

Tesis defendida por
Dahi Ludim Hernández Roa
y aprobada por el siguiente comité

Dr. Santiago Camacho López
Director del Comité

Dr. Roger Sean Cudney Bueno
Miembro del Comité

Dr. Víctor Ruiz Cortés
Miembro del Comité

Dr. Rodger Terence Evans
Miembro del Comité

Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado
Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Coordinador
Programa de Posgrado en Óptica

Dr. Jesus Favela Vara
Director
Dirección de Estudios de Posgrado

Abril 2014

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA



Programa de Posgrado en Ciencias
en Óptica

Fabricación de Micro-canales en PMMA por Ablación Láser

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Presenta:
Dahi Ludim Hernández Roa

Ensenada, Baja California, México
2014

Resumen de la tesis de Dahi Ludim Hernández Roa, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Fabricación de Micro-canales en PMMA por Ablación Láser

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López

Director de Tesis

Los polímeros sintéticos como el PMMA, poliestireno, policarbonato etc., han sido materiales muy atractivos como materia prima para el desarrollo de microestructuras fotónicas. El poli metil metacrilato ácido o PMMA (por sus siglas en inglés) genera particular interés, por ser el polímero con mayor transmitancia en el espectro visible, con un 93%, además de que es un material bio-compatibile y es muy común en áreas como la medicina y la farmacéutica. Si bien es cierto que existen técnicas muy bien establecidas para el procesamiento de este material, como la fotolitografía o la escritura directa con un cañón de iones o electrones, estas se limitan a tener solo grabados a nivel superficial; esto sin mencionar la complejidad del procesado y los altos costos que estas técnicas implican. En este sentido la técnica de ablación láser representa una buena alternativa, ya que es una técnica que permite trabajar no solo a nivel superficie sino que además puede obtener grabados a nivel volumétrico de una manera precisa y limpia en áreas muy pequeñas (μm^2). Esta característica es un reto para otras técnicas, sin mencionar que la ablación láser es una técnica relativamente más económica y por ende más atractiva para el ámbito de desarrollos tecnológicos comercializables. En este trabajo se presenta la caracterización de la formación de micro-canales en el PMMA, por ablación láser con pulsos en el régimen de nanosegundos y longitud de onda en el visible. Para nuestros experimentos se empleó un láser de estado sólido Nd:YLF con emisión en su segundo armónico ($\lambda = 527 \text{ nm}$), con una duración por pulso de 210 ns, a una frecuencia de repetición de 1 kHz. Se presenta como resultado principal la formación de micro-canales en PMMA en bulto, con la característica sobresaliente de que dichos canales inician su formación dentro del material, y avanzan hacia la superficie en sentido contrario a la dirección de propagación del haz láser incidente. Además se obtienen acabados suaves en la pared cilíndrica de los mismos, con una textura en el orden de 10 μm . No se produce daño en la periferia de las zonas irradiadas pese a usar pulsos de larga duración (ns), esto por el hecho de utilizar una frecuencia de repetición alta se establecen fenómenos acumulativos o de incubación de tipo térmico. Los micro-canales fueron caracterizados por microscopía óptica en transmisión, reflexión y modo de contraste de fase; así como por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía Raman.

Palabras Clave: **ablación láser, PMMA, micro-canales.**

Abstract of the thesis presented by Dahi Ludim Hernández Roa, in partial fulfillment of the requirements of the degree of Master in Sciences in Optics with orientation in Physics Optics.

Fabrication of Microchannels in PMMA by Laser Ablation

Abstract approved by:

Dr. Santiago Camacho López

Director de Tesis

The synthetic polymers such as PMMA, polystyrene, polycarbonate, etc., have been very attractive materials as raw matter for the development of photonic microstructures. The poly methyl methacrylate acid or PMMA generates particular interest, as the polymer with higher than 93% transmittance in the visible spectrum. As well its bio-compatibility makes this material very common in areas such as medicine and pharmaceuticals. Although there are well established techniques for processing of this material, such as photolithography or direct writing with an electron or ion beam, these are limited to surface, not to mention the complexity of processing and the high costs that these techniques involve. In this sense, the laser ablation technique is a good alternative, because it is a technique that allows working not only at the surface but can also get volume level recording of holes, channels done accurately and tidy in very small areas (μm^2). This feature is a challenge for other techniques, laser ablation is a relatively less expensive technique to the field of technological developments. In this work the characterization of micro-channels formation in PMMA by laser ablation is presented. The ablation experiments used laser pulses in the nanosecond regime and wavelength in the visible. A solid state Nd:YLF laser was used, emitting a frequency double ($\lambda = 527 \text{ nm}$), with a pulse duration of 210 ns, and at a repetition rate of 1 kHz. The main result of this thesis reports on the formation of micro-channels in bulk PMMA, with the outstanding feature for these channels to start forming within the bulk, and advancing towards the surface, opposite to the propagation direction of the incident laser beam. Furthermore, smooth finishing is obtained on the cylindrical channel wall, whose texture lies in the order of 10 μm . No damage to the periphery of the irradiated areas occurs despite using long nanosecond laser pulses, this as a matter of the fact is the signature of using a high repetition rate, which establishes cumulative or incubation thermal effects. The micro-channels were characterized by optical microscopy in transmission and reflection, and also by phase contrast microscopy; as well as scanning electron microscopy (SEM) and micro-Raman spectroscopy.

Keywords: **laser ablation, PMMA, microchannels.**

Algunos sólo se conforman con soñar, otros con hacer realidad esos sueños.

Agradecimientos

A tí... y solo a tí... *10β 38:4-41.*

A mi esposa Susana y mi hijo Liam Keita por todo su amor y comprensión, a mis padres Samuel y Basthi, por su apoyo incondicional. A mis hermanos Yatzil, Sunem, Sinue y Zeida por su cariño. Y a todas aquellas personas que de una forma directa o indirecta me apoyaron para seguir adelante y que ahora forman parte de mi familia.

Al Dr. Santiago Camacho López por la oportunidad de trabajar en el mundo del procesado láser de materiales y por todo lo aprendido en este trayecto, gracias Doc.

A los Dres. Roger C. Bueno, Víctor Ruiz, Rodger Evans y Jonas de D. por ser parte de mi comité de tesis, sus consejos y observaciones para realizar este trabajo de tesis.

A mis compañeros de generación por los momentos aprendidos.

A los compañeros del laboratorio de Procesamiento de Materiales con láseres pulsados, por todas y cada una de sus valiosas enseñanzas.

Al ingeniero Gradilla por su aportación con el análisis de los resultados SEM.

Al CICESE, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado, y al CONACYT por su apoyo económico para realizar mis estudios de posgrado y la realización de este proyecto de maestría.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Lista de figuras	vii
Lista de Tablas	x
1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivo	5
1.3 Estructura de la tesis	6
2. Aspectos Generales del Procesamiento Láser de Materiales	7
2.1 Ablación láser	7
2.2 Mecanismos responsables de la ablación	9
2.3 La técnica de ablación como herramienta de micro-maquinado	10
2.4 Láser	10
2.5 Tiempos de interacción láser-materia	12
2.6 Poli Metil Metacrilato o PMMA	13
2.7 Umbral de Ablación o Fluencia umbral por pulso	16
2.8 Absorción no lineal	19
2.9 Técnicas de caracterización	21
3. Diseño y Construcción de un Sistema de Micro-procesado Láser de Materiales (SMLM)	24
3.1 Técnica del Plano Equivalente del Blanco (PEB)	26
3.2 Irradiación de las muestras de PMMA en volumen	32
3.2.1 Pruebas de ablación en bloques de PMMA	34
4. Resultados y Discusión	39
4.1 Formación de micro-canles en PMMA	39
4.2 Caracterización de los micro-canales	51
4.2.1 Microscopía Óptica	51
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	54
4.2.3 Microscopía Raman	59

5. Conclusiones	63
Referencias bibliográficas	66
Apéndice A. Características de los equipos y dispositivos empleados.	69
Apéndice B. Deducción de la cintura del haz láser en terminos del FWHM	71

Lista de figuras

Figura		Página
1	Esquema del proceso de ablación láser. http:// Ablation on the horizon: LAMIS lands.	7
2	Estructura química del PMMA. http://www.pslc.ws/mactest/pmma.htm	13
3	Espectro de Transmisión de una muestra de PMMA de 2 mm de espesor. Tomado de J.L Pélissier 2005. 7 pp.	15
4	Esquema del arreglo experimental de micro-procesado.	25
5	Diagrama para calibrar el fotodiodo y medir la energía.	26
6	Reflexión de un haz Gaussiano en un superficie plana.	28
7	Imagen capturada de la cintura del haz por la cámara CCD mediante el sistema PEB con una lente de microprocesado de $f = 35 \text{ mm}$	29
8	Perfil de intensidad del haz láser de la figura 7. (a) eje menor y (b) eje mayor.	30
9	a) Diagrama de cómo se irradiaron los bloques de PMMA, b) vista lateral del recuadro amplificado en transmisión con un objetivo de microscopio 4X/0.10 donde se observa un micro-canal.	32
10	Diagrama del monitoreo para identificar el umbral de ablación del PMMA usando el sistema PEB. En la imagen del inciso a) la fluencia está por debajo del umbral de ablación, mientras que la imagen del inciso b) supera el umbral de ablación.	33
11	Gráfica de probabilidad de que se forme un canal vs Energía por pulso que se esta utilizando.	37
12	Gráfica de probabilidad de hacer ablación en la superficie vs Energía por pulso que se esta utilizando.	37
13	zona 1) formación de micro-cannels por ablación láser dentro de los bloques de PMMA y zona 2) daño en la superficie por ablación láser.	40
14	Micrografía óptica en transmisión con los resultados del tipo 1. a) micro-canal hecho con una fluencia por pulso de $F_p = 9 \text{ J/cm}^2$, b) micro-canal hecho con una $F_p = 13.6 \text{ J/cm}^2$ e c) micro-canal hecho con una $F_p = 17.2 \text{ J/cm}^2$	40
15	Micrografía óptica en transmisión con los resultados del tipo 2. a) micro-canal hecho con una fluencia por pulso de $F_p = 3.7 \text{ J/cm}^2$, b) micro-canal hecho con una $F_p = 3.24 \text{ J/cm}^2$ e c) micro-canal hecho con una $F_p = 4.61 \text{ J/cm}^2$	41

Figura	Página	
16	En el cuadro azul se muestran la profundidad que tiene que ver con los micro-canales, mientras que en el ovalo verde se muestran las profundidades que estan relacionadas con el cráter, producto de la ablación en la superficie.	42
17	Secuencia de cuadros donde se observa la formación de un canal en un bloque de PMMA fabricado con 1000 pulsos láser de 210 <i>ns</i>	43
18	En este esquema se observa como la T aumenta gradualmente en función del número de pulsos espaciados cada 1 <i>ms</i> hasta alcanzar el $\tau_c = 3.3$ <i>ms</i> del PMMA, después de este tiempo la T disminuye gradualmente hasta enfriarse como se observa en la figura.	44
19	Ilustración de los efectos ópticos y térmicos involucrados en la formación de los canales hechos en PMMA.	45
20	Micrografía óptica en transmisión con los canales a diferentes profundidades.	47
21	Esquema del auto-enfocamiento dentro del PMMA, justo donde se enfoca la Irradiancia esta por arriba del umbral de daño y se forman los discos.	48
22	Micrografía óptica en transmisión donde se muestra la creación de una burbuja en la superficie de la muestra de PMMA.	49
23	Micrografía óptica en transmisión con el cuello de botella. Las flechas en negro indican la dirección y recorrido que el plasma-vapor realiza hasta alcanzar la salida.	50
24	Micrografía óptica en transmisión y de contraste de fase donde resalta la dirección en la que se crean los canales dentro del bloque de PMMA.	50
25	Micrografía óptica en reflexión donde se observa el abrasivo de alúmina.	52
26	Micrografía óptica en reflexión donde se observa la sección del canal ya limpio.	53
27	Micrografía óptica en contraste de fase donde resaltan las zonas que han sufrido un cambio de índice de refracción por la disipación de calor.	53
28	Vista superior con microscopía SEM (escala de 400 μm) de una serie de canales.	54
29	Micrografía SEM donde resalta la morfología y textura del canal, (escala de 200 μm).	55
30	Micrografía SEM en corte transversal de PMMA utilizando pulsos de 5 <i>ns</i> . Tomada por M. Epstein (2006).	56
31	Vista superior con SEM de PMMA utilizando pulsos de 5 <i>ns</i> y 15 <i>Hz</i> . Tomada por M. Epstein (2006).	56

Figura	Página
32 Vista superior con SEM del PMMA (escala de 200 μm) utilizando pulsos de 210 ns y 1 kHz , la flecha negra indica la dirección en la que se irradió el bloque de PMMA. a) canal hecho con una fluencia de 17.3 J/cm^2 , b) canal hecho con una fluencia de 19.6 J/cm^2 e c) canal hecho con una fluencia de 21.8 J/cm^2	58
33 Espectro Raman de una muestra de PMMA en volumen sin irradiar donde se muestran los picos característicos de este polimero, los picos que estan encerrados en el ovalo azul se devén a las vibraciones de estiramiento, mientras que los picos encerrados en el ovalo verde se devén a las vibraciones de deformación de las moléculas del PMMA.	59
34 Espectro Raman de PMMA reportado por K.J. Thomas y M.Sheeba.	60
35 (a) Micrografía óptica en reflexión con micro-objetivo de 4X y (b) Micrografía en contraste de fase con micro-objetivo de 10 X, donde se aprecian las zonas analizadas.	61
36 Espectro Raman obtenido de las zonas 2, 3 y sin irradiar.	62

Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Valores con los parámetros del haz enfocado usando $f = 35mm$	32
2	Rango con los valores de la energía por pulso E_p , la fluencia por pulso F_p , normalizada F_N e integrada cuando el tiempo de exposición es constante, ($F_u = 3.07 J/cm^2$).	34
3	Valores de la energía por pulso E_p y fluencia por pulso F_p , normalizada F_N e integrada cuando el tiempo de exposición es variable, ($F_u = 3.07 J/cm^2$). . .	35
4	Valores de la energía por pulso E_p y fluencia por pulso F_p , normalizada F_N e integrada contantes, ($F_u = 3.07 J/cm^2$).	36

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

El campo de estudio del Procesamiento de Materiales ha resultado de primordial importancia en las últimas décadas a tal grado que actualmente se considera como un área estratégica del conocimiento (Bauerle Dieter, 2011), debido principalmente al gran impacto que los resultados generados tienen en diversas áreas científicas y tecnológicas para el desarrollo del país.

Es importante señalar que en la actualidad ya no es suficiente con manipular, transformar, procesar y utilizar los materiales existentes buscándoles nuevas aplicaciones; la tendencia ahora es, por un lado, diseñar y sintetizar materiales con propiedades específicas mejoradas o nuevas que sean útiles en una aplicación determinada; y por el otro, tener una comprensión más profunda de las características de los materiales (Bauerle Dieter, 2011), que permita la obtención de materiales con propiedades específicas para aplicaciones concretas, es decir, preparar o fabricar materiales a la medida.

Las aplicaciones de los materiales determinan, en muchos casos, su tamaño y morfología; así se producen fibras, cables, láminas, polvos, películas, entre otros. La obtención de materiales y estructuras con dimensiones bien determinadas resulta de primordial importancia, debido a la amplia gama de aplicaciones tecnológicas que éstos tienen, como el de la miniaturización que permitió un desarrollo espectacular de la tecnología electrónica. Esto ha estimulado la búsqueda de nuevos procedimientos para obtener materiales en forma de discos, cilindros, esferas, anillos o estructuras más complejas como los micro-engranes, con la

finalidad de obtener herramientas con las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, etc., deseadas sin necesidad de hacerle algún tipo de tratamiento después de haberse fabricado (Bauerle Dieter, 2011).

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

A pesar de que existen métodos bien establecidos para la producción de micro-herramientas de alta calidad, aún en la actualidad existe un interés por encontrar métodos alternativos que puedan ser menos caros, más confiables, eficientes y capaces de producir éstas con propiedades nuevas o mejoradas. En este contexto y con este propósito en años recientes se ha incrementado de manera importante la investigación de procesado de materiales utilizando láseres pulsados en el régimen de nanosegundos (ns), picosegundos (ps) o femtosegundos (fs), (Bauerle

Dieter., 2011).

El procesado directo con láseres de pulsos cortos y ultracortos tiene ciertas ventajas sobre algunas técnicas de micro-fabricación ya existentes como lo son la fotolitografía o la escritura directa con un cañón de iones o de electrones por mencionar algunas. Por ejemplo en la fotolitografía se requiere de varios pasos para obtener la estructura final (exposición, revelado, fijado etc.), y además solo se pueden hacer estructuras de superficie, o en el caso de la implantación de iones el equipo es caro, igualmente solo se puede trabajar en la superficie y hasta una cierta profundidad de cientos de nanómetros hasta una micra.

Cuando un pulso láser de nanosegundos, picosegundos o femtosegundos es enfocado dentro de un material transparente (que es nuestro caso), la intensidad del láser en el foco es lo suficientemente grande como para inducir el efecto de absorción no lineal a través de una combinación de absorción multifotónica, ionización por efecto túnel, e ionización por avalancha (Bauerle Dieter 2011), provocando cambios de fase (físico-químicos) a nivel superficial o volumétrico en áreas de μm^2 o nm^2 en el material. Estos cambios en el material son confinados en el volumen del foco debido a la naturaleza óptica no lineal de la interacción.

Los parámetros de irradiación láser y las propiedades de los materiales gobiernan la interacción y por lo tanto determinan los resultados del microprocesado. La energía, la longitud de onda, y la duración del pulso son algunos de los parámetros láser que juegan un papel importante en la absorción de los pulsos láser en la materia (Bauerle Dieter. 2011). En el caso del procesamiento de materiales usando un tren de pulsos, la frecuencia de repetición entre pulsos es crucial dado que ésta da lugar a los efectos de incubación o bien al establecimiento de ciclos térmicos (caliente-frío) o mecánicos (ondas de presión).

El uso de polímeros sintéticos tales como PMMA, poliestireno, policarbonato, nylon, etc... en la elaboración y fabricación de sistemas ópticos y fotónicos ha ganado recientemente terreno en estas áreas al sustituir el vidrio como materia prima de elaboración. Esta tendencia a la sustitución del vidrio con los plásticos para la fabricación de sistemas ópticos se debe a que estos últimos son más económicos, además tienen un peso más ligero y son más versátiles; por otro lado, algunos de estos polímeros son bio-compatibles lo cual los hace muy atractivos en la industria médica y farmacéutica (Serafetines A.A, Skordoulis C.D. 1998).

Aparte de las cuestiones fundamentales que no tienen una respuesta clara aún en relación con los mecanismos de interacción láser-polímero también hay un número de consideraciones prácticas que surgen, por ejemplo, existe una gran variedad de estudios sobre daño inducido por pulsos láser en materiales ópticos. La investigación sobre la dependencia del umbral de daño con la duración del pulso y la frecuencia de repetición es un tema recurrente en este campo del conocimiento para cada material nuevo (Serafetines A.A, Skordoulis C.D. 1998).

Particularmente se han reportado trabajos de ablación y micro-maquinado en PMMA utilizando pulsos de 5-7 *ns* usando un láser de estado sólido (Nd: YAG) emitiendo en su tercer armónico ($\lambda = 355 \text{ nm}$). Se estudiaron dos parámetros en particular, uno la fluencia umbral de ablación de barrido y dos la superposición de los pulsos. En este trabajo se obtuvieron los parámetros del procesado láser que producen un mejor acabado en las muestras de PMMA (Orosco F. y Medrano A. 2012).

Por otro lado, también se han reportado modificaciones en las propiedades ópticas de películas delgadas de PMMA ($0.5 \mu\text{m}$), utilizando pulsos de 10 *ns* usando un láser de estado sólido (Nd:YAP) emitiendo en su quinto armónico ($\lambda = 216 \text{ nm}$). Estas modificaciones fueron investigadas a diferentes grosores en la película delgada de PMMA y diferentes fluencias por pulso láser en aire y en vacío, donde reportan que hay un incremento en el índice de refracción

de las muestras de PMMA después de ser irradiadas; así como una clara diferencia entre los resultados de ablación cuando se realizan en aire y en vacío, teniendo mejores resultados cuando se trabaja a temperatura ambiente (sin vacío), (Bityurin N., Muraviov S. 1996).

Otra publicación ha mostrado el uso de pulsos ultracortos (≈ 100 fs) en superficies de PMMA para fabricar lentes intraoculares usando un láser de Ti:zafiro emitiendo a 800 nm. (A.A Serafetines, M. Makropoulou 2007).

En este trabajo de tesis se contempla el estudio de la formación de micro-canales en bloques de PMMA (3.7 mm de espesor), utilizando un láser de estado sólido (Nd:YLF) emitiendo en el visible ($\lambda = 527$ nm), con una duración por pulso de 210 ns y una alta frecuencia de repetición (1 kHz). Se demuestra que la formación de dichos micro-canales ocurre del interior de la muestra de PMMA hacia la superficie, en sentido contrario a la dirección de propagación del haz láser incidente. Esta es una característica que no ha sido reportada en la literatura de procesamiento de materiales con láser, para la formación de canales por ablación láser.

1.2 Objetivo

El objetivo general de esta tesis de maestría es estudiar y caracterizar la formación de micro-canales por ablación láser en el polímero (transparente) poli metil metacrilato mejor conocido como PMMA, bajo las condiciones mencionadas arriba, así como entender y explicar por qué los canales se forman en el interior del PMMA y en sentido contrario a la dirección de propagación del haz láser incidente.

1.3 Estructura de la tesis

Esta tesis se compone de cinco capítulos. En el capítulo 1 se presenta una introducción al tema de procesamiento de materiales y ablación láser. En el Capítulo 2 se discuten los conceptos básicos del micro-procesamiento láser de materiales. Se presentan y describen las propiedades y características del PMMA así como algunos detalles de su fabricación; se discuten los parámetros ópticos a considerar en el procesamiento de materiales con láseres pulsados, además de las diferencias básicas entre el micro-procesamiento considerando la duración del pulso láser así como los mecanismos físicos involucrados en la interacción. En el Capítulo 3 se describe la metodología experimental y se hace una descripción breve sobre las técnicas y métodos utilizados para llevar a cabo los experimentos de ablación en las muestras de PMMA. El Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos así como su análisis y discusión. En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones generales sobre este trabajo de tesis y algunas sugerencias como trabajo a futuro.

Capítulo 2

Aspectos Generales del Procesamiento Láser de Materiales

En este capítulo nos centraremos en dar una breve descripción de los conceptos teórico-prácticos en los que se basa la tesis. Haremos un recordatorio de los conceptos básicos y las ecuaciones que se emplean en la teoría del procesamiento de materiales con láser para tener una idea más clara del fenómeno de ablación láser.

2.1 Ablación láser

El término ablación (del latín *ablatio* - quitar o remover) denota la acción de un proceso fisicoquímico responsable de la extracción de material de la superficie o volumen de un sólido, es decir, la ablación láser es la remoción de material causado por el rompimiento directo de los enlaces químicos del blanco, inducido por la irradiación láser, ver figura 1. (Anisimov S.I. y Lukyanchuk, 2002).

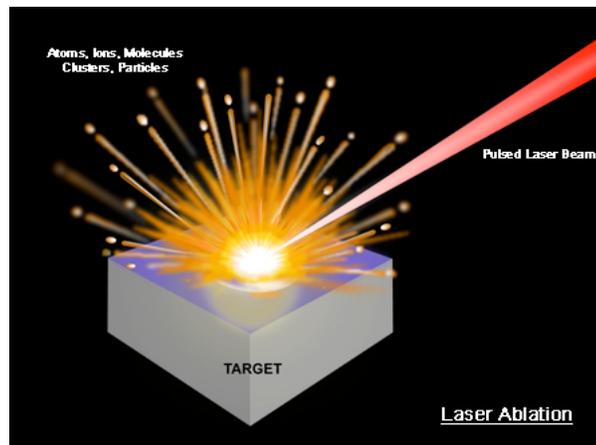


Figura 1. Esquema del proceso de ablación láser. <http://> Ablation on the horizon: LAMIS lands.

En contraste con lo sencillo del esquema experimental (ver capítulo tres), la interacción láser-materia es un fenómeno muy complejo que involucra efectos ópticos, térmicos, mecánicos y físico-químicos. Las descripciones teóricas involucran varias disciplinas de la física y la química e incluyen tanto procesos de equilibrio como fuera de equilibrio (Keyffer J, Salas P 2010).

Por un lado las características del láser, así como las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco o muestra, determinan los mecanismos que entran en juego y provocan la ablación ya que al incidir la luz láser, la energía electromagnética excita niveles energéticos, que se convierte en calor, en energía potencial ya sea química o mecánica, causando evaporación, ablación, exfoliación y formación de plasma, etc. (Keyffer J, Salas P 2010)

Aun en la actualidad no se han comprendido en su totalidad los fenómenos físico-químicos que desembocan o llevan a la ablación, aunque se han propuesto varios modelos (Keyffer J, Salas P., 2010), estos modelos en general son aplicables sólo bajo condiciones limitadas.

Dentro del conjunto de parámetros que controlan y gobiernan el proceso de ablación, podemos mencionar la fluencia láser ya que está relacionada la energía que se requiere para hacer ablación en un área determinada, así como la duración del pulso láser y la frecuencia de repetición por mencionar algunos. Se ha demostrado que la fluencia umbral de ablación en materiales transparentes depende de la duración del pulso, siendo esta dependencia directamente proporcional a la raíz cuadrada de la duración del pulso para pulsos con duración mayor a 10 picosegundos, mientras que la dependencia es inversamente proporcional a la duración del pulso para pulsos con duración menor a 10 picosegundos (Keyffer J. Salas P. 2010). En el primer caso, donde se ubica el estudio que se aborda en esta tesis, la ablación está dominada por efectos térmicos.

Con la finalidad de comprender los aspectos básicos de la interacción láser-materia se presentan algunos mecanismos responsables del fenómeno de ablación.

2.2 Mecanismos responsables de la ablación

El material irradiado absorbe la luz del láser principalmente a través de los electrones, los cuales pueden transmitir su energía a la red vía interacciones electrón- electrón y electrón-fonón (Keyffer J, Salas P 2010). Los llamados mecanismos primarios son los fenómenos físicos responsables de la ablación del material irradiado.

Los mecanismos primarios de ablación se pueden clasificar en dos tipos, aquellos que no implican procesos térmicos y los que si los involucran:

Procesos no térmicos:

- foto-químicos: Son aquellos en los que la radiación provoca la expulsión de material sin pasar por un proceso térmico.
- colisiones: Se desprende material por colisiones de partículas energéticas, es decir, cuando se ioniza el material (blanco) formándose una nube de plasma.

Procesos térmicos:

- incremento en la temperatura: la energía del láser se convierte en energía térmica, se eleva la temperatura del material irradiado y se evapora el material en consecuencia.
- Tensiones y esfuerzos mecánicos: puede ocurrir desprendimiento de material a consecuencia de esfuerzos mecánicos producidos por gradientes térmicos.

Cabe señalar que en un mismo experimento generalmente se da una mezcla de varios mecanismos distintos, de ahí la complejidad del fenómeno. Además, la anterior clasificación

no es discreta, en el sentido de que la frontera entre uno y otro tipo de fenómenos a veces no es tan clara (Keyffer J, Salas P 2010).

Los mecanismos secundarios de ablación son los que tiene que ver con la dinámica y el transporte del material que ha sido removido del blanco o muestra, o en otras palabras la dinámica del material evaporado o bien el plasma (Keyffer J, Salas P 2010).

2.3 La técnica de ablación como herramienta de micro-maquinado

El procesamiento de materiales con láseres es un campo en franca expansión, que atrae la atención tanto en investigación básica como en desarrollo tecnológico. Un aspecto de fundamental importancia es generar el conocimiento sobre la interacción de la irradiación láser con la materia; otro lo constituye el desarrollo de los láseres como herramientas capaces no solo de realizar procesos más baratos, rápidos y limpios, sino que además abren un abanico de nuevas técnicas de fabricación y métodos que simplemente son imposibles de otra forma. Las aplicaciones más conocidas son los maquinados ablativos de superficie (corte y perforación), los tratamientos térmicos y texturizados de superficies y la soldadura láser.

La aplicación directa de la irradiación láser sobre los materiales, basado en el principio de ablación, es una técnica que permite el procesamiento de casi cualquier material, evitando el uso de costosos sistemas de máscaras, procesos de revelado, fijado, etc. Esto hace de la ablación láser una interesante alternativa, flexible y versátil, para el micro-maquinado de piezas en todo tipo de materiales (Keyffer J, Salas P 2010).

2.4 Láser

El láser óptimo para trabajar en el área de micro-maquinado, está en función del tipo de material que va a ser irradiado, (Keyffer J, Salas P 2010). Para llevar a cabo el proceso de

ablación láser se puede utilizar tantos láseres en modo continuo o láseres en modo pulsado.

En el caso de este trabajo de tesis, se utilizará un láser pulsado de estado sólido, cuyo medio activo es un cristal de Nd:YLF, su longitud de onda típica es de $1.054 \mu m$, con una frecuencia de repetición máxima de $1 kHz$ para una duración por pulso de $\approx 210 ns$.

A continuación se muestran algunos ejemplos de los láseres que comúnmente son empleados para el micro-procesado de materiales:

Láser de Excímero: Láser basado en reacciones químicas. Se hace reaccionar un gas inerte (Ar, Kr o Xe) con un gas reactivo (F o Cl) mediante una descarga eléctrica, generándose una molécula que solo puede existir en estado excitado, y al disociarse dicha molécula, se generan fotones con longitud de onda en el ultravioleta: $193 nm$ (ArF), $248 nm$ (KrF), $308 nm$ (XeCl) y $353 nm$ (XeF). Su fuente de bombeo se basa en la recombinación del excímero debido a una descarga eléctrica. Se pueden obtener pulsos láser de unos cuantos nanosegundos de duración. Sus principales aplicaciones son en litografía para fabricación de circuitos electrónicos y en cirugía refractiva (LASIK1).

Láser de Neodimio YAG (Nd:YAG): Láser de estado sólido. Su longitud de onda típica es de $1.064 \mu m$ en el fundamental, cuando se dobla en frecuencia (2do armónico) es de $532 nm$ y cuando se triplica (3er armónico) es de $355 nm$. Como fuente de bombeo se utiliza una lámpara de descarga o un diodo láser. Se obtienen pulsos láser en el régimen de nanosegundos mediante el método de conmutación Q, con el cual se pueden generar pulsos desde algunos nanosegundos hasta cientos de nanosegundos. Se utiliza comúnmente para el procesado de materiales, en cirugías láser, en investigación y como bombeo para otros láseres.

Láser de Neodimio Vidrio (Nd:Glass): Láser de estado sólido. Su longitud de onda en el fundamental es de $1.054 \mu m$ y puede ser doblado o triplicado en frecuencia (2do y 3er armónico) obteniéndose longitudes de onda de $527 nm$ y $351 nm$ respectivamente. Como

fuente de bombeo se utiliza una lámpara de descarga o un diodo láser. Se pueden obtener pulsos láser del orden de nanosegundos de duración mediante el método de conmutación Q o también mediante el método de amarre de modos. Este último consiste en hacer coincidir los modos longitudinales de un láser dentro de una cavidad, generándose un pulso de muy corta duración debido a la interferencia constructiva de dichos modos. Se utiliza frecuentemente en dispositivos de fusión láser y en investigación.

Láser de Titanio Zafiro (Ti:Zafiro): Láser de estado sólido. Su longitud de onda va de 750 a $\sim 1000 \text{ nm}$. Su bombeo se hace con otros láseres de longitud de onda en el verde, entre ellos el Nd:YAG y el Ar^+ . Se obtienen pulsos láseres ultracortos (femtosegundos) de gran intensidad mediante el método de amarre de modos. Se emplea principalmente en espectroscopía, y en microprocesador de materiales, sobre todo en el procesamiento láser en materiales transparentes, para escritura directa de guías de onda; en procesamiento de tejido o especímenes biológicos es muy atractivo pues debido a la duración de los pulsos (típicamente de 25-100 fs) la interacción se lleva a cabo libre de daño colateral (térmico o mecánico).

2.5 Tiempos de interacción láser-materia

Cuando se utilizan láseres con pulsos de (ns y ps), donde la duración del pulso es mayor al tiempo de relajación electrónica en el material (típicamente de picosegundos) existe la posibilidad de acoplar energía a través de las interacciones electrón-fonón, esta energía se manifiesta en forma de calor en la vecindad del volumen de ablación, provocando que el material se funda. Una parte del material se evapora generando una nube de vapor que acompaña a la nube de ablación que sale expulsada de la zona de interacción. Este tipo de irradiación genera modificaciones colaterales significativas en el material (transformaciones en la vecindad de la zona irradiada) de tipo térmico y mecánico (Keyffer J, Salas P 2010).

En el caso de los láseres con pulsos de fs, la duración del pulso es más corta que el tiempo de relajación electrónica, es decir, el pulso láser se extingue antes de que la energía óptica transformada en “calor” se propague más allá del volumen de interacción (Momma C. et al., 1996; Von Der Linde et al., 1997). De esta forma la energía queda confinada a la región de interacción óptica en el material, generando una nube de ablación de manera instantánea y con ello, la acción de fuerzas de Coulomb producirán la expulsión del material ionizado de una forma más efectiva que en el caso de pico y sobre todo de nanosegundos, minimizando los daños colaterales.

2.6 Poli Metil Metacrilato o PMMA

El poli metil metacrilato, también conocido como PMMA, es un acrílico que se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo y la presentación más frecuente que se encuentra en la industria del plástico es en gránulos o en placas. Los gránulos son para el proceso de inyección o extrusión y las placas para termo-formado o para mecanizado. La estructura química del PMMA se muestra en la figura 2.



Figura 2. Estructura química del PMMA. <http://www.pslc.ws/mactest/pmma.htm>

Compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el acrílico se destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

Por estas cualidades es utilizado en la industria del automóvil, iluminación, cosméticos, espectáculos, construcción y óptica, entre muchas otras. En el mundo de la medicina se utiliza la resina de PMMA para la fabricación de prótesis óseas y dentales y como aditivo en polvo en la formulación de muchas de las pastillas que podemos tomar vía oral. En este caso actúa como retardante a la acción del medicamento para que ésta sea progresiva.

En gránulos el acrílico es un material higroscópico (la capacidad de algunas sustancias de absorber o ceder humedad del medioambiente) razón por la cual es necesario secarlo antes de procesarlo. Se distingue el metacrilato como nombre común para las planchas o placas de PMMA, siendo el nombre químico mucho más genérico a todo tipo de elemento (no sólo placas) formado con este material (resinas, pastas, gránulos, adhesivos, emulsiones etc).

Las ventajas de este material son muchas pero las que lo diferencian del vidrio son: bajo peso, mejor transparencia, inferior fragilidad. De los demás plásticos se diferencia especialmente por su mejor transparencia, su fácil moldeo y su posible reparación en caso de cualquier raya superficial.

La posibilidad de obtener fibras continuas de gran longitud mediante un proceso de fabricación relativamente barato hace junto con su elevada transparencia que sea un material muy empleado para la fabricación de fibra óptica. En las últimas dos décadas encontramos muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración, sectores en los que cada vez se emplea más frecuentemente.

El PMMA no es tóxico si está totalmente polimerizado. Su componente el MMA (monómero de metacrilato de metilo) sí lo es en fase líquida. Entre sus propiedades más importantes destacan:

- Transparencia de alrededor del 93 %, figura 3. Es el más transparente de los plásticos.
- Alta resistencia al impacto, de unas diez a veinte veces la del vidrio.

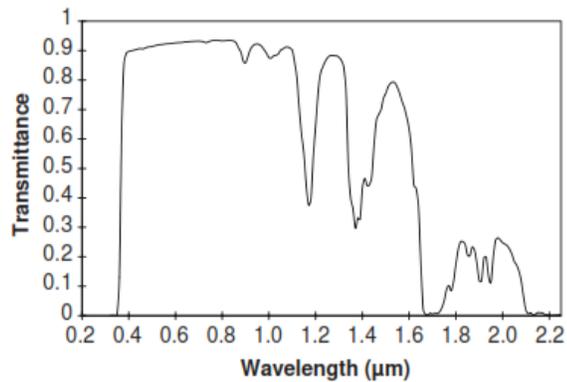


Figura 3. Espectro de Transmisión de una muestra de PMMA de 2 mm de espesor. Tomado de J.L Pélissier 2005. 7 pp.

- Resistente a la intemperie y a los rayos ultravioleta. No hay un envejecimiento apreciable en diez años de exposición exterior.
- Excelente aislante térmico y acústico.
- Ligero en comparación con el vidrio (aproximadamente la mitad), con una densidad de aproximadamente 1190 kg/m^3 es sólo un poco más denso que el agua.
- De dureza similar a la del aluminio: se raya fácilmente con cualquier objeto metálico.
- De fácil combustión, no es autoextinguible (no se apaga al ser retirado del fuego). No produce ningún gas tóxico al arder por lo que se puede considerar un producto muy seguro para elementos próximos a las personas al igual que la madera.
- Gran facilidad de mecanización y moldeo.
- Existe con varios grados de resistencia (en unas doce calidades diferentes) y numerosos colores.
- Se puede mecanizar en frío pero no doblar. Para doblarlo hay que aplicar calor local

o calentar toda la pieza. Esto último es un proceso industrial complejo que requiere moldes y maquinaria especializada.

- El metacrilato puede ser atacado por compuestos como: acetato de etilo, acetona, ácido acético, ácido sulfúrico, alcohol amílico, benzol, butanol, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tolueno.

2.7 Umbral de Ablación o Fluencia umbral por pulso

Dentro del procesado láser de materiales existe una serie de parámetros que son de relevancia en la comprensión del proceso de ablación: la fluencia por pulso, la irradiancia pico, la potencia instantánea por pulso, la energía por pulso y la fluencia integrada (Mainsterrena, 2006). Para definir estos conceptos se partirá de la expresión del campo eléctrico para un pulso láser gaussiano:

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

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, w es el radio del haz ($HW e^{-1}M$), τ es la duración del pulso medido a la mitad del máximo, Full Width at Half Maximun *FWHM* (por sus siglas en inglés), ω es la frecuencia de oscilación del campo eléctrico, r es la coordenada transversal y t es la variable temporal.

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

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

donde ϵ y μ son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio respec-

tivamente y E^* es el conjugado del campo eléctrico. Sustituyendo (1) en (2) se tiene que la Irradiancia asociada a un pulso gaussiano estará dada por:

$$I_{rr}(r, t) = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} = I_0 e^{-\frac{r^2}{w^2}} e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}, \quad (3)$$

donde

$$I_0 = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}. \quad (4)$$

Ahora bien, la fluencia por pulso se define como la cantidad total de energía contenida en el pulso distribuida sobre la sección transversal del haz.

Por lo tanto, la fluencia asociada al pulso láser de la expresión (1) se puede obtener integrando en el tiempo la irradiancia desde $t = -\infty$ hasta $t = +\infty$, es decir, integrado sobre el pulso completo. De esta manera se obtiene que la fluencia para un pulso Gaussiano estará dada por:

$$F_p(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{rr}(r, t) dt = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} dt, \quad (5)$$

Después de integrar,

$$F_p(r) = E_0^2 \frac{\tau}{2} \sqrt{\frac{\pi\epsilon}{2\mu}} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} = I_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \tau e^{-\frac{2r^2}{w^2}}. \quad (6)$$

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

De esta manera se tiene que:

$$P(t) = \int_0^{\infty} I_{rr}(r, t) 2\pi r dr = E_0^2 \frac{\pi w^2}{4} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} = I_0 \frac{\pi w^2}{2} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}}. \quad (7)$$

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

$$E_{total} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I_{rr}(r, t) 2\pi r dr dt = E_0^2 \frac{\pi w^2 \tau}{4} \sqrt{\frac{\pi \epsilon}{2\mu}} = I_0 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{3/2} w^2 \tau. \quad (8)$$

Es conveniente expresar la fluencia de un pulso (F_p) en términos de la energía total (E_{total}) y no en términos del campo eléctrico (E_0), esto debido a que la energía total por pulso es fácil de medir experimentalmente, lo cual no sucede con la amplitud del campo eléctrico. De (8) se tiene que:

$$\frac{2E_{total}}{\pi w^2} = E_0^2 \frac{\tau}{2} \sqrt{\frac{\pi \epsilon}{2\mu}}, \quad \frac{2E_{total}}{\pi w^2} = I_0 \left(\frac{\pi}{2}\right) \tau, \quad (9)$$

y sustituyendo en (6), se obtiene finalmente la fluencia por pulso (F_p) expresada como:

$$F_p(r) = \frac{2E_{total}}{\pi w^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}}. \quad (10)$$

Una vez que conocemos la fluencia por pulso, ahora necesitamos conocer la fluencia total proporcionada por una serie de pulsos que inciden sobre una misma área durante un intervalo de tiempo. Este factor está definido como la fluencia integrada o fluencia neta, y está definida como la fluencia de un solo pulso por el número de pulsos (N) incidentes sobre el área de interacción.

La fluencia de cada pulso considerando el área en la cintura del haz (w), está dada según la ec (10) por:

$$F_p(w) = \frac{2}{\pi w^2} E_{total} e^{-\frac{2w^2}{w^2}} = \frac{2}{A_{haz}} E_{total} e^{-2} = \frac{2E_{total}}{e^2 A_{haz}}, \quad (11)$$

con $\gamma = 2/e^2$ tenemos finalmente:

$$F_p(w) = \gamma \frac{E_{total}}{A_{haz}}, \quad (12)$$

donde A_{haz} es el área de la sección transversal del haz con un radio w ; por lo que la fluencia integrada queda definida como:

$$F_{int} = \gamma N \frac{E_{total}}{A_{haz}}, \quad (13)$$

con:

$$N = (f_{rep})(t_{exp}). \quad (14)$$

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

2.8 Absorción no lineal

Para los materiales que son transparentes a la longitud de onda del láser que se esté utilizando, como es el caso tratado en esta tesis, un solo fotón de luz no posee la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (absorción lineal), por lo tanto el proceso de absorción óptica se lleva a cabo a través de procesos no lineales. Si se tiene un pulso láser con suficiente irradiancia pico, se dará el proceso de absorción no lineal, ya sea por absorción de dos o más fotones. Mediante este proceso se deposita suficiente energía dentro del material y puede ocurrir el proceso de ablación (remoción de material) o bien se pueden inducir cambios permanentes en las propiedades del material.

Existen dos mecanismos asociados a este proceso de absorción no lineal que juegan un papel importante en esta absorción no lineal: la fotoionización y ionización por avalancha (Shcaffer C.B. et al., 2003). En la fotoionización, los electrones son excitados directamente de

la banda de valencia a la banda de conducción por el campo intenso del láser. Dependiendo de la frecuencia y la intensidad del láser, hay dos regímenes diferentes de fotoionización, la ionización multifotón y la ionización por efecto túnel, que como mostró Keldysh (1965) son dos límites del mismo proceso.

En la ionización por efecto túnel, el campo eléctrico del láser supera el potencial que mantiene unido al electrón con el átomo (Potencial de Coulomb), permitiendo que el electrón cruce de la banda de valencia a la banda de conducción. Este tipo de ionización domina para campos eléctricos de gran magnitud y bajas frecuencias del láser.

A altas frecuencias (pero todavía por debajo de lo requerido para la absorción lineal) la fotoionización ocurre debido a la absorción simultánea de múltiples fotones por un electrón, para ser promovido de la banda de valencia a la banda de conducción por el proceso de absorción multifotónica, el electrón debe absorber suficientes fotones para que su energía sea igual o más grande que la banda prohibida del material y pueda acceder a la banda de conducción. Si consideramos que el evento de absorción multifotónica requiere un número n de fotones para interactuar simultáneamente con un electrón, entonces la probabilidad para que ocurra esto estará dada como la densidad de fotones alcanzada a la potencia n -ésima. Ahora bien, dado que la densidad de fotones es proporcional a la intensidad láser incidente, la probabilidad para que ocurra la absorción multifotónica será I^n . Todos los materiales pueden experimentar excitación a través de un proceso multifotónico cuando son expuestos a pulsos láser con intensidades lo suficientemente altas (Cerami et al., 2007).

En la ionización por avalancha, un electrón libre, en el fondo de la banda de conducción y expuesto a un campo intenso de luz, es acelerado y adquiere energía cinética. Cuando su energía total excede el mínimo de la banda de conducción, puede ionizar otro electrón de la banda de valencia, lo cual resulta en dos electrones en el mínimo de la banda de conducción.

Estos electrones pueden, a su vez ser acelerados por el campo eléctrico del láser, con lo cual se repite el proceso. Esto provoca una avalancha, donde la densidad de electrones libres crece exponencialmente (Osellame et al., 2008).

Cabe mencionar que la ionización por avalancha requiere de algunos electrones “semilla” en la banda de conducción del material. Para pulsos láser de femtosegundos (fs), la fotoionización durante la parte inicial del pulso provee estos electrones semilla para la ionización por avalancha durante el resto del pulso (Stuart et al., 1996). La densidad de electrones crece a través de la ionización por avalancha hasta que la frecuencia del plasma de electrones se aproxima a la del láser (densidad de plasma crítica). Este plasma de alta densidad de plasma absorbe fuertemente la energía del pulso láser debido a la absorción por parte de las cargas libres.

2.9 Técnicas de caracterización

La microscopía es una técnica, utilizada para la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, con ella podemos obtener imágenes amplificadas de la superficie o del interior de una muestra. Las imágenes que se obtienen pueden tener una resolución milimétrica, micrométrica o nanométrica, dependiendo del tipo de microscopía utilizada. A continuación se presentan tres técnicas de microscopía utilizadas en este trabajo para caracterizar los resultados obtenidos.

El microscopio óptico amplifica la imagen de un objeto pequeño mediante un sistema de lentes y fuentes de iluminación que puede hacer visible un objeto microscópico. El microscopio óptico que se utilizó para analizar los micro-canales es un OLYMPUS modelo BX41, con objetivos de microscopio de 4X/0.10, 10X/0.25 y 20X/0.40; con una lámpara de halógeno tanto en reflexión como en transmisión. Algunas variantes de este tipo de microscopio óptico

son: el de transmisión, de reflexión, y de contraste de fase y son los que usaremos en el trabajo realizado en esta tesis. En transmisión podemos apreciar detalles de la estructura o textura dentro de los materiales transparentes o translucidos; en reflexión podemos inspeccionar superficies o cantos; y en el modo de contraste de fase, podemos determinar cambios de índice de refracción debidos al proceso de irradiación láser de las muestras, en este caso de PMMA.

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de las características de superficie de objetos sólidos. Este instrumento es de gran utilidad para el análisis que llevaremos a cabo sobre las paredes de los micro-canales hechos en los bloques de PMMA por ablación láser debido a la alta resolución que se puede lograr con un microscopio electrónico; donde se pueden resolver objetos con tamaños de aproximadamente 10 nm (100 amstrong) utilizando equipo comercial. Con equipo de avanzada tecnología se puede alcanzar resolución de hasta 2.5 nm (25 amstrong) (Goldstein J.I. et al., 1977). En este caso utilizamos un SEM de la marca Joel modelo JSM-35 C, con un voltaje de 15 KVolts y una corriente de $80\text{ }\mu\text{A}$ en el filamento.

Espectroscopía Raman y/o Micro-espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que nos permite estudiar la composición química y la estructura cristalina en un material dado. Esta técnica es no destructiva y puede implementarse utilizando un microscopio óptico (el que nosotros usamos), de esta forma se puede llevar a cabo un estudio de la composición química y la estructura en diferentes puntos de la muestra con resolución espacial del orden de uno o dos micrómetros. A esta técnica se le conoce como micro-espectroscopía Raman. Aunque esta técnica es no destructiva, la energía de los fotones emitidos por el láser puede producir señal de luminiscencia o inducir cambios en la composición química de algunos materiales.

El esparcimiento de la luz es un fenómeno que puede ser elástico o inelástico. En el caso del esparcimiento elástico de la luz existe el esparcimiento Rayleigh, mientras que para otros, como el caso del esparcimiento inelástico tenemos el esparcimiento Raman, Brillouin, etc... En el esparcimiento Raman se presentan dos procesos conocidos como Stokes y anti-Stokes, donde en ambos procesos la energía del fotón incidente E_i no es suficiente para que la molécula alcance el estado electrónico excitado, alcanzando lo que se conoce como un estado virtual. El proceso Stokes ocurre cuando la energía del fotón emitido esparcido E_e es menor a la E_i por lo que, el fotón emitido esparcido presenta una menor frecuencia con respecto al incidente, en este caso se dice que la molécula absorbe parte de la energía del fotón. En el caso del proceso anti-Stokes se presenta cuando la E_e es mayor a la E_i por lo que el fotón emitido esparcido presenta una mayor frecuencia con respecto al incidente y se dice que la molécula transfiere energía al fotón.

La materia presenta enlaces entre sus átomos o moléculas (enlaces químicos), y estos a su vez pueden ordenarse formando redes cristalinas; estas redes presentan movimientos que pueden ser vibracionales o rotacionales. Cada movimiento tiene asociado un valor determinado de energía molecular (Henaó Granada, 2010). Las moléculas experimentan comportamientos dinámicos de los enlaces y dada la masa de los átomos se tienen frecuencias de vibración molecular bien definidas y que varían para cada material (firmas espectrales). Los fotones esparcidos en una interacción Raman proporcionan información sobre la configuración de los enlaces moleculares o cristalinos. Por lo tanto, si un material es transformado estructuralmente durante el proceso de ablación láser, la micro-espectroscopia Raman es una buena herramienta para caracterizar dichas transformaciones.

Capítulo 3

Diseño y Construcción de un Sistema de Micro-procesado Láser de Materiales (SMLM)

La composición básica de un sistema de micro-procesado láser de materiales (SMLM) se conforma de la siguiente: 1) un láser que cumpla con las especificaciones necesarias para el procesado, las cuales están en función del material que va a ser irradiado, 2) una serie de componentes ópticos para conducir el haz láser hasta la muestra y una lente convergente para focalizar el haz, y 3) una estación de mesas de traslación con movimiento 3-D.

En este caso elegimos un SMLM en configuración vertical, donde la muestra queda en posición horizontal y perpendicular a la dirección en la que incide el haz del láser, ver figura 4, con la posibilidad de tener dos formas de trabajo: 1) podemos dejar fija la muestra y mover el láser; de hecho existen sistemas tan complejos que además de desplazarse en los tres ejes de dirección (X, Y, Z) , también cuentan con movimiento ya sea azimutal (θ) o meridional (ϕ) produciendo grabados o estructuras en 3D con acabados circulares y 2) el caso contrario donde el láser se mantiene fijo y lo que se desplaza es la muestra, en las direcciones (X, Y, Z) y si es el caso también en movimiento azimutal (θ) o meridional (ϕ) .

Por razones de sencillez se diseñó y trabajó con un sistema del segundo tipo, como se muestra en la figura 4, con movimiento solo en (X, Y, Z) . El arreglo experimental de micro-procesado se compone de dos mesas de traslación (X, Y) controladas por computadora (resolución de $0.5 \mu m$) y una mesa micrométrica en el eje (Z) con una resolución de $5 \mu m$; una lente plano convexa con una distancia focal de $f = 35 mm$ y un diámetro de una pulgada (lente de micro-procesado) para enfocar el haz sobre la muestra; un fotodiodo cuya señal es capturada en un osciloscopio para medir el voltaje pico y monitorear la energía del láser.

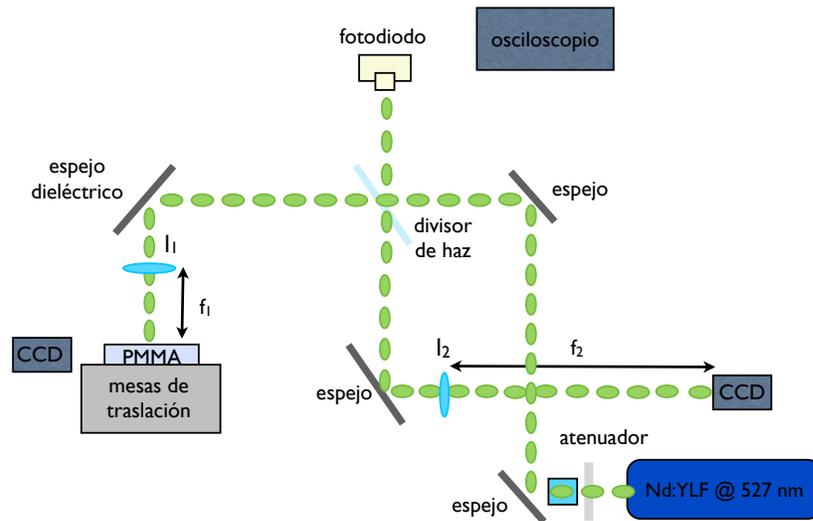


Figura 4. Esquema del arreglo experimental de micro-procesado.

Las características del láser que se utilizó para hacer los experimentos son: Un láser de estado sólido (Nd:YLF) en su segundo armónico (2ω), emitiendo a una longitud de onda de $\lambda = 527 \text{ nm}$, en modo pulsado (210 ns), una frecuencia de repetición de 1 kHz y una energía máxima de $E = 30 \text{ mJ}$ por pulso.

Además, utilizamos dos cámaras CCD de la marca Pixelink, modelo PL-B776U USB 2.0, una para monitorear y grabar las pruebas de ablación sobre la muestra y la otra forma una parte del arreglo experimental la cual permite de manera simultánea llevar a cabo la localización de la cintura del haz sobre la superficie de la muestra y alinear el haz a incidencia normal, esta sección del arreglo experimental se conoce como Plano Equivalente del Blanco (PEB), el cual se discutirá con detalle más adelante.

Una de las primeras tareas que se tienen que completar en el procesado láser de materiales, es medir de manera precisa la energía que incide sobre la muestra ya que ésta es una de las cantidades que requerimos para poder determinar la fluencia.

Para medir la energía de manera sistemática se hizo lo siguiente: Se usó un divisor de haz, de tal manera que el haz láser es separado en dos haces que se propagan ortogonalmente, el haz reflejado con el 30 % de la energía y el transmitido con el 70 % de la energía. El haz reflejado incide sobre un fotodiodo cuyo tiempo de respuesta es de 1 ns; este fotodiodo está calibrado para usarse como un medidor de energía y la señal que éste genera se captura a través de un osciloscopio. El arreglo experimental incluye un atenuador para variar la energía depositada sobre la muestra, éste está compuesto por una placa retardadora de $\lambda/2$, para 527 nm, y un cubo polarizador, como se muestra en la figura 5.

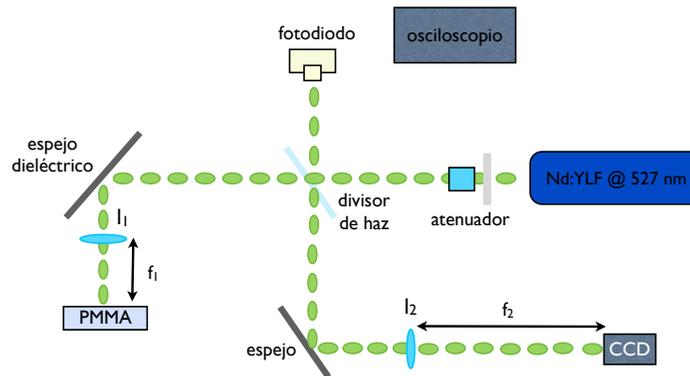


Figura 5. Diagrama para calibrar el fotodiodo y medir la energía.

Una vez que el fotodiodo ha sido calibrado se obtiene un intervalo de energía por pulso (0.123-0.960 mJ) para llevar a cabo las pruebas de ablación. El paso siguiente es determinar la cintura del haz láser y obtener el área de la sección transversal de éste, para poder determinar la fluencia umbral de ablación (daño), en las muestras de PMMA.

3.1 Técnica del Plano Equivalente del Blanco (PEB)

Si bien es cierto que se pueden realizar cálculos teóricos de propagación de haces para poder determinar el tamaño de la cintura del haz, en este caso se utilizó para este propósito una

técnica experimental, a la cual llamaremos Plano Equivalente de Blanco (PEB). Como ya se mencionó antes la técnica PEB permite completar varias tareas esenciales en el procesamiento de materiales como posicionar la cintura del haz de forma precisa sobre la superficie de la muestra, el PEB nos permite tomar una imagen de la la cintura del haz.

Utilizando el arreglo experimental para medir energía (figura 5) se agregó un espejo y dos lentes, una (l_1) que es la lente de microprocesado y dos (l_2) que será la lente de PEB, ya que es la que nos da la imagen de la cintura reflejada en la cara superior del PMMA como se muestra en la figura 5.

Para entender cómo funciona el sistema PEB, recordemos que para un haz Gaussiano enfocado que se propaga libremente, según la teoría de propagación, en la cintura del haz el frente de onda es plano, como se muestra en el caso (1) de la figura 6 y por lo tanto la reflexión producida por una superficie plana localizada en esta posición hace que el haz se contra-propague siguiendo exactamente el mismo trayecto y forma del haz incidente, recorriendo el mismo camino óptico de regreso, como lo muestra el caso (2) de la figura 6 .

En este caso si la superficie reflectora se encuentra desplazada más de una distancia de Rayleigh (resolución longitudinal del sistema) con respecto a la cintura del haz, ya sea hacia arriba o hacia abajo, ver los casos (3) y (4) de la figura 6, el frente de onda incidente sobre la superficie deja de ser plano y por lo tanto la reflexión hará que el haz converja o diverja (Rodrigo M. 2006).

La distancia medida a partir de la cintura del haz en la dirección de propagación del haz, a lo largo de la cual el radio del haz se mantiene relativamente constante, es indicada por la distancia de Rayleigh; ésta se define como la distancia medida a lo largo del eje de propagación del haz para la cual el tamaño del haz crece por un factor de $\sqrt{2}$; por lo tanto, a esta distancia de la cintura del haz, la fluencia decrece a la mitad con respecto a la fluencia

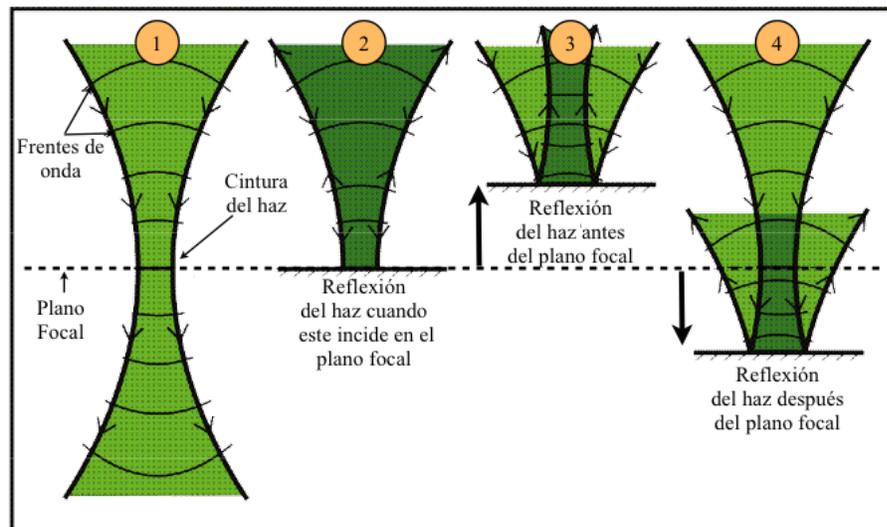


Figura 6. Reflexión de un haz Gaussiano en un superficie plana.

en la cintura del haz.

Con el diseño óptico mostrado en la figura 5 compuesto por la lente de microprocesado de distancia focal f_1 y una segunda lente de distancia focal f_2 , además de una cámara CCD ubicada a la distancia f_2 de la segunda lente, es posible monitorear la imagen de la cintura del haz sobre la superficie del PMMA mientras ésta se desplaza a lo largo del eje de propagación del haz. Este desplazamiento de la muestra a lo largo del eje de propagación nos dará imágenes de distinto tamaño en la cámara CCD.

Si la superficie de la muestra se ubica exactamente en la posición de la cintura del haz, en la cámara CCD se obtendrá la imagen de menor tamaño posible.

Con este método experimental se obtiene directamente el tamaño de la cintura del haz y la distancia de Rayleigh para el haz real, es decir, para un haz que puede ser un haz relativamente alejado de las características de un haz gaussiano ideal. Por lo tanto, se suprime la necesidad de usar valores estimados para la cintura del haz y la distancia de Rayleigh, obtenidos estos a partir de la teoría de propagación de un haz gaussiano ideal.

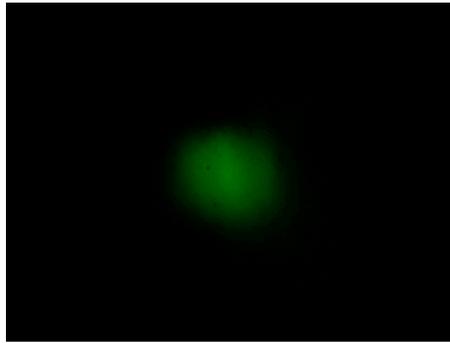


Figura 7. Imagen capturada de la cintura del haz por la cámara CCD mediante el sistema PEB con una lente de microprocesado de $f = 35 \text{ mm}$.

El tamaño real del haz sobre la muestra se determina a partir de la imagen capturada con la CCD y conociendo el factor de magnificación (M) del arreglo óptico (PEB) y conociendo además el tamaño de los pixeles de la CCD. El factor de magnificación del arreglo óptico está dado por:

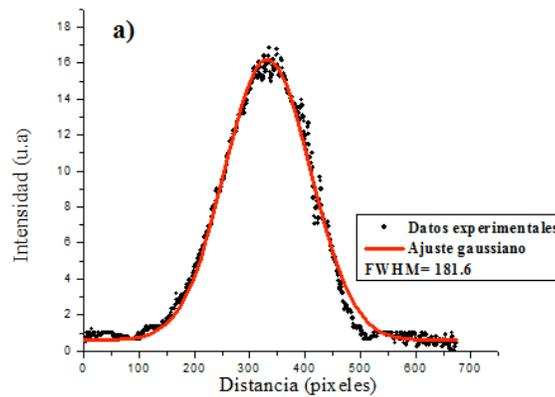
$$M = \frac{f_2}{f_1} \quad (15)$$

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

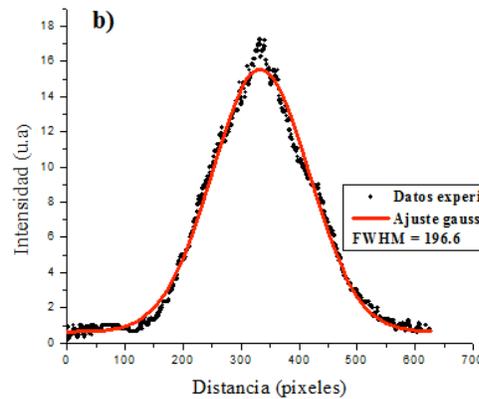
Es claro que la ubicación de la superficie de la muestra en la cintura del haz y las mediciones del tamaño de la cintura del haz sobre la superficie de la muestra se llevan a cabo a muy baja fluencia, por debajo de la fluencia umbral de ablación, para evitar que se modifique la superficie plana del PMMA, este punto se discutirá con más detalle en la sección 3.2.

Para determinar el tamaño de la cintura del haz sobre el PMMA se trasladó la muestra con la mesa micrométrica a lo largo del eje de propagación del haz, hasta obtener la imagen del menor tamaño posible en el plano de la CCD, ver figura 7.

Una vez capturada la imagen con la CCD y la ayuda de un software de procesamiento de imágenes (ImageJ) se obtuvo el perfil de intensidad de la imagen en unidad de pixeles. Se hizo un cambio de unidades de pixeles a micrómetros, con tan solo multiplicar los valores del eje horizontal de las gráficas de la figura 8a y 8b por el tamaño del pixel de la CCD ($3.2 \mu m$).



(a)



(b)

Figura 8. Perfil de intensidad del haz láser de la figura 7. (a) eje menor y (b) eje mayor.

Si el haz incidente presenta un cierto grado de elipticidad como se ve en la figura 7, es necesario capturar dos perfiles de intensidad, uno a lo largo del eje menor y otro a lo largo del eje mayor del haz incidente. De esta manera se puede llevar a cabo un ajuste gaussiano

a cada uno de los perfiles de intensidad para poder utilizar el criterio del ancho a la mitad de la altura (FWHM), de cada perfil, como se ve en la figura 8.

Así al aproximar el área del perfil del haz enfocado real a un área circular hipotética se puede trabajar con un solo parámetro radial utilizando la siguiente expresión:

$$A_c = A_e, \quad (16a)$$

$$\pi r^2 = \pi[(r_{menor})(r_{mayor})], \quad (16b)$$

$$r = \sqrt{(r_{menor})(r_{mayor})}. \quad (16c)$$

donde A_c es el área de un círculo, A_e es el área del haz incidente, r_{mayor} es el radio del haz incidente en el eje mayor, r_{menor} es el radio del haz incidente en el eje menor y r el radio del círculo. Para obtener el valor de los radios se sustituyen los valores FWHM de los ejes mayor y menor respectivamente en la ec (17),

$$r = \frac{0.85(FWHM)(3.2\mu m)}{M}. \quad (17)$$

donde 0.85 es una constante teórica (ver apéndice), M es la magnificación del sistema PEB y donde $3.2 \mu m$ es el tamaño del pixel de la CCD, así al realizar los cálculos de la ec (17) se obtiene finalmente el radio en las unidades deseadas (μm) y por lo tanto el área de interés para poder calcular la fluencia.

Utilizando las lentes de micro-procesado con $f_1 = 35 \text{ mm}$ y la lente del PEB con $f_2 = 500 \text{ mm}$, tenemos los valores correspondientes al radio del eje mayor, menor, y del círculo, así como el área y distancia de Rayleigh ($Z_R = \pi r^2/\lambda$); estos se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Valores con los parámetros del haz enfocado usando $f = 35\text{mm}$

r_{mayor} ($\pm 1.6\mu\text{m}$)	r_{menor} ($\pm 1.6\mu\text{m}$)	$r_{\text{círculo}}$ ($\pm 1.6\mu\text{m}$)	Área (cm) ²	Z_R (mm)
38	35	36	4.07×10^{-5}	8

3.2 Irradiación de las muestras de PMMA en volumen

Para fabricar los micro-canales en las muestras de PMMA se irradiaron enfocando el haz láser sobre la superficie de los bloques con una longitud de onda de $\lambda = 527\text{ nm}$, para la cual el PMMA es transparente y dado que la distancia de Rayleigh para este caso es de 8 mm, podemos considerar que la muestra de 3.7 mm de espesor esta siendo iluminada por un haz colimado, como se ve en la figura 9.

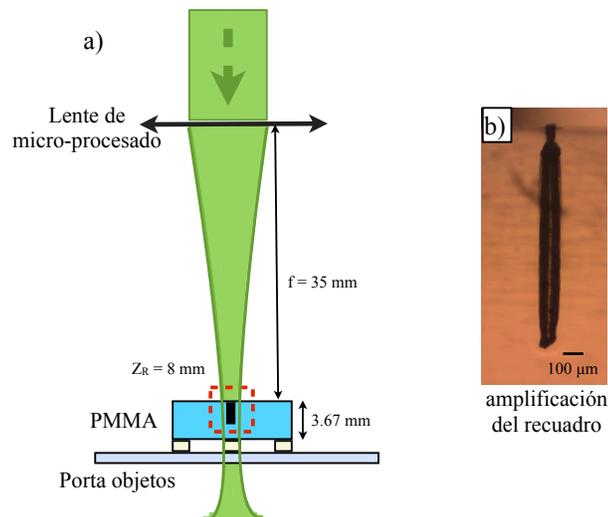


Figura 9. a) Diagrama de cómo se irradiaron los bloques de PMMA, b) vista lateral del recuadro amplificado en transmisión con un objetivo de microscopio 4X/0.10 donde se observa un micro-canal.

Para poder determinar la fluencia umbral de ablación nos apoyamos en la técnica PEB, ya que el perfil de intensidad que se obtiene de la cintura del haz es gaussiano, sin embargo,

si se aumenta gradualmente la fluencia hasta alcanzar el umbral de ablación, la imagen de la cintura del haz en la cámara CCD se distorsionará súbitamente, esto ocurre cuando la superficie de la muestra cambia de ser plana a una superficie erosionada debido a la remoción de material como se ve en la imagen del inciso b) de la figura 10.

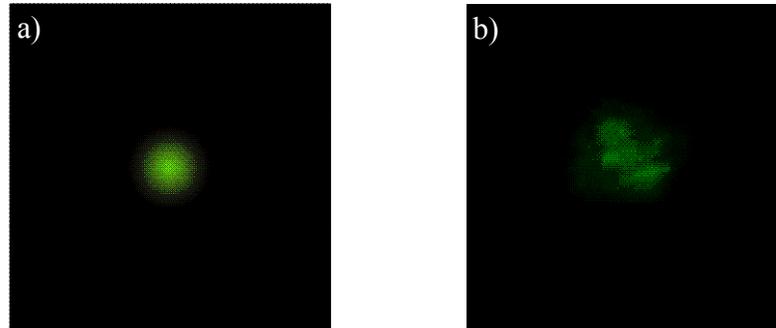


Figura 10. Diagrama del monitoreo para identificar el umbral de ablación del PMMA usando el sistema PEB. En la imagen del inciso a) la fluencia está por debajo del umbral de ablación, mientras que la imagen del inciso b) supera el umbral de ablación.

Así la comparación entre perfiles de la cintura del haz a muy bajas fluencias y perfiles del haz a fluencias cada vez mayores permite determinar la fluencia umbral de ablación del PMMA de una forma directa.

Esta fluencia umbral de ablación por pulso (F_u) se calculó utilizando los valores de energía por pulso y área de la cintura del haz, obtenidos con las técnicas mencionadas anteriormente. Se encontró que el valor de la fluencia umbral de ablación por pulso del PMMA es de $F_u = 3.07 \text{ J/cm}^2$, para las condiciones de irradiación láser utilizadas.

En la literatura se han reportado valores para la fluencia umbral de ablación del PMMA de 4.75 J/cm^2 utilizando un láser pulsado (Nd:YAG), emitiendo en su tercer armónico $\lambda = 355 \text{ nm}$ con una frecuencia de 10 Hz y una duración de pulso de $5\text{-}7 \text{ ns}$. (Orosco F. y Medrano A. en 2012).

3.2.1 Pruebas de ablación en bloques de PMMA

Utilizando el arreglo de la figura 4 y la ilustración de la figura 9 se irradiaron las muestras de PMMA, para llevar a cabo un estudio paramétrico con la finalidad de obtener los valores óptimos para la ablación láser como la fluencia por pulso aplicada para formar los microcanales que aquí se presentan. Esta fluencia por pulso aplicada se expresa en términos de su valor normalizado con respecto al valor de la fluencia umbral de ablación,

$$F_N = \frac{F_p}{F_u}, \quad (18)$$

donde F_N es la fluencia de ablación por pulso normalizada, F_p es la fluencia por pulso aplicada y F_u es la fluencia umbral de ablación por pulso del PMMA irradiado (3.07 J/cm^2). Uno de los primeros parámetros que se varió en los experimentos fue la energía por pulso, y por lo tanto la fluencia aplicada, para dos diferentes tiempos de exposición de 30 y 60 s.

El intervalo con los valores de la energía por pulso E_p y la fluencia por pulso F_p , que se utilizaron en las pruebas de ablación, así como la fluencia por pulso normalizada F_N y la fluencia integrada, están registradas en la tabla 2.

Tabla 2. Rango con los valores de la energía por pulso E_p , la fluencia por pulso F_p , normalizada F_N e integrada cuando el tiempo de exposición es constante, ($F_u = 3.07 \text{ J/cm}^2$).

T_{exp} (s)	E_p (mJ)	F_p (J/cm^2)	F_N (F_u)	$F_{integrada}$ (KJ/cm^2)
30	0.123-0.960	3-22	1-7	90-660
60	0.380-0.960	3-22	1-7	180-1320

Una segunda prueba consistió en mantener fija la energía por pulso E_p y la fluencia por pulso F_p y variar solo el tiempos de exposición de 5 a 60 s cada 5 s, como se muestra en la tabla 3, esto para determinar el tiempo óptimo de irradiación.

Tabla 3. Valores de la energía por pulso E_p y fluencia por pulso F_p , normalizada F_N e integrada cuando el tiempo de exposición es variable, ($F_u = 3.07 \text{ J/cm}^2$).

T_{exp} (s)	E_p (mJ)	F_p (J/cm^2)	F_N (F_u)	$F_{integrada}$ (KJ/cm^2)
5	0.764	17	6	85
10	0.764	17	6	170
15	0.764	17	6	255
20	0.764	17	6	340
25	0.764	17	6	425
30	0.764	17	6	510
35	0.764	17	6	595
40	0.764	17	6	680
45	0.764	17	6	765
50	0.764	17	6	850
55	0.764	17	6	935
60	0.764	17	6	1.020

Una vez que se obtuvo el rango de energía por pulso E_p y fluencia por pulso F_p , se realizó una tercera prueba que consistió en mantener fijos todos estos parámetros y desplazar solo la muestra sin hacer un barrido, es decir, solo se cambió de lugar la zona donde fue irradiado el bloque de PMMA en la dirección X y Y para ver si la formación del canal se repetía en otra posición distinta utilizando la misma energía y fluencia aplicada.

Los datos que se muestran en la tabla 4 corresponden a los valores que se utilizaron para obtener un canal como el mostrado en el inciso a) de la figura 12.

Tabla 4. Valores de la energía por pulso E_p y fluencia por pulso F_p , normalizada F_N e integrada contantes, ($F_u = 3.07 J/cm^2$).

T_{exp}	E_p	F_p	F_N	$F_{integrada}$
(s)	(mJ)	(J/cm^2)	(F_u)	(KJ/cm^2)
30	0.152	3.7	1.2	111

Al realizar las pruebas de ablación en los bloques de PMMA y con base en los datos de la tabla 2 donde se registra un intervalo de energía por pulso de 0.123-0.960 mJ se pudo notar que la formación de los discos, donde se inicializan los canales (ver figura 13) es aleatoria debido a que los bloques de PMMA son inhomogeneos, es decir, presentan defectos de algún tipo (eléctrico o mecánico), por lo que se llevo a cabo un análisis estadístico de la probabilidad de la formación de los canales y de la probabilidad de hacer ablación en la superficie de los bloques de PMMA.

Para esto se define la probabilidad de que se forme un canal (P_c) como: el cociente entre los casos favorables (C_{fc}), (formación del canal) y los casos totales (C_t), ($P_c = C_{fc}/C_t$). De igual forma para el caso donde se presenta ablación en la superficie definiendo la probabilidad de que haya ablación en la superficie como: $P_a = C_a/C_t$.

A continuación se presentan las gráficas para la probabilidad de que se forme el canal (P_c) y la probabilidad de que haya ablación en la superficie (P_a) en función de la energía por pulso utilizada en todas las pruebas de ablación.

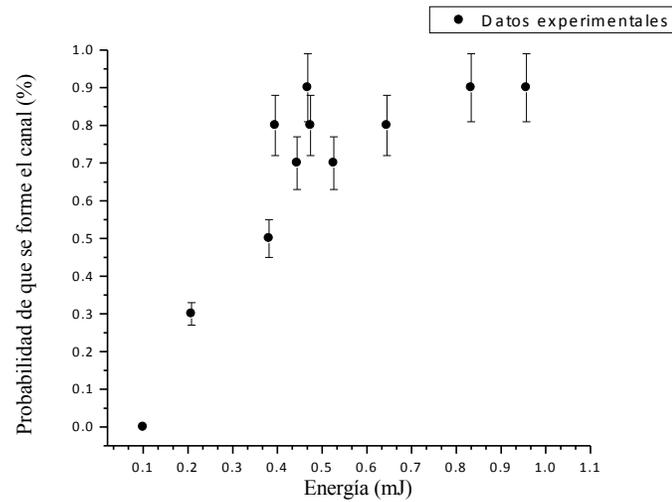


Figura 11. Gráfica de probabilidad de que se forme un canal vs Energía por pulso que se esta utilizando.

De la gráfica de la figura 11 se tiene que el 50 % de probabilidad de formar un canal corresponde a una energía por pulso de $E_p = 0.380 \text{ mJ}$, así al utilizar el valor del área de la sección transversal del haz láser (tabla 1) determinamos la probabilidad de la fluencia umbral de ablación por pulso de $F_p = 9.5 \text{ J/cm}^2$ para formar los canales.

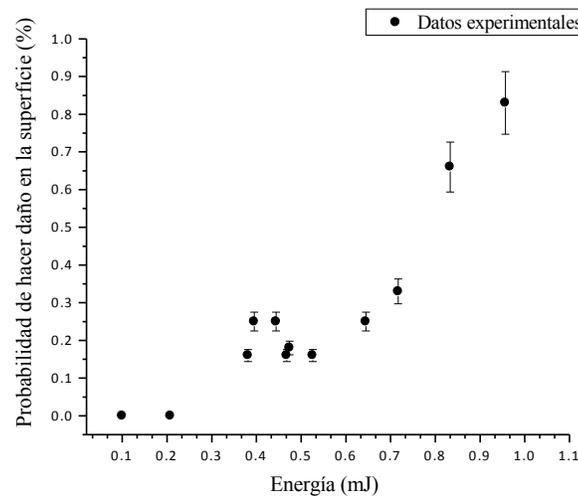


Figura 12. Gráfica de probabilidad de hacer ablación en la superficie vs Energía por pulso que se esta utilizando.

De la gráfica de la figura 12 se tiene que el 50 % de probabilidad para hacer ablación en la superficie es de $E_p = 0.774 \text{ mJ}$, así al utilizar el valor del área de la sección transversal del haz láser (tabla 1) determinamos la probabilidad de la fluencia umbral de ablación por pulso de $F_p = 19.3 \text{ J/cm}^2$ para hacer daño en la superficie.

Finalmente, utilizando la cámara CCD como se ve en la figura 4 y agregándole un sistema de lentes que producen la magnificación de la vista lateral de la zona de interacción, se obtiene una serie de videos e imágenes detalladas del comportamiento del material ante la interacción de los pulsos láser, así como la secuencia de creación de los canales formados, como se ve en la figura 17 del capítulo siguiente.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Formación de micro-canales en PMMA

En el procesamiento de materiales y en particular cuando se desean perforar bloques de algún material con un haz láser ya sea éste pulsado o continuo, la experiencia nos dice que la perforación o canal se genera en la misma dirección de propagación del haz incidente, es decir, de la superficie hacia adentro en el material como si se tratara de un taladro óptico. Conforme se vayan presentando los resultados obtenidos en este trabajo se mostrara que la formación de los canales se da en sentido contrario a la dirección de propagación del haz láser incidente, es decir, los canales que se presentan en esta tesis se forman de dentro hacia fuera en el PMMA.

Otro aspecto que también es importante resaltar es que fabricar canales con profundidades de *mm* por ablación láser (con pulsos de ns), con diámetro constante y paredes de textura lisa no se consigue fácilmente.

Una vez determinada la fluencia umbral de ablación para el PMMA, se realizaron una serie de experimentos los cuales consistieron en irradiar los bloques de PMMA como se describe en la sección 3.2 del capítulo 3. Con base en estas pruebas de ablación se obtuvieron una serie de resultados, que clasificaremos de la siguiente manera:

1) Los micro-canales formados por la ablación láser dentro del PMMA. y 2) La ablación o daño en la superficie. En la imagen de la figura 13 se muestran dicha clasificación de los resultados obtenidos.

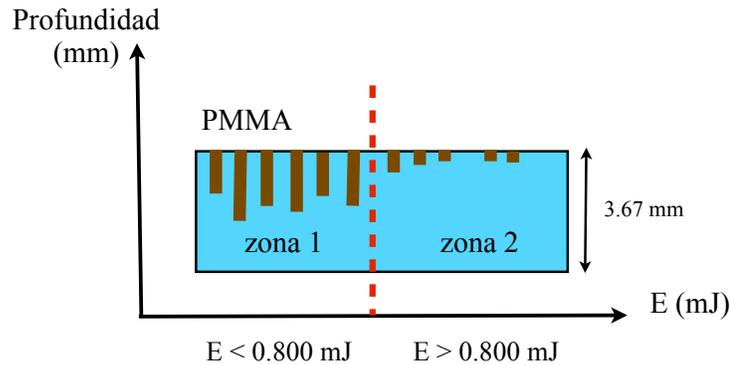


Figura 13. zona 1) formación de micro-canales por ablación láser dentro de los bloques de PMMA y zona 2) daño en la superficie por ablación láser.

En el caso de los micro-canales donde centraremos gran parte de nuestro estudio realizado en esta tesis se clasificaron de la siguiente manera: 1) los que tienen un disco ya sea perpendicular o inclinado en el extremo inferior del canal, como los mostrados en los incisos a), b), y c) de la figura 14.

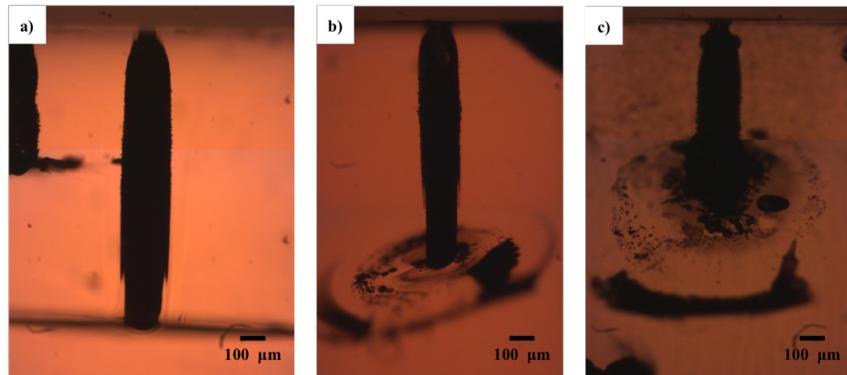


Figura 14. Micrografía óptica en transmisión con los resultados del tipo 1. a) micro-canal hecho con una fluencia por pulso de $F_p = 9 \text{ J/cm}^2$, b) micro-canal hecho con una $F_p = 13.6 \text{ J/cm}^2$ e c) micro-canal hecho con una $F_p = 17.2 \text{ J/cm}^2$.

2) Los canales que carecen del disco en el extremo inferior, como los mostrados en los incisos a), b), y c) de la figura 15. Estadísticamente estos casos se presentan en un bajo porcentaje.

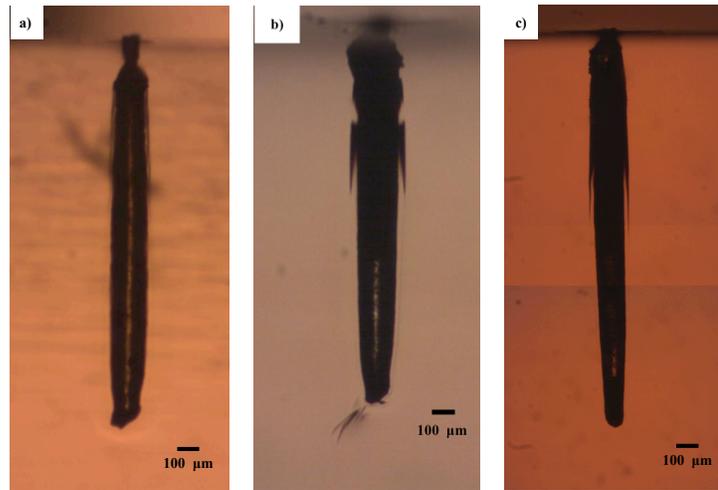


Figura 15. Micrografía óptica en transmisión con los resultados del tipo 2. a) micro-canal hecho con una fluencia por pulso de $F_p = 3.7 \text{ J/cm}^2$, b) micro-canal hecho con una $F_p = 3.24 \text{ J/cm}^2$ e c) micro-canal hecho con una $F_p = 4.61 \text{ J/cm}^2$.

Como se mencionó en los capítulos 1 y 2 un pulso láser de fs o ns con energías del orden de μJ o mJ , pero concentradas o enfocadas en áreas menores o iguales a $100 \mu\text{m}^2$, para este trabajo, puede alcanzar una irradiancia en el foco lo suficientemente alta para que la interacción con un material transparente se lleve a cabo mediante el efecto de absorción no lineal. En dicho efecto pueden intervenir mecanismos como auto-enfocamineto, absorción multifotónica, e ionización por avalancha (Schaffer et al 2001).

Si se deposita suficiente energía en el material a través de la absorción no lineal pueden producirse cambios físicos permanentes en el material, como es el caso presentado en esta tesis. Estos cambios físicos estarán confinados, para irradiación con un solo pulso, al volumen definido por la cintura del haz y el parámetro confocal debido a la naturaleza no lineal de la absorción.

En el caso de las muestras de PMMA en volumen utilizadas en este trabajo, dado que se trata de un dieléctrico (cadenas poliméricas de metil-metacrilato) en estado sólido, el fenómeno de ablación bajo estas condiciones (descritas en el capítulo anterior), es ocasionado

por el rompimiento dieléctrico mediante el mecanismo de absorción no lineal.

El rompimiento dieléctrico o formación de plasma produce un estallido dentro del material, debido a la rápida expansión del plasma por la repulsión coulombiana de las especies ionizadas (Schaffer et al 2001). Este estallido genera una onda de choque y frentes de presión de gran amplitud (Schaffer et al 2001). Esto hace que el material se fracture o dañe y se formen los discos o anillos que se muestran en los incisos a), b) y c) de la figura 14; recordemos que la formación de los discos dentro del PMMA es de forma aleatoria y por ende su profundidad también.

En la gráfica siguiente se muestra el carácter aleatorio en el punto de inicio (profundidad) de los canales, donde se observa para los micro-canales una profundidad que va desde las $400 \mu m$ hasta las $1600 \mu m$, mientras que para la ablación en la superficie y hacer daño las profundidades del cráter van desde la superficie hasta las $200-300 \mu m$.

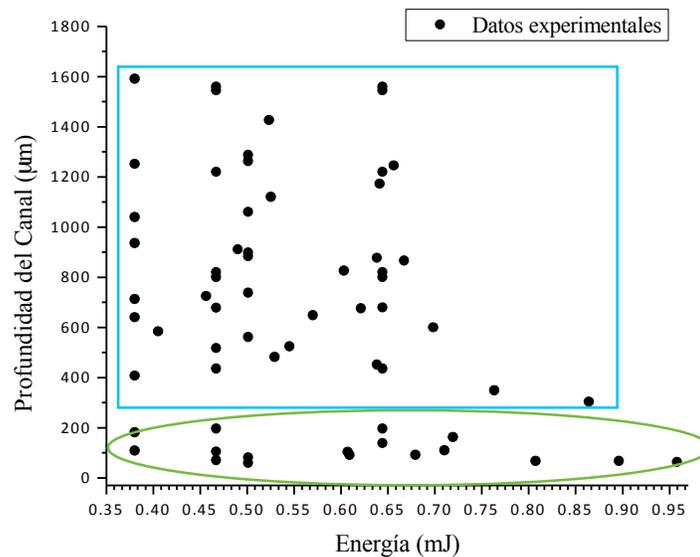


Figura 16. En el cuadro azul se muestran la profundidad que tiene que ver con los micro-canales, mientras que en el óvalo verde se muestran las profundidades que están relacionadas con el cráter, producto de la ablación en la superficie.

En la figura 17 se muestra una secuencia de la creación de los canales, donde se observa cómo la formación del canal se inicia en el interior de la muestra y avanza en contra de la dirección de propagación del haz láser hacia la superficie, tomando aproximadamente 1 s en completarse la formación del canal. En las imágenes, tomadas de un video que se capturó durante el proceso de formación de un canal, se usa por claridad una flecha verde que indica la dirección de propagación del haz láser incidente y se indica el tiempo transcurrido en la formación del canal desde la aparición del disco o daño.

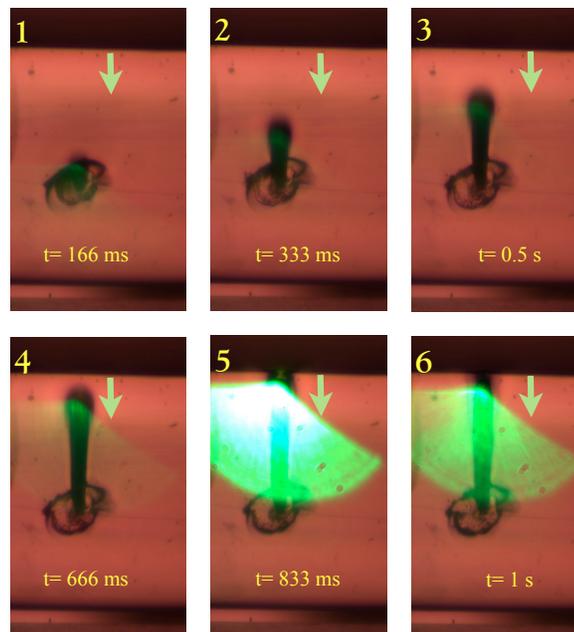


Figura 17. Secuencia de cuadros donde se observa la formación de un canal en un bloque de PMMA fabricado con 1000 pulsos láser de 210 ns.

Por otro lado, también se mencionó en los capítulos 1 y 2 que el fenómeno de ablación no es tan simple, ya que durante el proceso concurren varios mecanismos físicos. Cuando el proceso de irradiación se lleva a cabo con un láser pulsado a una frecuencia de repetición alta (en este caso 1 kHz, es decir, una separación entre pulsos de 1 ms), comparado con el tiempo característico de difusión de calor del PMMA, definido como $\tau_c = R^2/4D$ donde R es

el radio de la cintura del haz láser y D es el coeficiente de difusión del material (Bialkowski E.S. 1996), con $D = 0.001 \text{ cm}^2/\text{s}$ para el PMMA (Bauerle D. 2011), es necesario tomar en cuenta efectos acumulativos ver figura 18, ya sean estos de índole térmico o bien mecánico.

El intervalo entre los pulsos emitidos por el láser es de 1 ms como ya se mencionó, mientras que el tiempo característico de difusión de calor del PMMA es de $\tau_c = 3.3 \text{ ms}$, lo que provoca que la energía de una serie de pulsos se acumule en el volumen focal, dando lugar a efectos que se conocen como efectos de incubación. En la figura 18 se describe de manera esquemática la evolución de la temperatura (T) en función del número de pulso que inciden en la muestra hasta alcanzar el tiempo característico de difusión de calor del PMMA; a partir de este punto el calor generado por la interacción de los pulsos comienza a decirse.

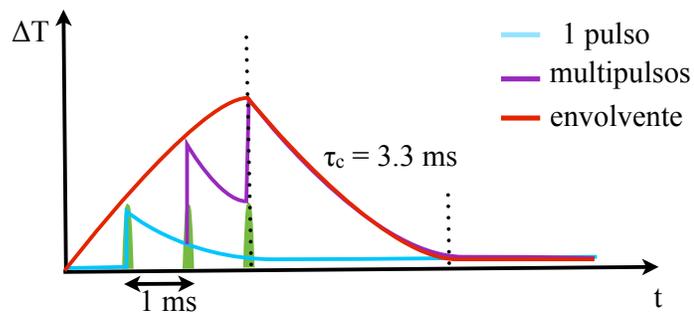


Figura 18. En este esquema se observa como la T aumenta gradualmente en función del número de pulsos espaciados cada 1 ms hasta alcanzar el $\tau_c = 3.3 \text{ ms}$ del PMMA, después de este tiempo la T disminuye gradualmente hasta enfriarse como se observa en la figura.

El tren de pulsos en combinación con el coeficiente de absorción (lineal y no lineal) del material constituye una “fuente de calor” localizada directamente en el material. Cuanto más tiempo se exponga el material al tren de pulsos, mayor será la temperatura alcanzada en el volumen focal y por efectos de difusión de calor el perfil de temperatura se extenderá a una región más grande que aquella determinada por el haz láser. En el caso del PMMA la temperatura de transición vítrea es de $T \approx 377 \text{ K}$ o $100\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dieter Bauerle, 2004).

Después de que se da el rompimiento dieléctrico del PMMA se presentan fenómenos foto-térmicos, como ya se mencionó antes, esto provoca que el material se funda y se evapore debido al calentamiento constante del material.

Así con la participación de los fenómenos ópticos y de los fenómenos térmicos se produce una expansión del plasma y material evaporado que se propaga en dirección contraria al haz láser, esto hace que se forme un canal de dentro hacia fuera en el PMMA. Este es un fenómeno que no ha sido reportado en la literatura de procesamiento láser de materiales y que constituye el estudio de esta tesis.

En la figura 19 se ilustra de manera esquemática la conformación de un canal, como los observados en los experimentos que se llevaron a cabo para esta tesis. Por un lado la producción de plasma está predominantemente ocasionada por la contribución óptica, por lo tanto está confinada al tamaño de la cintura del haz, ($d \approx 72 \mu m$), sección azul de la figura 19 mientras que la producción de vapor, debido al calentamiento del material en la proximidad de la zona iluminada por el haz láser, representada en la sección naranja de la figura 19, hace que el canal formado tenga un ancho mayor ($D \approx 100 - 200 \mu m$), al ancho del haz láser.

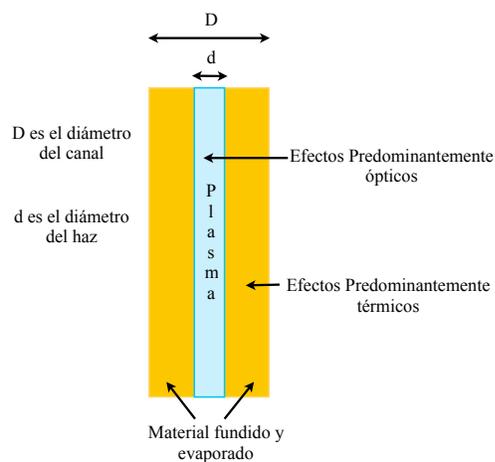


Figura 19. Ilustración de los efectos ópticos y térmicos involucrados en la formación de los canales hechos en PMMA.

Es importante hacer notar que se observó que al irradiar en distintas posiciones sobre una misma muestra y usando las mismas condiciones de irradiación láser, la profundidad a la cual se inicia el crecimiento del canal no es siempre la misma. Esto puede obedecer a lo siguiente, como se estableció arriba, los canales que crecen de adentro hacia la superficie inician su crecimiento una vez que se forma el disco en el extremo.

Es muy probable que este disco se forme como resultado de la generación de plasma por rompimiento dieléctrico del PMMA; el rompimiento dieléctrico puede ser favorecido por defectos de tipo electrónico en el material, esto provee de electrones semilla que al interactuar con el campo eléctrico de los pulsos láser inician la formación de plasma.

Estos defectos están distribuidos de forma aleatoria en la muestra de PMMA; por lo tanto, al cambiar de posición el haz de pulsos láser en la muestra, éste se propagará hasta encontrar uno de estos defectos de tipo electrónico distribuidos espacialmente de forma aleatoria en la muestra.

Cuando esto sucede se genera el plasma debido a uno de los pulsos y por la expansión de la onda de choque se forma rápidamente el disco (ver figura 20); los pulsos subsecuentes se absorben en la zona dañada ópticamente y generan calor suficiente para llevar al PMMA al estado de vapor formando una especie de burbuja de plasma-vapor que se encarga de fundir y evaporar el PMMA a lo largo del eje de propagación del haz láser. Dando como resultado que los canales tengan una profundidad aleatoria desde uno cientos de micras hasta el orden de milímetros como el canal más largo de la figura 20 que casi atraviesa el grosor del bloque (3.67 mm) de PMMA.

Está es otra de las características que se pueden explotar con esta técnica, es decir, obtener canales tan profundos y con diametro constante sin la necesidad de hacer un barrido, esto siempre que se tenga un control sobre las impurezas del material con que se este trabajando.

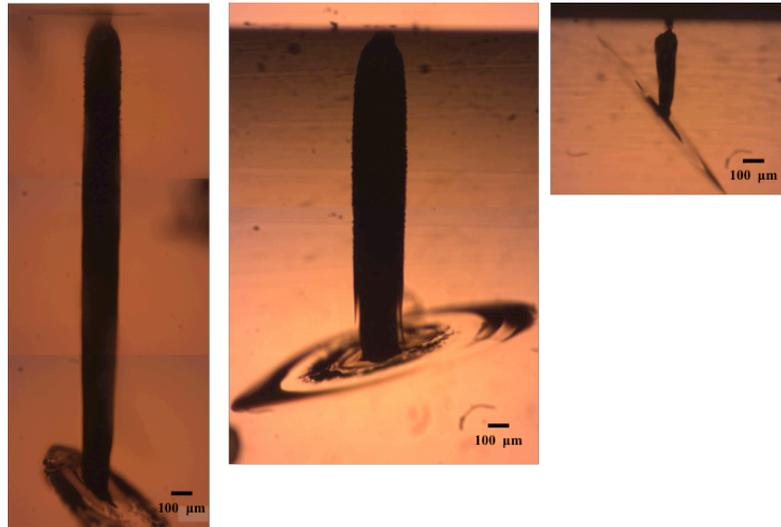


Figura 20. Micrografía óptica en transmisión con los canales a diferentes profundidades.

La pregunta es ¿cómo se propaga el haz láser dentro del bloque de PMMA?. Si el espesor del medio no lineal es grande (mm) el efecto de auto-enfocamiento hace que el haz cambie de tamaño (y forma) dentro del material ver figura 21. De esta manera, la propagación del campo dentro del medio será el resultado de la competencia entre dos efectos, por un lado el auto-enfocamiento producto de la refracción no lineal y por otro el proceso de difracción (Boyd R.W. 2011). Cuando la irradiancia de entrada es muy alta (en este caso de MW/cm^2), el proceso de auto-enfocamiento es dominante y se da un proceso de retroalimentación que desemboca en un efecto catastrófico. La retroalimentación ocurre de la siguiente manera: el auto-enfocamiento disminuye el tamaño del haz, al reducirse el haz, la irradiancia aumenta, al aumentar la irradiancia el auto-enfocamiento es más pronunciado. Este efecto continúa hasta que la irradiancia crece a un valor por arriba del umbral de daño del material, provocando cambios irreversibles en la estructura del material que es justo donde se forman los discos en el PMMA, ver figura 21.

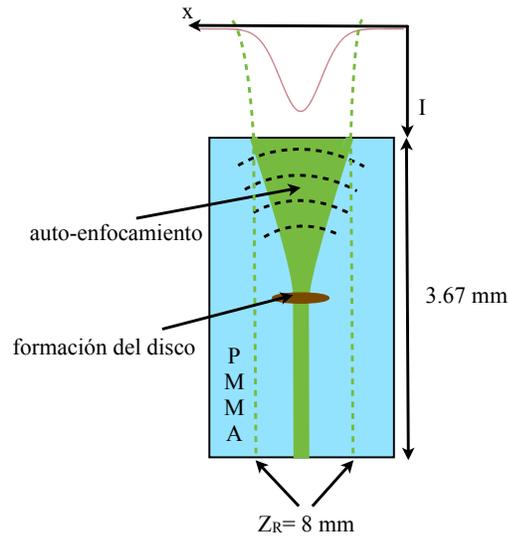


Figura 21. Esquema del auto-enfocamiento dentro del PMMA, justo donde se enfoca la Irradiancia esta por arriba del umbral de daño y se forman los discos.

Es necesario darse cuenta que existe una potencia crítica para que el auto-enfocamiento exceda a la divergencia por difracción. Esta potencia esta definida como: $P_c = \lambda^2/8\pi n_0 n_2$, donde λ es la longitud de onda del láser, n_0 es el índice de refracción lineal y n_2 es el índice de refracción no lineal del material (Boyd R.W. 2011).

Para el caso del PMMA tenemos que $n_0 = 1.49$ y $n_2 = 0.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ (Rusal M. H., Zainab F. M. 2013). Con estos valores obtenemos un valor para la potencia crítica en el PMMA de $P_c \approx 82.4 \text{ mW}$.

Al comparar está potencia crítica P_c con la potencia umbral de ablación de $\approx 585 \text{ W}$, se puede observar que estamos muy por encima de la potencia crítica para tener auto-enfocamiento. Por otro lado para potencias menores a P_c no ocurrirá auto-enfocamiento, mientras que para $P > P_c$ sí lo ocurrirá.

En la figura 22 se puede apreciar la formación de una burbuja, que permite corroborar la hipótesis de que la nube de plasma y vapor generado en el interior del material avanza hacia la superficie del bloque de PMMA. La flecha verde indica la dirección de propagación del haz incidente mientras que la presión dentro de la burbuja empuja en dirección contraria.

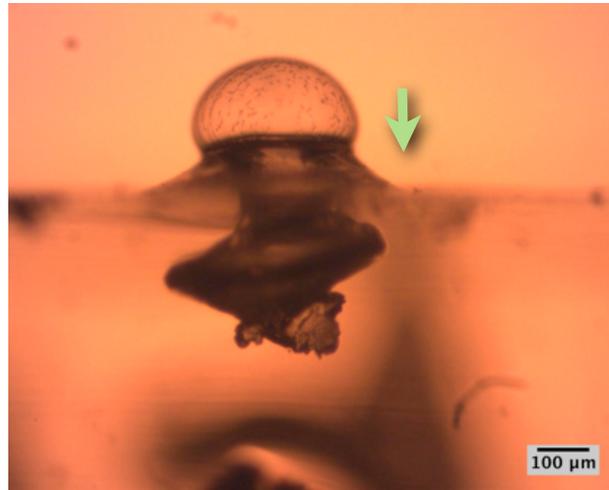


Figura 22. Micrografía óptica en transmisión donde se muestra la creación de una burbuja en la superficie de la muestra de PMMA.

La formación de canales desde el interior hacia la superficie en el bloque de PMMA es un efecto, que abre las posibilidades de trabajar con materiales translucidos desde su interior sin que estos hayan sido perforados en alguna de sus caras o superficies.

La figura 23 muestra un corte transversal de uno de los canales, al ser pulido el perfil del canal que expuesto donde en el extremo superior pegado a la cara del bloque de PMMA se puede observar que destaca un cuello de botella que se forma al aproximarse el canal a la superficie; esta característica es propia de todos los canales ya que todos los resultados mostrados aquí tienen una salida de este estilo, produciendo éste tipo de acabado en forma de cuello de botella; este tipo de salida es muy común en balística y el fenómeno se explica de la misma manera.

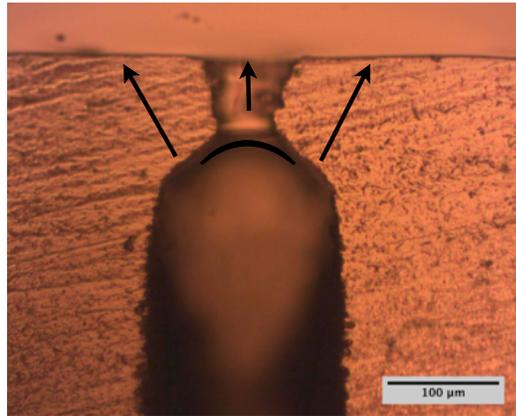


Figura 23. Micrografía óptica en transmisión con el cuello de botella. Las flechas en negro indican la dirección y recorrido que el plasma-vapor realiza hasta alcanzar la salida.

La figura 24 muestra una imagen (derecha) de microscopía de contraste de fase de uno de los canales, se muestra también el canal en una imagen de transmisión (izquierda). Aquí se puede apreciar claramente la dirección de crecimiento del canal, debido a la generación constante de plasma y vapor durante la irradiación láser (flecha de color verde). En su avance hacia la superficie de la muestra, el plasma-vapor forma una punta (indicada por flecha en amarillo).

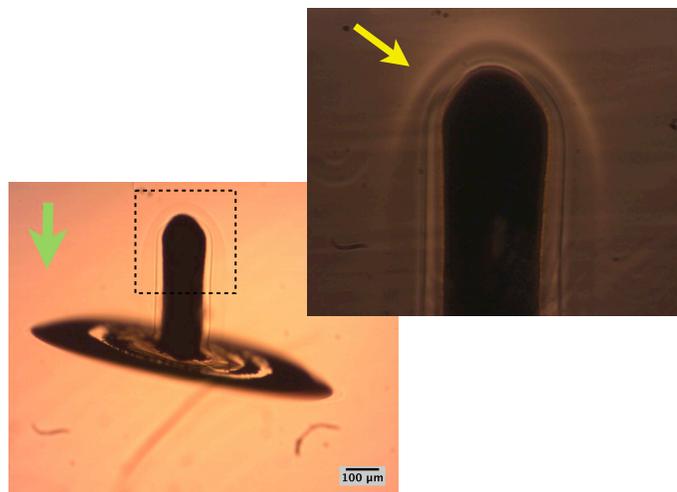


Figura 24. Micrografía óptica en transmisión y de contraste de fase donde resalta la dirección en la que se crean los canales dentro del bloque de PMMA.

La forma en punta del canal hace que la parte central del frente del plasma-vapor se aproxime antes a la superficie de la muestra; entonces dado que existe presión dentro del canal, y por lo tanto una fuerza de empuje, al adelgazarse la capa sólida de PMMA ($\sim 70 \mu m$, en el caso mostrado en la figura 23) entre la superficie y el canal en formación se produce una perforación la cual permite la salida del plasma-vapor y reduce rápidamente la presión y la temperatura dentro del canal, y por lo tanto la densidad de plasma dentro del canal. Esto detiene el avance del canal, pues se detiene súbitamente la producción de calor, formando un cuello de botella que en el caso de la figura 23, tiene un diámetro de $\approx 60 \mu m$.

4.2 Caracterización de los micro-canales

Al realizar el corte y pulido de la sección transversal de los canales se pudo llevar a cabo un análisis cuantitativo de la superficie y el contorno de los mismos, esto con la finalidad de poder obtener un estimado del de acabado en las paredes que se obtiene con esta técnica en particular.

4.2.1 Microscopía Óptica

Los resultados que se han presentado hasta ahora están conformados por imágenes de microscopía óptica en transmisión y reflexión; de esta manera se ha podido mostrar el contorno y perfil de los canales.

Al realizar el pulido de la muestra de PMMA para observar y analizar el interior de los canales, observamos que el abrasivo alúmina de 9 a 12 μm de ancho quedo confinado en algunas zonas de dichos canales como se muestra en las imágenes de la figura 25. Esto nos permite visualizar el uso de estos canales para almacenar partículas con tamaños en ese orden de magnitud.

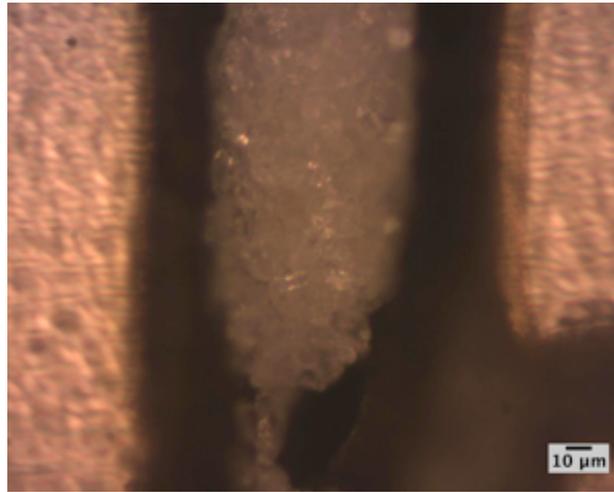


Figura 25. Micrografía óptica en reflexión donde se observa el abrasivo de alúmina.

Debemos hacer notar que el pulido de las muestras se realizó de forma manual y no se tiene un control preciso sobre la cantidad de material rebajado, esto significa que los canales expuestos no necesariamente están cortados exactamente por la mitad.

Después de observar con microscopía óptica que los canales pueden almacenar o llevar partículas con tamaños del orden de una decena de micras, se procedió a limpiar los canales, utilizando para esto una cámara ultrasónica para remover por completo el abrasivo de alúmina. Esto permite analizar el contorno y textura de la pared del canal como se muestra en la imagen de la figura 26. Utilizando la escala de las imágenes se puede apreciar que la pared muestra una rugosidad en la superficie, con detalles de textura en el orden de micras.

En la imagen de la figura 27, la cual es una imagen tomada en el modo de microscopía de contraste de fase, se observa que existe un cambio de índice de refracción en la periferia del canal, es decir, en las zonas que están marcadas por las franjas de colores. El cambio de índice de refracción abarca un ancho aproximado de unas 30 a 40 μm .

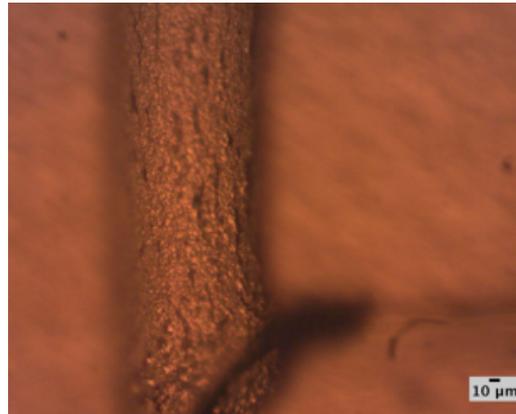


Figura 26. Micrografía óptica en reflexión donde se observa la sección del canal ya limpio.

Se puede observar que en la punta del canal, que está señalada con una flecha amarilla, el cambio de índice de refracción es más pronunciado, ya que existe un mayor contraste entre las zonas claras y oscuras.

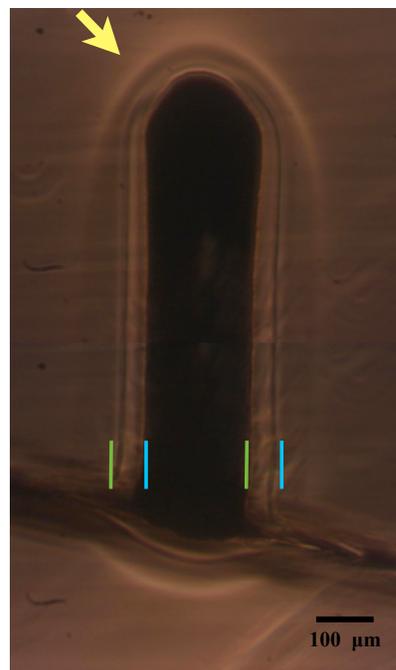


Figura 27. Micrografía óptica en contraste de fase donde resaltan las zonas que han sufrido un cambio de índice de refracción por la disipación de calor.

El origen del cambio de índice de refracción que rodea al canal es el proceso de difusión de calor e incluso un proceso de difusión de material en la pared, debido al calentamiento láser y a la presión ejercida por el plasma-vapor sobre la pared durante la formación del canal.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Otra de las técnicas que se utilizó para el análisis de los canales hechos en los bloques de PMMA fue la microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés). Esta técnica es una de las más versátiles para el análisis de superficies en diversos materiales.

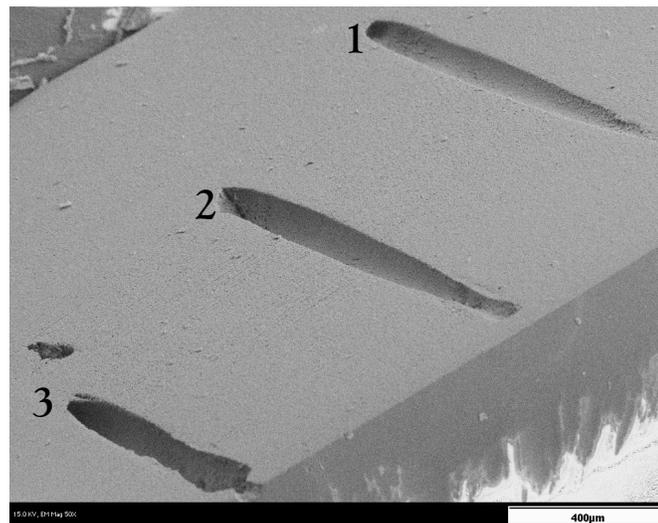


Figura 28. Vista superior con microscopía SEM (escala de 400 μm) de una serie de canales.

La micrografía SEM de la figura 28 muestra una serie de canales para los cuales se utilizó una fluencia por pulso láser de 17.3 J/cm^2 para el canal (1), de 19.6 J/cm^2 para el canal (2) y de 21.8 J/cm^2 para el canal (3); es importante recordar que el canal se forma por la dinámica y la expansión del plasma y del vapor.

En la figura 29 se pueden apreciar con mayor claridad las características de la pared del canal, observándose que en algunas zonas cercanas a la salida del canal la textura presenta

un mayor relieve o rugosidad que en el fondo y zona media del canal. Es importante recordar que en la parte final en la formación del canal, cuando este se abre a la superficie, debido a la súbita descompresión y por ende a la disminución en la temperatura, se podría provocar una recondensación rápida provocando la formación de la rugosidad observada cerca de la salida del canal como se muestra en la imagen de la figura 29.

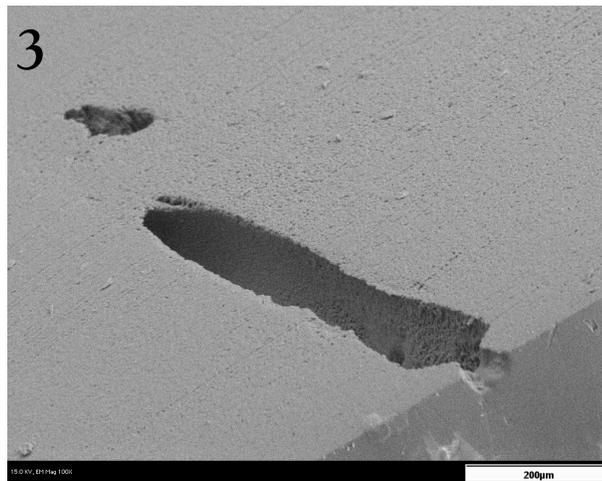


Figura 29. Micrografía SEM donde resalta la morfología y textura del canal, (escala de 200 μm).

Conseguir canales tan profundos con diámetro constante a lo ancho de los bloques y acabados suaves no es tan sencillo de conseguir cuando se están utilizando pulsos de nanosegundos, esto por las razones que ya se mencionaron anteriormente. En un estudio previo realizado en el 2006 por el M. en C. R. Maisterrena Epstein, para la fabricación de canales en PMMA por ablación láser, utilizando un láser pulsado (Nd:YAG) con una $\lambda = 532 \text{ nm}$, y una duración por pulso de 5 ns a una frecuencia de repetición de 15 Hz , reportó la fabricación de canales como los mostrados en las figuras 30 y 31. Con el propósito de realizar un análisis comparativo entre sus resultados y los míos discutiré a que se deben las diferencias obtenidas entre unos y otros.

Es importante hacer notar que en el caso de Maisterrena Epstein, los canales se inician por ablación en la superficie y éstos avanzan al interior del bloque de PMMA al desplazar la cintura del haz al interior del bloque, controlando de esta manera la profundidad de los canales que se obtienen con estas condiciones.

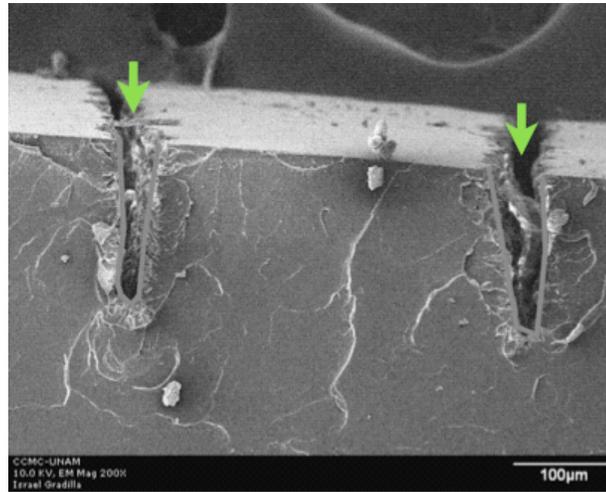


Figura 30. Micrografía SEM en corte transversal de PMMA utilizando pulsos de 5 *ns*. Tomada por M. Epstein (2006).

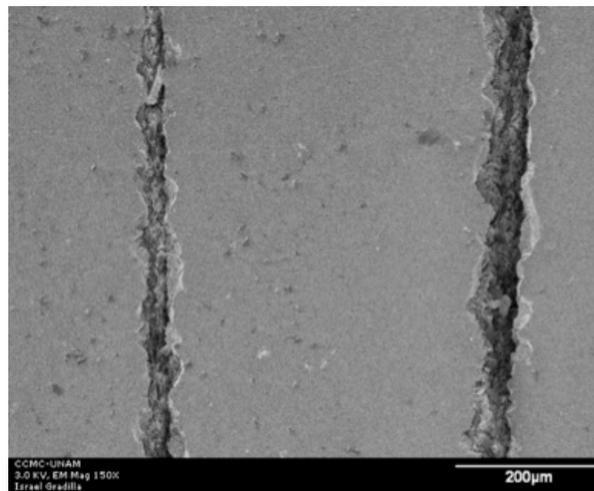


Figura 31. Vista superior con SEM de PMMA utilizando pulsos de 5 *ns* y 15 *Hz*. Tomada por M. Epstein (2006).

Como se puede observar en la figura 30 destaca en estos canales el material fundido y redepositado al interior del canal, además de las fracturas en el borde del canal a nivel de la superficie de la placa del PMMA, figura 31. Estos dos efectos negativos están relacionados con la baja frecuencia de repetición (suministro de pulsos) del láser, que no permite que se establezcan efectos de incubación, por un lado, esto provoca que el material fundido no alcance la temperatura de evaporación permitiendo el redepósito de material al interior del canal; por otro lado el ciclo térmico (caliente-frio) debido a la baja frecuencia de repetición y las ondas de choque debidas a la creación de plasma provocan las fracturas del PMMA en los bordes del canal en la superficie.

En este contexto, el suministro de pulsos a una frecuencia de repetición alta (1 kHz) que usamos en el estudio de ablación de esta tesis, permite que los canales se formen libres de material fundido y redepositado y las fracturas a nivel de superficie se minimizan o suprimen.

En el caso que se presenta en esta tesis, como ya se describió en las secciones 3.2 y 3.2.1 al iluminar con un haz colimado sobre la muestra de PMMA los canales son generados por la dinámica del plasma obtenido del rompimiento dieléctrico del PMMA y del vapor obtenido por el calentamiento láser en el PMMA, y no por un desplazamiento del haz láser a lo largo del eje de formación del canal. De esta manera se obtiene además un contorno con pared de textura suave y diámetro aproximadamente constante en todo el canal. Esto se observa con claridad en las imágenes de la figura 32.

Entre otras ventajas del método de formación de canales estudiado en esta tesis, en comparación con el método reportado en el trabajo de Maisterrena Epstein, está el hecho de que la distancia de Rayleigh (Z_R) requerida en el método reportado aquí es una distancia de Rayleigh grande $Z_R = 8\text{ mm}$ en comparación con la utilizada por Maisterrena Epstein de $8.3\text{ }\mu\text{m}$.

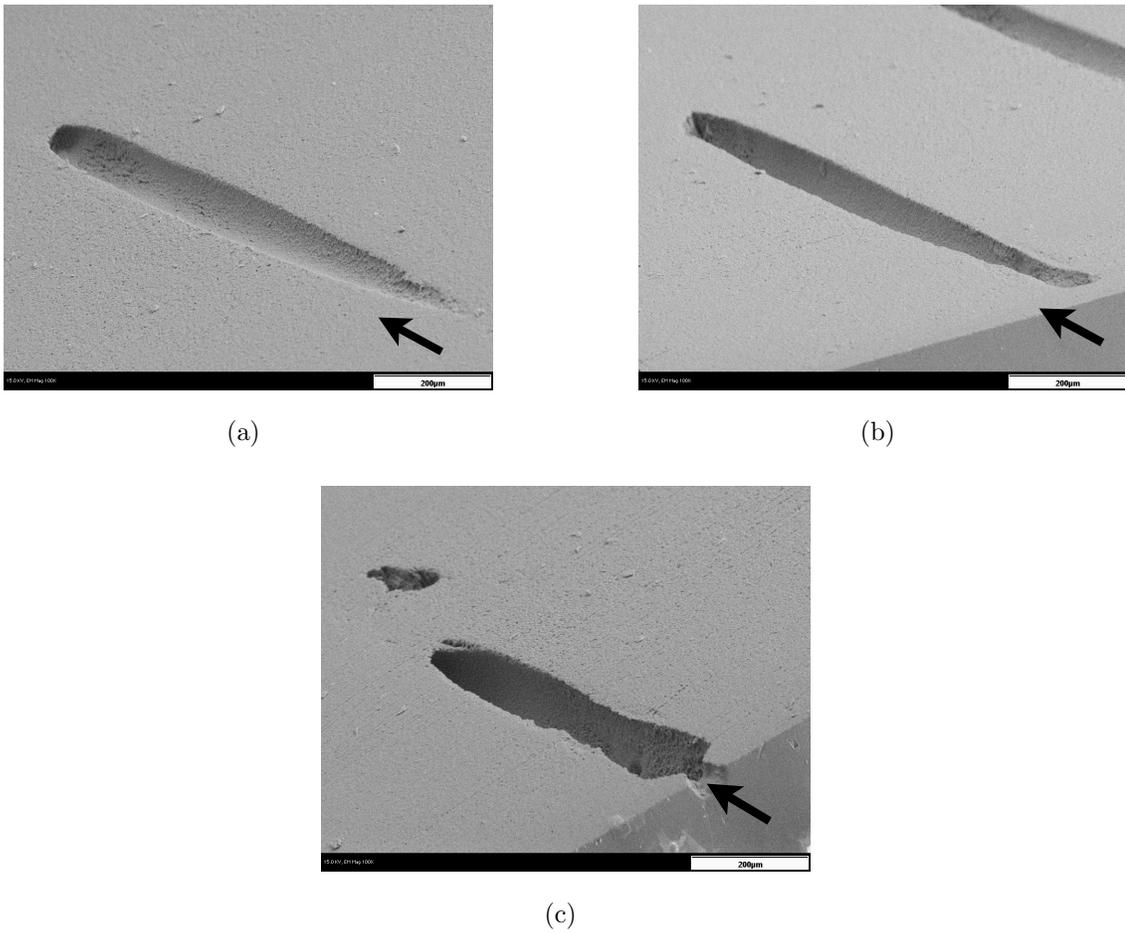


Figura 32. Vista superior con SEM del PMMA (escala de $200 \mu m$) utilizando pulsos de $210 ns$ y $1 kHz$, la flecha negra indica la dirección en la que se irradió el bloque de PMMA. a) canal hecho con una fluencia de $17.3 J/cm^2$, b) canal hecho con una fluencia de $19.6 J/cm^2$ e c) canal hecho con una fluencia de $21.8 J/cm^2$.

En el primer caso se tiene un haz colimado a lo largo de todo el bloque de PMMA, como se mostró en la figura 9, mientras que en el otro caso se tiene un haz altamente convergente y divergente, lo cual hace que la interacción del haz láser al interior del canal sea significativamente distinto en ambos casos.

4.2.3 Microscopía Raman

Una vez que se ha analizado la morfología y perfil de los canales, se utilizó la técnica de micro-espectroscopía Raman para tratar de identificar cambios estructurales (físico-químicos) en el PMMA, en la proximidad de la zona sometida a la irradiación láser.

A continuación en la figura 33 se muestra el espectro Raman obtenido en el laboratorio para una muestra de PMMA antes de ser irradiada. Se usó un equipo Micro-Raman modelo Lambda Solutions utilizando un objetivo de microscopio de 100 X y un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 532 *nm* y una potencia de 5 *mW*. La resolución espacial del equipo es de aproximadamente 2 μm .

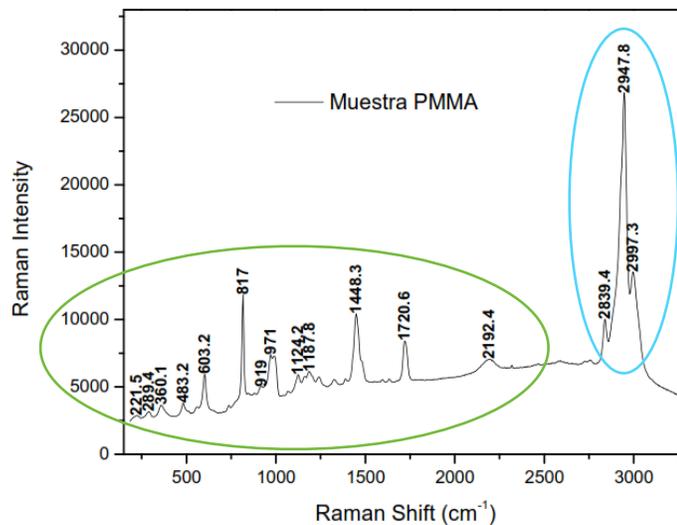


Figura 33. Espectro Raman de una muestra de PMMA en volumen sin irradiar donde se muestran los picos característicos de este polímero, los picos que están encerrados en el óvalo azul se devén a las vibraciones de estiramiento, mientras que los picos encerrados en el óvalo verde se devén a las vibraciones de deformación de las moléculas del PMMA.

Contrastamos el espectro Raman obtenido (figura 33) con el reportado por K.J Thomas y M. Sheeba en la figura 34. De esta manera se corrobora que las muestras utilizadas son de PMMA, donde domina el pico característico en 2947.8 cm^{-1} en nuestro caso y es similar con

el de 2957 cm^{-1} para el caso de Thomas y Sheeba.

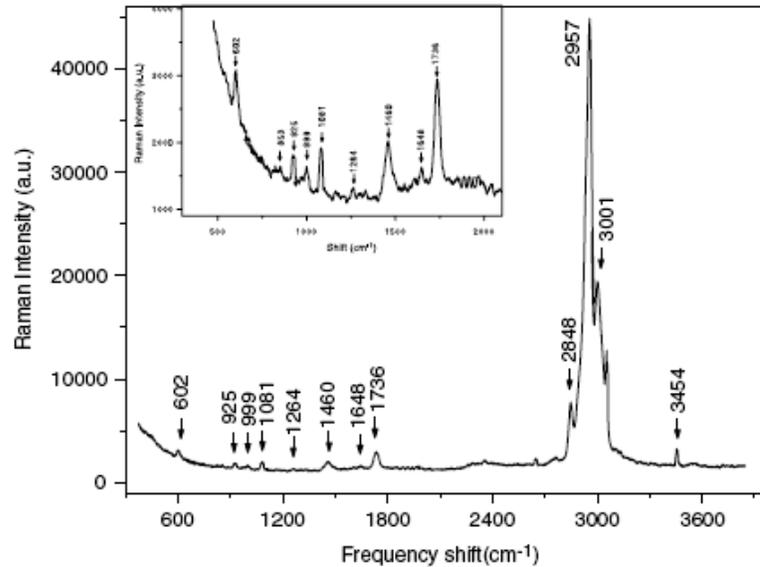


Figura 34. Espectro Raman de PMMA reportado por K.J. Thomas y M.Sheeba.

Tomando en cuenta la estructura química del PMMA mostrada en la figura 2 del capítulo 2, este polímero está compuesto por moléculas de carbono, oxígeno e hidrogeno, donde las ligaduras del tipo (CH) corresponden a los metinos, mientras que las ligaduras del tipo (CH_2) y (CH_3) corresponden a los metilenos y los metilos respectivamente, (K.J. Thomas y M.Sheeba 2008).

Para poder analizar las secciones afectadas por la irradiación láser necesitamos saber a qué corresponden cada uno de los picos mostrados en las gráficas de las figuras 33 y 34 y para ello comenzaremos diciendo que todas las moléculas que componen un sólido tienen una frecuencia natural de oscilación dividida en dos grandes grupos: 1) las vibraciones de estiramiento y 2) las vibraciones de deformación.

En el caso del PMMA tenemos que las vibraciones de estiramiento de este polímero están cercanas a los 3000 (cm^{-1}) y se muestran en los picos encerrados por un ovalo azul en la gráfica de la figura (33), mientras que las vibraciones de deformación están encerradas por un ovalo verde en la gráfica de la figura (33) (K.J. Thomas y M.Sheeba 2008).

Así podemos saber que el pico más prominente del espectro Raman de 2947.8 (cm^{-1}) de la figura (33) y 2957 (cm^{-1}) de la figura (34) se debe a un estiramiento (vibracional) de las moléculas de ($C - H$) y ($O - CH_3$), (K.J. Thomas 2008). Por otro lado la banda de 1648 (cm^{-1}) es atribuida a un doble enlace de las moléculas vibracionales de deformación del carbono ν ($C = C$), (done la ν es de estiramiento) mientras que la banda de 3454 (cm^{-1}) es debida a un sobre tono del doble enlace de las moléculas carbono ($C = C$), (K.J. Thomas 2008).

Una vez que hemos identificado estas bandas, deseamos ahora comparar los espectros Raman obtenidos en las diferentes zonas marcadas 1, 2, y 3 en las imágenes a) y b) de la figura 35, con la finalidad de poder identificar algún tipo de cambio estructural ya sea físico o químico en el PMMA después de haber sido irradiado.

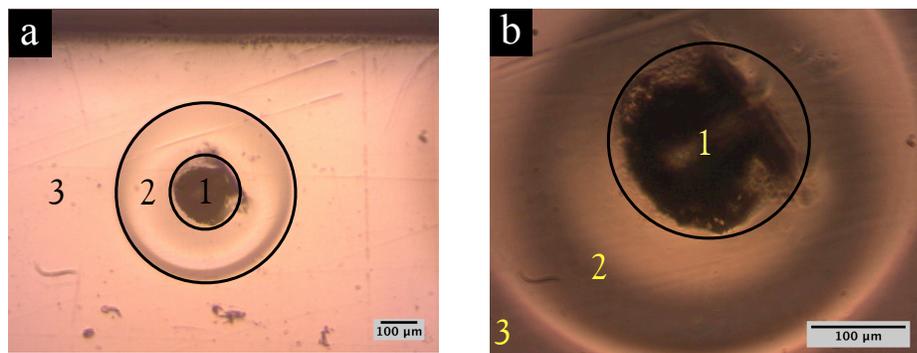


Figura 35. (a) Micrografía óptica en reflexión con micro-objetivo de 4X y (b) Micrografía en contraste de fase con micro-objetivo de 10 X, donde se aprecian las zonas analizadas.

La zona 1 corresponde al lugar donde se irradió la muestra, la zona 2 corresponde a la zona afectada por la disipación de calor y del material removido y la zona 3 es el lugar donde el PMMA no sufrió ningún cambio.

Al tomar el espectro Raman en la zona 2 (negro) y en la zona 3 (rojo), y compararlos con el espectro de la figura (33), se puede observar que el espectro es prácticamente el mismo, ver la figura 36. Esto significa que en la zona 2, no se llevó a cabo ningún cambio estructural del PMMA. Así también la zona 3 que es la zona que está más separada de la zona de irradiación, tampoco ha sufrido algún cambio estructural.

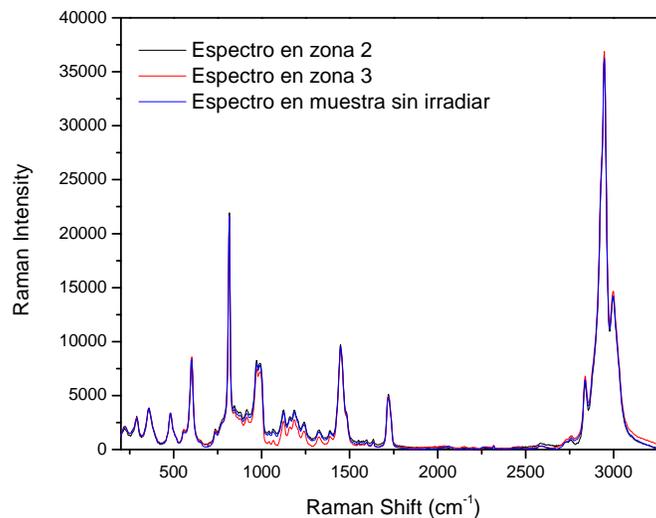


Figura 36. Espectro Raman obtenido de las zonas 2, 3 y sin irradiar.

Es interesante observar que a pesar de la interacción de la mezcla plasma-vapor con las paredes a una temperatura elevada, el PMMA en la frontera del canal no ha sufrido ningún cambio estructural, como lo muestra el resultado Raman.

Capítulo 5

Conclusiones

Con base al objetivo principal de esta tesis de maestría, el cual consistió en estudiar y caracterizar la formación de micro-canales en el polímero conocido como PMMA, podemos concluir lo siguiente:

Se obtuvieron dos tipos de canales que se diferencian en la geometría o forma en uno de los extremos del canal: 1) los que tiene un disco en el extremo inicial y 2) los que no lo presentan. Estos canales son reproducibles con esta técnica en las condiciones utilizadas en este trabajo; sin embargo, el evento de la formación del disco es aleatorio. Esto puede obedecer a lo siguiente: el fenómeno físico por el cual se inicia la formación de estos canales es el rompimiento dieléctrico y éste puede ocurrir debido a la absorción no lineal y al autoenfocamiento, ya que el material es transparente, o bien a la presencia de densidad de carga o defectos de tipo electrónico en el material. Esto último provee de electrones semilla que al interactuar con el campo eléctrico de los pulsos láser inicializan la formación de plasma y por lo tanto del canal. Si los defectos están distribuidos de forma aleatoria en la muestra de PMMA esto explicaría la formación aleatoria del disco en el extremo de algunos canales.

Se demostró que los canales, en un resultado inesperado, se forman en sentido contrario a la dirección de propagación del haz láser incidente, es decir, de dentro del PMMA hacia afuera en la superficie, aspecto que hasta ahora no había sido reportado en la literatura de procesamiento de materiales.

En cuanto a la caracterización de los canales se puede concluir lo siguiente:

- Los micro-canales mantiene un diámetro aproximadamente constante a lo largo del canal, con una texturas y acabado suave en la pared no cerca del cuello esto se debe a la alta frecuencia de repetición (1 kHz) empleada y los efectos de incubación de tipo térmico.

Esta es una característica que no es fácil de conseguir en el micro-maquinado láser cuando se utilizan pulsos en el régimen de nanosegundos.

- El análisis del perfil de los canales indica que estos pueden almacenar o conducir partículas con tamaños del orden de una decena de micras, por ejemplo, células biológicas; esto como una aplicación directa de los canales fabricados en este trabajo.
- El cambio de índice de refracción en el PMMA, que se observa en una capa de aproximadamente 30 a 40 μm alrededor del canal, y el cual es evidente mediante el análisis por microscopía de contraste de fase, es ocasionado por la difusión de calor y en cierto grado por difusión de material, del interior del canal (del vapor y el plasma creado durante la irradiación) hacia el polímero sólido.

En cuanto a la caracterización por microscopía Raman se puede concluir lo siguiente:

Después de haber realizado un estudio en la zona irradiada del PMMA, se comprobó que el PMMA sólido que rodea el canal y donde se aprecia un cambio en el índice de refracción, no sufre ningún cambio estructural (físico-químico) detectable vía Raman. Este es un punto importante, porque una de las ventajas del método de ablación láser consiste en que el material no pierda sus cualidades inherentes después de haber sido sometido al procesamiento.

Sugerencias de trabajo a futuro.

- Dado que el canal se forma por la dinámica del plasma y del vapor, implementar un arreglo o técnica que nos permita manipular dichos fenómenos para cambiar la dirección y la forma de los canales.
- Proponer un modelo que explique la formación de los canales que hemos demostrado experimentalmente en esta tesis, es decir, la formación del canal desde el interior y hacia la superficie en contra de la propagación del haz láser.
- Determinar la magnitud del cambio en el índice de refracción inducido durante la irradiación láser o proceso de ablación.

Referencias bibliográficas

- Anisimov S.I. y Lukyanchuk B.S.,(2002). Selected problems of laser ablation theory. *Phys. Uspekhi*, **45 (3)**: 293-324.
- Bado P., Clark W. y Said A., (2001). Introduction to Micromachining Handbook. Versión 2.2, Tauné DeBolt, Clark MXR Inc.
- Bloembergen N, Miller (1994). Laser-material interaction: fundamentals and applications, en Laser Ablation: Mechanisms and Applications II, AIP Conference Proceedings, Ed. J.C. Miller y D.B., Geohegan, 288.
- Bauerle Dieter (2011). *Laser Processing and Chemistry* . Springer, New York. 34-67.
- Boyd, R. W. (2010). *Nonlinear optics* . Academic Press, New York. 613.
- Bityurin N, Muraviov S, Alexandrov A , Malyshev A (1996). UV laser modification and etching of polymer films (PMMA) below the ablation threshold. *Applied Surface Science*, **109/110**: 270-274.
- Bialkowski Stephen E. (1996). *Photothermal Spectroscopy Methods For Chemical Analysis*. Willy Interscience, New York. 610.
- Bityurin N, Muraviov S, Alexandrov A , Malyshev A (1998). Pulsed laser crystallization of a-SiH on glass: a comparative study of 1064 and 532 nm excitation. *Phys. Stat. Sol. A.*, **166 (2)**: 635-641.
- Chris B. Schaffer, C.B., Alan O. Jamison A. O., y Mazur, E. (2004). Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials. *Applied Physics Letters*, **84**: 1441-1443.
- Dumont T. , Lazare S.,Lippert T., Wokaun A. (2004). Changes in the etch rate of photo-sensitive polymers as a function of the pulsed numbers. *Applied Physics A*, **79**: 1271-1274.
- Echenique, P. M. y Pendry, J. B. (1975). Absorption profile at surfaces. *Phys. C: Solid State*, **8**: 29-36.
- Einstein A. (1917). On the quantum theory of radiation. *Phys. Zeitschrift*, **18**: 121.
- Feit M.D. , Komashko A.M. ,Rubenchik A.M. (2004). Ultra-Short pulsed laser interaction with transparent dielectrics. *Applied Physics A*, **79**: 1657-1661.
- Fardel, R., Nagel, M., Lippert, T., Nuesch, F., Wokaun, A., y LukYanchuk, B. S., (2008). Influence of thermal diffusion on the laser ablation of thin polymer films. *Applied Physics A*, **90**: 661-667.

- Glezer, E., Milosavljevic, M., Huang, L., Finlay, R., Her, T., Callan, P., y Mazur, E. (1996). Three-dimensional optical storage inside transparent materials. *Optics Letters*, **21**: 2023-2025.
- Goldstein J.I., Echlin P., Newbury D.E., Lifshin E., Joy D.C. y Fiori C., (1984). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. *Plenum Press.*, 673.
- Gower M.C.(1999). Excimer laser micromachining: a 15 year perspective. *SPIE.*, **3618**: 251-261.
- Goldstein J.I., Yakowitz H., Newbury D.E., Lifshin E., Colby J.W. y Coleman J.R., (1977). Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis. *Press, Primera edición*, 582.
- Henao Granada (2010). Producción y caracterización de películas delgadas. *CDB*, **318**: 25-32.
- Kawamura Y., Toyoda K. y Namba S. (1982). Effective deep ultraviolet photoetching of polymethyl methacrylate by an excimer laser. *Appl. Phys. Letts.*, **40**: 374-375.
- Kawamura Y., Toyoda K. y Namba S. (1982). Effective deep ultraviolet photoetching of polymethyl methacrylate by an excimer laser. *Appl. Phys. Letts.*, **40**: 374-375.
- Keyffer J., Salas P., Garcia Víctor J., Fernández Rojas Freddy ,Fernández Rojas Carlos (2010). Regímenes de Ablación Láser en la Elaboración de Películas Delgadas. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C. V*, **25**: 121-126.
- Lippert T., Hauer M., Phipps C.R., Wokaun A. (2003). Fundamentals and applications of polymers designed for laser ablation. *Applied Physics A*, **77**: 259-264.
- Lenzner, M., Kruger, J., Kauter, E., y Krausz, F. (1999). Photopolymers designed for laser ablation-photochemical ablation mechanism. *Applied Surface Science*, **127-129**: 117-121.
- McClung F.J. y Hellwarth R.W. (1962). Giant optical pulsations from ruby. *J. Appl. Phys.*, **33 (3)**: 828-829.
- Millar J.C. (1994). Laser Ablation: Principles and Applications. *Springer-Verlag*, 199.
- Mendonca C.R. , Cerami L.R. , Shih T., Tilghman R.W., Baldacchini T., and Mazur E. (2008). Femtosecond laser waveguide micromachining of PMMA films with azoaromatic chromophores. *OPTICS EXPRESS*, **16**: 200-206.
- Momma C., Chichkov B.N., Nolte S., von Alvensleben F., Tunnermann A., Welling H. y Wellegehausen B. (1996). Short-pulse laser ablation of solid targets. *Opt. Com*, **129**:134-142.

- Maisterrena Epstein, R. (2006). Caracterización de la ablación láser en metales y PMMA con pulsos cortos (ns) y ultracortos (fs). Tesis de Maestría, CICESE Ensenada Baja California México. 117.
- Navarro Carolina H. , Nieto Víctor. M., García-Miranda Santos ,Lesso Raúl(2004). Síntesis y caracterización de un recubrimiento de tipo PMMA-CaO. *Superfices y Vacío*, **23**: 31-35.
- Nolte S., Kamlage G., Korte F., Bauer T., Ostendorf A., Fallnich C. y Welling H., (2000). Microstructuring with femtosecond lasers *Adv. Eng. Mater*, **2 (1-2)**: 23-27.
- Orozco Francisco , Alexis Medrano, Ciro Rodríguez, Alex Elías, Tugrul Ozel (2012). Nanosecond Pulsed Laser Processing of Transparent Polymer (PMMA). *SOMI*, **978-607**: 880-886.
- Rusal M. Hussan, Zainab F. Mahdi Rawwa A. Faris (2013). Nonlinear Optical Properties of PMMA Composites Using Z-Scan Technique. *Iraqi Journal of Laser*, **12**: 27-35.
- Schaaf Peter (2010). *Laser Processing of Materials* . Springer, New York. 75.
- Serafetinides A.A.,Skordoulis C.D. , Makropoulou M.I., Kar A.K. (1998). Picosecond and subpicosecond visible laser ablation of optically transparent polymers. *Applied Surface Science*, **135**: 276-284.
- Saleh, B. y Teich, M. (1991). *Fundamentals of photonics*. Wiley, New York. 947 pp.
- Serafetinides A.A. , Makropoulou M. ,Fabrikesi E. , Spyratou E. ,Bacharis C. ,Thomson R.R. (2008). Ultrashort laser ablation of PMMA and intraocular lenses. *Applied Physics A*, **93**: 111-116.
- Steen W M. (2003). Laser Material Processing an overview. *J. Opt. A: Pure App. Opt.*, **5**: S3-S7.
- Schaffer C.B., García J.F. y Mazur E. (2003). Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser *Appl. Phys. A.*,**76 (3)**: 351-354.
- Srinivasan R., Mayne-Banton V., (1982). Self-developing photoetching of poly(ethylene-terephthalate) films by far ultraviolet excimer laser radiation. *Appl. Phys. Letts.*, **41 (6)**: 576-578.
- Thomas K. J., Sheeba M., Nampoore V.P.N., Vallabhan C.P.G. and Radhajrishnan P. (2008). Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser. *Journal of Optics*, **10**. 5.
- Xie C. y Li Y.Q., (2003). Confocal micro-Raman spectroscopy of single biological cells using optical trapping and shifted excitation difference techniques. *J. Appl. Phys.*, **93**. 2982-2986.

Apéndice A

Características de los equipos y dispositivos empleados.

Fotodiodo:

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

Medidor de Energía:

- compañía: Ophir Optronics
- resp. espectral: metálico 0.15 -12 *mm*
- reflectividad: 50 % aprox.
- máx. ancho pulso: 20 *ms*
- máx. freq. pulsos: 4 *kHz*
- escalas energía: 10 *mJ* - 20 *mJ*
- min. energía detectada: 2 *mJ*

- umbral de daño: $\leq 100 \text{ ns } 0.1 \text{ J/cm}^2$, para $1 \text{ ms } 0.2 \text{ J/cm}^2$
- apertura: 12 mm
- máx. pot. prom.: 2 W
- máx densidad pot. prom.: 50 W/cm^2

Láser de nanosegundos: de estado sólido (Nd:YLF):

- compañía: Quantronix
- longitud de onda: 527 nm
- energía: 30 mJ
- potencia pico: 6.3 MW
- potencia promedio: 375 mW
- ancho de pulsos: 210 ns
- min. energía detectada: 2 mJ
- estabilidad: 3%
- polarización: horizontal
- tamaño de haz: $\leq 3 \text{ mm}$
- divergente: $\leq 3 \text{ mrad}$
- frecuencia de repetición: $10- 1 \text{ kHz}$

Apéndice B

Deducción de la cintura del haz láser en terminos del FWHM

Partiendo de la ecuación de intensidad para un haz gaussiano

$$I = I_0 e^{-2r^2/w^2} \quad (19)$$

Como FWHM es el punto donde la intensidad es la mitad de su pico o máximo tenemos:

$$0.5 = e^{-2r^2/w^2} \quad (20)$$

Haciendo $r = FWHM$ se tiene:

$$0.5 = e^{-1/2[(FWHM)^2/w^2]} \quad (21)$$

Sacando el logaritmo natural

$$\ln(0.5) = -1/2[(FWHM)^2/w^2] \quad (22)$$

Despejando

$$-2 \cdot \ln(0.5) = (FWHM)^2/w^2 \quad (23)$$

entonces

$$-2 \cdot \ln(0.5) \cdot w^2 = (FWHM)^2 \quad (24)$$

$$\sqrt{-2 \cdot \ln(0.5)} \cdot w = FWHM \quad (25)$$

Finalmente despegando el radio de haz láser incidente (waist, w) se tiene:

$$w = (1,17)^{-1} \cdot FWHM \quad (26)$$

$$w = 0.85 \cdot FWHM \quad (27)$$