSS generadas por tres barridos láser con polarización circular a una velocidad $v = 1500 \mu\text{m/s}$ ($N_{eff} = 533$) a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$. El traslape entre cada barrido es del 50 %.....	39
23	Micrografías SEM de LIPSS generadas por tres barridos láser con polarización elíptica a una velocidad $v = 1500 \mu\text{m/s}$ ($N_{eff} = 533$) a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$. El traslape entre cada barrido es del 50 %.....	39
24	Micrografías SEM de LIPS en bismuto generadas con polarización (a) lineal a (b) elíptica y (c) circular. De lado derecho se encuentra la transformada de Fourier correspondiente a cada micrografía SEM, así como el perfil transversal de cada espectro.....	40
25	Imágenes de la superficie de bismuto, tomadas con AFM. (a) Imagen 3D de la película de bismuto, (b) acercamiento a la superficie 3D, (c) imagen en 2D, (d) filtro de altura aplicado a la imagen 2D.....	42
26	Distribución aleatoria de 25 esparcidores con un radio de 150 nm, en un área de $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$	43

27	Resultados del modelo teórico. Distribución de intensidad del patrón de interferencia entre la luz incidente y el esparcimiento SPP del arreglo aleatorio de esparcidos. FFT y análisis de Fourier correspondiente a cada estructura.....	44
----	---	----

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Procesos de retroalimentación en la formación de LIPSS.....	13
2	Propiedades térmicas del bismuto (Bi).....	23
3	Propiedades ópticas del bismuto (Bi) @1030 nm.....	23
4	Periodicidad y DLOA determinados a partir del análisis de Fourier de las micrografías SEM.....	41

Capítulo 1. Introducción

La capacidad de micro y nanoestructurar las superficies de los materiales, es decir, modificar su topografía a micro o nano escala, ha tomado gran relevancia en el desarrollo de nuevas tecnologías con aplicaciones en áreas científicas, médicas e industriales (Gnilitskyi et al., 2017; Zavestovskaya, 2010). Las técnicas tradicionales de nanofabricación, como la litografía por haz de electrones y la litografía por haz de iones focalizado, tienen la capacidad de generar patrones superficiales con alta resolución espacial (Gnilitskyi et al., 2017; Pimpin & Srituravanich, 2012); sin embargo, estos métodos son de alto costo y bajo rendimiento (Gnilitskyi et al., 2017). Por otro lado, la irradiación con láser de pulsos ultra-cortos ha demostrado ser una alternativa eficiente y económica para la fabricación de superficies nanoestructuradas de diversos materiales (Gnilitskyi et al., 2017; Jalil et al., 2019). A diferencia de los métodos litográficos, el procesamiento con láser de pulsos ultra-cortos no requiere de máscaras, plantillas o un entorno de cuarto limpio (Jalil et al., 2019).

La estructuración de superficies inducida por láser es una técnica viable para la formación a gran escala de estructuras micro o nanométricas (Jalil et al., 2019). Un ejemplo, son las estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS, por sus siglas en inglés) un fenómeno universal (H.M. van Driel, J.E Sipe, 1982) que puede presentarse en una amplia gama de materiales, incluyendo metales, semiconductores y dieléctricos (J. Bonse et al., 2012). Las LIPSS se pueden generar mediante la irradiación de luz láser de emisión continua o pulsada de hasta pocos femtosegundos (fs) (Jorn Bonse et al., 2017). La formación y el control de las LIPSS depende del material irradiado (propiedades ópticas, térmicas y rugosidad), así como de los parámetros del láser (fluencia, longitud de onda, polarización, duración del pulso y ángulo de incidencia). En particular, el estado de polarización del láser es un parámetro que influye de manera importante en la orientación y morfología de las LIPSS. En general, las LIPSS producidas con polarización lineal se presentan como ondulaciones alineadas de manera periódica, con orientación que puede ser paralela o perpendicular a la dirección de la polarización incidente. Por otro lado, el uso de polarización elíptica o circular ha revelado la formación de topografías más complejas, desde arreglos de nanopartículas esféricas (Varlamova et al., 2006, 2007), hasta patrones con geometría triangular o hexagonal (Romano et al., 2018).

La generación de LIPSS proporciona una forma simple de modificar las propiedades físicas o químicas de las superficies. Es por esto, que el estudio de las LIPSS ha tomado gran relevancia para el desarrollo de nuevas aplicaciones en áreas de óptica, microfluídica, tribología y biomedicina. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son: la generación de colores estructurales, el mejoramiento de la eficiencia en celdas solares,

control de humectabilidad, reducción de fricción y desgaste de materiales, así como la generación de superficies antibacteriales (Florian et al., 2020).

1.1 Antecedentes

El fenómeno de las LIPSS fue descubierto poco después del advenimiento del primer láser. En 1965, Birnbaum reportó la formación de un "sistema regular de líneas paralelas" tras irradiar una superficie pulida de germanio con un láser de rubí; él atribuyó ese fenómeno a efectos de difracción, y propuso que el relieve de la superficie era formado por la eliminación de material en los máximos del patrón de intensidad (Birnbaum, 1965). Tiempo después, se propuso que la formación de las LIPSS estaba asociada a la interferencia de la radiación incidente con luz esparcida en los defectos de la superficie (Emmony et al., 1973). Sin embargo, a principios de los ochenta, un grupo de investigadores fue quien desarrolló la teoría actualmente más aceptada para la formación de las LIPSS, conocida como teoría de Sipe (Sipe et al., 1983; Young et al., 1983, 1984). Además, propusieron la terminología (Láser induced periodic surfaces structures, LIPSS) para dar nombre a este nuevo fenómeno (H.M. van Driel, J.E Sipe, 1982).

La teoría de Sipe asume que las LIPSS se forman a través de la absorción no homogénea de energía, debido a la interferencia entre la luz incidente y una onda electromagnética inducida por la rugosidad de la superficie (Jörn Bonse et al., 2017). Esta teoría ha servido como base para el desarrollo de diferentes modelos teóricos. Uno de ellos es el modelo plasmónico, el cual es utilizado principalmente en metales, que considera la excitación de plasmones polaritones de superficie como origen de formación de las LIPSS. Estas teorías son capaces de predecir la periodicidad de las LIPSS en función de los parámetros del láser y de la superficie. Sin embargo, no considera los procesos que pueden ocurrir durante la irradiación con un tren de pulsos, si bien las LIPSS pueden aparecer tras un solo pulso, se ha demostrado que la irradiación con múltiples pulsos tiene efectos en la morfología de las LIPSS (Jörn Bonse et al., 2020).

De manera alternativa, se ha implementado el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) para simular la formación de las LIPSS. Este método resuelve las limitaciones de la teoría de Sipe (Jörn Bonse & Gräf, 2020), ya que es capaz de modelar los procesos involucrados en la interacción de múltiples pulsos con la materia. Recientemente, se utilizó el método FDTD para estudiar el efecto de la polarización circular en la formación de LIPSS (Zhang et al., 2020), las topografías obtenidas en las simulaciones, coinciden con los resultados experimentales que se encuentran en la literatura, lo que

sugiere que el fenómeno de formación de las LIPSS esta primordialmente dominado por el campo electromagnético.

Por otro lado, se han propuesto teorías alternativas que, a diferencia de las teorías electromagnéticas, sugieren la formación de las LIPSS debido a un reordenamiento de la materia como consecuencia de la excitación del material mediante el láser (Jörn Bonse et al., 2020).

1.2 Justificación

El grupo de investigación de procesamiento de materiales con pulsos ultra-cortos ha trabajado en la fabricación de LIPSS en distintos metales en forma de película delgada. Recientemente, se han investigado los parámetros de irradiación para generar LIPSS en bismuto (Bi) con polarización lineal. Sin embargo, aún no se ha explorado la generación de LIPSS con polarización elíptica o circular. En este contexto, resulta de gran interés para el grupo estudiar los efectos de la polarización en la formación de LIPSS en bismuto. El interés en el estudio de este material responde a que el Bi nanoestructurado presenta propiedades ópticas que permiten una fuerte absorción en el rango espectral visible-infrarrojo y una respuesta plasmónica en el rango ultravioleta-visible. Estos efectos son de gran importancia para un amplio rango de aplicaciones en plasmónica y nanofotónica, por ejemplo, en el desarrollo de sustratos para mejorar la sensibilidad de la espectroscopia Raman, catalizadores plasmónicos, así como el diseño de filtros basados en metamateriales sintonizables para dispositivos fotónicos integrados (Toudert et al., 2017). Además, gracias a su baja toxicidad en comparación con los metales pesados, puede utilizarse para degradar contaminantes orgánicos y para biosensado. Por otro lado, se ha demostrado que el Bi nanoestructurado presenta actividad antibacterial y antifúngica, por lo que el Bi nanoestructurado con LIPSS puede utilizarse para fabricar superficies con estas propiedades (Azad et al., 2020).

En este trabajo se presenta un estudio experimental de la formación de LIPSS en bismuto con diferentes tipos de polarización: lineal, elíptica y circular. Además, se implementó el modelo vectorial de múltiple esparcimiento (Søndergaard & Bozhevolnyi, 2003) para simular la formación de las LIPSS, con la suposición de que se generan como resultado de la interferencia entre el haz incidente y los plasmones superficiales excitados.

La importancia de esta investigación reside en que es la primera vez que se reporta la formación de LIPSS en bismuto con polarización elíptica y circular. Asimismo, es la primera vez que se implementa el modelo de múltiple esparcimiento para predecir la morfología de las LIPSS con diferentes tipos de polarización. Los resultados obtenidos sugieren que existe un origen electromagnético para las LIPSS, algo que hasta ahora sigue siendo un tema de discusión en la literatura (Jörn Bonse & Gräf, 2020).

Por otro lado, un estudio reciente demostró que LIPSS generadas con polarización circular presentan mayor superhidrofobicidad en comparación con las LIPSS convencionales fabricadas con polarización lineal (Romano et al., 2018). En este trabajo se comprueba que las LIPSS generadas con polarización circular presentan morfologías más complejas, lo que motiva a seguir estudiando este tipo de estructuras para la exploración de nuevas aplicaciones.

1.3 Objetivos

El objetivo general de este proyecto es estudiar de manera teórica y experimental los efectos de la polarización del campo electromagnético incidente en la formación de LIPSS en películas delgadas de bismuto.

1.3.1 Objetivos específicos

- Caracterizar los parámetros de rugosidad una película delgada de bismuto a partir de mediciones por microscopia de fuerza atómica.
- Generar LIPSS en la película delgada de bismuto, utilizando diferentes tipos de polarización; lineal, elíptica y circular.
- Implementar el modelo de múltiple esparcimiento para simular la formación de las LIPSS con los diferentes tipos de polarización, considerando la rugosidad inicial de la superficie.

- Caracterizar la morfología de las LIPSS (periodicidad, orientación y uniformidad) a partir de mediciones por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Caracterizar la morfología de las LIPSS a partir de las simulaciones.
- Comparar los resultados teóricos con los experimentales.

1.4 Esquema de la tesis

En el capítulo 2 se presenta una descripción detallada de los mecanismos de interacción luz-materia cuando se consideran pulsos ultra-cortos, se describen los parámetros relacionados con el procesamiento de materiales con láser y se describen las LIPSS, su clasificación y las distintas teorías que se han propuesto para explicar el origen de su formación. También, se presenta el modelo teórico que se implementará para estudiar el efecto de la polarización. Por otro lado, se presentan las propiedades físicas y químicas del bismuto.

En el capítulo 3 se describen el arreglo experimental y la metodología utilizada para estudiar la influencia de la polarización del haz incidente en la formación de LIPSS y se describen las técnicas de caracterización utilizadas para determinar la morfología de las estructuras obtenidas.

El capítulo 4 muestra los resultados experimentales obtenidos para la formación de LIPSS con irradiaciones fijas y para la fabricación de áreas extendidas después de optimizar los parámetros de irradiación. Se muestra el análisis del estudio morfológico de las estructuras generadas y los resultados teóricos obtenidos con el modelo vectorial de múltiple esparcimiento de plasmones superficiales; así como el análisis comparativo con los resultados experimentales.

Finalmente, el capítulo 5 presenta las conclusiones y el trabajo a futuro que se propone a partir de los resultados obtenidos en este trabajo.

Capítulo 2. Marco Teórico

Este capítulo proporciona información sobre los mecanismos de interacción luz-materia, considerando pulsos ultra-cortos, y se describen los parámetros importantes para el procesamiento láser. Además, se describen las características de las LIPSS, su clasificación y las teorías que han sido propuestas para comprender el origen de su formación. También, se presenta el modelo teórico que se implementa para estudiar el efecto de la polarización. Por otro lado, se describen las propiedades físicas y químicas del bismuto y la importancia de su estudio.

2.1 Procesamiento de materiales con pulsos ultra-cortos

El procesamiento de materiales con láseres de pulsos ultra-cortos (en el régimen de ps-fs) ofrece ventajas únicas sobre las técnicas de procesamiento láser convencionales que normalmente emplean pulsos de nanosegundos (ns) o más largos. Los pulsos ultra-cortos se caracterizan por alcanzar intensidades extremadamente altas, que pueden interactuar con la materia en un periodo de tiempo más corto que la difusión térmica y la relajación electrónica del material. Estas características permiten que los láseres de pulsos ultra-cortos controlen y manipulen con mucha precisión el estado de los materiales (Phillips et al., 2015).

Desde el punto de vista tecnológico, el procesamiento de materiales con pulsos ultra-cortos es una técnica rentable por su flexibilidad, simplicidad y capacidad para producir una gran variedad de estructuras superficiales, a la micro y/o nanoescala, en casi cualquier material (metales, semiconductores, vidrios y polímeros). La morfología de las estructuras depende fuertemente de los parámetros del láser, tales como: la fluencia, longitud de onda, polarización, número de pulsos, y frecuencia de repetición, así como del entorno de procesado (ambiente de aire o líquido).

Durante la fabricación con láser de pulsos ultra-cortos, resulta fundamental entender los mecanismos involucrados en la interacción láser-materia, los cuales pueden involucrar procesos físicos complejos debido a las condiciones extremas que originan las altas potencias asociadas a los pulsos ultra-cortos (ps-fs). Dentro de los procesos involucrados se encuentran la excitación de cargas inducida por el láser y los efectos térmicos y estructurales en la materia.

2.1.1 Interacción de pulsos láser de femtosegundos con metales

Cuando un metal es irradiado por un láser de femtosegundos, la energía del láser es absorbida por los electrones en la banda de conducción. El equilibrio térmico entre los electrones ocurre en el orden de femtosegundos (10^{-15} s) (Rosandi & Urbassek, 2010). En este punto, la red cristalina del material permanece sin perturbaciones, por lo tanto, el material entra en un estado de no-equilibrio conformado por dos temperaturas; la temperatura de los electrones y la temperatura de la red. (Vorobyev & Guo, 2013). La transferencia de energía de los electrones a la red fría ocurre en una escala de tiempo mucho más larga, típicamente dentro de pocas decenas de picosegundos (10^{-12} s).

Si la temperatura de la red se incrementa lo suficiente podrían ocurrir dos procesos: fusión térmica y ablación. La fusión térmica generalmente ocurre en un rango de pocos picosegundos, mientras que la ablación puede comenzar a las pocas decenas de picosegundos, y duras hasta unos cuantos nanosegundos. La ablación láser es un proceso de remoción de material, que sucede cuando la fluencia del láser excede la fluencia umbral de ablación del material. Este proceso puede ocurrir a través de diferentes mecanismos, tales como ebullición explosiva, espalación, evaporación y fragmentación (Vorobyev & Guo, 2013).

2.1.1.1 Modelo de dos temperaturas

En el proceso de absorción en la interacción láser-materia, una vez que los electrones alcanzan el equilibrio, se establece un sistema de dos temperaturas. En este intervalo, el sistema tiende al equilibrio a través de interacciones de los electrones con la red. La dinámica de este proceso se describe por el modelo de dos temperaturas (TTM, por sus siglas en inglés) (Anisimov, S., Kapeliovich, B., Perelman, 1974).

Este modelo consiste en las ecuaciones de difusión para los electrones y la red, acopladas por un término proporcional a la diferencia de temperatura, entre los electrones y la red, multiplicado por la fuerza de la interacción electrón-fonón:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T_l) + S(z, t), \quad (1)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla(K_l \nabla T_l) + g(T_e - T_l). \quad (2)$$

Donde C y K son las capacidades caloríficas y las conductividades térmicas de los electrones y la red, denotados por e y l , respectivamente. $S(z, t)$ representa la energía absorbida. En metales, la conducción térmica es dominada por los electrones, por lo tanto, el término de difusión $\nabla(K_l \nabla T_l)$ en la ecuación (2) se puede despreciar.

En la Figura 1 se ilustran las curvas típicas de temperatura que predice el modelo TTM. Una vez que se establece la temperatura de los electrones, el acoplamiento electrón-fonón conduce a la respuesta térmica de la red en un rango de pocos picosegundos.

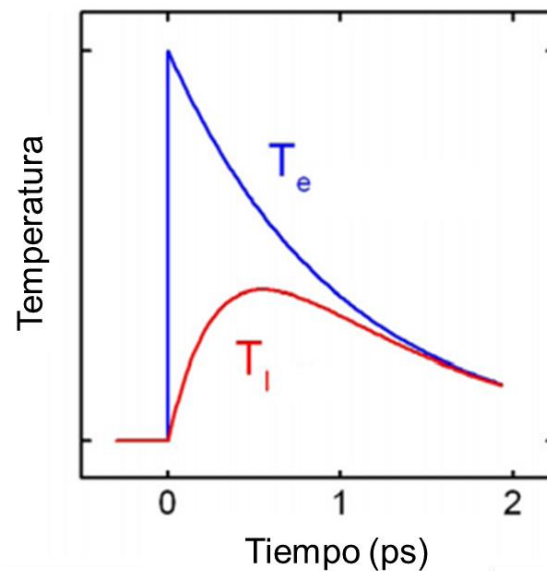


Figura 1. Modelo de dos temperaturas (TTM). Curva de temperatura de los electrones (T_e) y de la red (T_l) (Robinson et al., 2016).

2.1.2 Parámetros en el procesamiento láser

El procesamiento de materiales mediante láser se caracteriza por utilizar altas concentraciones de energía láser como fuente de calor para modificar el material irradiado. Los efectos causados por la interacción entre la energía láser dependen en gran medida de los parámetros que se describen a continuación.

2.1.2.1 Energía por pulso

La intensidad $I(r, t)$ de un pulso láser Gaussiano a un tiempo t y a una distancia radial r se puede escribir como:

$$I(r, t) = I_0 e^{-2\left(\frac{r}{\omega_0}\right)^2} e^{-2\left(\frac{t}{\tau}\right)^2}, \quad (3)$$

donde I_0 es la intensidad máxima del pulso, ω_0 es el radio del haz y τ es la duración temporal del pulso medidos a $1/e^2$ respecto al valor máximo de intensidad.

Al integrar la intensidad $I(r, t)$ en el tiempo y el espacio se obtiene la energía total del pulso E_p :

$$E_p = I_0 2\pi \int_0^\infty e^{-2\left(\frac{r}{\omega_0}\right)^2} r dr \int_{-\infty}^\infty e^{-2\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} dt = I_0 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{3/2} \omega_0^2 \tau. \quad (4)$$

La energía total por pulso E_p se puede calcular a partir de la medición experimental de la potencia promedio P_{prom} de un tren de pulsos con frecuencia de repetición f_{rep} , a través de la siguiente relación:

$$P_{prom} = E_p f_{rep}. \quad (5)$$

2.1.2.2 Fluencia por pulso

La fluencia se define como la cantidad de energía óptica por unidad de área. La fluencia local $F_p(r)$ de la sección transversal de un pulso Gaussiano, se obtiene al integrar la intensidad $I(r, t)$ en el tiempo:

$$F(r) = I_0 e^{-2\left(\frac{r}{\omega_0}\right)^2} \int_{-\infty}^\infty e^{-2\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} dt = I_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \tau e^{-2\left(\frac{r}{\omega_0}\right)^2}. \quad (6)$$

Es posible describir la fluencia local $F_p(r)$ en términos de la energía por pulso E_p de la siguiente manera:

$$F(r) = \frac{2E_p}{\pi\omega_0^2} e^{-\left(\frac{r}{\omega_0}\right)^2}. \quad (7)$$

El valor máximo de fluencia dentro del pulso gaussiano ocurre en $r = 0$, por lo tanto, la fluencia pico F_0 se puede expresar como:

$$F_0 = F(0) = \frac{2E_p}{\pi\omega_0^2}. \quad (8)$$

Cuando el radio del haz gaussiano se mide en donde la intensidad decae al valor $1/e$, la fluencia pico se debe calcular como $F_0 = E_p/\pi\omega_0^2$.

Por otro lado, la fluencia por pulso F_p se define como la energía por pulso por unidad de área:

$$F_p = \frac{E_p}{A_{eff}}, \quad (9)$$

A_{eff} representa el área efectiva de la sección transversal del haz, y se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$A_{eff} = \pi r_x r_y, \quad (10)$$

donde r_x y r_y son los radios efectivos de la sección transversal en x y y del haz en el plano focal.

2.1.2.3 Fluencia integrada

La fluencia integrada representa la fluencia total acumulada tras la incidencia de un tren de pulsos láser sobre una misma zona, y se expresa como:

$$F_{int} = NF_p, \quad (11)$$

N representa el número de pulsos depositados en una misma zona. Por otro lado, si se considera un desplazamiento relativo entre el haz y la superficie irradiada, N se debe remplazar por un número efectivo de pulsos depositados por unidad de área:

$$N_{eff} = \frac{2\omega_0}{v} f_{rep}, \quad (12)$$

donde v es la velocidad de barrido, $2\omega_0$ es el ancho del haz enfocado y f_{rep} la frecuencia de repetición.

2.2 LIPSS: Aspectos generales y clasificación

Las LIPSS generalmente se presentan como ondulaciones alineadas de manera periódica sobre la superficie del material irradiado. La periodicidad (Λ_{LIPSS}) de estas ondulaciones es mucho menor que el diámetro del haz incidente (Figura 2), y se puede expresar en términos de la longitud de onda (λ) del láser. Además de la longitud de onda, existen otros parámetros importantes en el proceso de irradiación que influyen en las características de las LIPSS, tales como la polarización del láser (\vec{E}), ángulo de incidencia (θ), número de pulsos depositados (N), fluencia por pulso (F_p), duración del pulso (τ_p), y frecuencia de repetición (f_{rep}).

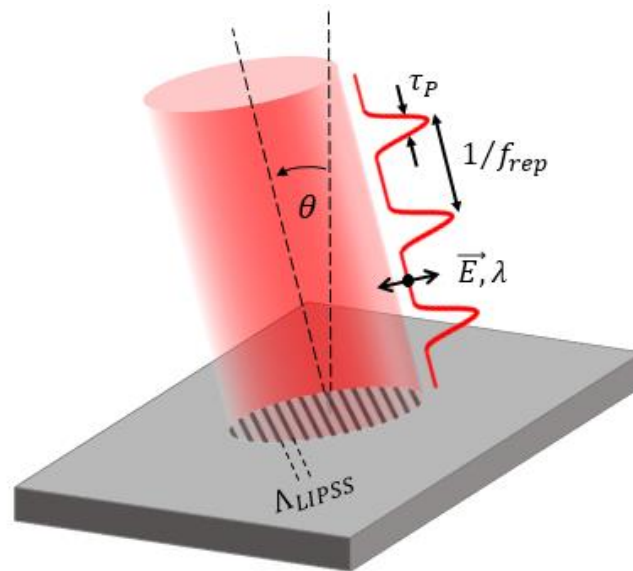


Figura 2. Parámetros de irradiación en la formación de LIPSS.

Las LIPSS se pueden clasificar en dos tipos: LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL) con ($\Lambda_{LIPSS} > \lambda/2$) y LIPSS de alta frecuencia espacial (HSFL) con ($\Lambda_{LIPSS} < \lambda/2$), tal como se muestra en el esquema de la Figura 3. El periodo y orientación de las LSFL dependen del material. En materiales altamente absorbentes, las LSFL se caracterizan por tener periodos cercanos a la longitud de onda del láser ($\Lambda_{LIPSS} \sim \lambda$) y aparecen con orientación perpendicular a la polarización incidente. En dieléctricos, la periodicidad de las LSFL es determinada por la longitud de onda del haz incidente y por el índice de refracción ($\Lambda_{LIPSS} \sim \lambda/n$) y se presentan con orientación paralela a la polarización. En cambio, las HSFL exhiben periodicidades mucho menores a la longitud de onda ($\Lambda_{LIPSS} \ll \lambda$), y pueden aparecer con orientación tanto perpendicular como paralela a la polarización incidente, dependiendo del mecanismo

de formación. Las HSFL se pueden dividir en dos categorías HSFL-I y HSFL-II según su relación de aspecto profundidad-periodo (h/Λ_{LIPSS}).

Como ejemplo, en la Figura 3, se muestran las micrografías SEM de dos tipos de LIPSS (LSFL y HSFL) reportadas por Dufft et al., 2009, las cuales fueron generadas sobre una superficie de ZnO tras la irradiación con pulsos láser en el régimen de femtosegundos ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_p = 200 \text{ fs}$) con polarización lineal. Las periodicidades reportadas por Dufft et al. son de $\Lambda_{LSFL} \sim 680 \text{ nm}$ y $\Lambda_{HSFL} \sim 230 \text{ nm}$, en ambos casos, las estructuras se presentaron en orientación perpendicular a la polarización incidente. La dependencia del tipo de estructura formada con los parámetros de irradiación se especifica en la Figura 3, en donde se puede observar que las HSFL se forman a una fluencia menor que las LSFL. El trabajo de Dufft et al. sugiere que la transición en la formación de HSFL a LSFL está asociada a un cambio en el índice de refracción del material inducidos por la excitación de cargas mediante el láser.

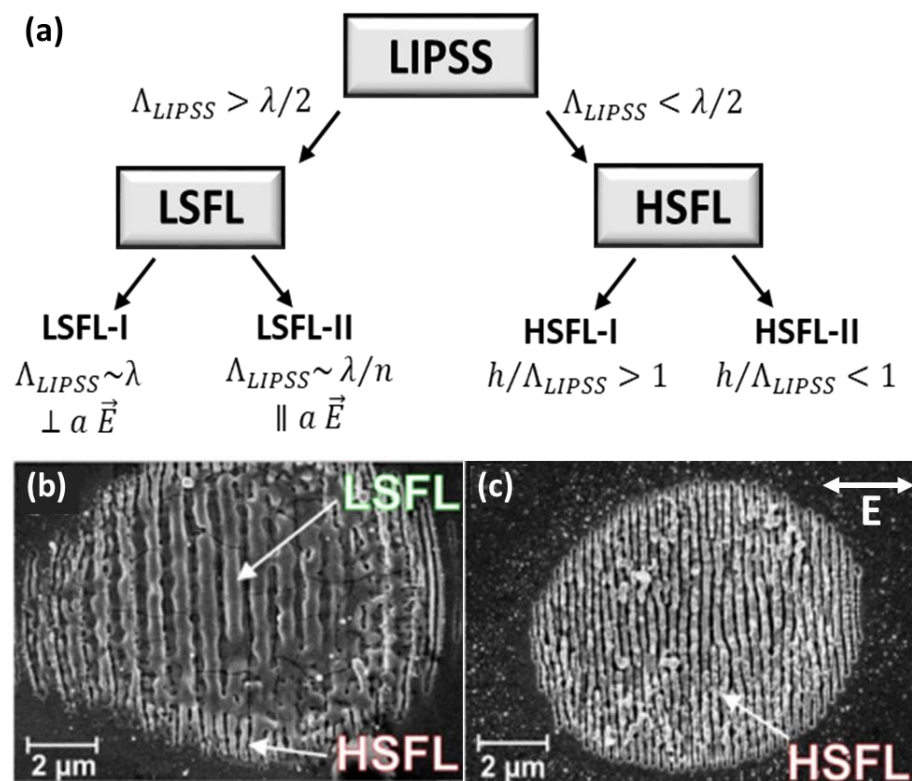


Figura 3. Clasificación de las LIPSS. (a) Esquema de clasificación (Jorn Bonse et al., 2017). En la parte inferior se muestran ejemplos de micrografías SEM de los diferentes tipos de LIPSS (LSFL y HSFL) generadas sobre una superficie de ZnO tras la irradiación con luz láser linealmente polarizada ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_p = 200 \text{ fs}$) con distintos parámetros; (b) $N = 10$, $F_p = 0.62 \text{ J/cm}^2$ y (c) $N = 50$, $F_p = 0.48 \text{ J/cm}^2$ (Dufft et al., 2009).

2.2.1 Procesos de retroalimentación

Las LIPSS pueden aparecer tras la irradiación de un solo pulso, sin embargo, se ha demostrado que la irradiación con múltiples pulsos favorece la definición y regularidad de las LIPSS. Generalmente, el primer pulso modifica la rugosidad de la superficie de tal manera que facilita la absorción de energía del siguiente pulso láser. Este proceso de retroalimentación puede ocurrir de manera repetitiva para los pulsos láser consecutivos, favoreciendo el patrón periódico de las LIPSS. En la tabla 1 se describen los procesos de retroalimentación en la formación de las LIPSS que pueden ocurrir durante un solo pulso (efectos intrapulso) o bien, entre pulsos sucesivos (efectos interpulso).

Tabla 1. Procesos de retroalimentación en la formación de LIPSS (Jorn Bonse et al., 2017).

Efectos intrapulso	Efectos interpulso
Cambio de las propiedades ópticas	Cambios topográficos
Excitación de onda superficial	Cambios estructurales
Estados de defecto transitorio	Modificación química
Efectos no-lineales	Efectos de incubación
Absorción no homogénea	Auto-organización

2.2.2 Teorías de formación

Se han propuesto diversas teorías que explican el origen de las LIPSS, sin embargo, aún no existe una teoría completa que describa todos los procesos involucrados en su formación. En general, hay dos mecanismos posibles que pueden dar origen a las LIPSS. Uno se basa en la interferencia de la radiación incidente con ondas electromagnéticas superficiales. El otro consiste en el reordenamiento de la materia a través de la excitación del material mediante el láser. Este fenómeno podría estar asociado a efectos hidrodinámicos, inestabilidad de la superficie debido a efectos de difusión atómica o erosión de la superficie, entre otros (Jörn Bonse, 2020).

En este trabajo se observó que la orientación de las LIPSS muestra una fuerte dependencia con la polarización incidente, por lo tanto, es más probable que su formación se deba a un efecto de interferencia. Por esta razón, nos enfocaremos en explicar las teorías basadas en este mecanismo.

2.2.2.1 Teoría de Sipe

La teoría de Sipe supone que las LIPSS se forman a través de la absorción no homogénea de energía debido a la interferencia de la luz láser incidente con las ondas esparcidas por la rugosidad de la superficie (Sipe et al., 1983). A partir de las ecuaciones de Maxwell, Sipe et al. (1983) desarrollaron una expresión para la absorción no homogénea de energía en la región $d \ll \lambda$ (Figura 4).

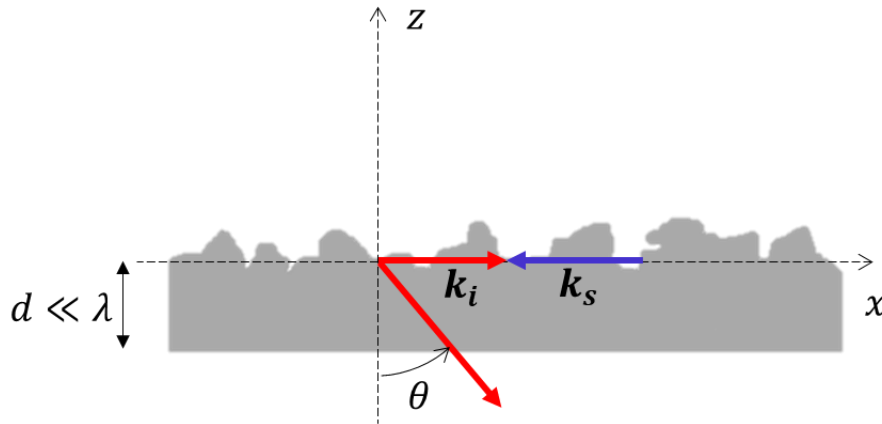


Figura 4. Geometría de la interferencia entre la luz incidente y la luz esparcida por la rugosidad de una superficie.

En la geometría de la Figura 4 se considera una onda plana que incide a un ángulo θ sobre una superficie rugosa. La componente en la dirección x del campo incidente se caracteriza por su vector de onda \mathbf{k}_i . Debido a la rugosidad de la superficie se generan el esparcimiento de ondas descritas por un vector \mathbf{k}_s , que pueden estar orientadas en dirección paralela a la superficie. La interferencia entre el campo incidente y el campo esparcido se describe por el vector de onda $\mathbf{k} = \pm(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s)$. Esta interferencia es la que conduce a la absorción no homogénea de energía en el material, que se expresa como:

$$A(\mathbf{k}) \propto \eta(\mathbf{k}) \cdot |b(\mathbf{k})|, \quad (13)$$

la función η describe la eficacia con la que la rugosidad de la superficie, en \mathbf{k} , puede absorber la radiación óptica. El factor b es la amplitud de la rugosidad de la superficie. La función de eficacia η puede presentar picos de intensidad en diferentes valores de \mathbf{k} y se pueden asociar con la periodicidad de las LIPSS:

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\Lambda_{LIPSS}}. \quad (14)$$

2.2.2.2 Modelo plasmónico

El modelo plasmónico propone que las LIPSS se forman a través de la interferencia del láser con la excitación de plasmones polaritones de superficie (SPPs) (Huang et al., 2009). Los SPPs son ondas electromagnéticas que se propagan a lo largo de una interfaz metal-dieléctrico, cuyo campo electromagnético decae de manera exponencial en dirección perpendicular a la interfaz (Figura 5).

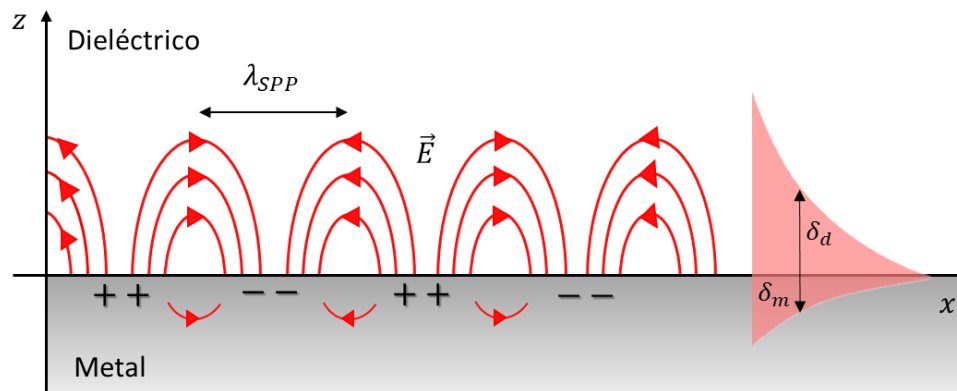


Figura 5. Propagación de SPPs en una interfaz metal-dieléctrico. δ_d y δ_m representan la longitud en la que el campo electromagnético del SPP decae al valor $1/e$ en el dieléctrico y en el metal, respectivamente.

Para excitar un SPP por un campo electromagnético incidente en la interfaz metal-dieléctrico, debe existir un acoplamiento entre el vector de onda del campo incidente k_i , el cual se expresa como:

$$k_i = k\sqrt{\varepsilon_d} \sin\theta, \quad (15)$$

con el vector de onda del SPP k_{spp} , que está dado por la siguiente relación:

$$k_{spp} = k \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}, \quad (16)$$

donde k es el vector de onda en el espacio libre, θ es el ángulo de incidencia, ε_m y ε_d son las permitividades dieléctricas del metal y del medio dieléctrico, respectivamente.

De las ecuaciones anteriores se puede observar que el vector de onda del SPP es mayor que el vector de onda de la luz incidente, por lo tanto, los SPP no pueden ser excitados directamente por una onda

incidente en la interfaz plana metal-dieléctrico. Para lograr el acoplamiento de los SPPs se requieren configuraciones especiales sobre la superficie metálica (Pimpin & Srituravanich, 2012).

La condición de acoplamiento se puede satisfacer si se produce difracción en las singularidades de la superficie metálica (Figura 6). Por lo tanto, los SPP pueden excitarse tras la iluminación de una superficie rugosa o nanoestructurada.

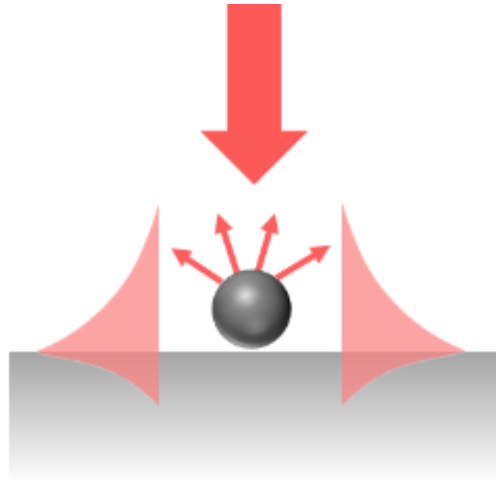


Figura 6. Excitación de un SPP a través de una singularidad en la superficie metálica.

Con el modelo plasmónico es posible predecir la periodicidad de las LIPSS con la siguiente expresión:

$$\Lambda_{LIPSS} = \frac{\lambda}{\frac{\lambda}{\lambda_{SPP}} \pm \sin\theta}, \quad (17)$$

donde λ y λ_{SPP} son las longitudes de onda del láser y del SPP, respectivamente. θ es el ángulo de incidencia del láser. λ_{SPP} se calcula como:

$$\lambda_{SPP} = \lambda \left[\frac{\epsilon_1 + \epsilon_d}{\epsilon_1 \epsilon_d} \right]^{1/2}, \quad (18)$$

ϵ_1 es la parte real de la constante dieléctrica del metal y ϵ_d es la constante dieléctrica del material del dieléctrico.

2.2.2.3 Método FDTD

La teoría de Sipe y el modelo plasmónico se limitan a describir la formación de LIPSS dadas las condiciones iniciales de rugosidad de la superficie. Sin embargo, una vez que aparecen las LIPSS, los procesos de retroalimentación con pulsos ultra-cortos pueden inducir cambios importantes en las estructuras. Por lo tanto, la teoría de Sipe y el modelo plasmónico no siempre son válidos para predecir la periodicidad de las LIPSS.

En este contexto, el método FDTD (Finite-Difference Time-Domain) ha sido implementado para estudiar la formación de las LIPSS. Este modelo resuelve numéricamente las ecuaciones de Maxwell para condiciones de frontera con geometrías específicas. Skolski et al., 2012 utilizaron el método FDTD para calcular la absorción no homogénea de energía debajo de una superficie rugosa de silicio, y confirmaron la validez de la teoría de Sipe. Poco después, implementaron el método para estudiar de manera cualitativa el efecto de los mecanismos de retroalimentación interpulso en la formación de las LIPSS (Skolski et al., 2014).

La idea básica de las simulaciones FDTD de los procesos de retroalimentación consiste en calcular la energía absorbida $A(x, y, z)$ en un material tras la interacción de luz láser con la rugosidad de la superficie. Una vez que se conoce $A(x, y, z)$ se selecciona el contorno $A(x, y, z) = A_{Ablación}$ que corresponde al umbral donde ocurre la ablación del material (Figura 7). Posteriormente se modifica la superficie rugosa al remover todo el material por encima del contorno seleccionado. Así, la nueva morfología superficial es utilizada para realizar los cálculos FDTD y obtener un nuevo perfil de energía absorbida que conduce a una mayor modificación de la superficie. Cada ciclo del modelo descrito corresponde a un pulso láser y se puede repetir las veces que sea necesario.

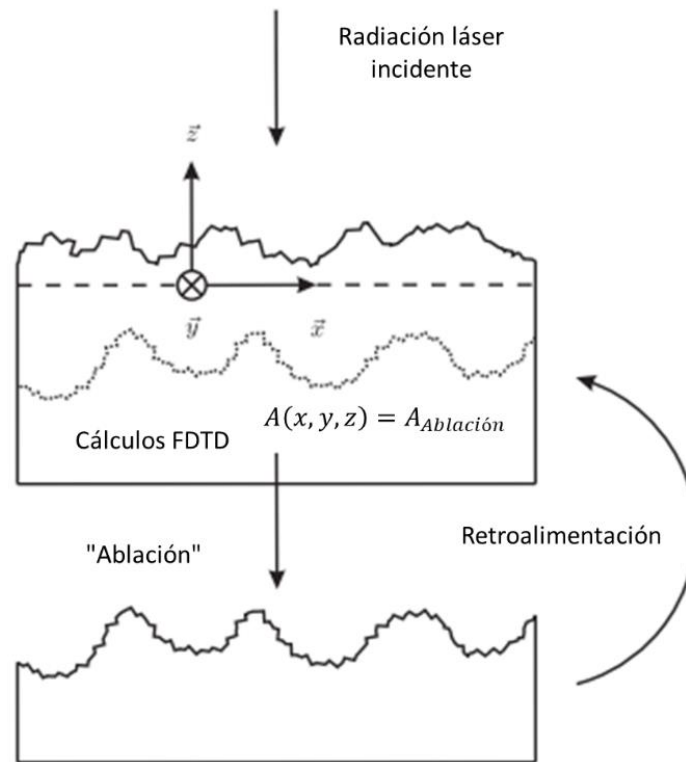


Figura 7. Dinámica de las simulaciones FDTD de los procesos de retroalimentación (Skolski et al., 2014).

2.3 Modelo teórico

La fuerte influencia que tiene la polarización, el ángulo de incidencia y la longitud de onda del haz láser sobre la formación de las LSFL, indica que el fenómeno está dominado principalmente por el campo electromagnético. En este sentido, la teoría plasmónica es una de las teorías más utilizadas para predecir la periodicidad de las estructuras, principalmente en metales. En esta tesis se utiliza el modelo vectorial de múltiple esparcimiento de plasmones polaritones superficiales (PPS) (Søndergaard & Bozhevolnyi, 2003)] para simular los modos generados al interactuar el haz incidente con los defectos en la superficie del material, es decir en la interfaz metal-aire. Para calcular el esparcimiento elástico de los PPS, el modelo utiliza la aproximación dipolar ya que, es un método simple y preciso (Bozhevolnyi & Coello, 1998). Este método fue utilizado para simular estructuras fotónicas de banda prohibida (Bouillard et al., 2015) formadas por partículas, microcomponentes plasmónicos (Bozhevolnyi & Coello, 1998) y en sistemas de nanopartículas desordenados (Segovia & Coello, 2012). Teniendo esto en consideración, en esta tesis se utiliza, por primera vez, este modelo para estudiar el efecto de la polarización en la formación de LSFL.

2.3.1 Modelo vectorial de múltiple esparcimiento de plasmones polaritones superficiales.

Se considera el esparcimiento múltiple de luz generado por una nanopartícula localizada en la interfaz metal-dieléctrico que soporta la propagación de PPS. El modelo supone que el esparcimiento elástico de PPS es dominante con respecto al inelástico (Søndergaard & Bozhevolnyi, 2003). La estructura consiste únicamente de la interfaz y de las nanopartículas, que, en nuestro caso, representan la rugosidad de la superficie. En la aproximación dipolar cada nanopartícula es tratada como un esparcidor dipolar. Estas suposiciones permiten construir una aproximación del tensor de Green que describa el esparcimiento de PPS debido a estos dipolos. De esta manera, se puede escribir el campo auto-consistente en la posición del esparcidor i en el proceso de esparcimiento múltiple de la siguiente manera:

$$E(r_i) = E^0(r_i) + k_0^2 \sum_{j \neq i} G(r_i, r_n) \cdot \alpha \cdot E(r_j), \quad (19)$$

donde $E^0(r_i)$ representa el campo incidente en el lugar del esparcidor i , α es la polarizabilidad de los esparcidores, k_0 es el vector de onda del campo incidente en el espacio libre y $G(r_i, r_n)$ es el tensor de Green (propagador del campo total). La polarizabilidad incluye el efecto de superficie, por ejemplo, el acoplamiento del dipolo consigo mismo a través de la reflexión en la superficie y, además, es un tensor que describe el efecto de polarizabilidad en cada dirección:

$$\alpha = \left(I - k_0^2 \frac{\alpha^0}{\epsilon_0} \cdot G^s(r_i, r_j) \right)^{-1} \cdot \alpha^0, \quad (20)$$

esta ecuación es válida cuando la longitud de onda es mucho mayor que el tamaño de los esparcidores, es decir, bajo la aproximación electrostática de longitud de onda grande, donde α^0 es el tensor de polarizabilidad, considerando que las partículas son esféricas, en el espacio libre se tiene:

$$\alpha^0 = \epsilon_0 I 4\pi a^3 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad (21)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ es la función dieléctrica del metal, a es el radio de las partículas, e I es la diada unitaria. Si se utiliza la aproximación de imagen dipolar sobre $G^s(r_i, r_j)$ se obtiene que el tensor de la polarizabilidad se puede escribir de la siguiente manera:

$$\alpha \approx \left[I - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \left(\frac{1}{8} \hat{x}\hat{x} + \frac{1}{8} \hat{y}\hat{y} + \frac{1}{4} \hat{z}\hat{z} \right) \right]^{-1} \cdot \alpha^0, \quad (22)$$

donde \hat{x} , \hat{y} y \hat{z} son los vectores unitarios del sistema de coordenadas cartesianas donde \hat{z} es el vector perpendicular a la interfaz metal-aire. El último paso es calcular el campo en cualquier punto del espacio r distinto al de los esparcidos como un campo autoconsistente:

$$E(r) = E^0(r) + k_0^2 \sum_i^N G(r_i, r_n) \cdot \alpha \cdot E(r_i), \quad (23)$$

el tensor de Green G es la suma de una contribución directa G_d (tensor en el espacio libre), que describe las ondas que se propagan directamente de la fuente al observador, y una contribución indirecta G_s ($G_r + G_{PPS}$), que describe la reflexión en la interfaz y la excitación de PPS, tal como se muestra en la Figura 8:

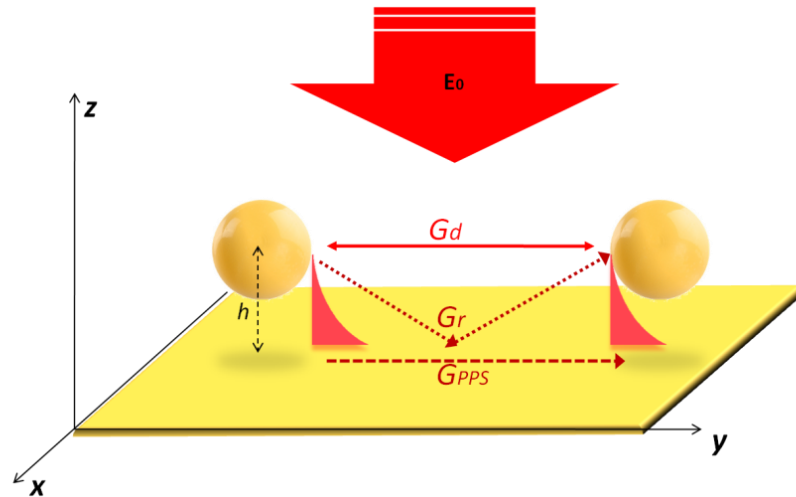


Figura 8. Esquema representativo de los propagadores de Green directo e indirecto. El tensor de Green indirecto está compuesto por una parte relacionada con la excitación de PPS y la otra con las ondas que se propagan desde la fuente al punto de observación por medio de la su reflexión en la superficie.

Debido a que este modelo asume el esparcimiento múltiple está dominado por el esparcimiento elástico de PPS (valores grandes de ρ y pequeños para z y h), podemos utilizar la siguiente aproximación del tensor de Green, que considera el decaimiento exponencial del campo de los PPS (fuera de la

superficie) y las diferentes dependencias angulares de los PPS excitados por las diferentes componentes del campo:

$$G^{PPS}(\rho, \varphi, z, h) = a_{zz}(\lambda) e^{[ik_z(z+h)H_0^1(k_\rho \rho)]} \times \left[\hat{z}\hat{z} + (\hat{z}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{z}) \frac{k_z}{k_\rho} - \hat{\rho}\hat{\rho} \left(\frac{k_z}{k_\rho} \right)^2 \right], \quad (24)$$

donde H_0^1 es la función de Hankel de orden cero de primer tipo, $\rho = |r_{\parallel} - r'_{\parallel}|$, $\hat{\rho} = \frac{r_{\parallel} - r'_{\parallel}}{\rho}$, $\hat{\rho}$ son los puntos en la dirección especificada por el ángulo φ , donde \parallel se refiere a la proyección del vector del radio en el plano xy (o el plano $\varphi\rho$ en coordenadas cilíndricas) que coincide con la interfaz aire-metal, y z se refiere a la altura del punto de observación r sobre la superficie, h se refiere a la altura de la fuente puntual r' . Finalmente k_ρ y k_z son las componentes del vector del PPS tridimensional:

$$k_\rho = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}}, \quad k_z = \sqrt{k_0^2 - k_\rho^2}. \quad (25)$$

2.4 Bismuto

El bismuto (Bi) es un elemento químico con número atómico 83 y pertenece al grupo 15 de la tabla periódica. El bismuto se puede encontrar en minerales de bismutina (sulfuro de bismuto) y de bismita (óxido de bismuto), pero también se puede presentar en su estado elemental, en forma de cristales con una capa de óxido de grosor variable que refleja colores iridiscentes (Figura 9). Sin embargo, comúnmente se obtiene como un subproducto en el proceso de refinamiento del plomo, cobre, estaño o plata. Actualmente, México se encuentra dentro de los principales países productores de bismuto a nivel mundial.

A pesar de que el bismuto se clasifica como un metal pesado dentro de la tabla periódica, es un elemento con muy poca toxicidad. El bismuto ha sustituido en casi todos los usos al plomo, ya que el plomo es un metal tóxico y contaminante. Además, debido a su biocompatibilidad, el bismuto ha tomado gran relevancia para aplicaciones en áreas de farmacéutica, medicina y cosmetología.

2.4.1 Estructura cristalina

La descripción más simple de la estructura del bismuto se obtiene con una red romboédrica de Bravais con dos átomos por celda unitaria (Figura 9). La red es generada por tres vectores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ con la misma magnitud $a_{rh} = 4.7236 \text{ \AA}$, el ángulo entre cada par de vectores es $\alpha = 57.35^\circ$. (Hofmann, 2006). La posición relativa entre dos capas atómicas a lo largo del eje trigonal (línea punteada) es un parámetro estructural del bismuto que se define como desplazamiento interno u , este valor se puede calcular a través de la siguiente ecuación (Wu et al., 2019):

$$u = \frac{1}{2} \frac{(d_2 + d_1)}{d_2}, \quad (26)$$

donde d_1 y d_2 son las distancias atómicas que se describen en la Figura 9. Los parámetros estructurales del bismuto influyen de manera crucial en su estructura electrónica. Se ha demostrado que el desplazamiento interno u y variaciones en el ángulo α conducen a las transiciones metal-semimetal y semimetal-semiconductor (Shick et al., 1999).

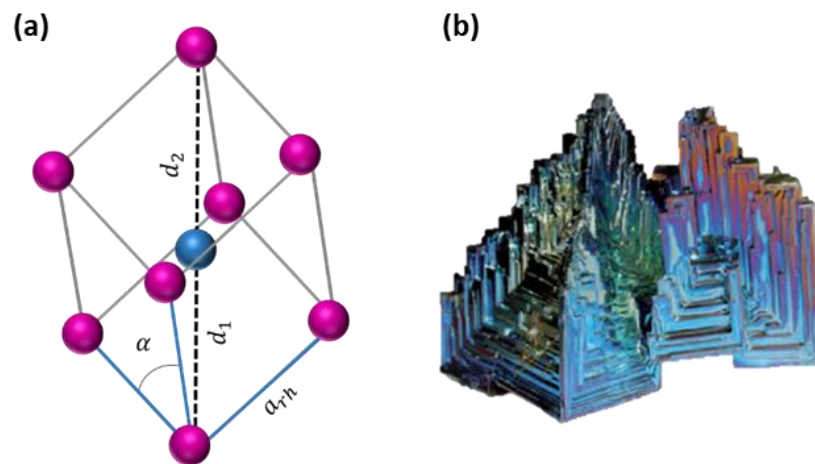


Figura 9. Bismuto. (a) Celda unitaria de la estructura cristalina del bismuto. (b) bismuto en su estado elemental (cristal de Bi).

2.4.2 Propiedades físicas del bismuto

El bismuto tiene propiedades únicas que lo convierten en un material interesante. Se caracteriza por ser uno de los metales más diamagnéticos y por su baja conductividad térmica. Por otro lado, el estudio de

las propiedades ópticas y eléctricas del bismuto ha tomado gran relevancia. Recientemente se demostró que el bismuto tiene una fuerte banda de absorción en el IR cercano y que posee propiedades plasmónicas en el rango visible-UV (Toudert et al., 2017). En las Tablas 2 y 3 se muestran algunas propiedades térmicas y ópticas del bismuto que serán de utilidad en este trabajo.

Tabla 2. Propiedades térmicas del bismuto (Bi).

Propiedades térmicas	Valor	Unidad
Conductividad térmica κ	7.87	W/mK
Capacidad de calor específico C_p	0.122	J/gK
Difusividad térmica D	0.66×10^{-5}	m^2/s
Temperatura de ebullición T_e	1837.15	K
Temperatura de fusión T_f	544.55	K

Tabla 3. Propiedades ópticas del bismuto (Bi) @1030 nm.

Propiedades ópticas	Valor	Unidad
Coefficiente de absorción α	5.32×10^7	m^{-1}
Función dieléctrica $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$	$-69.92 + i5.85$	–
Longitud de penetración δ_p	18.81	nm

Capítulo 3. Metodología Experimental

En esta sección se describen el arreglo experimental para llevar a cabo el procesamiento láser de la película delgada de bismuto, la metodología para realizar irradiaciones variando la polarización del haz incidente y las técnicas de caracterización utilizadas.

3.1 Fabricación de la película delgada de bismuto

La película delgada de bismuto, utilizada en este proyecto, fue fabricada en el Laboratorio de películas delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (ICAT-UNAM) como parte de una colaboración con nuestro grupo de investigación. La película fue depositada a través de una técnica conocida como Pulverización Catódica (Sputtering) por Magnetron. El Sputtering es un proceso que consiste en el desprendimiento de átomos de la superficie de un material sólido, debido a colisiones generadas entre los átomos con partículas energéticas (iones) que bombardean la superficie. Posteriormente, los átomos desprendidos del material son depositados sobre un sustrato, formando una película delgada.

El blanco de bismuto utilizado para el depósito de la película fue fabricado por la compañía Kurt J. Lesker con una pureza de 99.995 %. La película delgada fue depositada sobre un sustrato de vidrio con un área de $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$.

3.2 Arreglo experimental para la fabricación LIPSS

En este trabajo se utilizó un arreglo óptico experimental de microprocesamiento láser, el cual se ilustra en la Figura 10. Este arreglo está compuesto por un láser comercial de fibra óptica dopada con iterbio (Satsuma HP², Amplitude Systems) que produce pulsos con una duración de 270 fs a una longitud de onda centrada en 1030 nm , y una frecuencia de repetición variable que puede configurarse con valores de hasta 2 MHz . A la salida del láser se encuentra un atenuador óptico, integrado por una placa retardadora de media onda y un cubo polarizador, cuya función es controlar la intensidad del haz que incide sobre la muestra. Posteriormente, el camino del haz es dirigido hacia la muestra mediante una serie de espejos tal como se observa en la Figura 10, donde las flechas rojas indican la dirección del camino

óptico hacia la muestra. Antes de incidir sobre la muestra, el haz pasa a través de una lente de procesado para ser enfocado sobre la superficie, de esta manera se logra concentrar una mayor densidad de energía láser en un solo punto.

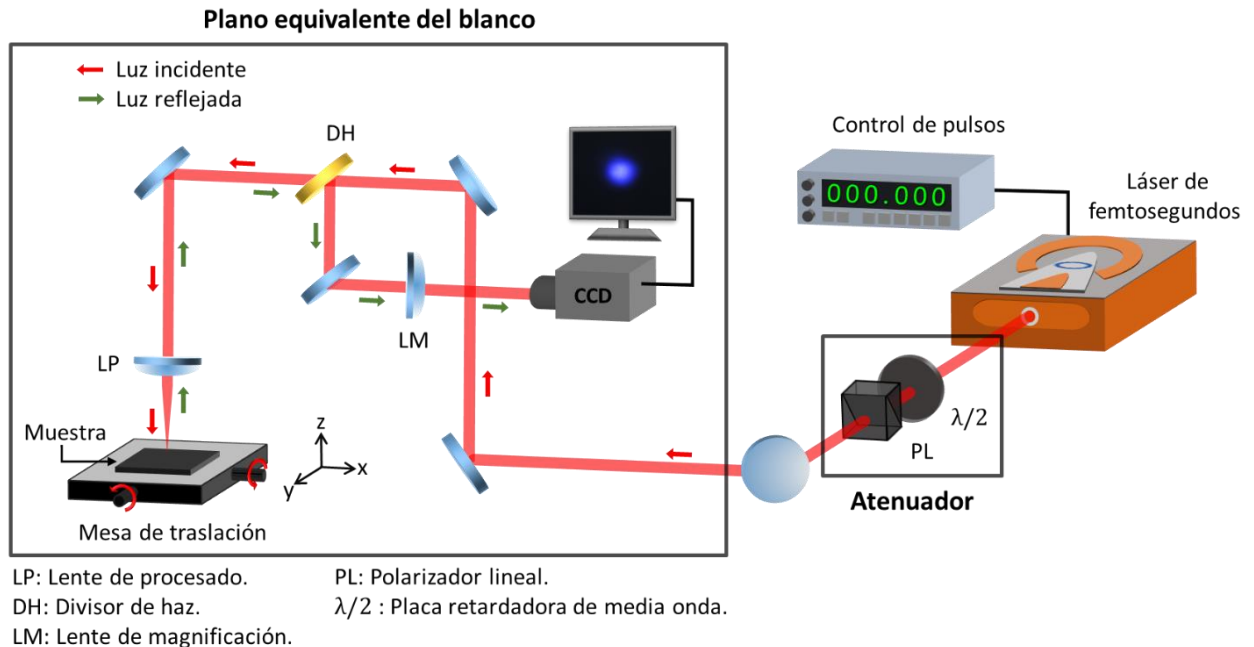


Figura 10. Diagrama ilustrativo del arreglo óptico experimental para la generación de LIPSS.

La muestra es colocada sobre una mesa de traslación, que permite desplazamientos lineales sobre los ejes x , y , y z , así como movimientos angulares respecto a dos ejes perpendiculares, tal como se ilustra en la Figura 10. Estos grados de libertad, permiten posicionar el haz sobre la superficie de la muestra. Los desplazamientos lineales se pueden controlar de manera manual o automática, con una precisión de $1 \mu m$ y una velocidad máxima de $3000 \mu m/s$. Además, la mesa cuenta con un par de goniómetros que ayudan a controlar su posición angular respecto a los ejes x y y , con un ángulo máximo de inclinación de $\pm 5^\circ$.

Dentro del arreglo experimental, se encuentra un sistema conocido como *Plano Equivalente del Blanco* (PEB), el cual está diseñado para monitorear la sección transversal del haz, a través de la reflexión óptica producida por la superficie. Este sistema está compuesto por un arreglo de dos lentes: (1) lente de procesado con una distancia focal $f_p = 75 \text{ mm}$ y (2) lente de magnificación con una distancia focal $f_m = 500 \text{ mm}$. En este orden, la luz reflejada pasa por el arreglo de lentes y posteriormente es recolectada por una cámara CCD. En la Figura 10, se muestra la trayectoria que sigue el haz reflejado, donde las flechas

verdes indican la dirección de propagación. La información obtenida con el PEB es de gran utilidad para posicionar la superficie de la muestra en el plano focal de la lente de procesamiento. Además, con ayuda de las imágenes obtenidas por la cámara CCD, es posible caracterizar espacialmente el haz láser, sin necesidad de hacer estimaciones teóricas.

3.2.1 Medición de potencia

Un aspecto fundamental dentro de los experimentos es la medición de la potencia promedio del láser, ya que este parámetro determina la cantidad de energía por pulso (Ecuación 5). En este sentido, fue necesario adaptar un sensor de potencia dentro del arreglo experimental descrito en la Figura 10. El sensor utilizado fue una esfera integradora con un fotodiodo (Thorlabs S142C), el cual, tiene la capacidad de medir hasta 5 *Watts* de potencia óptica. En la Figura 11 se muestra, la configuración adaptada para medir la potencia del haz. Se puede observar que la mesa de traslación se debió desplazar para que el detector lograra medir la potencia del haz en esa región.

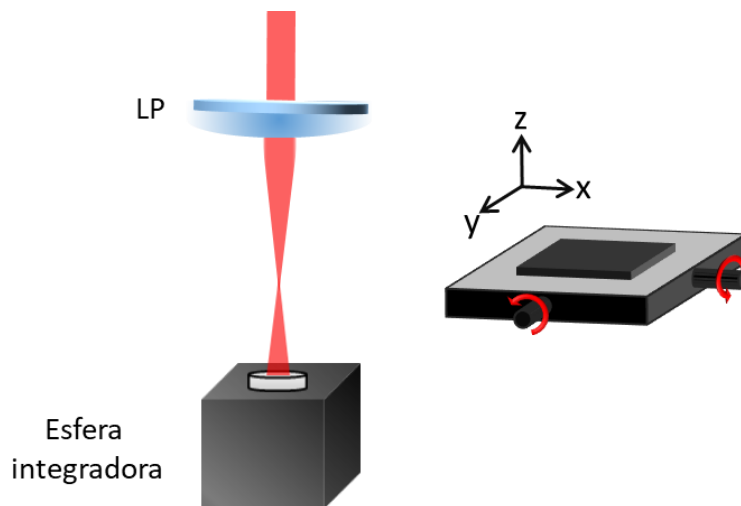


Figura 11. Configuración experimental para la medición de potencia del haz láser.

3.2.2 Control de la polarización

La fuente láser utilizada en este experimento produce luz polarizada linealmente, con orientación paralela al eje x , usando como referencia el sistema de coordenadas de la muestra (Figura 12.a).

Con el fin de modificar y controlar la polarización del láser, se utilizó un dispositivo óptico conocido como placa retardadora de cuarto de onda (placa $\lambda/4$). Esta placa está diseñada para transformar luz polarizada linealmente en luz con polarización circular o elíptica. El estado de polarización resultante dependerá del ángulo que forme la polarización incidente con uno de los ejes ópticos de la placa; si la polarización incide a 0° o 90° respecto a uno de los ejes, el estado de polarización no se verá modificado. En cambio, si la polarización incidente forma un ángulo de 45° con uno de los ejes, se obtendrá luz con polarización circular (Figura 12.b). Para cualquier otro ángulo, la luz pasará a tener polarización elíptica.

En la Figura 12 (a) se ilustra la configuración experimental utilizada para controlar la polarización del láser. La placa $\lambda/4$ se colocó sobre una montura giratoria con graduación angular, que permite modificar la orientación de los ejes principales respecto a la polarización del haz incidente y de esta manera controlar la polarización del haz que incide sobre la muestra.

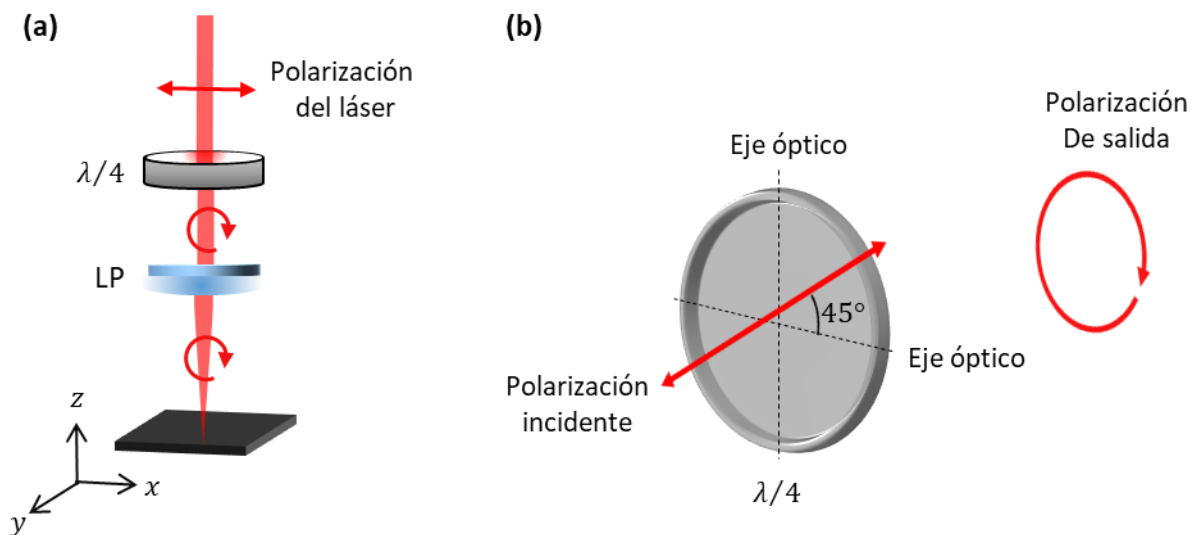


Figura 12. Arreglo experimental para el control de la polarización láser (a) Efecto de una placa de un cuarto de onda. (b) Transformación de polarización lineal a circular.

3.3 Caracterización espacial del haz láser

El haz láser, generado por la fuente Satsuma Amplitude HP², se propaga en el modo fundamental TEM_{00} , es decir, el perfil transversal de intensidad del haz puede ser descrito por una función Gaussiana. De acuerdo con los datos del fabricante, el factor de calidad del haz láser (M^2) está dado por $M_x^2 = 1.17$ en

x y $M_y^2 = 1.09$ en y . El diámetro del haz, donde la intensidad decae a un valor de $1/e^2$, es de $D_x = 2.63 \text{ mm}$ en x y $D_y = 2.44 \text{ mm}$ en y .

Cuando un haz Gaussiano es enfocado mediante una lente, el frente de onda converge al plano focal, donde se forma una cintura del haz, tal como se muestra en la Figura 13. La capacidad de medir el tamaño del haz en el plano focal, es muy importante en el procesamiento de materiales, ya que este parámetro ayuda a determinar la fluencia del láser. En general, el radio del haz en el plano focal se representa por ω_0 , y se mide en donde el máximo intensidad decae a $1/e^2$. A partir de la teoría de propagación de haces Gaussianos es posible obtener el valor de ω_0 por medio de la siguiente expresión:

$$2\omega_0 = 4 \frac{\lambda f}{\pi D}, \quad (27)$$

donde λ es la longitud de onda del láser, f es la distancia focal de la lente y D el diámetro del haz en la lente. La Ecuación 25 considera las condiciones de un haz Gaussiano ideal, que difícilmente se pueden satisfacer en un sistema láser real. Por lo tanto, para obtener con mayor precisión el radio del haz en el plano focal, se debe optar por técnicas de medición directa.

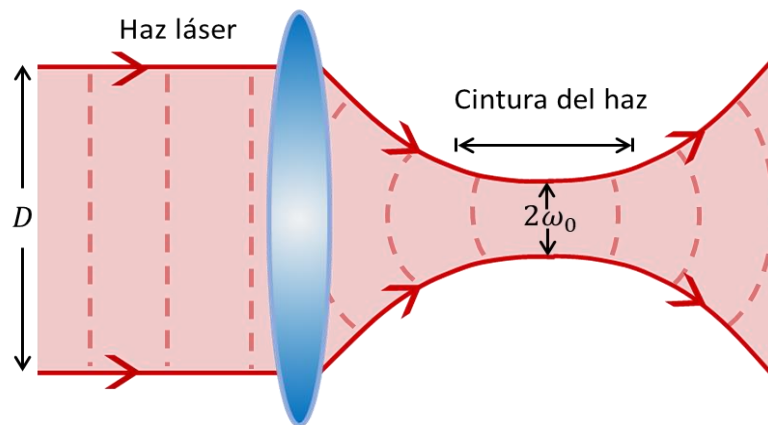


Figura 13. Propagación de un haz láser Gaussiano a través de una lente convergente.

En este trabajo se midió el tamaño del haz con ayuda del sistema PEB. Con esta técnica se obtuvieron imágenes del perfil transversal de intensidad del haz enfocado sobre la muestra. Estas imágenes presentan un factor de magnificación dado por el sistema de dos lentes del PEB:

$$\text{Magnificación} = \frac{f_m}{f_p}, \quad (28)$$

donde f_m y f_p son la distancia focal de la lente de magnificación y de procesado, respectivamente. Para medir el tamaño del haz, las imágenes obtenidas fueron procesadas con ayuda del software ImageJ, en donde, además del factor de magnificación, se consideró la conversión de píxeles a micrómetros dados por el tamaño de pixel de la cámara CCD ($3.2 \mu\text{m} \times 3.2 \mu\text{m}$). En la Figura 14 (a) se muestra una de las imágenes capturadas del haz enfocado sobre la superficie de la muestra. Debido a que el haz no presenta una forma Gaussiana perfecta, fue necesario extraer el perfil de intensidad en los ejes x y y , tal como se muestra en la Figura 14 a y b. Posteriormente, con ayuda del software OriginLab, se ajustó una curva Gaussiana en cada perfil de intensidad. Dentro del software, solo es posible calcular el ancho del haz a la mitad del máximo de intensidad (FWHM, por sus siglas en ingles). Para determinar el radio del haz ω_0 en donde la intensidad decae a un valor $1/e^2$, se utilizó la siguiente equivalencia:

$$2\omega_{0,x,y} = \sqrt{\frac{2}{\ln 2}} FWHW_{x,y}. \quad (29)$$

La expresión anterior se puede obtener a partir de la distribución de intensidad para un haz Gaussiano descrita en la ecuación 3.

Por otra parte, en el contexto de procesamiento de materiales con láser, se debe considerar el área efectiva, o bien el radio efectivo de la sección transversal del haz (ecuación 10). Para un haz Gaussiano, el radio efectivo r es menor que ω_0 por un factor de $\sqrt{2}$ (Paschotta, 2008). En este sentido, a partir de la ecuación 29 y considerando el factor de magnificación, el radio efectivo del haz se calculó de la siguiente manera:

$$r_{0,x,y} = \frac{0.6005 (FWHM_{x,y})}{\text{Magnificación}}, \quad (30)$$

el factor 0.6005 se obtiene de sustituir $r = \omega_0/\sqrt{2}$ en la ecuación 29.

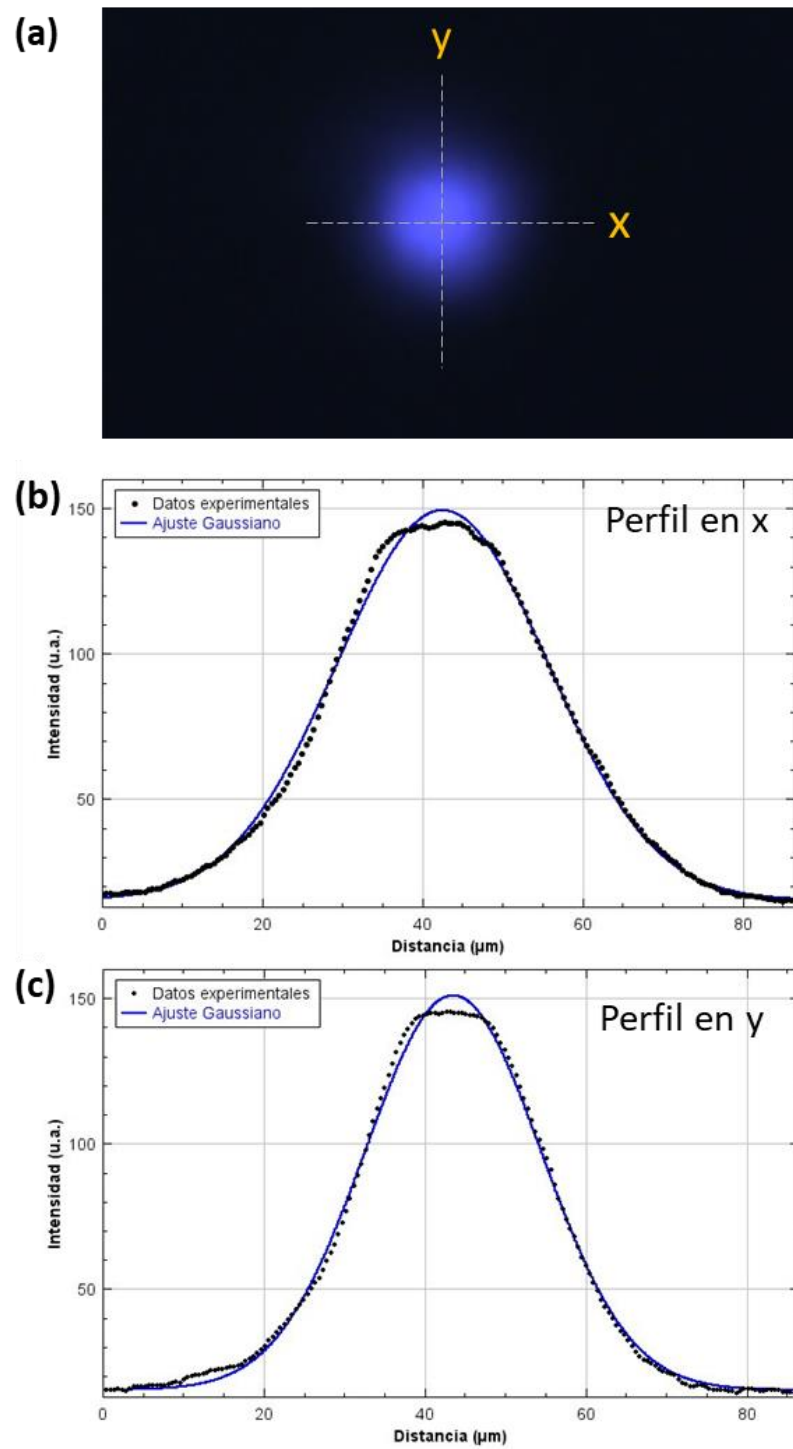


Figura 14. Caracterización espacial de un haz Gaussiano (a) Imagen de la sección transversal del haz. (b) Perfil de intensidad en el eje x (c) Perfil de intensidad en el eje y .

3.4 Técnicas de caracterización

Como parte fundamental de este trabajo fue necesario analizar las características morfológicas de las LIPSS, tales como periodicidad, orientación y uniformidad. Para este propósito, se utilizaron diferentes técnicas de microscopía, las cuales se describen a continuación:

Microscopía Óptica (OM, por sus siglas en inglés): Esta técnica permite observar en un tamaño aumentado estructuras que son imperceptibles a simple vista. Su funcionamiento se basa en el uso de un conjunto de lentes y de luz visible. El sistema óptico consiste en una fuente de luz, para iluminar la muestra; un condensador que concentra la luz sobre la muestra; el objetivo, que es un conjunto de lentes que permiten aumentar la imagen y finalmente el ocular, que amplía la imagen que proviene del objetivo. La resolución espacial de un microscopio óptico convencional es aproximadamente de $0.2 \mu m$, el cual está dado por el límite de difracción.

Existen dos formas de observación a través de un microscopio óptico, que dependen del tipo de exposición de la luz: por transmisión o por reflexión. En microscopía por transmisión, el haz de luz atraviesa la muestra. Mientras que, en microscopía por reflexión, el haz es reflejado por la superficie de la muestra.

En este trabajo se utilizó el microscopio óptico Olympus BX41 (Figura 15), con el cual fue posible obtener magnificaciones de hasta 100 veces la dimensión original del objeto.



Figura 15. Microscopio óptico Olympus BX41. Recuperado de webstore.diaginc.com.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés): Esta técnica ofrece un amplio rango de información procedente de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un área determinada de la superficie con un haz de electrones mientras que en el monitor se visualiza la información colectada por los detectores. Existen diferentes tipos de detectores:

- *Detector de electrones secundarios (SE):* ofrece una imagen blanco y negro de la topografía de la superficie, es la señal más adecuada para la observación de muestras por ser la de mayor resolución.
- *Detector de electrones retrodispersados (BSE):* ofrece una imagen de la superficie con menor resolución, pero es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes, es decir, nos brinda información sobre la fase de los elementos que componen a la muestra.
- *Detector de rayos X (EDS):* recibe los rayos X procedentes de cada punto sobre la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Nos brinda información analítica cualitativa y cuantitativa de la muestra, por eso se le conoce como Microanálisis por EDS.

En este trabajo se utilizó un SEM modelo Hitachi SU3500 (Figura 16) con capacidad de resolución de 7 nm utilizando el detector SE.



Figura 16. Microscopio electrónico de barrido Hitachi SU3500. Recuperado de www.hitachi-hightech.com.

Microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés): Esta técnica permite obtener imágenes en 3D de la topografía de superficies, con alta resolución. El principio de funcionamiento del AFM se basa en una punta muy afilada (de pocos nanómetros) que, a través de barridos sobre la superficie, detecta fuerzas interatómicas de Van der Waals. Simultáneamente, se genera una señal que va formando la imagen de la superficie a lo largo del barrido. Un AFM puede trabajar en dos modos de operación; modo estático y modo dinámico. En este trabajo se utilizó un AFM NanoSurf Flex (Figura 17) con un controlador C3000, con capacidad de resolución de $100 \mu\text{m}$ en el plano xy y $10 \mu\text{m}$ en z .

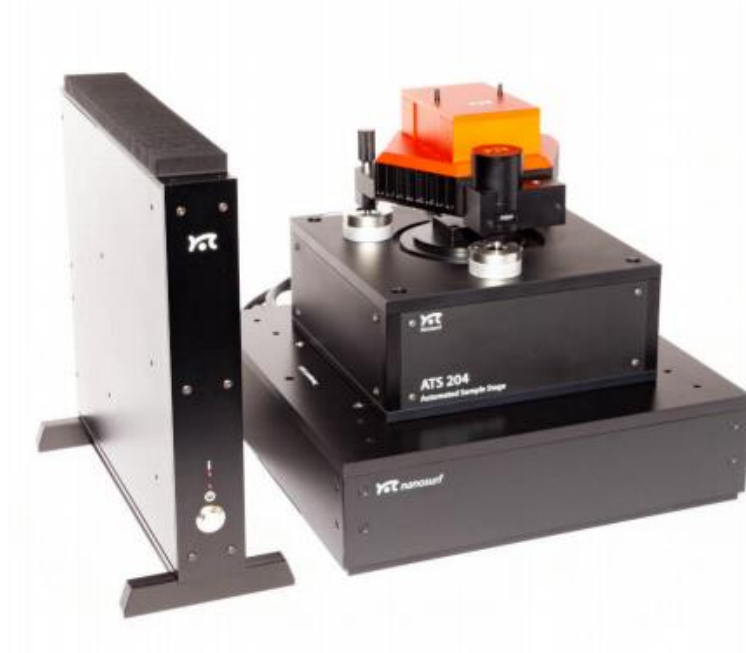


Figura 17. Microscopio de fuerza atómica AFM NanoSurf Flex. Recuperado de www.nanosurf.com.

Capítulo 4. Análisis de Resultados Experimentales

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos tras realizar diversos experimentos que involucran la optimización de parámetros para la formación de LIPSS uniformes en la película delgada de bismuto, generación de LIPSS en áreas extendidas y el control de la polarización del haz incidente. En este sentido, se analizaron las características estructurales de las LIPSS en función de distintos parámetros de irradiación, así como el efecto de la polarización de la radiación en la morfología de las LIPSS.

4.1 Optimización de parámetros para generar LIPSS en bismuto

Recientemente, dentro del grupo de investigación, se reportó la formación de LIPSS en bismuto generadas con una fluencia por pulso por debajo del umbral de ablación (Santillan et al., 2020). En este contexto y para fines de este proyecto, se buscó generar LIPSS en una película delgada de bismuto, de 500 nm de grosor, trabajando por debajo del umbral de ablación del material. Siguiendo la metodología descrita en la sección 3.3.1 de la tesis de Gutierrez (2019), se determinó que la fluencia umbral por pulso de nuestra muestra es de 84.45 mJ/cm. Considerando este valor se generó una matriz de irradiaciones puntuales, variando la fluencia por pulso y el número de pulsos depositados, tal como se muestra en la Figura 18. Las irradiaciones se realizaron con pulsos láser de 270 fs a una frecuencia de repetición de 10 kHz. Para la selección de esta frecuencia se consideró el tiempo característico de difusión térmica en la película delgada, el cual se obtiene a partir de la siguiente ecuación (Leung & Tam, 1984):

$$t_c = \frac{r^2}{4D}, \quad (31)$$

donde r es el radio del haz que incide sobre la muestra, y D es la difusividad térmica del material. Esta ecuación describe el tiempo que requiere el área irradiada para recuperar su temperatura inicial después de la incidencia un pulso láser. Para un área definida por $r = 40 \mu\text{m}$, el tiempo característico de difusión térmica es $t_c = 60 \mu\text{s}$. Para una frecuencia de 10 kHz, la separación entre pulsos correspondiente es de $\Delta t = 100 \mu\text{s}$, así $\Delta t > t_c$, por lo tanto, la superficie irradiada regresa a la temperatura inicial antes de la incidencia del siguiente pulso. De esta manera, se evitaron efectos térmicos acumulativos durante la interacción con múltiples pulsos.

En la Figura 18 se muestran las micrografías ópticas de la superficie después de ser irradiada con 1, 30, 50, 100, y 200 pulsos láser, variando la fluencia por pulso con valores de 16.8, 21.9, 26.7, y 32.5 mJ/cm^2 . Todas las irradiaciones se realizaron a incidencia normal con luz linealmente polarizada. Cada pulso fue depositado en un área definida por un haz gaussiano de radio $r = 40 \mu\text{m}$.

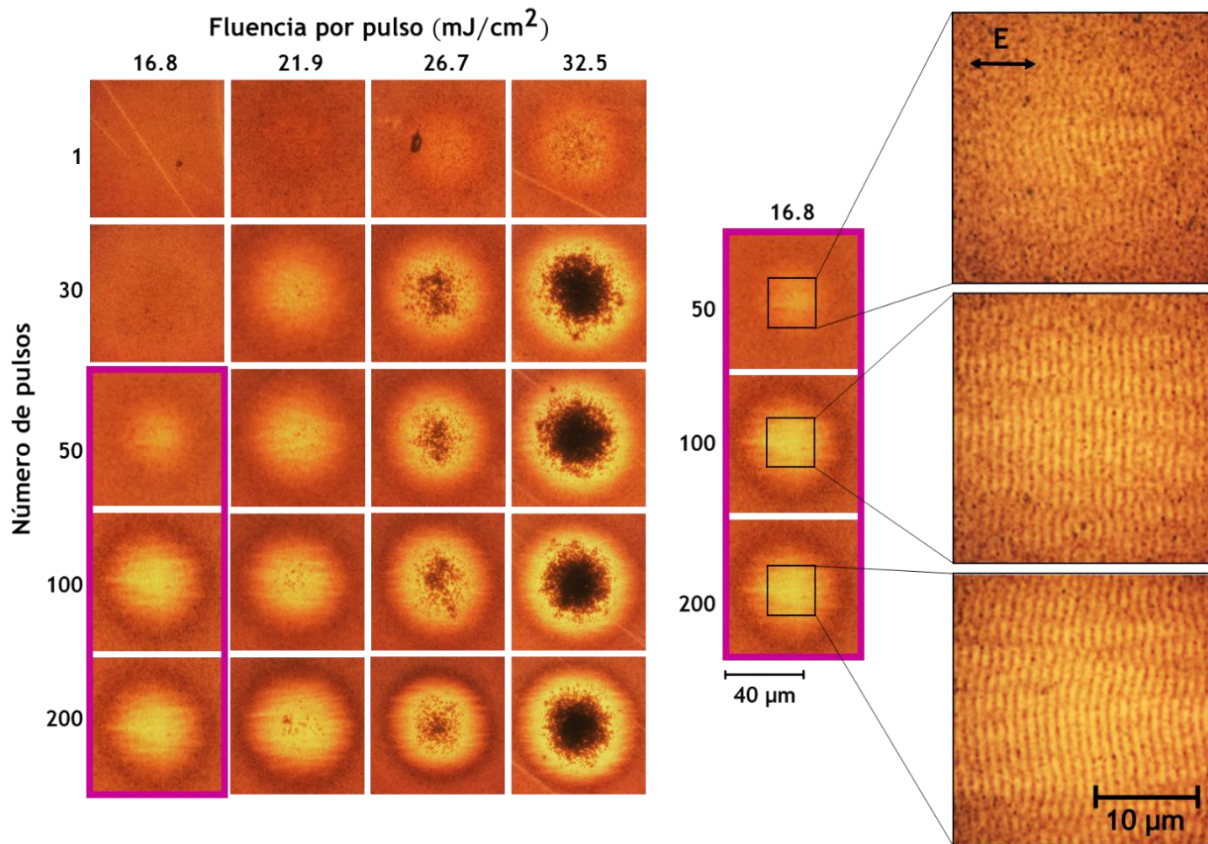


Figura 18. Micrografías ópticas de irradiaciones en la superficie de bismuto a diferentes fluencias por pulso, variando la cantidad de pulsos depositados.

En la Figura 18 se puede observar que la interacción con un solo pulso induce cambios en la morfología de la superficie, esto se hace más evidente a fluencias por pulso $F_p \geq 26.7 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Considerando que el rango de fluencias utilizadas corresponde a valores por debajo del umbral ablación, es de esperarse que no ocurra remoción del material para un solo pulso, sin embargo, se puede observar que al depositar una mayor cantidad de pulsos con fluencias $F_p \geq 21.9 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ se induce ablación en la zona central de irradiación. Este fenómeno ocurre debido a efectos de incubación que facilitan la absorción de energía en cada pulso consecutivo, reduciendo el umbral de ablación al incrementar la cantidad de pulsos depositados (Dumitru et al., 2002). En las micrografías de la Figura 18 se observa que para una

fluencia $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$ no se inducen daños por ablación, además, a partir de 50 pulsos se aprecia la formación de LIPSS en el centro del área irradiada con una orientación perpendicular a la polarización incidente. La uniformidad y definición de las LIPSS mejora al aumentar el número de pulsos depositados, tal como se muestra en la magnificación de las micrografías correspondientes a 50, 100 y 200 pulsos. Para fluencias $F_p \geq 21.9 \text{ mJ/cm}^2$ la formación de LIPSS ocurre alrededor de la zona ablacionada.

4.2 Generación de LIPSS en áreas extendidas

Desde el punto de vista tecnológico, el estudio de las LIPSS ha recibido gran atención debido a sus aplicaciones en la funcionalización de superficies (Florian et al., 2020). En este sentido, es importante explorar la capacidad de las LIPSS para nanoestructurar superficies en áreas extendidas. En la sección anterior se determinó la fluencia y la cantidad de pulsos óptimos para generar LIPSS en un área puntual. Sin embargo, para generar LIPSS en áreas extendidas se requiere generar barridos del láser sobre la muestra, por lo tanto, se debe considerar la velocidad de barrido (v) que será definida por el número efectivo de pulsos depositados (N_{eff}). La velocidad de barrido se puede calcular a partir de la Ecuación 12, donde $v = (2\omega_0/N_{eff})f_{rep}$. En nuestro experimento, la velocidad de barrido está limitada a la velocidad límite de la mesa de traslación ($v = 3000 \mu\text{m/s}$). Bajo esta consideración, se generaron diferentes barridos variando la velocidad y la separación de traslape Δy , que corresponde a la separación entre cada barrido tal como se ilustra en la Figura 19.

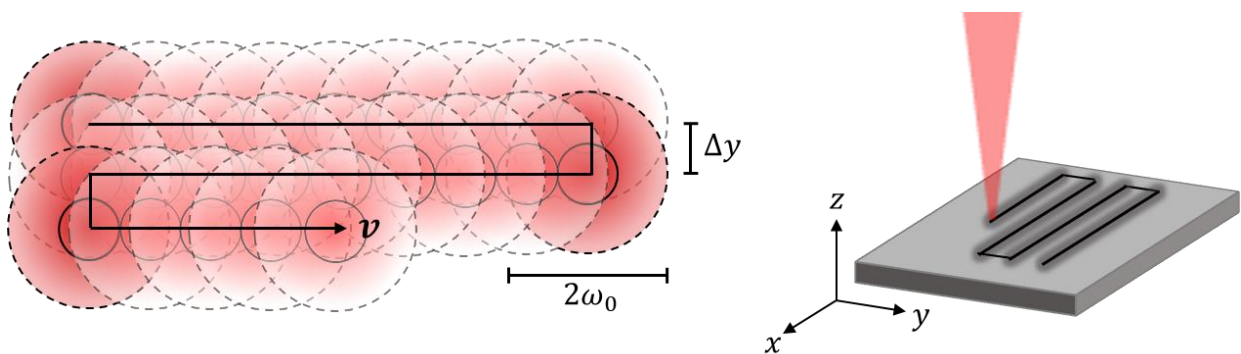


Figura 19. Esquema representativo de barridos generados por pulsos láser superpuestos. La separación entre cada barrido es Δy , el diámetro del haz incidente está definido por $2\omega_0$, v indica la dirección de la velocidad de barrido.

El criterio utilizado para establecer la separación Δy consistió en medir el diámetro del área definida por las LIPSS en las irradiaciones puntuales, en la Figura 20 se observa que para 200 pulsos las LIPSS se forman en un área definida por un diámetro $d = 30 \mu m$. Por lo tanto, a pesar de que el ancho del haz incidente sea de $80 \mu m$, las LIPSS se forman en un área menor donde la fluencia local es máxima. De esta manera, se definió una separación $\Delta y = 25 \mu m$ para asegurar el acoplamiento de las LIPSS entre cada barrido.

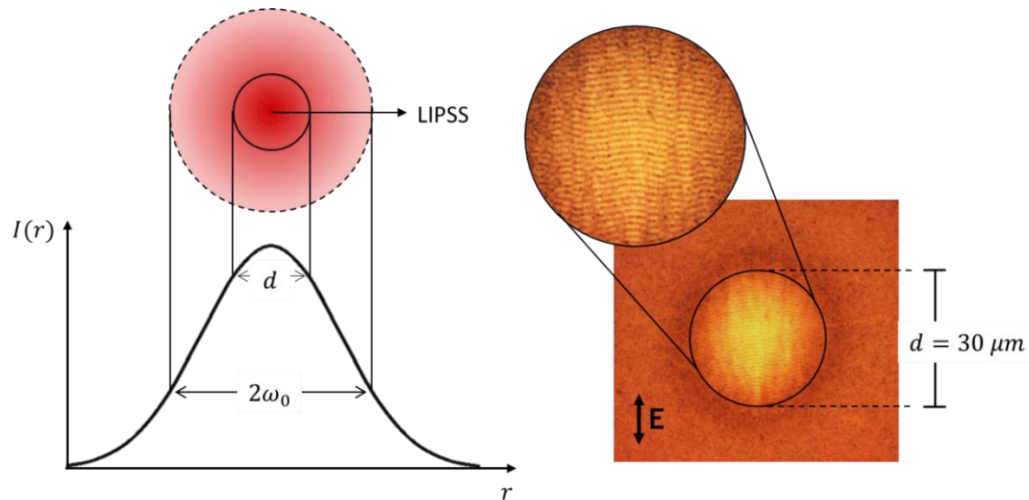


Figura 20. Representación del área definida por las LIPSS dentro de una zona irradiada de manera puntual con 200 pulsos a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$.

En la Figura 21 se muestran las micrografías SEM de LIPSS generadas por tres barridos láser con una separación $\Delta y = 25 \mu m$, que corresponde a un traslape del 50 % entre cada barrido. Los barridos se generaron a una velocidad $v = 2200 \mu m/s$ ($N_{eff} = 364$) con $f_{rep} = 10 \text{ kHz}$ y $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$. A partir de las micrografías SEM se determinó que el área definida por las LIPSS es de $400 \mu m \times 75 \mu m$. En la Figura 21 se muestra la magnificación de una zona en la cual dos barridos se traslapan.

Se puede observar que las LIPSS correspondientes a cada barrido logran acoplarse entre sí, generando que el traslape sea casi indistinguible. De esta manera, se logró generar LIPSS de manera homogénea sobre todo el área.

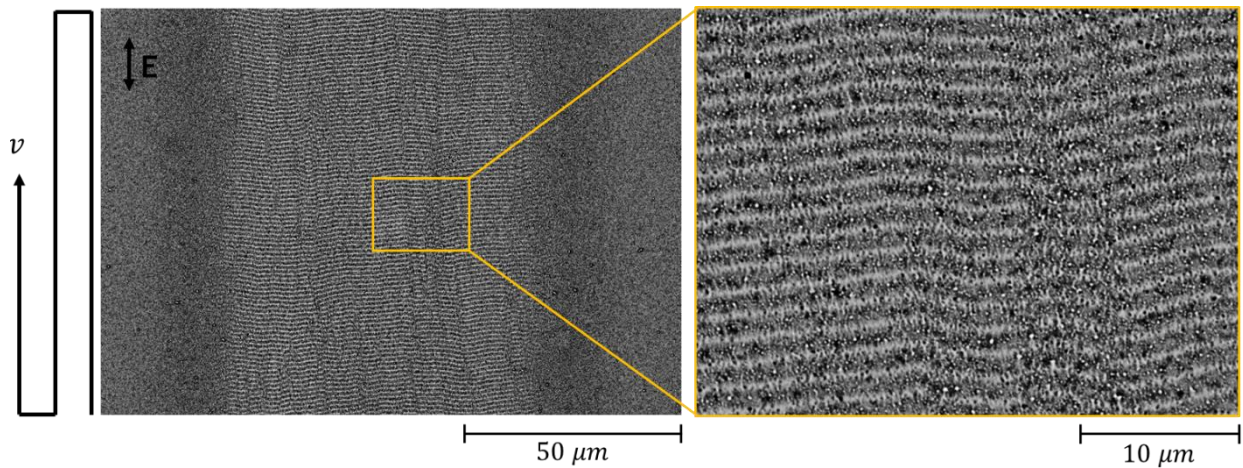


Figura 21. Micrografías SEM de LIPSS generadas por tres barridos láser con polarización lineal a una velocidad $v = 2200 \mu\text{m/s}$ ($N_{eff} = 364$) a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{mJ/cm}^2$. El traslape entre cada barrido es del 50 %.

4.3 Efecto de la polarización en la formación de LIPSS

La polarización de la luz es un parámetro fundamental en el control de las LIPSS. En las secciones anteriores se demostró que, al irradiar con luz linealmente polarizada, las LIPSS se forman de manera perpendicular a la polarización incidente. En esta sección se exploran de manera experimental los efectos de diferentes estados de polarización en la formación de las LIPSS. Para esto se utilizó una placa retardadora de cuarto de onda para modificar la polarización incidente, con esta placa es posible obtener luz con polarización circular y elíptica a partir de la polarización lineal definida por el láser.

Como primer análisis se realizaron barridos láser con polarización circular. Considerando los resultados obtenidos por las irradiaciones con polarización lineal, se utilizó una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$ y una frecuencia de repetición $f_{rep} = 10 \text{ kHz}$. En la Figura 22 se muestran las micrografías SEM de las estructuras generadas con polarización circular mediante barridos láser a una velocidad $v = 1500 \mu\text{m/s}$ ($N_{eff} = 533$). En apariencia, las estructuras obtenidas no tienen una geometría definida, sin embargo, se puede apreciar que siguen un patrón circular que hace evidente la correlación entre la polarización incidente y la formación de las estructuras.

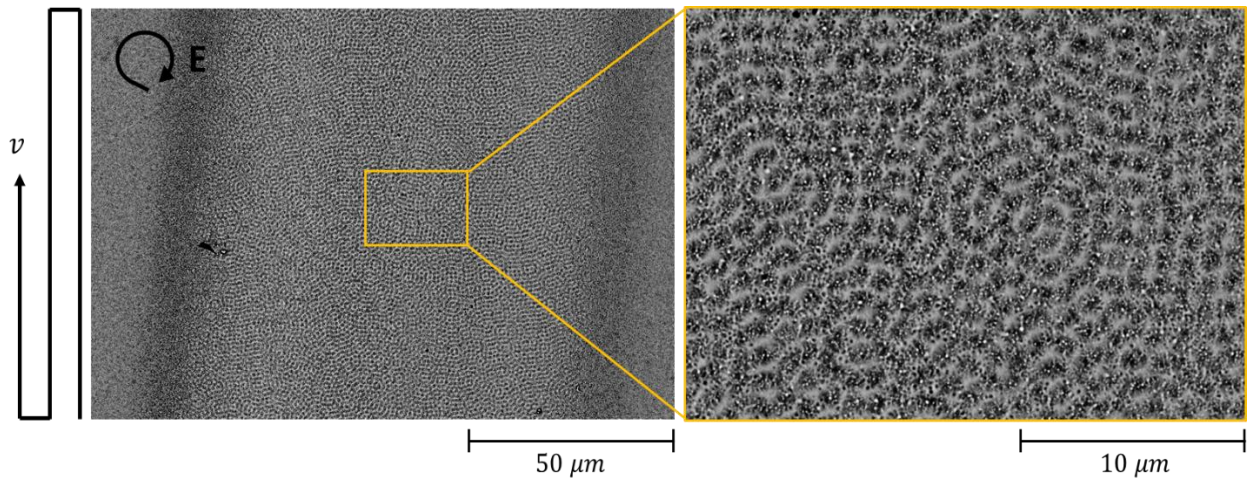


Figura 22. Micrografías SEM de LIPSS generadas por tres barridos láser con polarización circular a una velocidad $v = 1500 \mu\text{m/s}$ ($N_{\text{eff}} = 533$) a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$. El traslape entre cada barrido es del 50 %.

La placa retardadora de un cuarto de onda nos permite modificar la polarización de la luz con diferentes grados de elipticidad. Para esto es necesario rotar la placa y de esta manera se modifica tanto la elipticidad como la inclinación de la elipse que describe la polarización de salida. En la Figura 23 se muestran las micrografías SEM de las LIPSS formadas con polarización elíptica, que se obtuvo al rotar la placa de un cuarto de onda a un ángulo de 30° . Las LIPSS se generaron mediante barridos láser a una velocidad $v = 1500 \mu\text{m/s}$ ($N_{\text{eff}} = 533$). Se puede observar que se forman LIPSS con orientadas de manera perpendicular al semieje mayor de la elipse que describe la polarización incidente.

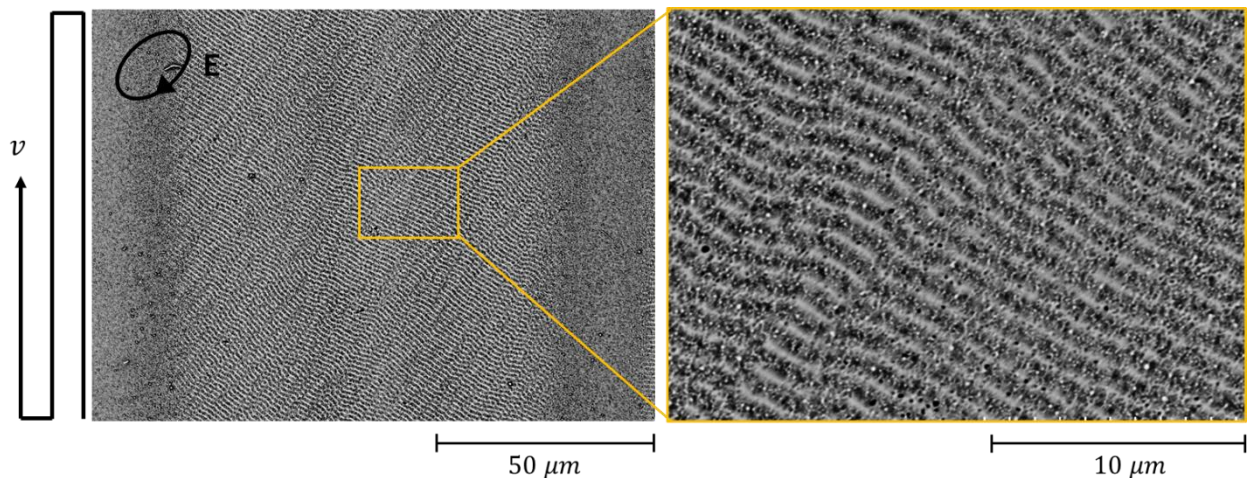


Figura 23. Micrografías SEM de LIPSS generadas por tres barridos láser con polarización elíptica a una velocidad $v = 1500 \mu\text{m/s}$ ($N_{\text{eff}} = 533$) a una fluencia por pulso $F_p = 16.8 \text{ mJ/cm}^2$. El traslape entre cada barrido es del 50 %.

4.4 Análisis de periodicidad y uniformidad

Para determinar la periodicidad y uniformidad de las LIPSS, se realizó un análisis de Fourier de las imágenes SEM correspondientes a las estructuras generadas con polarización lineal, elíptica y circular. En la Figura 24 se muestran las micrografías SEM y sus respectivas transformadas de Fourier (FFT), así como el perfil transversal de intensidad de cada espectro, el cual corresponde a la sección transversal marcada por una línea amarilla. El espectro de Fourier de cada micrografía presenta dos óvalos o lúnulas principales, equidistantes respecto al centro. La frecuencia espacial, k , asociada a la periodicidad, Λ , de las LIPSS se relaciona como $k=2\pi/\Lambda$, y se localiza en los máximos de intensidad, tal como se muestra en el perfil transversal de cada FFT. En la Tabla 4 se muestran las periodicidades medidas, correspondientes a las frecuencias determinadas en el perfil transversal de la FFT de las diferentes estructuras.

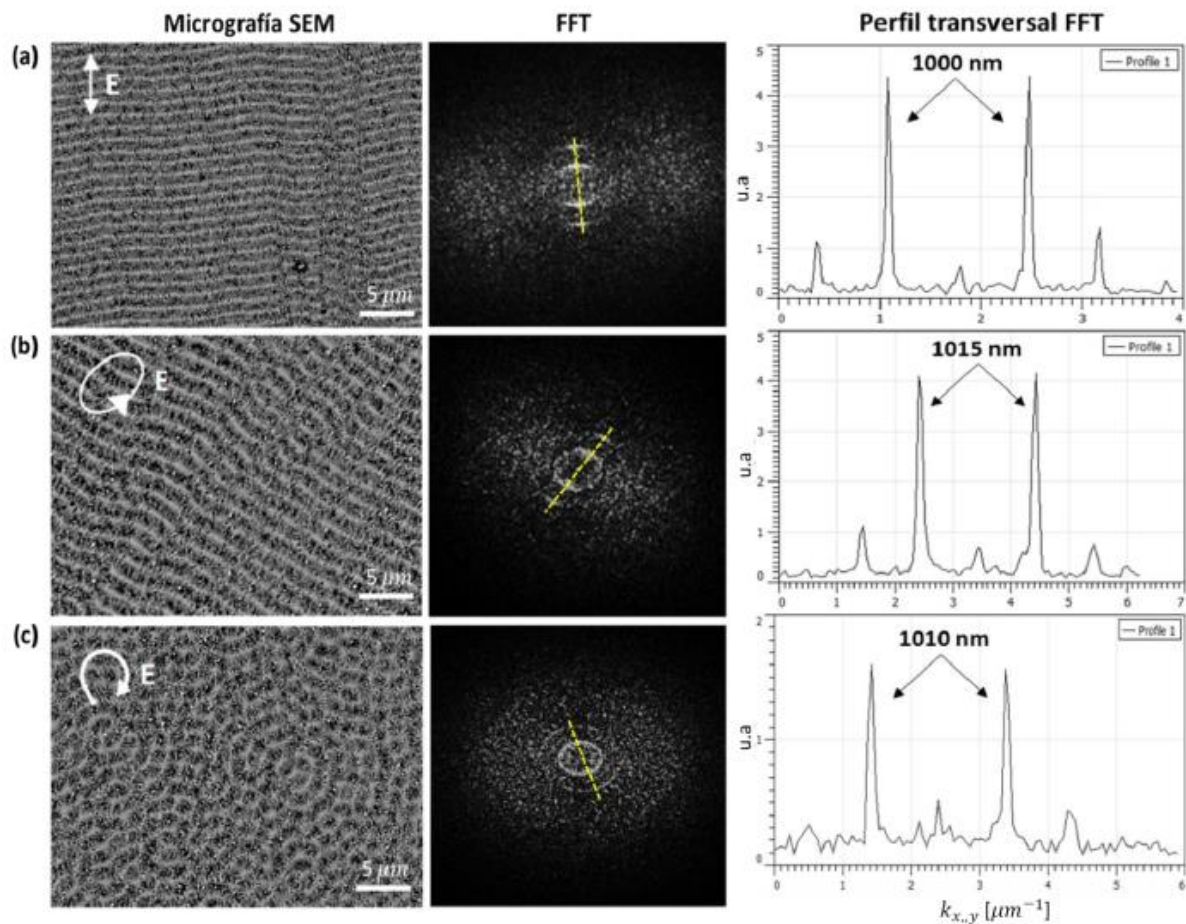


Figura 24. Micrografías SEM de LIPSS en bismuto generadas con polarización (a) lineal a (b) elíptica y (c) circular. De lado derecho se encuentra la transformada de Fourier correspondiente a cada micrografía SEM, así como el perfil transversal de cada espectro.

Además de las frecuencias asociadas a las periodicidades de las LIPSS, en la Figura 24, se puede apreciar que la FFT de cada estructura exhibe otra frecuencia en la misma dirección que las LIPSS. Estas frecuencias podrían estar asociadas a la formación periódica de pequeñas crestas en medio de las ondulaciones de las LIPSS.

A partir de la FFT de las micrografías SEM fue posible medir el ángulo de dispersión angular en la orientación de las LIPSS (DLOA, por sus siglas en inglés), este parámetro define la uniformidad de las LIPSS y puede ser interpretado en la FFT como el ángulo de apertura de las lúnulas. En la Tabla 4 se muestran los valores de DLOA obtenidos tras analizar las micrografías SEM de las diferentes estructuras descritas en la Figura 24.

Tabla 4. Periodicidad y DLOA determinados a partir del análisis de Fourier de las micrografías SEM.

Polarización	Periodicidad	DLOA
Lineal	1000 <i>nm</i>	58°
Elíptica	1010 <i>nm</i>	82°
Circular	1015 <i>nm</i>	180°

Capítulo 5. Análisis de Resultados Numéricos

Con base en los resultados experimentales obtenidos, se implementó el modelo vectorial de múltiple esparcimiento plasmónico para estudiar de manera teórica el efecto de la polarización en la formación de las LIPSS.

5.1 Análisis de rugosidad de la película de bismuto

Con el fin de implementar el modelo teórico y reproducir los resultados experimentales, fue necesario conocer las condiciones iniciales de rugosidad de la superficie. En la Figura 25 (a) se muestra la imagen AFM en 3D de la película de bismuto, la medición se realizó en un área de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. En la Figura 25 (b) se muestra un acercamiento a la superficie en 3D, se puede observar que sobre la superficie hay una distribución de granos de diferentes tamaños. En la Figura 25 (c) se muestra la imagen en 2D, sobre esa imagen se aplicó un filtro (Figura 3 d) para identificar el límite de altura en el que se empiezan a distinguir granos individuales. Se encontró que a partir de una altura de 75 nm se distingue de manera individual cada grano. La distribución de alturas va de 75 nm a 400 nm . Los granos con alturas mayores a 120 nm son estadísticamente pocos, por lo tanto, no se tomaron en cuenta.

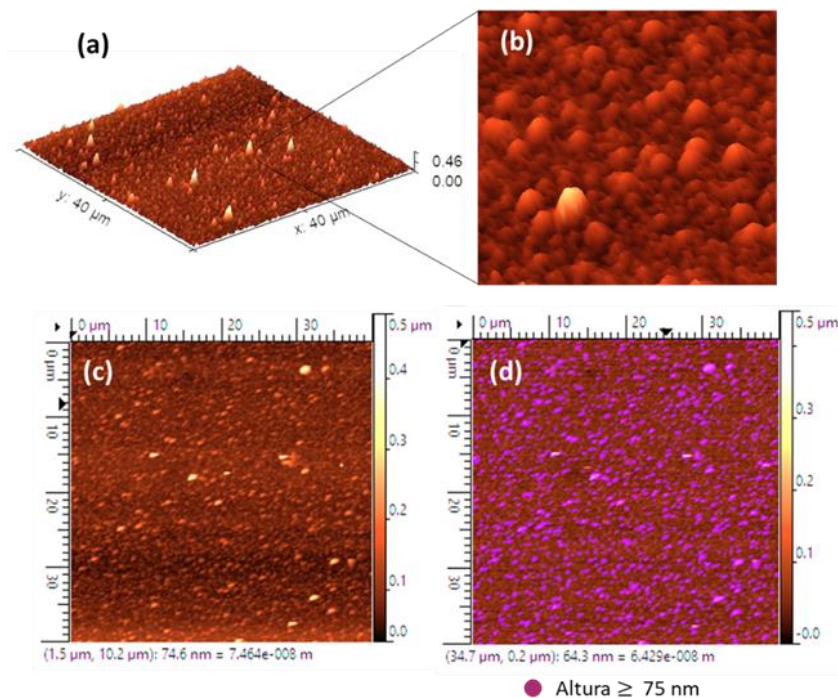


Figura 25. Imágenes de la superficie de bismuto, tomadas con AFM. (a) Imagen 3D de la película de bismuto, (b) acercamiento a la superficie 3D, (c) imagen en 2D, (d) filtro de altura aplicado a la imagen 2D.

Considerando lo anterior, se aplicó otro filtro sobre la imagen de la Figura 25 (d), que selecciona los granos por su radio en el plano xy , con este filtro, la distribución de radios va de 130 nm a 360 nm , sin embargo, la mayor cantidad de granos se concentra en radios de 130 nm a 230 nm . Para implementar el modelo teórico, se consideran los granos como esparcidores puntuales, por lo tanto, deben cumplir con la aproximación dipolar $r \ll \lambda$. Dentro del rango considerado ($130 \text{ nm} < r < 230 \text{ nm}$) se encontró que 25 granos cumplen con las condiciones de este análisis, con un radio de grano promedio de 150 nm .

5.2 Simulaciones

Con base en los resultados obtenidos por el análisis de los parámetros de rugosidad de la película de bismuto, y con ayuda del software Matlab, se modeló una distribución aleatoria de 25 esparcidores puntuales con un radio de 150 nm , en un área de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. El arreglo de esparcidores utilizado se muestra en la Figura 26.

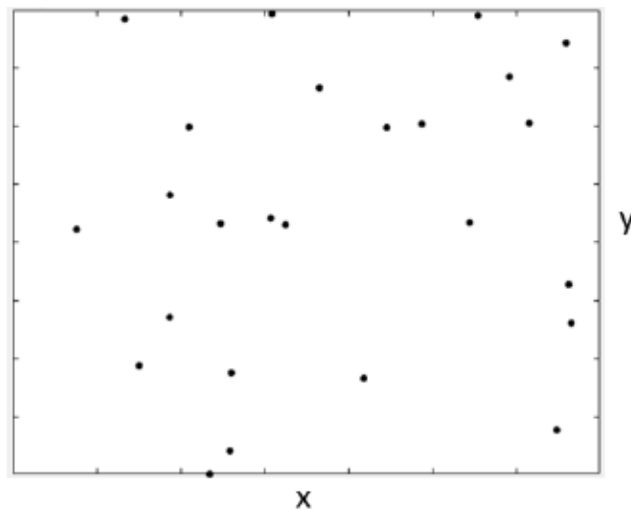


Figura 26. Distribución aleatoria de 25 esparcidores con un radio de 150 nm , en un área de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$.

Se consideró la interfaz metal-dieléctrico empleada en los experimentos. La constante dieléctrica del bismuto a $\lambda=1030 \text{ nm}$ es $\varepsilon = -69.92 + i 5.85$, el medio dieléctrico es el aire con $\varepsilon_d = 1$. Para realizar los cálculos se consideró una onda plana incidiendo sobre el arreglo de esparcidores propuesto en la Figura 26. La onda incidente es esparcida en ondas cilíndricas en cada punto. Estas ondas SPPs esparcidas, pueden

interferir entre sí, generando patrones de interferencia cuyo periodo corresponde a la longitud de onda del SPP. Se realizaron cálculos de la interferencia entre la onda plana incidente y la distribución del campo SPP esparcido. De acuerdo con la ecuación 17, si la onda plana incide de manera normal a la superficie, se espera que las estructuras tengan una periodicidad $\Lambda_{LIPSS} = \lambda_{SPP} = 1028 \text{ nm}$. Los cálculos se realizaron para las tres polarizaciones consideradas en los experimentos; lineal, elíptica y circular. En la Figura 27 se muestran los resultados de los cálculos numéricos, se puede observar el patrón de intensidad de la interferencia, entre la onda incidente con el campo SPP esparcido, para cada una de las polarizaciones consideradas. También se muestra la FFT de cada estructura y las mediciones de periodicidad y DLOA obtenidas por el análisis de Fourier.

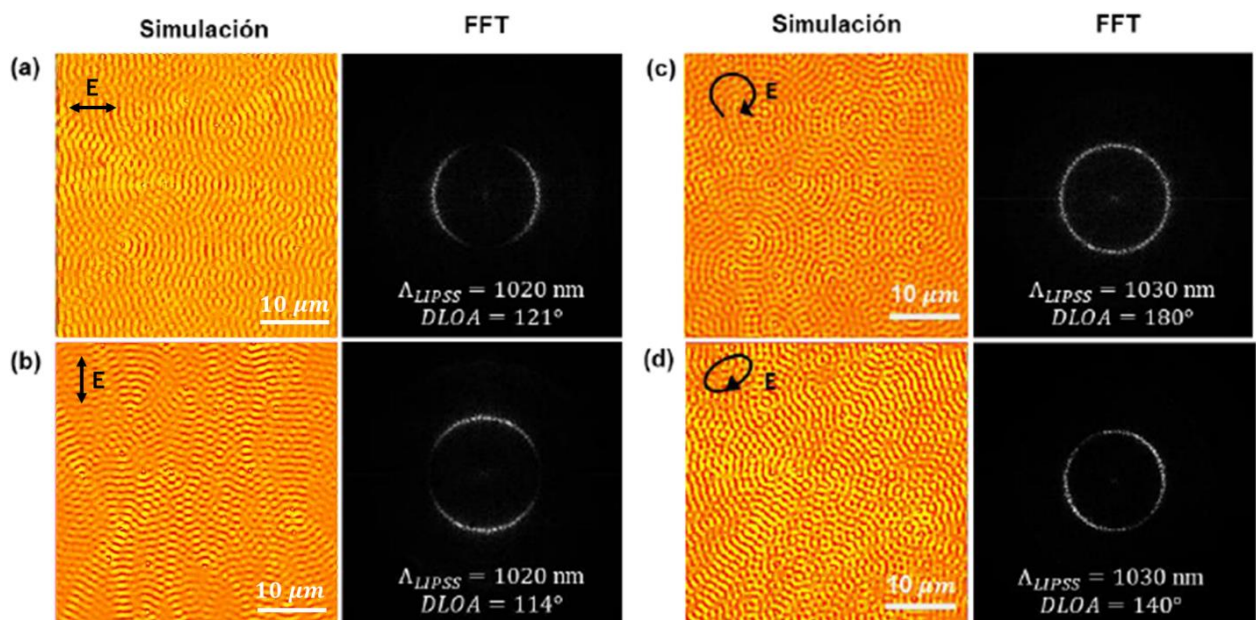


Figura 27. Resultados del modelo teórico. Distribución de intensidad del patrón de interferencia entre la luz incidente y el esparcimiento SPP del arreglo aleatorio de esparcidos. FFT y análisis de Fourier correspondiente a cada estructura.

En la Figura 27 se puede observar que los patrones de intensidad obtenidos con las simulaciones coinciden con la morfología de las LIPSS generadas de manera experimental. En ambos casos, las LIPSS presentan una fuerte dependencia con la dirección de oscilación del campo eléctrico (polarización) de la luz incidente. Sin embargo, los resultados numéricos muestran que la regularidad y definición de las LIPSS es menor en comparación con los resultados experimentales. Estas diferencias se deben a que el modelo teórico utilizado en las simulaciones no considera los efectos de retroalimentación generados por la

interacción con un tren pulsos. Es decir, solo considera el efecto inducido por un solo pulso. La irradiación con un solo pulso puede generar cambios en la topografía de la superficie, sin embargo, es a partir de múltiples pulsos que las LIPSS se presentan de manera más definida y regular, tal como se muestra en los resultados obtenidos en el capítulo 4.1. Esto puede ocurrir a través de efectos de incubación que facilitan la absorción de energía en cada pulso consecutivo, haciendo que la uniformidad y definición de las LIPSS mejore al aumentar el número de pulsos depositados

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo de tesis se demuestra por primera vez el efecto de la polarización en la formación de LIPSS en películas delgadas de bismuto con pulsos ultra-cortos y fluencias por debajo del umbral de ablación. En este contexto, en este trabajo se consideraron estados de polarización lineal, elíptico y circular. Se realizaron irradiaciones puntuales y barridos que permitieron determinar los parámetros de irradiación óptimos, considerando la uniformidad de las estructuras, para la generación de LIPSS en áreas extendidas. En este sentido, se reportan valores de DLOA de 58° , 82° y 180° para polarizaciones lineal, elíptica y circular, respectivamente. Se observó que, a diferencia de las irradiaciones con polarización lineal, donde la morfología muestra líneas quasi-rectas orientadas de manera perpendicular con respecto a la polarización, al utilizar polarización elíptica las líneas se orientan de manera perpendicular al eje mayor de la elipse, con una periodicidad un poco mayor y presentando una menor uniformidad, tal como se refleja en el valor de DLOA. En contraste con estas estructuras, al utilizar polarización circular se genera una estructura tipo panal con una periodicidad muy semejante a las estructuras anteriores. Por otro lado, se demuestra que es posible generar superficies extendidas micro-nano estructuradas que pueden ser utilizadas para diferentes aplicaciones tales como coloración estructural de superficies, rejillas de difracción, superficies hidrofóbicas, y sensores plasmónicos, por mencionar algunos.

Dado que se obtuvieron LSFL, se propuso por primera vez utilizar el modelo vectorial de múltiple esparcimiento de plasmones superficiales para estudiar la influencia de la polarización en la morfología de las estructuras superficiales generadas. En este sentido, se muestra que el modelo funciona, hasta cierto punto, para predecir la orientación y morfología de la estructura generada, además de que nos permite considerar la rugosidad de la muestra. Las principales limitaciones que presenta este modelo son que, de manera semejante a la teoría de Sipe, no considera el efecto del número de pulsos ni la fluencia.

En general, este trabajo demuestra que la técnica de LIPSS para fabricar superficies micro-nano estructuradas es una técnica robusta, versátil y sencilla que, en comparación con las técnicas tradicionales, tales como la fotolitografía, es de un solo paso y no requiere máscaras ni condiciones atmosféricas controladas.

6.1 Trabajo a futuro

Como investigación a futuro se propone trabajar con haces vectoriales con polarización radial y azimutal para estudiar su efecto en la formación de estructuras superficiales. Al mismo tiempo implementar este tipo de campos electromagnéticos en el modelo vectorial de múltiple esparcimiento, considerando también la apertura numérica del haz incidente, que probablemente tenga una influencia en la generación de LIPSS. Por otro lado, también se propone estudiar la formación de LIPSS en otros metales tales como el Titanio, donde se ha demostrado la formación de HSFL y TLIPSS (LIPSS termoquímicas que se forman por la inducción del proceso de oxidación), y observar el efecto de la polarización en este tipo de estructuras.

Literatura Citada

- Anisimov, S., Kapeliovich, B., Perelman, T. (1974). Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 39.
- Azad, A., Rostamifar, S., Modaresi, F., Bazrafkan, A., & Rezaie, Z. (2020). Assessment of the Antibacterial Effects of Bismuth Nanoparticles against *Enterococcus faecalis*. *BioMed Research International*, 2020, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2020/5465439>
- Birnbaum, M. (1965). Semiconductor surface damage produced by Ruby lasers. *Journal of Applied Physics*, 36(11), 3688–3689. <https://doi.org/10.1063/1.1703071>
- Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S., & Rosenfeld, A. (2012). Femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Journal of Laser Applications*, 24(4), 042006. <https://doi.org/10.2351/1.4712658>
- Bonse, Jörn. (2020). Quo vadis LIPSS?—recent and future trends on laser-induced periodic surface structures. *Nanomaterials*, 10(10), 1–19. <https://doi.org/10.3390/nano10101950>
- Bonse, Jörn, & Gräf, S. (2020). Maxwell Meets Marangoni, A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Laser & Photonics Reviews*, 14(10), 2000215. <https://doi.org/10.1002/lpor.202000215>
- Bonse, Jörn, Hohm, S., Kirner, S. V., Rosenfeld, A., & Krüger, J. (2017). Laser-Induced Periodic Surface Structures—A Scientific Evergreen. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 23(3), 109–123. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2614183>
- Bonse, Jörn, Kirner, S. V., & Krüger, J. (2020). Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS). In *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2_17-1
- Bouillard, J.-S., Segovia, P., Dickson, W., Wurtz, G. A., & Zayats, A. V. (2015). Shaping plasmon beams via the controlled illumination of finite-size plasmonic crystals. *Scientific Reports*, 4(1), 7234. <https://doi.org/10.1038/srep07234>
- Bozhevolnyi, S. I., & Coello, V. (1998). Elastic scattering of surface plasmon polaritons: Modeling and experiment. *Physical Review B*, 58(16), 10899–10910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.10899>
- Dufft, D., Rosenfeld, A., Das, S. K., Grunwald, R., & Bonse, J. (2009). Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO. *Journal of Applied Physics*, 105(3), 034908. <https://doi.org/10.1063/1.3074106>
- Dumitru, G., Romano, V., Weber, H. P., Sentis, M., & Marine, W. (2002). Femtosecond ablation of ultrahard materials. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(6), 729–739. <https://doi.org/10.1007/s003390101183>

- Emmony, D. C., Howson, R. P., & Willis, L. J. (1973). Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm . *Applied Physics Letters*, 23(11), 598–600. <https://doi.org/10.1063/1.1654761>
- Florian, C., Kirner, S. V., Krüger, J., & Bonse, J. (2020). Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures. *Journal of Laser Applications*, 32(2), 022063. <https://doi.org/10.2351/7.0000103>
- Gnilitskyi, I., Derrien, T. J. Y., Levy, Y., Bulgakova, N. M., Mocek, T., & Orazi, L. (2017). High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: Physical origin of regularity. *Scientific Reports*, 7(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>
- Gutierrez, A. W. (2019). *Optimizacion del proceso de generacion de LIPSS en metales con pulsos ultracortos*. Centro de Investigacion Cientifica y de Educacion Superior de Ensenada, Baja California.
- H.M. van Driel, J.E Sipe, J. F. Y. (1982). *Laser-induced Periodic Surfaces Structure on Solids: A Universal Phenomenon*. 49(26), 1955–1959.
- Hofmann, P. (2006). The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science*, 81(5), 191–245. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.03.001>
- Huang, M., Zhao, F., Cheng, Y., Xu, N., & Xu, Z. (2009). Origin of Laser-Induced Near-Subwavelength Ripples: Interference between Surface Plasmons and Incident Laser. *ACS Nano*, 3(12), 4062–4070. <https://doi.org/10.1021/nn900654v>
- Jalil, S. A., Yang, J., Elkabbash, M., Cong, C., & Guo, C. (2019). Formation of controllable 1D and 2D periodic surface structures on cobalt by femtosecond double pulse laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 115(3). <https://doi.org/10.1063/1.5103216>
- Leung, W. P., & Tam, A. C. (1984). Thermal diffusivity in thin films measured by noncontact single-ended pulsed-laser-induced thermal radiometry. *Optics Letters*, 9(3), 93. <https://doi.org/10.1364/OL.9.000093>
- Paschotta, R. (2008). *Beam Radius*. RP Photonics Encyclopedia. https://www.rp-photonics.com/beam_radius.html
- Phillips, K. C., Gandhi, H. H., Mazur, E., & Sundaram, S. K. (2015). Ultrafast laser processing of materials: a review. *Advances in Optics and Photonics*, 7(4), 684. <https://doi.org/10.1364/AOP.7.000684>
- Pimpin, A., & Srituravanich, W. (2012). Reviews on micro- and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal*, 16(1), 37–55. <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.1.37>
- Robinson, I., Clark, J., & Harder, R. (2016). Materials science in the time domain using Bragg coherent diffraction imaging. *Journal of Optics*, 18(5), 054007. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/5/054007>

- Romano, J.-M., Garcia-Giron, A., Penchev, P., & Dimov, S. (2018). Triangular laser-induced submicron textures for functionalising stainless steel surfaces. *Applied Surface Science*, *440*, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.086>
- Rosandi, Y., & Urbassek, H. M. (2010). Ultrashort-pulse laser irradiation of metal films: the effect of a double-peak laser pulse. *Applied Physics A*, *101*(3), 509–515. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5888-5>
- Santillan, R., Wong, A., Segovia, P., Camacho-Lopez, M., & Camacho-Lopez, S. (2020). Femtosecond laser-induced periodic surface structures formation on bismuth thin films upon irradiation in ambient air. *Optical Materials Express*, *10*(2), 674. <https://doi.org/10.1364/OME.384019>
- Segovia, P., & Coello, V. (2012). Elastic surface plasmon polariton scattering: near-and far-field interactions. *Nano*, *07*(01), 1150003. <https://doi.org/10.1142/S1793292011500032>
- Shick, A. B., Ketterson, J. B., Novikov, D. L., & Freeman, A. J. (1999). Electronic structure, phase stability, and semimetal-semiconductor transitions in Bi. *Physical Review B*, *60*(23), 15484–15487. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.15484>
- Sipe, J. E., Young, J. F., Preston, J. S., & van Driel, H. M. (1983). Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*, *27*(2), 1141–1154. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1141>
- Skolski, J. Z. P., Römer, G. R. B. E., Obona, J. V., Ocelik, V., Huis in 't Veld, A. J., & De Hosson, J. T. M. (2012). Laser-induced periodic surface structures: Fingerprints of light localization. *Physical Review B*, *85*(7), 075320. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.075320>
- Skolski, J. Z. P., Römer, G. R. B. E., Vincenc Obona, J., & Huis in 't Veld, A. J. (2014). Modeling laser-induced periodic surface structures: Finite-difference time-domain feedback simulations. *Journal of Applied Physics*, *115*(10), 103102. <https://doi.org/10.1063/1.4867759>
- Søndergaard, T., & Bozhevolnyi, S. I. (2003). Vectorial model for multiple scattering by surface nanoparticles via surface polariton-to-polariton interactions. *Physical Review B*, *67*(16), 165405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.165405>
- Toudert, J., Serna, R., Camps, I., Wojcik, J., Mascher, P., Rebollar, E., & Ezquerro, T. A. (2017). Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(6), 3511–3521. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10331>
- Varlamova, O., Costache, F., Ratzke, M., & Reif, J. (2007). Control parameters in pattern formation upon femtosecond laser ablation. *Applied Surface Science*, *253*(19), 7932–7936. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.067>
- Varlamova, O., Costache, F., Reif, J., & Bestehorn, M. (2006). Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light. *Applied Surface Science*, *252*(13 SPEC. ISS.), 4702–4706. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.08.120>

- Vorobyev, A. Y., & Guo, C. (2013). Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser and Photonics Reviews*, 7(3), 385–407. <https://doi.org/10.1002/lpor.201200017>
- Wu, C. Y., Sun, L., Gong, H. R., & Zhou, S. F. (2019). Influence of internal displacement on band structure, phase transition, and thermoelectric properties of bismuth. *Journal of Materials Science*, 54(8), 6347–6360. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03311-9>
- Young, J. F., Preston, J. S., van Driel, H. M., & Sipe, J. E. (1983). Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. *Physical Review B*, 27(2), 1155–1172. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1155>
- Young, J. F., Sipe, J. E., & van Driel, H. M. (1984). Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium. *Physical Review B*, 30(4), 2001–2015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.2001>
- Zavestovskaya, I. N. (2010). Laser nanostructuring of materials surfaces. *Quantum Electronics*, 40(11), 942–954. <https://doi.org/10.1070/qe2010v040n11abeh014447>
- Zhang, H., Colombier, J. P., & Witte, S. (2020). Laser-induced periodic surface structures: Arbitrary angles of incidence and polarization states. *Physical Review B*, 101(24), 1–15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.245430>