



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Fabricación de redes de difracción sobre silicio monocristalino con láser pulsado multilinea de Nd – YAG**

**Darío Fernando Andrade Zambrano**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Mecánica y meca trónica, Departamento de Materiales.

Bogotá, Colombia

2012



# **Fabricación de redes de difracción sobre silicio monocristalino con láser pulsado multilinea de Nd – YAG**

**Darío Fernando Andrade Zambrano**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos**

Director:

Ph.D. José Edgar Alfonso Orjuela

Grupo de Investigación:

Grupo de materiales con aplicaciones tecnológicas (GMAT)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Mecánica y meca trónica, Departamento de Materiales.

Bogotá, Colombia

2012



*Dedicatoria*

*A Dios y a mi hijo, por ser la fuente  
generadora de mis movimientos.*

*“Todo lo que una persona puede imaginar,  
otra podrá hacerlo realidad”*

*Julio Verne*



## **Agradecimientos**

A mis padres, a mis hermanos y a mi director de tesis Profesor Dr. José Edgar Alfonso Orjuela, por ser aquellos seres incondicionales durante el desarrollo de este trabajo.

Al Centro Internacional de Física y en especial a su director Doctor Eduardo Posada Flores. Por facilitar el laboratorio de Láser, para el desarrollo de este trabajo.

Adicionalmente, agradezco al "Programa Nacional de Fotónica para el Desarrollo de Sensores Ópticos en el Rango Micro y Nanométrico", proyecto de la Universidad Nacional de Colombia con el cual se financió parcialmente esta tesis de maestría.





## Resumen

En este trabajo se fabricaron redes de difracción sobre silicio monocristalino utilizando un láser pulsado multilinea de Nd:YAG (con longitudes de onda de emisión 1064, 532 y 355 nm, con energías de 900, 450 y 200 mJ, tiempos de emisión de 6 y 5 ns, respectivamente). Para encontrar parámetros óptimos de fabricación, se irradiaron muestras de 1 cm<sup>2</sup> de silicio monocristalino tipo p (resistividad de 0.01-0.02 Ohm, 525 μm de espesor y con orientación [111]) con diferentes dosis de pulsos láser, desde 200 hasta 2000, bajo condiciones experimentales con y sin asistencia de argón; todo ello con el fin de estudiar el efecto que tienen los parámetros de fabricación sobre la respuesta óptica del silicio tratado con láser y encontrar los parámetros óptimos para la fabricación de redes de difracción.

La caracterización de la topografía se realizó a través de microscopia láser confocal con la que se observó la formación de redes con una constante de red del orden de los 530 nm cuando se asistió con flujo de gas; también, en las redes obtenidas, se calcularon índices de refracción desde 1,6 hasta 3,0, en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 700 nm y espesores de 1 a 4 μm. Además, de los estudios de reflectancia de las muestras se pudo establecer que las redes de difracción fabricadas reflejan desde el 10 al 30% en la región del UV y desde 60 a 80% en el IR, siendo estos valores porcentuales una función de la energía suministrada a la oblea de Si. De igual manera, se determinó que la reflectancia de las redes está relacionada con su espesor.

Por otro lado, se encontró que cuando se irradian muestras sin asistencia de gas, se generan superficies que se pueden estudiar como silicio poroso. Este trabajo, junto con el análisis anterior, permite concluir que para obtener redes de reflexión es necesaria la asistencia de gas y una dosis de 600 a 1400 pulsos.

**Palabras clave:** Láser pulsado multilinea, ablación láser, red de difracción, microscopia láser confocal, índice de refracción.

## Abstract

In this paper, we make diffraction gratings on monocrystalline silicon using a pulsed multiline Nd: YAG laser (wavelengths at 1064, 532 and 355 nm, energy 900, 450 and 200 mJ, emission times of 6 and 5 ns, respectively). To find optimal parameters of manufacture, the samples irradiated were: 1 cm<sup>2</sup> monocrystalline silicon p-type, resistivity of 0.01 to 0.02 ohm. 525 microns in thickness and orientation [111], with different amount of laser pulses, from 200 to 2000 and two experimental conditions (with and without assistance of argon). This treatment was performed to study the effect of manufacturing parameters on the optical response of silicon treated with laser and to find the optimal parameters for the fabrication of diffraction gratings. The characterization of the topography was made by confocal laser microscopy to observe the formation of gratings with a constant of 530 nm when was assisted with gas flow, with the obtained gratings also were calculated the refraction index from 1.6 to 3, in the range of wavelengths from 200 to 700 nm and thicknesses of 1 to 4 microns. In addition, the reflectance studies of the samples established that the gratings reflected from 10 to 30% in the UV region and from 60 to 80% in the IR, in function of the energy supplied to the Si and the reflectance of the gratings is related with the thickness of the gratings. Also was found that when the samples are irradiated without presence of gas is generate surfaces that could be study like a porous silicon.

**Keywords:** Multiline pulsed laser, laser ablation, diffraction grating, confocal laser microscopy, refraction index.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XVI</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo general .....	4
1.2.2 Objetivos específicos .....	4
1.3 Contenido de la tesis .....	4
<b>2. Marco teórico</b> .....	<b>7</b>
2.1 Radiación electromagnética.....	7
2.2 Polarización .....	8
2.3 Interacción radiación con la materia.....	9
2.4 Coeficientes Ópticos.....	9
2.4.1 Coeficientes de Fresnel y reflectancia.....	10
2.4.2 Aproximación al medio efectivo.....	13
2.5 El láser .....	14
2.5.1 Propiedades del haz láser .....	15
2.5.2 Componentes de un sistema láser .....	16
2.5.3 Tipos de láseres.....	16
2.5.4 Interacción láser – materia .....	17
2.6 Redes de difracción .....	23
2.6.1 Características de la red de difracción .....	24
2.6.2 Métodos de fabricación de redes de difracción.....	25
2.7 Técnicas experimentales .....	27
2.7.1 Microscopia láser confocal (MLC) .....	27
<b>3. Procedimiento experimental</b> .....	<b>29</b>
3.1 Metodología.....	29
3.2 Equipos .....	30
3.3 Caracterización del material.....	33
3.4 Procedimiento experimental.....	35
<b>4. Resultados y discusión</b> .....	<b>37</b>

XII Fabricación de redes de difracción sobre silicio monocristalino con láser pulsado  
multilínea de Nd – YAG

---

4.1	Resultados de muestras irradiadas sin asistencia de gas.....	41
4.1.1	Resultados de MLC .....	41
4.1.2	Reflectancia de muestras irradiada sin asistencia de gas .....	45
4.2	Resultados de muestras irradiadas con asistencia de gas .....	48
4.2.1	Resultados de MLC .....	48
4.2.2	Reflectancia de muestras irradiadas con asistencia de gas .....	53
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>59</b>
5.1	Conclusiones.....	59
5.2	Recomendaciones.....	60
<b>A.</b>	<b>Anexo: Índice de refracción y ley de Snell.....</b>	<b>61</b>
<b>B.</b>	<b>Anexo: Ecuaciones utilizadas por el software de MLC .....</b>	<b>63</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>65</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 2-1:</b> Onda electromagnética [30].	7
<b>Figura 2-2:</b> Polarización: casos especiales. [31]	8
<b>Figura 2-3:</b> Posibles efectos de una capa delgada sobre un haz de luz.	9
<b>Figura 2-4:</b> Intensidades de campos eléctricos y magnéticos, incidentes, reflejado y transmitido.	10
<b>Figura 2-5:</b> Onda incidente y de reflexión.	11
<b>Figura 2-6:</b> Índice de refracción y coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para silicio cristalino con orientación [111]. Tomado de la referencia [34].	13
<b>Figura 2-7:</b> Emisión estimulada. a. Átomo excitado. b. Átomo desexcitado y emerge un fotón. c. Emisión estimulada [35].	15
<b>Figura 2-8:</b> Propiedades de un haz láser. A) Haz monocromático, B) Coherencia, C) Polarización [36].	15
<b>Figura 2-9:</b> Sistema láser.	16
<b>Figura 2-10:</b> Clasificación de los láseres de acuerdo al medio activo [37].	17
<b>Figura 2-11:</b> Efectos de la radiación laser sobre la materia. Tomado de la referencia [39]	19
<b>Figura 2-12:</b> <b>Transición interbandas</b>	20
<b>Figura 2-13:</b> Esquema de la evolución temporal de la temperatura superficial durante a. Pulsos individuales. b. Irradiación láser multi-pulso (curva de puntos indican la temperatura media) [39]	22
<b>Figura 2-14:</b> a. Perfil de temperatura en función del tiempo, b. Perfil de temperatura en función del espesor para el calentamiento y c. Perfil de temperatura en función del espesor para el enfriamiento. Tomado de la referencia [39].	23
<b>Figura 2-15:</b> Red de reflexión: el rayo incidente y difractado en el mismo lado de la red Tomado de la referencia [20].	24
<b>Figura 2-16:</b> Descripción de MLC. [43].	28
<b>Figura 3-1:</b> Diagrama de la metodología del desarrollo del trabajo.	29
<b>Figura 3-2:</b> Láser Brilliant b. a. Cabezal Óptico. b. Fuente y control láser.	30
<b>Figura 3-3:</b> Porta muestras	31
<b>Figura 3-4:</b> Microscopio láser confocal, ZEISS LSM 700.	31
<b>Figura 3-5:</b> a. Espectrofotómetro, Cary 5000 Uv-vis- NIR. Este equipo utiliza tres fuentes de radiación, para alcanzar un intervalo de trabajo desde los 200 hasta los 2500nm. b. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro.	32
<b>Figura 3-6:</b> Micrografía de MLC de la muestra de silicio monocristalino usada de área 40x40 $\mu\text{m}^2$ .	33

<b>Figura 3-7:</b>	Espectro de reflectancia medido del silicio monocristalino usado en la tesis .	34
<b>Figura 3-8:</b>	Índice de refracción en función de la longitud de onda para silicio monocristalino.	34
<b>Figura 3-9:</b>	Esquema para las pruebas sin asistencia de gas.	35
<b>Figura 3-10:</b>	Esquema para las pruebas con asistencia de gas.	35
<b>Figura 3-11:</b>	Esquema del montaje desarrollado para evaluar el desempeño de las redes de difracción fabricadas a partir del proceso de ablación láser en muestra de Si monocristalino	36
<b>Figura 4-1:</b>	Temperatura en función del tiempo, a. línea láser de 355 nm, b. línea láser de 532 nm, c. línea láser de 1064 nm, d. tres líneas láser simultaneas y e. para 10 pulsos y tres líneas simultaneas.	38
<b>Figura 4-2:</b>	Imágenes de MLC de muestras a diferentes cantidades de pulsos. a. 6000 pulsos, sin gas, área $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ . b. 6000 pulsos, con gas, área $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ . c. 3000 pulsos, sin gas, área $48 \times 48 \mu\text{m}^2$ . d. 3000 pulsos, con gas, área $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ .	40
<b>Figura 4-3:</b>	Imágenes de MLC de muestras atacadas a diferentes cantidades de pulsos láser sin asistencia de gas de arrastre. a. 200 Pulsos, área $39.97 \mu\text{m}^2$ . b. 400 Pulsos, área $27.59 \mu\text{m}^2$ . c. 600 Pulsos, área $34.56 \mu\text{m}^2$ . d. 1200 Pulsos, área $39.97 \mu\text{m}^2$ . e. 1800 Pulsos, área $41.83 \mu\text{m}^2$ .	41
<b>Figura 4-4:</b>	Espesor en función del número de pulsos, para muestras sin asistencia de gas.	43
<b>Figura 4-5:</b>	Parámetro de rugosidad para muestras atacadas sin asistencia de gas, $RSq$ en función del número de pulsos.	44
<b>Figura 4-6:</b>	Índice de refracción en función de la longitud de onda y el número de pulsos, calculado a partir de MLC para muestras irradiadas con diferente número de pulsos láser y sin asistencia de gas de arrastre.	45
<b>Figura 4-7:</b>	Espectros de reflectancia medidos en muestras de Si atacadas sin asistencia de gas.	46
<b>Figura 4-8:</b>	Índice de refracción en función de la longitud de onda para muestras atacadas sin asistencia de gas y a diferentes números de pulsos láser.	47
<b>Figura 4-9:</b>	Comparación del índice de refracción calculado por los métodos de reflectancia y MLC. a. Para muestra de 1200 pulsos, b. Para muestra de 1800 pulsos.	47
<b>Figura 4-10:</b>	Esquema del sistema de haz láser y muestra en el experimento [50].	48
<b>Figura 4-11:</b>	Imágenes de MLC de muestras atacadas a diferentes cantidades de pulsos láser, con asistencia de gas de arrastre a una presión de 40 psi. a. 300 Pulsos, área $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ . b. 400 Pulsos, área $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ . c. 800 Pulsos, área $38 \times 38 \mu\text{m}^2$ . d. 1200 Pulsos, área $36 \times 36 \mu\text{m}^2$ . e. 2000 Pulsos, área $36 \times 36 \mu\text{m}^2$ .	49
<b>Figura 4-12:</b>	Perfil obtenido por MLC de una muestra atacada con asistencia de gas.	50
<b>Figura 4-13:</b>	Espesor en función del número de pulsos para muestras con asistencia de gas.	51
<b>Figura 4-14:</b>	a. Esquema de la evolución del perfil de la superficie de silicio atacado con diferente número de pulsos. b. Variación de $R_{max}$ durante el proceso.	52

---

<b>Figura 4-15:</b> RSq en función del número de pulsos, para muestras atacadas con asistencia de gas.....	53
<b>Figura 4-16:</b> Espectros de reflectancia medidos en muestras de Si monocristalino atacadas con asistencia de gas.....	54
<b>Figura 4-17:</b> Espectros de reflectancia de varios metales reportados en la literatura [37].	54
<b>Figura 4-18:</b> Reflectancia y espesor en función del número de pulsos, a. 500 nm, b. 1250 nm y c. 2500 nm. ....	55
<b>Figura 4-19:</b> Índice de refracción en función de la longitud de onda para muestras atacadas con asistencia de gas y a diferentes dosis de radiación. ....	56
<b>Figura 4-20:</b> Espectro electromagnético típico en la región del visible. ....	57
<b>Figura 4-21:</b> Espectro electromagnético de una red de difracción obtenida este trabajo. a. reflexión en el área total de la muestra. b. reflexión de una fracción del área total. ....	57

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 3-1:</b> Propiedades de silicio monocristalino. ....	33
<b>Tabla 4-1:</b> Valores estimados de <i>l<sub>ab</sub></i> para las tres líneas láser. ....	37
<b>Tabla 4-2:</b> Número de pulsos contra constante de red.....	51



# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
$A$	Absorbancia
$A_1$ y $A_2$	Amplitudes máximas de los campos eléctricos
$A_r$ y $A_i$	Áreas de los haces reflejado e incidente, respectivamente
$B_i$ , $B_r$ y $B_t$	Intensidades de las densidades de flujos magnéticos incidente, reflejado y transmitido, respectivamente
$B_{ix}$ , $B_{rx}$ y $B_{tx}$	Componentes en dirección $x$ de las densidades de flujos magnéticos incidente, reflejado y transmitido, respectivamente
$c$	Velocidad de la luz en el vacío
$d$	Constante de la red
$\vec{E}$	Vector campo eléctrico
$E_0$	Campo eléctrico lejos del grano
$E_{in}$	Campo eléctrico dentro del grano $i$
$E_i$ , $E_r$ y $E_t$	Intensidades de campos eléctricos escalar incidente, reflejado y transmitido, respectivamente
$E_x$ y $E_y$	Campos eléctricos
$e$	Carga del electrón.
$F$	Fuerza externa sobre los electrones
$H$	Intensidad del campo magnético
$\vec{H}$	Vector campo magnético
$H_L$	Energía láser absorbida
$I$	Irradiancia
$I_0$	Intensidad incidente
$I_L$	Densidad de potencia láser
$I(z)$	Intensidad en la profundidad $z$
$I_i$ y $I_r$	Intensidad del haz incidente y reflejado, respectivamente
$K$	Conductividad térmica
$k$	Coefficiente de extinción
$m$	Orden de difracción
$N$	Número total de ranuras en la superficie iluminada de la red
$n$	Índice de refracción
$n_{aire}$	Índice de refracción del aire
$n_c$	Índice de refracción de la capa afectada.
$n_{co}$	Índice de refracción complejo
$n_{Si}$	Índice de refracción del silicio cristalino.
$P$	Fracción de volumen relativo
$R$	Reflectancia o reflectividad
$\mathfrak{R}$	Poder de resolución
$r_{\perp}$	Coefficiente de Fresnel de reflexión para polarización perpendicular
$\vec{S}$	Vector de Poynting
$T$	Temperatura en una posición $z$ después de un tiempo $t$

XVIII Fabricación de redes de difracción sobre silicio monocristalino con láser pulsado multilinea de Nd – YAG

Símbolo	Término
$T_0$	Temperatura inicial
$t_{\perp}$	Coficiente de Fresnel de transmisión para polarización perpendicular
$t_p$	Tiempo de irradiación láser
$V$	Velocidad del electrón
$V_L$	Velocidad de la luz de en un material
$V_m$	Velocidad de propagación de la onda en un medio
$W$	Frecuencia de los campos eléctricos $E_x$ y $E_y$
$W_i$ y $W_r$	Diámetros del haz incidente y reflejado respectivamente
$z$	Posición ó profundidad dentro del material

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
$\alpha$	Difusividad térmica.
$\beta$	Ángulo de difracción
$\Gamma$	Ángulo de incidencia
$\Delta\lambda$	Límite de resolución
$\delta$	Desfase $E_x$ y $E_y$
$\delta_D$	Delta de Dirac
$\epsilon$	Permitividad dieléctrica
$\epsilon_{aire}$	Permitividad del aire
$\epsilon_c$	Permitividad de la capa afectada
$\epsilon_{Si}$	Permitividad del Si monocristalino
$\epsilon_A, \epsilon_B$ y $\epsilon_e$ .	Permitividad dieléctrica de los medios A , B y del medio efectivo
$\theta$	Ángulo de incidencia del haz láser
$\theta_i, \theta_r$ y $\theta_t$	Ángulos de incidencia, reflexión y transmisión respectivamente
$\lambda$	Longitud de onda
$\lambda_L$	Longitud de onda de la línea láser
$\mu$	Coficiente de absorción
$\sigma_i$	Conductividad eléctrica del i-esimo medio
$\sigma_A, \sigma_B$ y $\sigma_e$ .	Conductividades eléctricas de los medios A , B y del medio efectivo
$\nu$	Frecuencia
$\omega$	Frecuencia del láser

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
EMA	Aproximación al medio efectivo
MLC	Microscopia láser confocal
SP	Silicio poroso





# 1.Introducción

El silicio es un semiconductor de brecha de energía indirecta que, hasta la fecha, ha sido el paradigma de los desarrollos a nivel de la electrónica y de la microelectrónica; como también se ha convertido en el material fundamental del gran avance tecnológico de las últimas décadas, ya que ha favorecido el desarrollo y la optimización de elementos como diodos, transistores, sensores de gas, celdas solares, microordenadores, tarjetas impresas, entre otros [1-6]. Sin embargo, su respuesta electroóptica es de baja eficiencia. Para obviar esta dificultad, se ha modificado superficialmente el silicio mediante técnicas físicas y químicas, entre las que se destacan ablación láser, arco eléctrico y anodización catódica [7-10]. La modificación superficial ha logrado generar respuesta electroóptica en el silicio modificado que se denomina silicio poroso (SP). La explicación teórica a este comportamiento es un tema actual en el que se plantean hipótesis que sostienen que el comportamiento óptico obedece a confinación cuántica [11-13].

Un cambio estructural en la superficie de un material puede representar cambios en sus propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas, que pueden ser muy significantes en las propiedades de una pieza construida con dicho material. Estas variaciones se han logrado mediante el desarrollo de diferentes técnicas en las que, gracias al control en la variación de los parámetros involucrados como la atmosfera del tratamiento, los intercambios de energía, la estructura inicial del material, entre otros [14-18], se ha logrado controlar la morfología de dichas estructuras a diferentes escalas.

Una de las estructuras más utilizadas en instrumentación y aplicaciones óptica son las grabadas en sustratos para crear elementos ópticos difractivos y refractivos [19, 20]. Las técnicas para la obtención de estos dispositivos se pueden separar en tres grupos: las técnicas litográficas, de maquinado directo y replicado. Entre las del primer grupo se encuentran la fotolitografía, litografía de haz de electrones, mascarilla en escala de grises, enfocamiento de haz de iones, punta de diamante y la ablación láser [19, 21, 22, 23]. En este trabajo se utiliza la ablación láser con modificaciones, las cuales consisten en que el ataque se realiza sin previa modificación del sustrato y ninguna óptica adicional para la obtención de redes de difracción sobre silicio monocristalino.

Además del creciente interés científico y tecnológico que tiene el silicio y sus modificaciones, como de la necesidad de elementos ópticos, en este trabajo se busca el beneficio de desarrollar procesos sencillos y amigables con el medio ambiente. En ese sentido, en este trabajo se fabricó un elemento óptico reflectivo (red de reflexión) sobre silicio monocristalino mediante la técnica de ablación con láser pulsado que emite simultáneamente en tres longitudes de onda con una potencia total de 15 W y duración de pulsos del orden de los nanosegundos. Estos elementos son muy utilizados en equipos de análisis espectroscópico ya que nos permiten la separación de longitudes de onda del espectro electromagnético.

## 1.1 Antecedentes

Como antecedentes se tienen los trabajos adelantados en el Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT) de la Universidad Nacional de Colombia, quienes han modificado superficialmente la estructura del silicio para la obtención superficial del denominado SP, empleando los métodos de anodización catódica y ablación láser. Varios trabajos realizados en esta línea le han valido al grupo de investigación algunas publicaciones en revistas especializadas en el tema, de las que se pueden mencionar las siguientes:

**a)** Una de las primeras publicaciones sobre este tema es “Cálculo para determinar las constantes ópticas en películas delgadas de silicio poroso” [8]. En este trabajo se propone un método para calcular las constantes ópticas en películas delgadas de SP a partir de la simulación teórica de los espectros experimentales de reflectancia a incidencia normal. Para el modelo, los autores utilizan el método de sumación y el modelo de Davies – Bennett para obtener la expresión teórica de la reflectancia. Las muestras se fabrican por el método de anodización electroquímica en solución de HF+IA, usando sustratos de silicio tipo p. El método lo prueban en diferentes muestras fabricadas con diferentes tiempos de anodización y observan que el índice de refracción, el coeficiente de absorción y el espesor de la muestra, dependen fuertemente de las condiciones de fabricación.

**b)** Un segundo trabajo relacionado con este tema se titula “*Effects of rare earth impurities on the photoluminescence spectra of p-type porous silicon*” [24]. En este artículo se presenta un estudio de los efectos de incorporar tierras raras como el Eu y el Tb en el SP mediante medidas de fotoluminiscencia. Aquí el SP es producido por anodización electroquímica y los detalles de la incorporación de las tierras raras se describen en el mismo trabajo. La presencia de las tierras raras se identifica en el análisis de fotoluminiscencia tomada en el espectro visible, los cuales muestran la presencia de Eu y Tb. Los autores demuestran que es posible la incorporación de iones de tierras raras sobre SP mediante el método de anodización y que estas incorporaciones ocasionaran cambios en las propiedades del mismo.

**c)** Como consecuencia de estudios posteriores resulta la publicación “Efecto de la adsorción de CO sobre las propiedades de transporte eléctrico en películas delgadas de SP” [9]. Las películas son producidas usando la técnica de anodización electroquímica y se estudia el comportamiento eléctrico de películas delgadas de SP debido a la adsorción de CO. Se analiza la variación de la conductancia en función de la temperatura y la adsorción de CO mediante graficas de I-V, de lo que se encuentra que la conductancia de las películas depende de la temperatura, y que la exposición previa de ellas al CO incrementa significativamente estos valores.

**d)** En la búsqueda de métodos más amigables con el medio ambiente, se empiezan estudios que llevan a la publicación del artículo “Fabricación de silicio poroso mediante láser pulsado multilinea” [7], donde se produce SP mediante la interacción láser – materia a diferentes dosis de energías, reportando que hay tratamientos inocuos, destructivos y óptimos para la obtención de estas estructuras. Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido, los autores determinaron que el SP obtenido mediante esta técnica tiene una microestructura esférica sobre la que se forman poros de diámetro del orden de las micras.

Con el objetivo de continuar los estudios presentados en el artículo arriba mencionado, como de explorar la posible sustitución de los métodos químicos por métodos físicos de fabricación, los cuales son más amigables con el medio ambiente, en esta tesis de maestría se realizaron pruebas para controlar las propiedades y morfologías obtenidas sobre silicio monocristalino por medio de láser pulsado, donde las estructuras obtenidas corresponden a redes de reflexión, base para el desarrollo de elementos ópticos reflectivos.

En el ámbito internacional, la relación de estudios sobre la modificación superficial del silicio con láser es amplia. Con el ánimo de que el lector sopesa el aporte alcanzado en esta tesis, a continuación se presenta una relación de los trabajos que se consideran más importantes en esta área:

**a)** De los primeros estudios que publican la utilización de la energía láser para ayudar a la modificación superficial de silicio es "*Surface reconstruction of silicon and polysilicon by Nd:YAG laser etching: SEM, Raman and PL studies*" [10]. Este artículo reporta la fabricación de SP por anodización con HF y asistido con láser de Nd:YAG, compara las estructuras obtenidas sobre muestras de silicio tipo p, tipo n y polisilicio, realizando análisis de SEM, Raman y PL, de donde la principal observación es que sobre muestras de silicio tipo p se encuentran estructuras de 15 a 45 angstrom y en muestras de polisilicio son de 30 a 80 angstrom. Estos mismos autores también publican "*Photoluminescence study of Nd:YAG laser-Etched silicon*" [25], en donde continúan los estudios sobre esta técnica, evaluando la influencia de la potencia láser y el tiempo de irradiación en el proceso de grabado.

Existen otros estudios en donde se reportan trabajos similares a los presentados anteriormente, en donde se utiliza la radiación láser para asistir al proceso de anodización. A continuación se presentan artículos donde se utiliza la ablación láser como mecanismo de interacción directa entre láser y muestra.

**b)** En el artículo "*Laser-induced treatment of silicon in air and formation of Si/SiO<sub>x</sub> photoluminescent nanostructured layers*" [26] estudian la estructura obtenida mediante ablación láser directa sobre muestras de silicio. Para ello utilizan un láser pulsado de KrF con una longitud de onda de 248 nm, con pulsos de 15 ns y una frecuencia de 30 Hz; y otro láser de CO<sub>2</sub> con longitud de onda de 10,6 μm con pulsos de 1 μs y una frecuencia de 3 Hz. El experimento se lleva a cabo en presencia de aire, 1 at, 20 °C y 40% de humedad. Como resultados del tratamiento con el láser de KrF se obtiene estructuras en forma de picos con profundidades de 5 a 7 μm, las que aumentan dependiendo de la cantidad de pulsos. En los tratamientos con láser de CO<sub>2</sub> se forman estructuras porosas del orden de los nanómetros las que no cambian según la cantidad de pulsos.

**c)** En el artículo "*Spectral and polarization responses of femtosecond laser-induced periodic surface structures on metals*" [27], tratan películas metálicas con láser pulsado ultrarrápido de fs. En este trabajo observan la formación de redes paralelas, con lo cual los autores plantean como una forma de controlar las propiedades ópticas de los materiales.

**d)** En el artículo "*Surface modification of an amorphous Si thin film crystallized by a linearly polarized Nd:YAG pulse laser beam*" [28] atacan películas de silicio amorfo de 60 y 10 nm depositadas sobre sustratos de vidrio con un láser pulsado de Nd:YAG que emite con una longitud de onda de 532 nm polarizado linealmente, realizan pruebas a

diferentes ángulos y observan estructuras periódicas perpendiculares al campo eléctrico del haz láser incidente, observando que la distribución térmica durante el proceso depende del ángulo de incidencia y del espesor de la película de Si amorfo.

e) Otro artículo donde encuentran superficies periódicas es "*Periodic Alignment of Silicon Dot Fabricated by Linearly Polarized Nd:YAG Pulse Laser* [29]". Aquí, irradian superficies de silicio amorfo depositadas sobre dióxido de silicio con un láser pulsado de Nd:YAG de polarización lineal, donde obtienen unas superficies con un patrón de líneas paralelas, lo que lo atribuyen a la interferencia que sucede entre el haz incidente y la onda que se distribuye en la superficie. También obtienen superficies con un arreglo de puntos, los que son generados al rotar la muestra 90° con respecto al ataque inicial.

En varias referencias bibliográficas como las anteriores, modifican las propiedades de las superficies como se realiza en esta tesis de maestría, pero a diferencia de los artículos encontrados, aquí se realizara el ataque sobre silicio monocristalino con un láser que emite tres líneas láser simultáneamente, sin óptica adicional, la posición entre láser muestra se mantienen fijas y se suministra un gas de arrastre (argón).

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo general

Estudiar la influencia de los parámetros de fabricación de redes de difracción sobre silicio monocristalino por el método de ablación con láser multilinea.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Producir redes de difracción sobre silicio monocristalino mediante la técnica de ablación láser, variando parámetros como: asistencia de gas argón y la energía aplicada en proceso (620 hasta 3100 julios).
- Determinar el espesor, rugosidad, constante de red y el índice de refracción de las redes de difracción por medio de MLC.
- Determinar por medidas de reflectancia el índice de refracción en el espectro de longitudes de onda comprendido entre 200nm y 1000 nm.

## 1.3 Contenido de la tesis

Capítulo 1. Introducción. En este primer capítulo se explica la motivación de trabajar en modificaciones superficiales sobre silicio; además, se dan a conocer publicaciones a nivel local e internacional en las que se presentan resultados en modificaciones superficiales y obtención de estructuras periódicas mediante el uso de la ablación laser.



Capítulo 2. Marco teórico. En este capítulo se presenta una breve descripción sobre temas tales como: interacción radiación materia, tecnología láser, coeficientes ópticos, redes de difracción y las técnicas experimentales utilizadas como, por ejemplo, microscopia láser confocal y análisis de reflectancia.

Capítulo 3: Procedimiento experimental. Se presenta un diagrama donde se resume la metodología para alcanzar los objetivos propuestos; además se continúa con la descripción de los equipos utilizados y se presenta la caracterización del silicio. Aquí, básicamente, se muestra la morfología inicial en las escalas que se realizarán los análisis y se realiza una descripción detallada del procedimiento experimental.

Capítulo 4: Resultados y discusión. Se presentan los resultados y la discusión separándolo en las dos condiciones experimentales planteadas, con asistencia de gas y sin asistencia de gas. Para cada una de ellas se muestran las imágenes de su morfología, figuras y tablas donde se muestran los resultados del espesor, la  $RSq$ , el índice de refracción y la constante de red. Estos valores se obtuvieron en función del número de pulsos. Además, se presentan las figuras de reflectancia e índice de refracción en función de la longitud de onda.

Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones.



## 2. Marco teórico

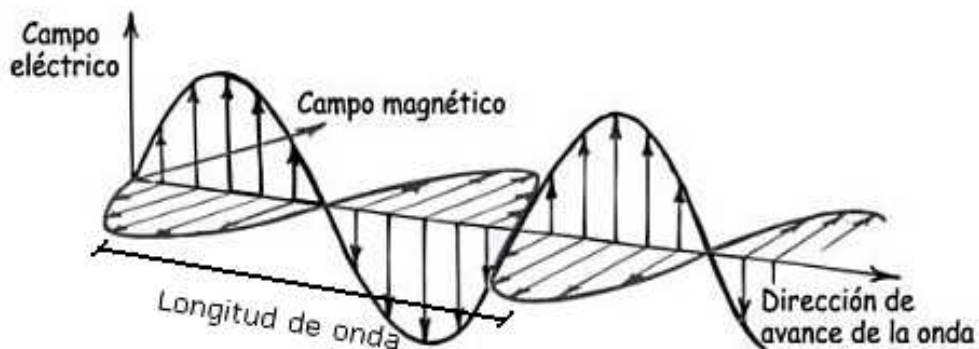
### 2.1 Radiación electromagnética

La luz es radiación electromagnética emitida por la oscilación de cargas eléctricas y se propaga mediante un movimiento ondulatorio de los campos eléctricos y magnéticos. Uno de los parámetros más importantes en los análisis ópticos es la longitud de onda ( $\lambda$ ) que determina la periodicidad espacial de una señal armónica, Fig. 2-1, la cual se puede expresar como:

$$\lambda = V_m/v, \quad (2.1)$$

donde  $V_m$  y  $v$  son la velocidad de propagación en el medio y la frecuencia lineal de la onda, respectivamente.

**Figura 2-1:** Onda electromagnética [30].



Una onda electromagnética transporta energía, la cual puede ser descrita a través de la ecuación de Poynting, donde la magnitud del denominado vector de Poynting (Ec.2.2) define la intensidad instantánea de energía electromagnética que fluye a través de una unidad de área superficial perpendicular a la dirección de propagación de la onda.

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (2.2)$$

Aquí,  $\vec{E}$  es el vector campo eléctrico y  $\vec{H}$  es el vector campo magnético.

## 2.2 Polarización

Definiendo el concepto de frente de onda como el lugar geométrico de los puntos que tienen la misma fase, en un momento dado y considerando el frente de onda en  $z = 0$ , generado a partir de la composición de dos campos eléctricos de la misma frecuencia y que vibran con un cierto desfase  $\delta$  entre ellos que viajan en la misma dirección  $\vec{s}$ , se toma por conveniencia  $\vec{s} = (0, 0, 1)$  y cuyas direcciones de vibración son ortogonales, es decir:

$$E_x = A_1 \cos(\omega t) \text{ y } E_y = A_2 \cos(\omega t + \delta) \quad (2.3)$$

Donde  $A_1$  y  $A_2$  son las amplitudes de cada componente y  $W$  la frecuencia angular del campo eléctricos, respectivamente.

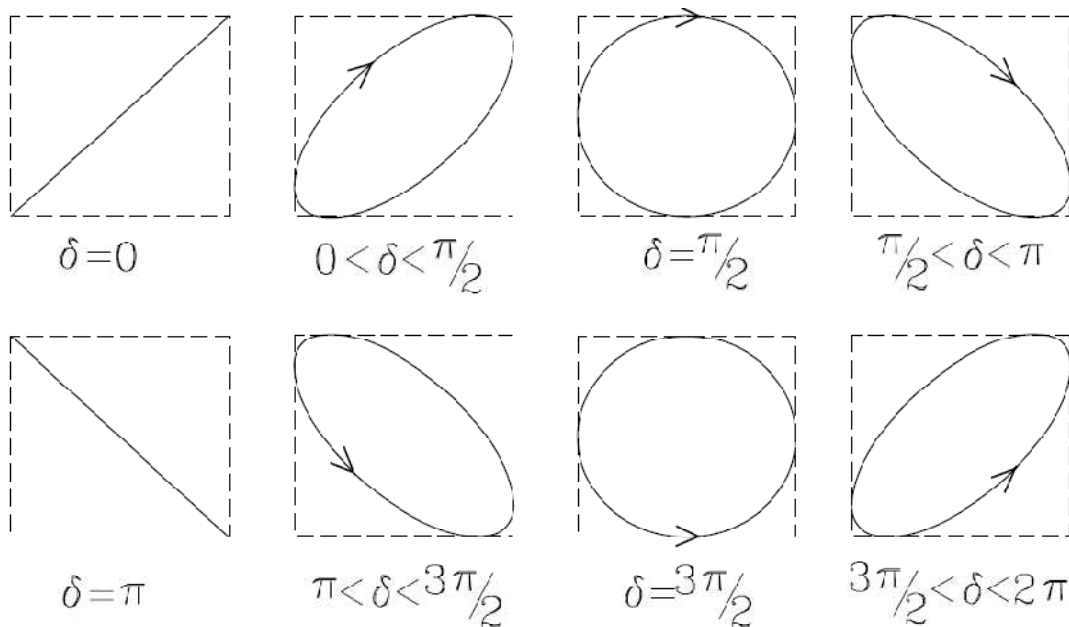
Al eliminar el parámetro  $t$  de las fórmulas anteriores, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{E_x^2}{E_1^2} + \frac{E_y^2}{E_2^2} - \frac{2E_x E_y}{A_1 A_2} \cos(\delta) = \sin^2(\delta) \quad (2.4)$$

la que nos describe una elipse. Un caso de interés especial se produce cuando el desfase es cero y se reduce a una expresión lineal, Fig. 2-2, donde:

$$E_y = A_2 E_x / A_1 \quad (2.5)$$

**Figura 2-2:** Polarización: casos especiales. [31]

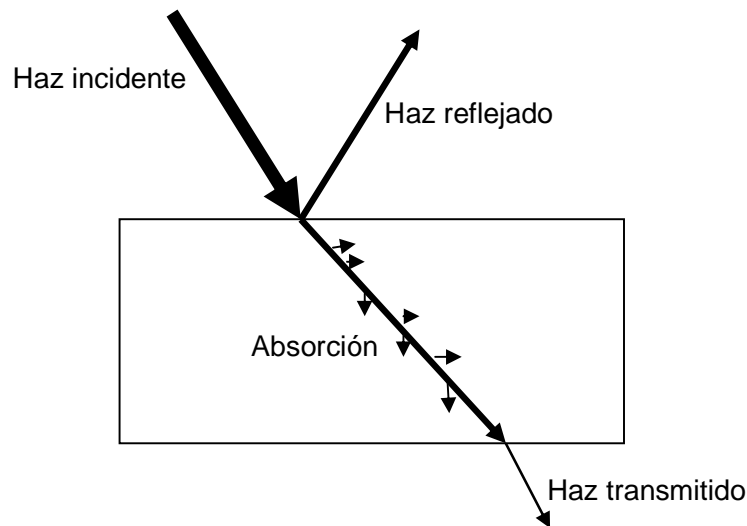


## 2.3 Interacción radiación con la materia

La interacción radiación materia se caracteriza por los siguientes 3 efectos: absorción, reflexión y transmisión, Fig. 2-3.

- Reflexión y refracción: cambio en la dirección de propagación que ocurre en las interfaces entre dos medios distintos.
- Absorción: los fotones son absorbidos por el material y su energía se transforma en excitación de electrones a niveles de energía superiores ó vibraciones moleculares.
- Transmisión: Fracción de energía incidente que pasa a través de la muestra.

**Figura 2-3:** Posibles efectos de una capa delgada sobre un haz de luz.



## 2.4 Coeficientes Ópticos

La propagación de la luz en medios materiales y, en especial, los fenómenos de absorción, refracción e interferencia, se pueden describir de forma cuantitativa con los coeficientes ópticos característicos del medio como lo son el índice de refracción, " $n$ ", y el coeficiente de extinción, " $k$ ". El índice de refracción está definido por  $n = c/V_L$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $V_L$  es la velocidad de la luz de en un material. Por otra parte, el coeficiente de extinción es proporcional a la probabilidad de absorción de un fotón por el material. En las regiones del espectro electromagnético donde el material es transparente  $k = 0$  y  $n$  aumenta suavemente con la frecuencia. La ley de Snell (Anexo A) nos ayuda en el estudio y la comprensión teórica del índice de refracción.

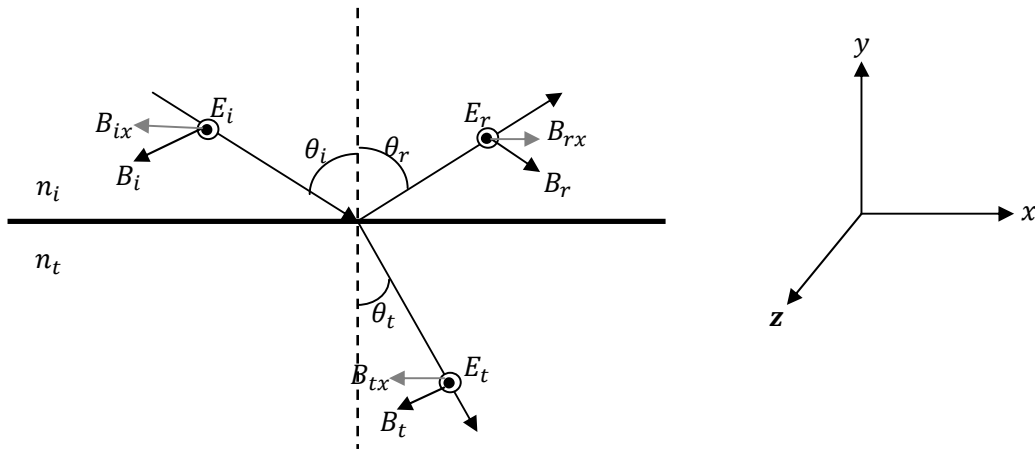
En este trabajo se estiman los índices de refracción utilizando dos métodos. En uno de ellos se aplica la ecuación de Fresnel, como a continuación se detalla, a través de medidas experimentales de reflectancia de las películas de Si que, como se mencionó anteriormente, se limita su validez a la región del espectro electromagnético en la que el

coeficiente de extinción  $k$  (la parte imaginaria del índice de refracción) es mucho menor al valor del índice de refracción; para el caso del silicio, reportes en bases de datos públicas [32] indican que esta aproximación es válida para  $\lambda > 500$  nm y para el silicio cristalino con orientación [111] para  $\lambda > 350$  nm.

### 2.4.1 Coeficientes de Fresnel y reflectancia

Los coeficientes de Fresnel se usan para estimar la fracción de onda electromagnética reflejada o transmitida cuando se mueve a través de un interfase formada por dos medios con diferentes índices de refracción.

**Figura 2-4:** Intensidades de campos eléctricos y magnéticos, incidentes, reflejado y transmitido.



Considerando una polarización perpendicular del haz incidente y apoyándonos en la Fig. 2-4, donde  $E_i$ ,  $E_r$  y  $E_t$  son las intensidades de campos eléctricos incidente, reflejado y transmitido, respectivamente;  $B_i$ ,  $B_r$  y  $B_t$  son las densidades de flujo magnético incidente, reflejado y transmitido, respectivamente, y  $\theta_i$ ,  $\theta_r$  y  $\theta_t$  los ángulos de incidencia, reflexión y transmisión, respectivamente.

Para las condiciones de contorno del campo eléctrico, todas las componentes se encuentran en dirección  $z$ , es decir, en el plano  $xz$  de la interfase, de donde se obtiene las siguientes condiciones de frontera:

$$E_i(x, y = 0, z, t) + E_r(x, y = 0, z, t) = E_t(x, y = 0, z, t) \quad (2.6)$$

Para el campo magnético,  $\vec{H} = \vec{B}/\mu$ , con  $\mu$  la permeabilidad del material, los que se encuentran en el plano  $xy$ , tomando las componentes en  $x$  tenemos:

$$-B_i(x, y = 0, z, t) \cos \theta_i + B_r(x, y = 0, z, t) \cos \theta_r = -B_t(x, y = 0, z, t) \cos \theta_t \quad (2.7)$$

Teniendo para luz polarizada perpendicularmente al plano de incidencia:

$$E_{i0} + E_{r0} = E_{t0} \quad (2.8)$$

$$-B_{i0} \cos \theta_i + B_{r0} \cos \theta_r = -B_{t0} \cos \theta_t \quad (2.9)$$

Con  $B = nE/c_0$  y  $\theta_i = \theta_r$ , entonces:

$$n_i(E_{r0} - E_{i0}) \cos \theta_i = -n_t E_{t0} \cos \theta_t \quad (2.10)$$

Sustituyendo la Ec. (2.8) en Ec. (2.10), tenemos:

$$n_i(E_{r0} - E_{i0}) \cos \theta_i = -n_t(E_{i0} + E_{r0}) \cos \theta_t \quad (2.11)$$

De donde se obtiene la ecuación de Fresnel para el coeficiente de reflexión de ondas con polarización perpendicular.

$$r_{\perp} = \frac{E_{r0}}{E_{i0}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.12)$$

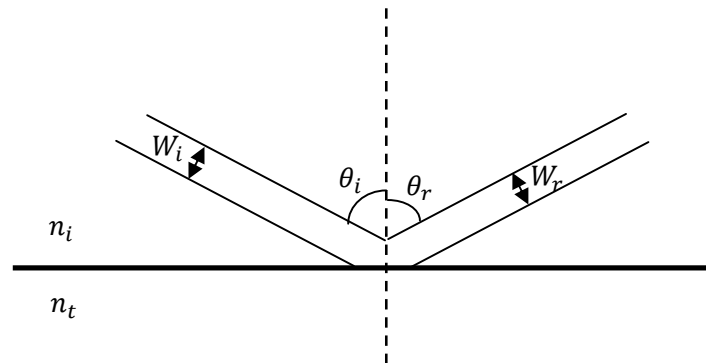
Análogamente, la ecuación de Fresnel para el coeficiente de transmisión tiene la forma:

$$t_{\perp} = \frac{E_{t0}}{E_{i0}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.13)$$

Un análisis de la reflectancia, o reflectividad, definida como la fracción de la intensidad reflejada, puede ser calculada haciendo uso de los coeficientes de Fresnel, ver Fig. 2.5 y la Ec. (2.14), como:

$$R = \frac{\text{Potencia reflectada}}{\text{Potencia incidente}} \quad (2.14)$$

**Figura 2-5:** Onda incidente y de reflexión.



donde  $W_i$  y  $W_r$  son los diámetros del haz incidente y reflejado respectivamente.

Por definición tenemos que:

$$R = \frac{I_r A_r}{I_i A_i} \quad (2.15)$$

donde  $I_i$  y  $I_r$  son la intensidad del haz incidente y reflejado, respectivamente;  $A_r$  y  $A_i$  son las áreas de los haces reflejado e incidente, respectivamente, y teniendo que  $\theta_i = \theta_r$  y  $w_i = w_r$ , se tiene que  $A_r = A_i$ . Dado que la intensidad se puede expresar en términos de la amplitud cuadrática del campo eléctrico como:

$$I = \frac{n\epsilon_0 c}{2} |E_0|^2 \quad (2.16)$$

Considerando que los haces incidente y el reflejado están en el mismo medio, se obtiene que:

$$R = \frac{|E_{r0}|^2}{|E_{i0}|^2} = r^2 \quad (2.17)$$

Para el caso de incidencia normal se cumple que  $\theta_i = 0$ , y teniendo en cuenta la expresión (2.12) la expresión (2.17) se reduce a:

$$R = \left[ \frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right]^2 \quad (2.18)$$

En este trabajo se tomaron espectros de reflectancia a incidencia normal para ondas de luz con polarización transversal con el ánimo de calcular el índice de refracción del material tratado a partir de la Ec. (2.18), con  $n_i = 1$ , por corresponder al índice de refracción del aire, y  $n_t = n$  al índice de refracción del Si tratado, esto es:

$$R = \left[ \frac{n-1}{n+1} \right]^2 \quad (2.19)$$

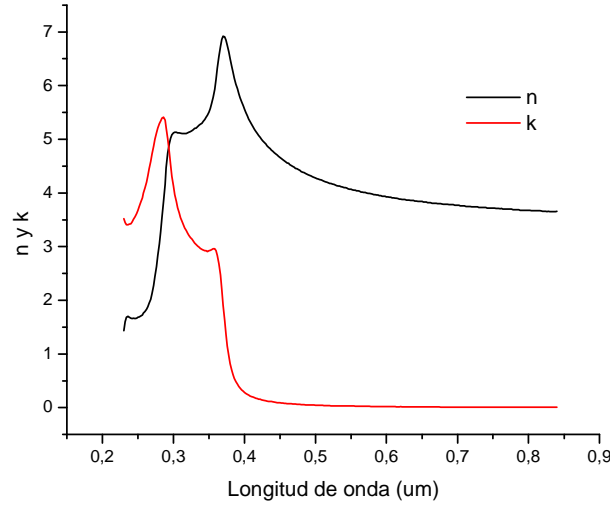
La que reescribiéndola en función de R, se expresa como:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \quad (2.20)$$

El segundo método utilizado para estimar el índice de refracción es aplicado para el caso de superficies de SP, la cual se basa en la aproximación al medio efectivo, como se explica en la siguiente sección, donde se considera la fracción de volumen relativo del aire ( $P$ ) presentes en la superficie (valor determinado por el software del microscopio láser confocal como se muestra más adelante) y el valor del índice de refracción del silicio  $n_{Si}$  orientado en dirección [111] [33]. Esta aproximación cuenta con la restricción que es válida, nuevamente, para  $k \ll n$ , que para el caso de este trabajo se considerara para  $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ , donde  $n = 5,56$  y  $k = 0,28$ , ver Fig. 2.6.



**Figura 2-6:** Índice de refracción y coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para silicio cristalino con orientación [111]. Tomado de la referencia [34]



## 2.4.2 Aproximación al medio efectivo

Para la deducción del índice de refracción para el SP se hace uso de la aproximación al medio efectivo (EMA) descrito por Landaver y Bruggeman, donde el medio se aproxima a una mezcla aleatoria de dos materiales A y B (para nuestro caso Si monocristalino y el aire) presentes en fracciones de volumen  $P$  y  $1 - P$  y caracterizados por diferentes conductividades eléctricas  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  y la del medio efectivo  $\sigma_e$ .

Para el análisis se considera un medio homogéneo compuesto de granos en forma esférica y con un campo eléctrico uniforme en el interior de cada grano, planteando así:

$$E_{in} = E_0 \frac{3\sigma_e}{\sigma_i + 2\sigma_e} \quad (2.21)$$

Donde  $E_{in}$  es el campo eléctrico dentro del grano  $i$ ,  $E_0$  es el campo eléctrico lejos del grano y  $\sigma_i = (\sigma_A \text{ ó } \sigma_B)$ .

La condición de consistencia requerida por EMA es que el campo eléctrico promedio en el grano es  $E_0$ , con lo cual:

$$PE_0 \frac{3\sigma_e}{\sigma_A + 2\sigma_e} + (1 - P)E_0 \frac{3\sigma_e}{\sigma_B + 2\sigma_e} = E_0 \quad (2.22)$$

De aquí, el factor  $E_0$ , se puede simplificar, obteniéndose:

$$P \frac{3\sigma_e}{\sigma_A + 2\sigma_e} + (1 - P) \frac{3\sigma_e}{\sigma_B + 2\sigma_e} = 1 \quad (2.23)$$

Reescribiendo esta última expresión, se llega a la forma:

$$P \frac{\sigma_A - \sigma_e}{\sigma_A + 2\sigma_e} + (1 - P) \frac{\sigma_B - \sigma_e}{\sigma_B + 2\sigma_e} = 0 \quad (2.24)$$

Para lograr una generalización a frecuencias finitas, se describen los términos de la anterior ecuación en términos de las funciones dieléctricas complejas [32], es decir:

$$P \frac{\epsilon_A - \epsilon_e}{\epsilon_A + 2\epsilon_e} + (1 - P) \frac{\epsilon_B - \epsilon_e}{\epsilon_B + 2\epsilon_e} = 0 \quad (2.25)$$

Utilizando la ecuación de Maxwell de la permitividad dieléctrica:

$$\epsilon = n^2 - k^2 \quad (2.26)$$

Dado que  $k$  es mucho menor que  $n$  para el rango espectral de interés, esta consideración permite aproximar,

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.27)$$

Teniendo en cuenta que  $\epsilon_e = \epsilon_c$ , donde  $\epsilon_c$  es la permitividad de la capa afectada (medio efectivo) y  $\epsilon_A = \epsilon_{aire}$  y  $\epsilon_B = \epsilon_{Si}$ , entonces:

$$P \frac{n_{aire}^2 - n_c^2}{\epsilon_{aire}^2 + 2n_c^2} + (1 - P) \frac{n_{Si}^2 - n_c^2}{n_{Si}^2 + 2n_c^2} = 0 \quad (2.28)$$

Así, con  $n_{aire} \approx 1$  se encuentra, finalmente, que

$$n_c = 0.5 \left\{ [3p(1 - n_{Si}^2) - (1 - 2n_{Si}^2)] + \left[ [3p(1 - n_{Si}^2) - (1 - 2n_{Si}^2)]^2 + 8n_{Si}^2 \right]^{0.5} \right\}^{0.5} \quad (2.29)$$

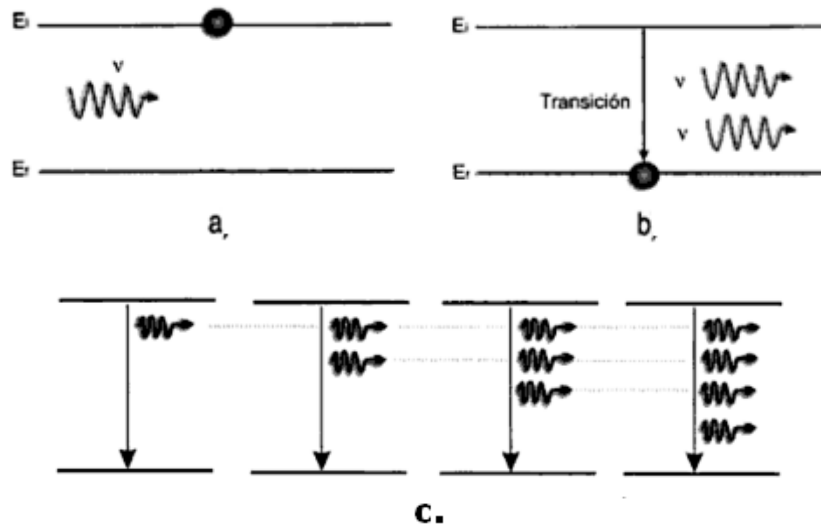
Esta última expresión es la que se aplica en esta tesis para calcular el índice de refracción del SP.

## 2.5 El láser

El láser es un dispositivo de la fotónica que genera un haz de alta intensidad, haciendo uso del fenómeno conocido como emisión inducida o estimulada.

Se produce emisión estimulada cuando un átomo es excitado a un nivel de energía  $E_i$  el que puede decaer a un nivel inferior  $E_t$ . Se dice que el proceso es estimulado cuando la transición de  $E_i$  a  $E_t$  es inducido por un fotón de energía  $E$  que cumple con la condición:  $E = E_i - E_t$ . La transición del estado excitado al estado base genera un fotón que se propaga en la misma dirección y con la misma frecuencia, fase, velocidad y polarización que el fotón incidente, ver Fig. 2-7 [35].

**Figura 2-7:** Emisión estimulada. a. Átomo excitado. b. Átomo desexcitado y emerge un fotón. c. Emisión estimulada [35].



### 2.5.1 Propiedades del haz láser

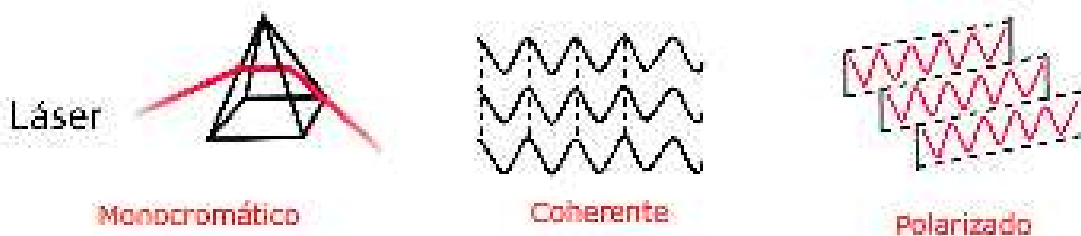
Las tres propiedades que diferencian un haz láser de la luz del Sol o de la generada por una bombilla, es que aquél es un haz de luz monocromático, coherente y polarizado, como se esquematiza en la figura 2-8

**Monocromático:** Indica que el haz láser está compuesto por luz de una sola longitud de onda, es decir, de un solo color.

**Coherente:** todas las ondas que lo componen están en fase, es decir todas las crestas y los valles del movimiento ondulatorio que lo componen se encuentran sincronizadas.

**Polarizado:** todas las ondas que lo componen se encuentran en la misma dirección.

**Figura 2-8:** Propiedades de un haz láser. A) Haz monocromático, B) Coherencia, C) Polarización [36].



## 2.5.2 Componentes de un sistema láser

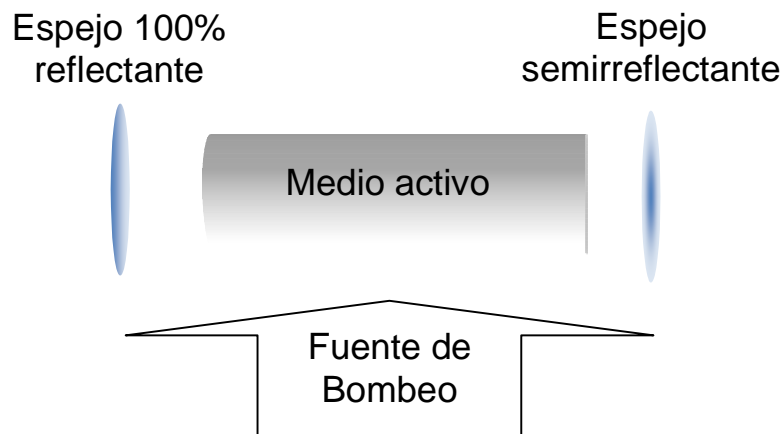
Básicamente un sistema láser se encuentra conformado por los siguientes elementos, ver Fig. 2-9:

**Medio activo:** material que proporciona los átomos, iones o moléculas en niveles adecuados para permitir la producción de luz amplificada y responsables de la emisión. En cualquier caso, son materiales fácilmente excitables y que no emiten inmediatamente de forma espontánea, sino que pueden quedar excitados durante un tiempo mínimo (estados metaestables, típicamente de ms). Es precisamente este pequeño intervalo de tiempo el que garantiza el proceso de emisión estimulada.

**Fuente de bombeo:** fuente de energía que permite excitar el medio activo para llevarlo a una condición de inversión de población necesaria para que se pueda generar las emisiones estimulada o espontánea. La fuente de bombeo puede ser un sistema eléctrico como una fuente de descarga, un sistema químico (láser excímero) u otro láser.

**Cavidad óptica resonante:** responsable de la amplificación, facilitación la emisión estimulada y de la retroalimentación de luz que se amplifica. Son dos espejos paralelos en los extremos del medio activo. Uno de ellos es 100% reflectante, mientras el segundo es semirreflectante, es decir, permite el paso de una parte de la luz que le llega.

Figura 2-9: Sistema láser.

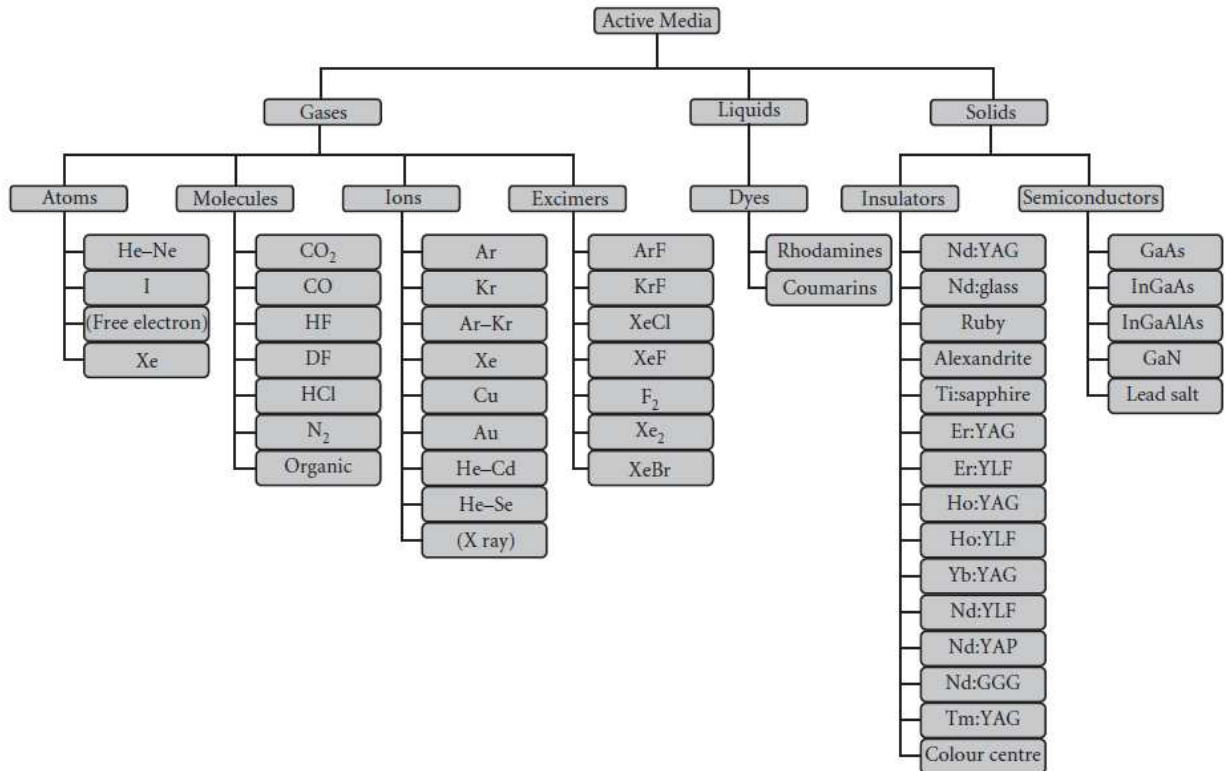


## 2.5.3 Tipos de láseres

La Fig. 2-10 muestra la clasificación de los láseres de acuerdo al medio activo. Estos a su vez se clasifican en láser de onda continua y láser de emisión pulsada, dependiendo de la forma de emisión del haz. La diferencia entre ambos es el tiempo de duración de la emisión láser.

Existen diferentes mecanismos para realizar el pulsado de un láser, su diferencia radica en la frecuencia que se pueda alcanzar, las más utilizadas son: mecanico, acustico-optica, alectro-optico y Q-switching.

**Figura 2-10:** Clasificación de los láseres de acuerdo al medio activo [37].



### 2.5.4 Interacción láser – materia

Los estudios en procesos de ablación y tratamientos superficiales con láser han reportado grandes avances teóricos referentes a lo que tiene que ver con la interacción láser materia, de donde podemos aprovechar desarrollos matemáticos para calcular la tasa de energía láser absorbida, las variaciones de temperatura en la región de absorción, la tasa de remoción de volumen de material [38-40], entro otros parámetros, lo que permite determinar y controlar parámetros de fabricación de superficies específicas.

Un concepto importante en es la irradiancia que se define como la energía electromagnética que incide sobre la unidad de superficie normal al flujo en unidad de tiempo, (watt por metro cuadrado). [41]. La expresión de la irradiancia está dada por:

$$I = \frac{\textit{energía}}{\textit{área} \cdot \textit{unidad de tiempo}} \tag{2.30}$$

La absorción de radiación láser puede ser explicada como la interacción de radiación electromagnética y los electrones libres o ligados del material. Cuando un haz láser incide sobre el material ejerce una fuerza externa sobre los electrones quienes entran en movimiento debido al campo eléctrico de la radiación. De los fundamentos del electromagnetismo se sabe que esta fuerza tiene la forma:

$$F = eE + e \left( \frac{V}{c} \times H \right) \quad (2.31)$$

Donde  $V$  es la velocidad del electrón, y  $e$  es la carga del electrón.

Dado que la luz absorbida se transforma en energía cinética de los electrones libres ó excitación de los electrones ligados, el promedio de estas energías se traducen en forma de calor.

La absorción de la radiación en el material se expresa en términos de la conocida ley de Beer-Lambert

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z} \quad (2.32)$$

donde  $I(z)$  es la intensidad en la profundidad  $z$ ,  $I_0$  es la intensidad incidente, y  $\mu$  es el coeficiente de absorción. Esta ecuación describe cómo la intensidad de radiación se atenúa dentro del material.

La profundidad de penetración del campo, definida como el espesor donde existirá absorción de campo eléctrico, se calcula utilizando la Ec. (2.33), la cual, como se puede ver, se expresa en términos parámetros fundamentales de campo electromagnético y el coeficiente de extinción ( $k$ ).

$$l_{abs} = \frac{c}{\omega k} = \lambda / (2\pi k) \quad (2.33)$$

Uno de los parámetros importantes que influyen en los efectos de interacción láser-material es la absorbancia del material, definida como la fracción de radiación incidente que es absorbida en incidencia normal y se escribe como:

$$A = 1 - R = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.34)$$

donde  $R$  es la reflectividad del material.

La reflectividad y la absorbancia del material son calculados mediante las medidas de las constantes ópticas ó el índice de refracción complejo ( $n_{co}$ ), a través de:

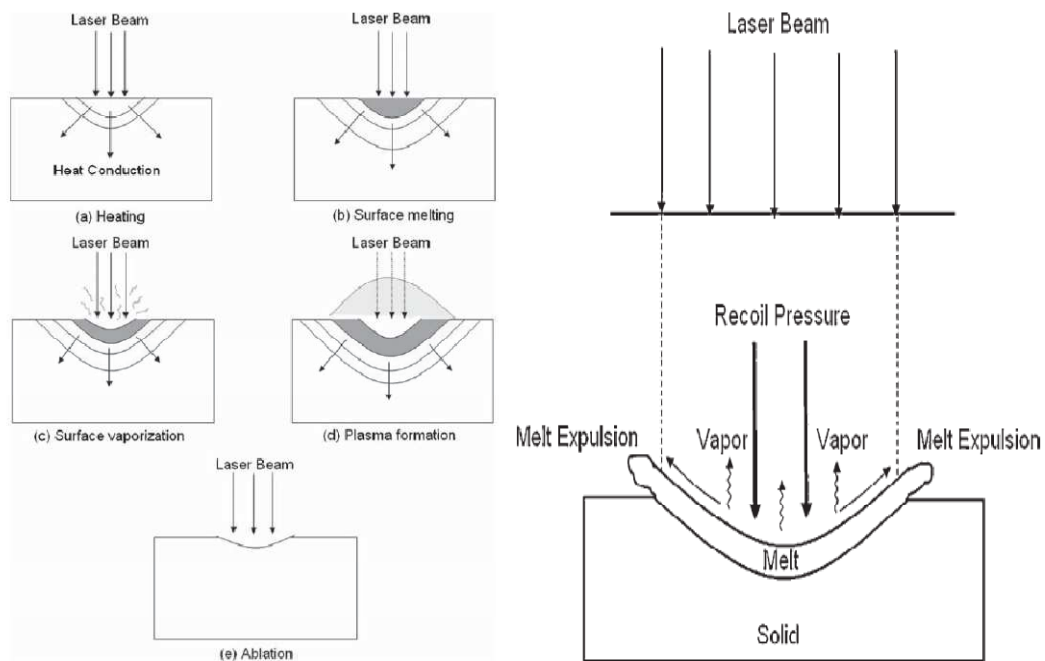
$$n_{co} = n - ik \quad (2.35)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción y  $k$  es el coeficiente de extinción, estos parámetros están fuertemente relacionados con la longitud de onda y la temperatura. La reflectividad en incidencia normal es definida por:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.36)$$

Como ya se explicó, la energía láser absorbida por el material durante la interacción láser-material es convertida en calor por degradación de la energía de excitación primaria localizada (excitación de electrones libres en metales, vibraciones en aislantes y una combinación de las dos en semiconductores). La conversión de la energía en calor y su posterior conducción dentro del material establece las distribuciones de temperatura en el material. Dependiendo de la magnitud del incremento de temperatura que a su vez dependen de las propiedades termofísicas del material como el coeficiente de absorción y coeficiente de conductividad térmica, y de los parámetros del láser tales como la intensidad, la duración del pulso y la longitud de onda. El acople de las características anotadas de la radiación láser y del material producen varios efectos físicos en el material tales como: calentamiento, fusión y vaporización. Además, la ionización del vapor durante la irradiación láser puede llevar a la generación de plasma. Los efectos de la interacción láser-material se representan en la Fig 2-11

**Figura 2-11:** Efectos de la radiación laser sobre la materia. Tomado de la referencia [39]



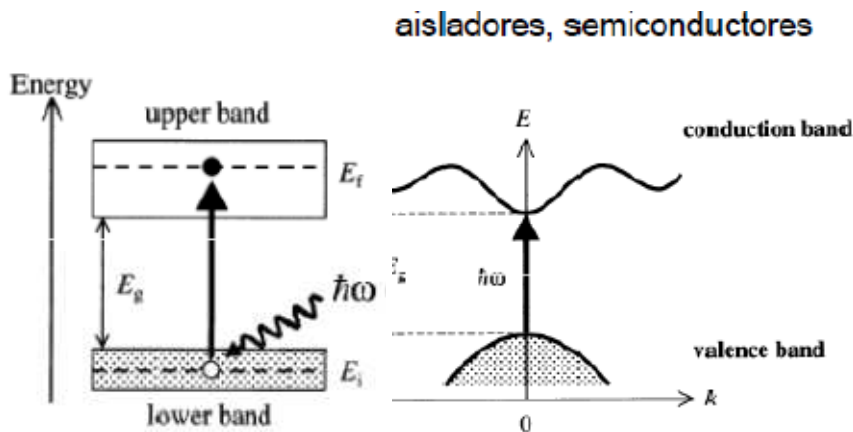
El calentamiento en el material depende de la absorción de energía láser incidente a través de los diferentes mecanismos para que luego sea convertida calor. Dependiendo

del incremento de temperatura se pueden alcanzar los umbrales de temperatura donde sucedan cambios de fase.

Los mecanismos de absorción son:

1. Transición intrabandas, comprende la contribución de electrones libres. (Fig. 2-12)
2. Transiciones interbandas, por absorción de uno o varios fotones.
3. Absorción por excitación.
4. Absorción por defectos e impurezas.

**Figura 2-12: Transición interbandas**



Para una mejor descripción de los efectos de interacción láser –materia, es necesario un análisis espacio temporal de las variaciones en la distribución de temperatura. Una aproximación se realizara a través del análisis de la solución de ecuación de conducción de calor, la que se simplifica utilizando los siguientes supuestos.

1. El material es homogéneo y las propiedades termo físicas son independientes de la temperatura.
2. La temperatura inicial ( $T_0$ ) del material es constante.
3. La entrada de calor es uniforme durante el tiempo de irradiación ( $t_p$ )
4. La convección y las pérdidas de radiación por las superficies son insignificantes.

La ecuación que gobierna la transferencia de calor se escribe como:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} \quad (2.37)$$



donde  $T$  es la temperatura en una posición  $z$  después de un tiempo  $t$  y  $\alpha$  es la difusividad térmica.

Las condiciones iniciales se pueden escribir como:

$$T(z, 0) = T_0, \text{ para } 0 \leq z \leq \infty, t = 0$$

La condición de frontera en la superficie,  $z = 0$ , asumiendo que la energía láser absorbida por la superficie es igual a la energía conducida, se expresa como:

$$-K \frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = \delta_D H_L \quad (2.38)$$

donde  $K$  es la conductividad térmica y  $H_L$  es la energía láser absorbida y  $\delta_D$  es el delta de Dirac.

La energía láser absorbida puede ser escrita como el producto de la absorción y la densidad de potencia láser (irradiancia  $I_0$ ).

$$H_L = A I_L \quad (2.39)$$

Como en el proceso de ablación láser tenemos pulsos láser donde el tiempo de irradiación se denota como  $t_p$ , y será el tiempo donde el láser estará encendido ( $0 < t < t_p$ ). Por lo tanto, se tendrá un periodo de calentamiento y un periodo de enfriamiento, que con lo solución de la ecuación de transferencia de calor se encuentra:

Calentamiento:

$$\Delta T(0, t)_{t < t_p} = \frac{H_L}{K} \left( \frac{4\alpha t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

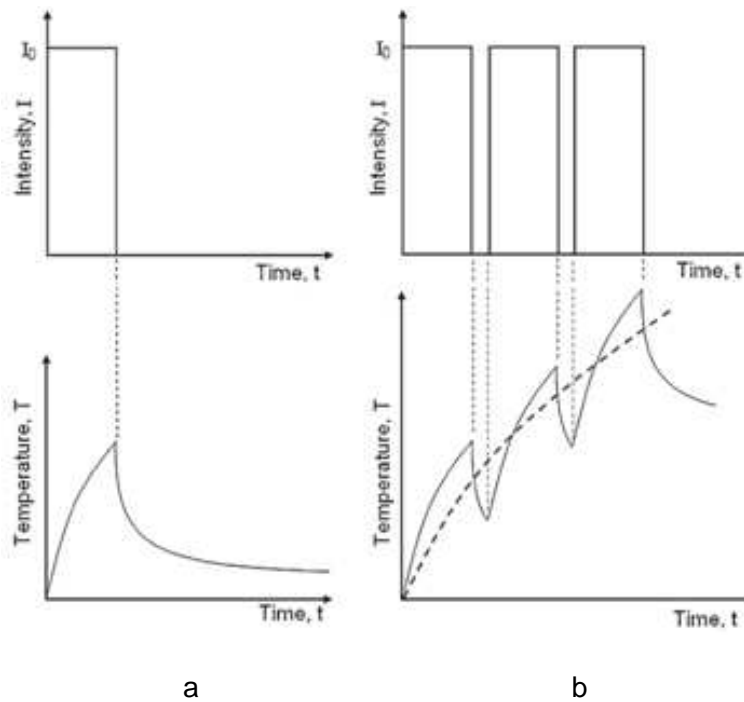
Enfriamiento:

$$\Delta T(0, t)_{t > t_p} = \frac{H_L}{K} \left[ \left( \frac{4\alpha t}{\pi} \right)^{1/2} - \left( \frac{4\alpha(t-t_p)}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (2.41)$$

De aquí se puede calcular y graficar la variación de la temperatura con respecto al tiempo en diferentes cantidades de pulsos, ver Fig. 2-13.

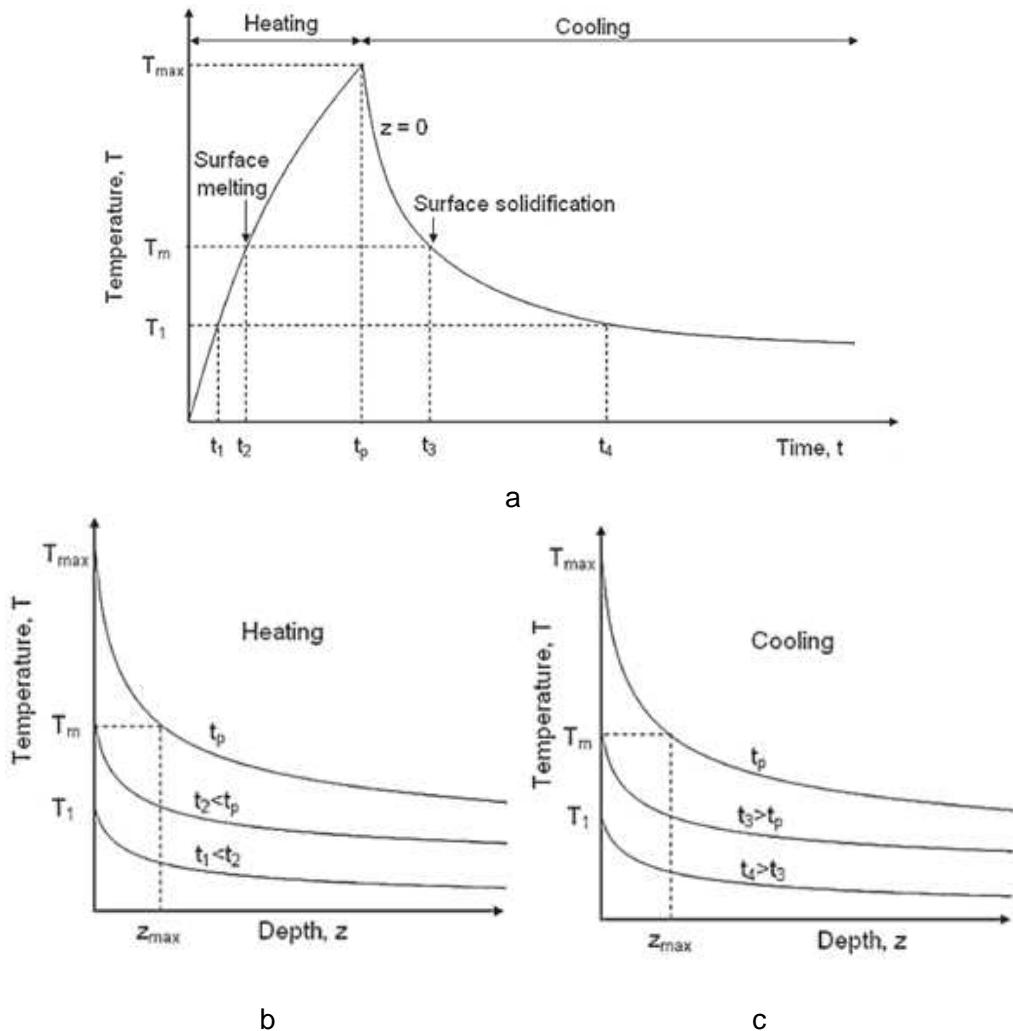
Las Ec. (2-40) y (2-41) ligan las características de la radiación láser con las propiedades termofísicas del material.

**Figura 2-13:** Esquema de la evolución temporal de la temperatura superficial durante a. Pulsos individuales. b. Irradiación láser multi-pulso (curva de puntos indican la temperatura media) [39]



En la Fig. 2-14a se puede observar un perfil del cambio de la temperatura en función del tiempo para un pulso láser donde, dependiendo del tiempo del pulso, se alcanza una temperatura máxima la que puede generar fusión o evaporación. En las Fig. 2-14 b y c, se observan los cambios en la temperatura en función del espesor y en función del intervalo de tiempo, de donde se puede identificar que se tendrá mayores temperaturas en la superficie, la que se transmitirá y acumulará en el material, logrando un mayor incremento si el proceso consta de pulsos láser sucesivos.

**Figura 2-14:** a. Perfil de temperatura en función del tiempo, b. Perfil de temperatura en función del espesor para el calentamiento y c. Perfil de temperatura en función del espesor para el enfriamiento. Tomado de la referencia [39].



## 2.6 Redes de difracción

En esencia, una red de difracción consiste en un gran número de ranuras (líneas) equidistantes con una distancia comparable a la de la longitud de onda de la luz en estudio, que reflejan o transmiten radiación. La radiación incidente se difracta en cada una de las líneas produciendo interferencias constructivas según la siguiente ecuación.

$$m\lambda = d (\sin\gamma + \sin\beta) \tag{2.42}$$

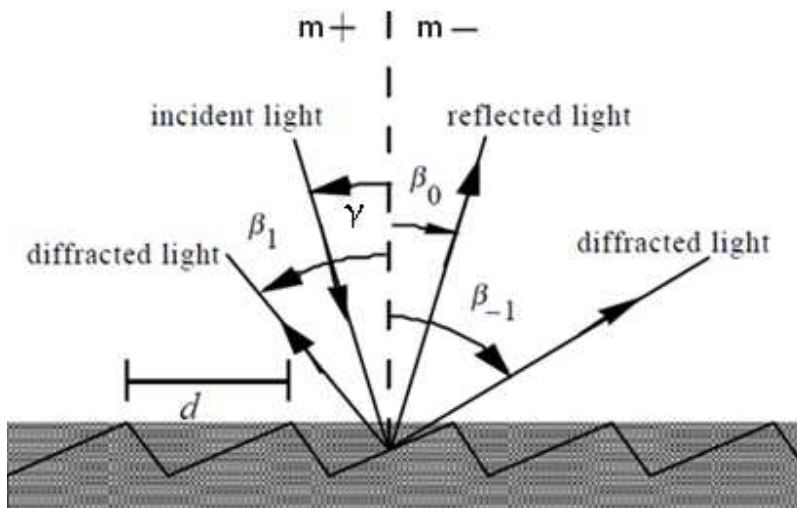
donde  $d$  es la constante de la red que representa la distancia entre dos líneas adyacentes,  $\gamma$  es el ángulo de incidencia,  $\beta$  es el ángulo de difracción y  $m$  designa el

orden de difracción. El signo positivo se aplica cuando los haces incidente y refractado están en el mismo lado de la red, como se ilustran en la Fig. 2-15.

En este trabajo, el parámetro  $d$ , se calcula a partir de la Ec. (2.43) [42], en la que se considera la longitud de onda de la línea láser ( $\lambda_L$ ) con la que la muestra fue atacada y el ángulo de incidencia del haz láser ( $\theta$ ). El parámetro de red también se encuentra a través del análisis de perfilometría realizado por el software del microscopio láser confocal.

$$d = \frac{\lambda_L}{1 - \sin \theta} \quad (2.43)$$

**Figura 2-15:** Red de reflexión: el rayo incidente y difractado en el mismo lado de la red Tomado de la referencia [20].



La ecuación de la red (Ec. 2.42), muestra que la energía radiante se difracta en varios órdenes y la división de la energía dependerá de la forma de las líneas de la red. Las redes modernas poseen un perfil de línea orientada que permite concentrar mayor parte de la energía incidente en un solo orden. El ángulo de la línea es controlado de forma que concentre ó disperse la máxima energía en la región de longitudes de onda que se pretende utilizar.

### 2.6.1 Características de la red de difracción

- **Poder de resolución**

El poder de resolución ( $R$ ) de una red es una medida de su capacidad para separar las líneas espectrales adyacentes de media longitud de onda ( $\lambda$ ). Generalmente se expresa como la siguiente cantidad adimensional:

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.44)$$

donde  $\Delta\lambda$ , es el límite de resolución, es decir, la separación entre dos líneas de igual intensidad que se pueden distinguir (es decir, los picos de dos longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  para las cuales la separación  $|\lambda_1 - \lambda_2| < \Delta\lambda$ . El poder de resolución teórico de una red de difracción plana se expresa mediante:

$$\mathfrak{R} = mN \quad (2.45)$$

donde  $m$  es el orden de difracción y  $N$  es el número total de ranuras en la superficie iluminada de la red. Una expresión más significativa para la investigación se deriva a continuación utilizando la ecuación de red:

$$\mathfrak{R} = \frac{Nd(\text{sen}\gamma + \text{sen}\beta)}{\lambda} \quad (2.46)$$

### ▪ Resolución espectral

Esta medida de la capacidad de una red para resolver las longitudes de onda cercanas, sin duda, es más importante que el poder de resolución, ya que toma en cuenta los efectos de imagen del sistema. Mientras que el poder de resolución es una cantidad adimensional, la resolución espectral tiene unidades (por lo general nanómetros). El poder de resolución puede ser considerado como una característica de la red y los ángulos en que se utiliza, la capacidad de resolver dos longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$ , generalmente, no sólo depende de la red, sino también de sus dimensiones, de la ubicación de la entrada y salida de ranuras (o elementos del detector), las aberraciones en las imágenes, y la ampliación de las imágenes. La diferencia de longitud de onda mínima  $\Delta\lambda$  (también llamada límite de resolución o simplemente resolución).

### ▪ Paso de banda

El de paso de banda  $B$  de un sistema de espectroscopia es el intervalo de longitud de onda de la luz que pasa a través de la ranura de salida (o cae sobre un elemento detector). A menudo se define como la diferencia de longitudes de onda entre los puntos de la mitad de la máxima intensidad a ambos lados de un máximo de intensidad. Una estimación de paso de banda es el producto ancho de la red ( $w'$ ) y la dispersión lineal recíproca  $P$ :

$$B \approx w'P \quad (2.47)$$

El paso de banda se reduce al disminuir el ancho de la ranura de salida, como también por la disminución de la intensidad de la luz. El paso de banda a veces se llama ancho de banda espectral, aunque algunos autores asignan distintos significados a estos términos.

## 2.6.2 Métodos de fabricación de redes de difracción

Como se anotó en la introducción se describen a continuación algunas de las técnicas para la obtención de redes de difracción

### ▪ **Fotolitografía**

Es un proceso que consiste en transferir un patrón desde una fotomáscara a una superficie deseada. Está basado en el uso de una resina fotosensible en la que se imprime el patrón. Los procesos para obtener la superficie a través de fotolitografía son los siguientes. Primero se empieza por preparar el sustrato depositando una capa de metal conductor de algunos nanómetros de grosor; luego sobre esta capa se deposita otra capa de resina fotosensible (sustancia que cambia sus características químicas con la exposición a la luz); después se realiza un calentamiento ligero para fijar las resinas al sustrato; posteriormente se coloca una fotomáscara (contiene áreas opacas y transparentes con el patrón a imprimir) delante de la resina fotosensible se expone a la luz la que solo afectara a las zonas deseadas de la resina fotosensible y se realiza nuevamente un calentamiento quedando así preparada para reaccionar en forma diferente a un ataque químico, sea ácido nítrico o agua fuerte y, finalmente, se limpian los restos de resina fotosensibles.

La resolución en fotolitografía dependerá de la longitud de onda de la luz utilizada, por lo tanto esta alcanzara el orden de algunos nanómetros. Uno de los limitantes en este proceso es el de difracción de la luz.

### ▪ **Litografía de haz de electrones (Lh-e)**

Este proceso se basa en el uso de un haz de electrones de alta energía con el cual se realiza un barrido sobre la resina fotosensible para el proceso de grabado. Este proceso se realiza con el uso de fotomáscaras o directamente sobre el sustrato a procesar, los electrones sobre el sustrato cortan o rompen las cadenas moleculares y atómicas, cambiando las propiedades de las zonas afectadas y, finalmente, se procede al revelado en el cual se lava las áreas expuestas, ó no expuestas, dependiendo de la resina fotosensible.

En el proceso de grabado se requiere la ayuda de un computador para controlar el enfoque, el movimiento y la intensidad del haz. Con la dosis del haz de electrones se controla la profundidad del grabado. La resolución en Lh-e dependerá de la energía de los electrones, es decir, para voltajes de aceleración de  $10^4$  V tenemos una longitud de onda de  $10^{-11}$  m, esto es, una resolución de 0,1 Å, teniendo en cuenta que el tamaño del electrón es del orden de  $10^{-5}$  Å.

Las principales características de este proceso son: alta resolución, permite trabajar con gran variedad de materiales y permite procesar un número infinito de patrones. No obstante, es una técnica lenta, costosa y de una alta complejidad que requiere, entre otras, condiciones que reúnan altas especificaciones tanto técnicas como de personal calificado.

### ▪ **Ablación mediante láser.**

Esta es la técnica de la que se trata en esta tesis de maestría que, como ya se indicó, remueve material de un sustrato al fundir y evaporar materia localizada mediante la interacción entre la energía de una cantidad determinada de pulsos láser y el sustrato;

cuando se utilizan mascarillas con el patrón a imprimir, estas deben ser transparentes u opacas a la longitud de onda del láser utilizado. La profundidad o los relieves dependen de la cantidad de pulsos utilizados. Por este método se pueden procesar la mayoría de los materiales, dependiendo de la longitud de onda del láser utilizado y la energía del mismo. Este proceso presenta una buena resolución, alcanzan anchos de grabados menores a  $1\mu\text{m}$  y profundidades del orden de  $32\mu\text{m}$ .

- **Punta de diamante.**

Es un método donde se emplea un torno con punta de diamante para la remoción de material. Las características de tamaño o de zonas pequeñas está limitada por la herramienta del torno. Produce estructura de diente de sierra lineal, esférico o asférico sobre sustratos planos o sustratos curvos. Se pueden obtener perfiles del orden de unas  $10\mu\text{m}$  de periodo y unas  $5\mu\text{m}$  de profundidad.

## 2.7 Técnicas experimentales

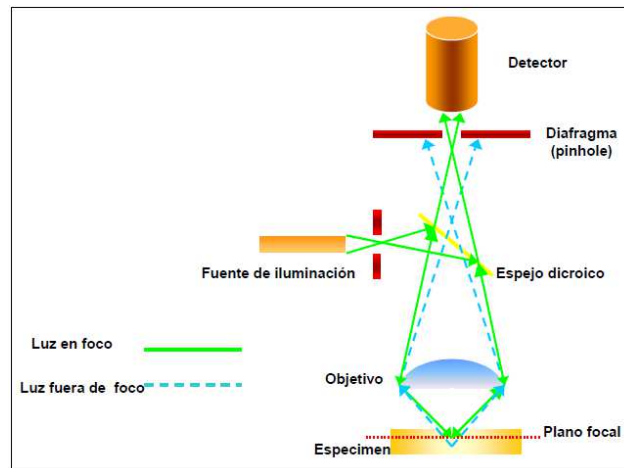
### 2.7.1 Microscopia láser confocal (MLC)

Es una nueva técnica de observación y análisis microscópico que, empleando técnicas ópticas, logra incrementar el contraste y la reconstrucción de imágenes tridimensionales. El principio físico de la MLC se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de planos fuera de foco.

El procedimiento consiste en utilizar un sistema de barrido que permite muestrear todos los puntos del objeto de estudio a diferentes planos focales X-Y y un sistema de formación de la imagen donde se recoge la información de cada uno de estos puntos; así, permite realizar una reconstrucción tridimensional de la superficie estudiada y su posterior análisis.

La fuente de iluminación consiste en un láser cuyo haz atraviesa un diafragma, el cual es reflejada mediante un espejo dicróico y enfocado sobre la muestra a través de un lente objetivo. La señal emitida o reflejada por la zona iluminada vuelve por el mismo camino óptico pasando a través del espejo dicróico y es enfocada a un detector (fotomultiplicador). Un segundo diafragma es colocado antes del detector para permitir el paso de solamente la luz que es reflejada por el punto focal y eliminando las señales procedentes de zonas fuera de foco; esta señal será más intensa cuando justo en este punto focal se encuentra una superficie. De esta forma se toman los datos punto a punto en diferentes planos X-Y a diferentes planos focales Fig. 1-16. La utilización de un láser como fuente de luz permite focalizar la iluminación en una región muy pequeña de la muestra y con una gran intensidad, permitiendo alcanzar resoluciones de aproximadamente  $15\mu\text{m}$ . [43]

**Figura 2-16:** Descripción de MLC. [43]



En el laboratorio de materiales se cuenta con el software de análisis “ZEN 2009 Light Edition”, con el cual se puede realizar el análisis de rugosidad, suministrando valores de diferentes parámetros, los que son calculados basados en la norma ISO 4287 [44].

Las medidas de rugosidad son las variaciones micrométricas en la superficie de las muestras manufacturadas, las cuales le confieren aspereza. Una superficie perfecta es una abstracción matemática, ya que cualquier superficie real por perfecta que parezca presenta irregularidades que se originan durante el proceso de fabricación. La ondulación puede ocasionarla la flexión de la pieza durante el maquinado, falta de homogeneidad del material, liberación de esfuerzos residuales, deformaciones por tratamiento térmico, vibraciones, etc.

Para su determinación cuantitativa se usan muchos parámetros de rugosidad, algunos de estos son:

Valor de rugosidad medio aritmético ( $R_a$ ): (ISO 4287/1 DIN 4768) valores absolutos de los alejamientos del perfil desde la línea central. La altura de un rectángulo de longitud  $l_m$ , cuya área es igual a la suma de las áreas delimitadas por el perfil de rugosidad y la línea central.

Profundidad de rugosidad media ( $R_z$ ): (ISO 4287/1 DIN 4768) Promedio de las alturas de pico a valles. La diferencia entre el promedio de las alturas de los cinco picos más altos y la altura promedio de los cinco valles más profundos. Un valor semejante a  $R_z$  es  $R_{max}$  que indica la máxima diferencia de altura en la superficie.

Rugosidad cuadrática media ( $R_q$ ): (DIN 4761/1) Es el promedio cuadrático de las desviaciones del perfil de rugosidad desde la línea media a lo largo de la longitud de evaluación  $l_m$ .

Algunos de los parámetros entregados por el software utilizado en MLC se describen en el Anexo B.

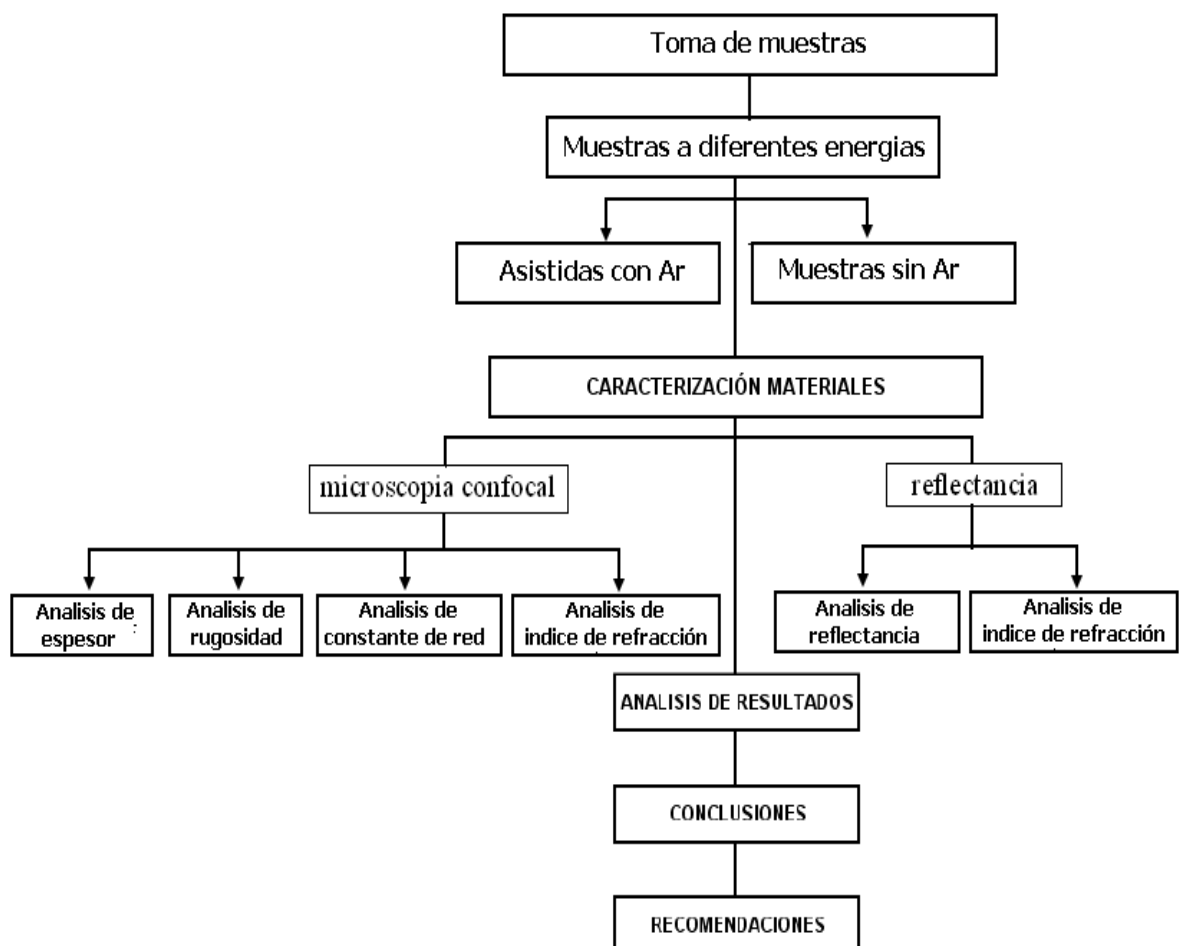


## 3. Procedimiento experimental

### 3.1 Metodología

En la Fig. 3-1 se muestra el esquema de la metodología aplicada en el desarrollo de este trabajo. Se aprecia el orden en que se realizaron los ensayos partiendo del muestreo, pasando por la caracterización de los materiales, análisis, conclusiones y recomendaciones.

Figura 3-1: Diagrama de la metodología del desarrollo del trabajo.



## 3.2 Equipos

- Láser pulsado multilinea de Nd:YAG, Quanel, con longitudes de 1064, 532 y 355 nm, energías de 900, 450 y 200 mJ, tiempos de emisión de 6, 5 y 5 ns. (Fig. 3-2)
- Porta muestras: tres grados de libertad (x,y,z). (Fig. 3-3)
- Gas Argón de alta pureza.
- Microscopio láser confocal ZEISS LSM 700: Perteneciente al programa doctorado en materiales del Departamento de Ingeniería de Mecánica y Mecatronica. (Fig. 3-4)
- Equipo Cary 5000 Uv-vis- NIR espectrofotometer de caracterización óptica del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. (Fig. 3-5)

**Figura 3-2:** Láser Brilliant b. a. Cabezal Óptico. b. Fuente y control láser.

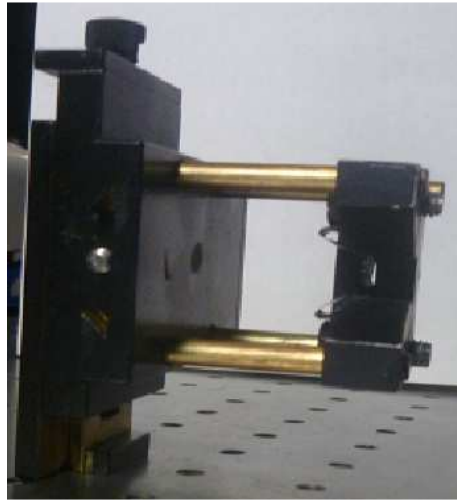


a.



b.

**Figura 3-3:** Porta muestras



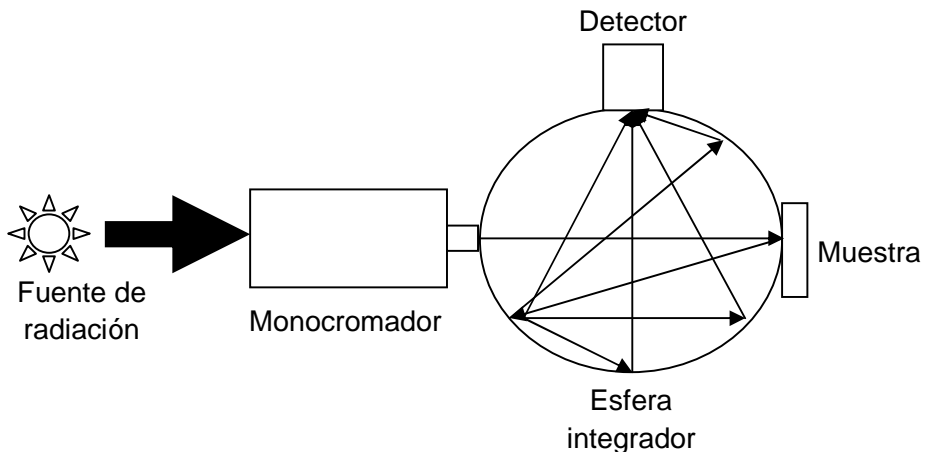
**Figura 3-4:** Microscopio láser confocal, ZEISS LSM 700.



**Figura 3-5:** a. Espectrofotómetro, Cary 5000 Uv-vis- NIR. Este equipo utiliza tres fuentes de radiación, para alcanzar un intervalo de trabajo desde los 200 hasta los 2500nm. b. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro.



a.



b.

La Fig. 3-5 b. ilustra el funcionamiento de un espectrofotómetro cuando se realiza medidas de reflectancia total a incidencia normal. El espectrofotómetro Cary 5000 tiene tres lámparas como fuente de radiación con lo que se puede realizar el análisis en un intervalo de longitudes de onda desde 200 a 2500nm. El monocromador es el encargado de seleccionar y filtrar una longitud de onda específica que se dirigirá a la muestra,

mientras que la esfera integradora es la encargada de hacer que toda la energía reflejada por la muestra llegue al detector para ser medida.

### 3.3 Caracterización del material

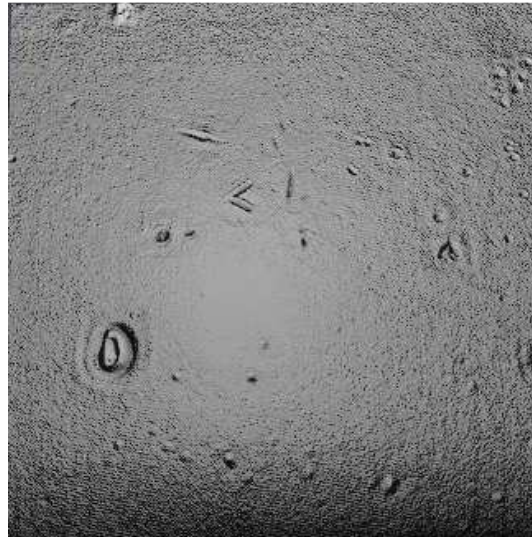
El material utilizado para las pruebas fueron obleas de silicio monocristalino, sus propiedades se mencionan en la Tabla 3.1. A este material no se le realizó ningún tratamiento adicional.

**Tabla 3-1:** Propiedades de silicio monocristalino.

Propiedad	Valor
Tipo	P
Resistencia	0.01-0.02 ohm
Espesor	525 $\mu\text{m}$
Orientación	[111]
Área	1 $\text{cm}^2$

Con el objetivo de poder comparar la morfología y rugosidad del silicio monocristalino y el atacado con láser, se tomaron micrografías a través de MLC. En la Fig. 3.6 se muestra la morfología de una oblea de silicio en la que se observa algunos defectos, que al ser evaluados con el software del microscopio láser confocal determino relieves con alturas de 0,7  $\mu\text{m}$ .

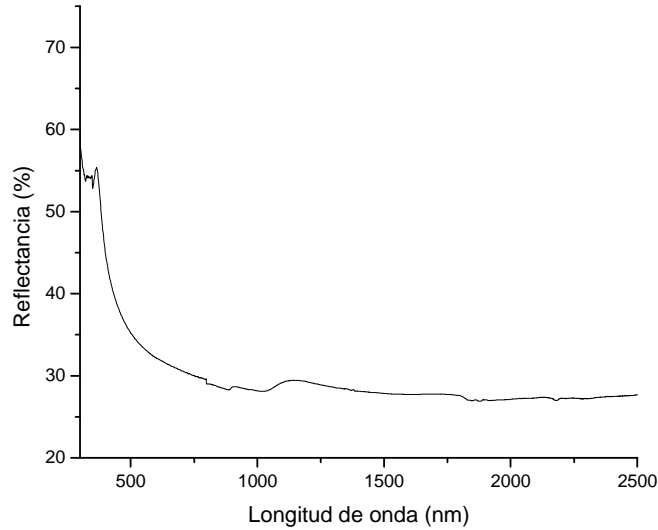
**Figura 3-6:** Micrografía de MLC de la muestra de silicio monocristalino usada de área  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ .



Como referencia se presenta el comportamiento óptico del silicio sin atacar. En la Fig. 3-7, se presenta el espectro de reflectancia obtenido de una muestra de silicio monocristalino sin ninguna modificación, en la que se observa que en el intervalo del ultravioleta al visible el silicio es altamente reflectivo, mientras que en el infrarrojo

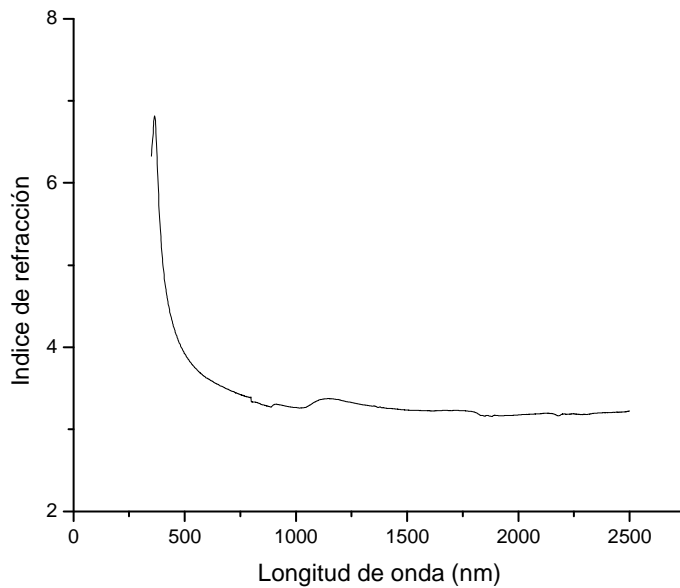
absorbe ó transmite en mayor cantidad la radiación incidente. Estos resultados son acordes a los presentados en la referencia [45] en el intervalo de 600 a 1200 nm.

**Figura 3-7:** Espectro de reflectancia medido del silicio monocristalino usado en la tesis



La Fig. 3-8, muestra el índice de refracción en función de la longitud de onda para muestras de silicio monocristalino. Estos valores fueron obtenidos haciendo uso de la Ec. (2-20) y los datos de porcentaje de reflectancia mostrados en la Fig. 3-7.

**Figura 3-8:** Índice de refracción en función de la longitud de onda para silicio monocristalino.



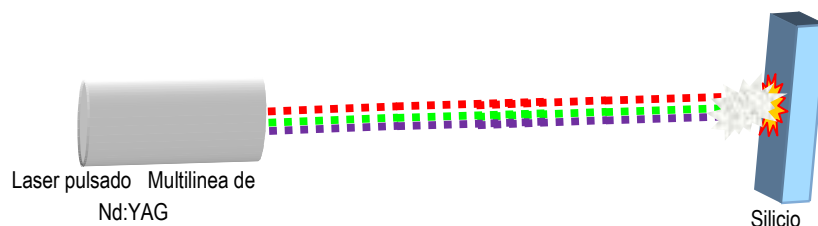
### 3.4 Procedimiento experimental

El proceso de irradiación de muestras se llevo a cabo usando simultáneamente las tres líneas de emisión del láser y una distancia constante entre láser-muestra de 30 cm (cintura del haz láser), inclinando las muestras 3° con respecto a la incidencia del haz láser, a fin de evitar daños de la cavidad del láser por los haces reflejados.

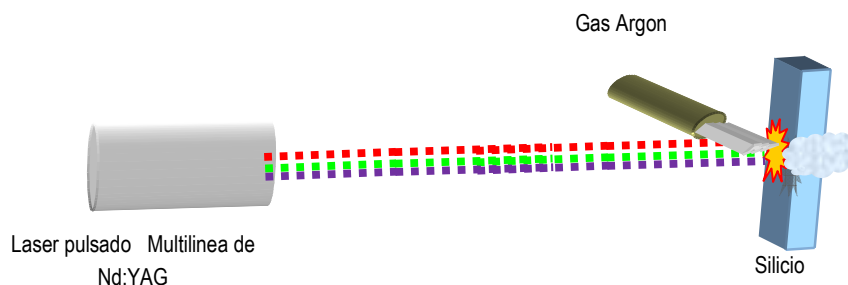
Durante la preparación de las muestras se fijaron dos condiciones experimentales, la primera sin uso de gas de arrastre, Fig. 3-9, y la segunda con gas argón como gas de arrastre, Fig. 3-10. En la segunda condición se utilizó una presión de 40 psi. El parámetro que se vario en las dos condiciones experimentales fijadas fue la energía total aplicada sobre la superficie, la que es controlada a través del número de pulsos láser.

En los ensayos realizados sin asistencia de gas se pretende identificar el efecto sobre la morfología superficial de silicio monocristalino después ser atacado con diferentes cantidades de pulsos láser. En los ensayos realizados con asistencia de gas se pretende identificar el efecto de atacar las muestras de silicio monocristalino con diferentes cantidades de pulsos láser y asistencia de gas argón como gas de arrastre para lograr mayor remoción del material fundido ó para evitar el apantallamiento de la nube de vapor o plasma del material eyectado, obteniendo superficies con estructuras periódicas debido a que el gas de arrastre permite una mejor interacción entre haz láser y silicio.

**Figura 3-9:** Esquema para las pruebas sin asistencia de gas.



**Figura 3-10:** Esquema para las pruebas con asistencia de gas.



Con el fin de determinar un intervalo de potencia óptima para generar las redes de difracción, en las dos condiciones experimentales anotadas arriba se varió el número de

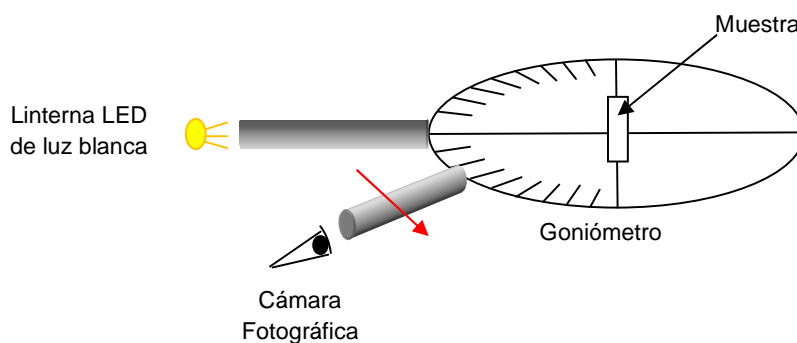
pulsos en pasos de 1000. A las muestras obtenidas se les observó su estructura superficial mediante MLC, logrando determinar que, para obtener superficies con estructura periódica, se necesitaba un número de pulsos no superior a 2000 pulsos y un mínimo de 200 pulsos donde se empieza a identificar modificaciones superficiales.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, y con el fin de encontrar el número de pulsos que lograra obtener la red de difracción, se varió la cantidad de pulsos desde 200 hasta 2000 pulsos en pasos de 200. A estas muestras se les hizo un análisis a través de MLC, mediante el cual se determinó el espesor de la red o capa atacada ( $R_{max}$ ), la rugosidad de la muestra ( $R_q$ ), la constante de red o distancia entre picos consecutivos y el índice de refracción a través de la Ec. 2.29. Para determinar el efecto que tienen los parámetros de fabricación sobre el índice de refracción de las muestras obtenidas, previamente a las muestras se les realizó medidas de reflectancia en el intervalo de longitudes de onda entre 200 a 2500nm y se calculó el índice de refracción en el intervalo de longitudes de onda desde 370 a 2500 nm utilizando la Ec. 2.20.

Para comprobar la reproducibilidad del proceso, se tomaron dos muestras por cada tratamiento, y teniendo en cuenta que el área afectada es de  $1 \text{ cm}^2$  y las zonas a analizar por MLC corresponden a áreas de aproximadamente  $30 \mu\text{m}^2$  a  $50 \mu\text{m}^2$ , la muestra fue analizada en diferentes zonas para corroborar su homogeneidad.

Finalmente, con el fin de determinar el comportamiento como red de difracción, a las muestras con estructura periódica se las irradió con luz blanca a diferentes ángulos de observación utilizando del dispositivo esquematizado en la Fig. 3-11, en el que la fuente de luz incidente es una linterna LED de luz blanca, en la que para lograr una mejor dirección de la luz, se usó un tubo de cartulina negra. Para la toma de las imágenes, se adaptó una cámara lumix de 12 megapíxeles de resolución, y para evitar señales no deseadas esta experiencia se llevo a cabo en un cuarto oscuro.

**Figura 3-11:** Esquema del montaje desarrollado para evaluar el desempeño de las redes de difracción fabricadas a partir del proceso de ablación láser en muestra de Si monocristalino





## 4. Resultados y discusión

Para obtener una primera aproximación de las transformaciones superficiales, ya sean por fusión o evaporación del material en el proceso de atacar superficies de silicio monocristalino con láser pulsado de Nd-YAG, se partió por determinar teóricamente la profundidad de penetración de la radiación láser ( $l_{abs}$ ) y los incrementos de temperatura sobre la superficie, para lo cual se tuvo en cuenta el aporte de las tres líneas láser.

Para el cálculo de  $l_{abs}$  se utilizó la Ec (2.33), con los valores y resultados que se anotan en la Tabla 4-1, considerando las longitudes de onda y los coeficientes de extinción  $k$  reportados por el fabricante [34]. Estos resultados nos indican que el efecto de la radiación láser es superficial, logrando afectar algunas micras de espesor. Se puede concluir que la línea de 355 nm realizara su efecto sobre la superficie, la línea de 532 nm penetrara hasta  $\sim 2,5 \mu\text{m}$ , que coincide con el espesor determinado por medio de MLC (Ver Fig. 4-4 y 4-13), mientras la línea de 1064 nm tiene una mayor penetración.

**Tabla 4-1:** Valores estimados de  $l_{abs}$  para las tres líneas láser.

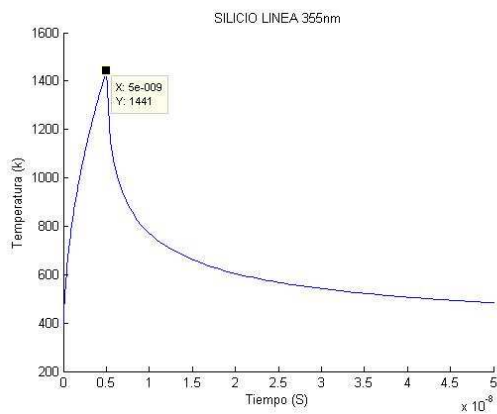
$\lambda$ (nm)	$k$	$l_{abs}$ ( $\mu\text{m}$ )
1064	0,004815	35,1694412
532	0,033258	2,54586655
355	2,9496	0,01915514

Con ayuda de las ecuaciones (2.40) y (2.41), se calculó la variación de temperatura en el periodo de calentamiento y de enfriamiento para cada línea láser. Con el software MATLAB se desarrolló el programa para realizar las gráficas de temperatura en función tiempo, teniendo líneas láser individuales y considerando la acción simultánea de las tres líneas láser. Para el cálculo del incremento de temperatura se consideraron los siguientes parámetros de entrada: temperatura inicial de 298 °K, tiempos de pulsos de 5 y 6 ns; los valores de absorción (Ec. 2-34), difusividad térmica y conductividad térmica se tomaron de la referencia [46]. El cálculo realizado determinó que el incremento en la temperatura debido a la línea de 355 nm es de 1441 °K, el incremento debido a la línea de 532 nm es de 4096 °K y el incremento debido a la línea de 1064 nm es de 4265 °K. Estos valores de temperatura implican que se alcanza tanto el punto de fusión como el de ebullición del silicio, 1410 °K y 2680 °K, respectivamente.

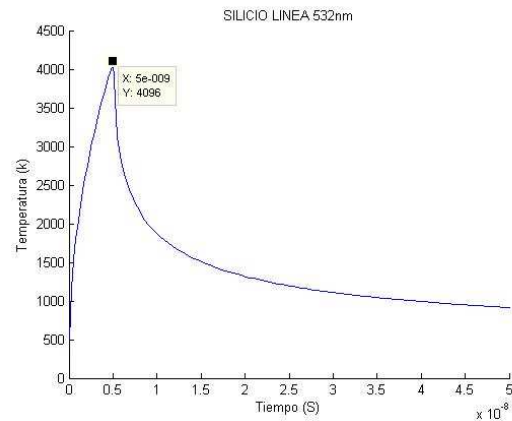
En las Fig. 4.1, se presentan los resultados obtenidos a través de MATLAB, señalando en ellas la temperatura máxima alcanzada en un pulso de radiación láser. Las Fig. 4-1 a, b y c presentan el perfil de calentamiento-enfriamiento para las líneas independientes de 355 nm, 532 nm y 1064 nm respectivamente. La Fig. 4-1 d, presenta el perfil de

temperatura para la interacción de las tres líneas simultaneas. Finalmente, la Fig. 4-1 e, presenta un segundo de radiación láser (10 pulsos) logrando un incremento de 10 °K con respecto a la temperatura alcanzada en el primer pulso

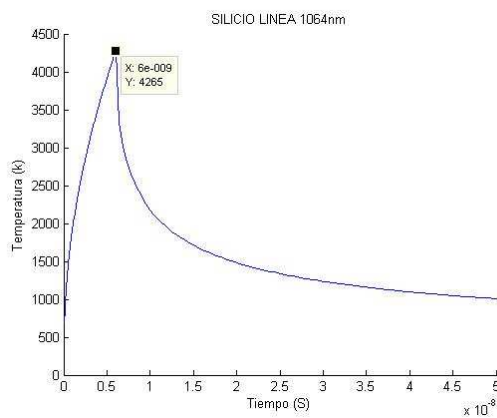
**Figura 4-1:** Temperatura en función del tiempo, a. línea láser de 355 nm, b. línea láser de 532 nm, c. línea láser de 1064 nm, d. tres líneas láser simultaneas y e. para 10 pulsos y tres líneas simultaneas.



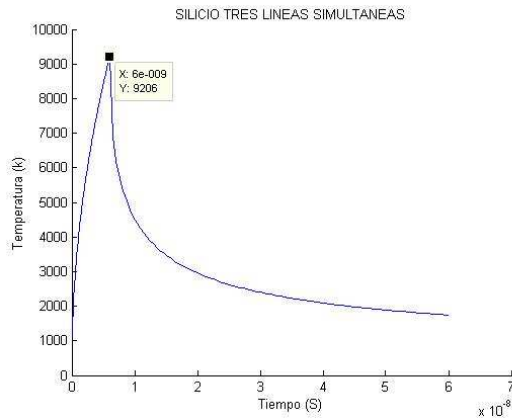
a.



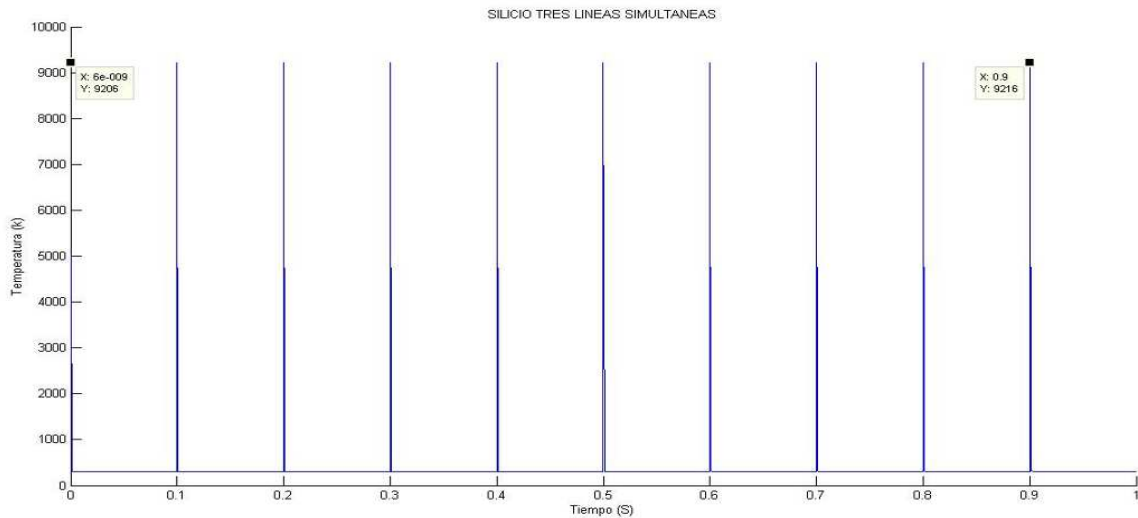
b.



c.



d.



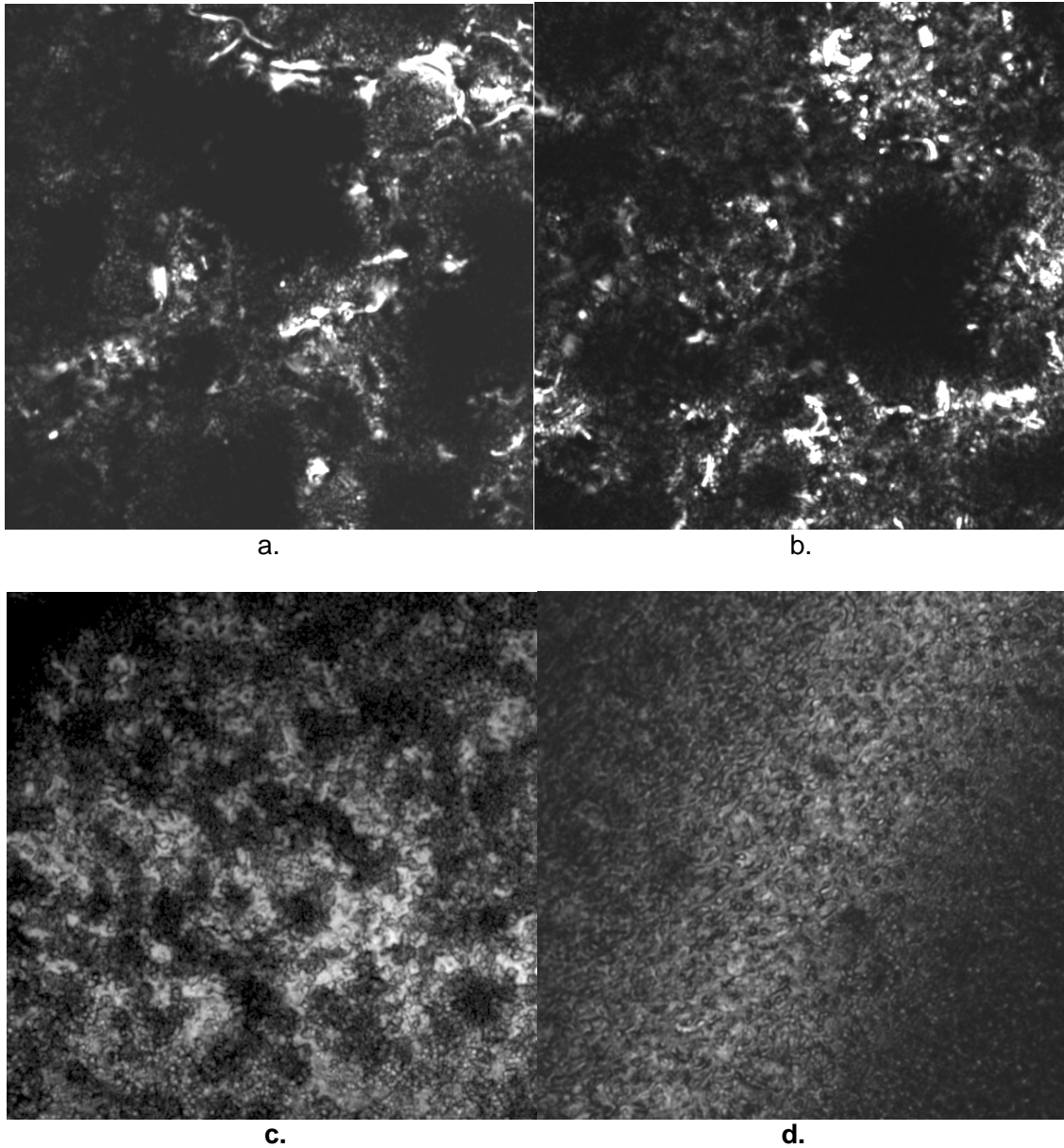
e.

Con el fin de determinar las condiciones de trabajo, la toma de las primeras muestras se realizó con pasos de 1000 pulsos y bajo las dos condiciones experimentales de interés, con y sin asistencia de gas de arrastre. La Fig. 4-2 presenta imágenes de MLC donde las parejas a – b y c – d fueron atacadas con 6000 y 3000 pulsos, con y sin asistencia de arrastre, respectivamente.

Con este proceso se determinó que el límite superior de pulsos para trabajar en etapas posteriores es de 2000 pulsos, y que si se irradiara el silicio con un número superior de pulso, muy probablemente el contenido energético producirá destrucción de las redes de reflexión. También se observó que dependiendo de la cantidad de pulsos aplicados y la asistencia de gas existirá una estructura específica. Se determinaron estructuras en donde las modificaciones superficiales apenas empiezan, es decir las energías utilizadas se consideran inocuas ya que la estructura superficial es levemente afectada. También se observan estructuras donde se presenta la formación de redes, por lo que se considero trabajar en un intervalo cercano a este. También se obtuvieron intervalos de energía donde las estructuras presentes son semejantes a las de silicio poroso reportadas en las referencias[47, 48], y otras que debido a la gran cantidad de energía aplicada destruye las estructuras generando formaciones con grandes diferencias en sus relieves.

La observación de estructuras con tendencias unidireccionales se le atribuye a la polarización lineal que posee el haz láser, ya que durante el proceso de ataque sobre la superficie se puede estar generando una onda estacionaria con un patrón específico.

**Figura 4-2:** Imágenes de MLC de muestras a diferentes cantidades de pulsos. a. 6000 pulsos, sin gas, área  $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ . b. 6000 pulsos, con gas, área  $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ . c. 3000 pulsos, sin gas, área  $48 \times 48 \mu\text{m}^2$ . d. 3000 pulsos, con gas, área  $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ .

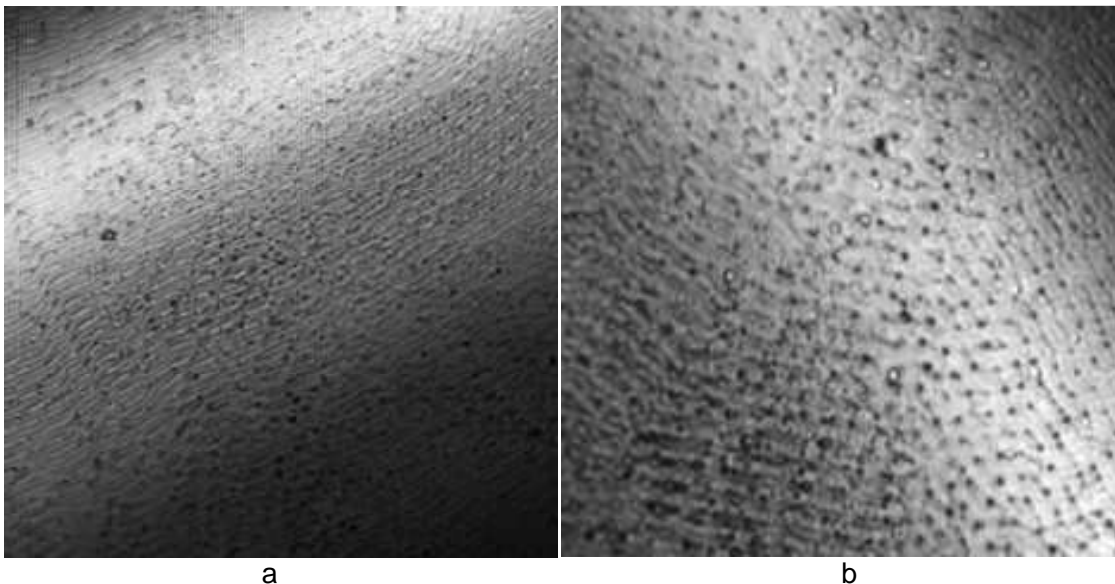


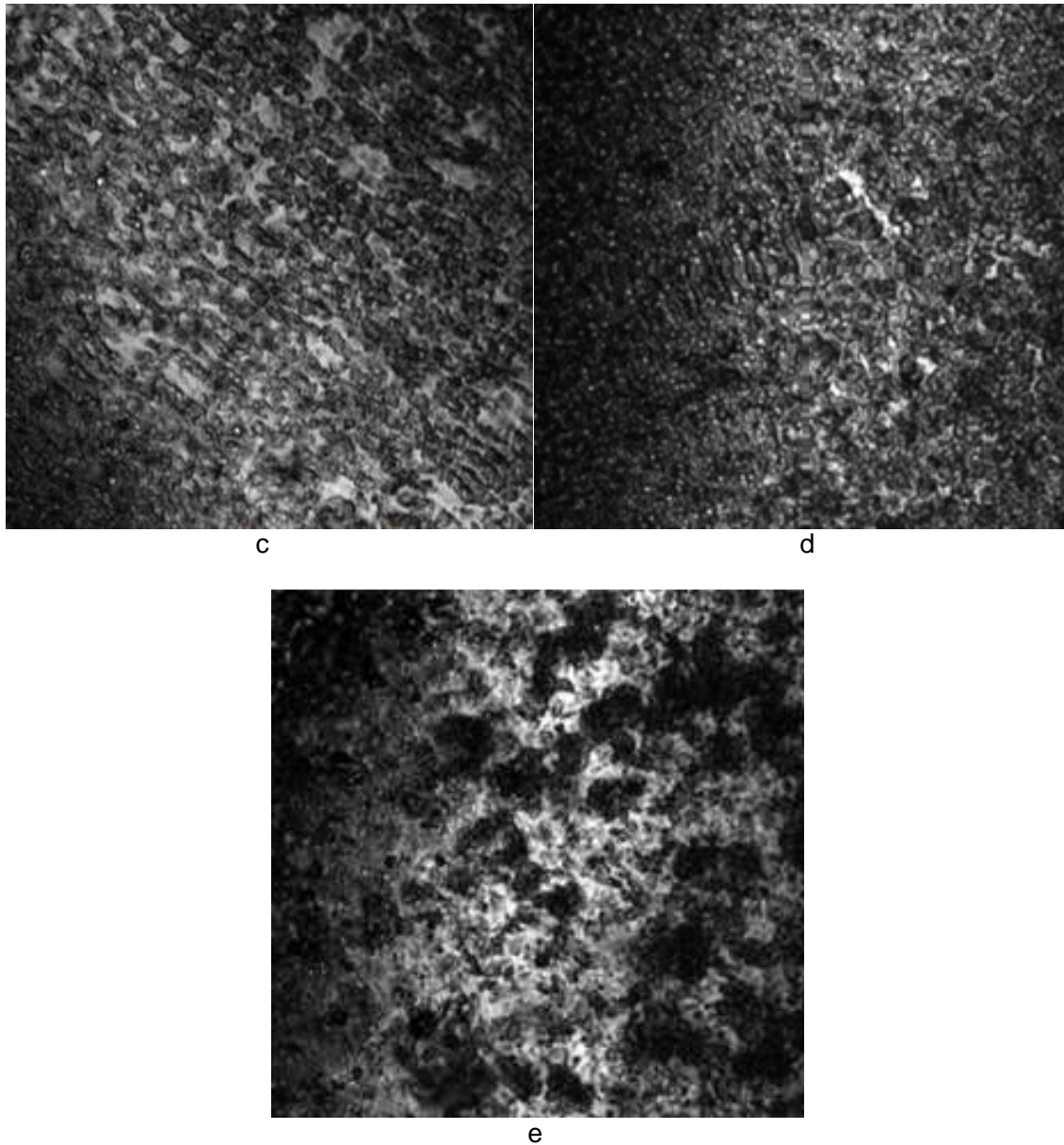
## 4.1 Resultados de muestras irradiadas sin asistencia de gas

### 4.1.1 Resultados de MLC

Ya teniendo un intervalo de estudio, se procedió a tomar muestras sin asistencia de gas y con pasos de 200 pulsos. Observaciones de MCL se muestran en la Fig. 4-3, donde se presentan muestras con áreas de  $27 \times 27$  y  $42 \times 42 \mu\text{m}^2$  atacadas con diferentes cantidades de pulsos láser entre 200 y 2000. En estos tratamientos se obtuvieron superficies donde no hay formación de redes, solo leves indicios de ellas en algunas muestras. De estas imágenes también se corrobora que los patrones superficiales dependen de la cantidad de energía con la que cada muestra sea atacada, ya que esto afectara en la cantidad de material fundido, evaporado y re-solidificado sobre la superficie. La no formación de patrones unidireccionales es debido a que al interactuar los primeros pulsos láser con el silicio monocristalino, el material fundido se resolidifica en la superficie, ó pueden estar generando una nube de vapor de silicio o plasma que evita la interacción del haz láser con el material. Las estructuras obtenidas se aproximan más a morfologías características de SP reportadas por A. V. Kabashin et al [26], quien obtuvo fotoluminiscencia centrada en 2 eV.

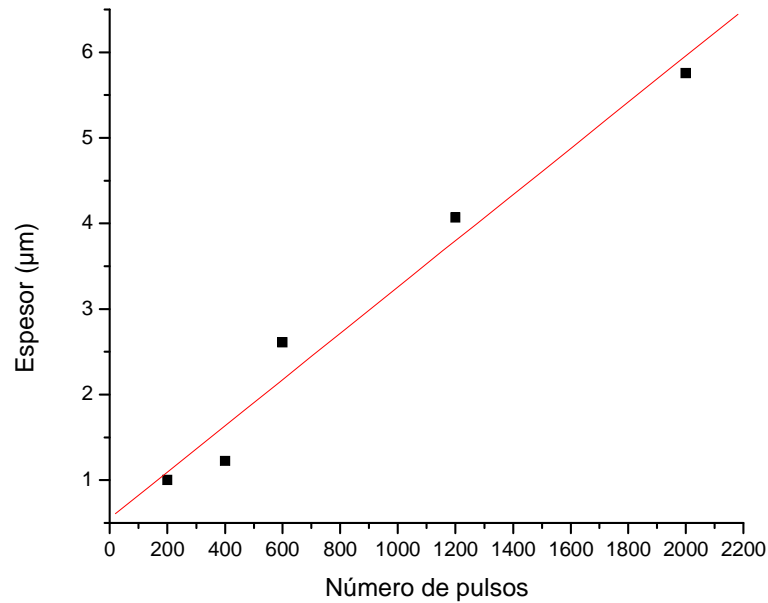
**Figura 4-3:** Imágenes de MLC de muestras atacadas a diferentes cantidades de pulsos láser sin asistencia de gas de arrastre. a. 200 Pulsos, área  $39.97 \mu\text{m}^2$ . b. 400 Pulsos, área  $27.59 \mu\text{m}^2$ . c. 600 Pulsos, área  $34.56 \mu\text{m}^2$ . d. 1200 Pulsos, área  $39.97 \mu\text{m}^2$ . e. 1800 Pulsos, área  $41.83 \mu\text{m}^2$ .





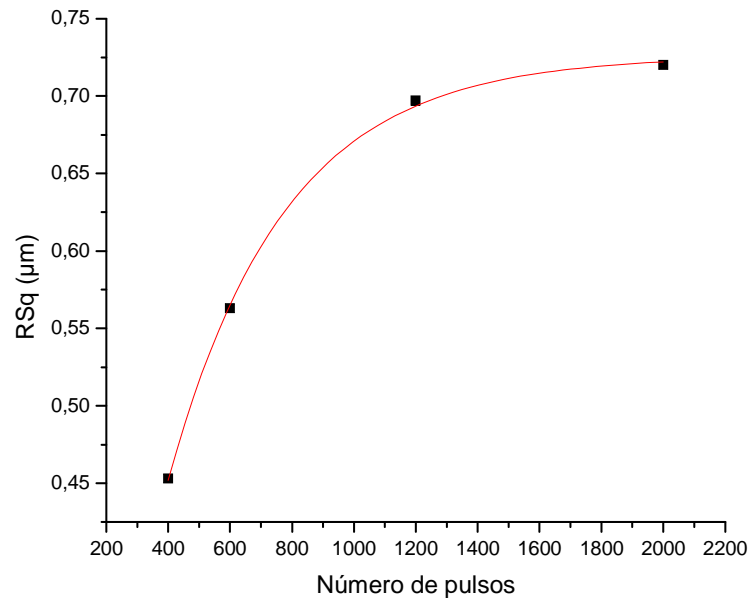
Los valores de espesor de las muestras irradiadas en función del número de pulsos se presentan en la Fig. 4-4. Estos valores fueron calculados mediante el software del equipo de MLC, el cual usa la máxima profundidad de la rugosidad (RSmax). De esta figura se tiene que el espesor es una función lineal del número de pulsos para muestras sin asistencia de gas, con un  $r^2$  de 0,984 y una pendiente igual a  $0,0027 \mu\text{m}/\text{numero de pulsos}$ , siendo esta última la que determina la tasa de remoción de material.

**Figura 4-4:** Espesor en función del número de pulsos, para muestras sin asistencia de gas.



Por otro lado, los valores de  $R_{sq}$  de las muestras irradiadas en función del número de pulsos se muestran en la Fig.4-5. Como en el caso anterior, estos datos se calcularon mediante el software del equipo de MLC, el cual usa la desviación cuadrática media de las alturas. Se observa una relación con una tendencia logarítmica con  $r^2$  igual a 0,99, que nos sugiere que al incrementar la cantidad de pulsos, el  $R_{sq}$  se acerca asintóticamente a un valor de  $\sim 0.75 \mu\text{m}$ , probablemente debido a que a altas cantidades de energías se forman picos muy finos, los que se evaporaran o funden, como también habrán cráteres profundos los que permitirán continuar la interacción del haz láser con las zonas más profundas, presentándose, así, un incremento y un descenso en la profundidad de forma que las variaciones de las alturas con respecto a la media se mantenga constante .

**Figura 4-5:** Parámetro de rugosidad para muestras atacadas sin asistencia de gas, RSq en función del número de pulsos.

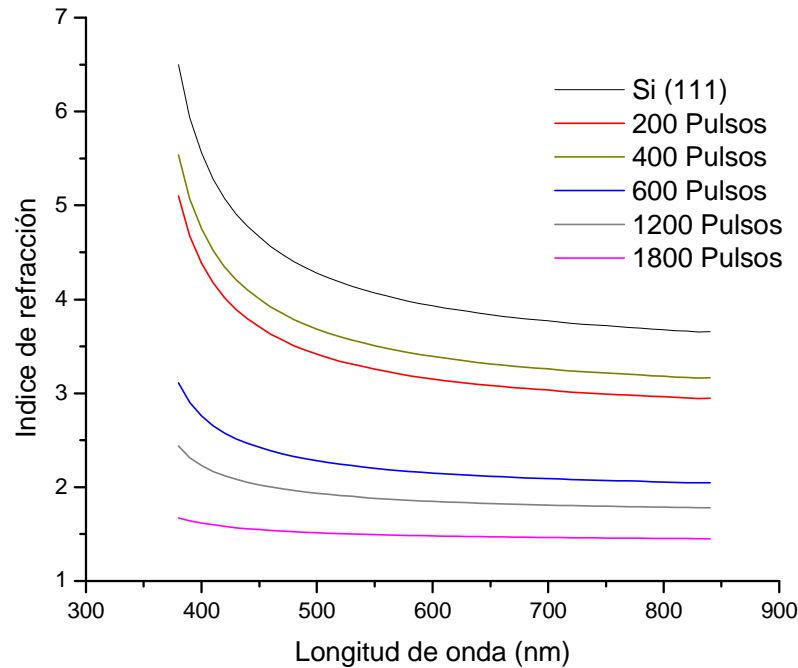


Los índices de refracción de las muestras irradiadas sin asistencia de gas se calcularon mediante la Ec. (2.29). Para ello, como quedó claro de la teoría básica del capítulo 2, se consideró el porcentaje de vacíos sobre la superficie atacada y los índices de refracción del silicio cristalino con orientación (111) suministrados por [34]. En la Fig. 4-6 se presenta los resultados obtenidos para diferentes números de pulsos láser con que fueron atacadas las muestras, siendo estos resultados comparables con los publicados en la literatura especializada en los que se reportan valores de índices de refracción de SP fabricado por anodización catódica que varían entre 3 y 1,6. [27] para longitudes de onda entre 600 y 1600 nm. Estos valores también son aproximados a los de la Fig.4-8, los cuales fueron obtenidos a través de medidas de reflectancia y la Ec. (2.20). Vale decir que estos últimos resultados son comparables con los presentados por A. F. Beloto et al [49], quienes presentan medidas de reflectancia en un intervalo de longitudes de onda de 300 a 1000 nm.

La reducción en el valor de índice de refracción se puede explicar a partir del hecho de que al tener mayor energía sobre la superficie del silicio se acopla mas radiación láser con material semiconductor, lo que implica una mayor remoción de material y, por ende, produciendo zonas con interfaces aire-silicio con mayor porcentaje de aire, lo que implica un menor valor de  $n$ .



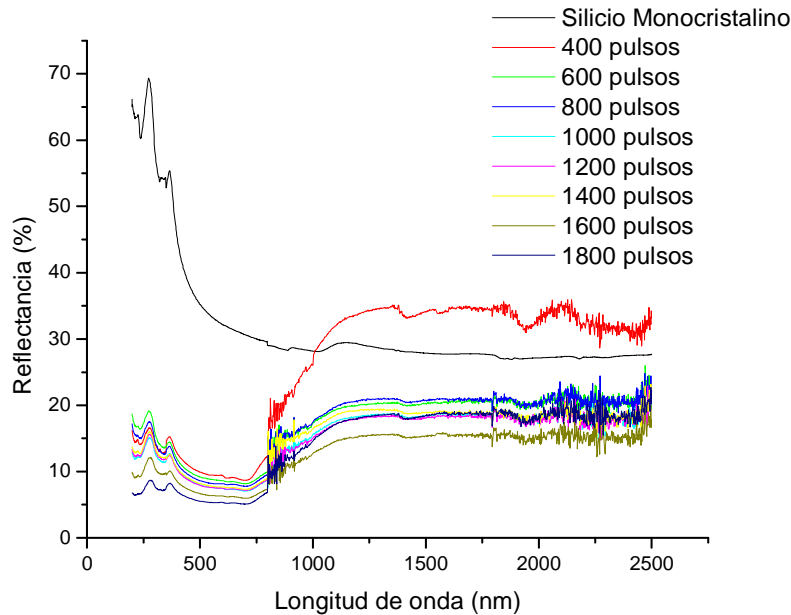
**Figura 4-6:** Índice de refracción en función de la longitud de onda y el número de pulsos, calculado a partir de MLC para muestras irradiadas con diferente número de pulsos láser y sin asistencia de gas de arrastre.



#### 4.1.2 Reflectancia de muestras irradiada sin asistencia de gas

La Fig. 4-7 presenta espectros de reflectancia típicos medidos en muestras atacadas sin asistencia de gas. Se puede observar una fuerte disminución del porcentaje de reflexión en toda la región espectral estudiada, decayendo entre el ultravioleta y el visible. Ello se debe a que las muestras presentan superficies más opacas en función de la cantidad de energía con que fueron atacadas, en razón a que se generan superficies porosas donde las longitudes de onda más cortas podrían estar siendo absorbidas. Estas diferencias en la reflectancia muestran una relación inversa con el espesor presente en cada muestra, es decir, a mayor espesor menor reflectancia. Resultados semejantes son presentados por A. F. Beloto et al. [49] quienes realizan estas medidas sobre SP obtenido por anodización catódica. Además, el comportamiento de la reflectancia en muestras atacadas a partir de los 800 nm es totalmente diferente al que presenta el silicio monocristalino en la misma región, en particular la muestra atacada con 400 pulsos, la cual presenta un incremento mayor en el porcentaje de reflectancia en este intervalo. Los mayores porcentajes de reflectancia en las muestras atacadas se pueden explicar considerando que la distribución y el tamaño de poros impide que longitudes de onda larga sean absorbidas, como se evidencia en la muestra atacada con 400 pulsos donde la superficie está formada por una alta densidad de poros.

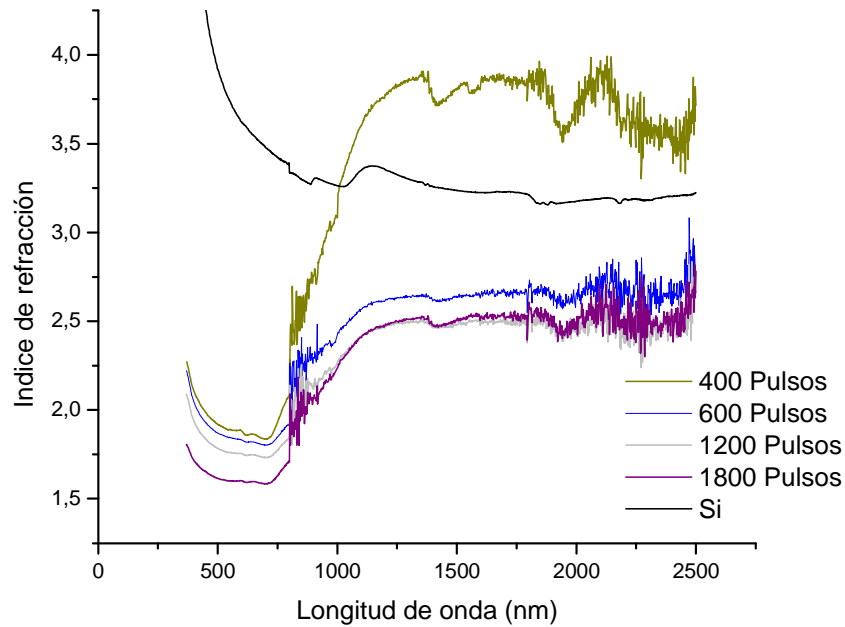
**Figura 4-7:** Espectros de reflectancia medidos en muestras de Si atacadas sin asistencia de gas.



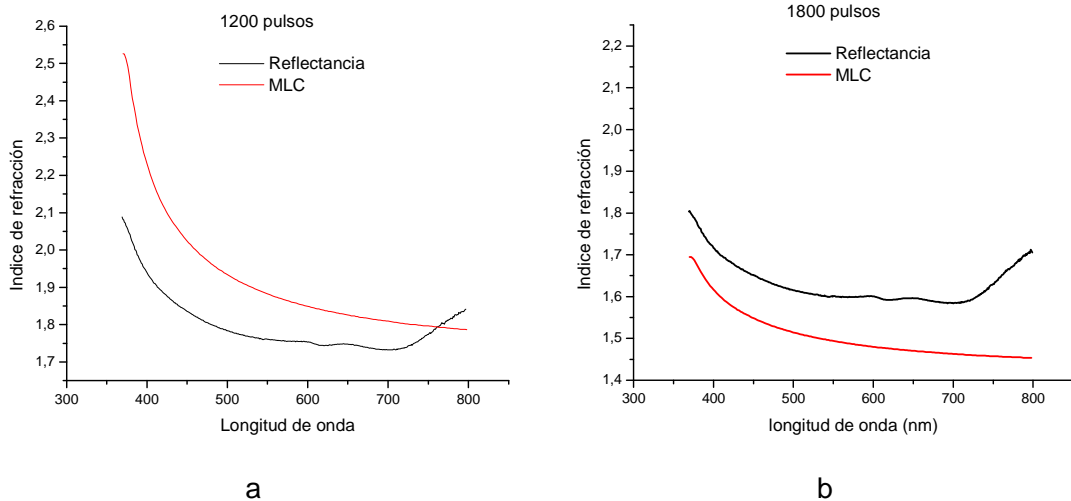
De otro lado, los valores de índice de refracción en función de la longitud de onda presentados en la Fig. 4-8 fueron calculados a partir de los espectros de reflexión de la Fig. 4-7, utilizando la ecuación 2-20. Se observa que el índice de refracción de las muestras atacadas disminuye con respecto al silicio monocristalino, la cual es mayor en el intervalo de longitudes cortas (VIS) en razón a la mayor presencia de aire en la interfases aire-silicio. Pap *et al.* [32] presentaron resultados semejantes para el índice de refracción de SP a longitudes de onda desde 600 a 1800 nm, y los compara con resultados obtenidos a través de un modelo matemático en el que hace uso del *envelope method* en el que, para una mejor aproximación, utilizan los caminos ópticos de la luz en el porcentaje de aire presente en la interfase aire – silicio.

En la Fig. 4-9 se comparan los resultados del índice de refracción en función del número de pulsos para dos muestras atacadas con diferentes cantidades de pulsos, 1200 y 1800, respectivamente. Se observa comportamientos y valores semejantes de índice de refracción.

**Figura 4-8:** Índice de refracción en función de la longitud de onda para muestras atacadas sin asistencia de gas y a diferentes números de pulsos láser.



**Figura 4-9:** Comparación del índice de refracción calculado por los métodos de reflectancia y MLC. a. Para muestra de 1200 pulsos, b. Para muestra de 1800 pulsos.

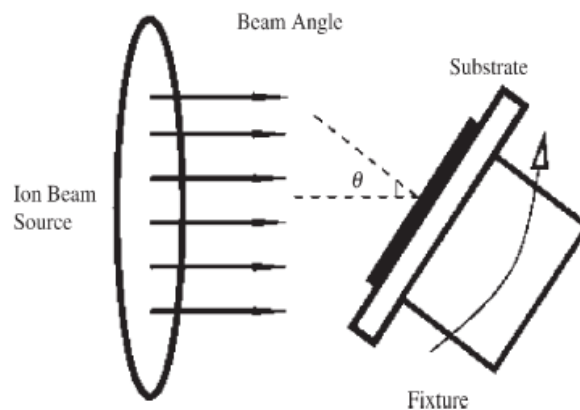


## 4.2 Resultados de muestras irradiadas con asistencia de gas

### 4.2.1 Resultados de MLC

La Fig. 4-11 muestra imágenes de MLC tomadas en áreas de  $35$  y  $40 \mu\text{m}^2$  de muestras atacadas con diferentes dosis de pulsos láser, de  $200$  a  $2000$ , y con asistencia de gas argón. En las imágenes se puede apreciar la formación de redes de difracción con separación entre máximos consecutivos de  $547 \pm 13$  nm, determinado a partir de los perfiles de las muestras, como se muestra en la Fig. 4-12, y dividiendo la distancia entre el número de picos. Este valor es próximo al que se puede encontrar con la Ecuación 2.43,  $561$  nm, en la que se considera que la línea de  $532$  nm del láser es la causante de la generación de las redes, como se aclara más adelante, en donde el ángulo de incidencia del haz láser  $\theta$  que se define como se muestra en el esquematiza en la Fig. 4-10. La diferencia en los valores del periodo de la red se debe a la incertidumbre experimental en el ángulo de incidencia. El estudio de la dependencia de la separación entre picos máximos y al ángulo de incidencia del haz láser es presentado y explicado por Yang Jiao et al [50].

**Figura 4-10:** Esquema del sistema de haz láser y muestra en el experimento [50].



En las Fig. 4-11 a. y b. se observan redes con muy poca profundidad, casi planas, ya que se encuentran en los intervalos de dosis de energía donde estas estructuras empiezan a formarse.

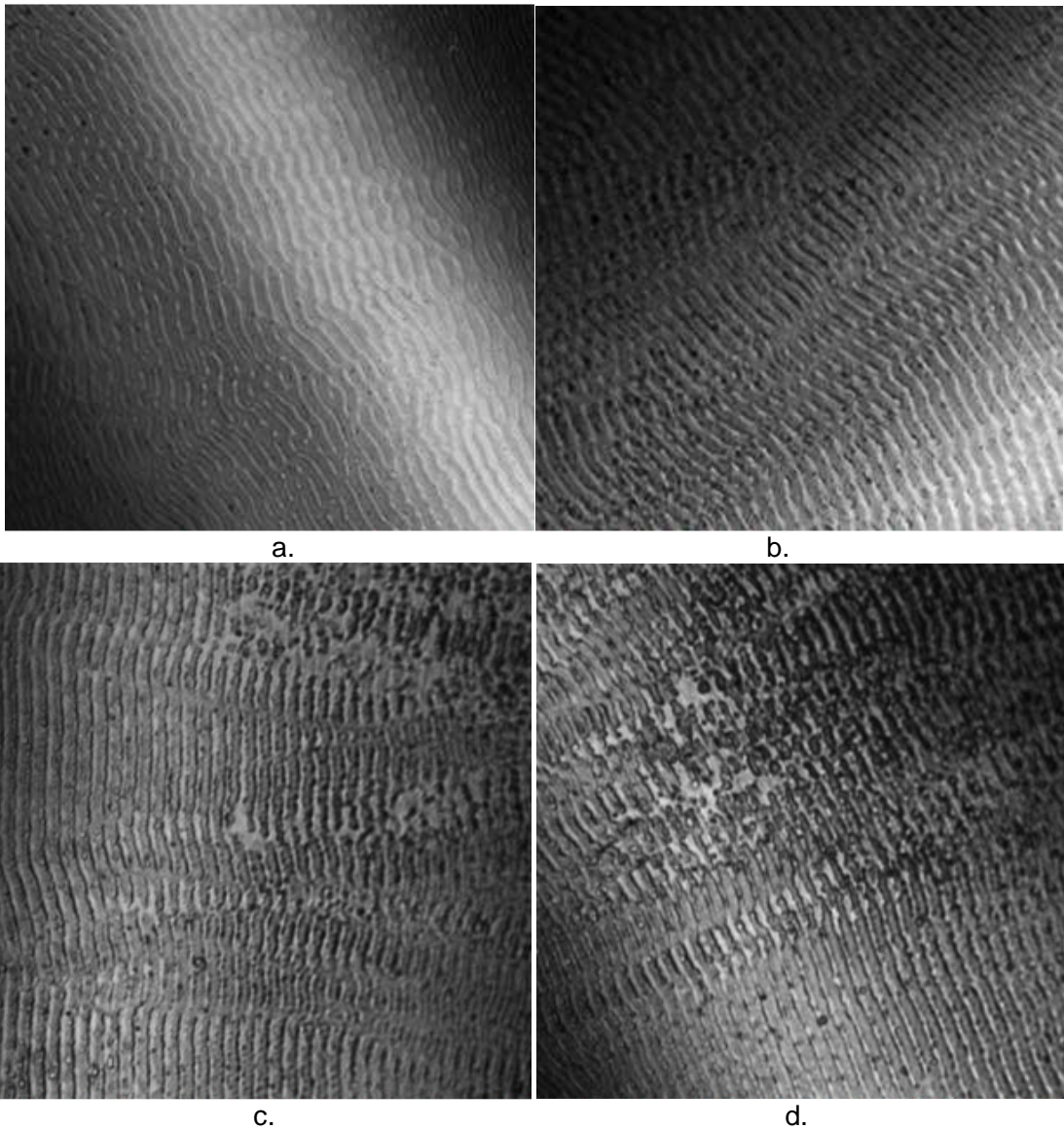
Por otra parte, en las Fig. 4-11 c y d se observan redes más definidas, pero también zonas donde el material no se ha removido completamente, evitando la formación de redes ópticamente limpias. Es posible que el origen de estas zonas sea debido a que el flujo de gas de aporte no remueve eficientemente el material, lo que produce que el material se enfríe y se funda en zonas localizadas.

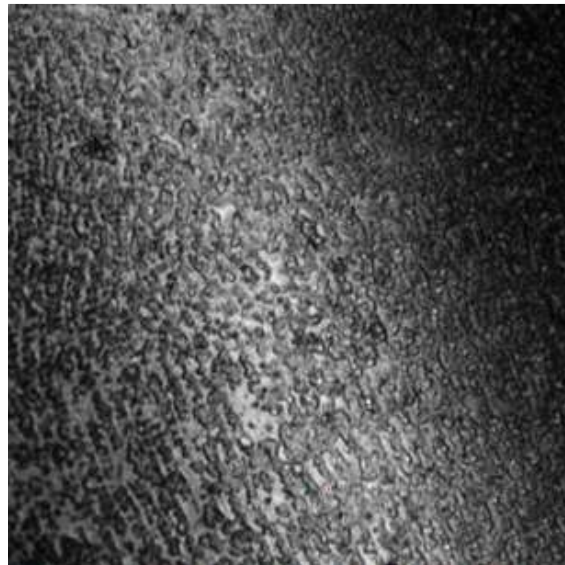
El caso de la Fig. 4-11 d corresponde a una muestra tratada con  $2000$  pulsos donde ya no se observa formación de redes, apenas una estructura que evidencia su destrucción debido al exceso de energía aplicada.

Estos resultados sugieren que existen energías óptimas de formación de redes, las que se consideraron en un intervalo de 600 a 1400 pulsos láser con previa modificación del flujo de gas de arrastre y energías destructivas superiores a 1700 pulsos donde se empiezan a obtener superficies semejantes a las encontradas sin gas de arrastre y que servirían en estudios referentes a silicio poroso.

Estas estructuras han sido reportadas previamente sobre metales por diferentes autores [27, 51, 52], pero con áreas afectadas por la radiación láser menores y con modificaciones al proceso de este trabajo.

**Figura 4-11:** Imágenes de MLC de muestras atacadas a diferentes cantidades de pulsos láser, con asistencia de gas de arrastre a una presión de 40 psi. a. 300 Pulsos, área  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ . b. 400 Pulsos, área  $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ . c. 800 Pulsos, área  $38 \times 38 \mu\text{m}^2$ . d. 1200 Pulsos, área  $36 \times 36 \mu\text{m}^2$ . e. 2000 Pulsos, área  $36 \times 36 \mu\text{m}^2$ .

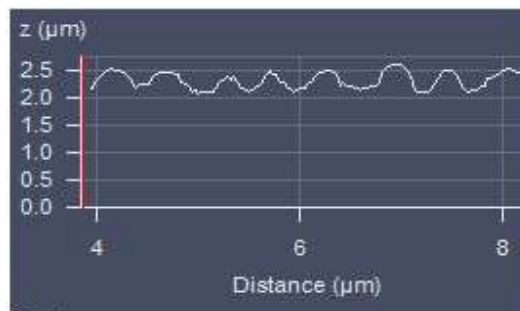




e.

En la Tabla 4-4 se presenta un resumen de los valores de constantes de redes en función del número de pulsos de diferentes muestras en que se presentan estructuras en forma de redes. Vale aclarar que aquí se considera que el efecto de la formación de superficies con tendencias direccionales es debido a la línea láser de 532 nm, ya que si se tiene en cuenta las medidas de  $l_{abs}$  e incrementos de temperatura debido a cada línea láser, se podrá notar que la línea láser de 1064 nm tiene una mayor penetración, disipando su efecto dentro del material, con un aporte considerable en el aumento de temperatura; el ultravioleta, por el contrario, afecta la superficie del material y su efecto incrementará la temperatura de la frontera material; el visible tiene una acción intermedia, haciendo que la línea láser de 532 nm actúe superficialmente con una penetración semejante a los espesores obtenidos en las muestras estudiadas. Esta misma línea del visible del láser también es la causante de crear un frente de onda estacionario formado por la onda incidente y la onda reflejada por el silicio, el cual muy probablemente se imprime sobre la superficie del silicio generando las redes de difracción. Según H. Misawa et al [40], estas formaciones se asocian a la componente de campo eléctrico del haz láser, por ser mucho más fuerte que la componente del campo magnético.

**Figura 4-12:** Perfil obtenido por MLC de una muestra atacada con asistencia de gas.



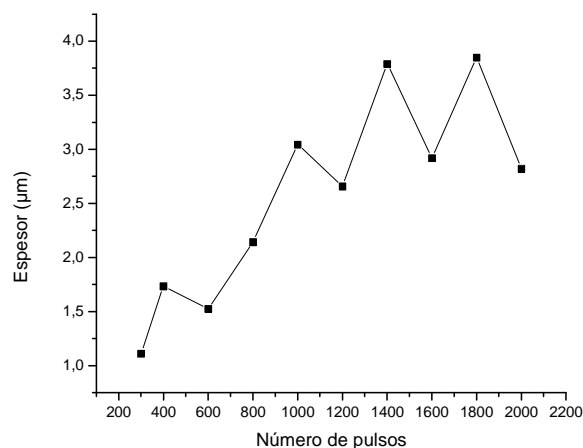
**Tabla 4-2:** Número de pulsos contra constante de red.

Pulsos	Constante de red (nm)
400	571
600	547
800	537
1200	538
1600	533
1800	555
2000	No se forman

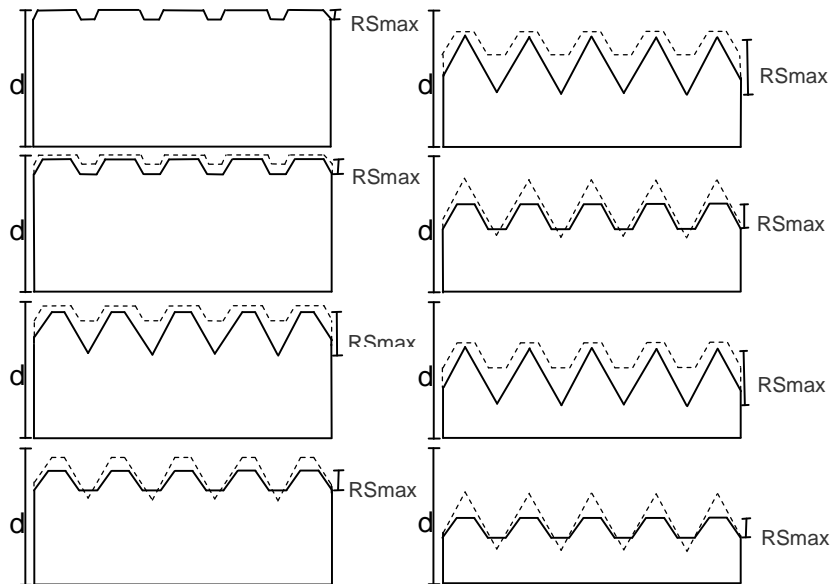
Los valores de espesor de las muestras irradiadas en función del número de pulsos se presentan en la Fig. 4-13. Ellos fueron calculados mediante el software del equipo de MLC el cual usa la máxima profundidad de la rugosidad ( $R_{smax}$ ). Esta gráfica nos presenta un comportamiento creciente – decreciente. Este comportamiento se puede explicar mediante el esquema de la Fig. 4-14, en la que se muestra cómo evoluciona el perfil de la superficie del silicio atacado, en donde la distancia  $d_i$  indica la variación del espesor en la muestra a partir de los 600 pulsos y  $R_{smax}$  la variación del espesor de la capa afectada.

Con una dosis de 600 pulsos el perfil indica pozos con bajas profundidades. Cuando se incrementa el número de pulsos aumenta la profundidad y las paredes de los pozos se adelgazan. En el siguiente, el aumento de pulsos funde las crestas, el material fundido y evaporado se deposita en el fondo de la red disminuyendo la profundidad. En los pasos siguientes el proceso se repite. En la Fig. 4-14. b, se puede ver la variación de  $R_{smax}$ , la que presenta un comportamiento semejante a la variación de este valor presente en la Fig. 4-13.

Con este modelo podemos determinar dónde encontrar mayores profundidades de red, dónde se tendrían redes óptimas.

**Figura 4-13:** Espesor en función del número de pulsos para muestras con asistencia de gas.

**Figura 4-14:** a. Esquema de la evolución del perfil de la superficie de silicio atacado con diferente número de pulsos. b. Variación de  $R_{smax}$  durante el proceso.



a.

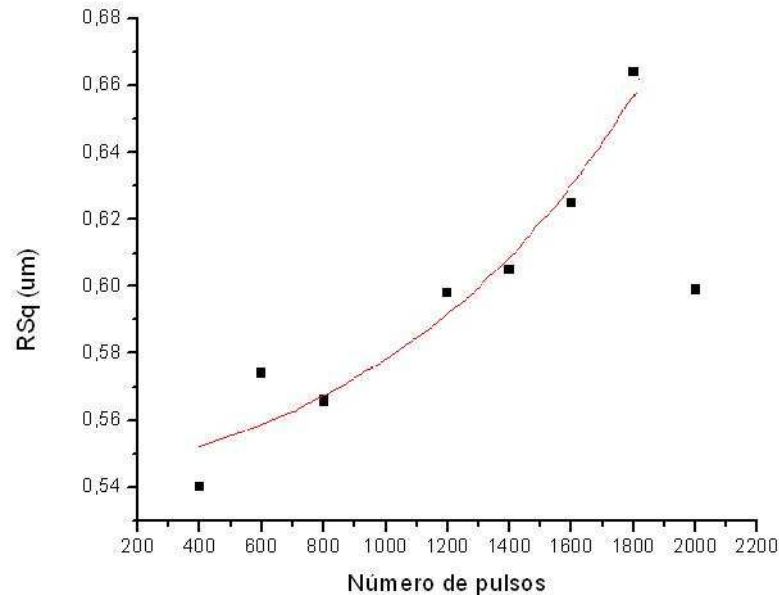


b.

La Fig. 4-15 presenta el parámetro de rugosidad desviación cuadrática media ( $R_{sq}$ ) en función del número de pulsos para muestras atacadas con asistencia de gas. Se observa un crecimiento exponencial con un  $r^2$  igual al 98%. En el momento en que se llega a límite donde las energías de tratamiento son destructivas el valor de  $R_{sq}$  decae considerablemente, en este caso puede presentarse que los picos se refundan y este material se re-solidifique en la parte inferior de los valles o cráteres, disminuyendo considerablemente las variaciones de alturas.



**Figura 4-15:** RSq en función del número de pulsos, para muestras atacadas con asistencia de gas.



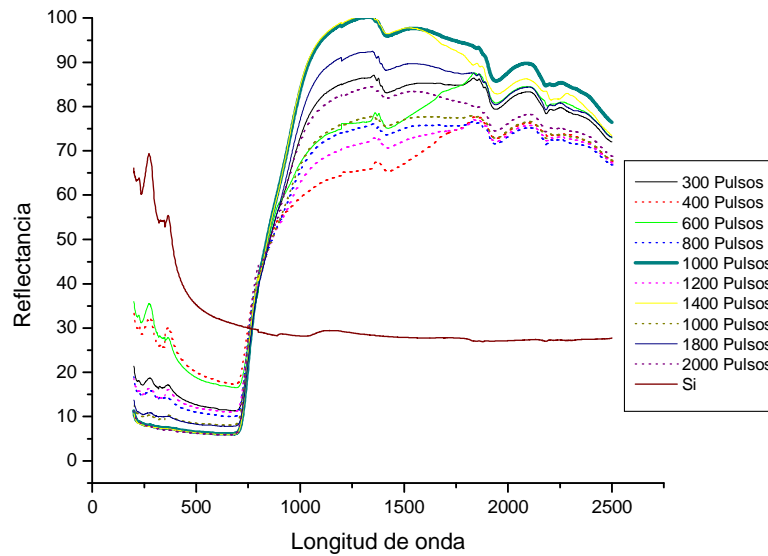
#### 4.2.2 Reflectancia de muestras irradiadas con asistencia de gas

En la Fig. 4-16 se muestran los espectros de reflectancia de obleas de Si atacadas con asistencia de gas, teniendo como parámetro variable la energía láser suministrada al silicio. La grafica permite observar, por un lado, que en la región del ultravioleta la reflectancia decae desde un 35% hasta aproximadamente un 10% en muestras que han sido tratadas con dosis desde 200 a 2000 pulsos y, por otro lado, en el intervalo de 700 a 1200nm hay un fuerte incremento en la reflectancia que crece desde un 6% hasta un 99 % y, dado que en esta misma región del infrarrojo cercano todas las muestras presentan equivalentes porcentaje de reflexión, se presenta un intercepto con la reflectancia del silicio monocristalino en 751 nm y 30% de reflexión. Finalmente, a partir de los 1830 nm la reflectancia sufre cambios desde 78% hasta un 68% para redes con espesores de 1 a 4  $\mu\text{m}$ .

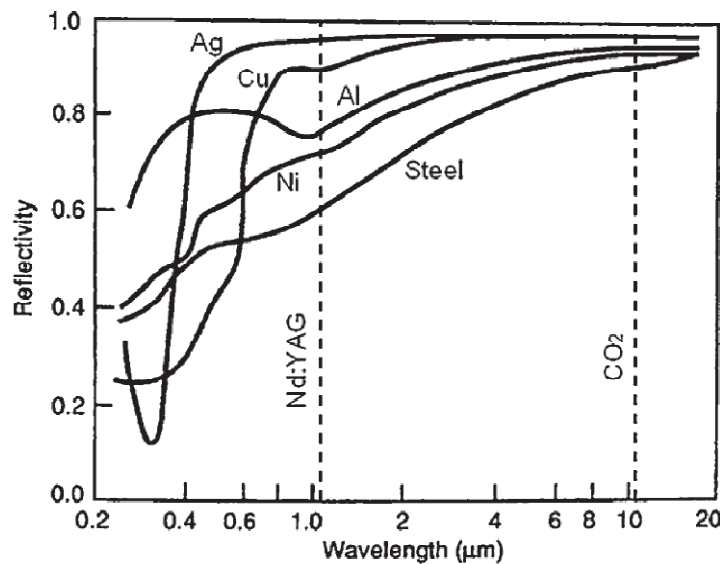
El aumento de la reflexión en la región del infrarrojo ( $\lambda > 800\text{nm}$ ) muy probablemente se debe a que la longitud de onda incidente es aproximadamente 3 veces el periodo de la red, lo que produce que la onda mayoritariamente se refleje.

El comportamiento óptico de los resultados presentados en la Fig. 4-16 son comparables a medidas de reflectancia reportadas en metales, como se muestra en la Fig. 4-17.

**Figura 4-16:** Espectros de reflectancia medidos en muestras de Si monocristalino atacadas con asistencia de gas.



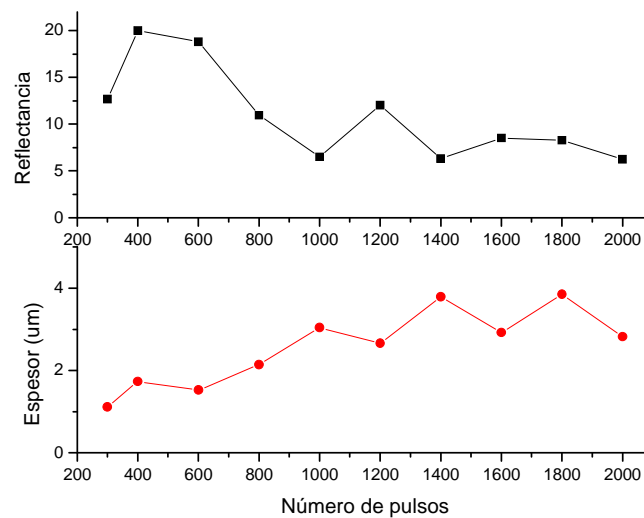
**Figura 4-17:** Espectros de reflectancia de varios metales reportados en la literatura [37].



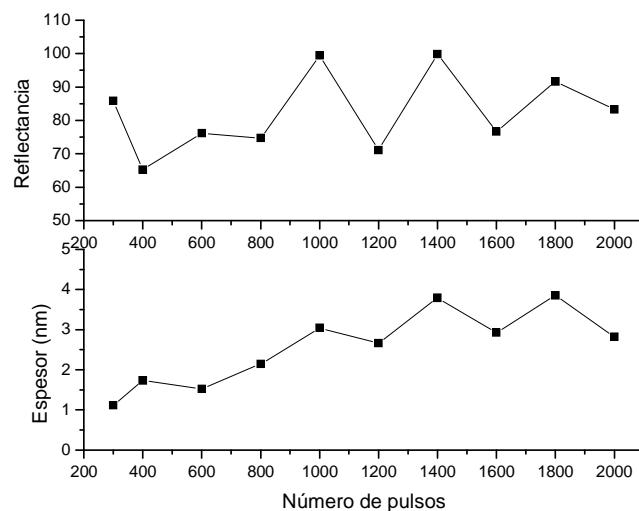
Las figuras 4-18 presentan el comportamiento de la reflectancia a tres longitudes de onda características del espectro electromagnético, junto con la medida del espesor en función del número de pulsos. Para el caso de la longitud de onda de 500 nm se tiene que a partir de los 600 pulsos láser, si el espesor aumenta la reflectancia disminuye, es decir, está en contrafase, comportamiento causado, posiblemente, a que para mayores espesores se acoplaran mas longitudes de onda; por ejemplo, para una dosis de 1000

pulsos se tiene un espesor de 3.044  $\mu\text{m}$  donde se pueden acoplar 6 longitudes de onda de 500 nm y para 1200 pulsos el espesor es de 2.6  $\mu\text{m}$  en donde solo se acoplarán 5 longitudes de onda. Otra situación se presenta para el caso de la longitud de onda de 1250 nm, en donde a partir de los 800 pulsos láser, si el espesor aumenta la reflectancia también aumenta, es decir, están en fase. Finalmente, y completando el panorama, el caso de la longitud de onda de 2500 nm presenta que la reflectancia oscila entre dos valores constantes. Todos estos comportamientos muestran a las claras que se puede controlar el valor de la reflectancia en diferentes regiones del espectro electromagnético a través del número de pulsos con que se realiza el ataque.

**Figura 4-18:** Reflectancia y espesor en función del número de pulsos, a. 500 nm, b. 1250 nm y c. 2500 nm.



a



b



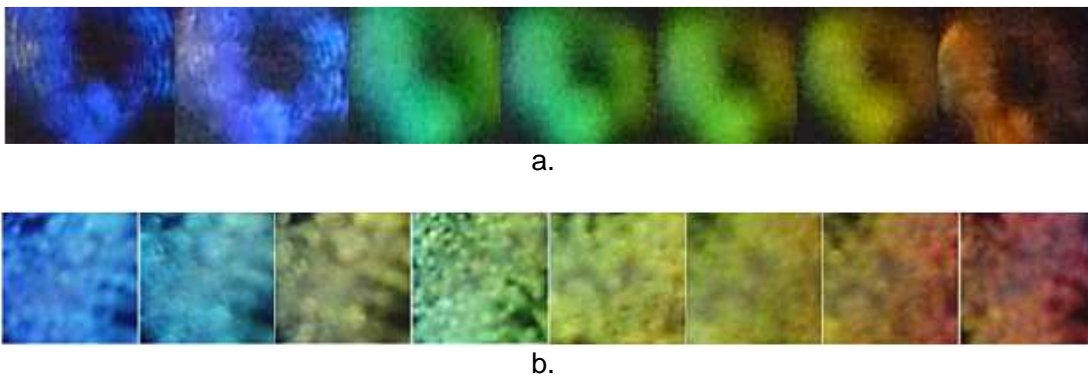
- **Espectro Electromagnético de reflexión en función del ángulo de observación.**

En la Fig. 4-20 se presenta el espectro electromagnético en la región del visible, con la idea de que servirá como referencia con el espectro de reflexión de la luz blanca incidente sobre la red obtenida en este trabajo (Fig. 4-21), la cual fue tomado haciendo uso del dispositivo presentado en la Fig. 3-11.

**Figura 4-20:** Espectro electromagnético típico en la región del visible.



**Figura 4-21:** Espectro electromagnético de una red de difracción obtenida este trabajo. a. reflexión en el área total de la muestra. b. reflexión de una fracción del área total.



La Fig. 4-21 permite corroborar experimentalmente el comportamiento óptico de las muestras tratadas como una red de difracción. Se puede observar el espectro de reflexión a diferentes ángulos de reflexión, lo que es semejante a los máximos de reflexión en una red o elemento óptico dispersivo. Estas imágenes nos sugieren que por este método podemos obtener redes con una buena resolución espectral.

Finalmente, se midió el número de líneas por milímetros y se encontró un valor de 1750 líneas/mm. Vale decir que este valor es superior a las publicadas para redes comerciales donde se tienen: STAR ANALYSER 100 líneas / mm; astro media 1000 líneas / mm, LASANY 590 líneas/mm.



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

En este trabajo se logró determinar que la variación de parámetros como la asistencia de gas y cantidad de pulsos láser permite obtener diferentes morfologías superficiales. Las cuales tienen una gran dependencia con estos parámetros.

En las muestras tratadas sin asistencia de gas se producen leves indicios de formaciones unidireccionales y superficies semejantes a las reconocidas como silicio poroso. La cantidad de pulsos láser determina la profundidad de la capa afectada en el proceso, se determinó una relación creciente y lineal entre estos parámetros, variando desde 1  $\mu\text{m}$  a 5,8  $\mu\text{m}$  y desde 200 a 2000 pulsos respectivamente, con un  $r^2$  0,98 y una pendiente de 0,0027  $\mu\text{m}/\text{numero de pulsos}$ , la que representa la tasa de remoción de material. La rugosidad aumenta con una tendencia logarítmica que sugiere que al incrementar la cantidad de pulsos, la desviación con respecto a la media de las altura se volverá constante, tendiendo a un valor de aproximadamente 0.75  $\mu\text{m}$ . Los índices de refracción obtenidos para estas muestras son similares a los reportados para SP producido por anodización catódica.

De las muestras tratadas con asistencia de gas, se observó un gran efecto de la polarización del haz láser sobre las estructuras obtenidas. Se determinó que en este proceso existen energías inocuas (menor a 300 pulsos), óptimas (entre 600 y 1400 pulsos) y destructivas (mayores a 1700 pulsos) para la producción de redes. También se determinó una relación entre el espesor y el porcentaje de reflectancia, al igual que se estableció que existen porcentajes de reflexión iguales para redes de diferentes espesores.

La evidencia experimental muestra que la rugosidad aumenta con un crecimiento exponencial, con un  $r^2$  igual al 98%, y decae fuertemente para dosis de 2000 pulsos, esto debido a que las estructuras se destruyen. Para las redes se determinó una constante de red de  $547 \pm 13$  nm, la que se relaciona con la longitud de onda de la línea láser de 532nm y sus pequeñas variaciones dependerán del ángulo entre el haz láser y la muestra.

También se determinó que para la producción de redes de difracción mediante el método utilizado en este trabajo es indispensable la asistencia de gas de arrastre que remueva el material fundido ó evaporado.

Del análisis de reflectancia se determinó que la gran reflexión en el intervalo del infrarrojo es debido a la red de difracción, ya que estas longitudes de onda no pueden atravesar por los espacios de la red y es mayoritariamente reflejada.

El índice de refracción calculado en el rango de infrarrojos de obleas de silicio con estructuras periódicas muestra un comportamiento más cercano a un material metálico que a un material semiconductor.

## 5.2 Recomendaciones

Este trabajo puede representar el inicio de varias investigaciones en ablación láser. Algunos estudios que podrían continuar son:

- Irradiar muestras con longitudes de onda individuales y combinadas, el sistema separador de haces ya se encuentra construido.
- Variar la presión de gas de arrastre para lograr superficies ópticamente más limpias y analizar diferentes estructuras con mayor cantidad de pulsos.
- Producir muestras con gases diferentes para estudiar su efecto.
- Durante el proceso de preparación de muestras, ubicarla a una distancia diferente de la cintura del láser para, así, analizar si por el efecto de difracción del haz se obtienen redes con parámetros de redes superiores.
- Estudiar la formación de SP.



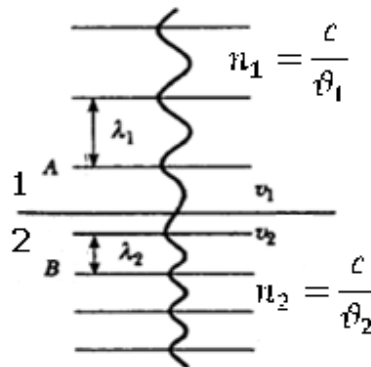
## A. Anexo: Índice de refracción y ley de Snell

En general, la rapidez de la luz en cualquier material es menor que su rapidez en el vacío. Es conveniente definir al índice de refracción  $n$  de un medio como.

$$n = \text{Rapidez de la luz en el vacío} / \text{rapidez de la luz en el medio} = c/v \quad \text{Ec.A-1}$$

A partir de esta definición vemos que el índice de refracción es un número adimensional mayor a la unidad en materiales comunes en la naturaleza, ya que  $v$  siempre es menor que  $c$

Figura A-1. Frente de onda que se mueve del medio 1 al medio 2.



A medida que la luz viaja de un medio a otro, su frecuencia no cambia pero su longitud de onda sí. Para ver por qué ocurre esto, considere la figura 1. Frentes de onda pasan a un observador en el punto A del medio 1 con una cierta frecuencia e inciden sobre la frontera entre el medio 1 y el medio 2. La frecuencia con la cual los frentes de onda pasan a un observador en el punto B en el medio 2 debe igualar la frecuencia a la cual pasan al punto A. Si esto no fuera el caso, los frentes de onda se apilarían, se destruirían o crearían en la frontera. Por tanto, debido a que la relación  $v=f\lambda$  debe ser válida en ambos medios, en virtud de que  $f_1=f_2=f$ , vemos que:

$$v_1=f\lambda_1 \quad \text{y} \quad v_2=f\lambda_2 \quad \text{Ec.A-2}$$

Ya que  $v_1 \neq v_2$  se concluye que  $\lambda_1 \neq \lambda_2$ .

Se obtiene una relación entre el índice de refracción y la longitud de onda al dividir la primera ecuación de (6.5) entre la segunda, y después usando la ecuación (6.4), tenemos:

$$\lambda_1 / \lambda_2 = v_1 / v_2 = (c/n_1) / (c/n_2) = n_2 / n_1 \quad \text{Ec.A-3}$$

La cual produce:

$$\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2$$

Si el medio 1 es el vacío, o aire para todos los fines prácticos, entonces  $n_1=1$ . En consecuencia se concluye de la ecuación (6.6) que el índice de refracción de cualquier medio puede expresarse como la relación:

$$n = \lambda / \lambda_n \quad \text{Ec.A-4}$$

Si reemplazamos el término  $v_1/v_2$  con  $n_1/n_2$  en la ecuación (6.6) obtenemos:

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \quad \text{Ec.A-5}$$

Conocida como la ley de Snell.

## B. Anexo: Ecuaciones utilizadas por el software de MLC

Medidas en perfiles 2D

Altura promedio de todos los valores del perfil ( $R_c$ )

$$R_c = \frac{1}{N_y} \sum_{j=1}^{N_y} Z(x, y_j)$$

$N_x, N_y$ : número de píxeles en dirección X o Y.

Desviación aritmética media de todos los valores de altura ( $R_a$ )

$$R_a = \frac{1}{N_y} \sum_{j=1}^{N_y} [Z(x, y_j) - R_c]$$

Desviación cuadrática media de todos los valores de altura ( $R_q$ )

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N_y} \sum_{j=1}^{N_y} [Z(x, y_j) - R_c]^2}$$

Pico máximo de altura

$$R_p = R_{max} - R_c$$

Máxima profundidad de la rugosidad  $R_t$ , diferencia máxima de altura de la topografía en general a lo largo de un perfil.

$$R_t = Z_{max} - Z_{min}$$

Clasificación de la topografía en la zona, 5 elementos iguales, rectángulos en el modo 2D.

Rugosidad media  $R_z$  profundidad:

$$R_z = \frac{Z_{max1} - Z_{min1} + Z_{max2} - Z_{min2} + Z_{max3} - Z_{min3} + Z_{max4} - Z_{min4} + Z_{max5} - Z_{min5}}{5}$$

Un promedio de valores de  $R_t$  de los cinco elementos de área única. Cuando se combinan, los dos parámetros proporcionan información acerca de la homogeneidad de la superficie. Grandes diferencias indican inclinación pronunciada de la superficie global o de los picos.

Rugosidad de la profundidad máxima Rmax:

$$R_{max} = \text{Max}(Z_{max1} - Z_{min1}, Z_{max2} - Z_{min2}, Z_{max3} - Z_{min3}, Z_{max4} - Z_{min4}, Z_{max5} - Z_{min5})$$

Máximo valor de Rt de los 25 elementos de área única

Parámetros de amplitud 3D (Topografía rugosidad):

Cálculo de parámetros de rugosidad: los siguientes cálculos se realizarán sobre toda la superficie analizada.

Altura promedio (Sc)

$$RS_c = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} Z(x, y_j)$$

Nx, Ny número de píxeles en dirección X o Y.

Desviación aritmética media de los valores de altura (RSa)

$$RS_a = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} [Z(x, y_j) - RS_c]$$

Desviación cuadrática media de las alturas (RSq)

$$RS_q = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} [Z(x, y_j) - RS_c]^2}$$

Máxima profundidad de la rugosidad, diferencia máxima de altura de la topografía en general.

$$RS_t = Z_{max} - Z_{min}$$

Clasificación de la topografía en 25 elementos de igual área.

Promedio de profundidad

$$RS_z = \frac{Z_{max1} - Z_{min1} + Z_{max2} - Z_{min2} + \dots + Z_{max25} - Z_{min25}}{25}$$

Grandes diferencias son indicativas de inclinación pronunciada de la superficie global o de los picos.

Máxima profundidad de la rugosidad

$$RS_{max} = \text{Max}(Z_{max1} - Z_{min1}, Z_{max2} - Z_{min2}, \dots, Z_{max25} - Z_{min25})$$

## Bibliografía

- [1]. M. Campo, A. Blaschke, W. Rivera. Características I-V-t de diodos a base de silicio poroso con propiedades fotovoltaicas. Revista Colombiana de Física, vol. 40, No. 2, Julio 2008
- [2]. Stefan Linder. Tecnología de encapsulado y desarrollos futuros. Revista ABB 1/2007, páginas 62-66
- [3]. SANYO Electric Co. Ltd. SANYO Develops HIT Solar Cells with World's Highest Energy Conversion Efficiency of 23.0%. URL:<http://www.SANYO.com>
- [4]. Jesus A. del Alamo. Microelectrónica de Si: de la era de los ordenadores a la era de Internet. NOVATICA, may.-jun. 2000, Especial 25 aniversario paginas 54-62
- [5]. A. Patiño, A. Ramírez, A. Salmeron, A. Zehe. Alambres Nanometricos y Conductores Moleculares en Aplicaciones de Nanoelectronica Integrada. Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica 2004, 2(1), 152-162
- [6]. H. Castro Gutiérrez. Transistores bipolares con emisores de polisilicio y de heterouniones de silicio-germanio. Revista RE TÁKVN Volumen II – Número 1, Junio - Año 2009 paginas 76-85
- [7]. J. E. Alfonso, H. M. Martínez, J. Torres. Fabricación de silicio poroso mediante láser pulsado multilínea. Revista Colombiana de física, vol. 40, Bogotá, 2007.
- [8]. C. Peña, J. Torres. Calculo Para determinar las constantes ópticas en películas delgadas de silicio poroso. Revista Colombiana de física, vol. 33, No 2. 2001.
- [9]. H. M. Martinez, J. Torres. L. D. Carreño. Efecto de la adsorción de CO sobre las propiedades de transporte eléctrico en películas delgadas de silicio poroso. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales 2009; S1 (3): 995-998
- [10]. B. G. Rasheed, H. S. Mavi, A. K. Shukla, S. C. Abbi, K. P. Jain. Surface reconstruction of silicon and polysilicon by Nd:YAG laser etching: SEM, Raman and PL studies. Materials science and engineering B79 2001, 71-77
- [11]. X. Zhao, O. Schoenfeld, S. Nomura, S. Komuro, Y. Aoyagi, T. Sugano. Nanocrystalline Si: a material constructed by Si quantum dots. Materials Science and Engineering B35 (1995) 467-471
- [12]. O. Bisi. Porous silicon. University Trento Italy
- [13]. S.V. Gaponenko, E. P. Petrov, U. Woggon, O. Wind, C. Klingshirn, Y. H.Xie, I. N. Germanenko, A. P. Stupak. Steady-state and time resolved spectroscopy of porous silicon. Journal of Luminescence 70, 1996, paginas 364-376
- [14]. Taylor & Francis Group. Laser Beam Shaping Applications. Published in 2006 by CRC Press
- [15]. J. M. Arroyo Osorio. Investigación sobre o uso da texturização a laser na preparação da superfície a ser recoberta em ferramentas de metal duro para fresamento. 2009

- [16]. G.O. Corti, P. Martin, M. Marticorena, F. Golmar, A.N. Alcaraz, G. Quintana (1) y F. Audebert. Modificación superficial de titanio mediante láser nd:yag en atmósfera de argón. San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007
- [17]. Raghuvir Singh, A. Kurella and Narendra B. Dahotre. Laser Surface Modification of Ti-6Al-4V: Wear and Corrosion Characterization in Simulated Biofluid. JOURNAL OF BIOMATERIALS APPLICATIONS Volume 21 — July 2006
- [18]. J. M. Albella. Laminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones. Consejo superior de investigaciones científicas. Madrid 2003.
- [19]. J. Castro, S. Vazquez Montiel, J. Hernandez de la Cruz, O. Garcia, W. Calleja Arriaga. Optica difractiva: una revisión al diseño y construcción de sistemas ópticos empleando lentes difractivas. Revista Mexicana de Física 52 (6) Diciembre 2006 paginas 479-500.
- [20]. E. Loewen, Diffraction Grating Handbook, sexta edicion 2005.
- [21]. A. Rodriguez, R. Ortega. Obtención de rejillas de difracción holográficas con la ayuda de un láser de Helio-Neon. Instrumentación y desarrollo vol 2 No 8/1988.
- [22]. J. P. Marsh, D. J. Mar, D. T. Jaffe. Fabrication and Performance of Silicon Immersion Gratings for Infrared Spectroscopy. Department of Astronomy, Univ. of Texas at Austin, 1 University Station C1400, Austin, TX 78712.
- [23]. D. J. Mar, J. P. Marsh, D. T. Jaffe. Micromachined silicon grisms for infrared optics. De partment of Astronomy, The University of Texas at Austin, 1 University Station, Austin, TX 78712-0259
- [24]. J. Torres, F. Fajardo. Effects of rare earth impurities on the photoluminescence spectra of p-type porous silicon. Phys. Stat. sol. 2, No 10,3730-3733, 2005
- [25]. H. S. Mavi, B. G. Rasheed, A. K. Shukla, S. C. Abbi, K. P. Jain. Photoluminescence study of Nd:YAG laser etched silicon. Journal of non-crystalline solids 286, 2001, 162-168
- [26]. A. V. Kabashin, M. Meunier. Laser-induced treatment of silicon in air and formation of Si/SiOx photoluminescent nanostructured layers. Materials science and engineering B101, 2003, 60-63
- [27]. A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Spectral and polarization responses of femtosecond laser-induced periodic surface structures on metals. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 103, 043513 \_2008
- [28]. S. Horita, H. Kaki, and K. Nishioka. Surface modification of an amorphous Si thin film crystallized by a linearly polarized Nd:YAG pulse laser beam. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 102, 013501 \_2007
- [29]. K. Nishioka, and S. Horita .Periodic Alignment of Silicon Dot Fabricated by Linearly Polarized Nd:YAG Pulse Laser. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 910, 2006 Materials Research Society
- [30]. P. G. Hewitt. Física conceptual. Novena edición, Pearson Educacion, Mexico, 2004.
- [31]. A. Carnicer, I. Juvells. Apuntes de Óptica Física, Universitat de Barcelona, Enero de 2003
- [32]. A. E. Pap, K. Kordas, J. Vahakangas, A. Uusimaki, S. Leppavuori, L Pilon, S Szatmari. Optical properties of porous silicon. Part III: Comparison of experimental and theoretical results. Optical Materials 28 (2006) 506–513.
- [33]. A. P. Hakhoyan, S. V. Melkonyan, FEATURES OF THE REFRACTIVE INDEX OF POROUS SILICON WITH GRADIENT POROSITY, Armenian Journal of Physics, vol. 1, 2008, pp. 146-150.

- [34]. <http://refractiveindex.info/?group=CRYSTALS&material=Si>
- [35]. É. González, El láser: principios básicos, Universidad Santo Tomas, 2003 - 184
- [36]. V. I. Esquembre, J. A. Villacrosa, C. B. Salat, C. M. Abbad, G. P. Mena. Láser endovenoso. Grupo Láser Endovenoso Español.
- [37]. J. C. Ion, "Láser Processing of Engineering Materials", Elsevier Butterworth-Heinemann, UK, 2005.
- [38]. M. Dickey, C. Holswade, L. Shealy. Laser Beam Shaping Applications. Taylor y Francis Group. Published in 2006 by CRC Press.
- [39]. N. B. Dahotre, S. P. Harimkar. Laser Fabrication and Machining of Materials. 2008 Springer Science + Business Media, LLC
- [40]. H. Misawa, S. Juodkazis, 3D laser microfabrication principles and applications, Wiley-Verlag, Weinheim, 2006.
- [41]. Física en la ciencia y en la industria, Alan H. Cromer y Julian Hernandez Ferrer.
- [42]. X. Wang, G. Lim, F. Ng, W. Liu and S. Chua, Applied Surface Science. 252 (2005) 1492.
- [43]. Á M. Nistal, Microscopía láser confocal, Servicio de Proceso de Imágenes. Universidad de Oviedo.
- [44]. Carl Zeiss Microlmaging GmbH, LSM Operating Manual, Jena Germany
- [45]. S. White, Evaluation of the Cary Absolute Specular Reflectance accessory for the measurement of optical constants of thin films, Physics Department, Sydney University, Sydney, New South Wales
- [46]. José Antonio Rubio Sola, *Diseño de circuitos y sistemas integrados, Edición de la universidad Politecnica de Cataluña 2003*
- [47]. Towards the Development of Electrical Biosensors Based on Nanostructured Porous Silicon
- [48]. R. Peña Sierra, R. G. Romero, G. Aguila Rodríguez. Estudio de la morfología superficial del SP. *Superficies y Vacío*, 13, 92-96, Diciembre 2001
- [49]. A. F. Beloto, M. Ueda, E. Abramof, J.R. Senna, M.D. da Silva, C. Kuranaga, H. Reuther, A. Ferreira da Silva, I. Pepe, Surface and Coatings Technology 156 (2002)
- [50]. Y. Jiao, K. Wang, X. Wang, L. Wang, C. Jia, Y. Jiang, J. Zhang, F. Lu. Ion beam etched diffraction gratings in fused quartz and lithium niobate, School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan, China, August 2006.
- [51]. T. Sano, M. Yanai, E. Ohmura, Y. Nomura, I. Miyamoto, A. Hirose, K. F. Kobayashi. Femtosecond laser fabrication of microspike-arrays on tungsten surface. Applied Surface Science 247, 2005.
- [52]. K. A. Al-Naimee, Nanostructure formation in Silicon photovoltaic cell surface by femtosecond laser pulses. Indian Journal of Science and Technology Vol. 3 No. 3 (Mar 2010)