

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



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Óptica**

**Estudio de la formación de estructuras periódicas en capas
metálicas mediante irradiación láser**

Tesis

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

Presenta:

Daniel Huerta Murillo

Ensenada, Baja California, México
2015

Tesis defendida por

Daniel Huerta Murillo

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Santiago Camacho López
Director del Comité

Dra. Diana Tentori Santa Cruz

Dr. Heriberto Márquez Becerra

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Dr. Raúl Rangel Rojo



Dr. Pedro Negrete Regagnon
Coordinador del Posgrado en Óptica

Dr. Jesús Favela Vara
Director de Estudios de Posgrado

Daniel Huerta Murillo © 2015

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

Resumen de la tesis que presenta Daniel Huerta Murillo como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Optoelectrónica.

Estudio de la formación de estructuras periódicas en capas metálicas mediante irradiación láser

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López

En esta tesis se presenta un estudio experimental sobre la formación de estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS - *laser induced periodic surface structures*), en películas delgadas (<500 nm) de titanio (Ti) después de múltiples irradiaciones con pulsos láser de nanosegundos. Las películas delgadas de titanio fueron irradiadas en un ambiente no controlado (aire) con un láser de Nd:YAG (532 nm, 10 ns, 10 Hz), utilizando una serie de pulsos con fluencia por debajo del umbral de ablación. Los parámetros involucrados en el procesamiento, tales como fluencia del pulso, número de pulsos, polarización y ángulo de incidencia, fueron variados para estudiar su efecto sobre la dirección y la periodicidad de las LIPSS obtenidas. La morfología superficial de las zonas irradiadas se caracterizó mediante el uso de microscopía de fuerza atómica (AFM). Para incidencia normal, LIPSS con un período menor a la longitud de onda ($\lambda \approx 400 - 420$ nm) y una orientación paralela a la polarización del láser fueron generadas utilizando un rango de fluencia por pulso entre 0.08 y 0.1 J/cm²; el número de pulsos puede variar entre los mil y los dos mil pulsos. Bajo un cambio en el ángulo de incidencia del haz, el período de la LIPSS decrece de 415 nm a 325 nm aproximadamente. Se realizó espectroscopia micro-Raman para analizar las regiones irradiadas. El análisis micro-Raman demostró que las LIPSS están compuestas por dióxido de titanio (TiO₂) en fase rutilo.

Palabras clave: procesamiento de materiales con láser, LIPSS (Laser induced periodic surface structures), películas delgadas de titanio

Abstract of the thesis presented by Daniel Huerta Murillo as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Optoelectronics.

Study of the formation of periodic structures on thin metal films by pulsed laser irradiation

Abstract approved by:

Dr. Santiago Camacho López

The formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on thin titanium (Ti) films (<500nm) after multiple-pulse nanosecond laser irradiation is experimentally studied. The titanium films were irradiated in an air environment with a nanosecond Nd:YAG laser (532 nm, 10 ns pulse duration, 10 Hz), using a series of pulses with fluence well below the ablation threshold. Processing parameters such as per pulse laser fluence, number of pulses, polarization and angle of incidence were varied to study the effects on direction and periodicity of the obtained LIPSS. The surface morphology of the irradiated areas was characterized by using optical and atomic force microscopy (AFM). For normal incidence, low spatial frequency LIPSS (LSFL), with a period ($\Lambda \approx 400-420$ nm) close to the wavelength and an orientation parallel to the laser polarization have been observed in a per pulse fluence range between 0.08 and 0.1 J/cm² and a pulse number between 1000 and 2000. Under varying angle of incidence, the period of the LIPSS drops from 415 to 325 nm. Micro-Raman spectroscopy was used to analyze the irradiated regions. The micro-Raman analysis demonstrated that the LIPSS are composed by titanium dioxide (TiO₂) in its Rutile phase.

Keywords: laser materials processing, laser induced periodic surface structures (LIPSS), titanium thin films

Dedicatoria

A mi familia.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado en sus instalaciones, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado mediante la beca No. 18842 durante mis estudios de maestría.

Al Dr. Santiago Camacho, por permitirme trabajar bajo su orientación, brindándome además un gran apoyo, acompañado de mucha paciencia, durante la realización de este trabajo.

A los Dres. Raúl Rangel, Heriberto Márquez, Diana Tentori y Manuel Herrera, por aceptar ser parte de mi comité de tesis.

A mis compañeros de generación y a mis compañeros del grupo del laboratorio.

Al Departamento de Óptica por el uso de sus equipos para la realización de esta tesis y el análisis de resultados, en especial a Fabián Alonso Cordero por su ayuda en el análisis de los resultados mediante el uso de SEM, así como a Yasmín Esqueda por los análisis de espectroscopia micro-RAMAN.

Quiero agradecer también al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, en especial a los Dres. Manuel Herrera y Eduardo Murillo, por permitirme el acceso a las instalaciones y el uso de sus equipos de SEM y AFM.

Tabla de contenido

	Página
Resumen español	ii
Resumen inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos particulares.....	3
1.3 Estructura de la tesis.....	4
Capítulo 2. Procesamiento de materiales con láser	
2.1 Parámetros relevantes en el procesamiento de materiales con láser.....	5
2.1.1 Duración del pulso.....	6
2.1.2 Frecuencia de repetición.....	7
2.1.3 Energía y potencia por pulso.....	8
2.1.4 Fluencia por pulso.....	8
2.1.5 Fluencia integrada.....	9
2.2 Fenómenos físicos observados durante la interacción láser-materia.....	9
2.2.1 Absorción de energía.....	10
2.2.2 Gradientes de temperatura generados por absorción óptica.....	11
2.2.3 Ablación láser.....	13
2.2.4 Oxidación inducida por láser.....	14
Capítulo 3. Metodología experimental	
3.1 Estación de microprocesado láser.....	19
3.1.1 Láser pulsado de nanosegundos.....	20
3.1.2 Monitoreo de energía.....	20
3.1.3 Mesa de traslación.....	21
3.2 Caracterización del pulso láser de nanosegundos.....	22
3.3 Parámetros óptimos de irradiación: fluencia umbral de ablación por pulso y número de pulsos.....	24
3.4 Variación de la polarización.....	25
3.5 Variación en el ángulo de incidencia.....	26
3.6 Caracterización de las muestras.....	27
3.6.1 Microscopía óptica.....	28
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido.....	29
3.6.3 Espectroscopía de energía dispersiva.....	30
3.6.4 Espectroscopía micro-Raman.....	31
3.6.5 Microscopía de fuerza atómica.....	30

Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

4.1	Material utilizado para la irradiación	33
4.2	Fluencia umbral por pulso	34
4.3	Parámetros óptimos para la formación de LIPSS	35
4.4	Caracterización mediante microscopía óptica de reflexión.....	37
4.5	Caracterización AFM y SEM.....	38
4.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	39
4.5.2	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	40
4.6	Efecto de difracción en LIPSS	42
4.7	Periodicidad de las LIPSS	44
4.8	Efecto de la variación del ángulo de incidencia	45
4.9	El papel de la polarización en la formación de LIPSS	46
4.10	Composición química de las muestras: EDS y RAMAN	49
4.10.1	Espectroscopia de energía dispersiva.....	49
4.10.2	Espectroscopia micro-Raman	51

Capítulo 5. Conclusiones

5.1	Umbral de ablación del Ti utilizando pulso de ns.....	53
5.2	Formación de LIPSS en películas delgadas de Ti.	53
5.3	Papel de la polarización y ángulo de incidencia en la formación de LIPSS	54
5.4	LIPSS como nano-rejillas de difracción.	54
5.5	Efectos de oxidación tras irradiación láser	55

Lista de referencias bibliográficas	56
--	-----------

Anexo A: Propiedades generales del Ti y TiO²	60
--	-----------

Lista de figuras

Figura		Página
1	Una onda electromagnética incidiendo en una interfaz aire-sólido. (Steen, 2003).....	10
2	Gradiente de temperatura en una película delgada (Kannatey-Asibu, 2009).....	12
3	Proceso de ablación observado durante irradiación láser (Bado et al., 2001).....	13
4	Micrografía SEM de una muestra de ZnO después de ser irradiada con un láser pulsado de femtosegundos, con una duración por pulso de 150 fs, con una longitud de onda de 800 nm, en la que se puede observar la formación de LIPSS (Dufft et al.,2009).....	16
5	El sistema láser utilizado en la estación de microprocesado está compuesto de dos partes: un láser de estado sólido Nd:YAG (532nm), y un atenuador compuesto de una placa retardadora $\lambda/2$ y un cubo polarizador.....	20
6	Mediante el uso de un sensor piroeléctrico, se logró monitorear la energía por pulso depositada, así como el número de pulsos que inciden sobre una misma zona.....	21
7	Mesa de traslación motorizada, la cual proporciona un buen control sobre la zona que se desea irradiar, permitiendo movernos a lo largo de todo el plano (x, y) de la muestra.....	21
8	Imagen del haz láser, capturada por la cámara CCD, en la cual se observa que el haz presenta una sección transversal elíptica.....	22
9	Ajuste gaussiano que nos permite conocer el ancho del pulso a la mitad de la máxima altura (FWHM), la distancia original dada en pixeles fue multiplicada por la longitud del pixel (3.6 μm) para obtener el valor real del semieje deseado, en este caso el semieje menor correspondiente al eje x.....	23
10	Representación esquemática de las irradiaciones sobre la película de titanio.....	25
11	Mediante el uso de placas retardadoras es posible controlar la polarización de los pulsos que se hacen incidir en la muestra. a) Una placa retardadora de media onda permite rotar la orientación de la polarización lineal. b) Una placa retardadora de un cuarto de onda permite cambiar la polarización lineal del pulso a una polarización circular.....	26

12	Mesa de rotación que permite controlar el ángulo formado entre la normal de la muestra y el haz incidente, el cual permanece siempre fijo de manera vertical.....	27
13	Diagrama básico de un microscopio electrónico de barrido.....	29
14	Diagrama energético de los distintos estados vibracionales y las transiciones de energía para los diferentes efectos de dispersión.....	31
15	Diagrama básico del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM).....	32
16	Micrografía SEM de la película delgada de titanio.....	34
17	Matriz de micrografías de las irradiaciones realizadas variando fluencia por pulso y número de pulsos.....	36
18	Modificación en la película delgada de titanio debido a irradiación de pulsos láser de nanosegundos.....	37
19	Micrografías SEM con distinta amplificación, todas de una misma zona irradiada con pulsos láser. Para la irradiación se utilizó una fluencia por pulso de 0.08 J/cm^2 y se hicieron incidir 2000 pulsos.....	39
20	Topografía de la película delgada de titanio sin modificar, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).....	40
21	Topografía de la zona modificada debido a la irradiación con pulsos láser, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica. La fluencia utilizada fue de 0.1 J/cm^2 y un número de pulsos $N=800$ pulsos.....	41
22	Topografía de la zona modificada debido a la irradiación con pulsos láser, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica. La fluencia utilizada fue de 0.1 J/cm^2 y un número de pulsos $N=1000$ pulsos.....	42
23	Efecto de difracción que se observa en las zonas irradiadas con pulsos láser de nanosegundos con una fluencia por pulso debajo del umbral de ablación. A distintos ángulos de observación se puede ver el espectro visible en las zonas con LIPSS, las cuales actúan como una rejilla de difracción.....	43
24	Medición del periodo de las LIPSS. a) Micrografía AFM en 3D que muestra las estructuras que se forman en las zonas de irradiación. b) Perfil transversal de las LIPSS que permite medir con precisión el periodo y la altura. La fluencia por pulso utilizada fue de 0.1 J/cm^2 , y el número de pulsos $N=1500$, el periodo medido para las LSFL fue de 420 nm , con una altura de aproximadamente 30 nm y el periodo medido para las HSFL es de 100 nm con una altura de aproximadamente 5 nm	44

25	Variación en el periodo de las LIPSS en función del ángulo de incidencia.....	46
26	Fotografías de una película delgada con LIPSS iluminada con luz blanca. a) Las zonas irradiadas con la polarización lineal original del pulso presentan el efecto de difracción. b) Al variar el ángulo de iluminación las zonas irradiadas con polarización ortogonal son ahora las que difractan la luz. Zonas irradiadas con polarización circular no muestran este efecto de difracción. Las flechas sencillas indican la dirección de iluminación con luz blanca, mientras que las flechas doble indican la dirección de la polarización y orientación de las LIPSS.....	47
27	Micrografía AFM de una zona irradiada usando pulsos con polarización circular.....	48
28	Espectros EDS. a) Película delgada de titanio sin modificar. b) Zona con LIPSS.....	50
29	Espectros Raman de la película de titanio para una zona sin irradiar, una zona modificada de color rojo y una zona con LIPSS de color azul.....	51
30	Espectro Raman que muestra los picos característicos del dióxido de titanio (TiO_2) en sus fases rutilo y anatase.....	52

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Tamaño de la sección transversal del haz láser de nanosegundos sin enfocar.....	24
2	Parámetros seleccionados a partir de los experimentos realizados.....	37

Capítulo 1. Introducción

Una de las principales características de los láseres de pulsos ultracortos es su capacidad para confinar la energía en regiones a escalas muy pequeñas. Bajo ciertas condiciones particulares, se ha observado que la interacción de algún material con luz láser puede dar lugar a la formación de estructuras periódicas en las superficies de dichos materiales, cuya periodo es menor que la longitud de onda de la radiación incidente. La motivación principal del presente trabajo de investigación radica en la posibilidad de producir estructuras periódicas a partir de la irradiación láser de películas delgadas metálicas. A continuación se presentan algunos de los antecedentes que existen sobre la formación de estas nanoestructuras inducidas por láser. Se exponen además los objetivos que se buscan alcanzar en este trabajo, así como la estructura de esta tesis, describiendo brevemente el contenido de cada uno de los capítulos.

1.1 Antecedentes

El láser ha permitido desarrollar y diseñar nuevas tecnologías, convirtiéndose así en una herramienta primordial bastante utilizada en la actualidad. El láser ha sido extensamente utilizado en áreas como la medicina, la electrónica y la industria manufacturera. Una de las cosas que ha generado siempre un gran interés es la interacción de la luz láser con la materia y los fenómenos que se pueden presentar, estableciendo así un área de estudio conocida como procesamiento de materiales con láser, que se ha convertido en un campo de investigación con un gran desarrollo debido a la gran cantidad de equipos disponibles en la actualidad. Hoy en día existen muchas aplicaciones de los láseres en el procesamiento de materiales, incluyendo el depósito de películas delgadas, micro-estructurado, impresión de imágenes, limpieza de superficies, taladrado, cortes, entre muchas otras aplicaciones (Ion, 2005, Schaaf, 2010). En la rama de la electrónica los láseres se utilizan en litografía, soldadura, desarrollo de pistas en circuitos electrónicos, mientras que en la rama de la óptica se puede lograr la generación de componentes ópticos (Veiko, 2001) gracias al tratamiento de superficies y escritura de guías de onda en materiales transparentes.

El láser de Nd:YAG es uno de los láseres más utilizados en el procesamiento de materiales, incluyendo metales, semiconductores y dieléctricos (Camacho-López, *et al.*, 2012; Bhardwaj, *et al.*, 2006). En particular, este tipo de láseres ha sido usado para estudiar la oxidación en metales como titanio y cromo o en semiconductores como silicio (Aygün, G. *et al.*, 2006). Los pulsos láser generados por un láser Nd:YAG han sido usados también para inducir transformaciones de fase en películas delgadas de tungsteno (Evans, R., *et al.*, 2007); además micro-maquinado mediante ablación láser en metales como cobre, bronce y aluminio también ha sido logrado mediante el uso de pulsos de nanosegundos emitidos por un láser Nd:YAG (Maisterrena-Epstein, *et al.*, 2007); se ha demostrado también que es posible obtener dióxido de titanio (TiO_2) en su fase Rutilio mediante irradiación láser en películas delgadas de titanio en un ambiente de aire (Camacho-López, *et al.*, 2008).

Uno de los fenómenos que se han observado durante la interacción de la luz láser con distintos materiales es la generación de estructuras periódicas superficiales conocidas como LIPSS (Laser-Induced Periodic Surface Structures). Este fenómeno depende fuertemente de los parámetros de irradiación láser, la atmósfera de tratamiento y las propiedades del material. Los estudios reportados sobre formación de LIPSS en películas delgadas han sido realizados usando tanto láseres de onda continua (Kaneko, S., *et al.*, 2011), como láseres pulsados cuya duración de pulso va desde los nanosegundos hasta los femtosegundos, con una gran variedad de frecuencias de repetición y longitudes de onda. Estas superficies con nanoestructuras son de creciente importancia para aplicaciones en biosensores, energía fotovoltaica, electrónica y muchos otros campos, por lo que la generación de LIPSS con pulsos láser como un método sencillo para la creación de nanoestructuras periódicas, cobra relevancia en función de nuevos desarrollos tecnológicos.

1.2 Objetivos

A continuación se describe el objetivo general de esta tesis, así como los objetivos particulares que se busca alcanzar.

1.2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de tesis es realizar un estudio sobre la formación de estructuras periódicas inducidas mediante irradiación con pulsos láser de nanosegundos en capas delgadas de titanio.

1.2.2 Objetivos particulares

- Demostrar la formación de LIPSS mediante irradiación de pulsos láser en películas delgadas de titanio, encontrando las condiciones óptimas de irradiación usando una fluencia por pulso debajo del umbral de ablación.
- Analizar el papel de distintos parámetros físicos en la formación de estas estructuras periódicas, tales como polarización, número de pulsos y ángulo de incidencia del haz respecto a la superficie.
- Obtener información sobre la composición química de estas estructuras, en búsqueda de evidencia que indique la formación de óxidos metálicos de una manera ordenada con una cierta periodicidad.

1.3 Estructura de la tesis

La tesis cuenta con un esquema dividido en cinco capítulos. En el capítulo 1 se mencionan los antecedentes en formación de LIPSS, así como los objetivos particulares que se busca alcanzar con este trabajo. Se presenta además la estructura de la tesis, describiendo brevemente el contenido de cada capítulo.

En el capítulo 2 se exponen los principios físicos para el funcionamiento de un láser, así como los conceptos básicos del procesamiento láser de materiales. Se describen los parámetros láser involucrados en el procesamiento de materiales. Se discuten además algunos de los fenómenos físicos que se presentan en la interacción láser-materia. Finalmente se describen dos de los procesos que se pueden lograr en una película delgada de algún metal al irradiarla con luz láser: oxidación del metal y formación de LIPSS.

El capítulo 3 está dedicado a la metodología experimental. Se hace una descripción del sistema de microprocesado, así como de las técnicas necesarias para la correcta irradiación de las muestras. Se exponen también los distintos experimentos desarrollados para este trabajo y las técnicas de caracterización utilizadas para analizar las zonas modificadas por el láser con la película metálica.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos experimentalmente al irradiar películas delgadas de Ti con pulsos láser de nanosegundos con una fluencia por pulso por debajo del umbral de ablación. Se discute además el papel que juegan ciertos parámetros del pulso en la formación de LIPSS, así como los resultados obtenidos durante la caracterización de las zonas irradiadas mediante distintas técnicas de microscopía.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones a las que se ha llegado a partir de los resultados obtenidos experimentalmente durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

Capítulo 2. Procesamiento de materiales con láser

Los láseres se han convertido en una herramienta básica y son un elemento primordial en la tecnología moderna. La manera en la que se ha desarrollado la tecnología láser ha revolucionado diversos aspectos en la ciencia y la industria. Algunos ejemplos de las aplicaciones de los láseres en la vida cotidiana son los CD y los DVD, el escáner láser en las cajas registradoras, las impresoras láser a blanco y negro o a color, la cirugía con láser, el corte de materiales con láseres, entre muchas otras. Por otra parte, en la actualidad la ciencia de materiales permite el diseño de ciertos materiales creados con ciertas características específicas de acuerdo a alguna aplicación deseada; esto gracias a la gran cantidad de información disponible y a las herramientas que permiten predecir el comportamiento de algún material. Uno de los métodos más utilizados actualmente es el procesamiento de materiales con láser, el cual se basa en las propiedades físicas de la interacción láser-materia. En este capítulo se exponen los parámetros físicos y los conceptos básicos involucrados en el procesamiento de materiales con láser, así como los distintos fenómenos que se pueden observar durante el procesamiento de algún material con luz láser.

2.1 Parámetros relevantes en el procesamiento de materiales con láser

Las aplicaciones del láser abarcan cada vez más campos de la tecnología, de los cuales uno de los más activos es el procesamiento de materiales. El procesamiento de materiales hace referencia al tratamiento de sólidos mediante el uso de luz láser, así como a los distintos procesos que suceden durante la interacción de los átomos del material con la energía depositada por la radiación láser. La interacción láser-materia permite crear cambios en la topografía de una superficie, o cambiar las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas de algún material. Algunas de las cosas que se puede lograr en un material mediante el procesamiento láser son, por mencionar algunos ejemplos, cambios estructurales del material, endurecimiento de la superficie, cortes, impresión de imágenes, entre muchas otras (Schaaf, 2010).

Durante el procesamiento de materiales con láser, se deben de considerar ciertos parámetros físicos tanto del haz incidente, como del material a ser procesado, ya que los procesos generados durante la interacción láser-materia tienen su origen en la transferencia de energía entre los fotones del haz láser y los electrones del material. A continuación se exponen brevemente los parámetros físicos más importantes que se deben de considerar durante la interacción de la materia con pulsos láser para el procesamiento de materiales.

2.1.1 Duración del pulso

Uno de los parámetros más relevantes durante el procesamiento de materiales con pulsos láser es la duración del pulso, la cual determina la velocidad de interacción entre la energía del pulso y el material. La duración del pulso, τ , se define a menudo como el ancho total a la mitad del máximo (FWHM), es decir, la anchura (duración) del intervalo de tiempo dentro del cual la potencia del pulso es al menos la mitad de la potencia pico. El pulso (curva de potencia en función del tiempo) a menudo tiene una forma que se describe por medio de una función de Gauss. La duración del pulso depende del método utilizado para generarlos, pulsos cortos con una duración en el régimen de nanosegundos (ns) pueden ser generados mediante el uso de la técnica de conmutación Q (Q-switch), mientras que pulsos ultracortos en el régimen de picosegundos (ps) o femtosegundos (fs) pueden ser generados mediante el método de amarre de modos (mode-locking) (Svelto, 1976).

Cuando un pulso interactúa con un material, comienza un proceso de transferencia de energía entre el pulso láser y los electrones del material, el cual está determinado por la duración del pulso. Este parámetro define significativamente el tipo de interacción física que se llevará a cabo ya que el tiempo de relajación electrónica del sólido ionizado toma algunos picosegundos o nanosegundos (Chaleard et al., 1998). Debido a esto, se pueden definir dos regímenes distintos en la interacción láser-materia:

1) El régimen de pico y nanosegundos, donde la duración del pulso es mayor al tiempo de relajación electrónica en el material. En este caso, existe la posibilidad de acoplar energía en forma de calor en la vecindad del volumen donde se hace incidir el pulso, provocando que el material se funda y una parte de éste se evapore generando una nube de ablación que sale expulsada de la zona de interacción. Este tipo de radiación genera daños significativos en el material, generando transformaciones en la zona irradiada y en las zonas aledañas.

2) El régimen de femtosegundos, donde la duración del pulso es más corta que el tiempo de relajación electrónica. En este caso, el pulso láser se extingue antes de que la energía óptica transformada en calor se propague, generando una nube de ablación de manera instantánea y de una forma más efectiva que en el caso de pico y sobre todo nanosegundos, minimizando los daños en la zona de irradiación.

2.1.2 Frecuencia de repetición

La frecuencia de repetición de un tren de pulsos se define como el número de pulsos emitidos por segundo, o el inverso de la separación temporal, Δt , entre pulsos:

$$f_{rep} = \frac{1}{\Delta t} [Hz] . \quad (1)$$

Dependiendo de la técnica usada para la generación de los pulsos, la frecuencia de repetición puede tomar valores en diferentes rangos:

- Los láseres pulsados que emplean el método de “mode-locking” pueden generar trenes de pulsos láser con una frecuencia de repetición que varía un rango que va de los MHz a los GHz.
- Los láseres pulsados que emplean el método de “Q-switching” generan trenes de pulsos con una frecuencia de repetición que varía en el rango que va de los Hz a los KHz.

2.1.3 Energía y potencia por pulso

Un pulso láser está compuesto por un gran número de fotones confinados en una pequeña región del espacio. La energía del pulso depende entonces de la cantidad de fotones que contenga y tiene como unidad el Joule [J]. La cantidad de energía que contiene el pulso es la energía que este logra acumular antes de que el pulso sea emitido según la frecuencia de repetición, por lo que la energía por pulso se relaciona entonces con la potencia promedio y la frecuencia de repetición mediante la siguiente expresión:

$$E_{pp} = \frac{P_{promedio}}{f_{rep}} \quad [J] . \quad (2)$$

La potencia pico del pulso láser está definida como la cantidad de energía contenida en el pulso entre la duración del mismo, cuya unidad de medida es el Watt [J/s]:

$$P = \frac{E_{pp}}{\tau} \quad [W] . \quad (3)$$

2.1.4 Fluencia por pulso

Cuando el pulso láser incide sobre una superficie, la energía se transfiere al material solamente en la zona que corresponde a la sección transversal efectiva del haz cuyo diámetro se mide a la mitad del máximo de intensidad. Esta sección transversal es medida mediante el uso de una cámara CCD, pudiendo convertir el área en pixeles a unidades de área en cm^2 . Esta manera confinada de depositar la energía de los pulsos da lugar a definir una cantidad llamada fluencia por pulso, la cual se refiere a la cantidad de energía depositada por unidad de área:

$$F_{pp} = \frac{E_{pp}}{A_p} \quad \left[\frac{J}{\text{cm}^2} \right] , \quad (4)$$

donde A_p es el área de la sección transversal del haz.

2.1.5 Fluencia integrada

La fluencia integrada, F_{int} , hace referencia a la fluencia total acumulada tras la incidencia de un tren de pulsos láser sobre una misma zona. Esta fluencia total depende entonces del número de pulsos N , que se hacen incidir sobre la muestra, así como de la fluencia que contiene cada pulso:

$$F_{int} = N \cdot F_{pp} \quad \left[\frac{J}{cm^2} \right], \quad (5)$$

donde el número de pulsos depende de la frecuencia de repetición y del tiempo de exposición, t_{exp} :

$$N = f_{rep} \cdot t_{exp} \cdot \quad (6)$$

2.2 Fenómenos físicos observados durante la interacción láser-materia

Debido a la naturaleza dual onda-partícula de la radiación electromagnética, se observan una gran cantidad de fenómenos al momento de su interacción con algún material. La complejidad de estos fenómenos hace muy difícil la comprensión exacta de lo que sucede durante esta transferencia de energía en la interfaz con la superficie, ya que se tienen fenómenos térmicos, electrónicos y ópticos, tales como generación de calor, interacción entre campos electromagnéticos o reflexión de la radiación incidente, entre otros. A continuación se describen de manera breve los distintos procesos que se pueden observar al irradiar un material con un haz de pulsos láser.

2.2.1 Absorción de energía

Al momento de incidir un pulso de luz láser sobre algún material se inicia una serie de procesos tales como transferencia de energía, esparcimiento o reflexión de la luz. La respuesta del material a esta radiación depende en gran parte de la superficie y del índice de refracción complejo:

$$\bar{n} = n - i\kappa, \quad (7)$$

donde n y κ son el índice de refracción y el coeficiente de extinción, respectivamente.

Cuando una onda electromagnética incide sobre la superficie ópticamente plana de un material que se desea procesar (Figura 1), parte de la radiación electromagnética es parcialmente reflejada por la superficie, mientras que el resto de la radiación es parcialmente absorbida dentro del material y una parte de la onda se transmite a través del material.

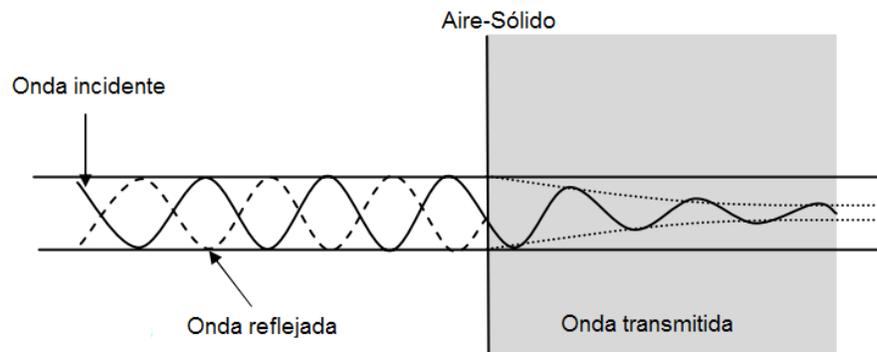


Figura 1. Una onda electromagnética incidiendo en una interfaz aire-sólido. (Steen, 2003)

El coeficiente de extinción determina la cantidad de energía que será absorbida por el material, para la mayoría de los materiales se cumple que $\kappa > 0$ (la luz es absorbida) o $\kappa = 0$ (la luz viaja sin pérdidas). Sin embargo, en situaciones especiales, como en el caso del medio activo de un láser, también es posible que $\kappa < 0$, lo que da lugar a una amplificación de la luz.

El coeficiente de extinción, κ , está relacionado con el coeficiente de absorción, μ , mediante la siguiente expresión (Banerjee y Tyagi, 2011):

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa . \quad (8)$$

Dependiendo de estos coeficientes y de la intensidad del pulso incidente, la energía absorbida se distribuye dentro del material en una forma exponencial según la Ley de Beer-Lambert (Hecht, 2002), la cual establece que se puede conocer el valor de la intensidad del haz láser, I , a una cierta distancia z dentro del material a partir de la intensidad incidente, I_0 , mediante la siguiente expresión:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z} . \quad (9)$$

La distancia que logra penetrar la luz incidente es conocida como longitud de penetración óptica y está definida como el inverso del coeficiente de absorción, es decir:

$$z = \mu^{-1} . \quad (10)$$

Esta longitud de penetración nos indica la profundidad dentro del material a la cual la intensidad ha decaído a $1/e$ (aproximadamente el 37%) de su valor inicial. Si el material posee mayor espesor que z , la totalidad de la radiación que penetra el material será absorbida en su interior, en caso contrario, parte de la radiación será nuevamente transmitida al exterior.

2.2.2 Gradientes de temperatura generados por absorción óptica

Cuando un pulso láser incide en algún material, la energía de este es parcialmente absorbida por el material en mayor o menor medida dependiendo de las características de absorción de éste. Esta transferencia de energía provoca que, de existir electrones libres (metales), estos se muevan por la superficie; mientras que los electrones ligados (dieléctricos) comienzan a vibrar, lo que genera un aumento en la temperatura del material.

Dependiendo de ciertas propiedades del material como su conductividad térmica, además de la fluencia y la duración del pulso, la energía absorbida por el material es convertida en calor y éste puede ser conducido dentro del material (Figura 2) creando distribuciones de temperatura (Kannatey-Asibu, 2009).

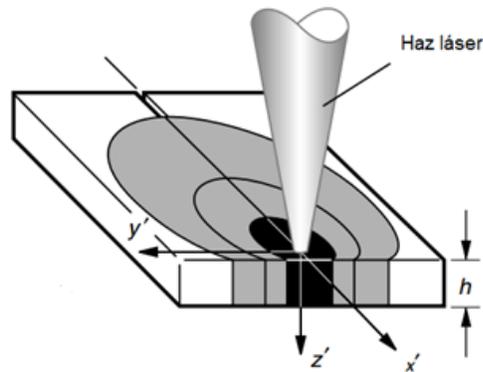


Figura 2. Gradiente de temperatura en una película delgada (Kannatey-Asibu, 2009).

El calor depositado, ΔQ , que se obtiene en el metal es directamente proporcional al producto del coeficiente de absorción y la fluencia por pulso (Schaaf, 2010):

$$\Delta Q \propto \mu F_{pp} . \quad (11)$$

Durante el proceso de irradiación con pulsos, la energía térmica generada entra en un proceso de difusión. Suponiendo que el material es homogéneo, la distribución de la temperatura evolucionará según la ecuación de difusión del calor, dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 T(r,t) + \frac{1}{\rho C_p} Q(r,t) , \quad (12)$$

donde T es la temperatura, D es la difusividad térmica, ρ la densidad y C_p el calor específico del material y Q es el calor producido por el tren de pulsos, que se expresa como:

$$Q(r,t) = \mu I_{rr}(r,t) , \quad (13)$$

donde I es la irradiancia aplicada al material (Bäuerle, 2013). La difusividad térmica está dada por:

$$D = \frac{K_t}{\rho C_p}, \quad (14)$$

donde K_t es la conductividad térmica del material .

Según la cantidad de energía depositada sobre la muestra y la duración del pulso incidente, estos gradientes de temperatura pueden provocar distintos fenómenos en la superficie del material, tales como: fusión y vaporización, además, la ionización del sólido, el líquido o el vapor durante la irradiación láser puede llevar a la generación de plasma.

2.2.3 Ablación láser

Uno de los fenómenos que se puede observar debido a altas fluencias es la destrucción parcial o total del material, efecto conocido como ablación. Cuando la energía es depositada sobre la superficie del material, los electrones en la estructura atómica del material comenzaran a vibrar y crear un incremento en la temperatura. Si la fluencia depositada es suficientemente alta, los electrones pueden desprenderse de sus enlaces y romper la estructura atómica (Steen, 2003), logrando modificar el material por un proceso de ionización, es decir, de creación de plasma, dejando un espacio vacío en la zona de irradiación (Figura 3).

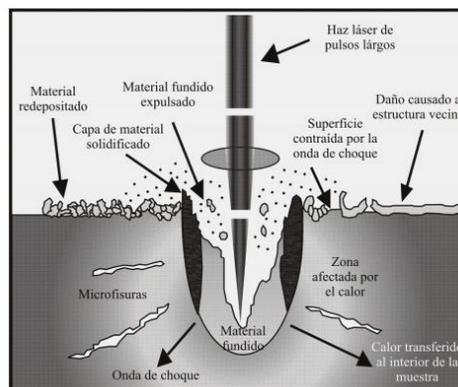


Figura 3. Proceso de ablación observado durante irradiación láser (Bado et al., 2001).

La ablación con láser hace posible el micromaquinado de materiales, permitiendo crear cortes o hacer grabados en superficies, además, mediante la nube de ablación del material es posible depositar las partículas expulsadas sobre algún sustrato para la formación de películas delgadas (Eason, 2007).

2.2.4 Oxidación inducida por láser

El uso de láseres en el procesamiento de materiales permite el depósito de energía, el cual genera gradientes de temperatura en la superficie de la muestra. Si la fluencia depositada sobre la superficie del material no es suficiente para alcanzar el umbral de ablación, el material no será removido. Sin embargo, éste puede sufrir cambios en su estructura atómica, modificando así algunas de sus propiedades ópticas o físicas, tales como su índice de refracción, su estructura cristalina, su conductividad, etc. Estas modificaciones libres de daño permiten crear materiales con ciertas características específicas las cuales pueden ser obtenidas de manera controlada a través de la irradiación láser.

Uno de los efectos que se puede lograr al trabajar debajo del umbral de daño del material es el inducir la oxidación en metales. Cuando un metal es expuesto a altas temperaturas en un ambiente con oxígeno, el metal sufre una transición o cambio de fase, modificando la estructura atómica del metal y combinándola con el oxígeno presente, creando así un nuevo compuesto químico. Estos compuestos formados por metales y oxígeno se conocen como óxidos metálicos, y tienen una amplia gama de aplicaciones en distintas ramas tecnológicas (Fierro, 2005).

La formación de óxidos metálicos históricamente se ha llevado a cabo principalmente a través de métodos térmicos convencionales, los cuales requieren de un cierto tiempo para llevar a cabo el proceso de oxidación. Una de las ventajas de realizar la oxidación de metales mediante el uso de pulsos cortos y ultracortos, es el corto tiempo que se requiere para llevar a cabo la oxidación.

Otra de las ventajas al hacer uso de un láser pulsado para realizar la oxidación, es que ésta se puede llevar a cabo de manera controlada, lo que permite crear patrones micrométricos de óxidos metálicos con características bien diferenciadas diseñados para ciertos usos específicos. Esta técnica de oxidación por irradiación láser ha sido utilizada para crear óxidos de distintos metales, tales como molibdeno (Cano-Lara et al., 2011), titanio (del Pino et al., 2002) y zinc (Esqueda-Barrón, 2012).

2.2.5 Estructuras periódicas inducidas por láser

Otro de los fenómenos que se ha observado durante el procesamiento de materiales con pulsos láser es la formación de ciertas nanoestructuras alineadas de forma periódica, las cuales aparecen en la superficie de algún material después de haber sido irradiado con pulsos láser. Estas estructuras superficiales periódicas inducidas por láser, identificadas por el término de LIPSS (Laser-Induced Periodic Surface Structures), han sido un tema de estudio desde el primer reporte que se tuvo de ellas en 1965 cuando se observó la formación de LIPSS tras una serie de irradiaciones en materiales semiconductores usando un láser de rubí (Birmbaum, 1965). La formación de LIPSS ha sido observada desde entonces en distintos tipo de sólidos, donde se ha reportado la formación de LIPSS en metales, dieléctricos y semiconductores, empleando pulsos láser de distintas características como longitud de onda, frecuencia de repetición, fluencia por pulso y duración del pulso (Young et al.1983; Okada et al., 2008; Bonse et al., 2005).

Las características espaciales, es decir, la periodicidad, la altura y la orientación, de las LIPSS dependen de las propiedades físicas y químicas del material, así como de los parámetros del haz láser, tales como la longitud de onda, la fluencia y la polarización; sin embargo, muchos otros parámetros están involucrados en la formación de LIPSS, como el ángulo de incidencia o el tipo de atmosfera en donde se realiza la irradiación de la muestra. Cuando se utiliza una polarización lineal a incidencia normal, la periodicidad de estas estructuras puede tener un valor cercano a la longitud de onda, $\Lambda \leq \lambda$ (Okada et al., 2008; Hsu et al., 2008), mientras que la dirección puede ser paralela o perpendicular a la dirección de la polarización lineal usada (Dufft et al., 2009; Rebollar

et al., 2012). Estas nanoestructuras han sido observadas utilizando tanto láseres pulsados como láseres de onda continua (CW) (Kaneko et al., 2008), y son conocidos como LIPSS de baja frecuencia espacial, LSFL (Low Spatial Frequency LIPSS). En la Figura 4 se muestra una micrografía SEM en la que se observa la formación de nanoestructuras en una muestra de ZnO después de ser irradiada utilizando un láser de 150 fs con una longitud de onda de 800 nm.

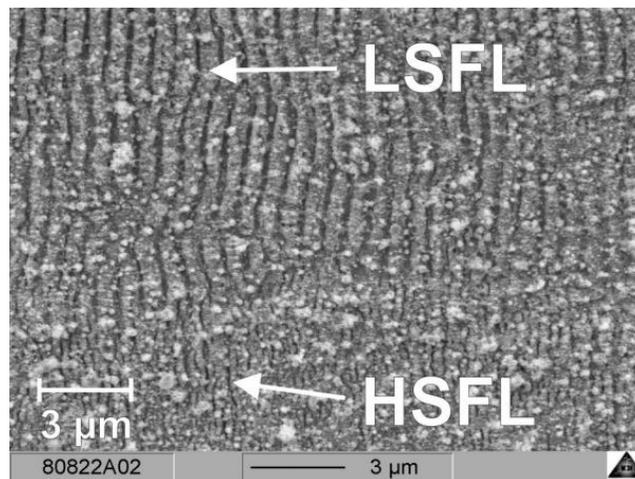


Figura 4. Micrografía SEM de una muestra de ZnO después de ser irradiada con un láser pulsado de femtosegundos, con una duración por pulso de 150 fs, con una longitud de onda de 800 nm, en la que se puede observar la formación de LIPSS (Dufft et al., 2009).

Sin embargo, se ha encontrado que la periodicidad de las LIPSS puede llegar a tener valores mucho más pequeños que la longitud de onda utilizada, $\Lambda \ll \lambda$, dando lugar a otro tipo de LIPSS conocidas como LIPSS de alta frecuencia espacial o HSFL (High Spatial Frequency LIPSS) (Bonse et al., 2005). Estas HSFL, al igual que las LIPSS de baja frecuencia, han sido observadas en metales, semiconductores y dieléctricos (Bonse et al., 2013; Borowiec y Haugen, 2003; Dufft et al., 2009), con una dirección que puede llegar a ser paralela o perpendicular a la polarización del pulso, dependiendo de las condiciones de irradiación y de las propiedades químicas y físicas del material irradiado. A diferencia de las LSFL, las LIPSS de alta frecuencia han sido observadas generalmente utilizando pulsos ultra-cortos con duración en el régimen de los picosegundos y femtosegundos. Además de las características mencionadas sobre las HSFL, se han observado comportamientos muy distintos respecto a la dependencia en

el número de pulsos, o la fluencia por pulso utilizada, ya que en algunos materiales se mostró que la periodicidad de la LIPSS aumenta a medida que se incrementa la energía por pulso, mientras que otros materiales no presentan este comportamiento (Yasumaru et al., 2005; Borowiec y Haugen, 2003). Por otra parte, tanto LSFL como HSFL han sido observadas después de unas cuantas decenas de pulsos depositados sobre un mismo sitio, mientras que en otros casos se ha observado después de cientos o miles de pulsos depositados.

Una de las teorías sobre la formación de LIPSS, atribuye la generación de estas estructuras a un fenómeno de interferencia entre la onda electromagnética que incide sobre el material y una onda reflejada y esparcida en la superficie del material (Sipe et al., 1983; Van Driel et al., 1982); dando como resultado un patrón de interferencia que crea una modulación de la intensidad de la luz que incide sobre la superficie del material. Esta modulación de intensidad genera un depósito de energía sobre la superficie de una manera similar al patrón de interferencia, por lo que la energía solo incide en ciertas partes del material, modificando ciertas zonas y dejando otras sin ninguna alteración, lo que da lugar a la formación de las nanoestructuras observadas. Sin embargo el mecanismo de formación resulta ser muy complejo como para asegurar que este fenómeno de interferencia sea el único responsable de la formación de estas nanoestructuras, ya que la formación de LIPSS sobre superficies depende además de las condiciones de irradiación así como de las propiedades físicas y químicas del material donde son generadas.

El origen del crecimiento de LIPSS en superficies sigue siendo desde entonces un sujeto de estudio, debido a que los distintos tipos de LIPSS que se pueden encontrar en la literatura siguen sin encontrar una explicación general que abarque todos los casos específicos reportados. Algunas de las teorías propuestas para la formación de LIPSS proponen un efecto de auto-organización durante la relajación de la superficie después de entrar en una situación de no-equilibrio debido a la energía de los pulsos depositados (Reif et al., 2002). Algunas teorías proponen la generación del segundo armónico como el fenómeno responsable de la formación de estas nano-estructuras (Borowiec y Haugen, 2003), mientras que otras teorías presentan un enfoque

electromagnético clásico, de hecho, la dependencia de la periodicidad y la orientación de la LIPSS respecto a la longitud de onda y la polarización de la luz sugiere que, en efecto, se trata de un fenómeno parcialmente electromagnético. Sin embargo, durante el proceso de formación de LIPSS se deben considerar también los efectos térmicos producidos por la interacción láser-materia, que genera gradientes de temperatura en la superficie del material. Una de las teorías más acertada es la conocida como “teoría Sipe”, en referencia a John Sipe, quien la formuló (Sipe et al., 1983). La teoría Sipe predice una absorción no homogénea de energía debajo de la superficie rugosa del material, la cual es considerada como la responsable de la formación de LIPSS.

Otra de las posibles explicaciones para la formación de LIPSS propone considerar la interferencia entre la onda incidente y un plasmón-polaritón de superficie, SPP (Surface Plasmon Polariton), como el fenómeno responsable de la generación de LIPSS (Miyaji y Miyazaki, 2008; Keilmann y Bai, 1982). Un plasmón-polaritón de superficie se refiere a una perturbación electromagnética que se propaga a través de una interfaz entre un dieléctrico y un conductor eléctrico, que resultan del acoplamiento de un fotón con un plasmón de superficie (oscilación de un gas de electrones libres en un metal). Un plasmón-polaritón de superficie es considerado como el responsable de la formación de LIPSS debido a sus características, las cuales incluyen una longitud de onda menor a la del pulso láser, además de contar con un modo transversal magnético (TM), lo que puede explicar la formación de LIPSS perpendiculares a la dirección de la polarización lineal del pulso. Una de las principales dificultades que presenta esta teoría es el hecho de que un SPP necesita de una interfaz metal-dieléctrico, mientras que los LIPSS no solo han sido observados en metales, sino también en semiconductores y dieléctricos. Se ha propuesto que durante la irradiación con pulsos ultra-cortos, las propiedades de un dieléctrico o semiconductor pueden ser modificadas, comportándose como un metal durante la interacción del pulso con la materia (Huang et al., 2009; Bonse et al., 2009), lo que permitiría la generación del SPP durante el proceso de formación de LIPSS utilizando pulsos de femtosegundos. A pesar de que el modelo de SPP para la formación de LIPSS coincide con ciertos casos reportados, no es posible explicar mediante esta teoría por qué la formación de las LIPSS depende de la fluencia por pulso usada, así como del número de pulsos que inciden sobre una misma zona.

Capítulo 3. Metodología experimental

En este capítulo se describen los componentes del sistema de microprocesado, especificando las características y los parámetros de estos componentes, los cuales determinan las condiciones de irradiación de las muestras. Se detallan además los distintos experimentos realizados para el estudio de la formación de estructuras periódicas en películas delgadas de titanio inducidas por pulsos láser, y las distintas técnicas de caracterización que se usaron para analizar las muestras usadas en dichos experimentos.

3.1 Estación de microprocesado láser

La formación de nanoestructuras periódicas en la superficie de un metal se induce mediante el depósito de energía de un tren de pulsos láser que incide sobre una muestra. Para llevar a cabo la irradiación de una manera eficiente y controlada es necesario el uso de un sistema de microprocesado láser, el cual primordialmente está compuesto por un láser de pulsos cortos, un arreglo de componentes ópticos que permitan llevar el haz láser emitido por el láser hasta la zona donde será colocada la muestra, un medidor de energía que permite monitorear la energía por pulso que es depositada sobre la muestra, y una estación de traslación para controlar la posición (x,y) en donde incidirá el haz en la muestra al final del camino óptico, lugar en donde se llevará a cabo la irradiación del material.

La estación de microprocesado láser es entonces un conjunto de componentes ópticos y electrónicos, que permiten llevar a cabo el procesamiento de materiales con pulsos láser, diseñada según las necesidades de los experimentos que se desean llevar a cabo. A continuación se describe el sistema utilizado para los experimentos desarrollados en esta tesis.

3.1.1 Láser pulsado de nanosegundos

El sistema de microprocesado está compuesto por un láser de Nd:YAG, el cual emite pulsos con una duración de 10 ns, con una frecuencia de repetición variable entre 1 y 15 Hz. Este láser de estado sólido emite pulsos con una longitud de onda de 1064 nm, y mediante el uso de un cristal doblador de frecuencia es posible la generación del segundo armónico, permitiendo obtener pulsos con una longitud de onda de 532 nm. El sistema láser se complementa con un atenuador que permite controlar la cantidad de energía depositada sobre la muestra, el cual está compuesto por una placa retardadora de media longitud de onda y un cubo polarizador (Figura 5). La energía por pulso puede entonces ser controlada mediante el uso del atenuador, permitiendo variar la energía en un rango de 1 a 10 de mJ.

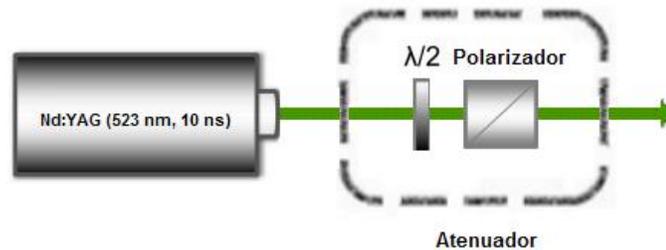


Figura 5. El sistema láser utilizado en la estación de microprocesado está compuesto de dos partes: un láser de estado sólido Nd:YAG (532nm), y un atenuador compuesto de una placa retardadora $\lambda/2$ y un cubo polarizador.

3.1.2 Monitoreo de energía

El proceso de la formación de LIPSS depende en gran parte de la cantidad de energía depositada sobre la muestra, así como del número de pulsos que inciden en una misma zona, por lo que es necesario tener un gran control sobre estos dos parámetros para lograr inducir la formación de las nanoestructuras periódicas en la superficie de algún material. Para lograr lo anterior se utilizó un sensor piroeléctrico conectado a un medidor de energía, el cual nos permite conocer tanto la energía por pulso como el número de pulsos que inciden sobre la muestra. El haz láser se hace pasar por un divisor de haz (70-30), el cual separa al haz principal en dos haces que se propagan ortogonalmente, dando como resultado un haz de monitoreo que contiene el 30% de la

energía del haz original, mientras que el otro haz con el 70% de energía se hace incidir en la muestra (Figura 6).

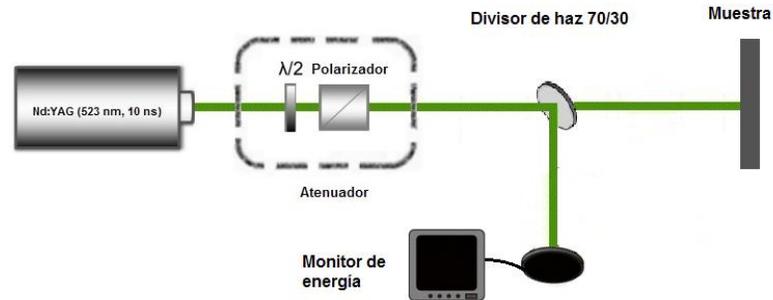


Figura 6. Mediante el uso de un sensor piroeléctrico, se logró monitorear la energía por pulso depositada, así como el número de pulsos que inciden sobre una misma zona.

3.1.3 Mesa de traslación

El sistema de microprocesado consta de dos mesas de traslación que tienen movimiento en las direcciones del plano horizontal (X, Y), sobre las cuales es colocada la muestra, quedando en posición horizontal y de manera perpendicular a la dirección en la que incide el haz láser (Figura 7). Estas mesas permiten desplazar la superficie de la muestra, logrando un gran control sobre la zona en la que incide el tren de pulsos y que se busca modificar, manteniendo fijo el haz láser.

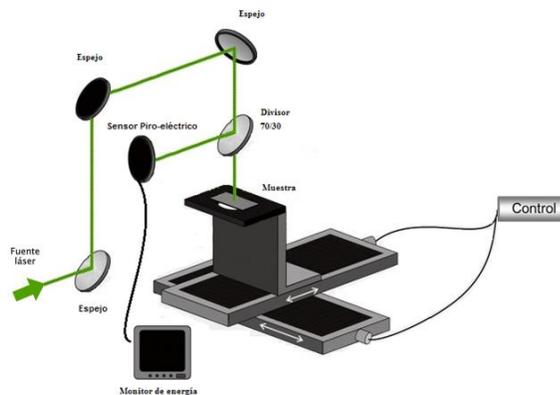


Figura 7. Mesa de traslación motorizada, la cual proporciona un buen control sobre la zona que se desea irradiar, permitiendo movernos a lo largo de todo el plano (x, y) de la muestra.

3.2 Caracterización del pulso láser de nanosegundos

El sistema de microprocesado nos permite controlar algunos parámetros de irradiación, tales como la energía por pulso o el número de pulsos depositados, así como la zona de la muestra en donde se llevará a cabo la irradiación. Sin embargo, para lograr la formación de nanoestructuras periódicas (LIPSS) en la superficie de algún metal, es necesario conocer de manera detallada ciertos parámetros específicos de los pulsos láser, como el tamaño del haz y la fluencia por pulso; ya que al ser un fenómeno producido por la transferencia de energía, se debe de saber exactamente la cantidad de energía por pulso que se está proporcionando a la superficie, así como el área efectiva que se logra modificar, la cual depende del área de la sección transversal del haz, por lo que es necesaria realizar una buena caracterización de los pulsos láser.

Para determinar el tamaño del haz sobre la muestra se usó una cámara CCD (Thorlabs, 1024 x 1024 pixeles, 3.6 micrómetros por pixel), la cual permite obtener una imagen de la sección transversal del haz en la zona de irradiación (Figura 8). Esta sección transversal tiene una forma elíptica.

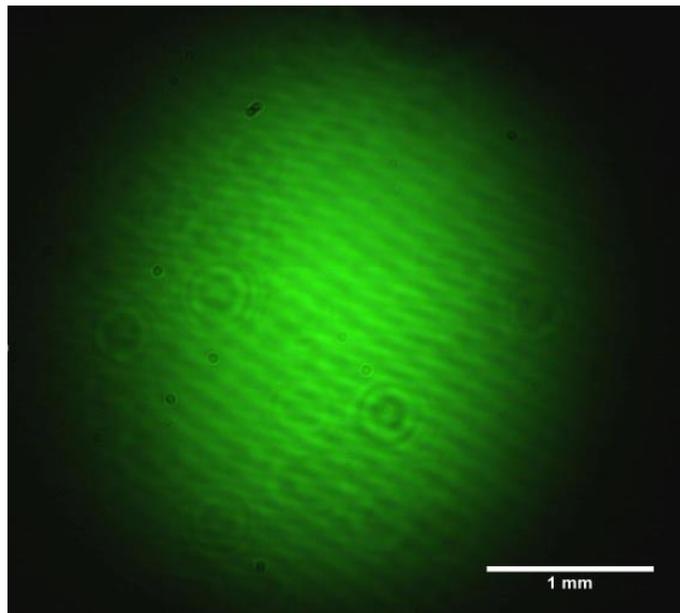


Figura 8. Imagen del haz láser, capturada por la cámara CCD, en la cual se observa que el haz presenta una sección transversal elíptica.

Una vez capturada la imagen del haz, es posible obtener un perfil de intensidad mediante el uso de un software de procesamiento de imágenes (ImageJ). Este perfil de intensidad presenta una forma gaussiana y nos permite conocer el ancho del haz a la mitad de la máxima altura (FWHM), mediante un ajuste de curva de tipo gaussiano (Figura 9). Este ajuste nos proporciona el tamaño del diámetro del haz, sin embargo, las unidades originales son el número de píxeles que abarca el perfil de intensidad, por lo que es necesario realizar un cambio de unidades, para obtener el tamaño en micrómetros. Para realizar esto simplemente se multiplica el tamaño del haz en píxeles, por el tamaño de cada pixel, los cuales tienen un tamaño de 3.6 micrómetros para el caso de la cámara CCD utilizada.

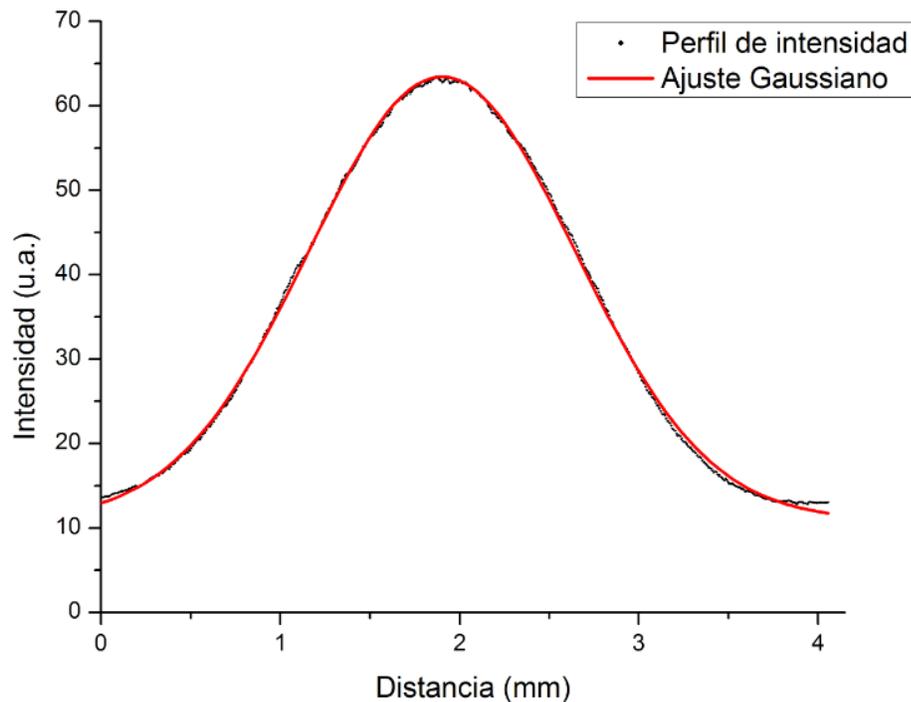


Figura 9. Ajuste gaussiano que nos permite conocer el ancho del haz a la mitad de la máxima altura (FWHM), la distancia original dada en píxeles fue multiplicada por la longitud del pixel (3.6 μm) para obtener el valor real del semieje deseado, en este caso el semieje menor correspondiente al eje x.

Debido a que el haz incidente presenta un cierto grado de elipticidad 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 realizar un ajuste a cada uno de los perfiles de intensidad para poder obtener el tamaño tanto del eje mayor como del eje

menor. Una vez obtenidos los tamaños del eje mayor y el eje menor, se puede obtener el área del haz que incidirá en la muestra mediante el uso de la expresión para el área de una elipse:

$$A = \pi * r_{mayor} * r_{menor} \quad (15)$$

Donde A es el área del haz, r_{mayor} es el semieje mayor y r_{menor} es el semieje menor.

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos para el haz utilizado en las irradiaciones láser que se realizaron en las películas delgadas de titanio.

Tabla 1. Tamaño de la sección transversal del haz láser de nanosegundos sin enfocar.

r_{menor} [mm]	r_{mayor} [mm]	Área del haz [cm ²]
0.85	1.25	0.03

3.3 Parámetros óptimos de irradiación: fluencia umbral de ablación por pulso y número de pulsos

Utilizando el sistema de microprocesado, se llevó a cabo la irradiación de las películas delgadas para realizar los experimentos para inducir la formación de nanoestructuras periódicas en la superficie de las muestras. Estos experimentos tienen como objetivo principal el realizar un estudio paramétrico con la finalidad de obtener los valores óptimos para la formación de LIPSS.

La primera sesión de irradiaciones tuvo como objetivo determinar la fluencia umbral de ablación por pulso para una película delgada de titanio utilizando pulsos con una duración de 10 ns, ya que se desea trabajar con una fluencia por pulso por debajo de este umbral de ablación, logrando así modificar la superficie de la muestra sin llegar a remover material en la zona irradiada. Se realizaron irradiaciones de un solo pulso

sobre distintas zonas en la muestra con diferentes valores de energía por pulso, aumentando poco a poco la fluencia del pulso depositado, hasta alcanzar una fluencia que mediante un solo pulso permita remover el material parcial o completamente. La fluencia umbral por pulso que se encontró para una película delgada de titanio utilizando pulsos láser con una duración de 10 ns fue de 0.26 J/cm^2 .

Una vez que se encontró la fluencia umbral por pulso, se realizó una segunda sesión que consistió en realizar una matriz de irradiaciones, variando la energía por pulso y el número de pulsos utilizados por irradiación (Figura 10). Estas irradiaciones tienen como objetivo el analizar el efecto de incubación que se observa al hacer incidir múltiples pulsos sobre un material en un solo lugar. Este efecto de incubación se observa cuando una serie de pulsos, con fluencia menor a la fluencia umbral de ablación, incide sobre una misma área en algún material; el área en donde incide el primer pulso responderá de una manera distinta al segundo pulso, así como a los pulsos subsecuentes, como si se tratara de algún almacenamiento de energía, logrando el efecto de ablación utilizando varios pulsos cuya fluencia por pulso se encuentra debajo del umbral de ablación.

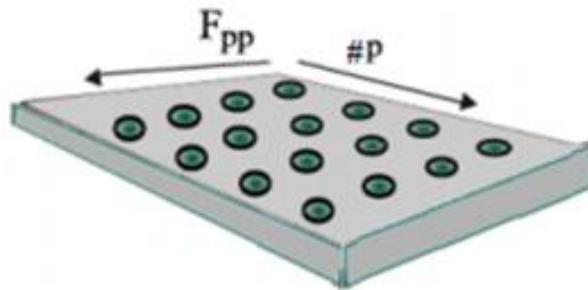


Figura 10. Representación esquemática de las irradiaciones sobre la película de titanio.

3.4 Variación de la polarización

La polarización del haz láser que se usa para la irradiación de las muestras afecta el proceso de generación de LIPSS, ya que es la polarización del haz lo que define la dirección en la que se forman estas nanoestructuras. Los pulsos láser de nanosegundos utilizados durante este trabajo presentan una polarización lineal, la cual

puede ser modificada, ya sea girando la orientación de dicha polarización lineal, mediante el uso de una placa retardadora de media onda, o bien, cambiando el estado de polarización entre lineal y circular, usando una placa retardadora de un cuarto de onda (Figura 11).

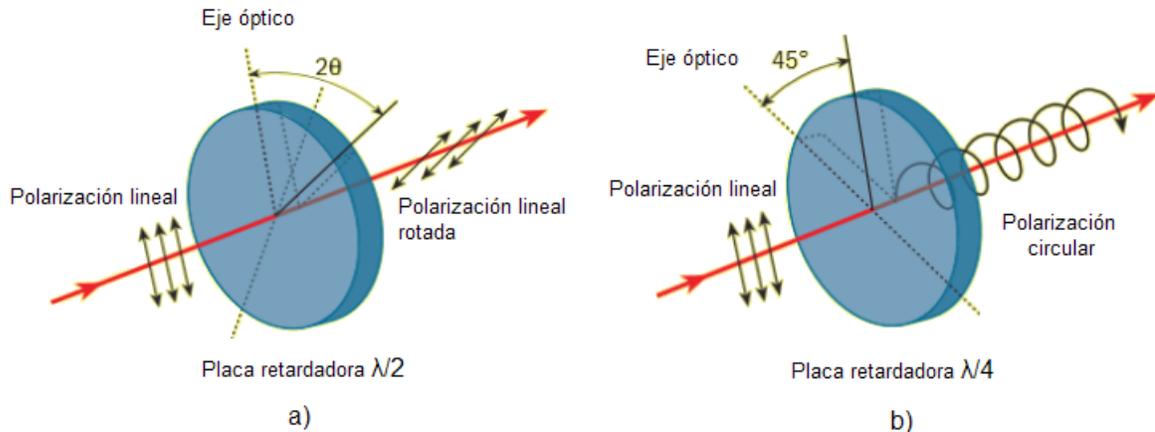


Figura 11. Mediante el uso de placas retardadoras es posible controlar la polarización de los pulsos que se hacen incidir en la muestra. a) Una placa retardadora de media onda permite rotar la orientación de la polarización lineal. b) Una placa retardadora de un cuarto de onda permite cambiar la polarización lineal del pulso a una polarización circular.

Usando las condiciones óptimas encontradas para la formación de LIPSS, y variando la dirección y el estado de polarización de los pulsos utilizados, se realizó una serie de irradiaciones utilizando luz polarizada linealmente en dos direcciones ortogonales y luz polarizada circularmente, con el fin de determinar el papel que juega la polarización del pulso en la formación de LIPSS.

3.5 Variación en el ángulo de incidencia

Debemos hacer notar que la alineación de la muestra respecto a la normal es especialmente relevante para una correcta irradiación. Si la superficie de la muestra se encuentra inclinada, con respecto al haz incidente, es decir, fuera de la dirección de incidencia normal la cantidad de luz reflejada cambia; además el tamaño del haz sobre la superficie de la muestra varía, modificando la fluencia por pulso depositada. Existe también un cambio en la dirección de la onda reflejada en la superficie a la cual se le

adjudica el fenómeno de interferencia que modula el depósito de energía al momento de la formación de LIPSS. Por lo tanto, se realizó una serie de irradiaciones para estudiar el papel que juega el ángulo de incidencia en la creación de estas nanoestructuras periódicas. Para esto fue necesario el uso de una mesa de rotación que permite variar la dirección de la normal de la superficie de la muestra de una manera controlada (Figura 12).

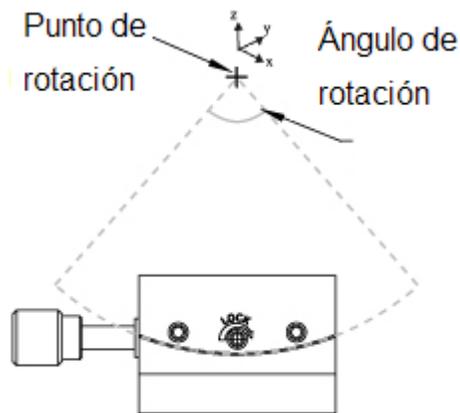


Figura 12. Mesa de rotación que permite controlar el ángulo formado entre la normal de la muestra y el haz incidente, el cual permanece siempre fijo de manera vertical.

Usando esta mesa de rotación se realizaron una serie de irradiaciones, en las cuales, la energía por pulso se mantuvo constante mientras que el ángulo de incidencia fue variado en un rango de 0° a 50° respecto a la normal de la muestra. De esta manera la energía por pulso se mantiene constante. Sin embargo debido al cambio en el ángulo de incidencia, el área del haz en la superficie es distinta, por lo que la fluencia por pulso varía con el ángulo de incidencia.

3.6 Caracterización de las muestras

El término caracterización es un concepto muy utilizado en la parte de ciencia e ingeniería de materiales y se refiere a la obtención de información sobre las propiedades físicas y químicas de un material tales como su estructura, composición o morfología. Dicha caracterización se logra a partir de la interacción de algún tipo de haz de luz o haz de electrones con la superficie del material; esta interacción nos permite conocer algunas de las propiedades de un material en escalas microscópicas. Existen

distintas técnicas de caracterización, cada una con sus respectivas ventajas y desventajas. Para este trabajo se utilizaron las siguientes técnicas de microscopía: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), así como, espectroscopia micro-Raman y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

3.6.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica muy común que se basa en la magnificación de un objeto por medio de un sistema de lentes que permite obtener una imagen aumentada. Esta técnica utiliza como fuente de iluminación una lámpara que cubre el espectro visible (400nm -700nm). Un microscopio es entonces, un instrumento diseñado para hacer que los detalles microscópicos de una muestra sean visibles. El microscopio debe cumplir tres características: producir una imagen aumentada de la muestra (magnificación), separar los detalles en la imagen (resolución) y hacer visibles los detalles que no es posible distinguir mediante el ojo humano, cámara u otro dispositivo de imagen (contraste). En la microscopía óptica en reflexión, la luz de la lámpara es colectada y colimada para lograr que la iluminación sea uniforme, el haz es desviado utilizando un divisor de haz que lo dirige a los objetivos del microscopio, para finalmente enfocararlo en la muestra. El mismo objetivo del microscopio permite colectar la luz de la muestra y formar la imagen.

La resolución S de la microscopía óptica convencional depende de la longitud de onda de la luz utilizada, λ , y la apertura numérica del objetivo, N.A.:

$$S = \frac{\lambda}{2 NA}. \quad (16)$$

A la vista de la Ecuación (16) y considerando las longitudes de onda de la luz visible, la máxima resolución posible en microscopía óptica convencional es de unos 0.5 μm . Por ello, con el tiempo se ha producido el desarrollo de diferentes técnicas de microscopía óptica que permiten mayores resoluciones, como microscopia electrónica de barrido o microscopia de fuerza atómica.

3.6.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electronic Microscopy, SEM) es una de las técnicas más versátiles disponibles para el análisis de las características de la superficie de objetos sólidos. Esta técnica es de gran utilidad para nuestro análisis debido a su alta resolución; ya que con equipo de tecnología avanzada se pueden resolver objetos con tamaños de aproximadamente 2 nm.

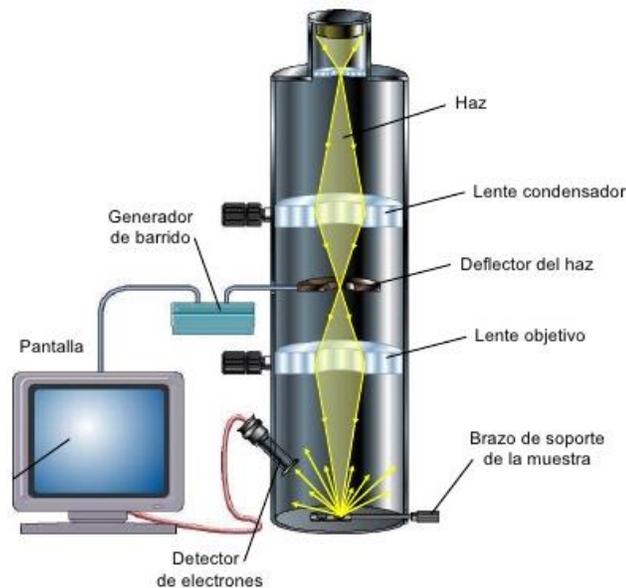


Figura 13. Diagrama básico de un microscopio electrónico de barrido.

Este tipo de microscopía consiste en bombardear la superficie del material que se quiere observar con un haz de electrones (Figura 13), obteniéndose como resultado distintas señales. Una de estas señales es la llamada de electrones secundarios y contiene a los electrones que colisionan inelásticamente con los átomos del material. Dicha señal de electrones secundarios es colectada mediante un campo eléctrico a un centellador y finalmente son detectados mediante un fotomultiplicador para generar una imagen de topografía. Los electrones se pueden enfocar como las ondas electromagnéticas con ayuda de lentes electrostáticas y magnetostáticas cuya longitud focal es controlada mediante las diferencias de voltaje y corriente aplicados. Es importante tener condiciones de alto vacío para evitar colisiones entre los electrones y las moléculas atmosféricas.

3.6.3 Espectroscopia de energía dispersiva

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del Microscopio Electrónico de Barrido es el analizador EDS (por sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectroscopy) el cual identifica la distribución cuantitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Siguiendo el mismo procedimiento de excitación de la muestra en la microscopía SEM, en lugar de los electrones secundarios resultantes, para el EDS se analiza la radiación X emitida. Esta radiación se manifiesta como una serie de líneas espectrales discretas que forman un histograma de emisión característico de los elementos que constituyen al material. De esta manera se obtiene información sobre la composición química de la muestra, es decir, se identifican los elementos que están presentes en el material además de la proporción de cada uno de ellos.

3.6.4 Espectroscopia micro-Raman

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

En la dispersión Rayleigh, o dispersión elástica de fotones, la energía del fotón incidente ($h\nu_0$) es igual a la del fotón dispersado ($h\nu_0$), es la parte dominante en la interacción y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La mayor cantidad de luz dispersada es Rayleigh. La dispersión Raman o

dispersión inelástica de fotones está asociada a una diferencia en la frecuencia entre el fotón incidente y el dispersado. La luz es dispersada por la red que se encuentra en movimiento vibracional. Para el caso de la dispersión Stokes el fotón incidente cede energía a la molécula, de tal forma que el fotón dispersado tendrá una energía dada por $h(\nu_0 - \nu_c)$, y espectralmente la luz sufre un corrimiento hacia el rojo respecto a la frecuencia de la luz incidente. En la dispersión anti-Stokes el fotón obtiene energía de la molécula, de tal forma que el fotón dispersado será $h(\nu_0 + \nu_c)$, y espectralmente la luz se recorre hacia el azul respecto a la frecuencia de la luz incidente.

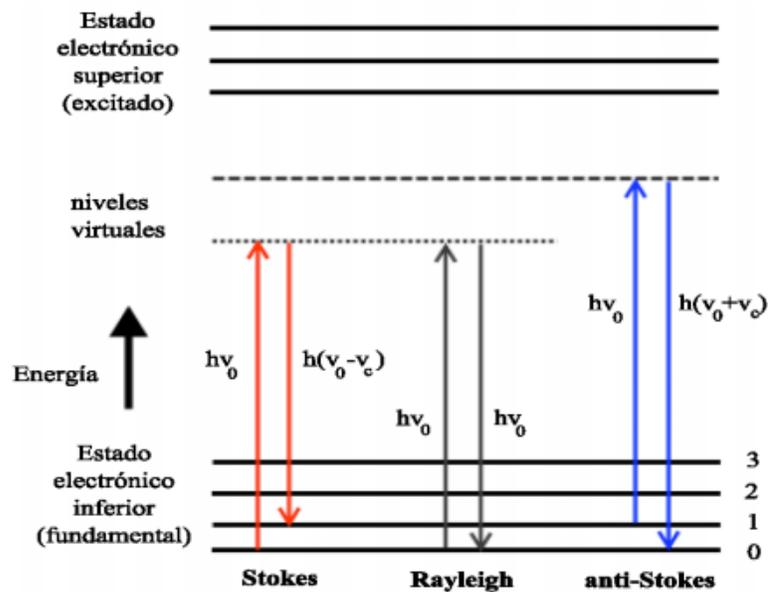


Figura 14. Diagrama energético de los distintos estados vibracionales y las transiciones de energía para los diferentes efectos de dispersión.

3.6.5 Microscopía de fuerza atómica

Basado en la interacción entre una punta y la superficie de una muestra, este tipo de microscopía proporciona imágenes tridimensionales de superficies con una muy alta resolución espacial. El microscopio de fuerza atómica consiste en una sonda en cantiléver de tamaño micrométrico, con una punta fina de tamaño nanométrico que es utilizada para barrer la superficie de la muestra (Figura 14).

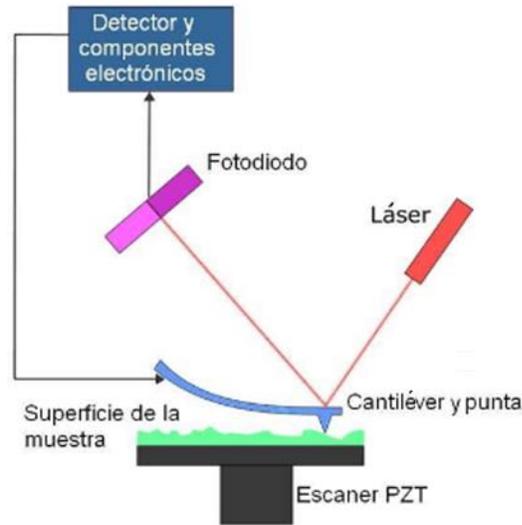


Figura 15. Diagrama básico del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, las fuerzas entre la punta y la muestra generan una deflexión de la sonda de acuerdo a la ley de Hooke, que establece que la cantidad de deformación que tiene el cuerpo de un material es linealmente proporcional al esfuerzo aplicado sobre éste. La deflexión se mide utilizando un haz de luz láser que se refleja en la parte superior de la aguja hacia un conjunto de detectores de luz que detectan los movimientos del haz láser enfocado en la punta a medida que se recorre la superficie de la muestra.

El microscopio de fuerza atómica puede trabajar bajo distintos modos de operación, uno de estos es el modo de contacto, en el cual se tiene un contacto físico real entre la punta del microscopio y la superficie de la muestra. Otro modo de operación es el modo de 'tapping', en el cual la punta hace un contacto intermitente con la superficie de la muestra. El modo de no contacto es otro de los modos de operación disponible, y es un método que permite tomar imágenes de una superficie sin necesidad de realizar un contacto real entre la punta del microscopio y la superficie del material. Además de estos tres modos de operación, existen muchos más que permiten obtener otro tipo de información además de la topografía, como viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética, entre otras.

Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante los distintos experimentos realizados. El primer paso en el desarrollo de los experimentos consistió en determinar la fluencia umbral de ablación por lo que fue necesario determinar primero el tamaño del haz en la muestra y conocer la energía por pulso empleada durante la irradiación de las películas delgadas. Posteriormente se llevó a cabo una serie de experimentos para determinar la fluencia óptima para la formación de estructuras periódicas, y estudiar el efecto de incubación que se observa al depositar varios pulsos con una fluencia por debajo al umbral de daño sobre una misma zona de la superficie de un material. Se analizó además, el papel que juega la polarización de la luz y el ángulo de incidencia de los pulsos en el proceso de la formación de LIPSS. Los resultados que se presentan en este capítulo fueron obtenidos durante la caracterización de las muestras utilizando las siguientes técnicas: microscopía óptica de reflexión, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia micro-Raman.

4.1 Material utilizado para la irradiación

Las muestras empleadas para las irradiaciones fueron películas delgadas de titanio (Ti), con un espesor de 500 nm, depositadas sobre un sustrato de cuarzo (SiO_2) mediante erosión catódica. A simple vista las películas de titanio presentan inicialmente un aspecto metálico de color gris, sin embargo, cuando son observadas a través del microscopio óptico se observa una superficie con un color café-rosado. La Figura 16 muestra una micrografía SEM de la película de titanio, la cual presenta una superficie formada por pequeñas nanopartículas creadas al momento de la deposición de la película delgada.

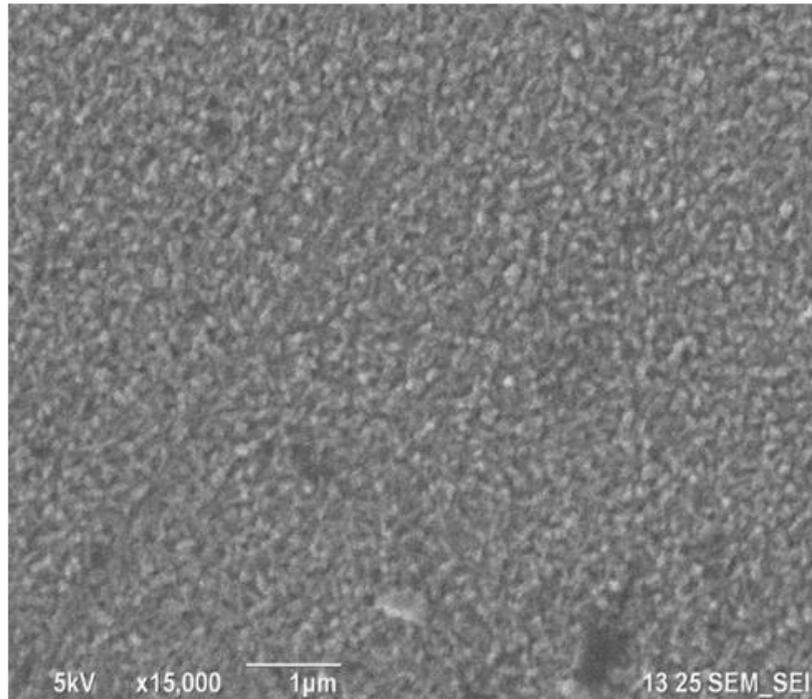


Figura 16. Micrografía SEM de la película delgada de titanio.

4.2 Fluencia umbral por pulso

La fluencia por pulso es la razón entre la energía del pulso y el área de la sección transversal del haz, por lo que es necesario conocer estos parámetros y tener un buen control sobre ellos. Para medir el área de la sección transversal del haz, se tomaron imágenes del haz y se analizó su perfil de intensidad. El haz tiene un perfil gaussiano, y una sección transversal de forma elíptica, con un eje menor y un eje mayor de 2 y 3 mm respectivamente. Una vez que se conoce la energía por pulso y el área de la sección transversal del mismo, es posible entonces, calcular un valor para la fluencia por pulso usada durante las irradiaciones.

El objetivo principal de esta tesis es el conseguir inducir la formación de LIPSS mediante el uso de pulsos láser con una fluencia por pulso que se encuentre por debajo del umbral de ablación, logrando así transformar el material sin remover o dañar la zona de irradiación. Por lo tanto, es importante determinar la fluencia umbral de ablación por pulso, la cual depende en gran medida de la duración del pulso (Stuart et al., 1995; Du

et al., 1995), por lo que esta fluencia umbral de ablación del titanio varía según el láser utilizado. Para este trabajo se utilizó un láser de Nd:YAG (532nm, 10Hz) cuyos pulsos tienen una duración de 10 ns.

El primero de los experimentos tuvo como objetivo el determinar la fluencia umbral de ablación por pulso para una película delgada de titanio, utilizando pulsos con una duración de 10 nanosegundos. El experimento consistió en realizar una serie de irradiaciones sobre una película de titanio, haciendo incidir un sólo pulso por cada irradiación. Cada una de estas irradiaciones fue realizada usando una fluencia por pulso distinta, aumentando la fluencia gradualmente hasta lograr remover el material con un solo pulso. Para variar y monitorear la energía por pulso se utilizaron el atenuador y el medidor de energía descritos en el capítulo 3.

Con la mínima energía emitida por el láser de Nd:YAG, el pulso no logra modificar el material, sin embargo a medida que aumenta la fluencia por pulso, la zona de irradiación empieza a sufrir leves modificaciones que van acentuándose de manera gradual con la fluencia; cuando se alcanza el umbral de daño el material es removido parcialmente en el centro de la zona de irradiación, donde la intensidad del pulso es máxima. Cuando la fluencia alcanza el valor máximo posible que se puede obtener con el láser utilizado, la zona de daño domina en la región irradiada. De este experimento se determinó entonces que la fluencia umbral de ablación del Ti para un solo pulso con una duración de 10 ns es de 0.26 J/cm^2 ; por lo que el resto de los experimentos se realizaron con una fluencia por debajo de este umbral de daño, evitando así remover material de la película delgada.

4.3 Parámetros óptimos para la formación de LIPSS

Dos parámetros fundamentales en el proceso de formación de LIPSS son la fluencia por pulso (la cual se usará con un valor por debajo del umbral de ablación del material) y el número de pulsos que se hacen incidir sobre la muestra (el cual se puede ajustar según la fluencia por pulso usada). Estos parámetros deben de ser elegidos de una manera que se logre evitar remover el material de la película delgada después de hacer

incidir sobre un mismo lugar un cierto número de pulsos, ya que el depósito de la energía en el material va acompañado de efectos de incubación.

El segundo experimento consistió en realizar una matriz de irradiaciones [m x n] (Figura 17), variando la fluencia por pulso y el número de pulsos usados, donde cada columna, m, representa los valores de distintas fluencias por pulso, mientras que cada fila, n, representa un cierto número de pulsos.

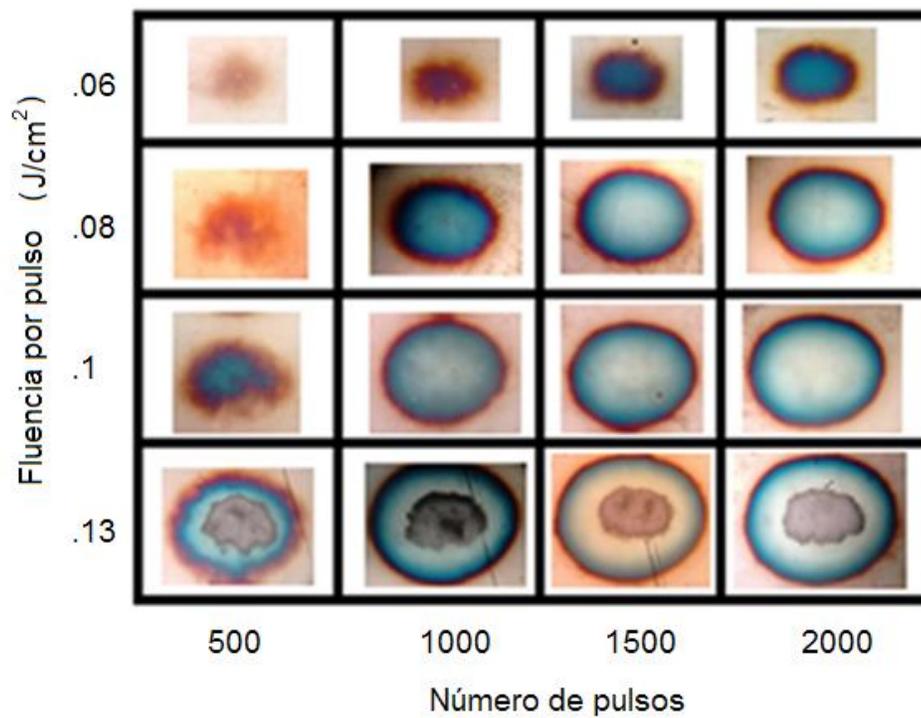


Figura 17. Matriz de micrografías de las irradiaciones realizadas variando fluencia por pulso y número de pulsos.

Esta matriz tiene como objetivo el encontrar la combinación adecuada entre la fluencia por pulso y el número de pulsos necesarios para lograr la modificación de la muestra evitando remover el material de la película delgada; y poder así trabajar debajo del umbral de daño.

De este experimento se encontró que la mejor combinación consiste en usar una fluencia por pulso que varía entre 0.08 y 0.1 J/cm², y un número de pulsos entre los mil y los dos mil pulsos. En la Tabla 2 se muestran los parámetros utilizados durante el resto de los experimentos realizados para este trabajo.

Tabla 2. Parámetros seleccionados a partir de los experimentos realizados.

Área	Energía por pulso	Fluencia por pulso	Número de pulsos
$3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$	2 – 2.5 mJ	$0.08 - 0.1 \text{ J/cm}^2 \left(\sim \frac{1}{3} F_{umbra} \right)$	1000-2000

4.4 Caracterización mediante microscopía óptica de reflexión

Analizando la matriz de irradiaciones mostrada anteriormente mediante el uso de microscopía óptica es posible realizar varias observaciones acerca de las distintas etapas que se pueden observar durante el proceso de irradiación en las películas de titanio. A niveles bajos de fluencia y con un número reducido de pulsos, se obtiene una modificación muy ligera en el material, debido a que la fluencia no es suficiente para modificar de manera significativa la estructura atómica del titanio. Estos cambios tienen la forma de pequeñas manchas café muy difusas. A medida que se incrementa la fluencia por pulso o el número de pulsos, la zona modificada incrementa su área y toma una forma elíptica, mientras que el color café se torna en un color rojo. Cuando el número de pulsos o la fluencia por pulso aumenta aún más, la zona modificada presenta un color azul brillante en el centro de la mancha, mientras que el color rojo es desplazado a la orilla en forma de un anillo rojo concéntrico. Además la zona irradiada queda bastante bien definida en una forma elíptica (Figura 18).



Figura 18. Modificación en la película delgada de titanio debido a irradiación de pulsos láser de nanosegundos.

Si se incrementa aún más la fluencia depositada en la película delgada, el color azul da lugar a un color blanco en el centro de la zona modificada, rodeado por un anillo ancho de color azul, y un último anillo de menor anchura de color rojo, mientras que el área de la zona modificada alcanza un tamaño máximo que permanece constante. Cuando se alcanza el color blanco en el centro de la zona modificada se tiene el nivel de fluencia máximo para la creación de estructuras periódicas, si la fluencia depositada aumenta más allá de este límite, el material comienza a ser removido del sustrato debido al fenómeno de ablación en el centro de la zona modificada.

4.5 Caracterización AFM y SEM

Mediante un buen control de los parámetros involucrados en la formación de LIPSS, se logró encontrar la combinación adecuada para la generación de estas nanoestructuras sin necesidad de remover el material. Durante la irradiación de las muestras se observaron varias etapas en el proceso de formación de LIPSS, desde los primeros cambios en la muestra hasta el fenómeno de ablación, las cuales se analizaron mediante el uso de microscopía óptica. Sin embargo, es necesaria una caracterización más detallada de la superficie en la zona modificada para poder corroborar que la formación de LIPSS es posible con pulsos láser de nanosegundos con una fluencia umbral por pulso debajo del umbral de ablación.

Para la caracterización de las muestras se utilizaron varias técnicas de microscopía, las cuales nos permitieron obtener información acerca de las zonas modificadas, tales como la topografía de la muestra, antes y después de ser modificada, así como la composición química de la misma. Para obtener información sobre la morfología y topografía de la superficie en las zonas irradiadas se utilizaron dos técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

4.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), nos permite caracterizar con gran detalle la superficie de la zona afectada por la irradiación láser. A través de las imágenes obtenidas por SEM, se logró realizar un análisis más detallado acerca de las distintas etapas observadas en las micrografías ópticas. Como se había mencionado con anterioridad, la película delgada está formada por pequeñas partículas distribuidas por toda la superficie, sin embargo, a medida que aumenta la fluencia acumulada, la superficie sufre ciertas modificaciones. En la Figura 19 se pueden observar una serie de micrografías correspondientes a una misma zona de irradiación, en donde se usó una combinación de parámetros adecuada para la formación de LIPSS, la flecha blanca indica la dirección de polarización del haz.

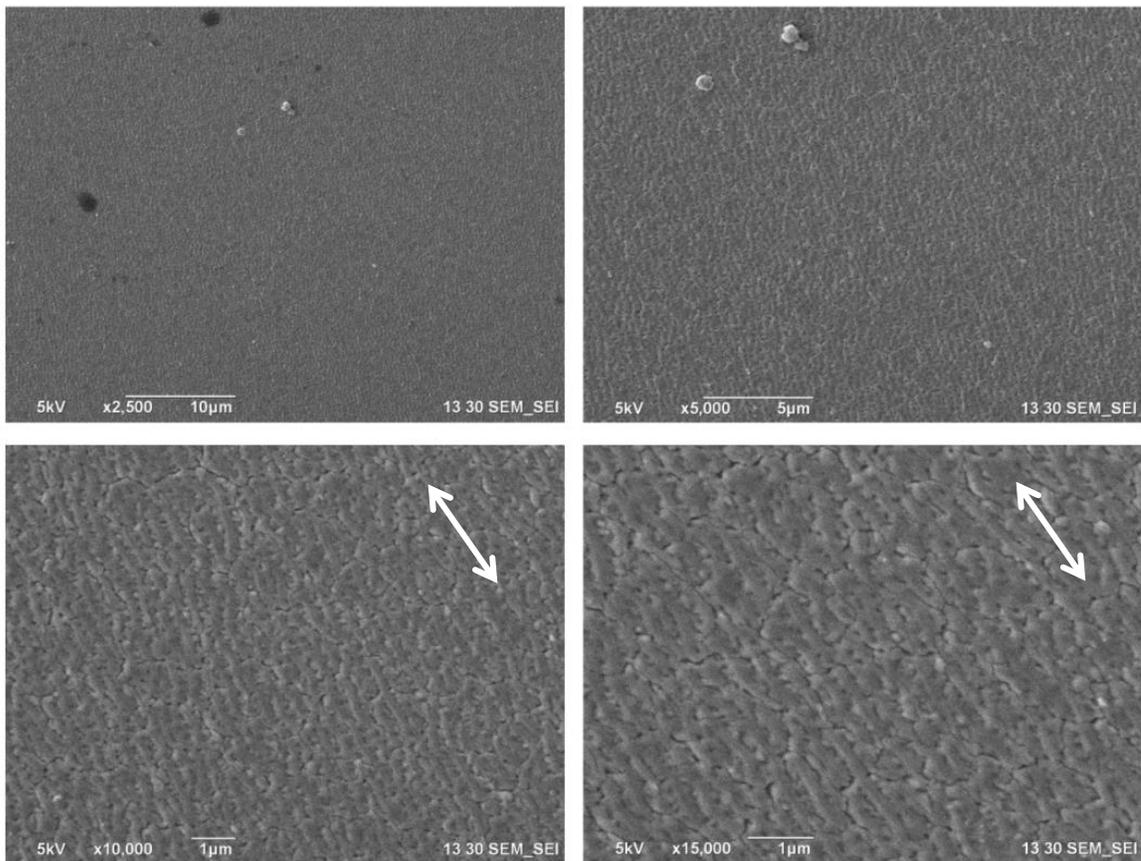


Figura 19. Micrografías SEM con distinta amplificación, todas de una misma zona irradiada con pulsos láser. Para la irradiación se utilizó una fluencia por pulso de 0.08 J/cm² y se hicieron incidir 2000 pulsos.

Usando una fluencia por pulso de 0.08 J/cm^2 y un número de pulsos, $N=2000$, se puede observar que se logró inducir la formación de ciertas estructuras alargadas que se alinean en una dirección específica. Estas micrografías proporcionan evidencia de la formación de LIPSS en las zonas donde se hace incidir una cierta cantidad de pulsos con una fluencia por pulso debajo del umbral de ablación del material.

4.5.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Además de la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, se realizó una caracterización de las zonas irradiadas mediante el uso de microscopía de fuerza atómica (AFM). Por razones de comparación, se analizaron zonas de la película delgada sin modificar, así como zonas con las distintas fases que se pueden tener después de la irradiación.

A partir de los datos obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica, se comprobó que, efectivamente, la topografía inicial de la superficie de la película delgada de titanio está compuesta de pequeñas partículas (Figura 20) con una altura que varía entre los 40 y los 80 nm aproximadamente, las cuales se encuentran distribuidas de manera aleatoria por toda la superficie, como se observó previamente en las micrografías SEM.

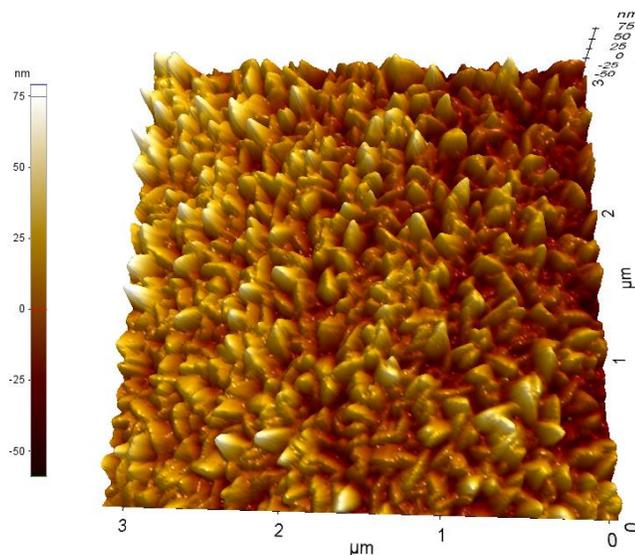


Figura 20. Topografía de la película delgada de titanio sin modificar, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

Cuando se hace incidir un haz de pulsos láser sobre de la muestra, la superficie de esta se modifica debido a la interacción láser-materia. Después de una cierta cantidad de energía transferida a la película delgada debido a la irradiación con los pulsos láser, las partículas que conforman la superficie coalescen, desplazándose hacia ciertas zonas; a medida que la fluencia depositada aumenta, el proceso de coalescencia da lugar a la formación de un patrón. Cuando la zona modificada cambia a un color rojo-azul (Figura 21), la imagen obtenida por el microscopio de fuerza atómica muestra que en la superficie de la película delgada comienzan a formarse unas estructuras alargadas y alineadas en cierta dirección preferencial.

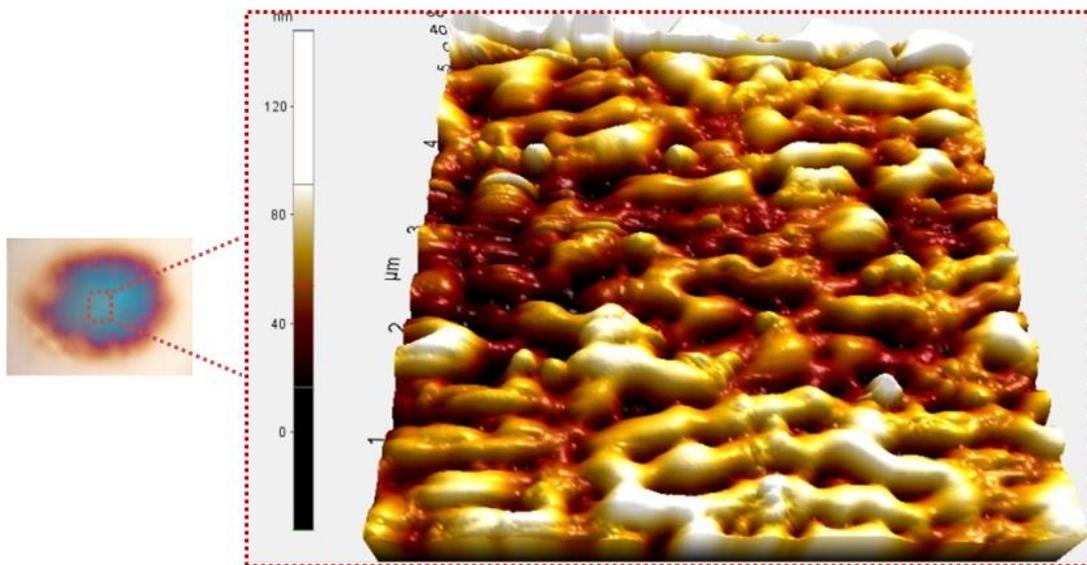


Figura 21. Topografía de la zona modificada debido a la irradiación con pulsos láser, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica. La fluencia utilizada fue de 0.1 J/cm^2 y un número de pulsos $N=800$ pulsos.

La micrografía AFM que se muestra en la Figura 22 nos permite observar con gran detalle la topografía de la superficie de la película delgada en una zona modificada en la cual la coloración de la superficie presenta un color azul brillante debido al aumento de la fluencia depositada sobre la muestra. La superficie de la película delgada que fue modificada está formada por estructuras alargadas, orientadas de manera paralela a la dirección de la polarización lineal de los pulsos láser y alineadas de manera cuasi-periódica.

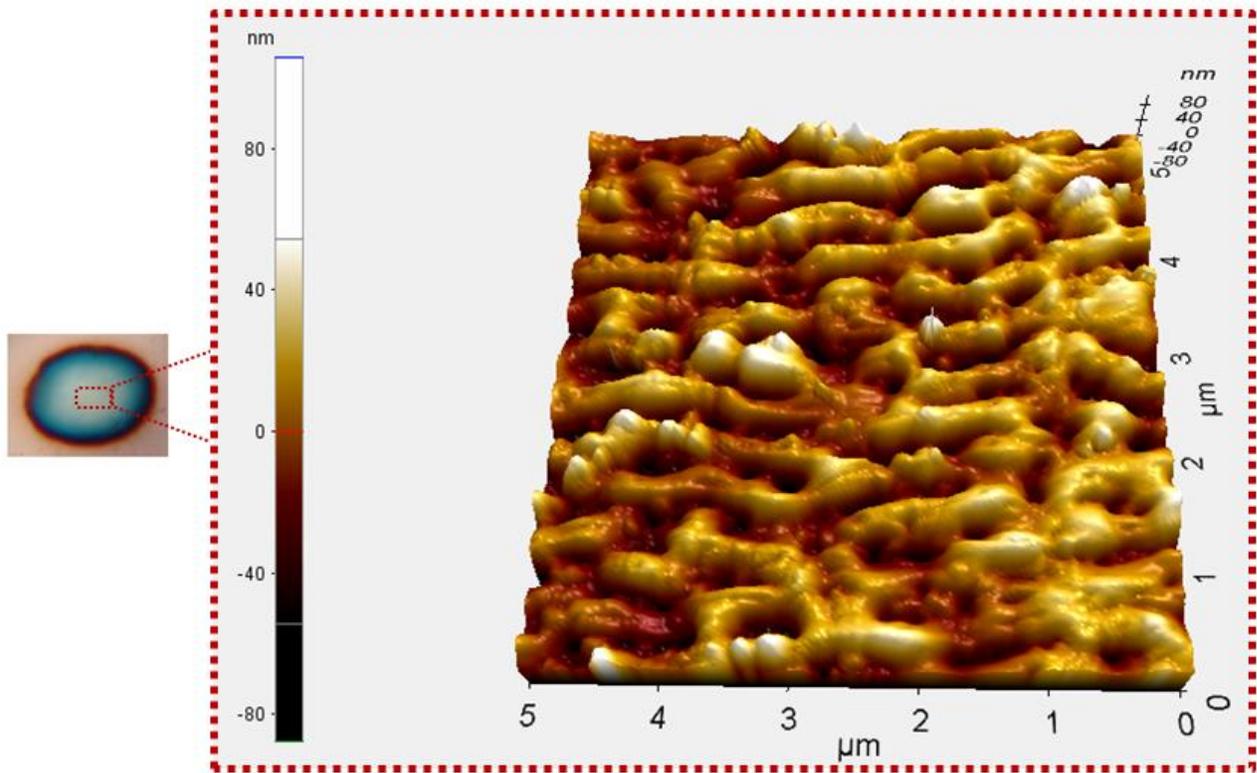


Figura 22. Topografía de la zona modificada debido a la irradiación con pulsos láser, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica. La fluencia utilizada fue de 0.1 J/cm^2 y un número de pulsos $N=1000$ pulsos.

4.6 Efecto de difracción en LIPSS

Las rejillas de difracción son un elemento óptico compuesto por un arreglo de líneas paralelas y equidistantes, las cuales dividen o difractan la luz en varios haces que viajan en distintas direcciones dependiendo de la longitud de onda y del periodo de separación de las líneas en las rejillas. Uno de los efectos que se logran observar a simple vista en las zonas modificadas por los pulsos láser en la película delgada de titanio es el fenómeno de difracción de luz blanca, cuando ésta incide sobre las zonas irradiadas, lo cual nos permite apreciar el espectro visible sobre la muestra a distintos ángulos de observación (Figura 23), o bien manteniendo fijo el ángulo de observación y variando el ángulo de incidencia de la luz blanca.

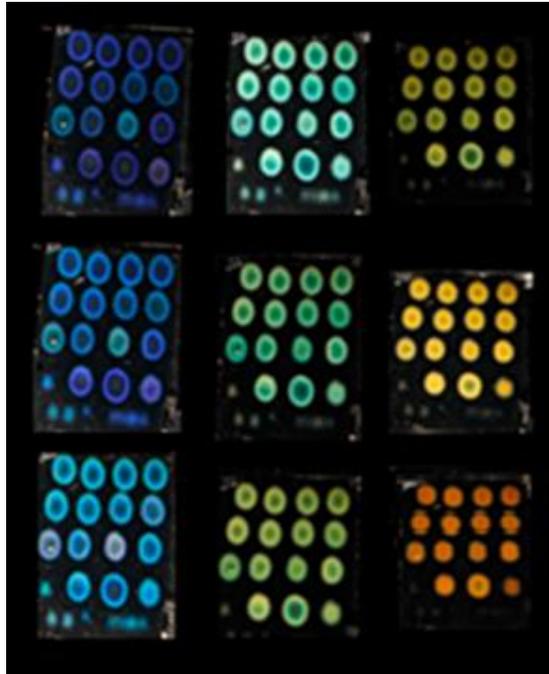


Figura 23. Efecto de difracción que se observa en las zonas irradiadas con pulsos láser de nanosegundos con una fluencia por pulso debajo del umbral de ablación. A distintos ángulos de observación se puede ver el espectro visible en las zonas con LIPSS, las cuales actúan como una rejilla de difracción.

Este fenómeno de difracción se puede asociar a la formación de LIPSS, que en este caso funcionan como una rejilla de difracción. Por lo tanto, se puede considerar al método de LIPSS como una manera sencilla y controlada de fabricar rejillas de difracción con tamaños cercanos a las dimensiones del perfil transversal del haz (3 mm aproximadamente). Un parámetro importante en una rejilla de difracción es la cantidad conocida como constante de red, a , la cual nos indica la cantidad de líneas que existen por milímetro, y está definida como el inverso de la separación entre líneas; es decir, el inverso del periodo de las LIPSS:

$$a = \frac{1}{\Lambda} \quad (17)$$

Para el caso de una separación de 420 nm, como fue el caso para el período de las LIPSS en las películas delgadas de titanio, se tiene una constante de red de 1880 líneas por milímetro. Conociendo el tamaño de la rejilla y la constante de red, es posible conocer el número aproximado de líneas, N , que tendrá una rejilla mediante el producto de la constante de red y la longitud de la rejilla.

4.7 Periodicidad de las LIPSS

Una de las principales características que se busca conocer sobre estas estructuras, es la periodicidad en el espaciado o separación entre los canales formados. El microscopio de fuerza atómica, no solo permite obtener una imagen 3D de la topografía de la muestra (Figura 24.a), sino que además, permite obtener una imagen del perfil transversal de la muestra y realizar mediciones entre dos puntos de dicha superficie (Figura 24.b), por lo que es posible medir la periodicidad de estas estructuras con gran precisión.

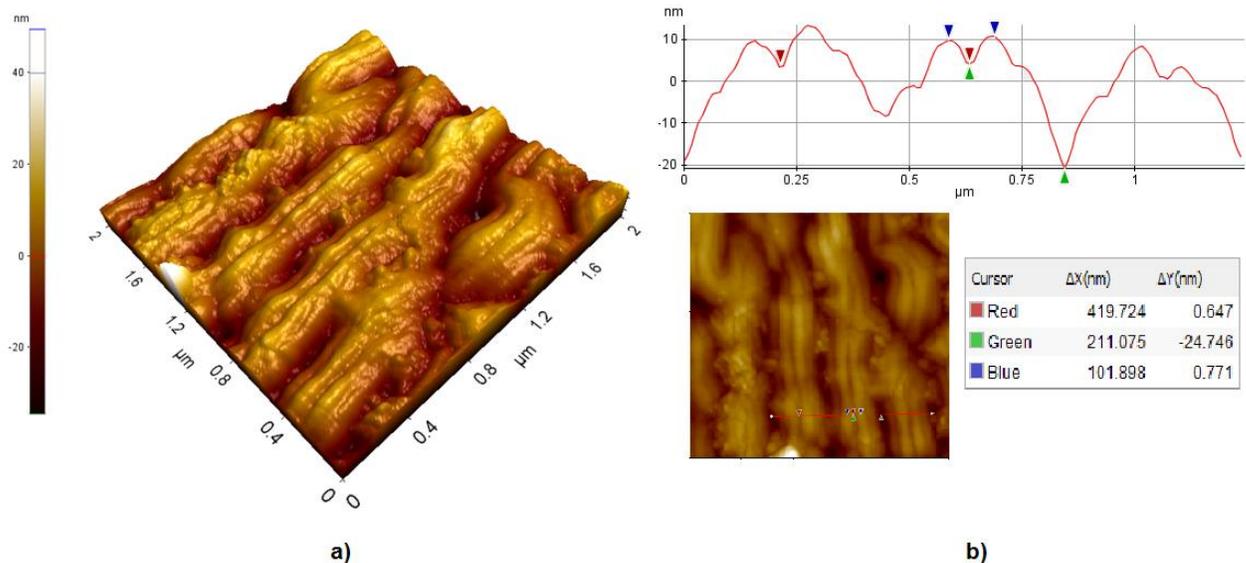


Figura 24 Medición del periodo de las LIPSS. a) Micrografía AFM en 3D que muestra las estructuras que se forman en las zonas de irradiación. b) Perfil transversal de las LIPSS que permite medir con precisión el periodo y la altura. La fluencia por pulso utilizada fue de 0.1 J/cm^2 , y el número de pulsos $N=1500$, el periodo medido para las LSFL fue de 420 nm, con una altura de aproximadamente 30 nm y el periodo medido para las HSFL es de 100 nm con una altura de aproximadamente 5 nm.

La periodicidad de las estructuras formadas en la película de titanio promedia 420 nm, equivalente aproximadamente a $3/4$ de la longitud de onda incidente. Además de esta periodicidad de las LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL), se puede observar en la Figura 24.b que existen otras estructuras que se forman sobre las LIPSS principales, con una periodicidad de aproximadamente 100 nm, es decir se forman LIPSS de alta frecuencia espacial (HSFL) dentro de las LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL).

El fenómeno de formación de LIPSS se atribuye, en parte, a la interferencia formada entre la onda incidente y una onda reflejada esparcida en la superficie. Este patrón de interferencia crea una modulación de la irradiancia sobre la superficie de la película, formando de esta manera las estructuras alargadas observadas en las micrografías. Esta teoría propone que el periodo, Λ , de las LIPSS está dado por la siguiente relación [Sipe et al., 1983]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n + \sin \theta}, \quad (18)$$

donde n es el índice de refracción del material, θ es el ángulo de incidencia respecto a la normal y λ es la longitud de onda del pulso. El periodo medido mediante microscopía de fuerza atómica tiene un valor promedio de 420 nm, por lo que a partir de este valor y usando la relación anterior, es posible obtener un valor para el índice de refracción de las zonas irradiadas en las cuales se logró inducir la formación de LIPSS. El valor calculado para el índice de refracción del material después de ser irradiado, según el periodo de las LIPSS obtenido a incidencia normal, usando una longitud de onda de 532 nm y con un error en el ángulo de incidencia de 5° es de 1.35, el cual tiene un valor menor al reportado para el Ti y el TiO_2 , los cuales tienen un índice de refracción aproximado de 2.47 y 2.66 respectivamente.

4.8 Efecto de la variación del ángulo de incidencia

Otro de los objetivos propuestos al inicio de este trabajo, fue el estudio de los efectos causados en la formación de LIPSS debido a cambios en el ángulo de incidencia del haz. Por lo que se llevaron a cabo una serie de irradiaciones en las que se mantuvo fijo el número de pulsos y la fluencia por pulso, mientras se variaba el ángulo de incidencia respecto a la normal de la muestra, con el fin de estudiar el efecto de la variación en el ángulo de incidencia. El experimento consistió en crear un ángulo de inclinación en la muestra respecto a uno de sus ejes en el plano (x, y) , de manera que esa inclinación en la muestra fuera equivalente a rotar el haz respecto a la normal a la superficie de la muestra. La muestra se inclinó en un rango angular que fue desde 0° hasta 50° .

Mediante el uso de AFM, se obtuvieron los valores para el periodo de las estructuras en términos del ángulo de incidencia. Como se puede ver en la Figura 25, el periodo de las LIPSS disminuye a medida que se incrementa el ángulo de incidencia, partiendo de un valor inicial de aproximadamente 420 nm a incidencia normal, hasta un periodo cercano a los 290 nm para un ángulo de incidencia de 50°. Un comportamiento similar ha sido observado en LIPSS inducidas en silicio usando pulsos de femtosegundos (Song *et al.*, 2015), en donde se reporta una disminución en el periodo de las LIPSS a medida que se incrementa el ángulo de incidencia.

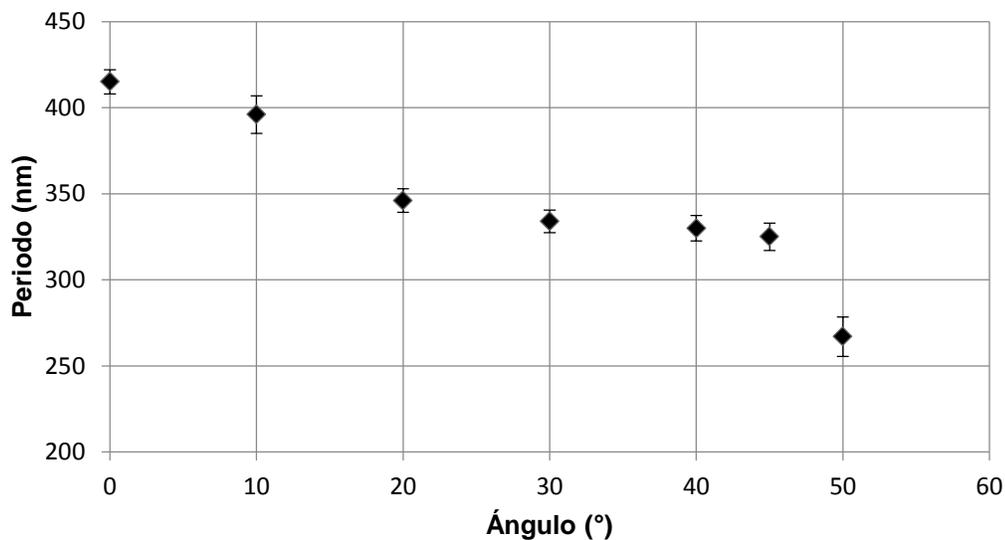


Figura 25. Variación en el periodo de las LIPSS en función del ángulo de incidencia.

4.9 El papel de la polarización en la formación de LIPSS

Uno de los objetivos de este trabajo fue determinar el efecto de la polarización en la formación de LIPSS. Para estudiar el papel que juega la polarización, se realizaron irradiaciones modificando la polarización de los pulsos. El láser de Nd:YAG que se utilizó cuenta con una polarización lineal, por lo que se utilizó una placa retardadora de un cuarto de onda para generar una polarización circular, y una placa retardadora de media onda para rotar la polarización lineal. Mediante el uso de una lámpara de luz blanca, se iluminaron las muestras y se obtuvieron imágenes para analizar los efectos generados debidos a cambios en la polarización de los pulsos.

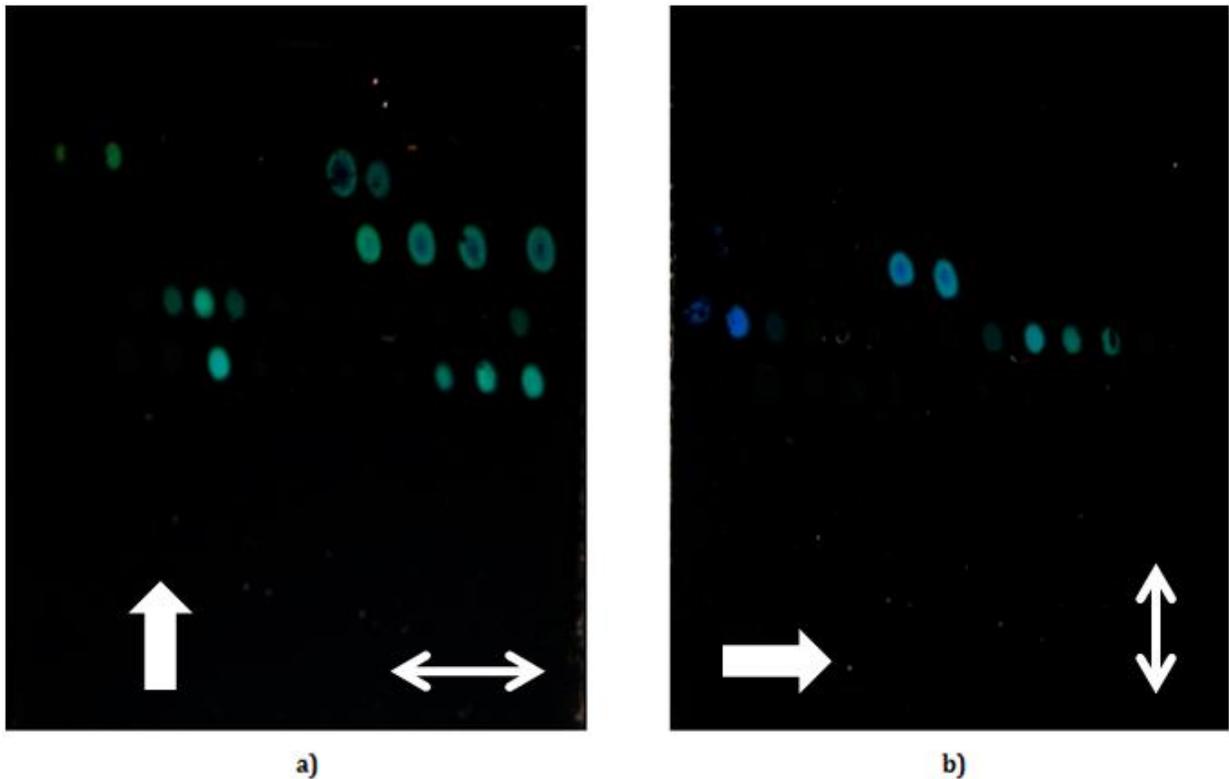


Figura 26. Fotografías de una película delgada con LIPSS iluminada con luz blanca. a) Las zonas irradiadas con la polarización lineal original del pulso presentan el efecto de difracción. b) Al variar el ángulo de iluminación las zonas irradiadas con polarización ortogonal son ahora las que difractan la luz. Zonas irradiadas con polarización circular no muestran este efecto de difracción. Las flechas sencillas indican la dirección de iluminación con luz blanca, mientras que las flechas doble indican la dirección de la polarización y orientación de las LIPSS.

En la Figura 26.a podemos observar el efecto de difracción característico de las LIPSS en zonas donde se utilizó la polarización lineal original del láser, mientras que para el caso de las zonas irradiadas con polarización lineal ortogonal, no se observa el efecto de difracción debido a que las LIPSS tienen también orientación ortogonal respecto a la polarización lineal original. La Figura 26.b muestra las mismas zonas que en el primer caso, pero iluminadas desde un ángulo distinto, lo que permite observar el efecto de difracción en zonas que antes parecían no generar dicho efecto, mientras que las zonas que si lo hacían con anterioridad aparecen ahora opacas. A partir de estas imágenes, se puede determinar que la dirección de las LIPSS depende de la polarización. La orientación de las LIPSS es paralela a la polarización del pulso. Esta dependencia de las LIPSS con la polarización tiene una gran utilidad, ya que, se pueden generar

superficies que difracten la luz de manera selectiva con el ángulo de iluminación y al combinar LIPSS con distintas orientaciones se pueden crear patrones de color, sintonizados mediante los ángulos azimutal y polar de iluminación.

Además de estudiar el efecto causado en la formación de LIPSS al rotar la polarización lineal del pulso, se analizó también el caso en que la polarización lineal es cambiada a polarización circular. Para este tipo de polarización no se observa el efecto de difracción característico de LIPSS formadas con polarización lineal, a pesar de que se logró modificar la superficie, siendo esta modificación visible a simple vista, y la cual tiene un color azul cuando es observada a través del microscopio óptico. La Figura 27 muestra una micrografía AFM de la zona irradiada con polarización circular, en la que no se tiene evidencia de la formación de las LIPSS que se observan al usar polarización lineal.

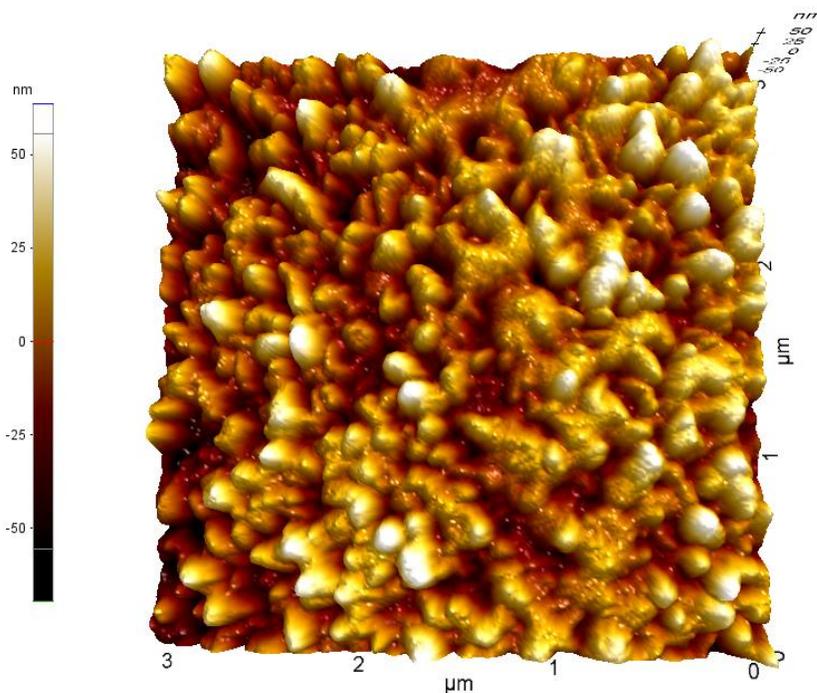


Figura 27. Micrografía AFM de una zona irradiada usando pulsos con polarización circular.

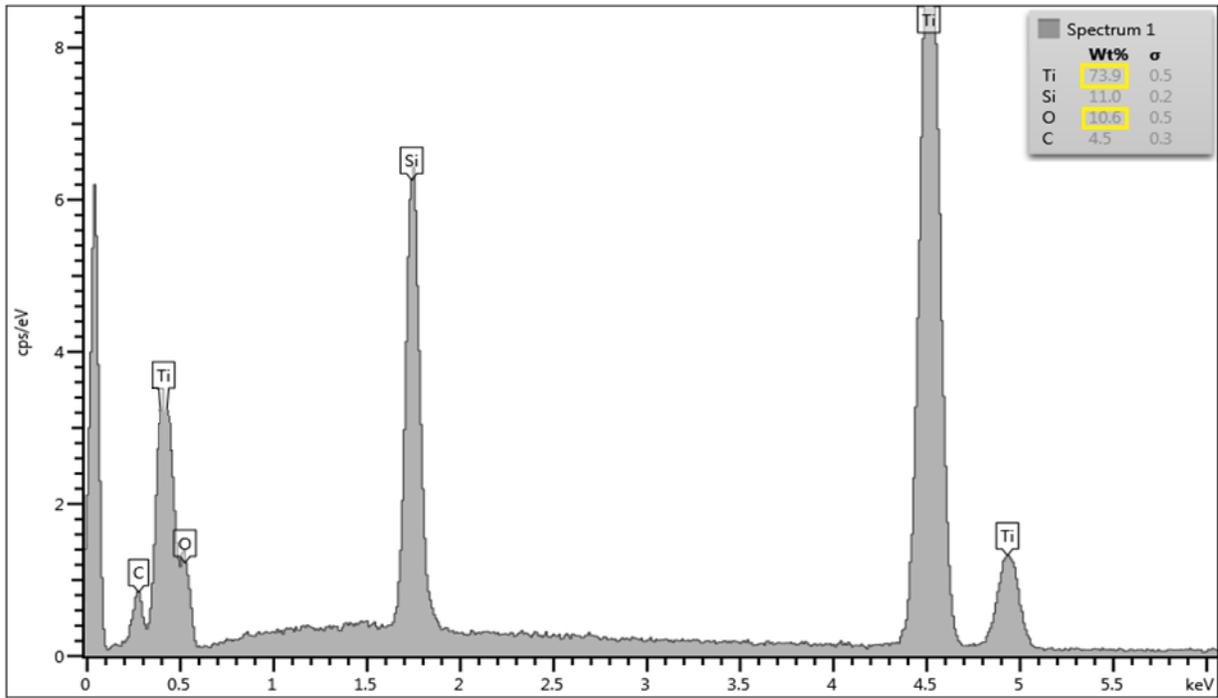
4.10 Composición química de las muestras: EDS y RAMAN

Existen reportes que indican que la formación de las LIPSS está acompañada por cambios en la composición química en la superficie del material (Evans, 2008). Dado que la irradiación se lleva a cabo en aire se induce la oxidación del metal donde se forman las LIPSS, sin embargo, existen reportes de casos donde no se presenta la oxidación del metal al momento de inducir la formación de LIPSS. Para corroborar si existe algún cambio en la composición química en el caso de las películas delgadas de titanio utilizado en este trabajo, se realizó la caracterización de la composición química de las zonas irradiadas mediante el uso de espectroscopia micro-Raman y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

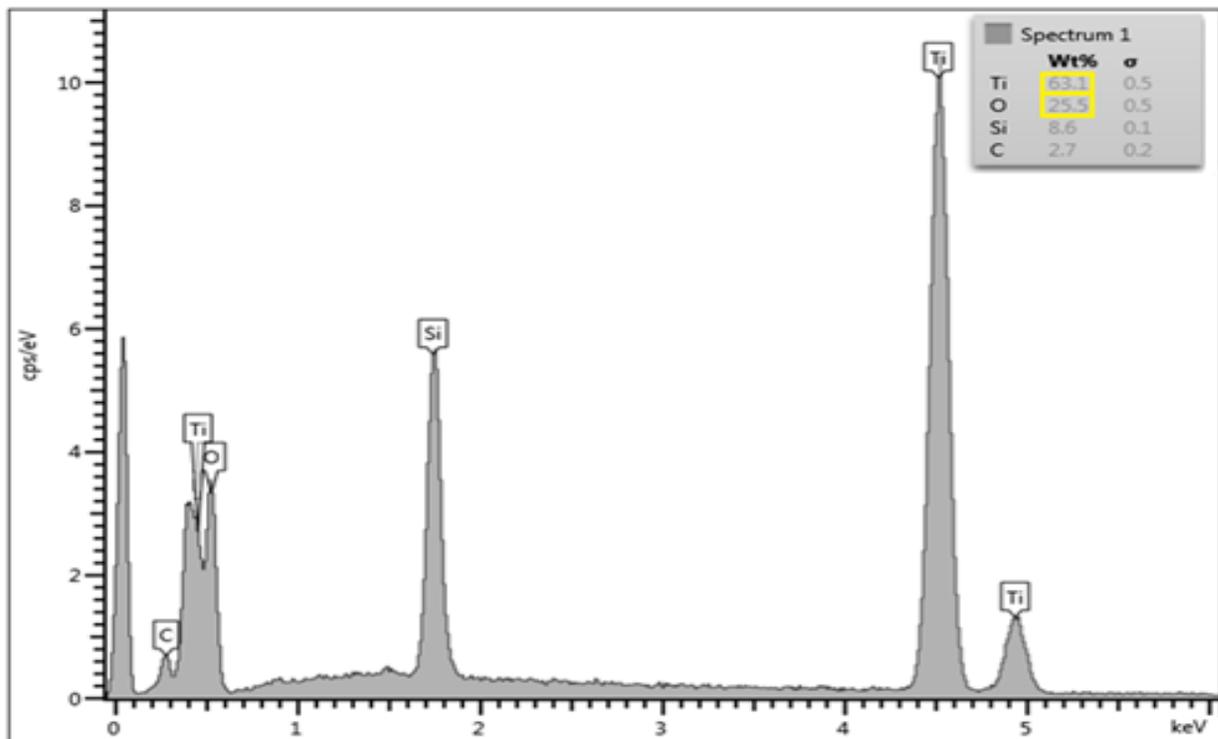
4.10.1 Espectroscopia de energía dispersiva

El análisis EDS es un procedimiento para identificar la composición química en alguna región específica de una muestra, por lo que es posible obtener información sobre la composición de la muestra antes y después de ser irradiada. En la Figura 28. a se muestra el espectro EDS obtenido para la película delgada de titanio depositada sobre un sustrato de cuarzo (SiO_2). Como se puede observar en este espectro, la muestra está compuesta originalmente por un 74% de titanio (Ti) debido a la película delgada, además un 5% de carbono (C), un 11% de silicio (Si) y un 10 % de oxígeno (O).

La Figura 28.b muestra el espectro EDS de una zona con LIPSS, en el cual podemos observar que el titanio está presente en un 63%, el carbono ocupa un 2%, el silicio un 9%, mientras que el oxígeno presenta un aumento considerable al estar presente en un 26 %. Este aumento en el oxígeno es probablemente debido a que se logra oxidar el material al aumentar la temperatura durante el depósito de energía. Para comprobar si ocurre la oxidación del titanio durante la formación de las LIPSS, se realizó una segunda caracterización, mediante el uso de espectroscopia micro-Raman, la cual nos proporciona información sobre la estructura cristalina de compuestos y su composición.



a)



b)

Figura 28. Espectros EDS. a) Película delgada de titanio sin modificar. b) Zona con LIPSS.

4.10.2 Espectroscopia micro-Raman

La espectroscopia micro-Raman es una técnica de caracterización de materiales no destructiva que permite estudiar la estructura cristalina y la composición química en diferentes regiones de la muestra con una resolución espacial de micrómetros. Para comprobar si existen cambios estructurales en la composición del material después de la irradiación con pulsos láser, se tomaron espectros micro-Raman en zonas sin modificar y en distintas zonas modificadas por la irradiación láser en el material.

En la Figura 29 se muestra una micrografía óptica de las zonas analizadas y el correspondiente espectro Raman obtenido para cada una de ellas. La primera zona que se analizó fue una región de la película delgada sin modificación. El espectro Raman obtenido no presenta ninguna señal de actividad Raman debido a la naturaleza metálica del titanio.

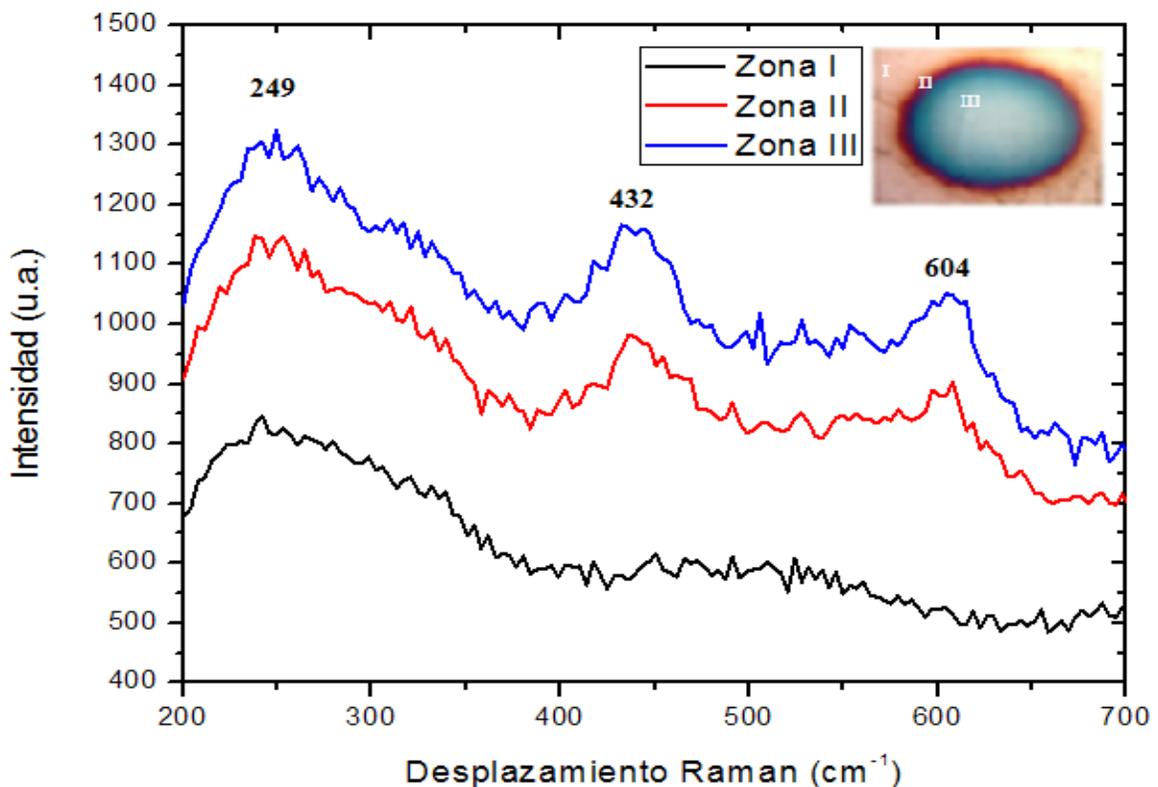


Figura 29. Espectros Raman de la película de titanio para una zona sin irradiar, una zona modificada de color rojo y una zona con LIPSS de color azul.

La segunda zona analizada fue una zona que despliega un color rojizo al observarse en el microscopio óptico. El espectro Raman que se obtuvo muestra picos que no se observaban en la región sin modificar. Esto indica que la estructura y composición en la superficie de la película de Ti se ha modificado debido a la irradiación láser.

La tercera zona analizada fue un área donde se tiene la presencia de LIPSS, corroborada mediante las micrografías SEM y AFM. El espectro que se obtuvo de esta zona preserva los picos que se observan en la zona II, incrementando su intensidad, lo que indica que la zona modificada cambia paulatinamente su estructura y composición química a medida que la energía depositada aumenta. La posición de estos picos es 249, 432 y 604 cm^{-1} .

Estos picos que se observan en el espectro Raman de la zona con LIPSS corresponden a los picos Raman característicos del dióxido de titanio (TiO_2) en su fase Rutilo (Figura 30). Por lo tanto se puede afirmar que las nanoestructuras periódicas (LIPSS) inducidas por irradiación de pulsos láser en la película delgada de Ti están formadas por dióxido de titanio en su fase Rutilo.

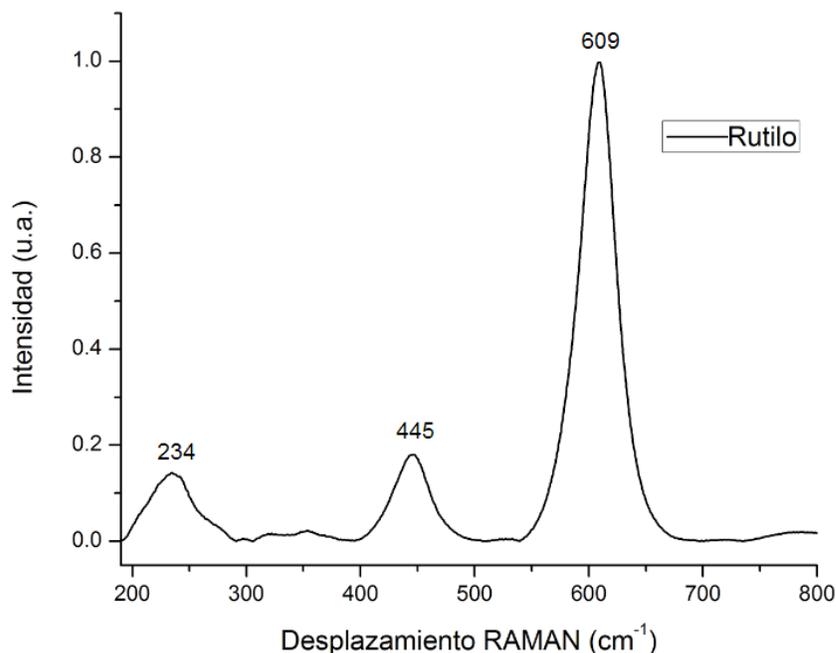


Figura 30. Espectro Raman que muestra los picos característicos del dióxido de titanio (TiO_2) en su fase rutilo (Base de datos RUFF).

Capítulo 5. Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegó con base en los distintos experimentos realizados y los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

5.1 Umbral de ablación del Ti utilizando pulso de ns

Mediante una serie de irradiaciones de un solo pulso con diferentes fluencias por pulso se encontró el umbral de ablación para el Ti al ser irradiado con pulsos de 10 ns. Resulta de gran utilidad determinar el valor umbral de la fluencia de ablación por pulso, ya que es la referencia para el valor de la fluencia por pulso utilizada durante el resto de los experimentos, donde se busca transformar el material sin dañarlo.

5.2 Formación de LIPSS en películas delgadas de Ti

Después de irradiar una película delgada de titanio en un sustrato de cuarzo con miles de pulsos de ns utilizando una fluencia por pulso debajo del umbral de ablación del titanio, se encontró evidencia que indica la formación de nano-estructuras en las zonas irradiadas. Estas estructuras nanométricas conocidas como LIPSS tienen una forma alargada similar a una rejilla de difracción, con una orientación definida por la polarización lineal del pulso láser, tienen una altura promedio de 30 nm y una periodicidad promedio de 400 nm lo que corresponde aproximadamente a $3/4$ de la longitud de onda del pulso, por lo que se pueden clasificar como LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL). Además de las LSFL observadas por microscopía SEM y AFM, se logró observar un segundo tipo de nano-estructuras formadas sobre la superficie de las LSFL, con un periodo promedio de 100 nm, lo que demuestra que se está induciendo la formación de LIPSS con alta frecuencia espacial (HSFL) sobre las LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL).

5.3 Papel de la polarización y ángulo de incidencia en la formación de LIPSS

La polarización del pulso juega un papel muy importante durante el proceso de formación de LIPSS, ya que es la polarización lo que determina la dirección en la que se orientan estas nanoestructuras. Para el caso de las películas delgadas de titanio usando pulsos de ns se observó que las LIPSS presentan una dirección paralela a la dirección de polarización del haz, variando la orientación según la polarización lineal del pulso. Para el caso de polarización circular no se encontró evidencia que indique la formación de LIPSS.

Por otro lado, el ángulo de incidencia del haz respecto a la normal de la superficie de la muestra juega también un papel muy importante en la formación de LIPSS. Mediante una serie de irradiaciones se varió el ángulo de incidencia en un rango entre 0° y 50° , observándose una reducción en la periodicidad de las LIPSS formadas a medida que aumenta el ángulo de incidencia, hasta que estas estructuras dejan de formarse.

5.4 LIPSS como rejillas de difracción

El arreglo periódico formado en la zona de irradiación presenta un efecto de difracción, típico de las LIPSS, al hacer incidir un haz de luz blanca, dando evidencia de la formación de rejillas de difracción inducidas por irradiación láser. Estas rejillas tendrán un tamaño definido por el área de la sección transversal del haz láser utilizado, sin embargo, es posible formar áreas mayores haciendo un barrido del haz láser sobre la muestra. Debido a la dependencia de la orientación de las LIPSS respecto a la polarización del pulso láser, es posible crear patrones de LIPSS con distintas orientaciones, creando rejillas de difracción de un grado de complejidad muy bien controlado.

5.5 Efectos de oxidación tras irradiación láser

El cambio de coloración obtenido en las películas delgadas debido a la irradiación con pulsos láser indica una modificación en las propiedades estructurales y superficiales de la muestra. Esto es un resultado de los efectos térmicos que se llevan a cabo durante la interacción láser-materia debido a los gradientes de temperatura que se crean en el material, así como de los efectos electromagnéticos generados debido a la interacción de campos en la interfaz del material. Además de la evidencia que indica la formación de LIPSS en las películas delgadas de Ti debido a la irradiación con pulsos láser de nanosegundos, se obtuvo también prueba de que se está llevando a cabo la oxidación parcial del metal, induciéndose en este caso la oxidación de la película delgada de titanio, formando dióxido de titanio (TiO_2) en su fase rutilo. A partir de una película delgada de titanio se logró generar una rejilla de difracción formada parcialmente por dióxido de titanio.

Lista de referencias bibliográficas

- Aygun, G., Atanassova, E., Kostov, K. y Turan, R. (2006). XPS study of pulsed Nd:YAG laser oxidized Si. *Journal of non-crystalline solids*, 352 (28), 3134-3139.
- Bado, P., Clark, W. y Said, A. (2001). *Introduction to Micromachining Handbook*. Ann Harbor, MI. Clark MXR Inc.
- Banerjee, S. y Tyagi, A. K. (Eds.). (2011). *Functional materials: preparation, processing and applications*. Waltham, MA. Elsevier Inc.
- Bäuerle, D. W. (2013). *Laser processing and chemistry*. Berlin Heidelberg. Springer-Verlag.
- Bhardwaj, V. R., Simova, E., Rajeev, P. P., Hnatovsky, C., Taylor, R. S., Rayner, D. M., y Corkum, P. B. (2006). Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica. *Physical review letters*, 96 (5), 057404.
- Birnbaum, M. (1965). Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers. *Journal of Applied Physics*, 36 (11), 3688-3689.
- Bonse, J., Höhm, S., Rosenfeld, A., y Krüger, J. (2013). Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti: sapphire femtosecond laser pulses in air. *Applied Physics A*, 110 (3), 547-551.
- Bonse, J., Munz, M. y Sturm, H. (2005). Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 97 (1), 013538.
- Bonse, J., Rosenfeld, A., y Krüger, J. (2009). On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 106 (10), 104910.
- Borowiec, A., y Haugen, H. K. (2003). Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, 82 (25), 4462-4464.
- Camacho-López, S., Camacho-López, M. A., García, A. E., Vega, G. C., Muñetón, J. G. B., Zaldivar, M. H., Camacho-López, M. A. y Evans, R. (2012). Processing of metallic thin films using Nd: YAG laser pulses. En: Dumitras, D.C. (Ed.). *Nd:YAG laser*. (pp. 23-40). INTECH Open Access Publisher.
- Camacho-López, S., Evans, R., Escobar-Alarcón, L., Camacho-López, M. A., y Camacho-López, M. A. (2008). Polarization-dependent single-beam laser-induced grating-like effects on titanium films. *Applied Surface Science*, 255(5), 3028-3032.

- Cano Lara, M. (2013) Óxidos de molibdeno inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos. Tesis de doctorado en ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. pp. 114.
- Cano-Lara, M., Camacho-López, S., Esparza-García, A., y Camacho-López, M. A. (2011). Laser-induced molybdenum oxide formation by low energy (nJ)–high repetition rate (MHz) femtosecond pulses. *Optical Materials*, 33 (11), 1648-1653.
- Chaleard, C., Detalle, V., Kocon, S., Lacour, J. L., Mauchien, P., Meynadier, P., Palianov, P., Perdrix, M., Petit, G. y Semerok, A. F. (1998). Influence of laser pulse duration on the ablation efficiency of metals. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical*, 3404, 441-448.
- del Pino, A. P., Serra, P. y Morenza, J. L. (2002). Oxidation of titanium through Nd: YAG laser irradiation. *Applied surface science*, 197, 887-890.
- Dufft, D., Rosenfeld, A., Das, S. K., Grunwald, R. y Bonse, J. (2009). Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: a comparative study on ZnO. *Journal of Applied Physics*, 105 (3), 034908.
- Eason, R. (Ed.). (2007). *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, NJ. John Wiley & Sons, Inc.
- Esqueda Barrón, Y. (2013). ZnO inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos. Tesis de maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. pp. 77.
- Evans, R., Camacho-López, S., Camacho-López, M. A., Sánchez-Pérez, C. y Esparza-García, A. (2007). Pulsed Laser-Induced Effects in the Material Properties of Tungsten Thin Films. *Journal of Physics: Conference Series*, 59 (1), 436-439.
- Fierro, J. L. G. (Ed.). (2005). *Metal oxides: chemistry and applications*. CRC Press.
- Hecht, E. (2002). *Optics*. San Francisco, CA. Addison Wesley.
- Hsu, E. M., Crawford, T. H. R., Maunders, C., Botton, G. A., y Haugen, H. K. (2008). Cross-sectional study of periodic surface structures on gallium phosphide induced by ultrashort laser pulse irradiation. *Applied Physics Letters*, 92 (22), 221112.
- Huang, M., Zhao, F., Cheng, Y., Xu, N., y Xu, Z. (2009). Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser. *Acs Nano*, 3 (12), 4062-4070.
- Ion, J. (2005). *Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application*. Burlington, MA. Elsevier Butterworth-Heinemann.

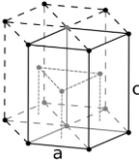
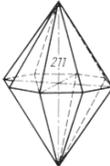
- Kaneko, S., Ito, T., Akiyama, K., Yasui, M., Kato, C., Tanaka, S., Hirabayashi, Y., Mastuno, A., Nire, T., Funakubo, H. y Yoshimoto, M. (2011). Nano-strip grating lines self-organized by a high speed scanning CW laser. *Nanotechnology*, 22 (17), 175307.
- Kannatey-Asibu, E. Jr. (2009). *Principles of laser materials processing* (Vol. 4). Hoboken, NJ. John Wiley & Sons, Inc.
- Keilmann, F., y Bai, Y. H. (1982). Periodic surface structures frozen into CO₂ laser-melted quartz. *Applied Physics A*, 29 (1), 9-18.
- Maisterrena-Epstein, R., Camacho-López, S., Escobar-Alarcón, L. y Camacho-López, M. A. (2007). Nanosecond laser ablation of bulk Al, Bronze, and Cu: ablation rate saturation and laser induced oxidation. *Superficies y vacío*, 20 (3), 1-5.
- Miyaji, G., y Miyazaki, K. (2008). Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses. *Optics express*, 16 (20), 16265-16271.
- Okada, T., Kawahara, H., Ishida, Y., Kumai, R., Tomita, T., Matsuo, S. y Yamaguchi, M. (2008). Cross-sectional TEM analysis of laser-induced ripple structures on the 4H-SiC single-crystal surface. *Applied Physics A*, 92 (3), 665-668.
- Rebollar, E., de Aldana, J. R. V., Pérez-Hernández, J. A., Ezquerro, T. A., Moreno, P., y Castillejo, M. (2012). Ultraviolet and infrared femtosecond laser induced periodic surface structures on thin polymer films. *Applied Physics Letters*, 100(4), 041106.
- Reif, J., Costache, F., Henyk, M., y Pandelov, S. V. (2002). Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics. *Applied Surface Science*, 197, 891-895.
- Schaaf, P. (Ed.). (2010). *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*. Berlin Heidelberg. Springer-Verlag.
- Sipe, J. E., Young, J. F., Preston, J. S., y Van Driel, H. M. (1983). Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*, 27(2), 1141.
- Song, J., Ye, J., Lin, X., Dai, Y., Ma, G., Li, H., Jiang, Y. y Qiu, J. (2015). Discussion of the possible formation mechanism of near-wavelength ripples on silicon induced by femtosecond laser. *Applied Physics A*, 118(3), 1119-1125.
- Steen, W. M. (2003). REVIEW ARTICLE: Laser material processing: an overview. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 5, 3.
- Svelto, O. (1976). *Principles of lasers*. (5th ed.), New York, NY, Springer Science & Business Media.

- Van Driel, H. M., Sipe, J. E., y Young, J. F. (1982). Laser-induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon. *Physical Review Letters*, 49(26), 1955.
- Veiko, V. P. (2001). Laser microshaping: Fundamentals, practical applications, and future prospects. *RIKEN REVIEW*, 32,11-18.
- Yasumaru, N., Miyazaki, K., y Kiuchi, J. (2005). Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN. *Applied Physics A*, 81(5), 933-937.
- Young, J. F., Preston, J. S., Van Driel, H. M., y Sipe, J. E. (1983). Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. *Physical Review B*, 27(2), 1155.

Anexo A

Propiedades generales del Ti y TiO²

Tabla 3. Propiedades generales del Ti y TiO².

Propiedad	Titanio (Ti)	Dióxido de titanio (TiO ²)	Unidades
Densidad	4.5x10 ³	4.2x10 ³	kg/m ³
Temperatura de fusión	1941	2103	K
Coefficiente de expansión térmica	8.6	9.2	µm/(m·K)
Conductividad térmica	21.9	11.8	W/m·K
Calor específico	520	697	J/(K·kg)
Coefficiente de absorción	7.9x10 ⁵	n/d	cm ⁻¹
Índice de refracción (532nm)	2.47	2.66	--
Estructura cristalina	Hexagonal 	Dipiramidal-Ditetragonal 	--