

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



**EFFECTO DE LAS CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE BISMUTO EN LA FORMACIÓN DE LIPSS**

TESIS QUE PRESENTA

FÍS. ADELA REYES CONTRERAS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ

FQ-UAEMéx.

DR. ENRIQUE CAMPS CARVAJAL

Departamento de Física ININ

DRA. LORENA ROMERO SALAZAR

FC-UAEMéx.

2017

Resumen

En este proyecto de tesis se presentan los resultados sobre la generación de estructuras periódicas inducidas por pulsos láser (LIPSS) en películas delgadas de bismuto. Las películas fueron depositadas por la técnica de ablación con láser pulsado sobre sustratos de vidrio, utilizando dos longitudes de onda: 1064nm y 532nm, controlando los parámetros del plasma de ablación. Se obtuvieron películas de bismuto policristalinas y con orientación preferencial en la dirección (003), característica que depende del plasma de ablación. Los depósitos fueron caracterizados morfológicamente y estructuralmente, mediante perfilometría, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía microRaman. Posteriormente, las películas fueron irradiadas en zonas puntuales con el mismo láser utilizado para la ablación y con ambas longitudes de onda. Se determinó una fluencia y número de pulsos que se mantuvieron constantes en todos los experimentos. Las zonas irradiadas fueron caracterizadas por microscopía de fuerza atómica y espectroscopía microRaman.

Los resultados muestran la estructuración periódica sobre la superficie de las películas de bismuto, en las zonas irradiadas. Se observa una diferencia en las LIPSS grabadas sobre las películas policristalinas con respecto a las películas orientadas. Los surcos son mucho más paralelos en las películas texturadas, a diferencia de las LIPSS en películas policristalinas que se observan de forma ondulada. También se observa una diferencia en el ancho y altura de los surcos. Finalmente, se determinó que existe un límite en el espesor de las películas a partir del cual es posible generar LIPSS.

Palabras clave: **ablación láser, bismuto, películas delgadas texturadas, LIPSS, Comsol.**

Abstract

In this thesis project we present the results on the generation of periodic structures induced by laser pulses (LIPSS) in thin bismuth films. The films were deposited by the pulsed laser ablation technique on glass substrates, using two wavelengths: 1064nm and 532nm. Polycrystalline bismuth films were obtained with preferential orientation in the direction (003), a characteristic that depends on the plasma's parameters. The deposits were morphologically and structurally characterized by profilometry, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and microRaman spectroscopy. Subsequently, the films were irradiated in punctual areas with the same laser used for ablation and both wavelengths. The fluence and pulses number were determined and those were kept constant in all the experiments. The irradiated areas were characterized by atomic force microscopy and microRaman spectroscopy.

The results show the periodic structuring on surface of bismuth films in the irradiated areas. A difference is observed in the LIPSS recorded on the polycrystalline films with respect to the oriented films. The grooves are much more parallel in the textured films, unlike the LIPSS in polycrystalline films that are seen in a corrugated form. There is also a difference in the width and height of the grooves. Finally, it was determined that there is a limit on the thickness of the films from which it is possible to generate LIPSS.

Keywords: **laser ablation, bismuth, textured thin films, LIPSS, Comsol.**

El que viaja mucho y lee mucho, ve mucho y sabe mucho...

(Don Quijote II, Cap. 25)

Yo sé quién soy, y sé qué puedo ser

(Don Quijote I, Cap. 5)

Miguel de Cervantes

Dedicatoria

A falta de inspiración, una canción:

A mi madre

Mama, she has taught me well. Told me when I was young
“Son, your life’s an open book, don’t close it ‘fore it’s done”
“The brightest flame burns quickest” That’s what I heard her say
A son’s heart sowed to mother, but I must find my way...

Mama said. Metallica 1996

Hermanos

... You just call on me brother, when you need a hand
We all need somebody to lean on
I just might have a problem that you'll understand
We all need somebody to lean on
If there is a load you have to bear
That you can't carry
I'm right up the road, I'll share your load

Lean on me. Bill Withers 1972

Amigos

“Friends will be friends,
When you're in need of love they give you care and attention,
Friends will be friends,
When you're through with life and all hope is lost,
Hold out your hand cos friends will be friends right till the end”

Friends will be Friends, Queen 1986

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de México, particularmente al posgrado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, por permitirme desarrollar y terminar mis estudios en tiempo y forma.

Al Departamento de Física del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, al Laboratorio de Nanotermodinámica y Sistemas Complejos de la Facultad de Ciencias UAEMéx y al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la Facultad de Química UAEMéx, por permitirme el acceso a sus instalaciones y equipos. Gracias a ello, este proyecto pudo concluirse.

Es importante agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el soporte económico brindado durante mis estudios de posgrado, con el número de CVU: 704199. Así mismo, agradezco la asignación de la beca mixta para realizar la estancia de investigación en el extranjero que permitió complementar mis conocimientos sobre el proyecto desarrollado.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología, por el complemento económico otorgado para la realización de la estancia.

Agradezco al Instituto de Química Física Rocasolano (IQFR), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en Madrid, por la hospitalidad brindada durante mi estancia de investigación realizada en sus laboratorios.

Y por supuesto, hago extenso un profundo agradecimiento a cada uno de los investigadores que me apoyó durante la realización de este proyecto:

- Al Dr. Marco Antonio Camacho, por su apoyo, consejos, sugerencias y por hacer todo lo posible para que este proyecto se terminara con buenos resultados.
- Al Dr. Enrique Camps por su paciencia, por enseñarme las cosas desde cero.
- A la Dra. Lorena Romero, quien me ha apoyado hasta en los detalles más pequeños. Gracias por su confianza.

- A la Dra. Esther Rebollar, por hacerme sentir en familia durante mi estancia en Madrid, por estar siempre al pendiente de mí, gracias por enseñarme tantas cosas nuevas. En general a todo el grupo LANAMAP (*Lasers, nanostructures and materials processing*) del IQFR.

Les agradezco la dirección que me han dado, porque me han impulsado a seguir siempre adelante y buscar más allá de lo que es visible y posible. Porque sin más, son excelentes personas.

Y por último, agradezco a toda mi familia por ser el pilar que me sostiene aquí y en cualquier lugar.

Contenido

Resumen	i
Abstract.....	ii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Índice de figuras	x
Índice de abreviaciones	xiii
Introducción.....	1
Hipótesis.....	3
Objetivos	3
Capítulo 1. Antecedentes.....	4
1.1. Estructura de los materiales.....	4
1.1.1. Cristales metálicos.....	5
1.1.2. Teoría de bandas de energía para metales, semiconductores y dieléctricos.. ..	6
1.1.3. Semimetales	7
1.2. Generalidades del bismuto... ..	9
1.2.1. Aplicaciones del Bismuto	10
1.3. Películas delgadas.....	11
1.3.1. Técnicas de obtención de películas delgadas.....	12
1.3.2. Síntesis de películas delgadas de bismuto.....	13
Capítulo 2. Procesamiento de materiales con láser.....	15
2.1. Depósito de películas delgadas por ablación láser (PLD).....	15
2.1.1 La física del proceso de ablación.....	16
2.1.2. Ventajas y desventajas de la técnica	17
2.2. Parámetros que influyen en el procesamiento láser.....	18

2.2.1. Propiedades de la radiación	18
2.2.2. Propiedades del material.....	20
2.3. Fenómenos ocurridos en la interacción láser-materia.....	21
2.4. Procesamiento de materiales con láser.....	23
2.4.1. Estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS)	23
2.4.2. Aplicaciones de las LIPSS.....	26
Capítulo 3. Técnicas de caracterización.....	29
3.1. Perfilometría.....	29
3.2. Microscopía óptica.....	30
3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	30
3.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	31
3.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	32
3.6. Espectroscopía micro-Raman.....	33
3.7. Difracción de rayos X (XRD).....	33
Capítulo 4. Metodología experimental.....	35
4.1. Depósito de películas delgadas de bismuto.....	35
4.2. Proceso de formación de LIPSS.....	41
4.2.1. Diseño experimental.....	42
4.3. Caracterización de las películas antes y después de la irradiación.....	43
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	46
5.1. Datos de sonda.....	
¡Error! Marcador no definido.	
5.2. Determinación de los espesores.....	47
5.2.1. Igualación de los espesores.....	49
5.3. Caracterización morfológica de los depósitos.....	50
5.4. Caracterización estructural de los depósitos.....	51
5.4.1. Cálculo del factor de Lotgering.....	54
5.4.2. Cálculo del tamaño de cristal.....	54

5.5. Análisis elemental de los depósitos.....	55
5.6. Caracterización de las zonas irradiadas.....	57
5.6.1. Depósitos con espesores menores a 400nm.....	57
5.6.2. Irradiaciones para películas con espesores mayores a 400nm.....	60
5.7. Altura y separación de las LIPSS.....	62
5.8. Espectroscopía Raman antes y después de la irradiación.....	67
5.9. Mecanismo de formación de LIPSS.....	69
Capítulo 6. Conclusiones.....	77
Trabajo a futuro.....	78
Referencias.....	79
Apéndice A. Propiedades del bismuto.....	85
Apéndice B. Síntesis de películas delgadas de bismuto por PLD.....	87
Apéndice C. Deducción de la ecuación diferencial de calor.....	89

Índice de figuras

Figura 1. Las 14 redes de Bravais y su distribución en cada uno de los sistemas cristalinos	5
Figura 2. Modelo de bandas de energía para un metal (gc.initedlabs, 2017).....	6
Figura 3. Comparación del tamaño de las brechas energéticas o bandas prohibidas que presentan los metales, semiconductores y aislantes (gc.initedlabs, 2017).....	7
Figura 4. Posición de los semimetales en la mayoría de las tablas periódicas (Rohr, 2002).....	8
Figura 5. Producción de bismuto en México, 2004-2016 (Servicio Geológico Mexicano, 2016).....	9
Figura 6. Etapas de la nucleación y crecimiento de la película delgada.	17
Figura 7. Efectos de la interacción laser material. (a) Calentamiento, (b) fusión, (c) evaporación, (d) formación de plasma y (e) ablación.	22
Figura 8. Número de investigaciones sobre LIPSS, publicadas por año, desde 1998 hasta la fecha. Datos obtenidos de ISI Web of Knowledge database, buscado con el término "Laser-induced periodic surface structures".....	24
Figura 9. HLFL y LSFL sobre Cu/Si irradiadas con 500 pulsos de ps a una fluencia $F=43\text{mJ/cm}^2$. a) y b) son magnificaciones de las HSFL y LSFL respectivamente. Las imágenes de 2D-FFT de a y b son mostradas como (a1) y (b1) respectivamente (Trang, Huynh, Petit, & Semmar, 2014).	25
Figura 10. Esquema del interior del horno utilizado para la elaboración de los blancos de bismuto.	35
Figura 11. Ejemplo de una curva de tiempo de vuelo de iones de Bi, utilizada para el cálculo de E_k y N_p	39
Figura 12. Esquema representativo del depósito de películas de bismuto	40
Figura 13. a) Blanco de bismuto después de la ablación. Se muestra el círculo grabado como consecuencia de la rotación del blanco. b) Depósito de bismuto obtenido por PLD con una longitud de onda de 1064nm.....	41
Figura 14. Arreglo experimental utilizado para la generación de LIPSS. Una serie de pulsos láser incide en una posición fija sobre la película de Bi, con una fluencia de 80 mJ/cm^2 por pulso. El resultado es un área donde se forman estructuras periódicas. .	42

Figura 15. Curvas de tiempo de vuelo para los plasmas generados con longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm.....	47
Figura 16. Comparación de los espesores de dos películas depositadas con longitudes de onda de 1064 y 532nm, obtenidos por perfilometría. El tiempo de depósito fue de 20 minutos para los dos casos.....	48
Figura 17. Películas con espesores semejantes obtenidas en tiempos de ablación de 10 minutos (1064nm) y 80 minutos (532nm).....	49
Figura 18. Comparación de la rugosidad de los depósitos con las 2 longitudes de onda utilizadas. a) y c) corresponden a la micrografía de SEM y la gráfica por perfilometría, respectivamente, de una película depositada con 1064nm. b) y d) corresponden a la película depositada con 532nm.	50
Figura 19. Difractograma para una película depositada con la longitud de onda de 1064nm. Se representa un acercamiento de los picos menos intensos que corresponden al Bi.	52
Figura 20. Difractograma para una película depositada con 532nm. Dentro se presenta una amplificación del mismo, dejando ver que no existe otro pico diferente a la dirección (003) y (006).....	53
Figura 21. Análisis elemental por XPS para dos depósitos de Bi hechos con 1064nm, a diferentes presiones: a) 1×10^{-6} mbar y b) 8×10^{-6} mbar).....	56
Figura 22. a) Micrografía de AFM de una marca irradiada con una longitud de onda de 532nm, sobre una película con un espesor de 200nm. En b) se representa el perfil transversal de la micrografía.....	58
Figura 23. a) Micrografía para una marca irradiada con la longitud de onda de 532nm, sobre una película de Bi con 350nm de espesor. En b) se representa el perfil transversal de la micrografía.....	58
Figura 24. Micrográficas de AFM correspondientes a las LIPSS grabadas sobre películas policristalinas (a y b) y películas orientadas (c y d). Las LIPSS fueron grabadas con 2 longitudes de onda: 1064nm (a y c) y 532nm (b y d).	61
Figura 25. Perfiles transversales de las LIPSS formadas sobre películas policristalinas (a y b) y orientadas (c y d) irradiadas con 1064nm y 532nm.	63
Figura 26. Análisis de los perfiles de dos surcos obtenidos con 532 nm en películas policristalinas (—) y orientadas (- - ·). Ajuste de una función seno (····).....	65

Figura 27. Micrografías por AFM de las irradiaciones hechas a diferentes fluencias: a) 80 mJ/cm ² , b) 60 mJ/cm ² , c) 40 mJ/cm ² , d) 20 mJ/cm ² , e) 16 mJ/cm ² y f) 10 mJ/cm ² . La cantidad de pulsos se mantiene constante (N = 50).....	66
Figura 28. Espectros Raman de las películas de bismuto antes y después de la irradiación, para los dos regímenes de longitud de onda.....	69
Figura 29. a) La distribución de tiempo de flujo de calor incidente con un ancho de pulso de 9 ns (FWHM) y (b) de pulso Gaussiano en el dominio de espacio con un diámetro de haz de 2mm (FWHM).....	72
Figura 30. Geometría a) tridimensional y b) y bidimensional de la películas de bismuto y el pulso láser. El último esquema fue utilizado para los cálculos en Comsol.....	73
Figura 31. Modelo esquemático del mallado de la película.....	74
Figura 32. La distribución del calor a lo largo de una capa de bismuto usando una longitud de onda de 532nm. La leyenda de colores representa la temperatura.	75
Figura 33. Perfil de temperatura simulada de una capa de bismuto de espesor de 500 nm. El pulso de láser es un haz gaussiano de duración de pulso de 9 ns (FWHM).	76

Índice de abreviaciones

A	Coeficiente de absorción
δ	Longitud de penetración óptica
k	Conductividad térmica
Λ	Período de las LIPSS
λ	Longitud de onda
P	Densidad
τ	Duración de pulso
AC	Ángulo de contacto
AFM	del inglés Atomic Force Microscopy
Bi	Bismuto
C_p	Calor específico
CVD	Del inglés Chemical Vapor Deposition
d	Distancia entre los planos de la red cristalina
D_{hkl}	Tamaño de cristal
E	Campo eléctrico
E_k	Energía cinética de los iones del plasma
E_L	Energía láser
EM	Electromagnético(a)
F	Fluencia láser
F_L	Factor de Lotgering
LIPSS	Del inglés Laser Induced Periodic Surface Structures
L_{th}	Longitud de penetración térmica
MBE	Del inglés Molecular Beam Deposition
N	Número de pulsos
N	Índice de refracción
N_p	Densidad de los iones del plasma
PD's	Películas delgadas
PLD	Del inglés <i>Pulsed Laser deposition</i>
PVD	Del inglés Physical Vapor Deposition
R	Reflectividad
SEM	Del inglés Scanning Electron Microscopy
XPS	Del inglés X-Ray Photoelectronic Spectroscopy
XRD	Del inglés X-Ray Diffraction

Introducción

Actualmente México ocupa el tercer lugar a nivel mundial en producción de bismuto. Este elemento es clasificado en la tabla periódica como un semimetal, debido a la estructura que posee. Gracias a esta configuración, algunas de sus propiedades físicas y químicas resaltan entre otros metales o semiconductores. Muchas de estas propiedades interesantes (eléctricas, térmicas, ópticas, etc.) sólo pueden manifestarse a escalas muy pequeñas, por ello es indispensable reducir la cantidad de material utilizado para poder explotar dichas ventajas. Como consecuencia, el bismuto en tamaño nanométrico ha sido considerado como buen candidato para aplicaciones tecnológicas novedosas. Se ha reportado la fabricación de nanopartículas con distintos tamaños y formas, así como películas delgadas con espesores de unos cuantos nanómetros. Estas dimensiones provocan fuertes cambios en las propiedades físicas del bismuto u otros materiales respecto a su configuración en bloque o "bulk", lo cual favorece la producción de nuevos sistemas como sensores, dispositivos opto-electrónicos, magneto-ópticos, etc.

A finales del siglo XX, los estudios sobre películas de bismuto han ido en aumento y con ello se han publicado resultados sobre la fabricación, caracterización y procesamiento de películas delgadas de bismuto. Para este último punto, el uso de láseres pulsados como técnica de micro-procesamiento de películas ha sido altamente explotado debido a la rapidez, eficiencia y versatilidad del método, para ser utilizado en casi cualquier material.

Uno de los efectos del procesado láser en películas delgadas cuando se utilizan bajas energías, es la formación de estructuras periódicas superficiales (LIPSS, por las siglas en inglés). Las LIPSS han sido observadas en una gran variedad de materiales como: metales, semiconductores y dieléctricos, empleando diferentes duraciones del pulso láser (desde nanosegundos hasta femtosegundos) y longitudes de onda en el intervalo de UV hasta IR. Las aplicaciones de las LIPSS hoy en día son para mejorar distintas propiedades superficiales tales como la adhesión y fricción de materiales, para el crecimiento celular inducido o formación de superficies coloreadas.

La formación de LIPSS depende de los parámetros de irradiación láser, así como de las propiedades físicas y químicas del material donde son generadas. En el caso de capas delgadas, también influye la topografía y homogeneidad de las mismas. Uno de los aspectos importantes para entender el mecanismo físico del proceso de formación de LIPSS incluye el conocimiento de la transferencia de calor y el aumento de temperatura resultante cuando el material se irradia con pulsos láser. Para esto, se puede auxiliar de plataformas de simulación que permitan modelar fenómenos de transferencia de energía y ser acoplados entre ellos, con las condiciones experimentales ideales, para una buena aproximación.

De lo anterior surge este proyecto de tesis, en el cual se propone la fabricación de películas delgadas de bismuto mediante la técnica de ablación con láser pulsado (PLD). Esta técnica permite la manipulación del plasma generado, y con ello el control de las características cristalográficas de las películas. Las películas obtenidas serán procesadas mediante pulsos láser, utilizando las condiciones necesarias para la obtención de LIPSS. Por ello en el primer y segundo capítulo de esta tesis se presentan los conceptos más importantes relacionados al tema del proyecto de tesis. En el capítulo 3 se describen brevemente las técnicas de caracterización; la metodología experimental utilizada para la elaboración de las películas delgadas y las condiciones de irradiación para el proceso de formación de LIPSS se describen en el capítulo 4. El quinto capítulo se dedica exclusivamente al análisis de los resultados obtenidos tras la caracterización de los depósitos antes y después de ser irradiados. Finalmente las conclusiones se presentan en el capítulo 6, resumiendo los resultados más importantes y novedosos de este proyecto.

Hipótesis

La formación de LIPSS sobre películas delgadas de bismuto dependerá de las propiedades cristalográficas que presenten las películas depositadas por PLD.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar la correlación entre la formación de LIPSS sobre películas delgadas de bismuto sintetizadas por ablación láser y las propiedades cristalinas de las películas.

Objetivos particulares

- Fabricar películas delgadas de bismuto por la técnica de ablación con láser pulsado en función de la energía cinética promedio de los iones del plasma.
- Modificar a las películas de bismuto mediante pulsos láser, para la formación de LIPSS.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente a las películas de bismuto antes y después de la irradiación.
- Integrar un modelo que correlacione las propiedades físico-químicas de las películas, los parámetros de irradiación y las condiciones termodinámicas del proceso de formación de LIPSS, considerando que se trata de un fenómeno mesoscópico regido por el acoplamiento entre los flujos de masa y calor.

CAPÍTULO 1. Antecedentes

En este primer capítulo se describen los aspectos generales que se relacionan con el proyecto de tesis desde la estructura de los materiales, fabricación de materiales nanométricos, procesamiento de materiales con láser, con especial atención en el elemento elegido para este proyecto de tesis: el bismuto.

1.1. Estructura de los materiales

En ciencia de materiales, se le llama sólido a aquello que esté unido por algún enlace primario (iónico, covalente y metálico) o una combinación de éstos, a una temperatura ambiente. Las características de un sólido dependen de los átomos, iones o moléculas que lo componen, el acomodo de los átomos y los enlaces que los mantienen unidos. La disposición regular, ordenada y repetitiva en tres dimensiones conduce a la formación de estructuras denominadas cristales. En un cristal los átomos ocupan posiciones definidas respecto a sus átomos vecinos. A esta distribución geométrica de átomos se le llama red cristalina, en la cual se distingue un patrón geométrico básico repetido a nivel tridimensional. Este patrón es llamado celda unitaria, unidad que identifica a cada uno de los sistemas cristalinos (Callister, 1995).

Toda sustancia cristalina puede ordenarse siempre en un número limitado de formas específicas, tal que mediante el análisis geométrico de un cristal es posible conocer las características de la misma. Existen en la naturaleza 14 posibilidades de acomodo de los átomos que se pueden identificar a partir de poliedros fundamentales que conforman los sistemas cristalinos, las cuáles son: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en las caras (F) y centrada en las bases (B). La figura 1 muestra las 14 redes de Bravais que existen.

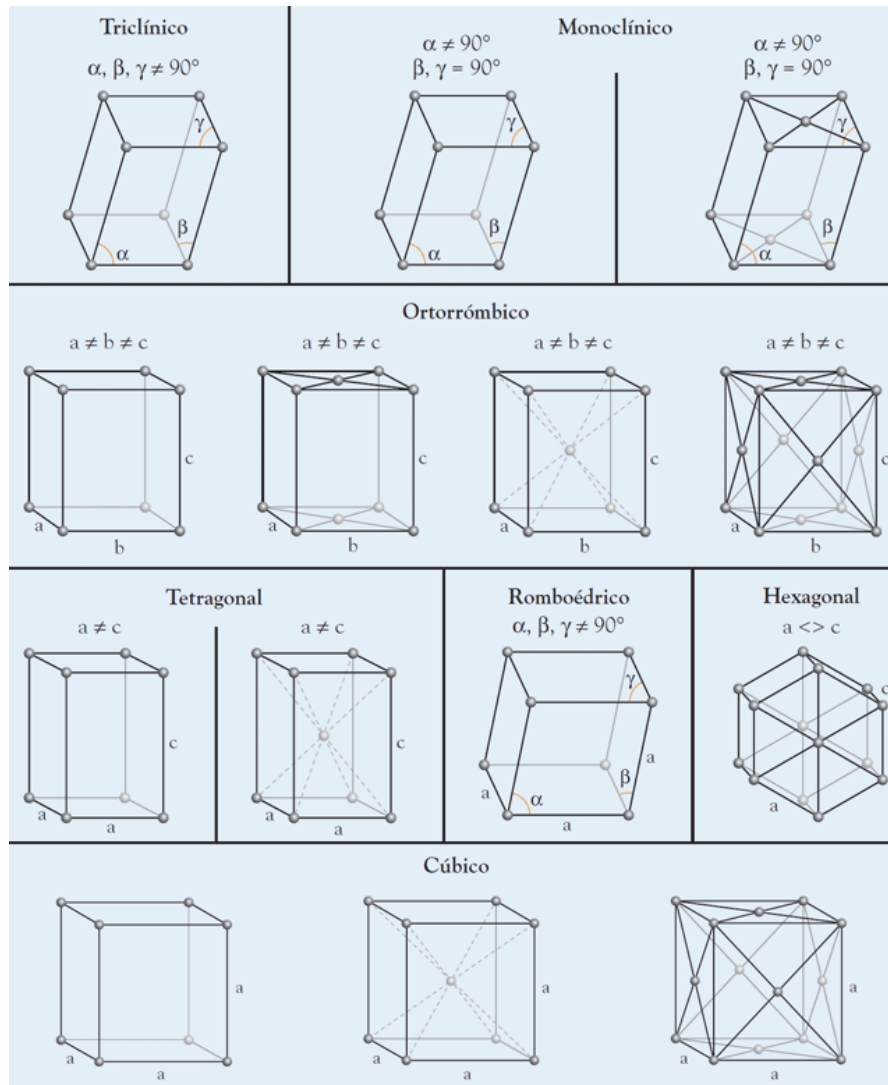


Figura 1. Las 14 redes de Bravais y su distribución en cada uno de los sistemas cristalinos.

1.1.1. Cristales metálicos

La descripción para un cristal metálico es sencilla, ya que toda la red cristalina está conformada por átomos de un mismo elemento dentro de un mar de electrones. La presencia de electrones deslocalizados explica las altas conductividades térmicas y eléctricas en la mayoría de los metales. En un sólido metálico las fuerzas de los enlaces son las mismas a corto y largo alcance, los electrones de valencia funcionan como electrones de conducción por moverse libremente.

1.1.2. Teoría de bandas de energía para metales, semiconductores y dieléctricos

La interacción entre los electrones de valencia de los átomos metálicos presentan valores de energía muy semejantes entre sí, esto ocasiona que se formen regiones definidas denominadas bandas de energía. La figura 2 representa el modelo de bandas para un elemento en el que cierta cantidad de electrones de la infinidad de átomos que conforman al metal, pueden moverse dentro de 3 regiones delimitadas.

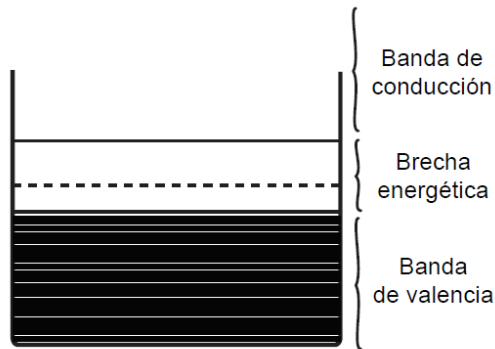


Figura 2. Modelo de bandas de energía para un metal (gc.initedlabs, 2017).

Para el caso de los metales, la banda de valencia contiene a los electrones de valencia. La banda de conducción es donde los electrones se pueden mover libremente y en la cual se definen las propiedades de conducción eléctrica de los metales. Entre la banda de valencia y la banda de conducción se encuentra la banda prohibida. En esta banda los electrones no pueden moverse. Los electrones de la banda de valencia deben cruzar esta brecha para llegar a la banda de conducción. En los metales, las bandas de valencia y de conducción generalmente son la misma o se traslapan, razón por la cual son buenos conductores. Los aislantes se caracterizan porque tienen bandas prohibidas muy amplias y sus electrones no las pueden saltar de la banda de valencia a la de conducción porque se requiere una gran cantidad de energía para lograrlo. Los materiales semiconductores presentan bandas prohibidas con valores de energía intermedios entre los aislantes y los metales. La figura 3 representa la comparación de las bandas entre estos tipos de materiales.

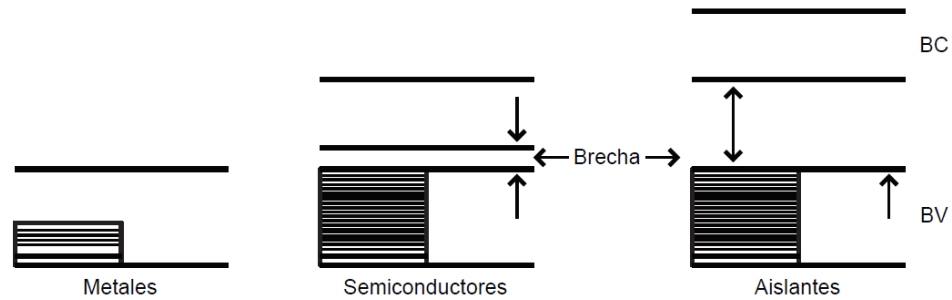


Figura 3. Comparación del tamaño de las brechas energéticas o bandas prohibidas que presentan los metales, semiconductores y aislantes (gc.initedlabs, 2017).

1.1.3. Semimetales

En la tabla periódica existe una clasificación de elementos que tienen propiedades intermedias entre los metales y los no metales, son llamados semimetales o metaloides. La diferencia fundamental entre un metal y un semimetal comúnmente es la conductividad; el metal puede conducir el calor y la electricidad pero un metaloide solo es semiconductor, es decir, puede conducir a la electricidad pero no puede conducir el calor, un ejemplo son las computadoras hechas de silicio, que en su interior pueden transmitir instrucciones eléctricas pero no se calientan en la forma que lo haría un metal.

La lista de elementos "semimetálicos" no coincide en muchas referencias. La mayoría incluyen todos los elementos que están junto a la línea en escalón que separa los metales de los no metales en la tabla periódica, como se observa en la figura 4, quitando de la lista al bismuto y selenio, y algunos también al polonio y/o ástato, pero no ambos (Hawkes, 2001).

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	1H															2He		
2	3Li	4Be									5B	6C	7N	8O	9F	10Ne		
3	11Na	12Mg									13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar		
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89Ac	104Unq	105Ha	106Unh	107Ns	108Hs	109Mt									
				58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	
				90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr	

GASES RAROS
 NO METALES
 SEMIMETALES

Figura 4. Posición de los semimetales en la mayoría de las tablas periódicas (Rohr, 2002).

El silicio y el boro siempre se han clasificado como dos semimetales semiconductores. Por otra parte el selenio en su forma natural tiene conductividad dentro de la gama de semiconductores, sin embargo sus compuestos casi siempre resultan en no metales, al igual que el arsénico. El antimonio tiene un aspecto metálico, pero es frágil y además es conductor eléctrico, por lo que es más razonable considerarlo un metal.

Aunque el bismuto no está dentro de la línea en escalón de la tabla, la clasificación del bismuto como un semimetal es más fuerte que para el antimonio. Como se encuentra a la izquierda de polonio en la tabla periódica, se esperaría que el bismuto fuese más metálico que el polonio pero no es así. El bismuto forma compuestos más catiónicos que el antimonio, pero menos que el polonio (que sin duda es un metal blanco plateado) además de que el bismuto tiene un aspecto menos metálico y es menos conductor eléctrico que el antimonio o arsénico, ambos generalmente clasificados como semimetales. Con la excepción de mercurio, el bismuto tiene la conductividad térmica más baja que todos los demás metales. Estas propiedades requieren que el bismuto sea clasificado como un semimetal aunque se separa de la línea en escalón por el polonio, que no es un semimetal sino un metal.

Se describirán a continuación más características del semimetal bismuto, siendo el material de interés en este proyecto de tesis.

1.2. Generalidades del bismuto

El bismuto (Bi) es un elemento que en México se obtiene principalmente como subproducto del proceso de refinamiento de la plata. De acuerdo a las estadísticas del 2016, nuestro país es el tercer productor de bismuto a nivel mundial, solo después de China y Vietnam. Según datos del INEGI (Servicio Geológico Mexicano, 2016), se produjeron casi mil toneladas en el año 2010, como se observa en la gráfica de la Figura 5. Actualmente nuestro país exporta el bismuto casi exclusivamente como materia prima, a granel.

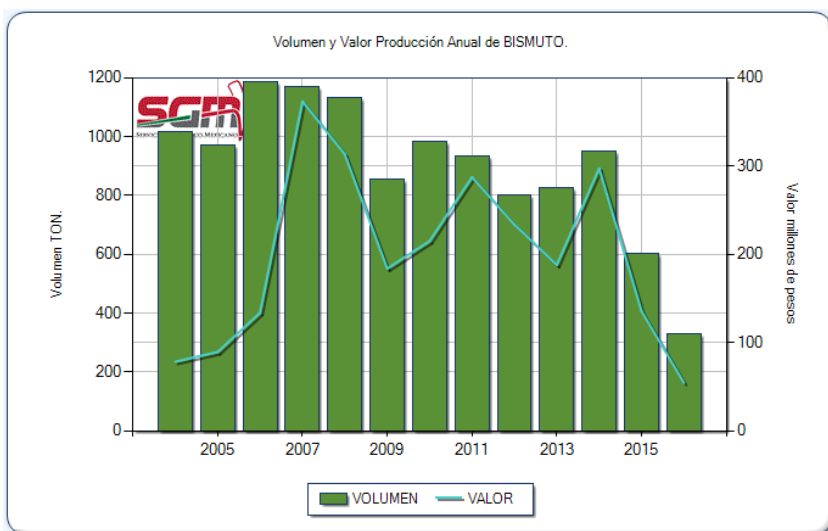


Figura 5. Producción de bismuto en México, 2004-2016 (Servicio Geológico Mexicano, 2016).

El bismuto es el elemento más diamagnético de la tabla periódica (Fuseya, M., & Fukuyama, 2015), esto es, tiene una alta oposición a ser magnetizado. Sus características físicas muy similares a las del plomo, por ello, mucho tiempo estos dos elementos fueron confundidos, hasta su descubrimiento en Alemania en el siglo XV. Este es el único metal que muestra una expansión volumétrica cuando solidifica (alrededor del 3.5 por ciento).

Este elemento es clasificado como un semimetal debido a la estructura de sus bandas de energía, puesto que es eléctricamente diferente a otros metales y algunos

semiconductores. Su resistividad decrece con la temperatura, la cual es una característica de los semiconductores puros, pero no de los metales (Chiu & Shih, 2004). Otras propiedades interesantes que presenta son sus altos valores de magneto-resistencia (Kaiser, Weiss, Cornelius, Toimil-Molares, & Neumann, 2009), propiedad que poseen ciertos materiales de variar su resistencia eléctrica cuando son sometidos a un campo magnético. Este elemento posee además el mayor coeficiente de Hall de los metales y semiconductores. Otra característica interesante del bismuto es que los electrones del nivel de Fermi, término utilizado para la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones en el cero absoluto, tienen una longitud de onda muy grande ($\lambda_F = 40-70$ nm a temperatura ambiente) permitiendo la observación de fenómenos cuánticos en nanoestructuras. Por último, el bismuto es un material apto para aplicaciones termoeléctricas, sobre todo en aleación con otros semimetales como el telurio y el antimonio, debido a su baja conductividad térmica. En el apéndice A se muestra más información sobre las propiedades del bismuto.

1.2.1. Aplicaciones del Bismuto

Las aplicaciones más comunes del bismuto se encuentran en la fabricación de productos farmacéuticos, cosméticos, pigmentos, aleaciones de bajo punto de fusión y algunos de sus derivados se aplican como catalizadores. Además, el bismuto posee la designación de "elemento verde" porque puede sustituir en casi todos los usos al plomo, mercurio y al cadmio, los cuáles son muy tóxicos y en general muy contaminantes (Mohan, 2010).

Se destaca por supuesto, que éste es un elemento económico y que puede ser aprovechado para darle usos novedosos que permitan generar ingresos al país. Además, su bajo punto de fusión (271 °C) lo convierte en un material clave para ser procesado mediante tratamientos térmicos, sin mucho gasto de energía.

En forma nanoestructurada actualmente el bismuto juega un rol importante en muchas áreas, por ejemplo en medicina y en la industria farmacéutica. Algunos derivados de bismuto se pueden emplear para producir medicamentos que ayuden a eliminar hongos, bacterias y microbios en general (Kotani, y otros, 2005). En la industria textil, el óxido de bismuto nanoestructurado ayuda a inhibir malos olores en

telas o ropa en general y puede emplearse en ropa de hospitales y hoteles. Cuando se mezcla en el asfalto y la pintura, las partículas de óxido de bismuto pueden ayudar a disminuir la contaminación a través de reacciones foto-químicas, además son usados también como pigmentos (Martin da Silva, Kubaski, Cava, & Mazurek Tebcherani, 2014). En aleaciones con otro metal, el bismuto puede ser buen conductor para utilizarse en la electrónica. El bismuto nanoestructurado o a granel tiene mucho potencial, ya que, en principio, se puede combinar con casi cualquier metal.

Desde el punto de vista nanotecnológico y particularmente en el desarrollo de dispositivos integrados en equipos de producción y caracterización, el bismuto ha tenido bastante interés por no ser contaminante, con el fin de reemplazar otros metales pesados en algunas aplicaciones, como por ejemplo en electrodos para la detección de metales pesados. Esto se logra mediante recubrimientos de bismuto o bien, películas delgadas. Se han usado diferentes métodos de depósito en el crecimiento de películas de bismuto a escala nanométrica. Además, se han reportado estudios del crecimiento preferencial, morfología y microestructura controlando la temperatura del sustrato, espesor y la resistividad eléctrica en función del espesor de la capa de bismuto.

A continuación se describen algunos de los puntos más importantes sobre recubrimientos delgados.

1.3. Películas delgadas

Se le llama película, lámina o capa delgada a aquellos recubrimientos de un material sobre una superficie distinta del mismo, con espesores que van desde uno hasta algunas centenas de nanómetros. Un recubrimiento delgado se obtiene cuando se condensa un material sobre la superficie elegida como sustrato, a través del ordenamiento de sus átomos o moléculas. La fabricación de películas delgadas es uno de los más importantes desarrollos tecnológicos hoy en día. Como ejemplo de sus aplicaciones se tiene el diseño de varios dispositivos electrónicos, circuitos, celdas solares o recubrimientos en elementos ópticos. Su importancia radica en la cantidad

muy pequeña de material utilizado, en el valor de la densidad de corriente eléctrica que es capaz de conducir sin sufrir daños y en general al mejoramiento de sus propiedades, comparadas con las del material en bulto.

1.3.1. Técnicas de obtención de películas delgadas

Las técnicas de crecimiento de láminas delgadas se clasifican en dos grandes grupos como son deposición por solución y deposición fase vapor. Ésta última a su vez se subdivide en físicas y químicas.

- **Técnicas químicas CVD** (de sus siglas en inglés). Se parte directamente de los gases (a veces en forma líquida que pasan a estado vapor) los cuales, mediante reacción, dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.
- **Técnicas físicas PVD** (de sus siglas en inglés). A partir de un material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento o bombardeo con iones energéticos. Entre éstas pueden considerarse: la deposición por láser pulsado y erosión catódica (sputtering).

El criterio de elección de una u otra técnica depende de muchos factores, principalmente de los materiales a depositar y sus objetivos de producción, tomando en cuenta también el costo del equipamiento y de la producción del laminado. Para el caso de metales con altos puntos de fusión, cerámicos como óxidos complejos, las más comunes son láser pulsado y sputtering, con un costo bastante inferior al de Epitaxia de haces moleculares y CVD. A continuación se describen las técnicas PVD más comunes:

- ❖ *Epitaxia de haces moleculares*: es una técnica usualmente utilizada en el crecimiento de semiconductores por la gran perfección cristalina que se obtiene. Los haces moleculares inciden sobre un sustrato y diversas reacciones químicas ocasionan el depósito de monocapas sucesivas. Mediante el adecuado control de las especies químicas de los haces se puede variar la composición de las capas epitaxiales. Los requerimientos técnicos son

elevados pues se exige un perfecto control de la temperatura y del vacío en la cámara de crecimiento.

- ❖ *Evaporación térmica*: en esta técnica una fuente de material es calentada hasta la temperatura de sublimación, el material en estado de vapor es transportado y depositado sobre un sustrato.
- ❖ *Pulverización catódica (Sputtering)*: en una cámara de vacío se introduce un gas inerte, que generalmente es argón y se utiliza un cátodo que está hecho del material a depositar. Las moléculas de gas son ionizadas mediante una descarga, de DC o RF, que producirá iones positivos de argón, los cuales chocan con el blanco y “arrancan” o “erosionan” el material que después se depositará en el ánodo donde está colocado el sustrato.
- ❖ *Ablación láser (PLD por sus siglas en inglés)*: El sistema para llevar a cabo la ablación consiste básicamente en un sustrato y un blanco. Un haz de alta intensidad de láser pulsado se hace incidir sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato.

1.3.2. Síntesis de películas delgadas de bismuto

Los estudios sobre películas de bismuto incrementaron en las últimas 5 décadas y con ello se han publicado resultados sobre la preparación, caracterización y procesamiento de películas delgadas de bismuto. Se ha reportado la síntesis de películas de bismuto por distintos métodos incluyendo físicos y químicos. Las características finales de los depósitos dependerán de la técnica de fabricación, puesto que cada una controla ciertos parámetros, que brindará propiedades específicas a los depósitos. En el apéndice 2 se resumen algunos de los reportes sobre las técnicas utilizadas para el depósito de películas de bismuto y se presenta una tabla del objeto de estudio de los depósitos y sus principales resultados.

En cuanto al depósito de bismuto por ablación láser pocos estudios se han reportado, desde 1996 cuando de Sande y colaboradores mostraron por primera vez la fabricación de películas delgadas de bismuto por esta técnica (de Sande, Missana, & Afonso, 1996). Para tal efecto, utilizaron un láser excímero de ArF con una fluencia de 2 J/cm^2 . Dos años más tarde se demostró que a fluencias altas (hasta 8 J/cm^2

usando un láser Nd:YAG, $\lambda=532\text{nm}$), los depósitos de bismuto mostraban alta orientación cristalina (Boffoué, Lenoir, Scherrer, & Dauscher, 1998). Esta cristalinidad, además de la topografía de las películas puede ser afectada cuando la atmósfera de la cámara es modificada. Otros estudios sobre propiedades de transporte no lineales se han estudiado también para depósitos de Bi por PLD (Liu, Wu, Shih, & Chern, 2002). Los cambios en algunas propiedades ópticas del Bi han sido estudiados en función del espesor de las películas (Espinoza-Luna, Camps, Cardona, & De la Rosa, 2012).

En general, el interés por la fabricación y estudio de películas delgadas se ha centrado ampliamente en el ámbito tecnológico. El uso de láseres como herramienta de procesamiento de películas delgadas ha aumentado debido a la rapidez y eficiencia del método. El procesado láser produce cambios topográficos y/o estructurales en la superficie de los materiales como la microfabricación, ablación láser o simplemente modificación superficial, fenómenos que dan lugar a potenciales aplicaciones en el campo de la óptica, electrónica y biomedicina, por mencionar algunas. De ello se hablará en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 2. Procesamiento de materiales con láser

El láser es el acrónimo en inglés para referirse a la amplificación de la luz por emisión estimulada de la radiación. El láser es un haz coherente, convergente y monocromático de radiación electromagnética (EM) con una longitud de onda entre el rango ultravioleta (UV) y el infrarrojo (IR). Tiene grandes aplicaciones desde la utilización de un puntero, la metrología, meteorología, impresión, espectroscopía y hasta el tratamiento de enfermedades (Dutta Majumbar & Manna, 2011). Las propiedades importantes que permiten y justifican el uso del láser en diversas aplicaciones son su alta coherencia espacial y temporal, baja divergencia y densidad de potencia continua o pulsada. Por ello el uso de láseres sobre materiales permite varios tipos de procesamiento ultrarrápido, novedosos y económicos, que se distinguen de sus homólogos convencionales en términos de calidad, productividad y eficiencia.

Este capítulo se divide en dos etapas: en la primera parte se presenta el fundamento físico del depósito de películas delgadas por ablación láser. La segunda parte está dedicada a la descripción de los efectos producidos durante la interacción láser-material, además de la influencia de los parámetros láser y las propiedades del material en el micro-procesamiento superficial. Finalmente se describe con detalle uno de los fenómenos más interesantes que se obtiene por el procesado láser: la formación de estructuras periódicas superficiales.

2.1. Depósito de películas delgadas por ablación láser (PLD)

La técnica de ablación con láser pulsado (PLD) consiste en arrancar o ablacionar material de una superficie denominada blanco. La técnica PLD es experimentalmente es muy simple: consiste en un láser pulsado que se enfoca sobre un blanco, a partir del cual se desea formar la película delgada. La interacción del haz con el blanco produce la formación de un plasma (típicamente para densidades de potencia mayores a 10^8 W/cm²) que se expande perpendicularmente al mismo, por lo que el sustrato debe ser colocado frente al blanco. El proceso de ablación se lleva a cabo

en atmósfera controlada, normalmente en una cámara que es evacuada con un sistema de bombeo (Albella, 2003).

2.1.1. La física del proceso de ablación

El proceso de depósito de películas delgadas por ablación láser consiste fundamentalmente de cuatro etapas:

1. **Interacción del pulso láser con el blanco.** En la superficie del material se absorbe radiación EM del pulso láser, provocando la excitación de los estados electrónicos en un tiempo muy corto (alrededor de un ps), la cual es convertida en plasmones, electrones libres y excitones, según el material. Este proceso da lugar al calentamiento del sólido. Así, se deposita una gran cantidad de energía en un volumen muy pequeño y durante un tiempo muy corto, elevando la temperatura superficial del blanco.
2. **Formación del plasma.** El material desprendido de la superficie del blanco interactúa a su vez con los pulsos láser incidentes, dando lugar a la formación de un plasma (comúnmente denominado pluma), el cual está constituido por iones, átomos neutros, electrones e incluso pequeñas gotas de material fundido, todo en dirección perpendicular a la superficie del blanco.
3. **Interacción pluma-substrato.** La física de esos procesos depende fuertemente de la energía de las especies en el plasma; energías mayores a 10 eV pueden causar daño radiativo sobre la superficie del sustrato, por ejemplo sputtering. Los iones con energías entre 10^2 y 10^3 eV crean defectos en la superficie del sustrato del tipo de vacancias.
4. **Nucleación y crecimiento de la película delgada.** Todas las etapas se pueden observar en la figura 6. Inicialmente los átomos provenientes del plasma chocan, rebotan y/o se adhieren a la superficie del sustrato. Cuando se adhieren a la superficie, éstos pueden re-evaporarse. Sin embargo los átomos adsorbidos pueden migrar a lo largo de la superficie del sustrato y formar agregados. Esto determina el crecimiento de la película que se ve influenciada por factores experimentales tales como la tasa de depósito, temperatura de sustrato, así como la naturaleza del mismo. Posteriormente ocurre la

coalescencia de granos, los cuales forman agregados más grandes dando como resultado final la formación de la película delgada.

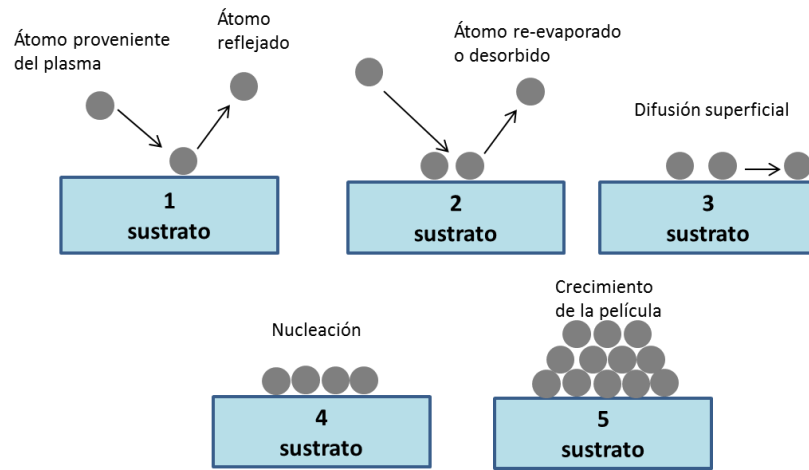


Figura 6. Etapas de la nucleación y crecimiento de la película delgada (Morán López & Rodríguez López, 2012).

Los mecanismos involucrados en el crecimiento de películas delgadas dependen de manera importante de los parámetros utilizados durante el depósito, tales como: las características del láser, la temperatura del sustrato, la presión de vacío, entre otros.

2.1.2. Ventajas y desventajas de la técnica

La técnica de ablación láser posee características intrínsecas que la hacen muy interesante para la obtención de películas delgadas. Las principales ventajas de esta técnica son, entre otras:

- Se puede tener alta reproducción estequiométrica de materiales químicamente complejos (sistemas multicomponentes).
- La presión de trabajo puede ser cualquier valor desde alto vacío hasta presiones por arriba de la atmosférica.
- Las especies evaporadas obtienen energías cinéticas hasta de 500 eV, contribuyendo a la movilidad superficial de éstas en el sustrato, con lo cual se consiguen depósitos a menor temperatura que con otras técnicas.

- Puede combinarse con otras técnicas para obtener configuraciones híbridas.
- La técnica ofrece la capacidad de controlar el espesor de la película con buena precisión.

A pesar de las grandes ventajas que presenta esta técnica, cabe señalar que presenta desventajas importantes:

- Depósitos de pequeñas áreas, esto es limitado para tener superficies y espesores uniformes.
- Formación de agregados de partículas o salpicado, en láminas para determinados materiales.
- Defectos cristalográficos en las láminas debido al impacto de las especies, producto de la ablación.
- Posibles contaminaciones del blanco directamente transferidas al depósito.

2.2. Parámetros que influyen en el procesamiento láser

Para poder entender las capacidades y limitaciones que tiene el procesado de materiales con láser se requiere del conocimiento de la física que hay detrás de proceso de interacción láser-materia. Cuando la radiación EM incide sobre un material, pueden ocurrir varios fenómenos como reflexión, absorción o transmisión. Los parámetros que caracterizan el proceso de interacción láser con los materiales se pueden dividir en dos grandes grupos: las propiedades de la radiación incidente y las propiedades del material que recibe dicha radiación.

2.2.1. Propiedades de la radiación

Longitud de onda del láser (λ).

Mediante láseres con λ entre el UV y el IR se pueden inducir transiciones entre los niveles rotacionales y/o vibracionales de los átomos que constituyen la materia. La desactivación de estos niveles excitados se produce a través de los fonones de la red, provocando un incremento en la temperatura del sólido.

Modos de operación: continuo y pulsado.

Cuando un láser continuo incide en una superficie se produce un aporte continuo de energía que se transmite al material produciendo la promoción continua de electrones a niveles de energía excitados. El aporte de energía lleva al material a alcanzar su temperatura de fusión y/o ebullición en un breve periodo de tiempo. El modo de operación pulsado de alta frecuencia (MHz) produce efectos similares, pues el aporte de energía a la superficie es como en un láser continuo aunque la energía por pulso sea superior a éste.

En el modo pulsado de baja frecuencia los pulsos láser son más energéticos que en el modo de alta frecuencia. La energía por pulso produce gradientes de temperatura mucho mayores que en los otros modos de operación. Cuando la anchura de pulso es lo suficientemente pequeña, del orden de fs, la energía de pulso no se transmite al medio circundante en el material y no existe zona afectada térmicamente por el tratamiento.

Tiempo de interacción.

Cuando el modo de trabajo es continuo, el tiempo de interacción se define como el tiempo que tarda el haz láser en recorrer una distancia igual al diámetro del spot. El efecto energético que causa el pulso en un punto de la superficie se produce durante todo el tiempo que el haz está incidiendo sobre ese punto. Para el modo de trabajo pulsado, el tiempo de interacción queda definido por la tasa de repetición del pulso y por su anchura temporal.

Intensidad de la radiación.

La distribución está determinada por los modos transversales electromagnéticos (TEM_{mn}) de la cavidad resonante del sistema láser. Cada uno de los modos tiene una distribución característica de la energía del haz láser. El modo de más bajo orden, es el modo gaussiano el cual presenta elevada coherencia espacial y permite un punto de focalización más pequeño.

Densidad de potencia o irradiancia.

La densidad de potencia se define como la cantidad de potencia P irradiada por unidad de superficie A

$$\rho(P) = P/A \text{ (W / m}^2\text{)}$$

La superficie que irradia el láser se puede aproximar al tamaño del spot del haz láser. El área irradiada se puede modificar cambiando el tamaño del spot, con ayuda de una lente que permita enfocar o desenfocar el haz (Puche Roig, 2008).

2.2.2. Propiedades del material

Propiedades Ópticas

Reflectancia (R) y absorbanza (A).

R se define como el cociente entre la intensidad de luz irradiada y la reflejada; indica la cantidad de radiación que no contribuye al calentamiento del material, permitiendo conocer el umbral de potencia necesario para lograr un tratamiento superficial efectivo. Alrededor del 63% de la luz que incide sobre una superficie es absorbida en una capa cuyo espesor es alrededor de $1/\alpha$ cm, es decir, el inverso del coeficiente de absorción. Los efectos térmicos inducidos por esta absorción se propagan hacia el interior del material por vibraciones reticulares.

Propiedades termodinámicas.

Calor Específico, C.

Se define como la cantidad de energía necesaria para incrementar un grado centígrado la unidad de masa del material. A mayor valor de C, mayor cantidad de energía hay que aportar a un material para incrementar su temperatura.

Calor latente de fusión y evaporación, L_f , L_v .

El calor latente, es la energía que hay que suministrar a la unidad de masa del material para que experimente el cambio de estado de sólido a líquido o de líquido a gas. A mayor valor de estas magnitudes mayor cantidad de energía hay que aportar para que se produzca el cambio de estado.

Conductividad térmica, κ .

La conductividad térmica es un coeficiente que relaciona el flujo de calor con el gradiente térmico. A mayor κ de un material, mayor es la propagación del calor en su interior a partir de un foco de energía, como puede ser un haz láser.

Difusividad térmica, k .

Es una propiedad específica de cada material para caracterizar la conducción de calor en condiciones no estacionarias. Éste valor describe cuán rápido un material reacciona a un cambio de temperatura.

2.3. Fenómenos ocurridos en la interacción láser-materia

Durante el procesamiento láser, el fenómeno más importante es la absorción. Cuando existe absorción en el material puede ocurrir un calentamiento, fusión, vaporización, etc. El proceso de interacción del láser con un material es un proceso muy complejo que requiere conocimiento de varias disciplinas de la física (Patel, Gohil, & Rajpurohit, 2013). Algunos de los fenómenos que ocurren son:

Absorción de la radiación: la absorción puede ser explicada como la interacción de la radiación EM con los electrones (libres o enlazados) del material. El proceso de absorción se refiere algunas veces como una fuente secundaria de energía dentro del material y es usada para determinar la extensión de los efectos sobre el material durante el proceso de interacción.

Efectos térmicos: Cuando un haz láser de intensidad I_0 incide sobre la superficie de un material, éste produce la excitación de los electrones libres (en metales), vibraciones (en aislantes) o ambos (en semiconductores). Esta energía es convertida rápidamente en calor. El fenómeno es seguido de otros varios procesos de transferencia de calor como la conducción dentro de materiales y la convección y radiación de la superficie (Figura 7).

Calentamiento: Las características importantes de los cambios de temperatura durante la irradiación láser se pueden resumir como:

- En una superficie ($z=0$) la temperatura aumenta con el incremento en el tiempo de irradiación, alcanzando el máximo en el tiempo de duración del pulso y entonces rápidamente decrece. En una gráfica de temperaturas, el calentamiento y enfriamiento son separados claramente en el tiempo que corresponde a la duración del pulso (Wilson & Hawkes, 1987).
- A cierta profundidad del material la temperatura incrementa con el tiempo de irradiación, llega a un máximo y luego decrece; sin embargo, el máximo de temperatura no llega exactamente en la duración del pulso, sino a un tiempo mayor. El tiempo para alcanzar la temperatura máxima aumenta conforme la profundidad por debajo de la superficie del material es mayor.

Fusión: En el fenómeno anterior, se considera que la densidad de potencia láser incidente es suficiente para calentar el material sin ninguna transformación de fase. Sin embargo, la temperatura de la superficie puede alcanzar el punto de fusión a densidades de potencia lo suficientemente altas para lograr fundir al material.

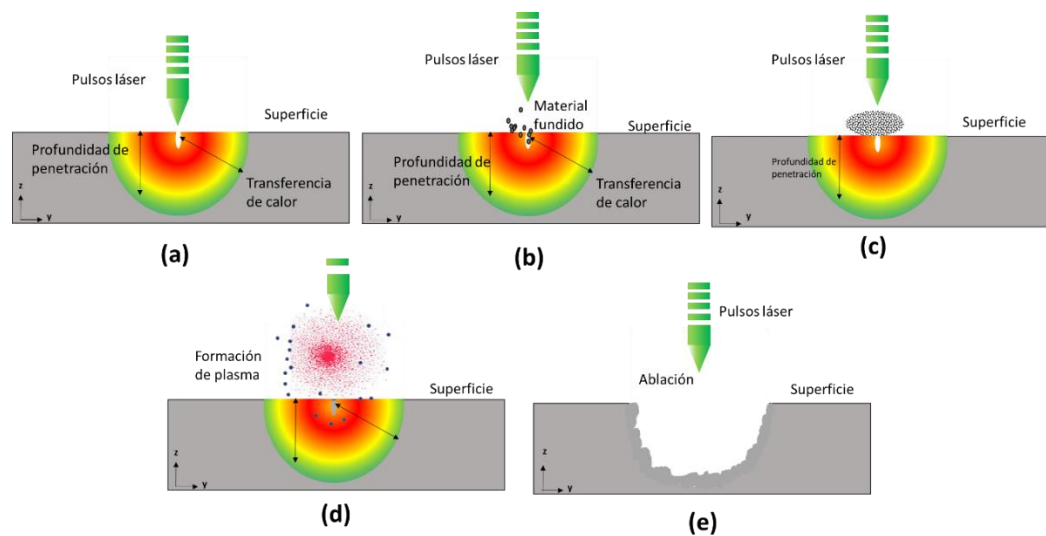


Figura 7. Efectos de la interacción láser material. (a) Calentamiento, (b) fusión, (c) evaporación, (d) formación de plasma y (e) ablación.

Vaporización: Una vez que la temperatura de la superficie alcanza el punto de ebullición, un aumento adicional en la densidad de potencia del láser o el tiempo del impulso provocan la remoción del material evaporado de la superficie sin aumento adicional de la profundidad de fusión. La vaporización superficial se inicia cuando la intensidad del láser es suficientemente alta (I_0 entre 10^5 - 10^8 W/cm²).

Formación de plasma: Cuando el material se irradia con una intensidad láser lo suficientemente alta, se produce una evaporación superficial significativa. Una vez iniciada la vaporización, las interacciones entre el vapor resultante y el haz láser incidente son importantes para determinar el efecto global de la irradiación láser sobre el material. Una de las interacciones más importantes es la ionización del vapor. El vapor altamente ionizado se denomina plasma.

Ablación: El término ablación se usa generalmente para procesos de eliminación de material mediante interacciones foto-térmicas o foto-químicas. En el proceso foto-térmico, la energía láser absorbida se convierte en energía térmica en el material. El subsiguiente aumento de la temperatura en la superficie puede facilitar la eliminación del material debido a la generación de tensiones térmicas.

2.4. Procesamiento de materiales con láser

La utilización del láser en el procesamiento de materiales ha sido explorada desde los inicios del desarrollo del láser en 1960. Algunos usos recientes han sido orientados a aplicaciones de alto impacto tecnológico e industrial como son: la soldadura con láser, el mecanizado, el micromecanizado, los nanoprosesos y los tratamientos térmicos de materiales, entre otros (Gower, 2000).

La texturización superficial es una poderosa técnica para conseguir modificaciones topográficas o microestructurales que producen una mejora en las características del material en uso. Existen diferentes métodos de texturización superficial basados en métodos químicos, físicos o mecánicos. El empleo de láseres ha ganado interés debido a que es posible modificar las características superficiales de distintas clases de materiales sin cambiar sus propiedades másicas. Las características de las texturas son determinadas por los parámetros láser y las propiedades físico-químicas del material que se desea modificar.

2.4.1. Estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS)

Las estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS), son un fenómeno universal que ocurre en los sólidos como consecuencia de la irradiación con láseres

polarizados. Las LIPSS se observan como un relieve superficial de líneas periódicas o cuasi-periódicas que muestran una clara correlación con la longitud de onda y la polarización del láser. Estas estructuras se pueden generar en casi cualquier material incluyendo metales, semiconductores y dieléctricos (Bonse, Kriger, Hihm, & Rosenfeld, 2012), con láseres continuos y pulsos de hasta unos pocos fs. La formación de las LIPSS implica una compleja secuencia de procesos físicos durante y posterior a la incidencia de pulso. La absorción de radiación por el material irradiado es seguida por la transferencia de la energía al sólido y por una variedad de efectos posteriores que pueden ser térmicos e incluso fenómenos hidrodinámicos o químicos. No existe una teoría universal actual que involucre toda la variedad de mecanismos que ocurren durante la irradiación superficial de pulsos repetitivos y los fenómenos de retroalimentación, por lo que varios aspectos todavía se discuten actualmente en la literatura.

Actualmente, existe una gran investigación sobre este tipo de estructuras. Esta investigación exponencial se demuestra en la Figura 8 que proporciona el número de publicaciones por año durante los últimos veinte años.

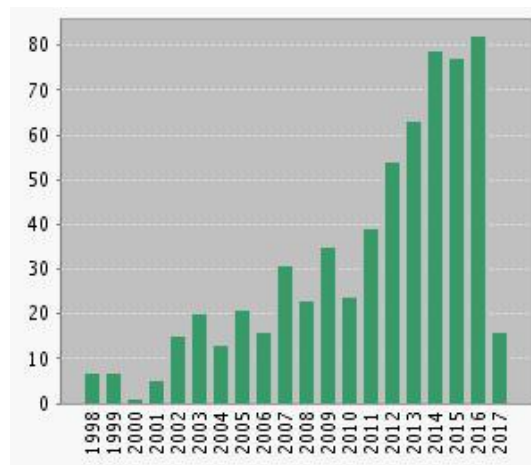


Figura 8. Número de investigaciones sobre LIPSS, publicadas por año, desde 1998 hasta la fecha. Datos obtenidos de ISI Web of Knowledge database, buscado con el término “Laser-induced periodic surface structures”.

Desde el descubrimiento de las LIPSS (Birnbaum, 1965), este fenómeno se ha convertido en un boom científico. Birnbaum reportó por primera vez LIPSS sobre

germanio y atribuyó su formación a un efecto de difracción. Unos años más tarde, se sugiere que las LIPSS se generan a través de la interferencia del haz láser incidente con la luz dispersada en los defectos superficiales (Emmony, Howson, & Willis, 1973). Además de la longitud de onda, de la radiación y la dirección de polarización, se demostró que la fluencia láser por pulso F y el número de pulsos N son clave para controlar experimentalmente la formación de LIPSS.

Sipe y sus colaboradores acuñaron por primera vez el acrónimo de LIPSS (Sipe, Young, Preston, & van Driel, 1983). Analizaron teórica y experimentalmente las interacciones de la radiación EM con una superficie microscópicamente rugosa mediante la introducción de la teoría del factor de eficacia, la cual describe una absorción no homogénea que depende de los parámetros láser y de la superficie. Esta es la teoría más aceptada actualmente sobre la formación de LIPSS. Sin embargo, esta teoría no incluye ningún fenómeno de retroalimentación y que algunos tipos de LIPSS no son adecuadamente descritos por ella.

El aumento de publicaciones sobre LIPSS fue causada principalmente por la observación de un tipo "no-clásico" de LIPSS con períodos significativamente más pequeños que la longitud de onda de irradiación. Estas estructuras se denominan HSFL (LIPSS de alta frecuencia espacial), se distinguen claramente de las LIPSS clásicas de periodicidad cercana a la longitud de onda, denominadas LSFL (LIPSS de baja frecuencia espacial). Ambas se pueden distinguir en la figura 9.

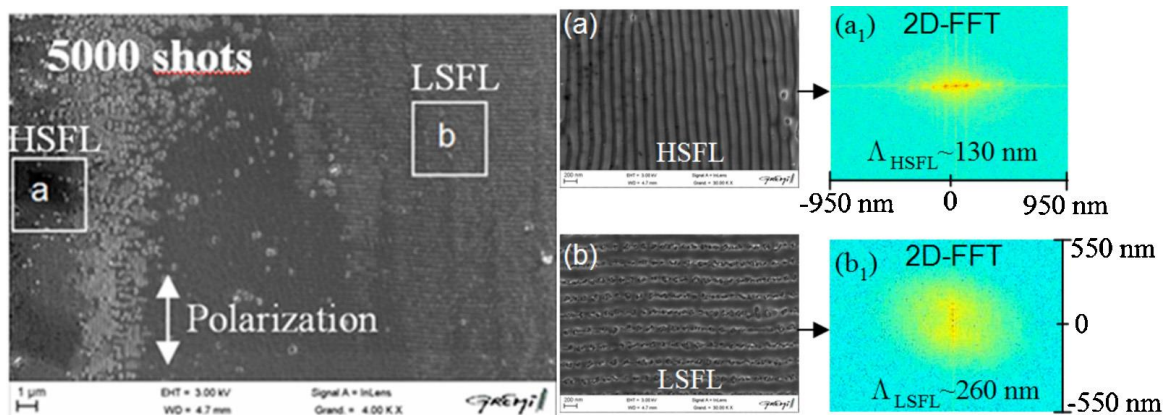


Figura 9. HSFL y LSFL sobre Cu/Si irradiadas con 500 pulsos de ps a una fluencia $F=43\text{mJ}/\text{cm}^2$. a) y b) son magnificaciones de las HSFL y LSFL respectivamente. Las imágenes de 2D-FFT de a y b son mostradas como (a1) y (b1) respectivamente (Trang, Huynh, Petit, & Semmar, 2014).

Para incidencia normal, las LSFL típicamente exhiben períodos cercanos o ligeramente menores que la longitud de onda de irradiación, mientras que las HSFL tienen períodos más pequeños que la mitad de la longitud de onda de irradiación. Sobre materiales absorbentes tales como semiconductores y metales, las LSFL están normalmente orientadas perpendicularmente a la polarización del haz de láser. Generalmente estas estructuras se forman por la interacción del haz láser incidente con una onda EM dispersa en la superficie rugosa y puede provocar la excitación de Polaritones Plasmónicos Superficiales (Kumar Das , Messaoudi, Debroy, McGlynn, & Grunwald, 2013). Cabe señalar que las LSFL pueden formarse también en el régimen no ablativo por fusión local y fenómenos de solidificación rápida, esto es que la energía óptica depositada no es suficiente para la eliminación del material. Sin embargo, la rápida solidificación de las regiones fundidas puede dar lugar a cambios locales de la estructura del material cerca de la superficie, lo que resulta en un patrón periódico de regiones amorfas y cristalinas.

Por otro lado, las HSFL se forman en fluencias muy cerca del umbral de daño del material irradiado y predominantemente para duraciones de pulso en el intervalo ps-fs. Las HSFL están orientadas en paralelo o perpendicular a la polarización del haz láser, dependiendo del material. Se manifiestan en dos formas diferentes: el tipo HSFL-I se observa principalmente en dieléctricos y semiconductores y consiste en ranuras periódicas muy estrechas que tienen anchuras de unas pocas decenas de nanómetros solamente. Por el contrario, las ranuras del segundo tipo HSFL-II muestran profundidades de sólo unas pocas decenas de nanómetros junto con períodos que se aproximan al rango de sub-100 nm. Estas HSFL superficiales a menudo se observan en las superficies metálicas, como el titanio o el níquel.

2.4.2. Aplicaciones de las LIPSS

La estructuración con LIPSS produce cambios en las características superficiales de diferentes materiales, lo que da lugar a varias aplicaciones de superficies cubiertas de LIPSS. La mayoría de estas aplicaciones requieren el procesamiento homogéneo de LIPSS en grandes superficies. Esto se realiza típicamente mediante un escaneo lineal

del haz láser a través de la superficie de la muestra. Algunos de sus potenciales usos se describen a continuación:

- A. **Coloración de superficies.** Una aplicación prometedora de LIPSS surge del hecho de que actúan como rejillas de difracción, generando coloración en las zonas irradiadas. Dependiendo del tamaño, orientación de los surcos y de los ángulos de la luz incidente y de observación, se pueden observar diferentes tonos de colores en la parte visible del espectro EM (Dusser , y otros, 2010). Además, el período Λ de las LIPSS y a su vez, el color del material procesado por láser puede ser ajustado por la longitud de onda del láser. El control de color por LIPSS hace viable varias aplicaciones, tales como marcado láser, almacenamiento de datos ópticos, anti-falsificación, encriptación o decoración (Ou , Huang , & Zhao, 2014).
- B. **Mojado.** Además del aspecto óptico, las propiedades de humectación de las superficies cubiertas de LIPSS también son afectadas, en comparación con los materiales no estructurados. Por ejemplo, el ángulo de contacto (AC) podría ser aumentado de 100° para la superficie sin procesar, hasta 150° , dependiendo de las características de las LIPSS (Zorba , y otros, 2008). Cuando una superficie de este tipo es cubierta por un líquido, el aire queda atrapado bajo el líquido, cambiando en ciertos casos de una superficie superhidrofílica ($AC < 30^\circ$) a superhidrofóbica ($AC = 120^\circ - 160^\circ$) (Kietzig, Hatzikiriakos, & Englezo, 2009).
- C. **Crecimiento celular.** Las superficies cubiertas de LIPSS también son de interés para aplicaciones médicas. Por ejemplo, los materiales a base de titanio son utilizados como reemplazos en las articulaciones y se utilizan debido a la osteointegración y al aumento en la vida útil (Bush, Nayak , Nair , Gupta, & Laurencin, 2011). Además, se ha demostrado que las células se alinean a lo largo de las LIPSS y que existe una correlación entre la altura de las LIPSS y la difusión celular (Raimbault, y otros, 2016). Lo mismo se ha observado para materiales poliméricos como el poliestireno (PS) (Rebollar , y otros, 2008).
- D. **Tribología.** Se reconoce un gran potencial de las LIPSS para aplicaciones tribológicas, esto es, la fricción, el desgaste y lubricación que tienen lugar

durante el contacto entre superficies. Se ha informado el mejoramiento del rendimiento tribológico en superficies con LIPSS, en comparación con superficies no estructuradas (Mizuno , y otros, 2006). El rendimiento no solo depende de las características de las LIPSS (periodo, altura, etc.) sino también del tipo de material.

- E. **Otras Aplicaciones.** Aparte de las aplicaciones anteriormente resumidas, se han reportado usos adicionales de LIPSS para la funcionalización de superficies. Varios autores demostraron el efecto de LIPSS en aplicaciones analíticas basadas en Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie (SERS por sus siglas en inglés Surface Enhanced Raman Scattering), donde la excitación plasmónica y los efectos de superficies rugosas características pueden mejorar la señal espectroscópica de hasta tres órdenes de magnitud (Chang , y otros, 2011).

CAPÍTULO 3. Técnicas de caracterización

El concepto de caracterización se refiere a la obtención de información detallada sobre la disposición espacial de los átomos que conforman un material, además de conocer la naturaleza atómica de los elementos presentes (Morán López & Rodríguez López, 2012). Una caracterización involucra la medición del mayor número de propiedades físicas y químicas, identificar imperfecciones, defectos, impurezas, etc. Dicha caracterización se logra a partir de la interacción de algún tipo de señal (fotones, electrones, fuerzas electrostáticas, etc.) con la superficie del material; esta perturbación o agresión nos permite conocer o predecir las propiedades de un material y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones.

En este capítulo se presenta una breve descripción del fundamento físico en el cual se basan las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto de tesis.

3.1. Perfilometría

Es una técnica que se utiliza para medir el perfil de una superficie. Un perfilómetro mide la topografía de una muestra para proporcionar una imagen topográfica de su superficie. Los perfilómetros están equipados con una punta fina de diamante que se hace recorrer sobre una sección lineal de la superficie a analizar (Millice, 2017). El perfil de un trazo sobre una superficie se consigue mediante un sensor electromagnético. Las variaciones de alturas son registradas y el conjunto de datos da lugar a un perfil lineal. La extensión del trazo, la fuerza aplicada sobre la superficie por la punta y otros parámetros son controlados desde una computadora quien comanda las mediciones.

Un perfilómetro se usa principalmente en la medición de espesores de películas delgadas planas, altura de cráteres y detalles topográficos de interés en la superficie, así como la cuantificación de parámetros estructurales de superficies, como la rugosidad.

3.2. Microscopía óptica

La microscopía óptica consiste en hacer pasar luz visible de una fuente (difractada, reflejada o refractada en el objeto de estudio) a través de lentes ópticos simples o múltiples, para lograr una vista ampliada de la muestra. La imagen resultante puede ser detectada directamente por el ojo humano, impresa en una placa fotográfica o registrada, mostrada digitalmente y eventualmente almacenada en algún soporte digital (Díez Guerra, 2004).

Varias de las muestras que son observadas por esta técnica requieren una preparación previa. Esto depende del tipo de análisis y las diferentes técnicas de iluminación: transmisión, reflexión, campo claro (BF), campo oscuro (DF), luz polarizada (POL) o luz UV.

La técnica de microscopía se utilizará en este proyecto para obtener fotografías en reflexión, de los depósitos de bismuto.

3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) agrupa un conjunto de técnicas que permiten la caracterización morfológica, estructural y de composición de superficies sólidas mediante imágenes con diferente grado de resolución. Mediante esta técnica son adquiridas imágenes de la superficie de una muestra a partir de su interacción con un haz de electrones enfocado sobre la misma (Amelinkx, 1996). Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizado en función de la energía del haz de electrones incidente y las características propias de la muestra. Las emisiones de partículas por el material (electrones o fotones) que pueden ser analizadas son:

- Electrones secundarios (SE), extraídos de la muestra por el haz de electrones incidente ofreciendo información sobre la morfología superficial de la muestra.
- Electrones retrodispersados (BSE), que son reflejados elásticamente por los átomos de la muestra y dan información sobre la distribución de elementos químicos en la misma.

- Fotones con energías en el rango de los Rayos X, característicos de los átomos del material bajo estudio (Energía Dispersiva de Rayos X, EDX). Esta radiación es producida por el retorno a su estado de equilibrio de átomos previamente excitados por un haz de electrones muy energético.
- Fotones con energías en el visible, resultantes de la recombinación de pares electrón – hueco que han sido previamente creados por la incidencia del haz de electrones sobre la muestra. Esto último es el fundamento de la Cátodo-luminiscencia que permite el análisis de la composición local, identificación de estructuras de bandas y detalles sobre el crecimiento de las muestras.

Esta técnica servirá para obtener micrografías de la topografía de los depósitos y observar la calidad superficial de las películas, es decir, que tan lisas o salpicadas se observan. De acuerdo a lo observado, se podrá determinar si se cambian o se mantienen los parámetros de depósito, de tal forma que se obtengan películas lo más lisas y homogéneas posibles.

3.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El AFM es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica (Faraldos & Goberna, 2014). Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir, y sin la necesidad de emplear vacío.

Modos de trabajo:

- Topografía en modo contacto, en aire y en líquido (medidas de rugosidad superficial, altura de capas, escalones, terrazas o la forma o distribución de objetos en la superficie).
- Topografía en modo tapping, en aire y en líquido, con la correspondiente imagen de fase (medidas del contraste composicional de diferentes materiales).
- Medidas mecánicas, tanto en contacto como en tapping, y en aire o en líquidos (obtención de curvas deflexión-desplazamiento).

- Medidas de potencial de superficie que permite detectar la presencia de cargas en la superficie de la muestra.
- Medidas de fuerzas magnéticas (MFM) que permiten observar dominios magnéticos que no son visibles en el modo topográfico.
- Medidas de fuerzas eléctricas (EFM) sobre la superficie de la muestra.
- Medidas de nanoindentación para obtener información sobre la dureza de una muestra o la adhesión y durabilidad de una película.

La técnica de AFM se utilizará para caracterizar topográficamente las zonas irradiadas. Si la formación de LIPSS es posible, será necesario determinar secciones transversales para conocer la altura y separación de los surcos.

3.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Es una técnica no destructiva que proporciona información sobre los elementos presentes en la superficie de una muestra, detectando casi cualquier elemento, con excepción del H y el He, así como sobre el estado de oxidación y/o coordinación de la misma. Se pueden llevar a cabo también estudios de distribución de elementos en función de la profundidad de la muestra, de manera destructiva (perfiles de concentración, que alcanza mayor profundidad) o no destructiva (XPS con resolución angular). Con un haz de rayos X se excitan los niveles más internos de los átomos, esto provoca la emisión de fotoelectrones que proporcionan la información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor (Watts & Wolstenholme, 2003).

Los límites mínimos de detección se encuentran en el intervalo de 0.1 a 0.5 por ciento en peso dependiendo del elemento. Cuenta con un sistema de compensación de carga por flujo de argón para analizar muestras no conductoras y una platina para análisis angular en el intervalo de $\pm 60^\circ$ con respecto a la superficie de análisis.

Con esta técnica se determinarán perfiles de concentración en las películas, esto para asegurarse de que las películas están compuestas 100% de bismuto o bien, si existe algún porcentaje de otro elemento en las muestras.

3.6. Espectroscopía micro-Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente (Lewis & Edwards, 2001). 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 a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

La espectroscopía Raman tiene las ventajas frente a otras técnicas de caracterización de compuestos que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis. Con esta técnica se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos sin destruir las muestras y sin preparación especial y además se pueden analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso.

La técnica de espectroscopía Raman es utilizada para determinar los cambios a nivel estructural de las películas antes y después de la irradiación.

3.7. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la **Ley de Bragg**, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. La difracción de rayos en una muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red (Mascaros , 2002).

La difracción de rayos-X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluyendo fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos delgados, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Esta técnica es quizá la más importante de todo el proyecto, ya que es necesario determinar la estructura cristalina de todos los depósitos que se obtengan para observar si existe un cambio en la orientación cristalográfica de las muestras cuando alguno de los parámetros de depósito es modificado.

CAPÍTULO 4. Metodología experimental

A continuación se detallarán los parámetros utilizados para el depósito de las películas de bismuto por ablación láser, así como las condiciones de irradiación para el proceso de formación de LIPSS.

4.1. Depósito de películas delgadas de bismuto

El depósito de las películas de bismuto involucra procesos desde la preparación de los blancos de bismuto puro, limpieza de los sustratos, preparación de la cámara de vacío y caracterización del plasma generado durante la ablación láser. A continuación se describirá cada uno de estos pasos.

a) Fabricación de los blancos de bismuto.

Para fabricar los blancos se utilizó un horno tubular (1 m de largo x 10 cm de diámetro). El esquema de la figura 10 representa un corte transversal del interior del horno. Dentro del horno se coloca un tubo de cuarzo con un diámetro de 6 cm y 1.5 m de longitud; a su vez, dentro del tubo se introduce un vaso de 2.5 cm de diámetro, el cual es relleno con agujas de bismuto comercial (alrededor de 100 gr). Los extremos del tubo son sellados herméticamente con tapones de látex. Una de las entradas del tubo es conectada a una fuente de gas argón de alta pureza. El argón desplazará el aire por el otro extremo del tubo, usado como salida de aire. De esta forma, el bismuto puede ser fundido a su temperatura de fusión (271 °C), sin contaminantes que puedan alterar su composición.

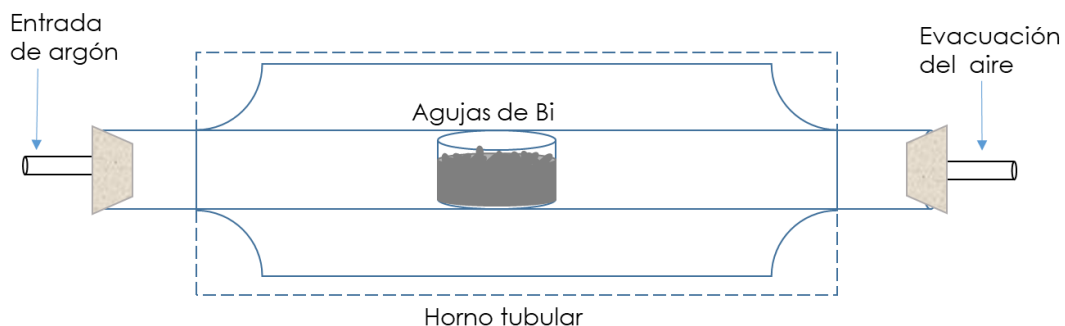


Figura 10. Esquema del interior del horno utilizado para la elaboración de los blancos de bismuto.

Cuando el argón haya desplazado todo el aire en el interior del tubo de cuarzo, el material es calentado a una temperatura de 230 °C durante 30 minutos, o hasta que el material se funda (271 °C). Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar sin desconectar el flujo de argón, hasta que el material solidifique. Una vez que el material haya solidificado totalmente, es necesario pulir la superficie cuidadosamente para obtener un disco lo más homogéneo posible en topografía. La limpieza del blanco consiste simplemente en un enjuague con etanol y secado con aire. Después de la limpieza, el blanco es colocado dentro de la cámara, sobre una base giratoria.

b) Limpieza del sustrato

Los sustratos utilizados para los depósitos deben ser previamente lavados y secados antes de su recubrimiento. Fue utilizado vidrio tipo portaobjeto para depositar las películas, el cual es cortado en tamaños máximos de 2x2 cm². Cada uno de éstos es sumergido en extran (solución líquida alcalina para limpieza), y puesto a baño ultrasónico durante 5 minutos. Posteriormente se enjuagan con agua, se secan con aire comprimido, se sumergen en etanol y se sonicán durante otros 5 minutos, son secados nuevamente y finalmente el vidrio es adherido al porta-sustrato con cinta de carbono, dentro de la cámara. Cabe mencionar que los sustratos son marcados usando un plumón, haciendo pequeños puntos, que serán removidos cuando los depósitos sean lavados y que servirán posteriormente para poder determinar el espesor en diferentes zonas de las películas.

c) Vacío de la cámara

El vacío de la cámara se logra a través de un par de bombas mecánicas (prevacío) y una bomba turbomolecular. Antes de encender las bombas se verifica que todas las tapas de la cámara y la válvula de venteo estén cerradas. El prevacío se hace durante 20-30 minutos, o bien, cuando la presión ha llegado aproximadamente a 5×10^{-2} mbar. Después de esto, puede cerrarse una de las bombas de mecánicas de apoyo y encender la bomba turbomolecular.

Una bomba turbomolecular está constituida por una turbina o motor con álabes (paletas) que se mueven a velocidad supersónica (rotor) en la proximidad de álabes fijos (estator). La velocidad de rotación es de 60,000 rpm. El objetivo de los álabes

rotantes es modificar la trayectoria de las moléculas del gas para lograr un flujo macroscópico de las mismas, en la dirección de bombeo (fuera de la cámara). Para un bombeo eficiente es necesario que el álabe de la turbina golpee a cada molécula dirigiéndola hacia el estator antes de chocar con otra molécula y ser desviada de su dirección destino.

Con ayuda de la bomba turbomolecular, en la cámara se logra una presión base de 2×10^{-6} mbar. El tiempo requerido para llegar a esta presión se logra entre 1 y 2 horas. Cuando esto no sucede, significa que existe alguna fuga en algún punto de la cámara o conexiones. También puede deberse a que la cámara se encuentra muy sucia, es decir, tiene gran cantidad de aire y partículas de polvo u otros materiales, por lo que resulta más difícil para las bombas poder evacuar todos los contaminantes. Se puede acelerar el proceso de vacío calentando las paredes de la cámara con ayuda de una resistencia la cual rodea completamente todas las paredes exteriores de la cámara. Cuando la presión se encuentre en el intervalo de presiones mencionado, se puede comenzar con la ablación.

d) Parámetros láser

El equipo utilizado para la ablación es un láser pulsado de estado sólido Nd:YAG (Minilite II Continuum) con una longitud de onda de 1064nm (infrarrojo) en su emisión fundamental y su segundo armónico de 532nm (verde). La duración del pulso es de 7 ns y una frecuencia de repetición máxima de 15 Hz. La energía fue medida a la salida del resonador utilizando un medidor de energía y se obtuvo un valor de 30 mJ en el infrarrojo y alrededor de 15 mJ en el verde. Para el enfoque del haz se utilizó una lente convexa de 40 cm de distancia focal.

Para cambiar los valores de la fluencia se modificó el área de ablación, moviendo la posición de la lente y fijando la energía de salida del láser. La energía utilizada para hacer los cálculos de fluencia fue medida justo después de pasar por la ventana de la cámara y se comprobó que hay una pérdida de aproximadamente 8 mJ desde la salida del haz hasta el blanco, es decir, se midieron cerca de 22 mJ en 1064 nm y 11 mJ para 532 nm.

e) Caracterización del plasma

La técnica de ablación láser permite la variación de los parámetros del plasma como la energía cinética promedio de los iones (E_k) y la densidad de iones presentes en el plasma (N_p). La E_k determina en la mayoría de los casos, las características cristalinas y topográficas finales de las películas, mientras que N_p se refiere a la cantidad de iones por unidad de volumen y determina la velocidad de depósito.

El plasma obtenido durante la ablación fue caracterizado mediante una sonda plana de Langmuir, la cual consiste en un botón de acero inoxidable de 6 mm de diámetro. La sonda es conectada a una fuente de poder para suministrarle un voltaje. El valor del voltaje se fijará cuando la corriente de iones en la sonda alcance el nivel de saturación, esto ocurre a un valor de -50 V. La sonda es ubicada exactamente en la posición donde será colocado el sustrato posteriormente. La corriente de la sonda se obtuvo midiendo la caída de voltaje a través de una resistencia de 15 Ω ; esta señal se mide usando un osciloscopio digital Tektronix 500MHz. El esquema de conexión se muestra en la figura 12.

La señal detectada en el osciloscopio se obtiene mediante un trigger (fotodiodo) que detecta la señal del plasma como un reflejo de luz y el cual determinará el tiempo 0 en el cual el osciloscopio comenzará a registrar datos. La señal se grafica como una curva de tiempo de vuelo (TOF, por sus siglas en inglés *Time of Flight*). La curva TOF representa una distribución de energía y se asume que en el plasma hay iones de una sola especie química (Bi^+). En la figura 11 se representa una curva de tiempo de vuelo del Bi, obtenido para los cálculos correspondientes.

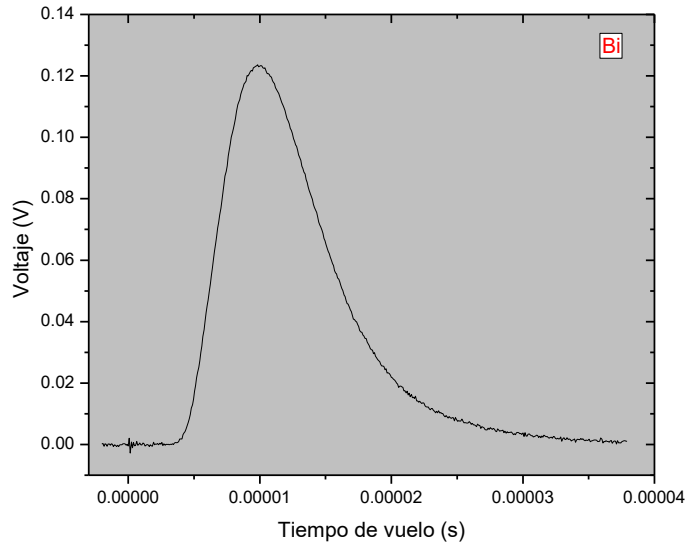


Figura 11. Ejemplo de una curva de tiempo de vuelo de iones de Bi, utilizada para el cálculo de E_k y N_p .

Para calcular la energía cinética promedio de los iones E_k a partir de las curvas TOF obtenidas, se utilizó la siguiente relación (Bulgakova, Bulgakov, & Bobrenok, 2000):

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{mL^2 \int_0^\tau I(t)t^{-2}dt}{2 \int_0^\tau I(t)dt}$$

donde m es la masa del ión, L es la distancia entre el blanco y la sonda, v es la velocidad del ión, $I(t)$ es la corriente que circula por la sonda y t es el tiempo que tardan los iones en recorrer la distancia L . La densidad de los iones del plasma N_p se calcula usando la expresión:

$$N_p = \frac{I_{sat}}{0.61Ae \sqrt{\frac{kT_e}{m}}}$$

I_{sat} se obtiene a partir de la curva TOF, tomando el valor máximo de corriente $I(t)$, A es el área de la sonda, e es la carga del electrón, k es la constante de Boltzman y T_e es la temperatura electrónica.

f) Depósito de películas

Todo el proceso de depósito se representa en el esquema de la figura 12. Una vez que se ha alcanzado la presión deseada dentro de la cámara, se puede iniciar el

depósito. Se enciende el motor para hacer girar el porta-blanco y evitar la formación de cráteres en el blanco durante la ablación. Posteriormente se enciende el láser y se coloca la sonda para tomar los datos del plasma; después de haber obtenido los datos del plasma, se retira la sonda y se coloca el sustrato para su recubrimiento.

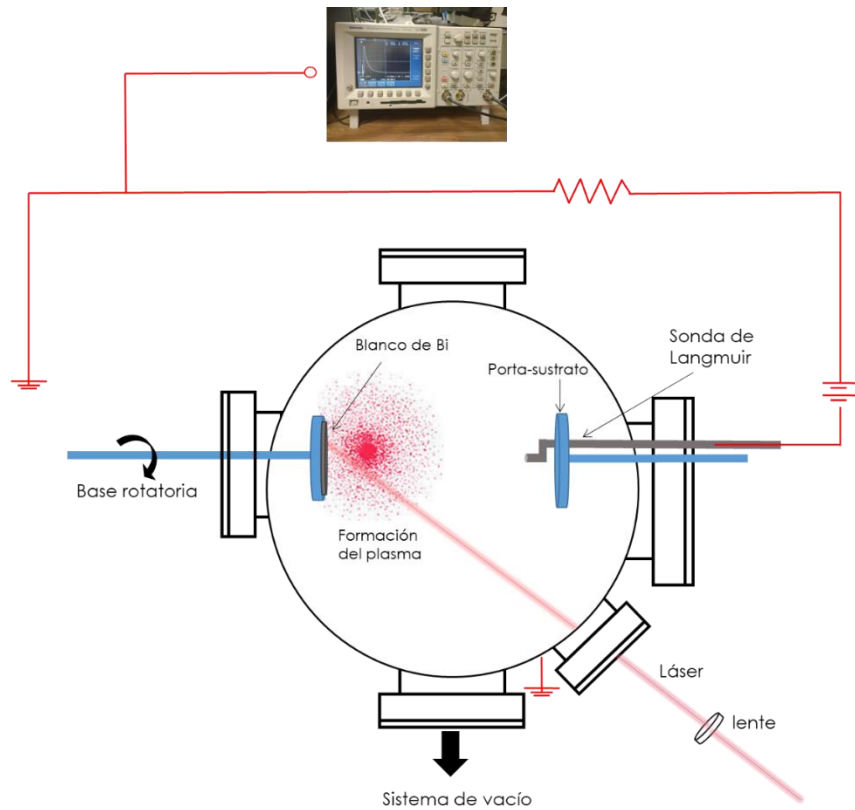


Figura 12. Esquema representativo del depósito de películas de bismuto

Se puede controlar fácilmente la distancia del blanco- sustrato. La distancia ideal para evitar salpicado en la superficie de las películas es de 6 cm y todos los depósitos fueron hechos a esta distancia. Los tiempos de ablación se variaron entre 10 y hasta 80 minutos, con el fin de obtener espesores semejantes con ambas longitudes de onda. El plasma es caracterizado antes y después del depósito de las películas para verificar si existe algún cambio drástico en el valor de las E_k 's o N_p 's.

Para calcular la fluencia se toma la energía final que tiene el láser al incidir en el blanco. El área irradiada se obtiene midiendo la marca final del spot láser que es grabado en el blanco durante la interacción con el láser, mostrado en la figura 13a).

Con este valor de energía y considerando que la posición del haz está enfocado, se tiene una fluencia máxima de 1.35 J/cm^2 en el caso de 1064nm . Para 532nm la fluencia máxima calculada es de 0.97 J/cm^2 . Una película de bismuto es mostrada en la figura 13b), la cual tiene un aspecto gris claro y semirreflejante.

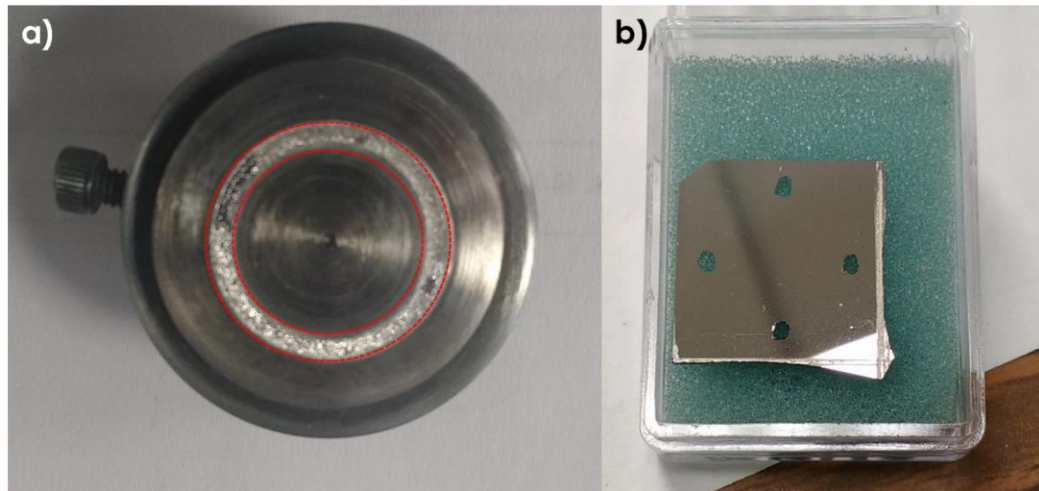


Figura 13. a) Blanco de bismuto después de la ablación. Se muestra el círculo grabado como consecuencia de la rotación del blanco. b) Depósito de bismuto obtenido por PLD con una longitud de onda de 1064nm .

Una vez obtenidos los depósitos y las características del plasma, las películas son sumergidas en etanol y puestas a vibrar para eliminar la tinta con que fueron marcados los sustratos, con el fin de determinar el espesor. Los puntos de tinta removidos se observan en la película de la figura 13b. Después de esta limpieza, se procede a la caracterización topográfica y estructural de las películas. Los resultados de dicha caracterización serán discutidos en el siguiente capítulo.

4.2. Proceso de formación de LIPSS

Posterior a la caracterización de las películas, el siguiente paso es el procesamiento superficial de las mismas, usando pulsos láser para la obtención de LIPSS. El experimento de irradiación de las películas de bismuto es bastante simple: básicamente consiste en hacer incidir pulsos láser directamente sobre las películas de bismuto utilizando un arreglo como el mostrado en la figura 14. El equipo utilizado para la irradiación es el mismo que se utilizó para el proceso ablación, durante la formación

de las películas: un sistema láser Nd:YAG con pulsos de nanosegundos. El haz es dirigido sobre la película de bismuto, la cual es colocada en una mesa de traslación con desplazamiento en 2 dimensiones, que permite el movimiento de la película para cambiar la posición de incidencia del haz. La posición de la muestra es perpendicular a la dirección de incidencia del láser.

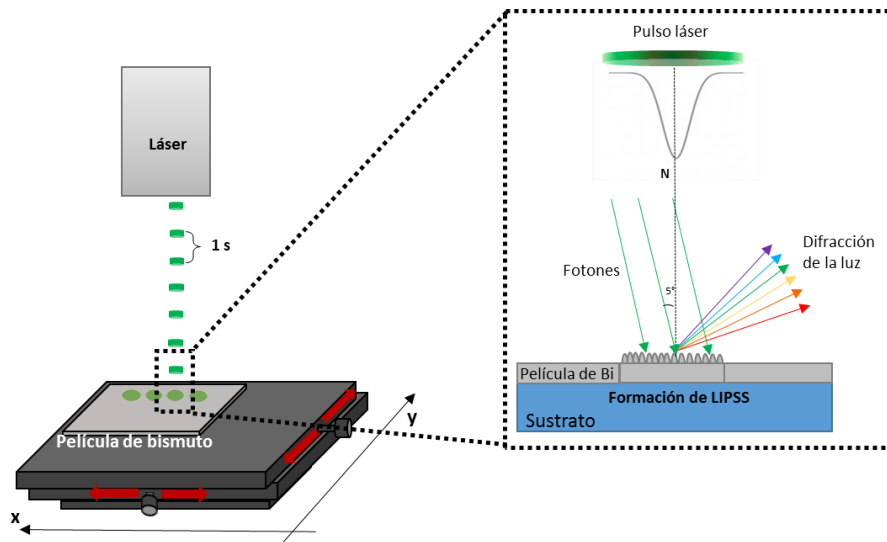


Figura 14. Arreglo experimental utilizado para la generación de LIPSS. Una serie de pulsos láser incide en una posición fija sobre la película de Bi, con una fluencia de 80 mJ/cm^2 por pulso. El resultado es un área donde se forman estructuras periódicas.

El haz tiene una ligera desviación de aproximadamente 5° con respecto de la normal a la superficie de la película, esto para evitar que existan fotones reflejados en la superficie de la película, que puedan regresar por el mismo camino óptico del haz y produzcan un daño en la cavidad interna del láser. Definimos un rango de distancia entre la fuente láser y la muestra entre 30 y 40 cm. Todos los experimentos fueron llevados a cabo sin control alguno de la atmósfera, es decir, en aire. Cabe recalcar que el haz láser del equipo utilizado tiene un perfil gaussiano, esto es, que la mayor intensidad de la luz se concentra en el centro del pulso.

4.2.1. Diseño experimental

Puesto que se desea inducir únicamente cambios superficiales sobre el material, se requiere conocer la energía umbral de ablación de las películas para trabajar por

debajo de ésta. En un proyecto de tesis anterior, se determinó la energía umbral de ablación para un solo pulso, de películas de bismuto sobre vidrio depositadas por Sputtering, utilizando el mismo láser. También se encontró el intervalo de pulsos necesarios para la formación de LIPSS (Reyes-Contreras, y otros, 2017). Se reportó que por encima de 100 mJ/cm² existe remoción de material con un solo pulso, por lo que se eligió una fluencia por debajo de este valor. Además se determinó que alrededor de 50 pulsos las LIPSS son formadas perfectamente en toda el área irradiada.

Los parámetros del láser utilizados se resumen en la siguiente tabla, se utilizaron los mismos que se reportaron en la referencia antes mencionada:

Tabla 1. Parámetros de irradiación utilizados para el proceso de formación de LIPSS

Longitud de onda	1064 nm y 532 nm
Duración de pulso	7 ns
Polarización	Lineal
Fluencia por pulso	80 mJ/cm ²
Número de pulsos	50
Frecuencia de repetición	1 Hz

Adicionalmente, también se hicieron irradiaciones con otro láser Nd:YAG (Lotis II), que posee el tercer armónico (266 nm, ultravioleta), recreando las mismas condiciones para las longitudes en el infrarrojo y visible.

4.3. Caracterización de las películas antes y después de la irradiación

Se analizaron las películas delgadas antes y después de la irradiación. Se debe mencionar que todo el proceso de depósito e irradiación de las películas de bismuto se realizó en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en el Departamento de Física. Las irradiaciones con el tercer armónico se realizaron durante la estancia de investigación en el laboratorio de Láseres, nanoestructuras y procesamiento de materiales, en el Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, en Madrid España.

Para la caracterización, los equipos utilizados también se encuentran en su mayoría en el ININ, con excepción de la caracterización por AFM, la cual se hizo con el equipo que se encuentra en el Laboratorio de Nano-termodinámica y Sistemas Complejos de

la Facultad de Ciencias UAEMéx y el equipo del Instituto de Estructura de la Materia, CSIC.

Los equipos utilizados fueron:

- Una cámara fotográfica convencional. Se tomaron fotografías de los depósitos.
- Un perfilómetro KLA Tencor D-120. Las mediciones se hicieron en los escalones hechos en la película para este propósito. Se hicieron barridos de 0.6 mm en distintas zonas de las películas.
- Un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6510 LV. Todas las micrografías se obtuvieron con electrones secundarios y magnificaciones de 2000x, utilizando un voltaje de 20 kV.
- Un difractor de rayos X Bruker D8 Discover. Para investigar la estructura cristalina se utilizó una fuente de rayos X proveniente de un blanco de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y usando el método de medición θ - 2θ . Los patrones de difracción fueron obtenidos entre 20 y 60° (rango de 2θ).
- Un equipo de XPS (Thermo Scientific K-Alpha). Para las mediciones se utilizó la línea $\text{K}\alpha$ del Al (1486 eV) como fuente de rayos X. Los resultados fueron obtenidos después de un erosionado ligero con iones de argón, obteniendo datos cada 5 segundos hasta un total de 180 segundos, con la intención de conocer la composición de la película a distintas profundidades.
- Un sistema micro-Raman (HR-800 LabRaman, Jobin-Yvon-Horiba). La excitación del material se induce por medio de un láser Nd:YAG ($\lambda= 532 \text{ nm}$) con una potencia máxima de 3 mW en la muestra. El láser es enfocado con un objetivo de microscopio de 50X, mismo que sirve para coleccionar la luz dispersada. Se utilizó una rejilla de difracción de 600 líneas/mm. Por cada espectro Raman se realizaron 50 adquisiciones con un tiempo de exposición de 5 segundos cada una.
- Un microscopio de fuerza atómica (Nanosurf Easyscan 2) y un equipo Nanoscope IIIA Multimode, Veeco. Para caracterizar las zonas irradiadas fue utilizado el modo tapping del AFM, con el fin de evitar algún posible daño de

la punta sobre la muestra. Se obtuvieron imágenes de 5x5 y 10x10 micras cuadradas, haciendo 512 barridos (líneas) por cada imagen.

Las zonas irradiadas únicamente fueron caracterizadas por AFM y Raman.

CAPÍTULO 5. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se presentan en cuatro secciones: la primera corresponde a la caracterización del plasma de ablación, el cual determina las características finales de los depósitos. En la segunda, los espesores de las películas obtenidas, posteriormente la caracterización morfológica y estructural de los depósitos y finalmente se analizaron las irradiaciones hechas sobre las películas.

5.1. Caracterización del plasma. Datos de sonda

Depósitos de Bi con 1064nm

La fluencia mínima utilizada para hacer depósitos con esta longitud de onda fue de 0.7 J/cm^2 . Cuando la distancia entre la lente y el haz es igual a la distancia focal de la lente se obtiene una fluencia máxima de 1.35 J/cm^2 . Con estos valores de fluencia se depositaron las películas y se calcularon los valores de E_k y N_p con ayuda de las ecuaciones de la sección 4.1e) a partir del análisis de las curvas TOF mostradas en la figura 15. La máxima E_k calculada para estas muestras fue de 40 eV con una densidad de iones alrededor de $3 \times 10^{12} \text{ iones/cm}^3$.

Depósitos con 532nm

En el caso de los depósitos con 532nm, se obtuvieron fluencias entre 0.82 y 0.95 J/cm^2 . Al cambiar la longitud de onda, los datos de sonda reflejan un aumento en la E_k , entre 70 y 100 eV. En la figura 15 se hace una comparación entre las curvas TOF para 1064nm y 532nm. Se puede observar que el máximo de voltaje para 1064nm es poco menos de la mitad que el caso de 532nm, esto indica que los iones en el plasma son más rápidos para 532 nm que 1064 nm. En cuanto a N_p , se obtuvo un valor de $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, lo cual es ligeramente mayor que en caso de 1064nm pero ambos valores se encuentran en el mismo orden ($10^{12} \text{ iones/cm}^3$).

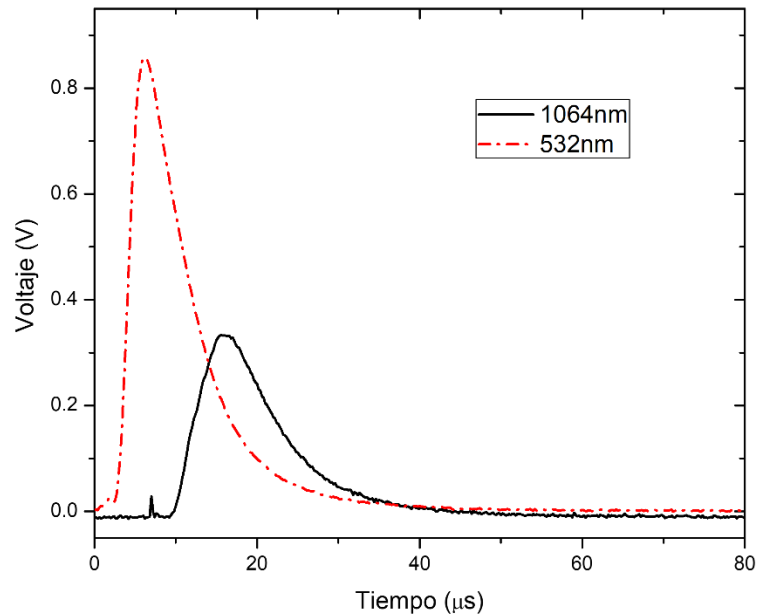


Figura 15. Curvas de tiempo de vuelo para los plasmas generados con longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm.

Se sabe que la longitud de onda λ del láser juega un papel importante en la absorción de la luz láser en el blanco. Para el caso de metales, el coeficiente de absorción α decrece cuando λ aumenta. Sin embargo, han reportado estudios en depósitos (algunos óxidos) que indican que a menor longitud de onda, se obtienen láminas no sólo con menor densidad de partículas, sino también que éstas presentan un menor tamaño, lo cual indica que a menor λ se tiene una mayor absorción (Chrisey & Hubler, 1994). Como el bismuto es un semimetal y tiene características más parecidas a un no metal, se ha reportado que su coeficiente de absorción aumenta conforme disminuye la longitud de onda (Hagemann, W., & C., 1975). Por ello, el Bi absorbe mejor para el visible y UV.

5.2. Determinación de los espesores

Las películas hechas con el haz infrarrojo tienen tasas de depósito de hasta 40 nm/min, mientras que las depositadas con el verde solo alcanzan tasas de 7.5 nm/min. La figura 16 muestra los espesores alcanzados durante un tiempo de ablación de 20 minutos, con ambas longitudes de onda, lo cual refleja claramente que la tasa de depósito con el láser infrarrojo es mucho mayor que el caso del verde. Esto muestra

una fuerte influencia de la longitud de onda de ablación para la formación de películas delgadas.

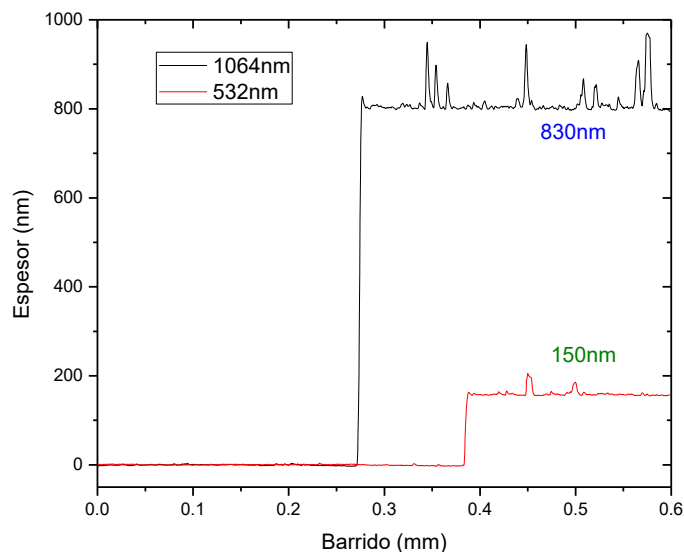


Figura 16. Comparación de los espesores de dos películas depositadas con longitudes de onda de 1064 y 532nm, obtenidos por perfilometría. El tiempo de depósito fue de 20 minutos para los dos casos.

De acuerdo a los datos de sonda calculados en la sección anterior, las densidades de los iones son muy parecidas en ambos casos; esto supondría que la cantidad de material eyectado del blanco es la misma, sin embargo se obtiene un recubrimiento mucho más grueso con 1064nm que con 532nm. No obstante se debe tomar en cuenta que durante el proceso de ablación el material que se desprende del blanco está conformado por iones, electrones e incluso átomos neutros. Estos últimos no son detectados por la sonda ya que con ella solo es posible ver cargas o iones. Como el bismuto absorbe menos radiación en el infrarrojo, es posible que en este intervalo se generen más átomos neutros que en caso del visible. Esto explica por qué se tienen espesores mayores con 1064 nm, independientemente del valor de las fluencias. Para comprobar esto, puede hacerse uso de la Espectroscopía de Emisión Óptica (OES), la cual es una técnica de análisis elemental que mediante la identificación de líneas de emisión características de cada elemento y se pueden conocer las especies presentes en el plasma, ya sea átomos neutros, una vez ionizados, dos veces ionizados, etc. En este proyecto no se caracterizó el plasma por esta técnica, sin embargo es necesario hacerla, como trabajo a futuro.

5.2.1. Igualación de los espesores

Con el fin de mantener constantes a la mayoría de los parámetros que pudiesen afectar el proceso a la irradiación posterior de las películas, se sintetizaron capas con espesores parecidos. Para 1064 nm, el tiempo de ablación se redujo a 10 minutos. Con ello se obtuvieron depósitos con un espesor promedio de 424 nm. Para lograr un espesor alrededor de 400nm con la longitud de onda de 532 nm, fue necesario aumentar el tiempo de ablación hasta 80 minutos, lo que permitió obtener un espesor máximo de 411 nm. Las tasas de depósito fueron de 42.4 nm/min para 1064nm y 5.1 nm/min para 532nm. Ambas gráficas de espesor se muestran en la figura 17.

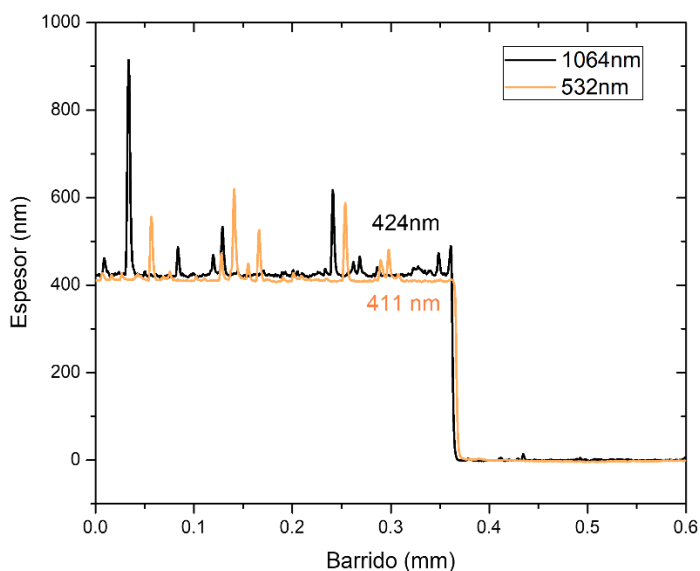


Figura 17. Películas con espesores semejantes obtenidas en tiempos de ablación de 10 minutos (1064nm) y 80 minutos (532nm).

Un punto importante de mencionar es que el tiempo de ablación máximo que se sugiere para el mismo punto sobre el cual gira el blanco es de 20 minutos. Transcurrido este tiempo, se observa un daño considerable en el blanco y el plasma es afectado, es decir, se observa un cambio en la curva de tiempo de vuelo, que en la mayoría de los casos resulta en una disminución del voltaje, lo que indica que el blanco ha sufrido agujeros profundos y esto limita el proceso de ablación. Esa es la razón por la cual el blanco debe girar todo el tiempo en que el láser incide sobre éste. Además, se

cambió la posición de ablación cada 20 minutos hasta completar los 80 minutos para los experimentos de ablación con 532 nm.

5.3. Caracterización morfológica de los depósitos

La figura 18 representa la comparación en topografía de los depósitos hechos con ambas longitudes de onda. Comenzando con las películas depositadas con 1064 nm, la micrografía de SEM (figura 18a) revela cierto salpicado en la superficie. Por otro lado las películas depositadas con 532 nm se tienen superficies más lisas con zonas más limpias de salpicado, comparadas con las depositadas con 1064nm (figura 18b). Las figuras 18c y 18d muestran los perfiles de rugosidad obtenidos por perfilometría, para 1064nm y 532nm respectivamente. Con el mismo equipo se calcula la rugosidad promedio. Los valores calculados son el promedio de al menos 10 mediciones con una desviación estándar alrededor del 5%. Para 1064 nm se tiene un valor alrededor de 20 nm, la cual sigue siendo pequeña, pero que puede disminuir si la longitud de onda de ablación disminuye, como puede verse en el caso de 532 nm, que se obtiene una rugosidad promedio de 7.75 nm.

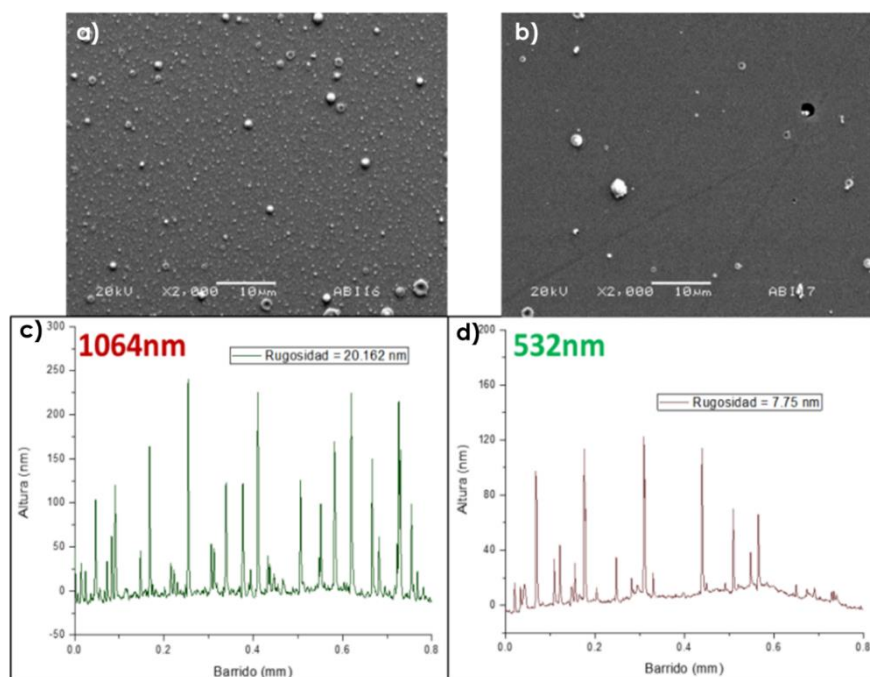


Figura 18. Comparación de la rugosidad de los depósitos con las 2 longitudes de onda utilizadas. a) y c) corresponden a la micrografía de SEM y la gráfica por perfilometría, respectivamente, de una película depositada con 1064nm. b) y d) corresponden a la película depositada con 532nm.

De acuerdo a los valores obtenidos de E_k y N_p para cada una de las longitudes de onda de ablación utilizadas, supone que la velocidad de los iones presentes en el plasma es un factor que provoca un cambio en la rugosidad de las películas. Se ha reportado que para pulsos de nanosegundos, existe una fuerte dependencia de la fluencia láser en la topografía de los depósitos por PLD, lo que significa que la rugosidad de las películas es afectada por el aumento de la fluencia (Girtan, y otros, 2013). Sin embargo, la fluencia no es el único parámetro que altera la superficie de los depósitos, sino depende también de la longitud de onda del láser, es decir, de la absorción del bismuto para cada longitud de onda. Para mejorar la calidad de las películas obtenidas con 1064nm (esto es, disminuir la rugosidad de la superficie) sería necesario aumentar la fluencia, esto permitiría una ionización del plasma de esta forma las partículas que llegasen al sustrato tendrían menor tamaño y se tendría una superficie más lisa.

5.4. Caracterización estructural de los depósitos

El objetivo principal del desarrollo de esta tesis es determinar la dependencia de la estructura cristalina que presentan las películas de bismuto con la respuesta que tienen al ser irradiadas para el proceso de formación de LIPSS. Por ello, la caracterización por DRX es uno de los resultados más importante de todo el proyecto.

Los difractogramas obtenidos para las películas de bismuto muestran una fuerte dependencia de la energía cinética de los iones del plasma, que a su vez está relacionado con la fluencia y la longitud de onda del láser. Para E_k 's por debajo de 70 eV, que es el caso de las energías cinéticas medidas para las películas depositadas con 1064 nm, se observan algunos picos muy intensos y algunos otros mucho menos intensos (ver figura 19). La dirección (003) y su familia de planos son las que sobresalen ante las demás direcciones, como puede observarse en el acercamiento de la figura 18. Los difractogramas experimentales fueron analizados y comparados con las tarjetas JCPDS para el bismuto. El número de tarjeta que mejor coincide con el difractograma obtenido (y el que fue utilizado para la indexación) es la Card No. 01-085-1329, en la cual todos los picos observados para valores de 2θ entre 20° y 60°

corresponden a bismuto. Sin embargo aunque estos picos coinciden para los valores de 2θ , es verdad que las intensidades relativas son muy diferentes.

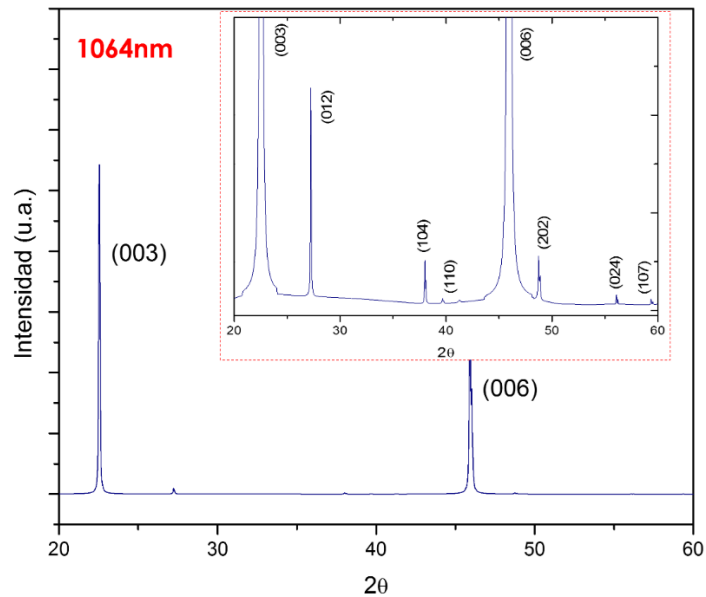


Figura 19. Difractograma para una película depositada con la longitud de onda de 1064nm. Se representa un acercamiento de los picos menos intensos que corresponden al Bi.

Por otro lado, para energías cinéticas alrededor de 70 eV, las cuáles fueron determinadas para las películas depositadas con el láser verde, el difractograma presenta únicamente dos picos que corresponden a la dirección (003) y su segundo orden (006), mostrado en la figura 20, lo cual significa que todos o la mayoría de los granos que conforman la película están orientados hacia esa dirección en particular. Este hecho permite destacar la ventaja de depositar películas por PLD sobre otras técnicas PVD, como ya ha sido reportado (Rodil, y otros, 2017). Rodil y colaboradores reportan la orientación de películas de Bi, para dos direcciones preferenciales: la 003 con una E_k alrededor de 110 eV (bajas energías) y la dirección 012 que se obtiene para E_k de 270 eV (altas energías).

De acuerdo a los resultados obtenidos en este proyecto, las energías cinéticas calculadas se encuentran por debajo de la cual los autores llaman bajas E_k 's, pero como se ha demostrado, incluso para estas energías se pueden obtener películas con cierto grado de orientación cristalográfica. Además, es importante notar que la fluencia es menor para el caso de 532 nm, puesto que se tiene únicamente la mitad

de energía que con 1064 nm. Sin embargo se obtiene una mejor textura en este caso. Esta es la razón por la cual se considera que la longitud de onda utilizada para el proceso de ablación es un parámetro clave para la texturización de las películas.

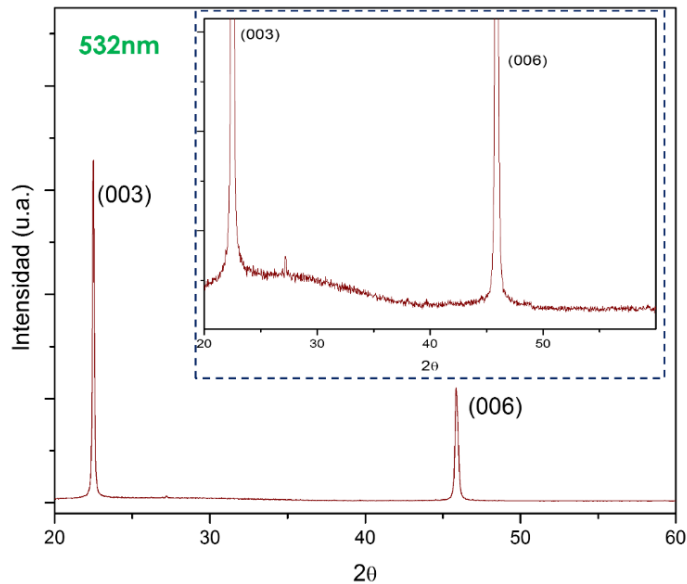


Figura 20. Difractograma para una película depositada con 532nm. Dentro se presenta una ampliación del mismo, dejando ver que no existe otro pico diferente a la dirección (003) y (006).

La textura u orientación cristalina de un material puede definirse como la distribución de las orientaciones cristalográficas de los granos individuales. La textura influye en las propiedades de un material, sobre todo en metales, ya que una orientación cristalográfica puede resultar en anisotropías heredadas a partir de la anisotropía intrínseca de un monocristal (Hammond, 2003). Las propiedades más notablemente afectadas son las magnéticas como la permeabilidad magnética o bien, algunas propiedades mecánicas, como el módulo de Young.

Para determinar el grado de orientación de un material, particularmente de películas delgadas, existen métodos como las figuras de polos, que son proyecciones estereográficas que muestran la distribución de direcciones cristalográficas particulares en el conjunto de granos que constituyen un material policristalino (Suwas & Ray, 2014). Un método alternativo es el cálculo del Factor de Lotgering, el cual es considerado para estimar el grado de orientación en un material (Furushima, Tanaka, Kato, & Uematsu, 2010). El factor de Lotgering varía en un rango de 0 a 1, siendo 1

para una muestra completamente orientada y 0 para una muestra no texturada o policristalina.

5.4.1. Cálculo del factor de Lotgering

El grado de orientación de las muestras se ha calculado a partir de los difractogramas de XRD de las figuras 19 y 20. El factor de Lotgering (F_L) es calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F_L = \frac{(p-p_0)}{(1-p_0)} \quad \text{Donde } p = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)}$$

Donde $\sum I(00l)$ es la suma de intensidades de picos $(00l)$ y $\sum I(hkl)$ la suma de intensidades de todos los picos de la muestra texturada; p_0 se calcula de igual manera para el mismo compuesto orientado al azar. Para el cálculo de p_0 se ha utilizado el difractograma de la tarjeta JCPDS (Card No. 01-085-1329).

Los porcentajes de orientación obtenidos para las muestras hechas con el láser de 1064 nm oscilan en un valor del 0.8 (80%). Las películas depositadas con 532 nm solo presentan dos picos del tipo $(00l)$ por lo que se consideran 100% ($F_L=1$) orientadas. El porcentaje del 80% ya indica un alto grado de orientación de las películas (Hussain, y otros, 2014), por lo que se puede concluir que mediante la técnica de ablación láser se obtienen películas de bismuto con alto grado de orientación y completamente orientadas, incluso a bajas fluencias de ablación. Sin embargo para su identificación, llamaremos policristalinas a las películas con $F_L=0.8$ y orientadas a las que tienen $F_L=1$.

5.4.2. Cálculo del tamaño de cristal

Otro de los parámetros que es posible conocer mediante el análisis de los difractogramas de rayos X es el tamaño de cristal D_{hkl} , utilizando la fórmula de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde k es una constante de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ es el ángulo donde se ubica el pico con mayor intensidad y β es la anchura debido al tamaño del cristal, que se calcula como:

$$\beta = W - b$$

con W igual a la anchura total observada (FWHM) de los picos de difracción y b es una anchura debido al error instrumental. θ y W son obtenidos directamente de los difractogramas, mientras que k , λ y b se obtienen de las características del equipo. De igual manera, se utilizaron los difractogramas presentados en las figuras 18 y 19 para hacer los cálculos correspondientes.

Se hicieron los cálculos para la dirección (003), siendo éste el pico más intenso en ambos difractogramas. El valor de λ es de 1.54 Å, que corresponde a la longitud de onda de los rayos X proveniente de una fuente de cobre. La constante k se toma como 0.9 y el error instrumental es de 0.092.

El tamaño de cristal calculado para las películas con 1064 nm es de 70.7 nm, mientras que para las películas depositadas con 532 nm se obtiene un valor de 4.7 nm. Con esto, se demuestra una vez más la dependencia de la longitud de onda de ablación en las características de las películas.

5.5. Análisis elemental de los depósitos

Debido al bajo punto de fusión que posee el bismuto, es un material que requiere de poca energía para ser fundido o vaporizado. Si la atmósfera en la cual es calentado el material no es controlada, es de suponer que los depósitos quedarán contaminados con lo que se encuentre en dicha atmósfera. La reacción más común es la oxidación, sin embargo, es necesario que esto ocurra en un ambiente muy rico en oxígeno, de otra forma, no se puede formar tan fácilmente un óxido. En la descripción experimental se mencionó que la mínima presión alcanzada dentro de la cámara fue de 1×10^{-6} mbar, lo que requiere un tiempo de aproximadamente 2 horas. En la mitad de este tiempo, se tiene una presión alrededor de 8×10^{-6} mbar, lo cual se encuentra dentro del mismo orden (alto vacío).

Para disminuir el tiempo de preparación de cada película, algunos de los depósitos se hicieron a la presión de 8×10^{-6} mbar. Posteriormente fueron analizadas por XPS para determinar su composición. Se realizó un erosionado en profundidad de las películas, mediante iones de argón, para determinar el porcentaje en composición de 3 elementos: por supuesto bismuto y además se incluyen el carbono y el oxígeno, los cuales son los contaminantes más comunes. Se hicieron mediciones por cada 5 segundos conforme se realizaba el desgaste. En la figura 21 se comparan dos gráficas de composición: la figura 21a corresponde a una película depositada con una presión 1×10^{-6} mbar y figura 21b a otra muestra depositada a 8×10^{-6} mbar. La primera medición se hace sobre la superficie antes del erosionado, a un tiempo cero.

Los resultados muestran que la superficie está compuesta por un 18% de carbono, 36% de bismuto y 46% de oxígeno (figura 21a). En la segunda medición solo se tiene un 15% de oxígeno; el resto corresponde a bismuto. Los siguientes valores indican que existe un 100% de bismuto en la composición de la película. Esto puede observarse en los dos valores de presión de vacío. Convenientemente, esto se observó para las dos presiones de vacío en los cuales se realizaron los depósitos. Esto significa que las películas están compuestas únicamente de bismuto y que no es necesario tener un ultra-alto vacío para obtener películas con un alto grado de pureza.

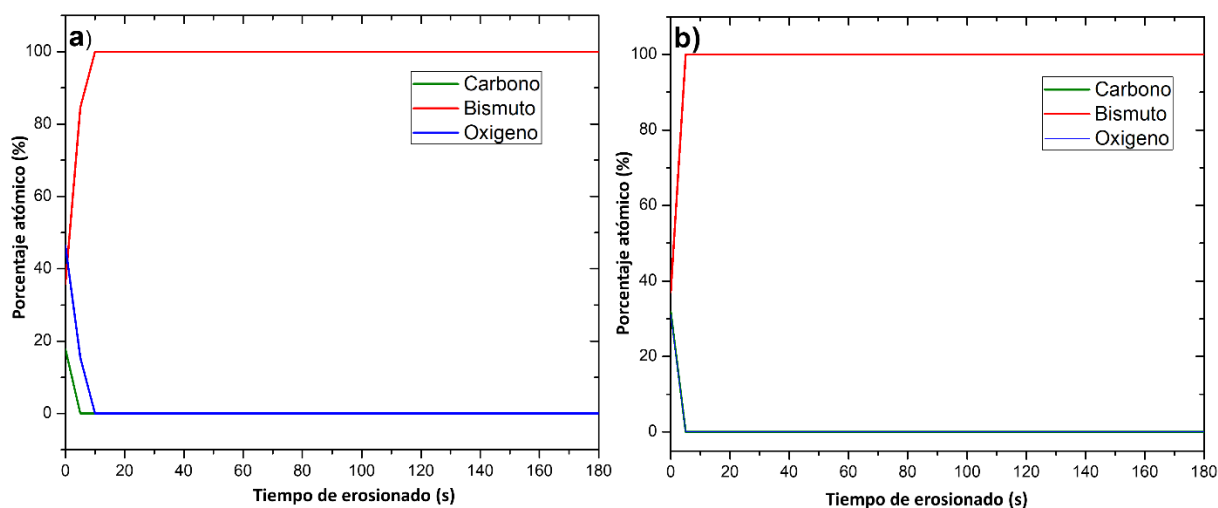


Figura 21. Análisis elemental por XPS para dos depósitos de Bi hechos con 1064nm, a diferentes presiones: a) 1×10^{-6} mbar y b) 8×10^{-6} mbar).

Mediante la técnica de PLD, la mínima variación en la presión puede ser un problema para el depósito de otro tipo de materiales como los nitruros (Restrepo, Muhl, Camps, Cruz, & De Lucio, 2016), en los cuales es difícil obtener un compuesto que no esté contaminado por oxígeno, principalmente. En nuestro caso, esta variación no resulta un problema en absoluto y nos permite realizar depósitos con alto grado de pureza en menos tiempo.

5.6. Caracterización de las zonas irradiadas

En la sección 5.2 se presentó la igualación de los espesores con el fin de disminuir las variables que pudiesen influir en la formación de LIPSS. Recordando que con 532 nm se requiere más de una hora para alcanzar un espesor mayor a 300 nm, muchos de los primeros depósitos con esta longitud de onda tienen un espesor entre 100 y 350 nm. Por ello, se hicieron algunas pruebas sobre estos depósitos para intentar formar LIPSS, sin cambiar ninguno de los parámetros de irradiación utilizados y descritos en la parte experimental. Sobre éstas películas, únicamente se hicieron pruebas con la longitud de onda de 532 nm, en películas con 3 espesores distintos: 100, 200 y 350 nm.

Posteriormente se presentan las irradiaciones sobre las películas con el mismo rango de espesores (400 nm), utilizando dos longitudes de onda para la irradiación, sobre las películas policristalinas y las orientadas. La topografía de las zonas irradiadas fue observada por AFM. Cabe recordar que todas las irradiaciones fueron hechas usando una fluencia por pulso de 80 mJ/cm², con una frecuencia de 1Hz y haciendo incidir 50 pulsos.

5.6.1. Depósitos con espesores menores a 400nm

En la película con el espesor más pequeño, se puede observar ablación desde que incide el primer pulso; con 10 pulsos el material había sido completamente removido de la zona irradiada, por lo que no pudo ser caracterizado. En la siguiente película, con un espesor de 200 nm también se observa la remoción de bismuto, aunque la zona irradiada presenta una coloración gris claro, casi transparente. La marca fue observada en el AFM. La micrografía muestra la formación de partículas y cúmulos

fundidos sin ningún orden en particular (figura 22a), similar a un salpicado, el resto de la imagen es solamente el sustrato de fondo. El perfil muestra partículas con una altura mayor que el espesor de la película (figura 22b).

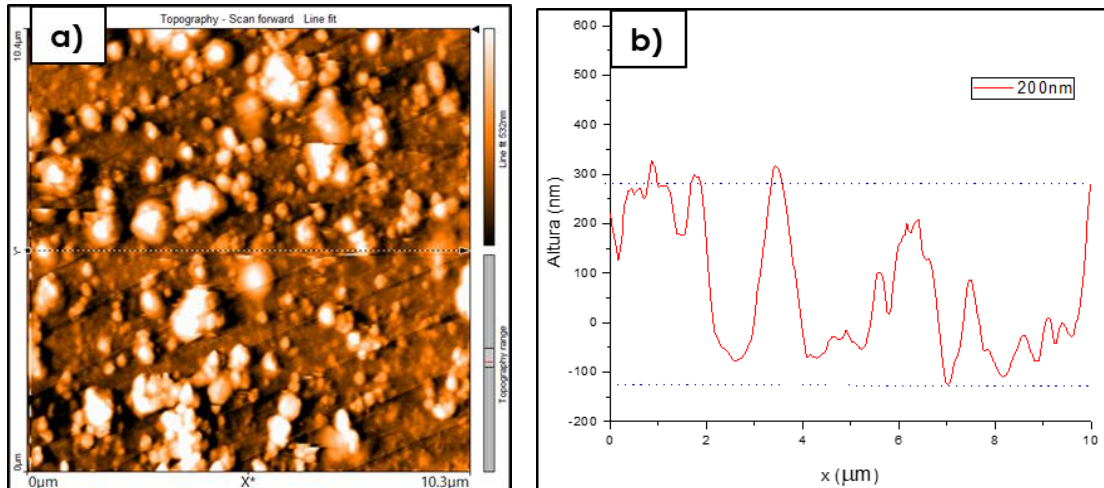


Figura 22. a) Micrografía de AFM de una marca irradiada con una longitud de onda de 532nm, sobre una película con un espesor de 200nm. En b) se representa el perfil transversal de la micrografía.

La última de las películas tiene un espesor de 350 nm. En la figura 23a) puede observarse la formación de surcos, sin que exista algún signo de ablación. La figura 23b) permite ver que las líneas están perfectamente formadas.

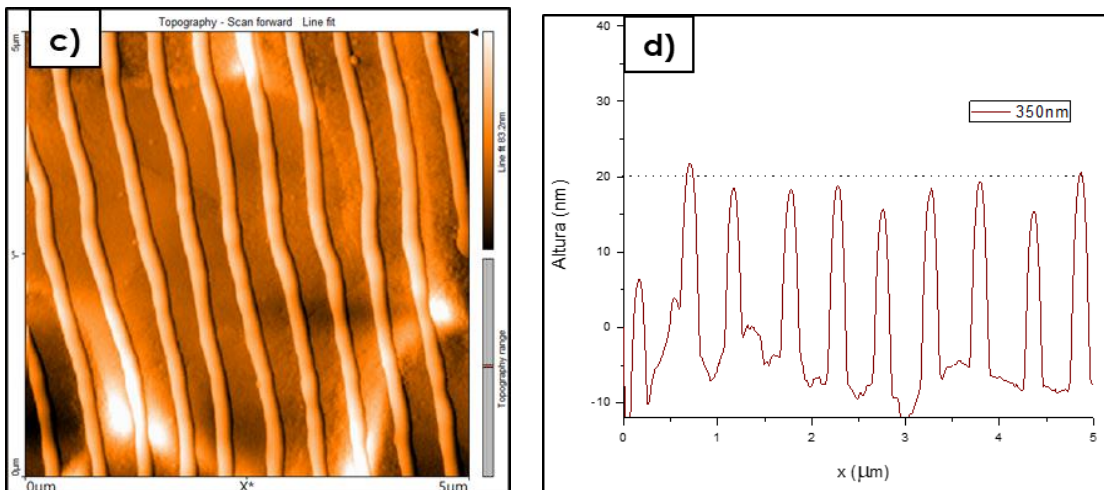


Figura 23. a) Micrografía para una marca irradiada con la longitud de onda de 532nm, sobre una película de Bi con 350nm de espesor. En b) se representa el perfil transversal de la micrografía.

De acuerdo a estos resultados, se puede concluir que existe un mínimo espesor necesario para que puede observarse el fenómeno de formación de las LIPSS. Esto puede relacionarse con las longitudes de penetración óptica y térmica que caracteriza al material. La longitud de penetración óptica es dependiente de la longitud de onda y se calcula como

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad \text{con} \quad \alpha = \frac{4k}{\lambda}$$

Esto es, que δ es el inverso del coeficiente de absorción α del material, k es el coeficiente de extinción y λ es la longitud de onda que interacciona con el material. Conociendo el coeficiente de absorción del bismuto para 1064 nm y 532 nm: $5.2383 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ y $6.6025 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ respectivamente, se obtienen valores de 19 nm para 1064 y 15 nm para 532 nm. Por otro lado, la longitud de penetración térmica depende de la duración del pulso láser y se calcula como:

$$L_{th} = (2D\tau)^{\frac{1}{2}}$$

Donde τ es la duración del pulso, $D = \kappa/C_p\rho$ es la difusividad térmica, siendo κ la conductividad térmica, C_p el calor específico a presión constante y ρ es la densidad del material. El valor de L_{th} para bismuto es de 345 nm. Esto es, la longitud máxima a la cual es posible calentar el material en profundidad.

Analizando estas dos variables se puede decir que:

- a) Si $\delta \ll L_{th}$ la región de la película afectada por el pulso láser queda determinada por L_{th} y por lo tanto, el fenómeno depende de la duración del pulso. Además, se debe tomar en cuenta la longitud de onda en la cual el material tiene una mayor absorción (Albella, 2003).
- b) Por el contrario cuando $\delta \gg L_{th}$, la zona afectada por el pulso láser tendrá un espesor $1/\alpha$ independiente de la duración de éste, de forma que la conductividad térmica no juega un papel importante en el calentamiento del material.

De los cálculos se puede observar claramente que L_{th} es mucho mayor que el valor de δ , para cualquier longitud de onda que se compare. Esto significa que el fenómeno de calentamiento está determinado por los efectos térmicos, que a su vez dependen de las propiedades del bismuto. Es por ello que existe un espesor mínimo en el cual el calor suministrado al material realiza su función de calentarlo, de otra manera el calor será disipado por lo que exista después de este límite de profundidad, que en este caso es el sustrato. El límite de espesor queda entonces determinado por el valor de L_{th} , es por ello que a un espesor de 350 nm se observa la formación de LIPSS, mientras que con un espesor de 200 nm el material es evaporado casi en su totalidad.

5.6.2. Irradiaciones para películas con espesores mayores a 400nm

Películas policristalinas

De acuerdo a los resultados de XRD, todas las películas obtenidas por 1064nm son policristalinas, aunque poseen cierto grado de orientación, de acuerdo a los valores del factor de Lotgering. Las micrografías de AFM mostradas en la figura 24 corresponden a las irradiaciones hechas con ambas longitudes de onda, usando el arreglo que se mostró en la figura 14. Las imágenes 24a y 24b son las micrografías para las irradiaciones sobre las películas policristalinas. En el primer caso se observan partículas ovaladas y cuasiesféricas cuya tamaño varía entre 100nm y poco más de una micra, las cuales se alinean perpendicularmente a la dirección de polarización del haz láser (figura 24a), que en este caso, para la longitud de onda de 1064 nm, la polarización es lineal en dirección vertical.

Cuando se cambia la longitud de onda a 532nm, la polarización es lineal horizontal. Puede observarse en la figura 23b, la formación de surcos más finos, en los cuales las líneas se han formado perfectamente, sin las partículas que se observan con 1064 nm. Este resultado coincide muy bien con lo ya reportado por nuestro grupo (Reyes-Contreras, y otros, 2017). En este trabajo, se grabaron LIPSS que tiene forma ondulada, sobre películas de bismuto sobre vidrio, depositadas por Sputtering con un espesor de 500nm. Cabe recalcar que las películas depositadas por Sputtering son policristalinas, orientadas al azar. En el trabajo solo se reportan LIPSS con 532nm, utilizando los mismos parámetros de irradiación descritos en la sección experimental.

Sabiendo ya que el bismuto tiene una mejor absorción con longitudes de onda más cortas, se puede suponer que en el caso de 1064 nm, 50 pulsos no son suficientes para tener una formación completa de los surcos tan homogéneos como en el caso de 532 nm. Por ello quizá sea necesario incidir algunas decenas de pulsos más para tener resultados semejantes a los obtenidos con la longitud de onda verde.

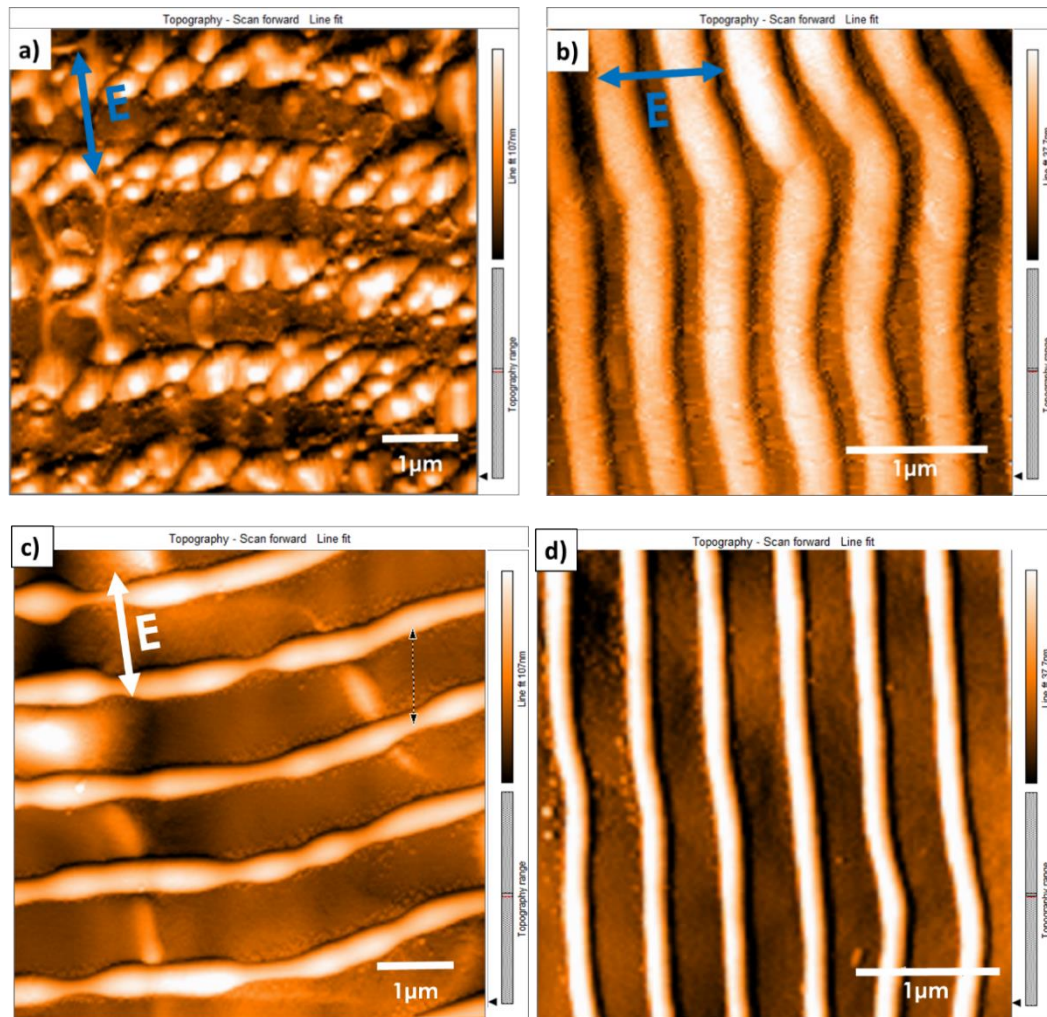


Figura 24. Micrografías de AFM correspondientes a las LIPSS grabadas sobre películas policristalinas (a y b) y películas orientadas (c y d). Las LIPSS fueron grabadas con 2 longitudes de onda: 1064nm (a y c) y 532nm (b y d).

Películas orientadas

El mismo experimento se hizo para el caso de las películas orientadas, con el fin de probar si existe alguna influencia de la orientación cristalográfica que poseen las películas. Sin cambiar ningún otro parámetro, los experimentos se hicieron en películas

con el mismo espesor que las policristalinas y con las mismas condiciones de irradiación.

Las micrografías de la figura 24c y 24d muestran los resultados sobre este tipo de películas. Se comprueba que la orientación cristalográfica no condiciona la formación de LIPSS; de igual manera se observa que la dirección de las LIPSS es perpendicular a la polarización del láser. Comparadas con las estructuras obtenidas en las películas policristalinas, se observa una notable diferencia en la morfología de los surcos. En este caso, ambas micrografías tienen una forma casi recta de los surcos. En las irradiaciones con 1064nm se tienen algunas zonas en las cuales las LIPSS se deforman pero la línea continúa si el área de análisis aumenta. Esto casi no se observa en las irradiaciones con 532 nm, pues los surcos no presentan ondulaciones como en las películas semi-orientadas, aquí se observan bien definidas. En ambos casos se observan líneas delgadas y finas (figuras 24c y 24d).

La orientación de las LIPSS está fuertemente ligada a la polarización del haz incidente. El hecho de que las LIPSS siempre se formen perpendiculares a la polarización del haz láser se debe a la naturaleza del material irradiado. Se ha reportado que para los metales la dirección de polarización es casi siempre perpendicular a la polarización, lo cual se le atribuye a las excitaciones de las resonancias del plasmón de superficie localizadas (SPR, por sus siglas en inglés), esto es, a las resonancias de plasmón dipolares. Cuando las LIPSS aparecen paralelas a la polarización del láser, significa que no se puede excitar esta resonancia pronunciada. Esto depende de la longitud de onda de excitación, ya que no todos los materiales pueden ser excitados en el mismo intervalo espectral. Este es el caso de los polímeros, en los cuales se obtiene LIPSS paralelas al campo eléctrico (E. Rebollar, 2013).

5.7. Altura y separación de las LIPSS

Mediante el análisis de las micrografías de AFM se determinó la periodicidad de los surcos, así como la altura que éstos alcanzan. Se obtuvieron los perfiles transversales de las cuatro micrografías para las irradiaciones con las dos longitudes de onda, con

ayuda del software del microscopio. La figura 25 representa en análisis para las micrografías de AFM presentadas en la figura 24. Se determinó la distancia entre surcos para cada perfil y se obtuvo un promedio. Para las irradiaciones con 1064 nm se tiene una periodicidad promedio de 1086 ± 15 nm y mientras que para 532 nm el promedio es de 492 ± 10 nm. Estos datos son cercanos al valor de la longitud de onda. En la sección 2.4.1 se mencionó que existen dos tipos de LIPSS: HSFL y LSFL. La diferencia radica en el fenómeno por la cual son formadas y esto afecta la periodicidad de las mismas. Para las LIPSS formadas en bismuto son del tipo LSFL, ya que el periodo que tienen es cercano a valor de la longitud de onda, en los dos casos.

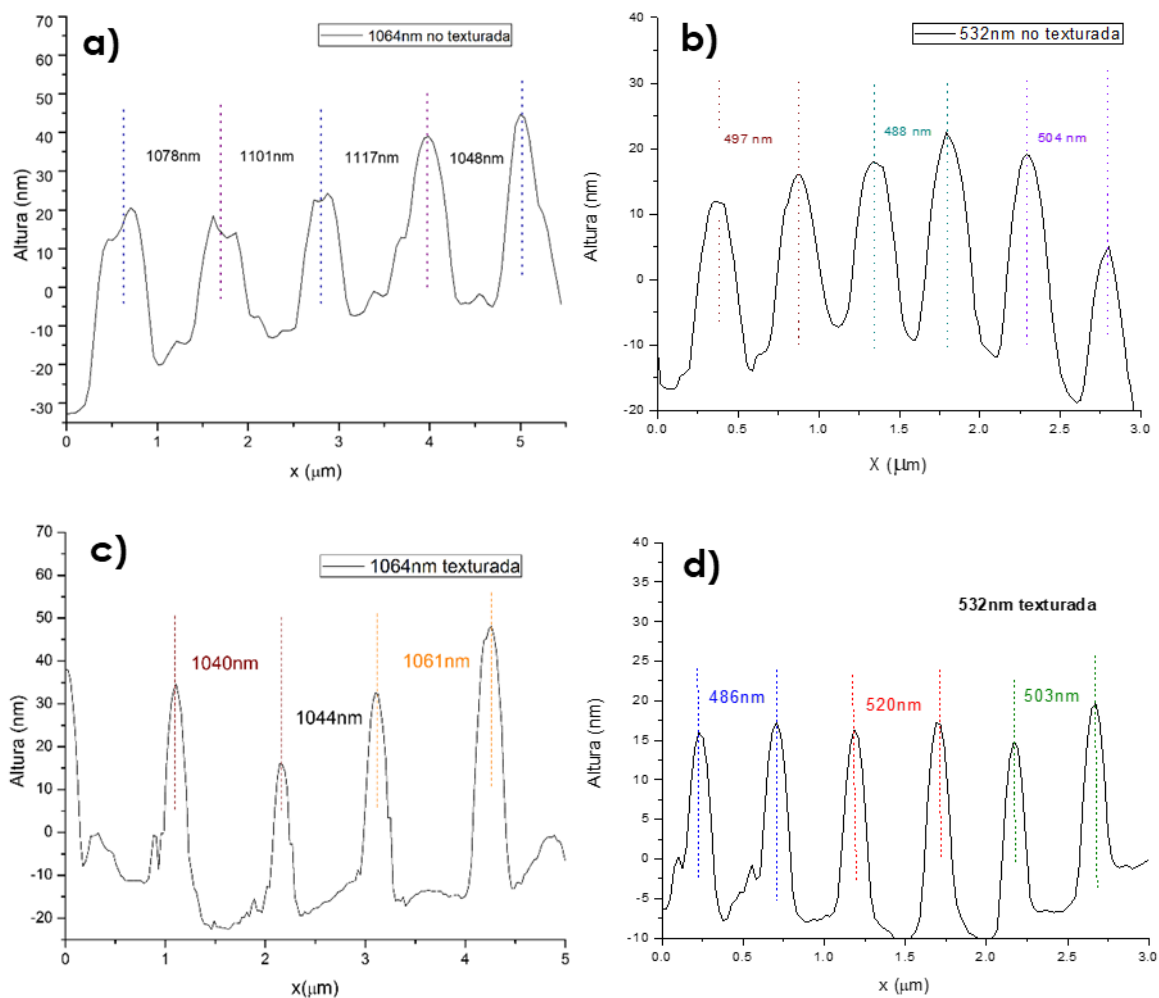


Figura 25. Perfiles transversales de las LIPSS formadas sobre películas policristalinas (a y b) y orientadas (c y d) irradiadas con 1064nm y 532nm.

Por otro lado, el análisis de las películas orientadas muestra valores muy parecidos a las LIPSS sobre películas policristalinas, con una periodicidad promedio de 1048 nm y 503 nm para las longitudes de onda 1064 nm y 532 nm, respectivamente. Esto muestra que la rugosidad o la orientación cristalina de las películas no tienen influencia en la periodicidad de las LIPSS. Los perfiles de las muestras orientadas se representan en la figura 24 c) y 24 d).

El período de las ondulaciones (Λ) producido por un rayo láser de longitud de onda λ que llega a la superficie de un material de índice de refracción n en un ángulo de incidencia θ puede describirse por la siguiente relación (Bäuerle, 2000):

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n - \text{sen}\theta}$$

De esta expresión se puede determinar el valor del índice de refracción del material, ya que los otros parámetros son conocidos del experimento. Sabiendo la longitud de onda (por ejemplo 532 nm), el ángulo de incidencia del haz (5° con respecto a la normal) y además, el valor de Λ se conoce de los perfiles obtenidos por AFM.

$$n = \frac{\lambda}{\Lambda} + \text{sen}\theta = 1.1$$

El valor de n resulta muy parecido a lo reportado en la literatura para el bismuto, cuyo valor oscila entre 1.2 y 1.5 (Espinoza-Luna, Camps, Cardona, & De la Rosa, 2012) (Hagemann, W., & C., 1975). Para el caso de 1064 nm, n tiene el mismo valor. Esto sugiere una buena aproximación teórica del cálculo del índice de refracción.

Un análisis más detallado sobre las diferencias entre las LIPSS, se presenta en la figura 26. El análisis se hizo tomando un surco de las irradiaciones hechas con 532nm, sobre los dos tipos de películas. El ancho de los surcos en las películas orientadas es de 140 nm (línea sólida), mientras que los surcos en las películas policristalinas tienen casi el doble de grosor, con valores de hasta 260 nm (línea punto-línea); éstas últimas tienen una forma de tipo sinusoidal, como se puede comprobar cuando se ajusta una función seno sobre la misma (línea punteada); la función que fue utilizada para el ajuste es $y = 1.03 + 13.3 \cdot \text{sen}(\pi(x-763)/232)$, con todas las constantes en unidades de

nanómetros. El coeficiente de correlación entre las dos gráficas es de 0.978, lo que indica se tiene un buen ajuste. Este ajuste claramente no coincide para el caso de las LIPSS en las películas orientadas. Aquí es posible distinguir que el surco tiene una cresta más fina y delgada, semejante a un pico; el valle tiene una forma más recta, y es mucho más amplio.

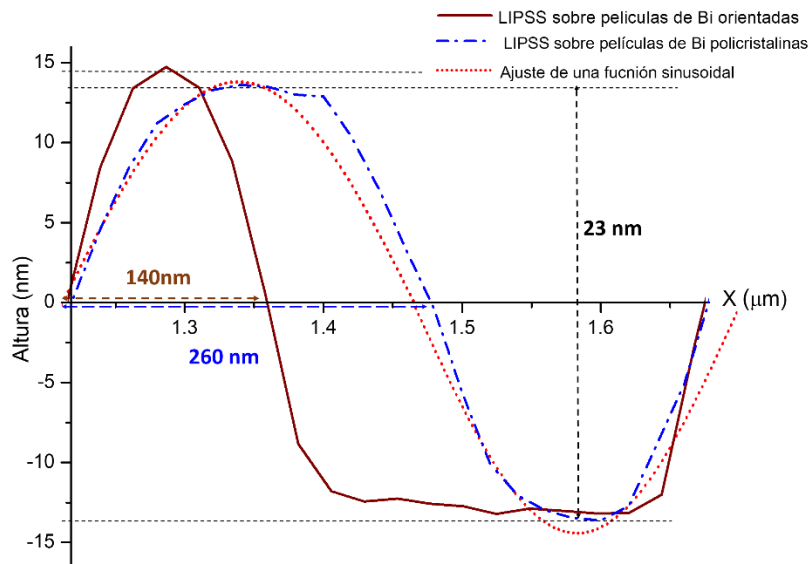


Figura 26. Análisis de los perfiles de dos surcos obtenidos con 532 nm en películas policristalinas (—) y orientadas (---). Ajuste de una función seno (....)

Esta diferencia puede ser una característica importante si se considera que las LIPSS funcionan como una rejilla de difracción. La forma y período de las líneas suelen tener un efecto en la eficiencia de difracción (Zhanga, y otros, 2017). Por ello, las características de los surcos dependerá de las aplicaciones que tengan dichas estructuras y así, las características cristalográficas de la superficie donde son generadas juega un papel crucial en la fabricación de LIPSS.

Irradiaciones con 266nm

Hasta ahora, se ha mostrado que es posible inducir la formación de LIPSS con dos longitudes de onda, en el rango del visible y el infrarrojo (532 nm y 1064 nm, respectivamente). Se muestra que en el caso del bismuto, las LIPSS obtenidas son del tipo LSFL, es decir, la periodicidad es del orden de la longitud de onda. Esto indica

que se pueden obtener más líneas/milímetro conforme la longitud de onda disminuye. Para el caso de 532nm se obtienen alrededor de 1900 líneas/milímetro. Para tratar de aumentar la cantidad de líneas/ milímetro se hicieron irradiaciones sobre las películas de Bi, con espesores de 450 nm, con una longitud de onda en el régimen ultravioleta ($\lambda=266\text{nm}$). La frecuencia (1 Hz) y cantidad de pulsos incidentes (50) se mantuvieron constantes, como en el caso de las irradiaciones anteriores, demás, estas irradiaciones se hicieron sobre películas policristalinas. Las micrografías se observan en la figura 27.

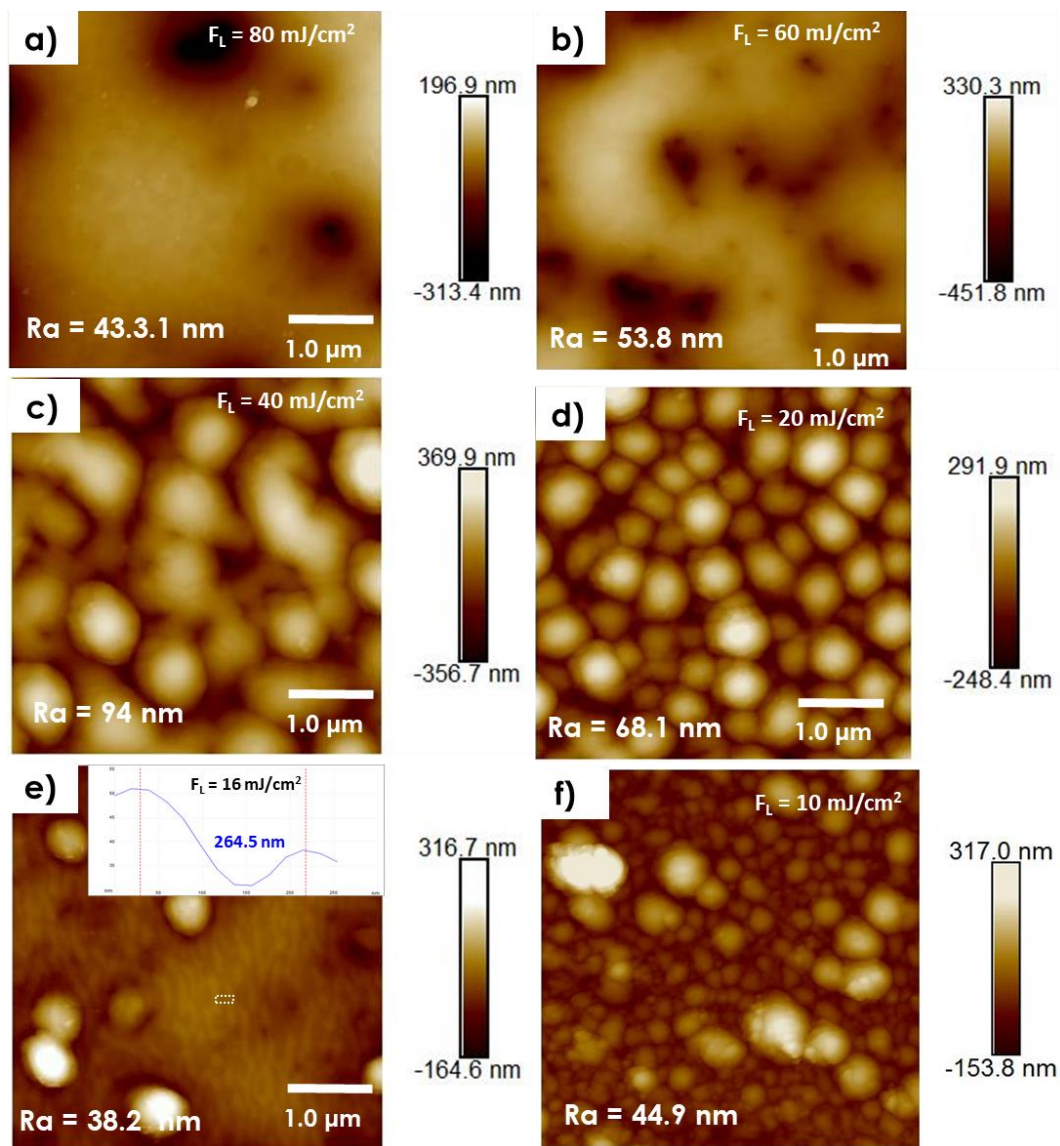


Figura 27. Micrografías por AFM de las irradiaciones hechas a diferentes fluencias: a) 80 mJ/cm^2 , b) 60 mJ/cm^2 , c) 40 mJ/cm^2 , d) 20 mJ/cm^2 , e) 16 mJ/cm^2 y f) 10 mJ/cm^2 . La cantidad de pulsos se mantiene constante ($N = 50$).

La figura 27a) muestra la superficie irradiada con 80 mJ/cm^2 , misma fluencia que con las dos longitudes de onda anteriores, sin embargo, no es posible ver alguna estructuración periódica; al contrario, en algunas zonas la superficie se observa muy lisa, y también se distinguen algunos agujeros. Se determinó la rugosidad promedio R_a con el software del equipo, para cada una de las imágenes. Por ello, se hicieron otras pruebas a diferentes fluencias, manteniendo fija la cantidad de pulsos, es decir, 50 pulsos.

Para las irradiaciones con fluencias de 60 , 40 y 20 mJ/cm^2 es claro que tampoco se forman LIPSS, pero en 20 mJ/cm^2 , se forman partículas sub-micrométricas, casi de forma esférica (figura 27d). Si se reduce un poco más la fluencia (a 16 mJ/cm^2 , figura 27e), es posible inducir la formación de pequeños surcos que no tienen una forma tan perfecta como los surcos obtenidos con 532 nm y 1064 nm ; sin embargo se puede deducir que se trata de LIPSS si se toman dos de estos pequeños surcos y se calcula la distancia entre ellos, como se observa en el perfil insertado en la figura 27e). La distancia es de 264.5 nm , cuyo valor es casi el mismo que el de la longitud de onda con la que fueron irradiadas. Además también es posible ver que son muy superficiales, con una altura que no sobrepasa los 20 nanómetros . Por último, para una fluencia de 10 mJ/cm^2 , los surcos desaparecen (figura 27f).

El estudio de la formación de LIPSS con 266 nm requiere de un estudio más detallado, para poder encontrar los parámetros en los cuales se tengan LIPSS más finas, cambiando los parámetros de irradiación. Pero lo relevante de estos experimentos es que se comprueba que es posible inducir LIPSS sobre películas de bismuto, utilizando diferentes longitudes de onda, sin embargo es necesario encontrar las condiciones en las cuáles estas estructuras se forman.

5.8. Espectroscopía Raman antes y después de la irradiación

Aunque la caracterización por Raman corresponde a la parte estructural de los depósitos obtenidos, se presenta después de las irradiaciones puesto que también fueron analizadas las zonas que presentan LIPSS. En esta sección se comparan los

espectros Raman obtenidos para las películas antes y después de la irradiación. El bismuto, en bulto o bulk presenta un espectro Raman con dos bandas centradas en 70 y 96 cm^{-1} reportados en la literatura (Steele & Lewis, 2014), que corresponden a los modos de vibración de primer orden E_g y A_{1g} y una banda mucho menos intensa en 186 cm^{-1} , correspondiente a un segundo orden $2A_{1g}$. La caracterización por Raman de Bi en película delgada también ha sido reportada y los picos se ubican en la misma posición que en el bulto (Venegas-Castro, y otros, 2016) (Reyes-Contreras, y otros, 2017). En la figura 28a) se comparan los espectros Raman de una película obtenida por PLD con 1064 nm y a su vez, un espectro de una zona irradiada y con LIPSS en la misma película.

En la figura 28b) se presenta el mismo estudio pero para el caso de una película depositada con 532 nm. Como puede observarse, en los cuatro espectros aparecen únicamente los picos y bandas características del bismuto en las mismas posiciones. Si las zonas irradiadas hubiesen sido modificadas químicamente, ya que las irradiaciones se hicieron en presencia de aire, lo más común sería la formación de un óxido de bismuto; particularmente el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es una de las fases más sencillas de formar, puesto que no requiere mucha energía para su formación (Venegas-Castro, y otros, 2016). Este óxido presenta picos en 314 y 473 cm^{-1} , sin embargo estos picos no aparecen en ninguno de los espectros Raman presentados. Es por ello que el espectro se presenta hasta 600 cm^{-1} , para hacer visible que no existe oxidación de las películas en este intervalo. Esto indica que el material no sufre cambios estructurales aún después de la interacción con decenas de pulsos. Que los picos de todos los espectros Raman se mantengan únicos y en la misma posición indica que las zonas irradiadas mantienen su pureza, es decir, toda la película sigue siendo bismuto, siendo la topografía superficial (formación de LIPSS) la única diferencia entre las zonas irradiadas y no irradiadas.

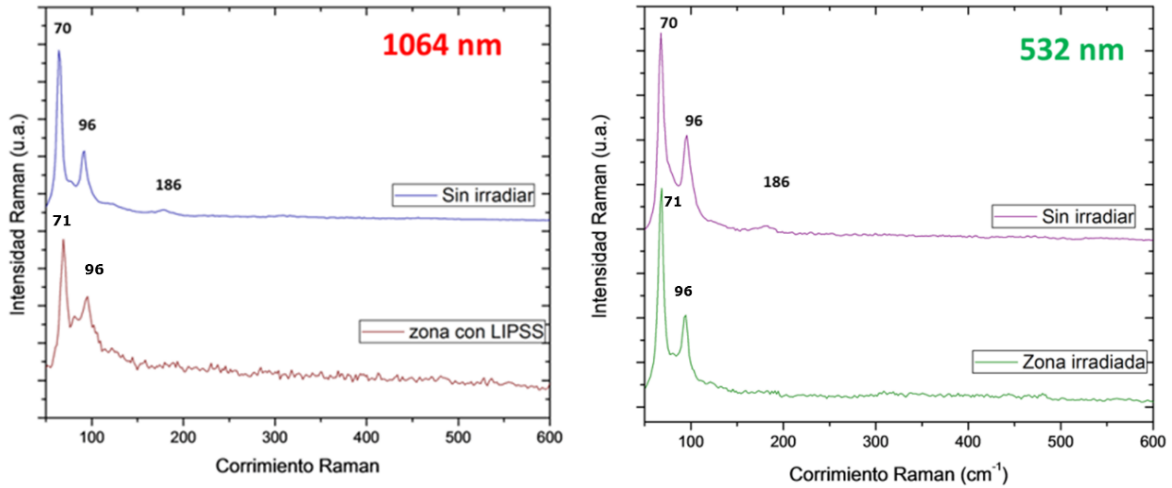


Figura 28. Espectros Raman de las películas de bismuto antes y después de la irradiación, para los dos regímenes de longitud de onda.

5.9. Mecanismo de formación de LIPSS

Es aceptado, de la literatura, que la interferencia de haz láser incidente y la onda superficial dispersada en el material juega un papel importante en la formación de LIPSS. La superficie irradiada dispersa al haz incidente el cual interfiere con la onda superficial, resultando en una distribución modulada de energía sobre la superficie. La energía modulada dispuesta sobre la superficie causa nuevamente un calentamiento modulado similar, induciendo gradientes de temperatura y permitiendo la difusión de calor a través del material (Bäuerle, Laser processing and Chemistry, 2000). Después de repetidos ciclos de calentamiento y enfriamiento se induce a la formación de LIPSS.

El láser provoca el calentamiento en las primeras capas superficiales de las películas. El incremento correspondiente de la temperatura puede ser estimado como una función del tiempo mediante la resolución de la ecuación de conducción de calor:

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v C_v \nabla \cdot T = Q_{in} \quad (1)$$

La deducción de esta ecuación, desde el punto de vista termodinámico se desarrolla en el apéndice C. El último término de la ecuación $Q_{in}(x, y, t)$ [W/m³],

representa la fuente de calor. En el fenómeno de formación de LIPSS el calentamiento es a través de la densidad de energía láser aplicada al material, como función de la intensidad láser y la ley de Lambert-Beer, que matemáticamente se expresa como:

$$Q_{in} = I(x, t)(1 - R)e^{-\alpha y} \quad (2)$$

Aquí, $I(x, t)$, es el término de la intensidad láser en el dominio espacial y temporal. Para el caso de un pulso gaussiano, I puede escribirse como:

$$I(x, t) = I_0 \exp\left(-\frac{x^2}{r^2}\right) \exp\left(-\frac{3.5(t-\tau)^2}{\tau^2}\right) \quad (3)$$

Donde, r el radio del pulso y τ el ancho temporal del mismo (duración de pulso). I_0 representa a la intensidad en W/m^2 , expresada como

$$I_0 = \frac{E}{\tau A} \quad (4)$$

El área A se obtiene a partir del radio del pulso. La solución de esta ecuación diferencial permitirá conocer la temperatura en un tiempo dado. Para resolver la ecuación diferencial de calor uno puede auxiliarse de distintos métodos numéricos o simulaciones computacionales, incluso para modelar el fenómeno interacción. En este proyecto de tesis se utilizó la plataforma Comsol Multiphysics® para darle solución a la ecuación. A continuación se describirá un poco más sobre este programa.

Plataforma de modelaje Comsol Multiphysics®

Comsol es un poderoso software para simulación y modelado que actualmente cuenta con más de 30 módulos que pueden ser acoplados y aplicados fácilmente para resolver problemas multifísicos. También se puede modelar con la solución de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que se puede introducir directamente o de forma parcial. El software proporciona un entorno de escritorio integrado con un constructor de modelos en el que se puede acceder fácilmente a toda la funcionalidad y obtener una visión general del modelo. Es posible trabajar en varias interfaces físicas y realizar estudios estacionarios y transitorios, estudios lineales y no

lineales. Utilizando las interfaces integradas, es posible especificar propiedades físicas y materiales y definir parámetros.

El proceso de modelaje se realizó en el Laboratorio de Nanotermodinámica y sistemas complejos, utilizando la versión de Comsol Multiphysics® 5.1 (Numero de licencia: 3074607).

Realización del modelo en COMSOL

Para realizar el modelo que describa el fenómeno de calentamiento de una película usando un pulso láser se utilizó el módulo de transferencia de calor en sólidos, que parte de la ecuación (1). Este módulo proporciona información sobre los tipos fundamentales de transferencia de calor que son conducción, convección y radiación, usando el apartado de transferencia de calor en sólidos. El módulo describe la transferencia de calor por conducción y la ecuación relevante coincide con la descripción aquí desarrollada.

El pulso gaussiano es representado espacial y temporalmente en la figura 29. Se tomaron las características del láser para obtener la representación bidimensional del pulso. La función de Comsol es analizar el cambio de temperatura que experimenta el material durante esta interacción. El modelo consiste en una película delgada de Bi identificada como una forma rectangular, que experimenta un flujo de calor lineal debido al pulso láser. La representación tridimensional de la película se muestra en la figura 29a. Para reducir las variables, solo se modelará un corte transversal de la película (2D), como se observa en la figura 29b, y se asume que el flujo de calor solo es en una dirección (y , que representa el espesor de la película).

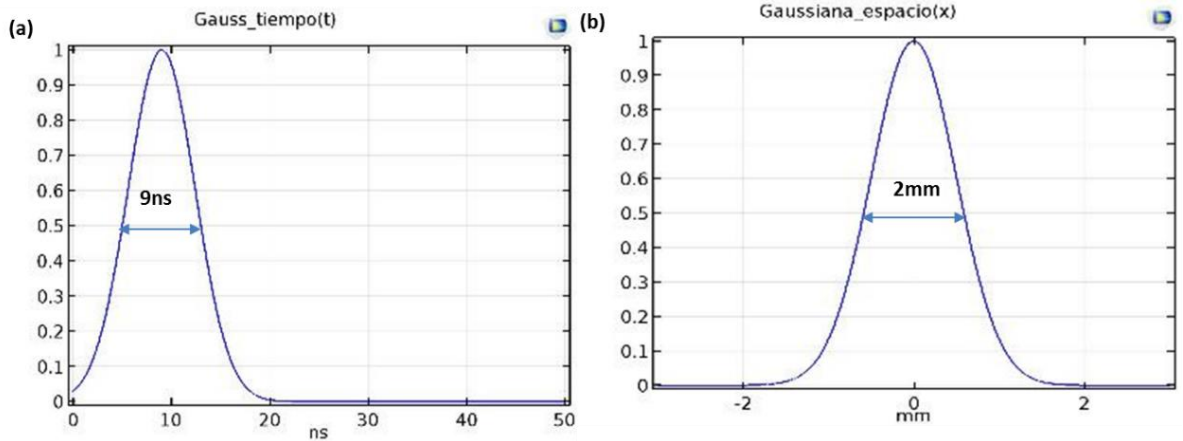


Figura 29. a) La distribución de tiempo de flujo de calor incidente con un ancho de pulso de 9 ns (FWHM) y (b) de pulso Gaussiano en el dominio de espacio con un diámetro de haz de 2mm (FWHM).

Las propiedades ópticas del material (α y R) son función de la longitud de onda λ , y se calculan para la longitud de onda del pulso del láser utilizado para inducir el flujo de calor. Los valores de las propiedades térmicas se consideran para la temperatura ambiente. Los datos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades termofísicas y ópticas del Bismuto (20°C, 532nm)

Propiedades termofísicas	Valor (T =20°C)	Propiedades ópticas	Valor($\lambda = 532\text{nm}$)
Densidad (ρ)	9780 (Kg/m ³)	Reflectividad (R)	52%
Conductividad térmica	7.87 (W/m·K)	Índice de refracción (n)	1.2
Calor específico (C _p)	122 (J/kg·K)	Coficiente de extinción(k)	2.7
		Coficiente de absorción (α)	6.6x10 ⁵ cm ⁻¹

Modelo geométrico y visualización

Como ya se mencionó, la geometría usada en este modelo es bidimensional: un rectángulo de longitud de 4000 μm y grosor de 0.4 μm , el cual se irradia con una haz láser estacionario ($\tau = 9 \text{ ns}$, $r = 2000 \mu\text{m}$ y $\lambda = 532 \text{ nm}$). Un esquema del modelo se presenta en la figura 30b. El esquema no está representado a la escala real.

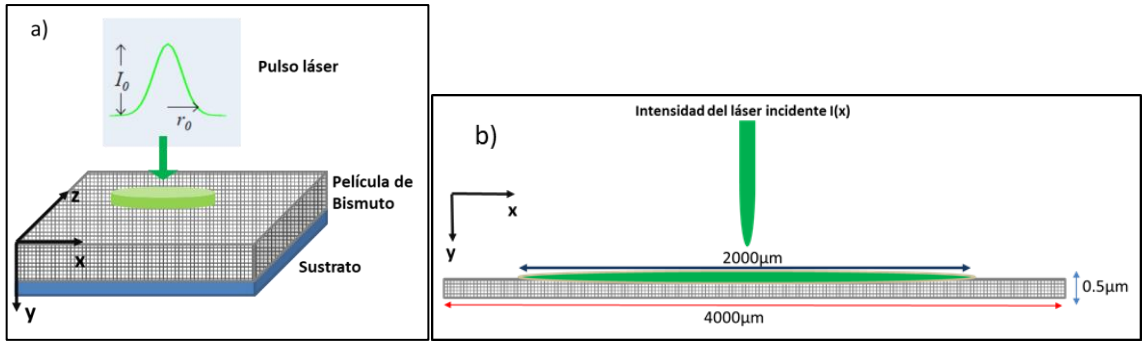


Figura 30. Geometría a) tridimensional y b) y bidimensional de la películas de bismuto y el pulso láser. El último esquema fue utilizado para los cálculos en Comsol.

Consideraciones del modelo

En la mayoría de los modelos se hacen consideraciones con el fin de simplificar el cálculo y reducir las variables. Para fines de cálculo se asumen los siguientes enunciados.

1. La longitud de penetración óptica, δ [m] se define como $1/\alpha$. Para el bismuto a $\lambda = 532\text{ nm}$, δ es de aproximadamente 15 nm. El diámetro de pulso es 2mm, por lo tanto el tamaño del punto láser es mucho mayor que δ y por lo tanto se supone que el flujo de calor es unidimensional.
2. Los parámetros del material se consideran constantes en la escala de tiempo en que se analiza el pulso.
3. De acuerdo al valor de la longitud de penetración térmica, calculada en la sección 5.6.1 ($L_{th} = 345\text{ nm}$), no se considera efecto alguno del sustrato, debido a que el espesor de la película (eje y) es mayor que L_{th} .

Condiciones iniciales y de frontera

- a) La temperatura inicial de la película se considera a temperatura ambiente de 20°C ($T_0 = 293\text{K}$)
- b) Despreciando las pérdidas convectivas, el flujo de calor a través de superficie irradiada debe ser igual a la pérdida de la radiación térmica denominada radiación de superficie, la cual es cedida al ambiente.

c) En la superficie 1, 2, 3 y 4 (figura 29) la condición adiabática, es decir, $n \cdot (K \nabla T) = 0$ se aplica.

Mallado

En la figura 31 se observa un esquema de la película cuando se le ha aplicado el mallado. COMSOL proporciona varias opciones de mallado como triangular libre, cuadrilátero libre, malla mapeada, etc. Por la geometría del sistema, se elige el mallado cuadrícula de 10 nm de tamaño a lo largo de espesor y 15 nm a lo largo de la longitud. Esto siguiendo los valores de longitud de difusión óptica y térmica.

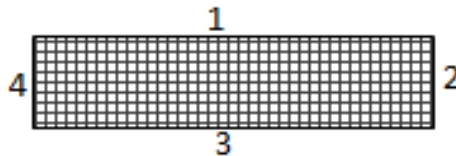


Figura 31. Modelo esquemático del mallado de la película.

Análisis dependiente del tiempo

Se eligió un análisis no estacionario o transitorio, en un intervalo de tiempo de 0 a 80 ns, para recuperar la información se consideraron pasos de tiempo de 0.5 ns.

Resultados

Con el fin de comprender el proceso de transferencia de calor utilizando un pulso de nanosegundos, así como el aumento de la temperatura de la superficie, se propone el modelo para estudiar el mecanismo de difusión de calor. La Figura 32 muestra la distribución de temperatura en una capa de bismuto cuando se irradia con un pulso de 2.5mJ de energía y duración de pulso de 9 ns. La longitud de onda considerada es de 532 nm. La figura 30 corresponde a un acercamiento de la película en el rango entre 332 y 335 μm , debido a que el tamaño de la película es mucho mayor que su espesor. Se puede distinguir en la figura que la zona más caliente de la película es justo la superficie de la misma y el calentamiento disminuye conforme la profundidad aumenta.

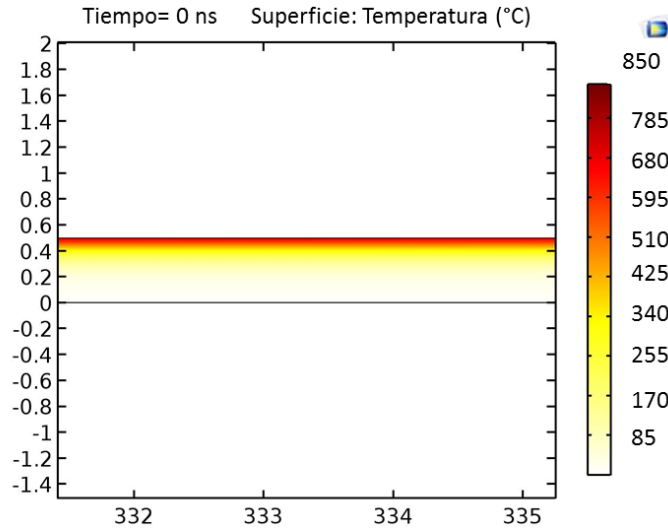


Figura 32. La distribución del calor a lo largo de una capa de bismuto usando una longitud de onda de 532nm. La leyenda de colores representa la temperatura.

Una gráfica de temperatura de la superficie en función del tiempo de difusión se muestra en la figura 33. Se puede observar que el máximo de temperatura que alcanza la superficie del material es de alrededor de 840 °C. Este valor se tiene justo en el valor de la duración del pulso. Un par de nanosegundos después el material comienza a enfriarse rápidamente. Después de 80 nanosegundos la temperatura ya ha descendido casi 600 °C y de acuerdo a la forma de la gráfica la temperatura sigue descendiendo.

Cabe recordar que la frecuencia de pulsos incidentes sobre la película es de 1 pulso cada segundo (1 Hz). Esto significa que el material se calienta a una temperatura mucho mayor que el punto de fusión del material, sin embargo decrece tan rápidamente que, en el momento en que llega el segundo pulso, el material se encuentra a la temperatura que inicialmente tenía (temperatura ambiente), esto se afirma por la forma de la gráfica. Por ello, se puede concluir de estos resultados que el fenómeno de formación de LIPSS no se debe a un efecto de acumulativo de calor, sino que, cada pulso modifica en cierta forma a la superficie de la película, de tal forma que el segundo pulso incidente se encuentra con una superficie distinta a la que el primer pulso encontró y así sucesivamente para los demás pulsos.

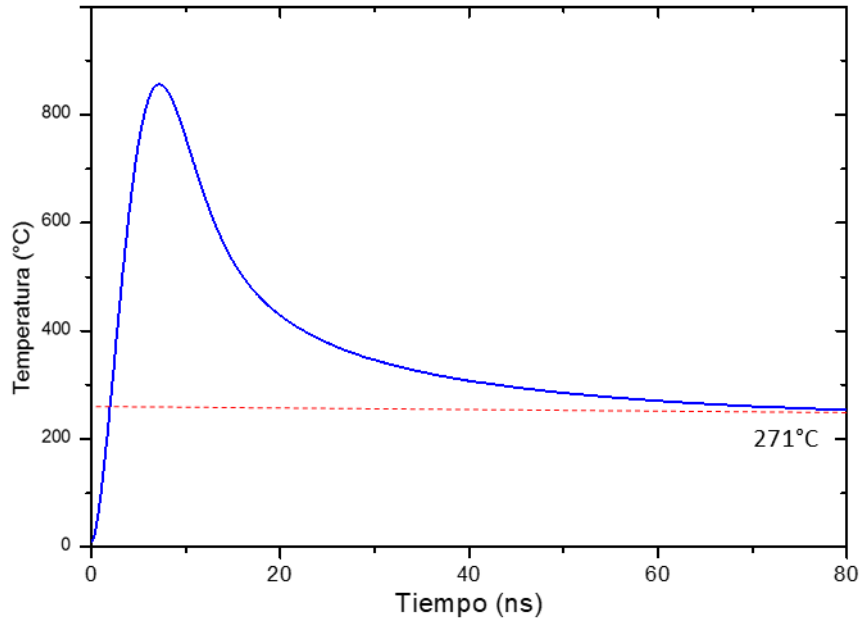


Figura 33. Perfil de temperatura simulada de una capa de bismuto de espesor de 500 nm. El pulso de láser es un haz gaussiano de duración de pulso de 9 ns (FWHM).

El modelo teórico que se ha presentado en esta sección permite aplicarse a cualquier material que sea modificado mediante una fuente externa de calor. Sí se conocen las propiedades ópticas y térmicas del material y además se puede representar matemáticamente a la fuente calor, el modelo puede ser aplicado. Además es posible modificar fácilmente los parámetros, si se quiere observar el efecto de la longitud de onda, del espesor de la película, de la fluencia láser, por mencionar algunos ejemplos, incluso se pueden incluir funciones si un parámetro también es dependiente de la temperatura. El modelo brinda una buena aproximación sobre el calentamiento del material.

CAPÍTULO 6. Conclusiones

Se demostró por primera vez que las características cristalográficas de las películas de Bismuto (esto es, películas policristalinas y orientadas) tienen una influencia notable en el tipo de LIPSS que se generan.

Se demostró que posible inducir la formación de LIPSS en películas delgadas de bismuto depositadas por la técnica de ablación láser, utilizando pulsos láser de nanosegundos.

La formación de LIPSS depende de los parámetros láser, principalmente. La periodicidad de las estructuras queda determinada por la longitud de onda del pulso láser y la dirección de formación depende de la polarización del haz.

También se observó que existe un límite de espesor de las películas en el cual las LIPSS pueden ser formadas; este espesor queda determinado por las propiedades térmicas y ópticas del bismuto.

El fenómeno de formación de LIPSS puede ser analizado desde el punto de vista termodinámico, a través de ciclos de calentamiento- enfriamiento que ocurre con cada pulso que incide sobre la superficie. Esto conlleva a una retroalimentación periódica que da lugar a la formación de dichas estructuras.

Trabajo a futuro

- Caracterización del plasma de ablación a bajas energías, por la técnica de espectroscopía de emisión óptica.
- Fabricación de películas delgada a altas energías, para energías cinéticas mayores a 200 eV.
- Irradiación de las películas delgadas depositadas por PLD, utilizando longitudes de onda en el rango del UV.
- Estudio detallado de la influencia del espesor de las películas para determinar el grosor mínimo para la obtención de LIPSS.
- Estudio de la propagación de calor en medios isotrópicos y anisotrópicos para entender la diferencia que tienen las LIPSS sobre películas policristalinas y orientadas.
- Deconvolución de los espectros Raman de las películas, antes y después de la irradiación.

Referencias

- Ahn, Y., Kim, Y.-H., Kim, S.-I., & Jeong, K.-H. (2012). Thickness dependent surface microstructure evolution of bismuth thin film prepared by molecular beam deposition method. *Current Applied Physics*, 1518-1522.
- Albella, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid: CSIC Press.
- Amelinkx, S. (1996). *Electron Microscopy, principles and applications*. Vancouver: Wiley-VCH.
- Bao, Z., & Kavanagh, K. (2006). Epitaxial Bi/Ga As (111) diodes via electrodeposition. *Applied Physics Letters*, 022101-022103.
- Bäuerle, D. (2000). *Laser processing and Chemistry*. Berlín: Springer-Verlag.
- Birnbaum, M. (1965). Semiconductor surface damage produced by rubi lasers. *Journal of Applied Physics*, 3688-3689.
- Boffoué, M., Lenoir, B., Scherrer, H., & Dauscher, A. (1998). Pulsed laser deposition of bismuth in the presence of different ambient. *Thin Solid Films*, 132-137.
- Bonse, J., Kriger, J., Hihm, S., & Rosenfeld, A. (2012). Femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Journal of Laser Applications*.
- Bulgakova, N. M., Bulgakov, A. B., & Bobrenok, O. F. (2000). Double layer effects in laser-ablation plasma plumes. *Physical Review E*, 5624.
- Bush, J., Nayak, B., Nair, L., Gupta, M., & Laurencin, C. (2011). Improved bio-implant using ultrafast laser induced self-assembled nanotexture in titanium. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 299-305.
- Callister, W. D. (1995). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona: Reverté.
- Camps, E., & Escobar, L. (2011). Capítulo 5. Caracterización por espectroscopía Raman de carbono amorfo y nitruro de carbono amorfo depositado por ablación láser. En S. Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, & M. A. Camacho López, *Aplicaciones de la -espectroscopía Raman en la caracterización de materiales* (págs. 85-105). México: Lagares de México S. A. de C. V.

- Chang, H.-W., Tsai, Y.-C., Cheng, C.-W., Lin, C.-Y., Lin, Y.-W., & Wu, T.-M. (2011). Nanostructured ag surface fabricated by femtosecond laser for surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305-308.
- Chiu, P., & Shih, I. (2004). A study of the size effect on the temperature-dependent resistivity of bismuth nanowires with rectangular cross-sections. *Nanotechnology*, 1489.
- Chrisey, D., & Hubler, G. (1994). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. J. Wiley and Sons.
- de Sande, J. C., Missana, T., & Afonso, C. N. (1996). Optical properties of pulsed laser deposited bismuth films. *J. Appl. Phys.*, 7023-7026.
- Díez Guerra, F. J. (2004). Técnicas de microscopía óptica. *Arbor*, 225-258.
- Dusser, B., Sagan, Z., Soder, H., Faure, N., Colombier, J., Jourlin, M., & Audouard, E. (2010). Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking. *Optics Express*, 2913-2924.
- Dutta Majumbar, J., & Manna, I. (2011). Laser material processing. *International Materials Reviews*, 341-388.
- E. Rebollar, J. R.-F. (2013). Assessment of femtosecond laser induced periodic surface structures on polymer films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11287--11298.
- Emmony, D., Howson, R., & Willis, L. (1973). Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm . *Applied Physics Letters*, 598-600.
- Espinoza-Luna, R., Camps, E., Cardona, D., & De la Rosa, E. (2012). Polarimetric characterization of bismuth thin films deposited by laser ablation. *Applied Optics*, 8549-8556.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2014). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: CSIC.
- Furushima, R., Tanaka, S., Kato, S., & Uematsu, K. (2010). Orientation distribution-Lotgering factor relationship in a polycrystalline material-as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 921-926.
- Fuseya, Y., M., O., & Fukuyama, H. (2015). Transport Properties and Diamagnetism of Dirac Electrons in Bismuth. *Journal of the Physical Society of Japan*.

gc.initedlabs. (19 de 02 de 2017). Obtenido de gc.initedlabs.com:
http://gc.initedlabs.com/recursos/files/r157r/w13280w/Quimica_unidad5.pdf

Girtan, M., Vlad, A., Mallet, R., Bodeg, M., Pedarnig, J., Stanculescu, A., . . . Antohe, S. (2013). On the properties of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on plastic substrates from ceramic targets. *Applied surface Science*, 306-313.

Gower, M. C. (2000). Industrial applications of laser micromachining. *Optics Express*, 56-67.

Hagemann, H. J., W., G., & C., K. (1975). Optical constants from the far infrared to the X-Ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Bi, C and Al₂O₃. *J. Opt. Soc.*, 742-744.

Hammond, C. (2003). *The Basics of Crystallography and Diffraction*. New York: Oxford University Press Inc.

Hawkes, S. J. (2001). Semimetallicity? *Journal of Chemical Education*, 1686-1687.

Hussain, A., Jamil Ur, R., Faheem, A., Jin-Soo, K., Myong-Ho, K., Tae-Kwonn, S., & Won-Jeong, K. (2014). Plate-like Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ particles synthesized by topochemical microcrystal conversion method. *Journal of the European Ceramic Society*, 1-7.

Jiménez Sandoval, S., Escobar Alarcón, L., & Camacho López, M. A. (2011). *Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la caracterización de materiales*. México: Lagares de México S. A. de C. V.

Kaiser, C., Weiss, G., Cornelius, T., Toimil-Molares, M., & Neumann, R. (2009). Low Temperature magnetoresistance measurements on bismuth nanowire arrays. *Journal of Physics. Condensed Matter*.

Kietzig, A.-M., Hatzikiriakos, S., & Englezo, P. (2009). Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir*, 4821-4827.

Kim, D.-H., Lee, S.-H., Kim, J.-K., & Lee, G.-H. (2006). Structure and electrical transport properties of bismuth. *Applied Surface Science*, 3525-3531.

Kotani, T., Nagai, D., Ashai, K., Suzuki, H., Yamao, F., Kataoka, N., & Yagura, T. (2005). Antibacterial properties of some cyclic organobismuth (III) compounds. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 2729-2734.

- Kumar Das , S., Messaoudi, H., Debroy, A., McGlynn, E., & Grunwald, R. (2013). Multiphoton excitation of surface plasmon-polaritons and scaling of nanoripple formation in large bandgap materials. *Optical Materials Express*, 1705-1715.
- Kumari, L., Lin, S.-J., Lin, J.-H., Ma, Y.-R., Lee, P.-C., & Liou, Y. (2007). Effects of deposition temperature and thickness on the structural properties of thermal evaporated bismuth thin films. *Applied surface Science*, 5931-5938.
- Lewis, R., & Edwards, H. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Li, G., Li, J., Hu , Y., Zhang , C., Li , X., Chu, J., & Huang, W. (2015). Femtosecond laser color marking stainless steel surface with different wavelengths. *Applied Physics A*, 1189-1196.
- Li, L., Zhang, D., Li, Z., Guan, L., Tan, X., Fang, R., . . . Liu, G. (2006). The investigation of optical characteristics of metal target in high power laser ablation. *Physica B: Condensed Matter*, 194-201.
- Liu, D., Wu, K., Shih, M., & Chern, M. (2002). Giant nonlinear optical properties of bismuth thin films grown. *Optics Letters*, 1549-1551.
- Martin da Silva, R., Kubaski, E., Cava, S., & Mazurek Tebcherani, S. (2014). Development of a yellow pigment based on bismuth and molybdenum-doped TiO₂ for coloring polymers. *International Journal of Applied Ceramic TEchnology*.
- Mascaros , S. (2002). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: CSIC.
- Millice. (12 de 07 de 2017). *millice.com.sg*. Obtenido de <http://www.millice.com.sg/products/kla-tencor/kla-tencor-alphastep-d-120-stylus-profiler/>
- Mizuno , A., Honda , T., Kikuchi , J., Iwai , Y., Yasumaru, N., & Miyazaki, K. (2006). Friction properties of the dlc film with periodic structures in nano-scale. *Tribology Online Journal* , 44-48.
- Mohan, R. (2010). Green bismuth. *Nature Chemistry*, 336.
- Morán López, J. L., & Rodríguez López, J. L. (2012). *os materiales nanestructurados. Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Ou , Z., Huang , M., & Zhao, F. (2014). Colorizing pure copper surface by ultrafast laser-induced near-subwavelength ripples. *Optics Express*, 17254-17265.

- Patel, P., Gohil, P., & Rajpurohit, S. (2013). Laser machining of polymer matrix composites. Scope, limitation and application. *International Journal of Engineering and Technology*, 2391-2398.
- R. H., H., & S. L., L. (1965). *Plasma Diagnostics Techniques*. USA: Academic Press.
- Raimbault, O., Benayoun, S., Anselme, K., Mauclair, C., Bourgade, T., Kietzig, A.-M., . . . Donnet, C. (2016). The effects of femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V on wettability and cell response. *Materials Science and Engineering: C*, 311-320.
- Rebollar, E., Frischauf, I., Olbrich, M., Peterbau, T., Hering, S., Preiner, J., . . . Heitz, J. (2008). Proliferation of aligned mammalian cells on laser-nanostructured polystyrene. *Biomaterials*, 1796-1806.
- Restrepo, J., Muhl, S., Camps, E., Cruz, J., & De Lucio, O. (2016). Formation of silicon oxynitride by laser ablation of a silicon target in a nitrogen atmosphere. *International Journal of Engineering Research & Science*, 50-55.
- Reyes-Contreras, A., Camacho-López, M., Camacho-López, S., Olea-Mejía, O., Esparza-García, A., Bañuelos-Muñetón, J. G., & Camacho-López, M. A. (2017). Laser-induced periodic surface structures on bismuth thin films with ns laser pulses below ablation threshold. *Optical Materials Express*, 285938.
- Rodil, S., Garcia-Zarco, O., Camps, E., Estrada, H., Lejeune, M., Bourja, L., & Zeinert, A. (2017). Preferential orientation in bismuth thin films as a function of. *Thin Solid Films*, 384-391.
- Rohr, O. (2002). Bismuth – the new ecologically green metal for modern lubricating engineering. *Industrial Lubrication and Tribology*, 153-164.
- Servicio Geológico Mexicano. (30 de 11 de 2016). Obtenido de <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/produccion-minera/bismuto.html>
- Sipe, J., Young, J., Preston, J., & van Driel, H. (1983). Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*, 1141-1154.
- Stanley, S., & Cropper, M. (2015). Structure and resistivity of bismuth thin films deposited by pulsed DC sputtering. *Applied Physics A. Materials Science and Processing*, 1461-1468.
- Steele, J., & Lewis, R. (2014). In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of B-Bi₂O₃ microislands. *Optical Society of America*.

- Suwas, S., & Ray, R. (2014). *Crystallographic Texture of Materials, Engineering Materials and Processes*. London: Springer-Verlag.
- Suwas, S., & Ray, R. K. (2014). *Crystallographic texture of materials*. London: Springer.
- Trang, T., Huynh, D., Petit, A., & Semmar, N. (2014). Picosecond laser induced periodic surface structure on copper thin films. *Applied Surface Science*, 109-113.
- Van Driel, H., Sipe, J., & Young, J. (1982). Laser-induced periodic surface structures on solids: A universal phenomenon. *Physical Review Letters*, 1955-1958.
- Venegas-Castro, A., Reyes-Contreras, A., Camacho, M., Olea-Mejía, O., Camacho-López, S., & Esparza-García, A. (2016). Study of the integrated fluence threshold condition for the formation of β -Bi₂O₃ on Bi thin films by using ns laser pulses. *Optics & Laser Technology*, 50-54.
- Watts, J., & Wolstenholme, J. (2003). *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Wilson, J., & Hawkes, J. (1987). *Lasers, principles and applications*. Michigan: Prentice Hall.
- Wu, K.-S., & Chern, M.-Y. (2008). Temperature-dependent growth of pulsed-laser-deposited. *Thin Solid Films*, 3808-3812.
- Zorba, V., Stratakis, E., Barberoglou, M., Spanakis, E., Tzanetakis, P., & Fotakis, C. (2008). Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring. *Applied Physics A*, 819-825.
- Zhanga, S., Mi, X., Zhang, Q., Jirigalantu, Feng, S., Yu, H., & Qi, X. (2017). Groove shape characteristics of echelle gratings with high diffraction. *Optics Communications*, 401-404.

Apéndice A. Propiedades del bismuto.

Datos generales

Clasificación	semimetal
Color	Gris opaco
Estado	sólido
Estados de oxidación	+3, +5
Electrones por nivel	2, 8, 18, 32, 5
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Densidad (20 °C)	9.807 g/cm ³

Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas

Punto de fusión (°C)	270.92 ± 0.05
Punto de ebullición (°C)	1810
Presión de vapor (Torr)	4x10 ⁻⁶ (450°C), 7x10 ⁻⁴ (600°C), 0.08 (800°C), 3 (1000°C), 900 (1300°C)
Coefficiente de expansión lineal (10 ⁻⁵ /deg)	1.346 (400°C)
Calor específico (J/m K)	122 (20°C)
Conductividad térmica (W/ m K)	7.87 (20°C)
Resistencia específica (ohm cm)	1.20x10 ⁻⁶ (20°C)
Dureza	52.25 (Mohs), 94.2 MPa (Brinell)
Módulo de Young (GPa)	31.9
Coefficiente de rigidez (GPa)	12
Módulo de elasticidad (bulk) (GPa)	31.3
Coefficiente de elasticidad (GPa)	C ₁₁ 6.28, C ₃₃ 4.40, C ₄₄ 1.08, C ₁₂ 3.50 C ₁₃ 2.11, C ₁₄ 0.42

Estructura cristalina del bismuto

El bismuto tiene simetría romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}m$, SB A7), con dos átomos por celda unitaria (3 vecinos más cercanos y 3 vecinos próximos más cercanos a una distancia ligeramente mayor). La estructura A7 es típica para los elementos del grupo V, tales como Sb, Bi y As. La indexación de Bi es complicada debido a la estructura inusual; existe una indexación romboédrica, hexagonal y pseudocúbica; la superficie romboédrica Bi (110) es la misma que la (100) pseudocúbica y la (0112) hexagonal. La indexación "normal" utiliza la indexación romboédrica.

La red romboédrica es generada por tres vectores primitivos \bar{a}_1 , \bar{a}_2 y \bar{a}_3 . El ángulo entre cualquiera de los dos vectores generadores es α . Los vectores de base son $\pm u(\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3)$. Para un ángulo $\alpha = 60^\circ$ entre los vectores generadores, la red se convertiría en la red fcc. Para el Bi $\alpha = 57.35^\circ$, por ello el sobrenombre "pseudocúbico" (ver figura 34). La longitud de los vectores generadores es $a = 4.7236 \text{ \AA}$ y $u = 0.23407$. La red romboédrica está completamente descrita por a , α y u . Alternativamente el Bi se describe como una red hexagonal con una base de seis átomos, donde la red se genera por tres vectores, \bar{a}_{h1} , \bar{a}_{h2} y c . En esta imagen los vectores de base son $(0, 0, \pm u)$, $(1/3, 2/3, 2/3 \pm u)$ y $(2/3, 1/3, 1/3 \pm u)$. En este caso, la se describe completamente por j -ahjjj ah2j = ah = 4, 5332? A, $c = 11; 7967 \alpha \text{ A}$ y $u = 0; 23407$. La figura 33 muestra Bi tanto en la imagen hexagonal como en la imagen pseudocúbica, y en ambos casos se ha dibujado también la celda unitaria romboédrica.

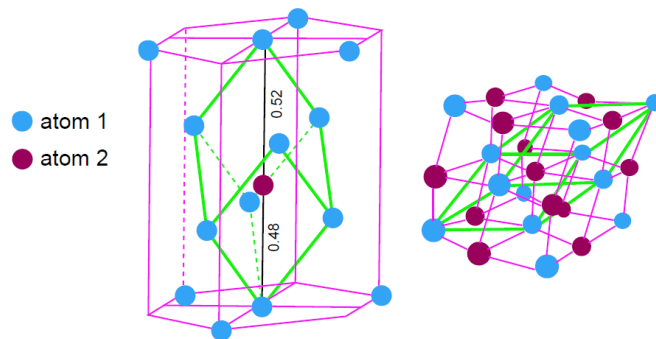


Figura 33. Dos maneras de ver Bi. También se han dibujado las celdas unitarias romboédricas

Apéndice B. Síntesis de películas delgadas de bismuto por PLD

Las técnicas utilizadas para el depósito de películas de bismuto involucran procesos físicos y químicos. Los estudios sobre películas delgadas se centran en propiedades opto- electrónicas, térmicas y/o magnéticas, por las interesantes propiedades de transporte que este elemento posee. A continuación se presenta una breve revisión bibliográfica sobre algunas publicaciones representativas de cada una de las técnicas utilizadas para la obtención de películas delgadas de bismuto. Se describe el principal estudio del artículo consultado.

Técnica de depósito	Resumen	Resultados obtenidos
Evaporación térmica (Kumari, y otros, 2007).	Estudiar la influencia del espesor y la temperatura en la morfología, microestructura y topografía de películas de Bi depositadas sobre sustratos de Si (100). También se estudiada la temperatura del sustrato sobre las características cristalinas de las películas.	Se observó un crecimiento columnar de granos hexaédricos a alta temperatura de deposición, provocando una alta rugosidad superficial en las películas. La dependencia de la temperatura del sustrato sobre la orientación cristalina se analizó por DRX, y muestra que las películas de Bi tienen una estructura policristalina completamente orientada al azar con una fase romboédrica para altas temperaturas de deposición (200°C) y una orientación preferencial a bajas temperaturas de deposición (30 y 100 ° C).
RF Sputtering (Kim , Lee , Kim , & Lee, 2006)	Se investigaron los efectos de la temperatura de depósito sobre la morfología superficial y sus propiedades de transporte eléctrico. El crecimiento de los granos de bismuto y su coalescencia se observó por encima de 393 K con FESEM. Películas finas continuas no se pudieron obtener por encima de 448 K debido a la segregación de granos.	Se encontró que a baja temperatura del sustrato, la película está compuesta de granos menores de 100 nm y en la superficie se observa mucho salpicado. Se observó la aparición de la coalescencia del grano en el rango de 403-433 K y el tamaño de los granos aumentó hasta de 1 mm. Y en este intervalo, la resistividad eléctrica de la película de bismuto tiene su mínimo de aproximadamente $0.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. A temperaturas aún más altas (por encima de 448 K), no se obtuvieron películas continuas debido a la segregación de grano y la formación de islas. El recocido posterior de las películas (523 K) no pudo mejorar las propiedades de transporte eléctrico y mostraron la oxidación de la capa de bismuto.
DC Sputtering (Stanley Cropper, 2015) &	Las películas de bismuto se han depositado bajo cuatro condiciones de depósito, combinando potencias de 50 y 100 W y presiones de gas argón de 2 -10 mTorr. Las tasas de depósito estimadas estaban entre 0.08 y 3.5 nm/s. Las películas se examinaron usando SEM, DRX y medición de efecto Hall. La deposición a temperatura ambiente dio una textura orientativa predominante de (111) romboédrico.	Para el depósito a T ambiente, las orientaciones que predominan son (111) y (110). El depósito sobre un sustrato calentado por encima de 125°C favorece la orientación (110). Las películas depositadas a T ambiente tienen granos cristalinos finos. La sección transversal indica que mientras las películas depositadas a T ambiente tienen una estructura cristalina irregular con huecos, las que crecen a 160°C son más densas con una mejor estructura policristalina. Las mediciones de transporte indican una dominancia de la conducción por electrones, con películas depositadas a temperatura ambiente que tienen alta resistencia al laminado. La deposición a temperaturas más altas mejora la conductividad pero aumenta el coeficiente de Hall.

<p>Deposición de haz molecular (Ahn, Kim, Kim, & Jeong, 2012)</p>	<p>Se investiga la evolución de la microestructura superficial de películas delgadas de Bi, en función del espesor de las películas.</p>	<p>La forma del grano superficial cambia de redonda a la forma poliédrica en el intervalo de espesores de 13-18 nm. En el espesor umbral (13 nm), la película muestra un valor de rugosidad y una relación de superficie muy bajas. Se observa que a espesores más grandes las películas tienen una estructura texturada y alta rugosidad en la superficie. Con incremento del espesor, la resistencia de la lámina eléctrica de las películas se reduce significativamente.</p>
<p>Ablación láser (Wu & Chern, 2008)</p>	<p>Se reporta la dependencia de la temperatura T del sustrato en la orientación cristalina, tamaño de grano y rugosidad de películas delgadas de bismuto. Las películas se crecieron sobre sustratos de vidrio con la temperatura T del sustrato entre -40°C y 200°C. La estructura de las películas se caracterizó por DRX. La morfología superficial fue estudiada mediante AFM.</p>	<p>Cuando T es mayor que 100°C, se observa una estructura policristalina orientada al azar. Entre 93°C y -30°C, se obtiene la orientación preferencial (111). A -40°C, esta orientación desaparece y la película es policristalina. A medida que T disminuye, el tamaño del grano y la rugosidad de la película se reducen. Se encontró que la T óptima para el crecimiento de películas muy lisas y con una orientación preferencial es de -30°C. Los resultados sugieren que a mayor T, las películas crecen a partir de la fase líquida, formando grandes granos redondos, mientras que a menor T, las películas tienden a crecer a partir de la fase vapor, dando como resultado granos más pequeños y uniformemente distribuidos.</p>
<p>Electrodeposición (Bao & Kavanagh, 2006)</p>	<p>Se realizó una deposición galvanométrica (10 mA/cm²) de Bi sobre sustratos de GaAs (111). Se llevó a cabo a 70 °C sin agitación electrolítica. Las velocidades de crecimiento fueron de aproximadamente 70 nm/min.</p>	<p>Los resultados muestran la obtención de películas monocristalinas (0001) orientadas, con morfologías de la superficie trigonal típicas de monocristales de alta calidad. Las características de corriente-tensión del diodo muestran corrientes de fuga de polarización inversa baja y alturas de barrera promedio de 0.77 ± 0.02 eV ($n = 1.07$). Un requisito necesario para el crecimiento monocristalino es la presencia de sulfato de amonio en el electrolito.</p>

Apéndice C. Deducción de la ecuación diferencial de calor

Partiendo de la ecuación de balance de energía desde el punto de vista de la termodinámica de procesos irreversibles, la cual está dada por:

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot J_q - \rho \nabla u v - \mathbb{P} : \nabla u + \sum_k \Psi_k J_k$$

Desarrollando las ecuaciones de ambos lados

1. Del lado izquierdo, para la derivada total

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + v \nabla \cdot u$$

Multiplicando por la densidad ρ

$$\rho \frac{du}{dt} = \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho v \nabla \cdot u = \rho \frac{\partial u}{\partial t} + v \nabla \cdot \rho u$$

Por la definición de capacidad calorífica y aplicando regla de la cadena

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla \cdot \rho v = -\nabla \cdot J_q - \rho \nabla u v - \mathbb{P} : \nabla u + \sum_k \Psi_k J_k$$

Por lo tanto

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla \cdot \rho v = -\nabla \cdot J_q - \rho \nabla u v - \mathbb{P} : \nabla u + \sum_k \Psi_k J_k$$

El sistema no es estacionario por lo tanto, la derivada con respecto al tiempo se mantiene.

1. Del lado derecho, desarrollando el término

$$-\rho \nabla u v = -\nabla \rho u v$$

Aplicando el operador como un producto

$$\rho v \nabla \cdot u + u \nabla \cdot \rho v$$

Usando la notación

$$v_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} u = \nabla \cdot u$$

$$\rho v v_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} u + u \nabla \cdot \rho v$$

Tenemos

$$\rho v \nabla \cdot u + u \nabla \cdot \rho v = \rho v v_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} u + u \nabla \cdot \rho v$$

Aplicando la regla de la cadena a la parcial de u

$$\rho v \nabla \cdot u + u \nabla \cdot \rho v = \rho v v_\alpha \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r_\alpha} + u \nabla \cdot \rho v$$

$$\rho v \nabla \cdot u + u \nabla \cdot \rho v = \rho v v_\alpha C_v \frac{\partial T}{\partial r_\alpha} + u \nabla \cdot \rho v$$

$$\rho v \nabla \cdot u + u \nabla \cdot \rho v = \rho v C_v v_\alpha \frac{\partial T}{\partial r_\alpha} + u \nabla \cdot \rho v$$

Por lo tanto

$$\rho v \nabla \cdot u + u \nabla \cdot \rho v = \rho v C_v \nabla \cdot T + u \nabla \cdot \rho v$$

2. El tercer término del lado derecho $\mathbb{P} : \nabla u$, es el tensor de presiones, se puede escribir como

$$\mathbb{P} : \nabla u = P_{\alpha\beta} \partial_\alpha v_\beta$$

Y las componentes del tensor de presiones

$$\mathbb{P}_{\alpha\beta} = p \delta_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta}$$

Donde p es la presión hidrostática y τ es el tensor viscoso

$$\mathbb{P}_{\alpha\beta} = p \delta_{\alpha\beta} \partial_\alpha v_\beta + \tau_{\alpha\beta} \partial_\alpha v_\beta$$

De acuerdo al sistema propuesto, no existe flujo de masa (aún) y por lo tanto el tensor viscoso puede despreciarse ($\tau=0$)

De acuerdo a la definición de la delta de Dirac

Si $\delta_{\alpha\beta} \neq 0$ si $\alpha = \beta$ Entonces

$$p\partial_{\alpha}v_{\alpha} = p\nabla \cdot v$$

Sin embargo, considerando que se trata de un sólido y suponiendo que es incompresible este gradiente de velocidad puede despreciarse de igual forma.

Finalmente la ecuación inicial queda como:

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} + u\nabla \cdot \rho v = -\nabla \cdot J_q - \rho v C_v \nabla \cdot T + u\nabla \cdot \rho v + \sum_k \Psi_k J_k$$

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q - \rho v C_v \nabla \cdot T + \sum_k \Psi_k J_k$$

3. Para el último término del lado derecho (sumatoria de fuerzas externas) es necesario considerar una fuente de calor externa al sistema. En este caso se trata de un pulso láser gaussiano Q_{in}

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v C_v \nabla \cdot T + \nabla \cdot J_q = Q_{in}$$

Que es justo el modelo de ecuación que utiliza Comsol multiphysics® para el caso de radiación superficie-superficie.