

MODIFICACIONES Y DINÁMICAS INDUCIDAS EN LA SUPERFICIE DE SEMICONDUCTORES CON LÁSERES DE PULSO CORTO Y ULTRACORTO

Noemi Casquero Maroto

Programa de Doctorado en Materiales Avanzados y Nanotecnología

Instituto de Óptica "Daza de Valdés" - CSIC

Departamento de Física de Materiales - Facultad de Ciencias

Madrid, 2023

Tesis dirigida por:

Dr. Jan Siegel

Dr. Mario García Lechuga

Tutora:

Dra. Patricia Haro González



A mi madre.
A Hugo, Erika y Marcos.

Aspiro, señores, a que reconozcáis que la mujer tiene destino propio; que sus primeros deberes naturales son para consigo misma, no relativos y dependientes de la entidad moral de la familia que en su día podrá construir o no construir; que la felicidad y dignidad personal tiene que ser el fin esencial de su cultura, y que, por consecuencia de este modo de ser mujer, está investida del mismo derecho a la educación que el hombre.

EMILIA PARDO BAZÁN

Agradecimientos

Todo pasa y todo queda, y en estas líneas quiero que *queden* las personas que me han acompañado en este *camino* y haciendo posible esta tesis.

A mis directores de tesis, aunque oficialmente son dos, considero que son tres. Jan gracias por enseñarme de forma fácil las cosas difíciles de la ciencia y tener tanta paciencia conmigo. Javier gracias por tu ayuda durante estos años, tanto académica como personalmente. Mario gracias por tu ayuda especialmente este último año.

Quiero agradecer a los miembros del GPL del Instituto de Óptica del CSIC estos años compartidos. Gracias Pepe y Rosalía, por ayudarme siempre que lo necesité aunque no lo pidiese, sois un gran ejemplo de científicos y personas. Gracias a los posdoc con los que he tenido la suerte de compartir parte de mi formación. A Yass por enseñarme tanto aún tanto tiempo después; a Manuel por tu amabilidad, eres un referente de vida; a Carlota por tus buenas palabras y ayudarme siempre, que suerte que llegaras; a Camilo por permitirme aprender tanto de ti. Al equipo técnico del GPL, Fátima y Marina, la ciencia sin técnicos no existiría, gracias por todo vuestro trabajo, vuestra amabilidad y ayuda.

A *Mi Hente* del IO que afortunados fuimos al compartir ese verano juntos y todos los planes que vinieron después: Pilar, Elena, Javi, Raúl y Alicia. Gracias Rocío por pasar de rival a amiga, gracias por compartir mi obsesión por los michis. A los gatitos del IO, porque sí.

A todas las personas que trabajan en el IO, personal de administración, limpieza y mantenimiento que son fundamentales. A Patricia Haro, gracias por ser mi tutora de tesis. Al personal de la EDUAM y los coordinadores del Programa de Doctorado por resolver todas mis dudas durante estos años.

Al LP3, especialmente a Adong, David y Olivier, por su ayuda y amabilidad en los experimentos en Marsella. Al Grupo de Investigación en Aplicaciones de los láseres y Fotónica de la USAL que me descubrió el mundo de la óptica y los láseres, especialmente a Javier Rodríguez Vázquez de Aldana. A Miguel Martínez Calderón por enseñarme tanto en mis años en San Sebastián.

A Vega, Bea, Laura, Ana y a Javi, Sergio, César y Ger, sois los mejores amigos que se puedan tener, sois casa, que suerte coincidir y sufrir en la carrera de Física con vosotros. A Nere, por estar siempre ahí. A Andrea por esos tiempos arevalenses y aunque pasen los años sigas ahí. A Alfonso, Dani, Jaime, Lucía y mis amigos de Arévalo. A Emilio, Silvia, Lucía, Yerai y Jairo, habéis hecho mi vida en Miranda mucho más feliz. A Carol por ayudarme en los momentos más oscuros. A las personas que me acompañaron en algún momento de este *camino*.

A las mujeres de mi vida/familia, Yaya, tías, Sara, María y Angélica gracias por ser mis referentes cada una en su propia vida. A mis primos y primitos, a ver si nos vemos más.

A Hugo por cuidarme durante toda mi vida y por darnos a Marcos, que suerte tengo de ser tu tía pequeño. A mi madre por hacer lo posible y lo imposible por nosotros. Gracias por ir siempre a buscarme fuese donde fuese, gracias por animarme siempre a saltar y estar ahí si me caigo. Que afortunados somos de tenerte como madre. A Calcetines (Por Unos Días) eres todo lo que siempre quise.

A Erika, el 50% de mí, tu nombre también debería aparecer en la portada. Eres la mayor suerte de mi vida. Por seguir aprendiendo siempre juntas y seguir *haciendo camino al andar*.



Índice

Resumen	v
Abstract	vii
Introducción	1
Capítulo 1. Fundamentos físicos en la interacción entre pulsos láser y semiconductores	5
1.1. Estructura de bandas electrónicas en sólidos	6
1.2. Mecanismos de excitación con pulsos láser	7
1.2.1. Absorción lineal y no lineal	7
1.2.2. Ionización por efecto túnel	8
1.2.3. Ionización multifotónica	8
1.2.4. Ionización por impacto	9
1.2.5. Ionización por defectos	10
1.2.6. Respuesta de los electrones	10
1.3. Mecanismos de relajación	11
1.3.1. Difusión y recombinación	11
1.3.2. Fusión térmica	12
1.3.3. Fusión no térmica	13
1.3.4. Ablación	13
1.4. Mecanismos de solidificación	14
1.4.1. Tipos de solidificación	15
1.5. Mecanismos inducidos con pulsos láser cortos	16
1.6. Generación de estructuras periódicas autoorganizadas (LIPSS)	17
1.7. Referencias	21
Capítulo 2. Métodos experimentales	27
2.1. Sistemas de irradiación y caracterización <i>in situ</i> en el IO-CSIC	28
2.1.1. Láser en régimen de femtosegundos y nanosegundos	28
2.1.2. Condiciones de irradiación	32
2.1.3. Caracterización de la reflectividad en tiempo real	34
2.1.4. Microscopía con resolución temporal de femtosegundos	36
2.2. Sistema de irradiación en el LP3	40
2.2.1. Láser de longitud de onda sintonizable	40
2.2.2. Condiciones de irradiación	41
2.3. Técnicas de caracterización <i>ex situ</i>	43
2.3.1. Microscopía óptica	44
2.3.2. Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	44

2.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	44
2.3.4. Microscopía Raman	44
2.3.5. Modelo óptico multicapa	45
2.3.6. Modelo para la simulación de la dinámica de fusión y solidificación	45
2.4. Referencias	46
Capítulo 3. Dinámicas de fusión y solidificación en germanio	49
3.1. Dinámicas de fusión y solidificación en semiconductores	50
3.2. Dinámica de fusión y solidificación con pulsos de nanosegundos	51
3.2.1. Medidas de reflectividad en tiempo real	51
3.2.2. Comparativa entre experimento y modelo	54
3.2.3. Evolución de la profundidad de la fase líquida y velocidad de avance	56
3.3. Dinámicas de fusión y solidificación con pulsos de femtosegundos	59
3.3.1. Medidas de reflectividad en tiempo real	59
3.3.2. Comparativa entre experimento y modelo	61
3.3.3. Evolución de la profundidad de la fase líquida	63
3.3.4. Medidas de microscopía óptica con resolución temporal de femtosegundos	64
3.4. Conclusiones	69
3.5. Referencias	70
Capítulo 4. Generación de LIPSS en germanio	73
4.1. Antecedentes de la generación de LIPSS en germanio	74
4.2. Generación de LIPSS con pulsos láser de femtosegundo	75
4.2.1. Generación a un ángulo de incidencia de 0°	75
4.2.2. Generación de LSFL en 2D	80
4.2.3. Generación a un ángulo de incidencia de 52°	81
4.3. Generación de LIPSS con pulsos de nanosegundo	82
4.4. Medidas de reflectividad en tiempo real	84
4.5. Borrado de fs-LIPSS con pulsos de nanosegundo	87
4.6. Conclusiones	89
4.7. Referencias	91
Capítulo 5. Fluencias umbrales de amorfización y de ablación de silicio en función de la longitud de onda de irradiación	95
5.1. Características de las muestras	96
5.2. Dinámica de fusión y solidificación en silicio	96
5.3. Revisión bibliográfica de los umbrales de ablación y amorfización en silicio con pulsos de femtosegundos	99
5.4. Métodos para la determinación de los umbrales	101

5.4.1. Método para la determinación del umbral de amorfización	101
5.4.2. Método para la determinación del umbral de ablación	104
5.5. Fluencias umbrales en función de la longitud de onda	106
5.5.1. Dependencia de los umbrales con los planos cristalinos	109
5.6. Discusión sobre los mecanismos de absorción en función de la longitud de onda de irradiación	112
5.7. Conclusiones	113
5.8. Referencias	115
Capítulo 6. Amorfización profunda en silicio inducida por pulsos de femtosegundos más allá del infrarrojo medio	121
6.1. Antecedentes de amorfización en silicio	122
6.2. Aspectos experimentales	123
6.2.1. Características de las muestras	123
6.2.2. Método óptico para la determinación de la profundidad de la capa amorfa	124
6.3. Amorfización superficial a 1,55 μm : validación del método óptico	126
6.4. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa en función de la longitud de onda de irradiación	130
6.5. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa en función del número de pulsos	134
6.6. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa con la orientación cristalina	137
6.7. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa con una capa superficial de SiO_2	139
6.7.1. Medidas de reflectividad en tiempo real de silicio con una capa superficial de SiO_2	139
6.7.2. Profundidad de la capa amorfa en silicio con capa de SiO_2	140
6.8. Potencial para escribir guías de onda	142
6.9. Conclusiones	143
6.10. Referencias	146
Capítulo 7. Conclusiones	151
Anexo I. Modelo para la simulación de la dinámica de fusión y solidificación	155
Anexo I.1. Modelo de elementos finitos para pulsos de ns	155
Anexo I.2. Modelo de elementos finitos para pulsos de fs	158
Anexo I.3. Propiedades físicas dependientes de la temperatura y la fase	160
Anexo I.4. Referencias	162
Anexo II. Publicaciones y contribuciones	166

Resumen

El procesamiento de materiales con pulsos láser cortos y ultracortos se emplea para modificar de forma controlada la morfología, topografía y ciertas propiedades físicas de los materiales. La modificación superficial de semiconductores mediante pulsos láser confiere la habilidad de dar nuevas funcionalidades a los materiales. Este objetivo, hace necesario tener un conocimiento preciso de los mecanismos que tienen lugar durante la interacción de los semiconductores con los pulsos láser.

En esta tesis se estudian las dinámicas de fusión y solidificación que tienen lugar durante la irradiación de los semiconductores germanio y silicio con pulsos láser cortos y ultracortos. Así mismo, se estudian ciertas modificaciones permanentes inducidas tras la irradiación con estos pulsos, como son las estructuras autoorganizadas LIPSS o la formación de una capa amorfa superficial sobre material cristalino.

A través de experimentos de excitación-muestreo, se estudian las dinámicas de fusión y solidificación en germanio cristalino inducidas tras la excitación con pulsos láser cortos y ultracortos. Mediante un modelo de simulación se determinan la máxima profundidad y velocidad de avance de la capa líquida, así como la velocidad del frente de solidificación. También en germanio, se analizan las diferentes estructuras LIPSS formadas bajo la irradiación con múltiples pulsos de femtosegundos y nanosegundos.

Posteriormente, se llevan a cabo estudios de irradiación con pulsos láser ultracortos en diferentes rangos espectrales desde el ultravioleta hasta el infrarrojo medio en silicio cristalino. Se determina la fluencia umbral de ablación y amorfización para cada longitud de onda de este rango espectral y se proponen los posibles mecanismos de implicados en cada región. Finalmente, con el objetivo de optimizar la profundidad de una capa de amorfa sobre silicio cristalino mediante irradiación con pulsos láser de femtosegundo se lleva a cabo un estudio sistemático de diferentes longitudes de onda, número de pulsos, fluencias y configuraciones de la muestra cubierta con una capa gruesa de óxido.

Abstract

Processing materials with short and ultrashort laser pulses is used to modify in a controlled way their morphology, topography and certain physical properties. The surface modification of semiconductors induced by means of laser pulses confers the ability to provide them with new functionalities. This objective requires a precise knowledge of the mechanisms that take place during the interaction of semiconductors with laser pulses.

In this thesis, the melting and solidification dynamics that take place during the irradiation of crystalline germanium and silicon with short and ultrashort laser pulses are studied. Moreover, certain permanent modifications induced after irradiation with these pulses are investigated, such as self-organized structures (LIPSS) and the formation of a superficial amorphous layer on top of crystalline material.

Through pump-probe experiments, the melting and solidification dynamics in crystalline germanium induced upon excitation with single short and ultrashort laser pulses are studied. Combining the experimental results with those of a thermodynamic model, the maximum depth and propagation speed of the solid-liquid interface is determined. Also in germanium, different LIPSS structures formed under irradiation with multiple femtosecond and nanosecond pulses are analysed and their formation process discussed.

In crystalline silicon, irradiation studies with ultrashort laser pulses are carried out in a broad spectral range, from ultraviolet to mid-infrared. The ablation and amorphization threshold fluence are determined for each wavelength of this spectral range and possible mechanisms involved for each case are discussed. Finally, with the aim of maximizing the thickness an amorphous surface layer on crystalline material by means of irradiation with femtosecond laser pulses, a systematic study of different wavelengths, number of pulses, fluences and configurations of the sample covered with a thick layer of oxide has been performed, leading to the thickest amorphous layer reported to date.

Introducción

La primera demostración experimental del láser en 1960 supuso un punto de partida para el progreso de diversos ámbitos científicos, especialmente en el campo del procesamiento de materiales. Los láseres de pulsos cortos, con duraciones en el rango de nanosegundos o picosegundos, fueron unos de los pioneros en emplearse para inducir modificaciones en la superficie de los materiales. Sin embargo, debido a su larga duración presentan ciertas limitaciones en cuanto al control y la precisión del volumen de modificación. El rápido desarrollo de los láseres en la época de 1980 permitió la fabricación de láseres con duraciones de pulso en el rango de los femtosegundos. La duración de estos pulsos es menor que la mayoría de los tiempos característicos de los procesos que implican transferencia de energía por lo que son adecuados para estudiar las dinámicas de excitación de los materiales bajo el efecto de un campo eléctrico intenso. Estos láseres permiten obtener modificaciones permanentes con gran precisión sobre las áreas modificadas y presentan alto control sobre el volumen de interacción.

El procesamiento con pulsos cortos y ultracortos se emplea actualmente de forma amplia en aplicaciones optoelectrónicas, fotovoltaicas y nanofotónicas debido a su habilidad para modificar de forma controlada la morfología, topografía y ciertas propiedades físicas de los materiales. Entre los diferentes materiales los semiconductores por sus propiedades únicas son utilizados ampliamente en las industrias electrónica y fotónica. Las modificaciones permanentes inducidas por los

pulsos láser en la superficie de los semiconductores pueden producirse por la formación o generación de estructuras periódicas o por cambios en la fase del material. Estas modificaciones pueden servir para conferir nuevas funcionalidades a estos materiales.

En este contexto, se hace necesario tener un conocimiento preciso y comprender los mecanismos que tienen lugar en la interacción radiación láser-materia en diferentes escalas temporales, especialmente cerca de los umbrales donde tienen lugar las transiciones de fase (por ejemplo, fusión y ablación). Dada la naturaleza rápida y ultrarrápida de los mecanismos implicados en estos procesos, las técnicas de excitación-muestreo permiten monitorizar ciertas propiedades ópticas directamente relacionadas con el estado estructural y la temperatura del material. Lo que permite resolver y cuantificar ciertas dinámicas como la fusión, solidificación, evaporación y ablación en función de los parámetros de irradiación.

El principal objetivo de esta tesis es ampliar el conocimiento sobre las dinámicas de fusión y solidificación y las modificaciones inducidas en la superficie de semiconductores bajo irradiación láser con pulsos cortos y ultracortos. Para ello se emplean tanto técnicas de monitorización *in situ*, como son las de excitación-muestreo que proporcionan información sobre las dinámicas en tiempo real, como técnicas de caracterización *ex situ*, que permiten examinar las modificaciones permanentes inducidas tras la irradiación producidas por uno o varios pulsos láser.

Los resultados y discusión de esta tesis se estructuran de la forma siguiente:

- En el Capítulo 1 se describen los mecanismos físicos implicados en la interacción entre pulsos láser y semiconductores, incluyendo los mecanismos de excitación que tienen lugar durante la irradiación con pulsos láser y los posteriores mecanismos de relajación que derivan en el enfriamiento, la solidificación y la ablación. Se realiza una comparativa entre la irradiación con pulsos cortos y ultracortos y finalmente se describe la generación de las estructuras periódicas autoorganizadas LIPSS.
- En el Capítulo 2 se describen los sistemas experimentales de irradiación láser empleados durante la tesis y las técnicas de caracterización, *in situ* y *ex situ* empleadas para analizar las transformaciones y modificaciones inducidas por láser.
- En el Capítulo 3 se describe el estudio de las dinámicas de fusión y solidificación en germanio producidas al irradiar con pulsos láser cortos y ultracortos. Mediante un modelo de elementos finitos se determina la

evolución temporal de la máxima profundidad de la capa líquida. Se muestran los resultados obtenidos de la velocidad de avance de la fase líquida y la velocidad del frente de solidificación.

- En el Capítulo 4 se estudian las transformaciones permanentes inducidas en germanio tras la irradiación con múltiples pulsos láser. En concreto, se describe la formación de dos tipos diferentes de estructuras LIPSS formadas con pulsos láser cortos y ultracortos.
- En el Capítulo 5 se determinan experimentalmente los valores de las fluencias umbrales de amorfización y ablación de silicio cristalino bajo irradiación con pulsos láser ultracortos en diferentes rangos espectrales, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo medio. Se incluye la discusión sobre los posibles mecanismos de absorción lineales y no lineales dependiendo de la longitud de onda de irradiación.
- En el Capítulo 6 se muestran los resultados obtenidos de un estudio paramétrico cuyo fin es optimizar la formación de una capa amorfa profunda sobre silicio cristalino con pulsos de femtosegundo empleando diferentes longitudes de onda, fluencias, número de pulsos, así como diferentes tipos de silicio y configuraciones con una capa gruesa de óxido superficial.
- El Capítulo 7 se recogen las principales conclusiones de esta tesis y se proponen diversas líneas de investigación futuras como continuación a estos estudios.

Capítulo 1.

Fundamentos físicos en la interacción entre pulsos láser y semiconductores

En este capítulo se describen los mecanismos físicos implicados en la interacción entre pulsos láser y semiconductores. Primeramente, se describe la naturaleza de los materiales sólidos atendiendo a su estructura de bandas electrónicas, que determina en gran medida su comportamiento frente a la luz incidente. A continuación, se enumeran y describen los mecanismos de excitación que tienen lugar en la irradiación con pulsos láser. Entre ellos se hace la diferenciación entre absorción lineal y no lineal y se describen los diferentes procesos de ionización no lineal. Además, brevemente, se comentan el coeficiente de absorción y la reflectividad, magnitudes que muestran la respuesta de los electrones a esta excitación. Seguidamente, se describen los mecanismos de relajación que experimentan los electrones y se diferencian los tipos de fusión dependiendo de la irradiación. A continuación, se describe el proceso de solidificación, el de ablación y se hace una comparativa entre la irradiación con pulsos cortos y ultracortos. Finalmente, se describe la generación de las estructuras periódicas autoorganizadas, LIPSS.

1.1. Estructura de bandas electrónicas en sólidos

La estructura de los sólidos está definida por la disposición de los átomos y sus posiciones relativas en su interior. Un sólido puede ser cristalino o amorfo dependiendo de su estructura. Un sólido cristalino se caracteriza porque sus átomos están ordenados siguiendo una estructura periódica, la llamada red cristalina. Sin embargo, en un sólido amorfo los átomos están desordenados o parcialmente desordenados, manteniendo un cierto grado de orden en el rango cercano pero no en el rango lejano como es el caso de los semiconductores covalentes silicio y germanio.

Las energías de los electrones están determinadas por la teoría de bandas. Esta teoría cuántica describe la materia mediante una estructura de bandas a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger. La teoría describe el comportamiento de los electrones cuyos desplazamientos están supeditados a la existencia de una estructura de bandas dentro del material. Entre todas las bandas, la banda de valencia (BV) es la última banda completa con electrones ligados, estos electrones son excitados fácilmente porque tienen menor energía de enlace. Por el contrario, la última banda permitida donde pueden encontrarse los electrones se llama banda de conducción (BC). Cuando los electrones alcanzan la BC no están ligados a los iones y pueden moverse libremente dentro del cristal.

La BV y de BC están separadas por una banda prohibida o *bandgap*, o simplemente *gap*, en la cual no hay estados permitidos para los electrones. La diferencia de energía entre el máximo de la BV y el mínimo de la BC corresponde al *gap* de un material. Los materiales pueden tener un *gap* directo, si los extremos de las bandas están alineados en el espacio de momentos (\mathbf{k}) (ver Figura 1.1a), o un *gap* indirecto, si el mínimo de la BV no está alineado con el máximo de la BC (ver Figura 1.1b) [1]. La existencia de un *gap* indirecto influye el movimiento de los portadores, pues todas las transferencias a través del *gap* deben cumplir la condición

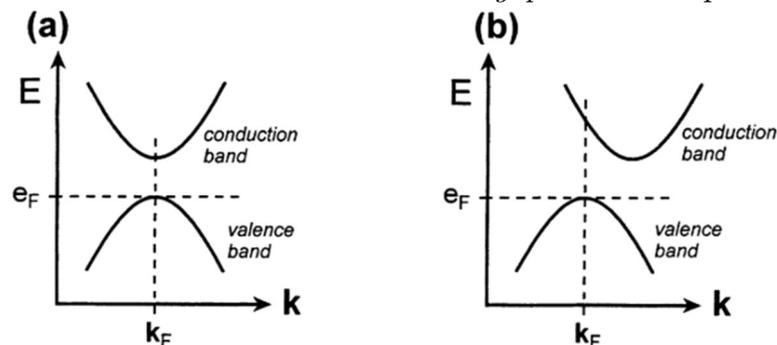


Figura 1.1. Esquema de la estructura de bandas electrónica en las proximidades del nivel de Fermi para: a) un semiconductor con *gap* directo y b) un semiconductor con *gap* indirecto. e_F es el nivel de Fermi con vector de onda k_F . Imagen extraída de [1]

de conservación del momento \mathbf{k} , lo que implica la participación de un fonón en estas transferencias. Los materiales pueden clasificarse de acuerdo con el valor del *gap* en [2]: metales, dieléctricos o aislantes y semiconductores. La clasificación es la siguiente:

- Metales: existen electrones libres que pueden moverse libremente por la BC. Hay una gran densidad de electrones en la BC.
- Dieléctricos/Aislantes: la banda BV está completa mientras que la BC está vacía, el *gap* es muy elevado y los electrones tienen muy poca probabilidad de excitarse y pasar de una banda a otra.
- Semiconductores: son sólidos aislantes a $T = 0$, pero tienen un *gap* lo suficientemente estrecho como para que haya conducción cuando hay excitación térmica [2]. La distinción entre semiconductores y aislantes no es obvia, pero generalmente se acepta que son semiconductores cuando el *gap* es menor de 2 eV. Dependiendo de la excitación un semiconductor puede comportarse como aislante o conductor. Las propiedades de conducción en los semiconductores aparecen bajo excitación térmica, dopantes o defectos de la red [3], de tal manera que los electrones pueden promocionar de la BV a la BC.

1.2. Mecanismos de excitación con pulsos láser

En este apartado se describen los mecanismos de excitación que tienen lugar en los semiconductores bajo irradiación con pulsos láser.

1.2.1. Absorción lineal y no lineal

En los materiales, la excitación de los electrones se produce por la absorción de la energía de los fotones de la radiación láser. En los semiconductores, esta excitación provoca que los electrones superen el *gap*, pasando de la BV a la BC, dejando tras de sí un hueco en la BV. Para que esta transición se produzca, la energía de los fotones debe ser mayor o igual que la energía del *gap*, $\hbar\omega \geq E_{gap}$ siendo \hbar la constante de Planck y ω la frecuencia de los fotones incidentes [4,5].

Sin embargo, la absorción de radiación puede ser no lineal, esto es, la energía de los fotones de la radiación láser es menor que la energía del *gap*, de forma que el semiconductor es transparente a esa longitud de onda. En este caso, la intensidad de la radiación es tan elevada que pueden producirse fenómenos no lineales como la ionización multifotónica o la ionización por efecto túnel.

La energía requerida para la excitación de los electrones se debe a dos contribuciones: la energía del *gap* y la energía ponderomotriz. La energía ponderomotriz experimenta una variación por las oscilaciones que experimentan los electrones de la BV a la BC debidas al campo eléctrico del pulso láser. Esta variación de energía se traduce en un incremento de la energía efectiva del *gap* y es mayor cuanto mayor sea la intensidad de la radiación [6].

1.2.2. Ionización por efecto túnel

La ionización por efecto túnel se debe a la presencia de un campo eléctrico muy intenso que distorsiona la estructura de bandas del material, permitiendo que los electrones promocionen de la BV a la BC (ver Figura 1.2b) [7]. El orden de magnitud del campo eléctrico para que se produzca esta ionización es de 10 GV/m.

1.2.3. Ionización multifotónica

La ionización multifotónica consiste en la absorción simultánea de varios fotones por parte de los electrones de tal manera que sean capaces de efectuar la transición de la BV a la BC (ver Figura 1.2c). Para que se produzca la excitación deben absorberse n fotones y así tener suficiente energía para atravesar el *gap*, resultando $n\hbar\omega \geq E_{gap}$. En la ionización multifotónica, el paso del electrón de la BV a la BC se hace a través de una serie de niveles intermedios virtuales con vida media ultracorta [8].

La probabilidad de excitación disminuye notablemente cuanto mayor es el número de fotones implicados en la ionización, por lo que la absorción de un alto número de fotones requiere intensidades más elevadas de la radiación que la absorción de pocos fotones [7,9]. Al aumentar la intensidad de la radiación, el otro proceso de campo intenso se vuelve probable, la ionización por efecto túnel.

Modelo de Keldysh

El modelo teórico propuesto por Leonid Keldysh [7] describe la absorción no lineal. En el modelo, el valor del parámetro adiabático o parámetro de Keldysh, γ , permite estimar el mecanismo de absorción no lineal dominante teniendo en cuenta parámetros experimentales relevantes como la longitud de onda y la intensidad (donde está incluido también la duración de pulso) [7,10]:

$$\gamma = \frac{\omega\sqrt{mE_{gap}}}{e|E|} = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{mE_{gap}cn\epsilon_0}{I}}$$

donde e es la carga del electrón, m es la masa reducida del electrón, E_{gap} es la energía del *gap* ($E_{gap} = 1,12$ eV para en el caso del *gap* indirecto del silicio), ω es la frecuencia del láser de irradiación, $|E|$ el módulo del campo eléctrico, c es la velocidad de la luz en el vacío, n es el índice de refracción, ϵ_0 es la constante dieléctrica e I es la intensidad pico del pulso láser. En líneas generales se asume que si el valor es $\gamma \gg 1$ el mecanismo está dominado por la absorción multifotónica, mientras que si $\gamma \ll 1$ domina la ionización por efecto túnel, para el caso $\gamma \sim 1$ ambos mecanismos pueden coexistir [11].

1.2.4. Ionización por impacto

Un electrón situado en la BC puede absorber linealmente fotones de la radiación incidente mediante el mecanismo de Bremsstrahlung inverso. La energía cinética del electrón en la BC puede aumentar hasta superar la energía del *gap* y ceder esta energía a un electrón en la BV mediante una colisión inelástica, promocionando a este segundo electrón a la BC (ver Figura 1.2d). En el estado final estos dos electrones se encuentran en la BC y pueden aumentar su energía provocando la ionización por impacto de más electrones. Este mecanismo que multiplica electrones se denomina ionización por avalancha.

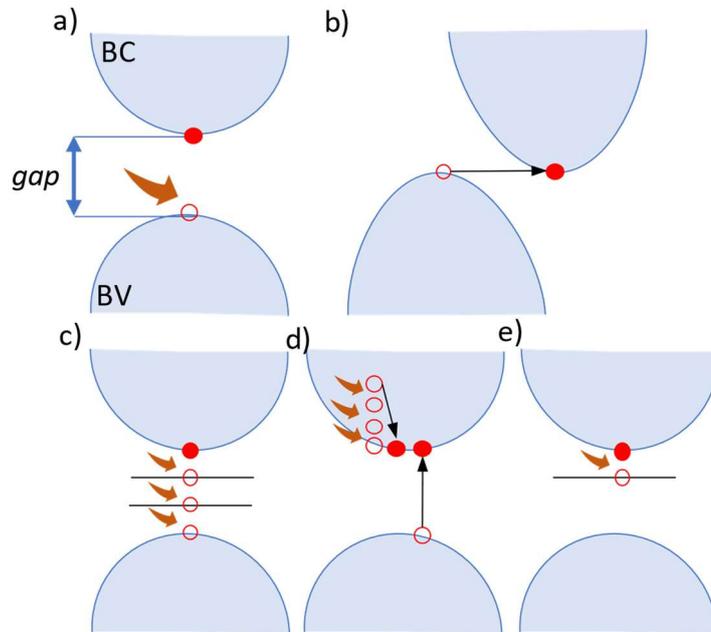


Figura 1.2. Esquema de los procesos de excitación. a) Absorción lineal. b) Ionización por efecto túnel. c) Absorción multifotónica. d) Ionización por impacto. e) Ionización por presencia de defectos. Los círculos representan los electrones. Las flechas naranjas representan los fotones. BC: banda de conducción. BV: banda de valencia.

1.2.5. Ionización por defectos

En general, los semiconductores presentan defectos en su estructura, ya sea por la sustitución de alguno de sus átomos por otra especie química, la diferente posición en la red de uno de sus átomos, enlaces desiguales al resto, etc...[3] La irradiación con sucesivos pulsos sobre el material también origina defectos, denominándose este efecto incubación [12]. La presencia de estos defectos propicia la aparición de niveles de energía intermedios permanentes en el *gap* de forma que los electrones presentes en estos niveles pueden excitarse y alcanzar la BC (ver Figura 1.2e) tanto por procesos lineales como no lineales.

1.2.6. Respuesta óptica de los electrones

Desde una visión física semiclásica, el comportamiento de los electrones en la BV se describe mediante el modelo de Lorentz, mientras el movimiento de los electrones excitados presentes en la BC se describe con el modelo de Drude. El índice de refracción depende de la densidad de electrones por lo que la irradiación con pulsos láser modifica su valor. El desarrollo de estos modelos permite expresar el índice de refracción complejo \tilde{n} como:

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon} = n + ik$$

1.2

donde ε es la permitividad del material, n y k son la parte real e imaginaria del índice de refracción respectivamente.

A través de la parte imaginaria del índice de refracción puede determinarse el coeficiente de absorción del material:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

1.3

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda del láser de irradiación. El inverso de este coeficiente, $OPD = 1/\alpha$, se conoce como longitud de penetración óptica del material (OPD, *Optical Penetration Depth*, por sus siglas en inglés) que representa la profundidad donde la amplitud del campo eléctrico de la radiación incidente disminuye hasta $1/e$ de su valor inicial.

La reflectividad de un material depende de su índice de refracción, de la polarización y del ángulo de incidencia sobre el material [6]. Si la radiación incide

normalmente desde un medio con índice \tilde{n}_1 en un medio con \tilde{n}_2 , la reflectividad resulta:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_1} \right|^2$$

1.4

1.3. Mecanismos de relajación

En los apartados anteriores se han descrito diferentes mecanismos que provocan la excitación de un alto número de electrones mientras dura el pulso láser. Una vez propagado el pulso, los electrones pueden sufrir mecanismos de difusión o recombinación, además de ceder parte de su energía a la red. Estos procesos condicionan la modificación final inducida en el material tras la irradiación láser.

1.3.1. Difusión y recombinación

Por un lado, los portadores generados debido a la excitación con radiación láser están sometidos a procesos de difusión que tienden a termalizar su energía cinética. Por otro lado, el equilibrio de esta generación de portadores se establece mediante procesos de recombinación. Este mecanismo de relajación tiene lugar en todos los materiales bajo excitación láser y tiende a disminuir el número de portadores hasta alcanzar el equilibrio.

En los semiconductores, los principales procesos de recombinación son [13]:

- Recombinación radiativa: el electrón decae de la BC a la BV, el exceso de energía se libera en forma de fotón. Este proceso tiene poca probabilidad de suceder en semiconductores de *gap* indirecto como el silicio [14,15].
- Recombinación por defectos o Shockley-Read-Hall[13]: el electrón, desde la BC, alcanza primero un nivel intermedio en el *gap* producido por una impureza o defecto y continúa hasta la BV emitiendo un fonón.
- Recombinación no radiativa: el exceso de energía del electrón se libera como un fonón (produciendo vibraciones en la red cristalina) o transfiere su energía a otro electrón convirtiéndolo en electrón libre (recombinación Auger [16]).

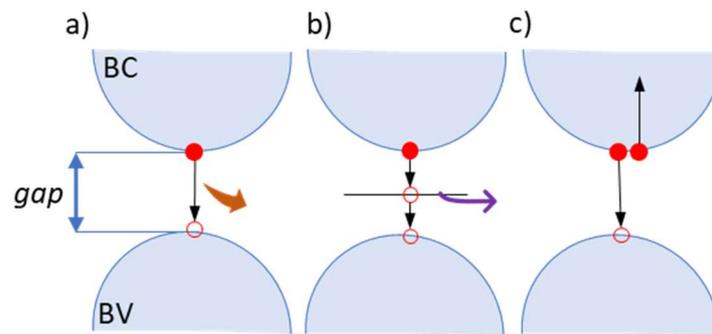


Figura 1.3. Esquema de los mecanismos de relajación: a) recombinación radiativa, b) recombinación por defectos o Shockley-Read-Hall y c) recombinación no radiativa tipo Auger. Los círculos representan los electrones. La flecha naranja representa los fotones y la morada los fonones. BC: banda de conducción. BV: banda de valencia.

Tras la excitación, los electrones y los huecos modifican su energía mediante las interacciones portador-portador y portador-fonón. Los electrones excitados poseen gran energía cinética (alta temperatura), que se encuentra distribuida de forma inhomogénea, y mediante interacción coulombiana se alcanza un equilibrio entre ellos. Esta interacción portador-portador tiene lugar en régimen temporal de decenas de femtosegundos y no modifica ni el número de portadores ni la energía total del sistema. Tras esta primera interacción, se produce la interacción portador-fonón donde se emiten o absorben fonones, este proceso no cambia el número de portadores. Esta emisión produce un descenso en la energía de los portadores que se transfiere en forma de calor a la red cristalina, inalterada/fría hasta este momento. En semiconductores, el equilibrio térmico entre los portadores y la red tiene lugar tras varios picosegundos [17].

1.3.2. Fusión térmica

Tras la interacción portador-fonón, la red cristalina absorbe energía en un tiempo muy corto por lo que se produce un estado de desequilibrio donde aumenta su temperatura y presión sin aumentar su volumen. Para que se produzca el cambio a fase líquida en el material la energía debe ser suficiente como para alcanzar su temperatura de fusión y proporcionar además su calor latente de fusión [18]. Una vez alcanzado el cambio de fase, la superficie de separación entre fases líquida-sólida (interfase) primeramente evoluciona hacia el interior del material y posteriormente, una vez alcanzada la máxima profundidad de la capa fundida, hacia el exterior cuando comience el proceso de solidificación [19], estos procesos se describirán en los siguientes apartados.

1.3.3. Fusión no térmica

En ciertos semiconductores, para pulsos subpicosegundo existe otro mecanismo llamado fusión no térmica (*non-thermal melting*). Este mecanismo donde se producen cambios estructurales no térmicos debidos a la excitación electrónica se manifestó por primera vez en experimentos realizados por Shank *et al.* [20] y fue corroborado en trabajos posteriores [21–23], donde se observaba un cambio en la reflectividad similar al de la transición sólido-líquido unos centenares de femtosegundos tras la excitación, correspondiéndose a una escala temporal incompatible con un proceso de fusión térmica.

La absorción de fotones crea un plasma de portadores libres, y cuando en torno al 10% de los electrones de la BV la abandonan, el desequilibrio en la carga provoca una desestabilización en la red cristalina. La excitación provoca que, tras pocos femtosegundos, los átomos puedan desplazarse de sus posiciones sin incrementar su energía térmica. Este mecanismo provoca la distorsión de la estructura de bandas y la desaparición del *gap* [18,24], llevando al semiconductor a un estado metálico comparable al de la fase líquida generada a través de fusión térmica. Se produce un desorden en la red cristalina por la excitación directa del sistema electrónico, mientras que los modos de la red permanecen vibracionalmente fríos [25]. En silicio este proceso tiene lugar para densidades de portadores en la BC $>10^{22}$ cm³ [26,27], valor que supera la fluencia umbral de ablación e incluso se ha observado para fluencias por debajo del umbral de ablación [28]. El estudio de manera directa de estos fenómenos es muy complejo pues solo puede hacerse con longitudes onda comparable con la distancia interatómica, lo que implica el uso de rayos X [22,29].

1.3.4. Ablación

Cuando la energía depositada en la superficie de un semiconductor excede un cierto umbral se retira o extrae parte del material, este proceso se denomina ablación. La rápida deposición de energía genera tensiones compresivas que interaccionan con la superficie inalterada del material favoreciendo la formación de burbujas de gas. El crecimiento e infiltración de las burbujas desencadena la separación y extracción de una capa superficial del material. Análogamente al mecanismo de delaminación, donde la extracción de material se debe a una onda de choque reflejada desde la interfase de material líquido y material sin modificar, este mecanismo de ablación de material mediante la relajación de tensiones inducidas por la radiación láser se denomina delaminación fotoquímica [30]. Si la energía depositada es aún más grande se produce la “explosión de fase”. La región fundida se sobrecalienta hasta superar

el límite termodinámico de la fase líquida [30], produciéndose una rápida descomposición del material fundido sobrecalentado en una mezcla de vapor y gotas líquidas.

Anillos transitorios de Newton

Mediante técnicas de microscopía en tiempo real, Sokolowski *et al.* [31,32] visualizaron la aparición de anillos transitorios de Newton en semiconductores que aparecen decenas o centenas de picosegundos después de la irradiación láser mientras ocurría el proceso de ablación. Estos anillos se originan por la interferencia constructiva y destructiva de la luz de iluminación durante la visualización del

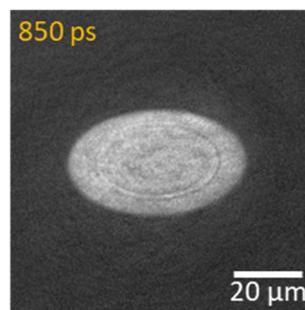


Figura 1.4. Imagen de microscopía con resolución temporal de femtosegundos donde se muestra la superficie de germanio tras la excitación con un pulso de fs a 800 nm con 130 mJ/cm^2 . La imagen se toma 850 ps tras la llegada del pulso y puede apreciarse un anillo transitorio de Newton.

proceso de ablación. En la ablación se producen dos superficies de separación entre tres medios. La primera superficie donde se refleja la luz corresponde a la separación entre el aire y el material que sufre ablación. La segunda superficie donde se refleja la luz corresponde a la separación entre el material que se ablaiona y el material que permanece inalterado.

1.4. Mecanismos de solidificación

Como ya se ha indicado, si la energía del pulso láser es suficiente se puede producir la fusión y/o ablación de una capa superficial del material. El enfriamiento de la capa líquida se produce por la difusión de calor desde la zona afectada hacia las zonas próximas que se encuentran a una temperatura inferior, por lo que aparece un gradiente de temperatura. Cuando la temperatura del material fundido desciende por debajo de la temperatura de fusión, T_{sl} , se produce la solidificación. La diferencia de temperatura entre la temperatura de fusión y la temperatura de solidificación se denomina subenfriamiento (*undercooling* en inglés), el subenfriamiento es mayor cuanto mayor es el gradiente de temperatura. En el proceso de solidificación

coexisten las fases sólida y líquida y se produce en dos etapas. La primera es la aparición de núcleo sólidos en la fase líquida y la segunda es el crecimiento de los núcleos a medida que desciende la temperatura.

Atendiendo a las propiedades termodinámicas la expresión de la energía libre de Gibbs, G , de un sistema unifásico es $G = H - TS$ donde H es la entalpía y S es la entropía. Cuando las fases líquidas y sólidas tienen la misma energía libre se encuentran a la temperatura T_{sl} . Un sistema se encuentra en equilibrio cuando la energía libre es mínima a una temperatura dada. Cuando la temperatura de un material desciende por debajo de la T_{sl} comienza a solidificar, por pasar a un estado energético más favorable. La variación de energía libre asociada a la solidificación es negativa.

La teoría clásica de nucleación [33] se basa en dos aproximaciones: las propiedades de los núcleos son las mismas que las del material y el modelo se limita a núcleos esféricos. Según esta teoría hay dos contribuciones a la variación de la energía libre: un término asociado a la energía de la interfase sólido-líquido y un término asociado a la energía libre de Gibbs por unidad de volumen. La teoría predice la existencia de un radio crítico de los núcleos a partir de la cual la energía libre disminuye, haciendo que el núcleo sea estable y crezca. Una vez alcanzado el tamaño crítico, los núcleos pueden crecer incorporando átomos del líquido. Este proceso genera calor latente que debe disiparse, cuanto mayor sea la disipación mayor será la velocidad de solidificación. El gradiente de la interfase sólido-líquido determina la disipación aunque la conductividad de las fases y la entalpía también están implicadas. El gradiente de temperatura está limitado por el subenfriamiento, por lo tanto la velocidad de nucleación y crecimiento dependen del subenfriamiento.

1.4.1. Tipos de solidificación

Hay tres tipos de solidificación dependiendo de dinámica de enfriamiento: solidificación de interfases, solidificación homogénea y cristalización explosiva.

La solidificación de interfases consiste en una interfase de sólido-líquido subenfriada que se desplaza acercándose a la región donde la temperatura es máxima. Durante la fusión, se forma una capa líquida superficial a alta temperatura cuya interfase avanza hacia el interior del material hasta alcanzar la profundidad máxima de la capa fundida. Posteriormente, la interfase avanza hacia el exterior del material, disminuyendo la temperatura del material y recuperándose la fase sólida del material, este proceso da lugar a la solidificación del material. En los semiconductores, la velocidad de avance de esta interfase puede determinar la fase

final del material tras el proceso de solidificación. El material fundido puede solidificar y volver a la fase cristalina (monocristalina o policristalina), denominándose recristalización, o puede solidificar en fase amorfa si los átomos no tienen suficiente tiempo para colocarse de forma ordenada en la red cristalina [34]. La velocidad crítica para solidificar en fase amorfa va desde pocos m/s hasta algunas decenas de m/s y depende del tipo de semiconductor y su orientación cristalina [34,35]. En silicio, el valor de la velocidad crítica para la solidificación en fase amorfa para ciertas condiciones de irradiación láser determinado por Cullis *et al.* es de ~ 11 m/s para orientación $\langle 111 \rangle$ y ~ 15 m/s para orientación $\langle 100 \rangle$ [34].

La solidificación homogénea consiste en la formación de núcleos sólidos cristalinos o amorfos en un líquido sobreenfriado a temperatura homogénea, siendo esto último una condición esencial pero poco frecuente (suele producirse únicamente en sistemas de láminas delgadas sobre sustratos de baja conductividad térmica). Los núcleos se forman y crecen en todo el volumen del líquido hasta que alcanzan el radio crítico que precede a la solidificación. El tipo de núcleos determina el carácter homogéneo o heterogéneo del proceso de nucleación [36,37].

La cristalización explosiva ocurre en materiales inicialmente amorfos y puede inducirse bajo ciertas condiciones [38]. En líneas generales, inicialmente se funde una fina capa del material, ya sea mediante irradiación láser, calentamiento térmico, presión mecánica...La interfase de esta fina capa puede avanzar hacia el interior del material gracias a la liberación del calor latente durante la solidificación, fundiendo más material amorfo. Este mecanismo se produce especialmente cuando la solidificación lleva a la cristalización del material, dado que el calor latente de la cristalización es mayor que el de la amorfización.

1.5. Mecanismos inducidos con pulsos láser cortos

En la excitación con pulsos láser cortos (en régimen de nanosegundos) hay diferentes procesos implicados comparados con la excitación con pulsos láser ultracortos (en régimen de femtosegundos). Cuando un pulso ultracorto deposita la energía en el material, los electrones excitados transfieren la energía a la red cristalina durante el tiempo de excitación del electrón. Los electrones y la red cristalina no interactúan durante el proceso de excitación. Por el contrario, para pulsos cortos la duración del pulso es mucho mayor que el tiempo que tarda el electrón en transmitir su energía a la red (varios ps) [17]. La fusión del material tiene lugar a los pocos picosegundos desde el comienzo del pulso, por lo que el pulso corto no interacciona con el mismo estado termodinámico del material todo el tiempo,

interaccionando con diferentes estados transitorios que pueden incluir material fundido o incluso evaporado de la superficie [39]. La absorción para este tipo de pulsos es lineal, la mayor duración de los pulsos implica mayor depósito de energía que con pulsos láser ultracortos, y en consecuencia, se consiguen mayores profundidades de la fase líquida. El mayor volumen de fase líquida conlleva alta movilidad y solubilidad, resultando en una rápida homogenización del material y favorecen la aparición de flujos convectivos como resultado de la larga duración de la fase líquida [39].

Comparado con el caso de pulsos ultracortos, el gradiente de temperatura inducido por pulsos cortos entre la fase líquida y la fase sólida es más pequeño. Como consecuencia de lo anterior, la duración de la fase líquida es mayor y la velocidad de avance de la interfase en el proceso de solidificación es menor, favoreciendo la recristalización frente a la resolidificación en fase amorfa.

Además, el fenómeno de ablación producida por los pulsos láser cortos con potencias de pico bajas se caracteriza por estar dominado por procesos térmicos [40,41]. Este tipo de ablación origina grandes zonas afectadas térmicamente que pueden incluir la redeposición de material y ondas de choque, dejando tras de sí la generación de defectos inducidos térmicamente como grietas [42].

1.6. Generación de estructuras periódicas autoorganizadas (LIPSS)

La generación de estructuras periódicas autoorganizadas o LIPSS (por sus siglas en inglés, *Laser-Induced Periodic Surface Structures*) es un fenómeno universal que ocurre en los sólidos bajo irradiación láser. En 1965 Birnbaum [43] describieron la formación de unas estructuras o franjas periódicas en la superficie de germanio cristalino tras la irradiación con un láser de rubí. El potencial para fabricar superficies con nuevas funcionalidades ha hecho que estas estructuras ganen atención por parte de la investigación y la industria [44]. Su formación tiene lugar en un solo paso convirtiéndolas en un método flexible y eficiente para muchas aplicaciones. Los LIPSS se forman en metales [45], semiconductores [46] y dieléctricos [47] mediante la exposición de estos materiales a varios pulsos láser cortos o ultracortos. Su morfología depende de muchos parámetros [48–51] relacionados con las condiciones de irradiación [52,53] (la fluencia del láser, la longitud de onda, la polarización, la frecuencia de repetición, las condiciones ambientales y la velocidad de proceso) y de las propiedades del material. Atendiendo a su frecuencia o periodo espacial, los LIPSS pueden clasificarse en: LIPSS con baja frecuencia espacial o LSFL (*Low*

Spatial Frequency LIPSS por sus siglas en inglés) y LIPSS con alta frecuencia espacial o HSFL (*High Spatial Frequency LIPSS* por sus siglas en inglés). Además, existen dos tipos más de LIPSS [54], los *grooves* que consisten en surcos periódicos separados de varias micras [55] y los *spikes* que consisten en pilares de alturas micrométricas separados varias micras [56].

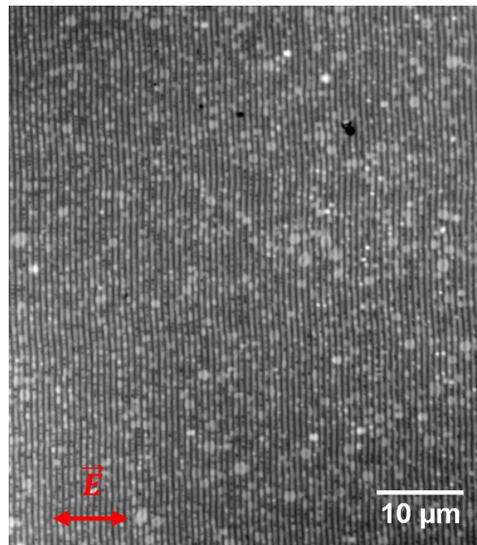


Figura 1.5. Imagen de microscopía óptica de una superficie con LSFL, generados en una lámina delgada de titanio sobre borosilicato.

Los LSFL tienen un periodo (Λ_{LSFL}) cercano a la longitud de onda de irradiación ($\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \lambda_{\text{láser}}$), su orientación suele ser perpendicular a la polarización del láser de irradiación, como se ve en la Figura 1.5. Generalmente se considera que su origen se debe al resultado de la interferencia entre la luz láser incidente y una onda electromagnética superficial, teoría propuesta por Sipe *et al.* [57–59].

La generación de LSFL bien alineados y definidos se debe a la irradiación con múltiples pulsos [44], en este escenario hay que tener dos efectos en cuenta, los que tienen lugar durante el pulso (intrapulso) y los que tienen lugar entre pulsos (interpulsos). Los efectos intrapulso incluyen cambios transitorios de las propiedades ópticas del material, la excitación de ondas electromagnéticas superficiales y defectos transitorios, la aparición de fenómenos no lineales o la absorción espacialmente inhomogénea. En lo referente al cambio de las propiedades ópticas, se incluyen modificaciones en el índice de refracción y por lo tanto su reflectividad.

Los efectos interpulso modifican la morfología de la superficie de forma permanente y progresivamente por lo que afectan el efecto del pulso subsiguiente. Entre estas modificaciones se incluyen: la ablación, flujo hidrodinámico de la capa

fundida, alteraciones de la estructura del material en la superficie o reducción del umbral de ablación debido a efectos de incubación.

Los procesos que tienen lugar durante la generación de LSFL se presentan de forma esquemática en Figura 1.6 (adaptado de [60]). Por un lado, la llegada del pulso láser modifica las propiedades ópticas del material (n , k y R). Por otro lado, la radiación interactúa con la rugosidad de la superficie dispersando parte de ésta, como resultado se genera una onda superficial. A su vez, la rugosidad facilita la formación de un plasmón polaritón de superficie (SPP), aunque este fenómeno está limitado a los metales, éstos pueden formarse en semiconductores y dieléctricos debido al carácter metálico que adquieren durante la irradiación láser. Ambos efectos derivados de la interacción de la radiación con la superficie, la generación de un SPP



Figura 1.6. Esquema de los procesos involucrados en la generación de LSFL al irradiar un semiconductor con pulsos láser. Esquema adaptado de [60]

y una onda electromagnética dispersada, dan lugar a una onda electromagnética superficial. La contribución de cada uno de los efectos depende del material.

La onda electromagnética superficial interfiere con la radiación incidente causando una modulación periódica de la distribución espacial de la intensidad. En estas condiciones se pueden producir procesos como la fusión, la amorfización, la ablación o incluso la oxidación, que tienen lugar preferentemente en la región donde intensidad local máxima. El resultado de estos procesos es la impresión de un patrón permanente de modulaciones (LSFL) en la superficie del material tras la irradiación con varios pulsos. Este proceso sufre una retroalimentación debida a la llegada de múltiples pulsos que favorecen el fenómeno de incubación [44].

Existen dos modelos que predicen el periodo de los LSFL, el modelo plasmónico [59] empleado en metales y el modelo de dispersión empleado en semiconductores y dieléctricos [44]. Ambos modelos proporcionan expresiones analíticas que determinan el periodo de los LSFL dependiendo de la longitud de onda de irradiación λ , el ángulo de incidencia θ y, en su caso, n la parte real del índice de refracción del medio. Las expresiones son las siguientes:

$$\text{Modelo plasmónico: } \Lambda_{LSFL}^{\pm} = \frac{\lambda}{n \mp \sin \theta} \tag{1.5}$$

$$\text{Modelo de dispersión: } \Lambda_{LSFL}^{\pm} = \frac{\lambda}{1 \mp \sin \theta} \tag{1.6}$$

Por último, también están los ya mencionados HSFL cuyo periodo es menor que la mitad longitud de onda del láser de irradiación ($\Lambda_{HSFL} \leq \lambda_{láser}/2$). Su orientación puede ser paralela o perpendicular a la polarización del láser de irradiación y depende del material. Hay grandes discrepancias en cuanto al origen de los HSFL, algunas de los posibles mecanismos de formación que se consideran incluyen la interferencia con los cambios de algunas propiedades ópticas durante la irradiación láser [61], generación de segundo armónico superficial [62], excitación de plasmones polaritones superficiales [63] o mecanismos de autoorganización [64].

1.7. Referencias

- [1] D.K. Seo, R. Hoffmann, Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials, *Theoretical Chemistry Accounts* 1999 102:1. 102 (1999) 23–32. <https://doi.org/10.1007/S002140050469>.
- [2] von N. W. Ashcroft; N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, 1976.
- [3] Kittel Charles, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 1996.
- [4] Brian Henderson, Geroge F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, 1989.
- [5] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann Phys.* 322 (1905) 132–148. <https://doi.org/10.1002/andp.19053220607>.
- [6] M. Born, E. Wolf, A.B. Bhatia, P.C. Clemmow, D. Gabor, A.R. Stokes, A.M. Taylor, P.A. Wayman, W.L. Wilcock, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, *Principles of Optics.* (1999). <https://doi.org/10.1017/CBO9781139644181>.
- [7] L. v Keldysh, IONIZATION IN THE FIELD OF A STRONG ELECTROMAGNETIC WAVE, *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)*. 20 (1965) 1945–1957.
- [8] M. Göppert-Mayer, Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen, *Ann Phys.* 401 (1931) 273–294. <https://doi.org/10.1002/ANDP.19314010303>.
- [9] P. Balling, J. Schou, Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics: Basics and applications for thin films, *Reports on Progress in Physics.* 76 (2013). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/3/036502>.
- [10] R. Wang, Q. Zhang, D. Li, S. Xu, P. Cao, Y. Zhou, W. Cao, P. Lu, Identification of tunneling and multiphoton ionization in intermediate Keldysh parameter regime, *Opt Express.* 27 (2019) 6471. <https://doi.org/10.1364/OE.27.006471>.
- [11] K. Yamanouchi, ed., *Lectures on Ultrafast Intense Laser Science 1*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-95944-1>.
- [12] D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, A. Rosenfeld, Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation, *Appl Surf Sci.* 150 (1999) 101–106. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00228-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00228-7).

- [13] W. Shockley, W.T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Physical Review*. 87 (1952) 835. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.835>.
- [14] M.S. Tyagi, R. van Overstraeten, Minority carrier recombination in heavily-doped silicon, *Solid State Electron*. 26 (1983) 577–597. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(83\)90174-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(83)90174-0).
- [15] W. van Roosbroeck, W. Shockley, Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium, *Physical Review*. 94 (1954) 1558. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1558>.
- [16] A.R. Beattie, P.T. Landsberg, Auger effect in semiconductors, *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*. 249 (1959) 16–29. <https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0003>.
- [17] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, Laser-solid interaction in the femtosecond time regime, *Appl Surf Sci*. 109–110 (1997) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00611-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00611-3).
- [18] S.K. Sundaram, E. Mazur, Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses, *Nat Mater*. 1 (2002) 217–224. <https://doi.org/10.1038/nmat767>.
- [19] M.S. Brown, C.B. Arnold, *Laser Precision Microfabrication*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10523-4>.
- [20] C. v. Shank, R. Yen, C. Hirlimann, Time-Resolved Reflectivity Measurements of Femtosecond-Optical-Pulse-Induced Phase Transitions in Silicon, *Phys Rev Lett*. 50 (1983) 454–457. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.454>.
- [21] M.C. Downer, R.L. Fork, C. v. Shank, Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface, *Journal of the Optical Society of America B*. 2 (1985) 595. <https://doi.org/10.1364/josab.2.000595>.
- [22] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier, D. Hulin, Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution, *Nature*. 410 (2001) 65–68. <https://doi.org/10.1038/35065045>.
- [23] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri, Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 58 (1998) R11805–R11808. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R11805>.

- [24] P. Stampfli, K.H. Bennemann, Time dependence of the laser-induced femto-second lattice instability of Si and GaAs: Role of longitudinal optical distortions, *Phys Rev B Condens Matter.* 49 (1994) 7299–7305. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.49.7299>.
- [25] J.A. van Vechten, R. Tsu, F.W. Saris, D. Hoonhout, Reasons to believe pulsed laser annealing of Si does not involve simple thermal melting, *Phys Lett A.* 74 (1979) 417–421. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(79\)90241-X](https://doi.org/10.1016/0375-9601(79)90241-X).
- [26] P. Stampfli, K.H. Bennemann, Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma, *Phys Rev B.* 42 (1990) 7163. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7163>.
- [27] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, Generation of dense electron-hole plasmas in silicon, *Phys Rev B.* 61 (2000) 2643. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2643>.
- [28] M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, J. Siegel, Ultrafast Moving-Spot Microscopy: Birth and Growth of Laser-Induced Periodic Surface Structures, *ACS Photonics.* 3 (2016) 1961–1967. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00514>.
- [29] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier, M. Kammler, Femtosecond X-Ray Measurement of Ultrafast Melting and Large Acoustic Transients, *Phys Rev Lett.* 87 (2001) 225701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.225701>.
- [30] M. v. Shugaev, C. Wu, O. Armbruster, A. Naghilou, N. Brouwer, D.S. Ivanov, T.J.-Y.J.Y. Derrien, N.M. Bulgakova, W. Kautek, B. Rethfeld, L. v. Zhigilei, Fundamentals of ultrafast laser-material interaction, *MRS Bull.* 41 (2016) 960–968. <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.274>.
- [31] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, M. Boing, H. Schueler, D. von der Linde, Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces, <https://doi.org/10.1117/12.321593>. 3343 (1998) 46–57. <https://doi.org/10.1117/12.321593>.
- [32] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-Ter-Vehn, S.I. Anisimov, Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation, *Phys Rev Lett.* 81 (1998) 224. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.224>.
- [33] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie.* 119U (1926) 277–301. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-1926-11927>.

- [34] A.G. Cullis, N.G. Chew, H.C. Webber, D.J. Smith, Orientation dependence of high speed silicon crystal growth from the melt, *J Cryst Growth*. 68 (1984) 624–638. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90469-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90469-X).
- [35] J.A. Yater, M.O. Thompson, Orientation dependence of laser amorphization of crystal Si, *Phys Rev Lett*. 63 (1989) 2088. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2088>.
- [36] T. Sameshima, S. Usui, Pulsed laser-induced melting followed by quenching of silicon films, *J Appl Phys*. 74 (1998) 6592. <https://doi.org/10.1063/1.355097>.
- [37] R.F. Wood, G.E. Jellison, Chapter 4 Melting Model of Pulsed Laser Processing, *Semiconductors and Semimetals*. 23 (1984) 165–250. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)62437-0](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)62437-0).
- [38] M.O. Thompson, G.J. Galvin, J.W. Mayer, P.S. Percy, J.M. Poate, D.C. Jacobson, A.G. Cullis, N.G. Chew, Melting Temperature and Explosive Crystallization of Amorphous Silicon during Pulsed Laser Irradiation, *Phys Rev Lett*. 52 (1984) 2360. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2360>.
- [39] V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenroder, A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples, *Spectrochimica Acta Part B*. 55 (2000) 17711785.
- [40] M. von Allmen, A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials*, 2 (1995). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-57813-7>.
- [41] M. Stafe, A. Marcu, N.N. Puscas, Material removal and deposition by pulsed laser ablation and associated phenomena, *Springer Series in Surface Sciences*. 53 (2014) 143–214. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40978-3_5/FIGURES/60.
- [42] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl Phys A Mater Sci Process*. 63 (1996) 109–115. <https://doi.org/10.1007/BF01567637/METRICS>.
- [43] M. Birnbaum, Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers, *J Appl Phys*. 36 (1965) 3688–3689. <https://doi.org/10.1063/1.1703071>.
- [44] J. Bonse, S. Hohm, S. v. Kirner, A. Rosenfeld, J. Kruger, Laser-Induced Periodic Surface Structures— A Scientific Evergreen, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 23 (2017) 9000615. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2614183>.

- [45] I. Gnilitzkyi, T.J.-Y. Derrien, Y. Levy, N.M. Bulgakova, T. Mocek, L. Orazi, High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: physical origin of regularity, *Sci Rep.* 7 (2017) 8485. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>.
- [46] M. Sanz, E. Rebollar, R.A. Ganeev, M. Castillejo, Nanosecond laser-induced periodic surface structures on wide band-gap semiconductors, *Appl Surf Sci.* 278 (2013) 325–329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.137>.
- [47] M. Martínez-Calderon, J.J. Azkona, N. Casquero, A. Rodríguez, M. Domke, M. Gómez-Aranzadi, S.M. Olaizola, E. Granados, Tailoring diamond’s optical properties via direct femtosecond laser nanostructuring, *Sci Rep.* 8 (2018) 14262. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32520-0>.
- [48] J. Bonse, J. Krüger, Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon, *J Appl Phys.* 108 (2010) 034903. <https://doi.org/10.1063/1.3456501>.
- [49] T. Jwad, P. Penchev, V. Nasrollahi, S. Dimov, Laser induced ripples’ gratings with angular periodicity for fabrication of diffraction holograms, *Appl Surf Sci.* 453 (2018) 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.277>.
- [50] Y. Caizhen, Y. Yayun, J. Baoshen, L. Yuan, D. Renjie, J. Yong, W. Yuxin, Y. Xiaodong, Polarization and fluence effects in femtosecond laser induced micro/nano structures on stainless steel with antireflection property, *Appl Surf Sci.* 425 (2017) 1118–1124. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.157>.
- [51] S. Gräf, F.A. Müller, Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures, *Appl Surf Sci.* 331 (2015) 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.056>.
- [52] T. Kobayashi, T. Wakabayashi, Y. Takushima, J. Yan, Formation behavior of laser-induced periodic surface structures on stainless tool steel in various media, *Precis Eng.* 57 (2019) 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.04.012>.
- [53] D. Zhang, K. Sugioka, Hierarchical microstructures with high spatial frequency laser induced periodic surface structures possessing different orientations created by femtosecond laser ablation of silicon in liquids, *Opto-Electronic Advances.* 2 (2019) 19000201–19000218. <https://doi.org/10.29026/oea.2019.190002>.
- [54] G.D. Tsibidis, C. Fotakis, E. Stratakis, From ripples to spikes: A hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled

- structures, *Phys Rev B.* 92 (2015) 041405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.041405>.
- [55] S. He, J.J. Nivas, K.K. Anoop, A. Vecchione, M. Hu, R. Bruzzese, S. Amoruso, Surface structures induced by ultrashort laser pulses: Formation mechanisms of ripples and grooves, *Appl Surf Sci.* 353 (2015) 1214–1222. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.016>.
- [56] B. Wu, M. Zhou, J. Li, X. Ye, G. Li, L. Cai, Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser, *Appl Surf Sci.* 256 (2009) 61–66. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.07.061>.
- [57] J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, J.E. Sipe, Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass, *Phys Rev B.* 27 (1983) 1155–1172. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1155>.
- [58] H.M. van Driel, J.E. Sipe, J.F. Young, Laser-Induced Periodic Surface Structure on Solids: A Universal Phenomenon, 49 (1982) 26.
- [59] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, Laser-induced periodic surface structure. I. Theory, *PHYSICAL REVIEW.* 8 (1983) 15.
- [60] J. Bonse, A. Rosenfeld, J. Krüger, Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures, *Appl Surf Sci.* 257 (2011) 5420–5423. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.11.059>.
- [61] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *J Laser Appl.* 24 (2012) 42006. <https://doi.org/10.2351/1.4712658>.
- [62] R. le Harzic, D. Dörr, D. Sauer, M. Neumeier, M. Epple, H. Zimmermann, F. Stracke, Formation of periodic nanoripples on silicon and germanium induced by femtosecond laser pulses, *Phys Procedia.* 12 (2011) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.102>.
- [63] F. Garrelie, J.-P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, O. Parriaux, Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples, *Opt Express.* 19 (2011) 9035. <https://doi.org/10.1364/OE.19.009035>.
- [64] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S. v. Pandelov, Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics, *Appl Surf Sci.* 197–198 (2002) 891–895. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00450-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00450-6).

Capítulo 2.

Métodos experimentales

En este capítulo se describen los sistemas de irradiación láser empleados durante la tesis. Estos sistemas han sido empleados para la modificación de materiales semiconductores y para el estudio de sus dinámicas de fusión y solidificación. También se describen las técnicas de caracterización, *in situ* y *ex situ* empleadas para analizar las transformaciones inducidas por láser. En primer lugar, se describe el equipamiento disponible en el Instituto de Óptica del CSIC en Madrid: sistema láser en régimen de femtosegundos y nanosegundos, condiciones de irradiación y los sistemas experimentales de caracterización de la reflectividad con resolución temporal. Posteriormente se describe el montaje experimental empleado en el Laboratoire Laser, Plasma et Procédés Photoniques (LP3) en Marsella: sistema láser de pulsos ultracortos sintonizable en longitud de onda y el sistema de irradiación asociado. Finalmente se describen las técnicas de caracterización *ex situ* que se emplean para analizar las modificaciones superficiales inducidas.

2.1. Sistemas de irradiación y caracterización *in situ* en el IO-CSIC

En este apartado se describen el equipo láser empleado, el equipamiento experimental utilizado para la determinación de la duración temporal de los pulsos láser y las condiciones de irradiación. Además, se describen las dos configuraciones utilizadas para la caracterización de la reflectividad con resolución temporal, basadas en experimentos tipo excitación-muestreo (*pump-probe*).

2.1.1. Láser en régimen de femtosegundos y nanosegundos

En el Instituto de Óptica del CSIC (IO-CSIC) de Madrid se dispone de un equipo láser de estado sólido comercial de *Spectra Physics* que opera en régimen de femtosegundos. El sistema se compone de dos etapas, la primera etapa tiene lugar en el oscilador (cuyo nombre comercial es *Tsunami*), donde se generan los pulsos ultracortos, y la segunda en el amplificador (con nombre comercial *Spitfire Pro*), donde los pulsos se amplifican.

En ambas etapas el medio activo consiste en un cristal de Titanio Zafiro ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), material que tiene la propiedad de emitir radiación en un rango espectral muy ancho ($\Delta\lambda = 650\text{-}1100\text{ nm}$) cuando es excitado por un haz de bombeo. El bombeo se realiza con radiación láser en el rango de $\Delta\lambda = 530 \pm 10\text{ nm}$, región del espectro donde los cristales de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ presentan gran eficiencia de absorción [1]. El esquema del equipo láser completo se muestra en la Figura 2.1.

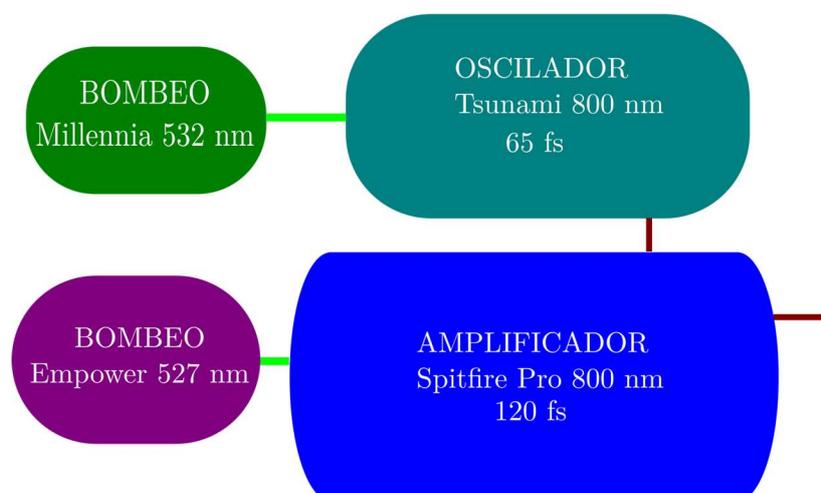


Figura 2.1. Esquema con las diferentes componentes del láser de IO-CSIC.

El láser que actúa como bombeo del oscilador (Tsunami) se llama *Millennia*, siendo su medio activo es un cristal de Nd:YVO₄ que está bombeado a su vez por dos láseres de diodo. La longitud de onda de emisión del *Millennia* es de $\lambda = 532$ nm y emite de forma continua. En la cavidad del oscilador, los pulsos ultracortos se generan mediante anclado de modos (*mode locking*), inducido inicialmente de forma activa mediante un modulador acusto-óptico y mantenido de forma pasiva mediante el efecto lente Kerr [2] que se induce en el cristal de titanio zafiro.

La longitud de la cavidad marca la frecuencia de repetición del tren de pulsos generado en el oscilador, siendo la frecuencia de repetición de $f_{\text{rep}} = 82$ MHz y la potencia media $P = 600$ mW a la salida del *Tsunami*.

La longitud de onda central y su anchura espectral se seleccionan mediante una rendija y un par de prismas en la cavidad del *Tsunami*. La longitud de onda central del pulso seleccionada es $\lambda = 800$ nm, su anchura espectral medida es $\Delta\lambda = 22$ nm. Como consecuencia de la relación de Fourier entre la anchura espectral y temporal [3], su duración temporal resultante es de $\tau = 43$ fs (FWHM del pulso límite Fourier, anchura a mitad de altura (FWHM) por sus siglas en inglés *Full width at half maximum*,).

Para aumentar la energía de los pulsos que salen del oscilador se emplea un amplificador (*Spitfire Pro*). En la entrada del amplificador, un filtro reduce la anchura espectral de los pulsos hasta los 9 nm por lo que los alarga temporalmente hasta los $\tau = 120 \pm 10$ fs (FWHM del pulso límite Fourier).

El cristal del amplificador es bombeado mediante un láser de Nd:YLF que emite pulsos de 100 ns de duración a una longitud de onda de 527 nm. Su frecuencia de repetición es de $f_{\text{rep}} = 1$ kHz, lo que limita la frecuencia de repetición máxima de los pulsos a la salida del amplificador.

Para la amplificación de los pulsos se emplea la técnica CPA (*Chirped Pulse Amplification*) [4], que de forma resumida actúa de la siguiente manera:

- A la entrada del amplificador, los pulsos salientes del oscilador se alargan temporalmente mediante un estirador (*stretcher*). El objetivo de esta etapa es disminuir su potencia pico y así evitar efectos no lineales o daños en el medio activo del amplificador y los demás componentes ópticos. El estirador está compuesto por una red de difracción y espejos, en los que se introduce dispersión cromática positiva [5].

- Tras el estirador algunos pulsos se amplifican en el medio amplificador. Los pulsos acceden a la cavidad mediante una célula Pockels sincronizada con el láser de bombeo. Los pulsos atraviesan varias veces el medio activo excitado de manera que se amplifican en energía un factor 10^6 veces. Una vez alcanzada la energía máxima otra célula Pockels extrae los pulsos amplificados de la cavidad.
- Finalmente, los pulsos amplificados se comprimen temporalmente mediante el uso de un compresor. Los pulsos acceden al compresor que introduce dispersión negativa, opuesta a la inducida en el estirador. Los pulsos comprimidos tienen una duración ultracorta mínima, de $\tau = 120 \pm 10$ fs (FWHM), pudiéndose seleccionar duraciones más largas mediante el ajuste de la distancia (controlada por ordenador) entre la red de difracción y los espejos que componen el compresor.

A la salida del compresor, los pulsos tienen una potencia media de $P = 1$ W y frecuencia de repetición $f_{\text{rep}} = 1$ kHz. Se puede determinar la energía media de salida mediante la expresión $E = P/f_{\text{rep}}$, resultando que los pulsos tienen una energía de $E = 1$ mJ. El haz presenta una distribución espacial Gaussiana con un diámetro 0,7 cm ($1/e^2$) y polarización lineal horizontal.

Caracterización temporal del pulso ultracorto

Para caracterizar la duración temporal del pulso se dispone de un autocorrelador comercial (*SSA de Power Light*) y de un sistema no comercial de tipo PG-FROG (*Polarization Gate Frequency Resolved Optical Gating*) [6] que permite la caracterización de la distribución temporal y espectral de los pulsos ultracortos. En esta tesis se ha empleado habitualmente el sistema PG-FROG.

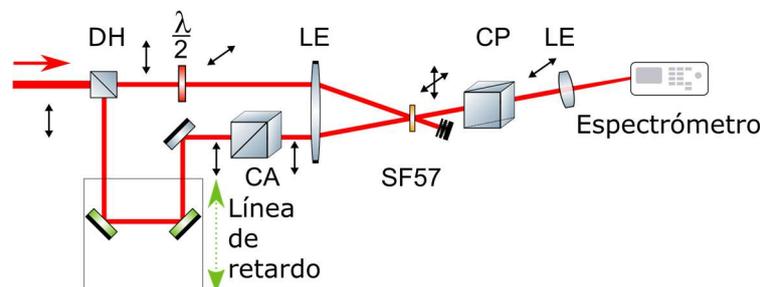


Figura 2.2. Esquema del sistema PG-FROG. La línea roja muestra el haz láser, las flechas negras indican la dirección de la polarización y la flecha verde la línea de retardo. DH: divisor de haz. $\lambda/2$: lámina retardadora. SF57: vidrio comercial. CA: cubo analizador. CP: cubo polarizador. LE: lente de enfoque.

En el sistema PG-FROG, cuyo esquema puede verse en la Figura 2.2, el haz láser se divide en dos haces: el haz de excitación y el haz de muestreo. Tras el divisor de haz, el haz de muestreo con polarización vertical rota su polarización 45° por medio de una lámina retardadora ($\lambda/2$). Por otra parte, el haz de muestreo recorre una línea de retardo y atraviesa un cubo polarizador. Los dos haces, ahora retrasados temporalmente, se enfocan en el vidrio con elevado índice de refracción no lineal (vidrio comercial SF57¹) mediante una lente. En el medio no lineal, los dos haces se solapan temporal y espacialmente.

La alta intensidad del haz de muestreo induce en el vidrio una birrefringencia debido al efecto Kerr no lineal. Esta birrefringencia transitoria provoca elipticidad en la polarización del haz de muestreo, que será mayor cuanto mayor sea el solape temporal entre haz de bombeo y haz de muestreo. Tras atravesar el medio no lineal se registra el espectro del haz de muestreo que atraviesa el cubo analizador (cruzado 90° respecto el cubo polarizador).

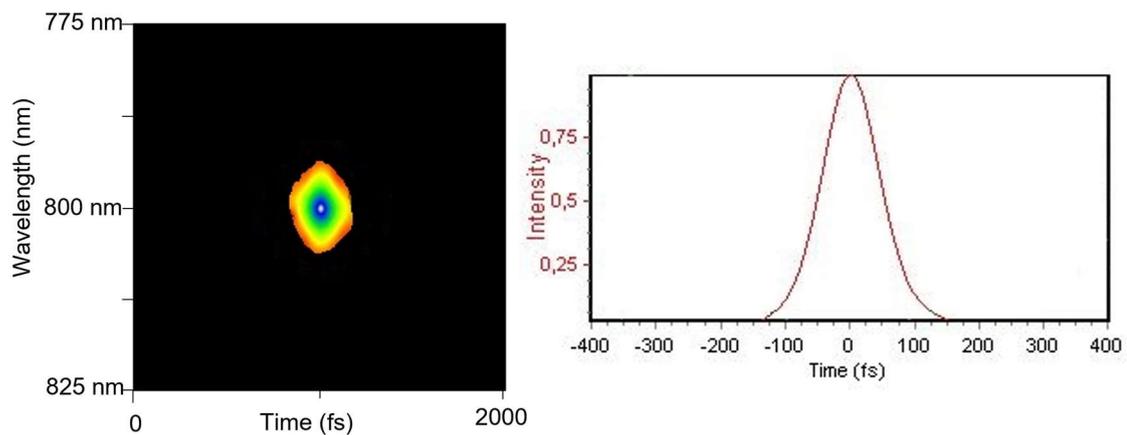


Figura 2.3. Traza FROG obtenida experimentalmente. Caracterización de la evolución temporal de la intensidad del pulso láser.

Para cada retardo temporal entre el haz de excitación y de muestreo se registra el espectro del haz de muestreo en el espectrómetro. El conjunto de espectros registrados se representa frente al retardo temporal, formando la conocida como traza FROG. En la Figura 2.3 se muestra una traza FROG obtenida experimentalmente, en ella se puede ver que la máxima intensidad se registra aproximadamente para 800 nm, la longitud de onda central del láser, y que este

¹ Las especificaciones técnicas de este vidrio pueden encontrarse en: <https://www.schott.com/shop/advanced-optics/en/Optical-Glass/SF57/c/glass-SF57>

máximo de intensidad dura muy poco en el tiempo. De la traza obtenida experimentalmente, y mediante el uso de un algoritmo iterativo, se extrae la distribución temporal de intensidad y por tanto la duración temporal del pulso.

Configuración para la obtención de pulsos en régimen de nanosegundos

Para la obtención de pulsos de duración temporal de pocos ns a la salida del amplificador se bloquea el haz procedente del oscilador a la entrada del amplificador. De esta forma en la cavidad del amplificador se establece emisión láser en régimen de Q-switch [7].

Los pulsos a la salida del compresor tienen una energía de 0,6 mJ y frecuencia de repetición de 1 kHz. La duración temporal mínima del pulso, en este caso, la marca la longitud de la cavidad resultando en pulsos de duración temporal mínima de $\tau = 8$ ns. La forma temporal del pulso y su duración temporal se visualizan en un osciloscopio mediante el uso de un fotodiodo rápido. Al igual que antes, el haz presenta una distribución espacial gaussiana con un diámetro 0,7 cm ($1/e^2$) y polarización lineal horizontal.

2.1.2. Condiciones de irradiación

El esquema de irradiación se muestra en la Figura 2.4. La llegada del pulso láser sobre la muestra se controla mediante un obturador mecánico (*Uniblitz shutter*) sincronizado con el equipo láser. Para que solo un único pulso llegue a la muestra se debe ajustar la frecuencia de repetición del láser en 100 Hz dado que el tiempo mínimo de apertura del obturador es del orden de 10 ms.

El control de la energía sobre la muestra se realiza mediante una lámina retardadora de onda $\lambda/2$, de ángulo variable controlado por un motor, y un cubo polarizador. Tras el cubo, una pequeña fracción del haz es enviada mediante un vidrio delgado a un fotodiodo rápido conectado a un osciloscopio (*Yokawa DL9149L*). En el osciloscopio se visualiza una señal linealmente relacionada con la energía que se emplea para monitorizar la energía del pulso láser durante la irradiación. Una segunda lámina $\lambda/2$ permite seleccionar la orientación de la polarización lineal del haz láser sobre la muestra.

La potencia o energía media del haz láser se mide mediante un medidor de potencia o energía (*Ophir Nova II*) cuyo sensor (*Ophir Pd300* o *PE9*) se coloca tras la lente de enfoque. De esta manera se puede relacionar el ángulo de la lámina retardadora con el valor de la potencia media.

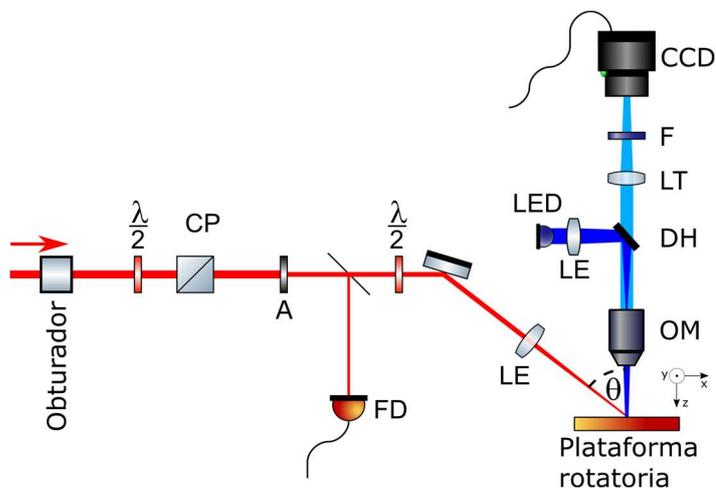


Figura 2.4. Esquema de irradiación y microscopía in situ. La línea roja muestra el haz láser, las líneas azules muestran la luz LED de iluminación. $\lambda/2$: lámina retardadora. CP: cubo polarizador. A: apertura circular. FD: fotodiodo. LE: lente de enfoque. CCD: cámara. F: filtro cromático. LT: lente de tubo. DH: divisor de haz. OM: objetivo de microscopio.

La muestra se coloca en un portamuestras y éste en una montura que se sujeta a una plataforma giratoria, de manera que puede elegirse el ángulo de incidencia del láser sobre la muestra. La plataforma giratoria además está acoplada a tres motores lineales que se mueven a lo largo de los ejes X, Y y Z (*linear stages MFA-CC* conectadas al controlador *ESP300* fabricados por *Newport*). La velocidad máxima de los motores es 2,5 mm/s, su máxima longitud de traslación es 25 mm y su precisión es de 0,1 μm . El movimiento de la muestra se controla con un joystick o mediante un programa de *LabVIEW*.

Para visualizar la superficie de la muestra *in situ* se dispone de un sistema de microscopía óptica. El sistema está compuesto por un objetivo de microscopio 20x (*Mitutoyo*) optimizado para el espectro visible con apertura numérica $AN = 0,42$, una lente de tubo ($f = 200$ mm), un LED con el que se ilumina la muestra y cuya longitud de onda de emisión es 400 nm y una cámara CCD (*Pixelfly* de *PCO*) que adquiere las imágenes en escala de grises de 16 bits. Para suprimir cualquier reflexión proveniente del haz láser sobre la superficie de la muestra o la posible emisión de plasma que éste pueda crear se emplea un filtro pasa banda de 400 nm con una anchura espectral de 20 nm.

El haz láser es gaussiano y su tamaño sobre la superficie de la muestra ($1/e^2$) viene definido por el diámetro de una apertura circular colocada antes de una lente convergente de focal 150 mm utilizada para enfocar el haz. La distribución gaussiana

de intensidad hace que la proyección del haz sea circular si se emplea incidencia normal. Sin embargo, si se trabaja con incidencia oblicua la proyección es una elipse. En incidencia oblicua, el eje vertical mantiene el tamaño que tenía en incidencia normal mientras que el eje horizontal experimenta una elongación dependiente del ángulo.

Fluencia y número de pulsos

La fluencia de pico del pulso con distribución gaussiana se determina mediante la energía y el área de haz sobre la muestra. El área del haz, un círculo o una elipse dependiendo del tipo de incidencia, se determinan mediante el método propuesto por Liu[8]. Cuando se utiliza una apertura de 3,5 mm se obtienen los valores de los ejes mayor y menor de la elipse de $w_{0x} = 52,3 \mu\text{m}$ y $w_{0y} = 29,5 \mu\text{m}$, siendo estos valores para incidencia oblicua de 52° . Teniendo en cuenta que la distribución de fluencia es Gaussiana se puede emplear la siguiente expresión $F_0 = 8 E / (\pi d_x d_y)$, siendo $d_x = 2w_{0x}$ en el eje X el diámetro a una altura de $1/e^2$ sobre el máximo de la distribución y $d_y = 2w_{0y}$ el $1/e^2$ en el eje Y.

En las irradiaciones estáticas se puede aplicar N pulsos a una zona de la muestra simplemente controlando el tiempo de apertura del obturador mecánico. En las irradiaciones dinámicas, la muestra se desplaza a lo largo de un eje mientras incide el haz láser, pudiendo obtener modificaciones en forma de líneas. En este caso, el número de pulsos efectivo aplicado por unidad de área se determina mediante la expresión: $N = d_x f_{\text{rep}} / v_x$, siendo f_{rep} la frecuencia de repetición, v_x la velocidad y d_x el diámetro del haz en el eje de movimiento, en este caso a lo largo del eje X [9].

2.1.3. Caracterización de la reflectividad en tiempo real

En este apartado se describe una técnica experimental de diagnóstico *in situ* que permite determinar el cambio de la reflectividad superficial de la muestra antes, durante y después de la excitación con un pulso láser.

La técnica nombrada como *RTRM* (*Real-Time Reflectivity Measurements*) proporciona una medida continua de la reflectividad con resolución temporal en un punto, siendo de esta forma un experimento de tipo excitación-muestreo.

En la Figura 2.5 se puede ver el esquema de la técnica *RTRM*. En este sistema un pulso láser de 800 nm (en régimen de fs o ns) actúa como excitación y un pulso de láser de 532 nm actúa como muestreo.

Los pulsos de muestreo provienen de un láser continuo monomodo (*Excelsior-532-150* de *Spectra Physics*). El láser se pulsa mediante un modulador acusto-óptico (*OD-8813A* de *NEC*) conectado a un generador de pulsos (*DG535* de *Stanford Research System*) consiguiendo pulsos rectangulares de $10 \mu\text{s}$. El generador de pulsos a su vez está sincronizado con el haz de excitación, permitiendo de esta forma controlar la llegada de ambos haces de forma sincronizada.

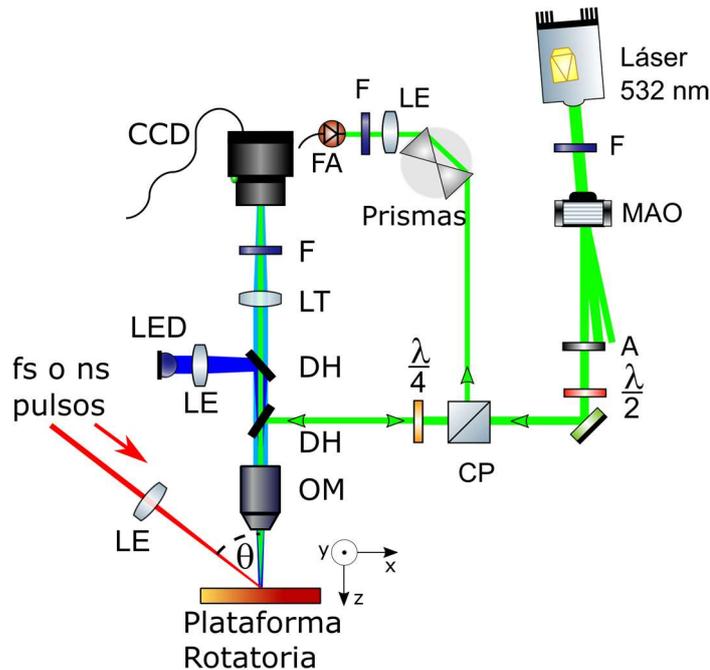


Figura 2.5. Esquema de la configuración RTRM. La línea roja muestra el haz de excitación, las líneas azules muestran la luz LED de iluminación y la línea verde el haz de muestreo. $\lambda/2$ y $\lambda/4$: láminas retardadoras. CP: cubo polarizador. A: apertura circular. FA: fotodiodo de avalancha. LE: lente de enfoque. CCD: cámara. F: filtro. LT: lente de tubo. DH: divisor de haz. OM: objetivo de microscopio. MAO: modulador acusto-óptico.

El haz muestreo se atenúa con un filtro antes de llegar al modulador acusto-óptico para no dañarlo. Tras el modulador se selecciona el primer orden de difracción mediante una apertura y se gira su polarización mediante una lámina de media onda. La parte del haz con polarización horizontal atraviesa un cubo polarizador y posteriormente una lámina retardadora de $\lambda/4$. El haz de muestreo se enfoca en la superficie de muestra mediante el objetivo de microscopio y se hace coincidir con el máximo de fluencia del haz de excitación.

La parte del haz de muestreo reflejada por la muestra atraviesa de nuevo el objetivo de microscopio y la lámina $\lambda/4$, pero con polarización lineal cruzada con respecto a la que tenía en ese punto inicialmente. El haz se refleja en la intercara del cubo polarizador y se dirige hacia dos prismas que separan espacialmente el haz

de muestreo reflejado de una posible contribución de luz dispersada del haz de excitación remanente. A continuación, se suprime cualquier contribución remanente del haz de excitación mediante un filtro y se enfoca a un fotodiodo de avalancha (*AD-230W-02* de *Opto-electronics inc.*). Se emplea un fotodiodo de avalancha por su alta sensibilidad al transformar señales ópticas en eléctricas.

El osciloscopio registra la señal que llega al fotodiodo, obteniendo así la traza de la reflectividad en función del tiempo. La duración máxima de las trazas es de microsegundos y su resolución temporal es de aproximadamente 1 ns.

En la Figura 2.6 se muestra un ejemplo de una traza obtenida tras la irradiación de una muestra de germanio mediante el uso de esta técnica. En la traza se puede observar que para tiempos < 27 ns (antes de la llegada del pulso de excitación), la reflectividad es constante. Tras la llegada del pulso de excitación, la reflectividad aumenta de forma abrupta alcanzando un máximo seguido de un decrecimiento con una pendiente ligeramente menor. Finalmente, la reflectividad alcanza un valor constante con un valor inferior a la que tenía inicialmente.

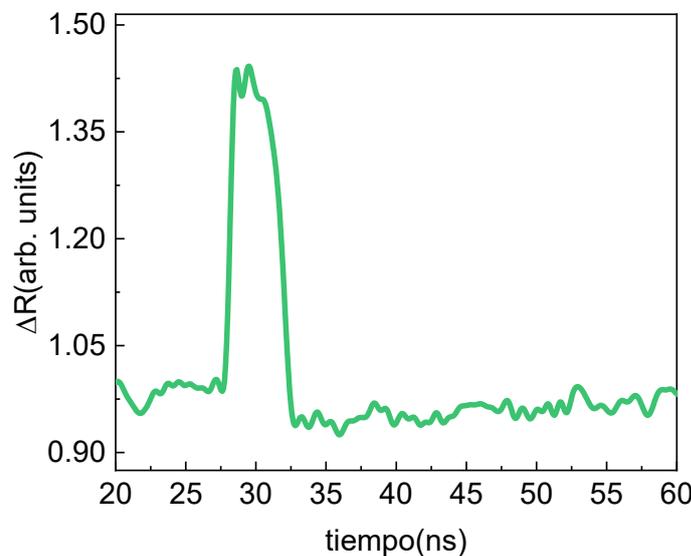


Figura 2.6. Taza de la evolución de la reflectividad normalizada en función del tiempo utilizando la técnica RTRM en germanio tras un pulso de excitación de 93 mJ/cm^2 .

2.1.4. Microscopía con resolución temporal de femtosegundos

En este apartado se describe una segunda técnica de caracterización de la dinámica de transformación de las superficies irradiadas. Esta segunda técnica se

denomina microscopia de excitación muestreo (*pump-probe microscopy*)[10]. Al igual que en la configuración anterior, un pulso láser de excitación induce modificaciones en la superficie de la muestra y un pulso láser de muestreo permite monitorizar el cambio de reflectividad. En esta segunda configuración el cambio de reflectividad se monitoriza mediante la captura de imágenes de la superficie.

En la Figura 2.7 se muestra un esquema de la configuración experimental, que como en el caso anterior, es una ampliación del esquema descrito en el apartado 2.1.2. En esta configuración, a diferencia de lo mostrado en la Figura 2.4, el haz de iluminación no es continuo sino pulsado y con una duración temporal en régimen de femtosegundos, permitiendo acceder a la dinámica de transformación del material. Las imágenes capturadas permiten visualizar el cambio de reflectividad de la superficie a diferentes retardos temporales tras a la excitación (desde decenas de femtosegundos hasta decenas de nanosegundos). En esta configuración, tanto el haz de bombeo como de muestreo provienen del láser de 800 nm en régimen de femtosegundos. El haz se divide en dos mediante un divisor de haz que se encuentra antes del obturador, el haz con mayor energía (70 % de la energía total) es el de excitación.

En el haz de irradiación se introduce una línea de retardo que permite controlar la separación temporal entre el pulso de excitación y muestro. Esta línea consta de un cubo retroreflector montado sobre una línea monitorizada (*Owis PK245M-02B*) que se controla por ordenador. La diferencia máxima de retardo que introduce esta plataforma traslacional lineal entre los haces es de 1 ns aunque este valor puede ser mayor si se modifica ligeramente el camino del haz de excitación.

El haz de muestreo cuenta con el 30% de la energía restante, que se utilizará como haz de iluminación (pulsada) en el sistema de microscopía. Tras el divisor de haz, se dobla la frecuencia del haz de muestreo obteniendo radiación con longitud de onda de $\lambda = 400$ nm. El proceso de doblado en frecuencia se realiza mediante un cristal no lineal de BBO (borato de bario), donde previamente el tamaño de haz se ha reducido a la mitad mediante un telescopio con el fin de aumentar la eficiencia de generación de 400 nm. Tras el doblado el haz de muestreo atraviesa un filtro que filtra la radiación residual de 800 nm.

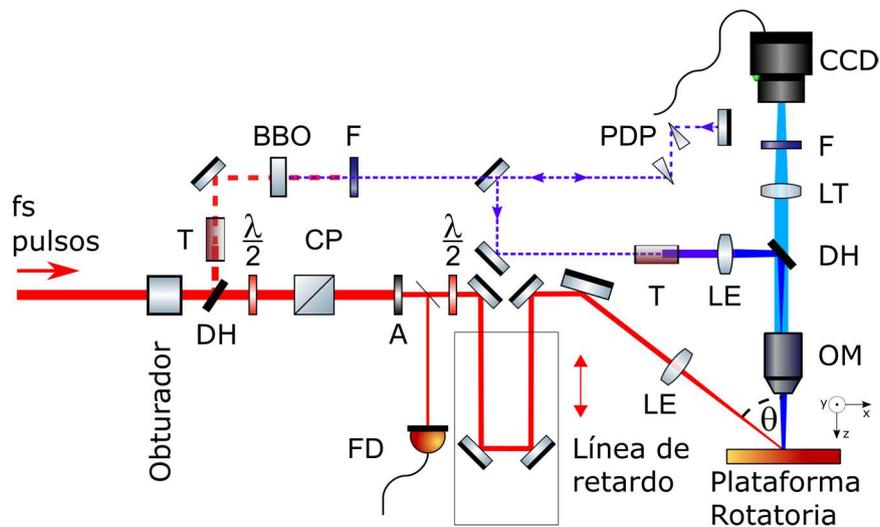


Figura 2.7. Esquema de la configuración de microscopía de femtosegundos. $\lambda/2$: lámina retardadora. CP: cubo polarizador. A: apertura circular. LE: lente de enfoque. CCD: cámara. F: filtro de color. LT: lente de tubo. DH: divisor de haz. OM: objetivo de microscopio. BBO: cristal de borato de bario, doblador de frecuencia. PDP: par de prismas. T: telescopio.

La resolución temporal del sistema está condicionada por la duración temporal del pulso de muestreo y por consiguiente, por su anchura espectral [3]. Para compensar la dispersión cromática sufrida por el haz de muestreo, debida a su propagación desde su generación en el cristal BBO hasta llegar a la muestra, se usa un sistema basado en un par de prismas (vidrio Schott NLA_{SF31}) que introducen dispersión negativa.

La separación entre los prismas, parámetro que determina la dispersión introducida y por lo tanto la duración de pulso optimizada, se ajusta midiendo una señal mediante un fotodiodo situado en la posición de la muestra. La respuesta espectral del fotodiodo no presenta absorción lineal ni para la longitud de onda del haz de muestreo (400 nm) ni para la de excitación (800 nm). Sin embargo, sí presenta absorción para la longitud de onda² 267 nm, de manera que cuando ambos pulsos solapan espacio-temporalmente se registra una señal. Para cada retardo temporal se registra su valor máximo y representando estos valores en función del retardo temporal permite obtener la curva correlación cruzada de los haces. Asumiendo que ambos haces tienen distribuciones temporales gaussianas, mediante la deconvolución de esta curva se obtiene la duración temporal del haz de muestreo que es aproximadamente 170 fs, lo que determina la resolución temporal del sistema.

² Entorno de absorción de dos fotones, uno de 400 nm y otro de 800 nm.

Tras el par de prismas, el haz de muestreo se amplía con un telescopio y se focaliza en la pupila de entrada del objetivo de microscopio, lo que permite generar sobre la muestra una iluminación en un área grande. Tras incidir en la muestra, el haz láser reflejado es recolimado mediante el objetivo de microscopio, atraviesa un divisor de haz y una lente de tubo y alcanza la cámara CCD. Delante de la cámara se sitúa un filtro cromático que elimina la radiación reflejada del haz de excitación o de la emisión de plasma que se pueda generar.

La cámara se encuentra sincronizada con el láser mediante un generador de pulsos (*DG535* de *Stanford Research Systems*). El tiempo de exposición de la CCD se establece en 100 μ s, lo que permite reducir mucho la captura de luz no proveniente del haz de muestreo.

La secuencia experimental se realiza mediante el uso de un programa desarrollado en *LabVIEW*. En una secuencia de irradiación, tras fijar el retardo temporal, el programa adquiere tres imágenes de la zona deseada: la primera anterior a la llegada del haz de excitación, la segunda justo en el tiempo del retardo temporal establecido y la tercera un tiempo después que muestra el estado final de la zona. La primera imagen sirve como fondo para conocer la reflectividad inicial de la muestra y poder hacer una normalización de las siguientes imágenes, la segunda imagen muestra el cambio de reflectividad inducido por el haz de excitación tras el tiempo establecido y la tercera imagen ilustra el estado de la muestra tras el pulso de excitación. Dividiendo la segunda y tercera imagen entre la primera se obtiene una medida del cambio de reflectividad espacial para un tiempo establecido y para el estado final de la zona irradiada.

A través de las imágenes se puede determinar el cambio de la reflectividad en diferentes puntos espaciales, y por ende para diferentes fluencias locales. Dado que el haz es gaussiano, cada punto espacial del haz está sometido una fluencia específica, se puede determinar la fluencia local en cada punto del haz a través de la expresión $F(\mathbf{r})=F_0 e^{-2r^2/w_{0x}w_{0y}}$ donde F_0 es la fluencia de pico de modificación, r es la separación desde el centro de la irradiación a la zona de interés y donde w_{0x} y w_{0y} son los semiejes mayores y menores del haz de irradiación (a $1/e^2$).

En la Figura 2.8 se muestra un ejemplo de las imágenes capturadas para varios retardos temporales entre el pulso de muestreo y de bombeo. El material del ejemplo es germanio y las imágenes están normalizadas. Para el retardo cero, correspondiente al solapamiento temporal entre haz de bombeo y de muestreo, la imagen no muestra ningún cambio en la reflectividad. Para el retardo 0,3 ps hay un ligero aumento de

la reflectividad pero no presenta una forma definida. Por el contrario, para el retardo de un 1 ps ya se observa un claro aumento de la reflectividad con forma elíptica.

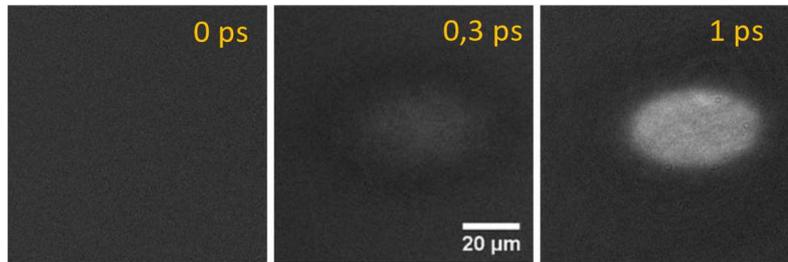


Figura 2.8. Imágenes de microscopia de femtosegundos en germanio para diferentes retardos temporales obtenidas mediante la utilización de la técnica de microscopia con resolución temporal. La fluencia de pico del pulso de bombeo es 130 mJ/cm^2 .

2.2. Sistema de irradiación en el LP3

En este apartado se describe el láser de femtosegundos con longitud de onda sintonizable empleado durante una campaña experimental realizada en el laboratorio LP3 (Marsella, Francia). Igualmente se describen las condiciones de irradiación y se detalla la caracterización espacial del haz.

2.2.1. Láser de longitud de onda sintonizable

En el laboratorio LP3 se dispone de un láser comercial (*Pharos, Light Conversion*) que opera en régimen de femtosegundos. La longitud de onda central del haz es $1,03 \mu\text{m}$ y su duración temporal, caracterizada por un autocorrelador comercial (*TiPA de Light Conversion*), es de $\tau = 180 \pm 20 \text{ fs}$. La potencia máxima de salida es 10 W , la frecuencia de repetición máxima es de 20 kHz y por tanto la energía por pulso máxima es de $0,5 \text{ mJ}$.

Para obtener radiación láser de otras longitudes de onda se dispone de un generador de armónicos (*Hiro, Light Conversion*) y de un amplificador óptico paramétrico (OPA, *Orpheus de Light Conversion*). En conjunto, estos equipos permiten seleccionar longitudes de onda en un rango muy amplio desde el ultravioleta (258 nm) hasta el infrarrojo lejano ($18 \mu\text{m}$) aunque no todas disponen de la energía necesaria para el procesamiento láser de materiales. Así pues, las longitudes de onda empleadas para modificar materiales semiconductores utilizando condiciones de enfoque moderadas fueron: 258 nm , 515 nm , $1,03 \mu\text{m}$, $1,55 \mu\text{m}$, $2,0 \mu\text{m}$, $3,0 \mu\text{m}$ y $4,0 \mu\text{m}$.

Las longitudes de onda de 515 nm y 258 nm corresponden al segundo armónico y cuarto armónico de la longitud de onda fundamental, respectivamente. Las

longitudes de onda en el infrarrojo (1,55 μm a 4 μm) se obtienen mediante la técnica de amplificación óptica paramétrica (OPA, por sus siglas en inglés) [11]. En la entrada del OPA, el haz fundamental se divide en dos. El primer haz incide en un medio no lineal (bloque de zafiro) que genera un haz supercontinuo de luz blanca (600 nm-1,1 μm) y el segundo haz es doblado en frecuencia (515 nm) en otro medio no lineal. Ambos haces inciden en un tercer medio no lineal donde se produce la amplificación optoparamétrica por un proceso no-lineal. Las longitudes de onda salientes dependen de la parte espectral del haz de supercontinuo que se haga coincidir espacio-temporalmente con el haz de segundo armónico dentro del medio no lineal, cuya coincidencia se ajusta mediante líneas de retardo. Tras el proceso de OPA se generan dos haces diferentes, el haz llamado *signal* cuyo rango sintonizable es 680-840 nm y el haz llamado *idler* cuyo rango sintonizable es 1,35-2,06 μm . En un segundo proceso de OPA inciden el haz fundamental (1030 nm) y el haz *idler* generado en la etapa anterior, logrando radiación sintonizable hasta 4,5 μm . Las longitudes de onda hasta 17 μm se generan en otro medio no lineal, mediante un proceso de diferencia de frecuencias (DFG, por sus siglas en inglés) utilizando los haces de *signal* e *idler* de la etapa anterior.

También mediante medidas de autocorrelación (*TiPA*, *Light Conversion*) se determina la duración temporal para algunas longitudes de onda, resultando en $\tau = 160 \pm 10$ fs para 515 nm y $\tau = 190 \pm 10$ fs para 1,55 μm y 2 μm . El resto de las longitudes de onda infrarrojas, correspondientes al haz *idler* se estima que tienen duraciones temporales muy similares a éstas.

2.2.2. Condiciones de irradiación

En la Figura 2.9 se muestra un esquema simplificado del sistema experimental de irradiación, donde todas las salidas del láser (longitudes de onda) se dirigen, mediante espejos dicróicos, a este sistema de irradiación común. El primer elemento tras la salida del láser es un filtro de densidad neutra en reflexión y posteriormente una rueda variable también con seis filtros de densidad neutra en reflexión. A diferencia del sistema del IO-CSIC, donde el control de energía se realiza mediante un cubo polarizador y una lámina de media onda, en el sistema del LP3 la energía se controla mediante un conjunto de filtros debido al amplio rango espectral de longitudes de onda empleadas en los experimentos. Este conjunto permite controlar la energía del haz en pasos discretos, accediendo así a un amplio rango de energías. Con el objetivo de mejorar el aspecto espacial del haz, que no es perfectamente gaussiano, se coloca una apertura circular que lo filtra espacialmente logrando un perfil más gaussiano. La apertura utilizada es circular y se coloca tras la rueda de

filtros, su diámetro es variable y se ajusta entre los valores de 3,0 a 6,5 mm de diámetro.

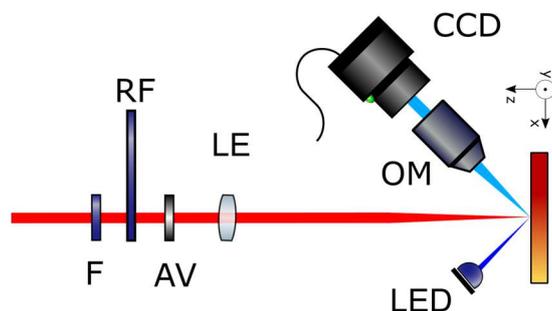


Figura 2.9. Esquema del sistema de irradiación de Marsella. RF: rueda de filtros, AV: apertura variable. F: filtro. LE: lente de enfoque. CCD: cámara. OM: objetivo de microscopio

A continuación, se coloca una lente de enfoque. Se emplean dos lentes, una de sílice fundida y focal $f = 50$ mm y otra de CaF_2 y focal $f = 25$ mm. La primera se emplea con las longitudes de onda 515 nm y 1,03 μm , y la segunda para todas las demás.

La muestra se coloca en un soporte montado sobre unas plataformas motorizadas (*linear stages MFA-CC*, de Newport) que permiten desplazar la muestra bajo el haz a lo largo de los ejes X, Y y Z. Un sistema imagen compuesto por un objetivo de microscopio, una lente de tubo y una cámara CMOS, colocados a 45° , permiten la visualización *in situ* de la muestra para su posicionamiento y colocación en el plano focal. El movimiento de la muestra y la selección del número de pulsos se realiza a través de un programa diseñado en *LabVIEW*. Este programa permite automatizar las condiciones de irradiación de manera que se pueda hacer un estudio sistemático de energía (a través de la combinación de los diferentes filtros neutros) y número de pulsos.

Al igual que en el sistema anterior, en este sistema se emplea el método propuesto por Liu[8] para determinar el tamaño del haz sobre la superficie de la muestra ($1/e^2$) pero introduciendo un factor de corrección (η_F) en la fluencia que tiene en cuenta el efecto de la difracción debido al truncamiento del haz introducido por la apertura circular [11]. Las muestras empleadas para la determinación del factor de corrección y tamaño del haz son de $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. El radio del perfil gaussiano equivalente para cada longitud de onda, w_0 , se obtiene representando los diámetros al cuadrado de las zonas amorfizadas frente al logaritmo neperiano de la energía por pulso, obteniendo la expresión $F = 2E\eta_F/\pi w_0^2$ para la fluencia en este caso. En la Tabla 2.1 se recogen

el diámetro de la apertura ϕ_{ap} , el porcentaje de potencia transmitido a través de la apertura P_T , el factor de corrección y el tamaño del haz para cada longitud de onda.

Tabla 2.1. Parámetros de irradiación para cada longitud de onda. ϕ_{ap} diámetro de la apertura antes de la lente, P_T porcentaje de potencia transmitido a través de la apertura, w_0 radio del haz tras aplicar el método de Liu, η_f es el factor de corrección de la fluencia que tiene en cuenta la forma de Airy del haz en el plano focal.

λ (nm)	ϕ_{ap} (mm)	P_T (%)	w_0 (nm)	η_F
515	3,5	76	10,6	0,99
1030	4,5	71	17,9	0,99
1550	3,0	33	16,8	0,93
2000	4,0	33	14,9	0,93
3000	5,0	28	15,8	0,93
4000	6,5	60	15,7	0,96

Para la longitud de onda $1,55 \mu\text{m}$ se caracteriza la distribución de la intensidad en la posición focal mediante un sistema de imagen compuesto por un objetivo de microscopio ($\times 100$, $NA = 0,5$, *Mitutoyo*), una lente de tubo y una cámara de InGaAs (*Raptor OWL 640*). La imagen de 16 bits del haz se convierte en distribución de fluencia absoluta gracias a la respuesta lineal del sensor, el resultado puede verse en la Figura 2.10.

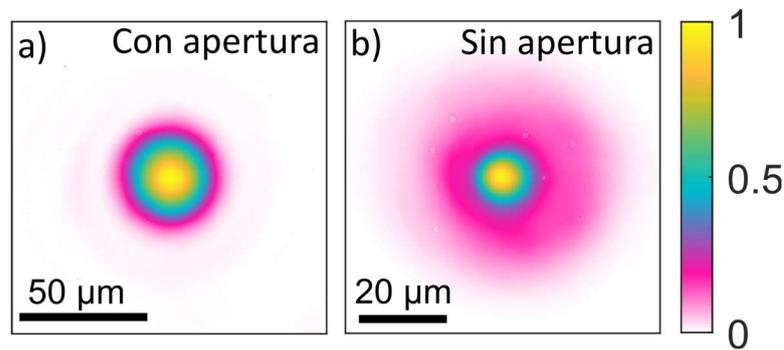


Figura 2.10. Distribución de fluencia normalizada de un haz de longitud de onda $1,55 \mu\text{m}$ a) tras la colocación de una apertura y sin ella b).

2.3. Técnicas de caracterización *ex situ*

En este apartado se describen las técnicas de caracterización que se han empleado para analizar las modificaciones inducidas en la superficie de los materiales. Esencialmente se ha empleado microscopía óptica, complementada en algunos

experimentos con microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Además, se describe el modelo óptico multicapa empleado para caracterizar la profundidad de modificaciones con propiedades ópticas diferentes al material no irradiado.

2.3.1. Microscopía óptica

El microscopio *Nikon Eclipse-Ti* en configuración Köhler disponible en el Instituto de Óptica se emplea para tomar imágenes de la superficie irradiada. Las fuentes de iluminación fueron dos LEDs altamente monocromáticos ($\lambda = 460$ nm y $\lambda = 810$ nm, FWHM = 25 nm en ambos casos). Los objetivos de microscopio disponibles son: 10x (NA = 0,30), 50x (NA = 0,80) y 100x (NA = 0,90, con resolución espacial lateral $R_{xy} < 300$ nm). Se dispone de una lente Barlow que permite amplificar un factor 1,5x con respecto a la magnificación inicial del objetivo. Las imágenes se observan mediante una cámara CCD (*Hamamatsu Orca-ER*) de 12 bits en escala de grises.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el microscopio óptico se caracterizan las irradiaciones obtenidas con gran resolución, pero para mayores resoluciones se emplea microscopía electrónica de barrido (SEM). Se emplean dos microscopios SEM dependiendo de la disponibilidad, uno de ellos se encuentra en el centro de investigación griego FORTH y el otro en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza. El último se emplea para tomar imágenes de un corte transversal hecho mediante la técnica Focused Ion Beam (FIB). En ambos casos, para lograr imágenes con buena resolución se emplean electrones secundarios con voltajes bajos del orden de 5 kV.

2.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Para analizar la topografía de las modificaciones con alta resolución lateral se emplea un microscopio de fuerza atómica. El equipo (*XE7* de *Park Systems*) se encuentra ubicado en el Instituto de Óptica. El microscopio AFM tiene un error máximo en profundidad de 50 pm, cubre áreas de hasta 50x50 μm y su modo general de uso es no contacto (NCM). Previo al uso de este equipo se emplea otro ubicado en el centro de investigación griego el FORTH.

2.3.4. Microscopía Raman

Para identificar los posibles cambios de composición de las modificaciones obtenidas con diferentes condiciones de irradiación se emplea un microscopio Raman. El equipo μ -Raman (*Renishaw InVia*, *Renishaw plc*, *Wotton-under-Edge*, *UK*) se

encuentra ubicado en el Instituto de Óptica. Los resultados se obtienen haciendo la media de cinco adquisiciones empleando un láser de longitud de onda 532 nm y 1 mW de potencia. El haz se enfoca en la muestra mediante un objetivo x100 con apertura numérica $NA = 0,85$ obteniendo un diámetro de aproximadamente 1 μm .

2.3.5. Modelo óptico multicapa

La irradiación con pulsos láser sobre la superficie de los materiales implica la formación de capas superficiales con propiedades ópticas diferentes con respecto al material previo a la irradiación. Para determinar la profundidad y las propiedades ópticas de estas capas se emplea un modelo multicapa. El modelo óptico multicapa está basado en la teoría propuesta por Abeles [12,13], estando implementado en un programa desarrollado en *Matlab*.

El programa emplea las ecuaciones de Fresnel y una descripción matemática de la interacción de una electromagnética con sistema multicapa isótropo y plano. En el programa, cada capa tiene unas propiedades ópticas (índices de refracción y coeficientes de absorción) y una profundidad.

El programa transforma las constantes ópticas, desde el material antes de la irradiación al material con nuevas constantes, capa por capa en pasos de espesor de 1 nm y calcula la reflectividad del sistema completo en función de la profundidad de la capa transformada para una longitud de onda de iluminación.

2.3.6. Modelo para la simulación de la dinámica de fusión y solidificación

Las dinámicas de fusión y solidificación en germanio inducidas bajo irradiación con pulsos de femtosegundos y nanosegundos se simulan mediante un modelo de elementos finitos desarrollado por la Dra. Carlota Ruiz de Galarreta del Grupo de Procesado por Láser del IO-CSIC de Madrid. La descripción detallada del se presenta en el Anexo I de esta tesis.

2.4. Referencias

- [1] P.F. Moulton, J.G. Cederberg, K.T. Stevens, G. Foundos, M. Koselja, J. Preclikova, Characterization of absorption bands in Ti:sapphire crystals, *Opt. Mater. Express.* 9 (2019) 2216. <https://doi.org/10.1364/ome.9.002216>.
- [2] G. Cerullo, S. De Silvestri, V. Magni, Self-starting Kerr-lens mode locking of a Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.* 19 (1994) 1040. <https://doi.org/10.1364/OL.19.001040>.
- [3] R. Paschotta, Transform limit, explained by RP Photonics Encyclopedia; light pulses, duration, bandwidth,. https://www.rp-photonics.com/transform_limit.html.
- [4] D. Strickland, G. Mourou, Compression of amplified chirped optical pulses, *Opt. Commun.* 56 (1985) 219–221. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(85\)90120-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(85)90120-8).
- [5] I. Walmsley, L. Waxer, C. Dorrer, The role of dispersion in ultrafast optics, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1–29. <https://doi.org/10.1063/1.1330575>.
- [6] D.J. Kane, R. Trebino, Single-shot measurement of the intensity and phase of a femtosecond pulse, *Springer Ser. Chem. Phys.* 18 (1993) 138–139. https://doi.org/10.1007/978-3-642-84910-7_36.
- [7] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 4th ed., Springer US, Boston, MA, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1302-9>.
- [8] J.M. Liu, Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, *Opt. Lett.* 7 (1982) 196–198. <https://doi.org/10.1364/OL.7.000196>.
- [9] D. Puerto, M. Garcia-Lechuga, J. Hernandez-Rueda, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon, *Nanotechnology.* 27 (2016) 265602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/26/265602>.
- [10] M.C. Downer, R.L. Fork, C. V. Shank, Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface, *J. Opt. Soc. Am. B.* 2 (1985) 595. <https://doi.org/10.1364/josab.2.000595>.
- [11] M. Garcia-Lechuga, D. Grojo, Simple and robust method for determination of laser fluence thresholds for material modifications: an extension of Liu’s approach to imperfect beams, *Open Res. Eur.* 1 (2021) 7. <https://doi.org/10.12688/openreseurope.13073.1>.
- [12] M. Born, E. Wolf, A.B. Bhatia, P.C. Clemmow, D. Gabor, A.R. Stokes, A.M. Taylor, P.A. Wayman, W.L. Wilcock, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, 1999. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139644181>.

- [13] J. Alonso, J.A. Gómez-Pedrero, J.A. Quiroga, Abelès Theory of Multilayer Films, in: *Mod. Ophthalmic Opt.*, Cambridge University Press, 2019: pp. 511–519. <https://doi.org/10.1017/9781316275474.020>.

Capítulo 3.

Dinámicas de fusión y solidificación en germanio

En este capítulo se describe el estudio de las dinámicas de fusión y solidificación en germanio generadas al irradiar con pulsos láser cortos (ns) y ultracortos (fs). Se determinan experimentalmente la duración de la fase líquida (capa líquida) en función de la fluencia mediante medidas de reflectividad en tiempo real con resolución temporal de ns e imágenes de microscopía con resolución temporal de fs. Las duraciones obtenidas experimentalmente son utilizadas como parámetro de precisión en un modelo térmico de elementos finitos, mediante el cual se extrae la evolución del espesor la fase líquida en función del tiempo. Adicionalmente, también se obtiene la velocidad de avance de la fase líquida y la velocidad del frente de solidificación.

Los resultados aquí presentados se encuentran en la siguiente publicación:

- N. Casquero, C. Ruiz de Galarreta, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, C.D. Wright, J. Siegel, Propagation dynamics of the solid–liquid interface in Ge upon ns and fs laser irradiation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 55 (2022) 365104. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac791e>.

3.1. Dinámicas de fusión y solidificación en semiconductores

Los mecanismos implicados en la interacción láser-materia son de naturaleza rápida (órdenes de ns) y/o ultrarrápida (órdenes de fs), por lo que, durante las últimas décadas se han desarrollado técnicas ópticas de excitación-muestreo como microscopia con resolución temporal, espectroscopía y elipsometría en diferentes materiales y condiciones de excitación.

Estas técnicas monitorizan con alta resolución temporal una cierta propiedad óptica del material de interés (como el índice de refracción, la reflectividad o la transmisión) mientras es irradiado con láser [1–5]. La propiedad monitorizada tiene una relación directa con la fase estructural y/o temperatura del material, por lo que una medida de su evolución temporal permite, por ejemplo, resolver y cuantificar las dinámicas de fusión, solidificación, evaporación y ablación en función de la fluencia láser de irradiación [6]. Además, estas técnicas permiten medir el índice de refracción de la fase sólida-caliente y la fase líquida del material [7].

Las dinámicas de fusión y solidificación se han estudiado experimentalmente empleando técnicas ópticas de excitación-muestreo en diferentes semiconductores relevantes como el silicio (Si) y el germanio (Ge) [2–4][7]. Por ejemplo, Jellison *et al.* [7] midieron la reflectividad de la fase sólida y realizaron medidas de elipsometría durante la irradiación con láser de excímero en Ge y Si. Estas medidas permitieron determinar el comienzo de la fusión y su duración en función de la fluencia, así como el índice de refracción de las fases sólida-caliente y líquida. Chaoui *et al.* [8], empleando pulsos de excitación de ns y medidas de reflectividad con resolución temporal de sub-ps, demostraron la ausencia de sobrecalentamiento (solo hay comportamiento lineal) de los materiales durante la irradiación con pulsos láser de ns.

La combinación de medidas de reflectividad en tiempo real con modelos analíticos para la reflectividad de dos capas (una líquida o amorfa y otra cristalina) es una herramienta eficaz para estimar la profundidad de las capas finas fundidas de Si sobre el material cristalino (excitación de fs) de corta duración [9] y la profundidad final la capa amorfa generada con láser (excitación de ns y fs) en $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [10].

En el caso del Ge, Bonse *et al.* [6] realizaron un estudio exhaustivo de las dinámicas de fusión-solidificación y ablación bajo la excitación con pulsos de fs, empleando rangos de detección de diferentes ventanas y resoluciones temporales

dependiendo de la configuración, demostrando además la ausencia de amorfización para el Ge_{<100>}.

La combinación de los experimentos de medida de reflectividad en tiempo real con los modelos analíticos presenta limitaciones en la determinación de la evolución del espesor de la capa superficial fundida. Esto se debe al comportamiento metálico del Si y Ge en estado fundido, que provoca una saturación del nivel de la reflectividad cuando la capa líquida es ópticamente profunda (~ 20 nm para iluminación visible), impidiendo monitorizar cambios de profundidad más allá de este valor.

3.2. Dinámica de fusión y solidificación con pulsos de nanosegundos

En este apartado se resumen los resultados más importantes de los experimentos que se realizan con la técnica RTRM (apartado 2.1.3) empleando el láser de excitación en régimen de ns. El material irradiado en los experimentos de este capítulo y el siguiente es Ge_{<100>} de *Siegert*, de 160 μm de grosor, dopado p, pulido en una cara y con una capa nativa de óxido de ≈ 3 nm.

3.2.1. Medidas de reflectividad en tiempo real

La superficie de la muestra de germanio se irradia con pulsos de ns con fluencias de pico comprendidas entre 155 mJ/cm² y 850 mJ/cm². Las medidas del cambio de reflectividad en tiempo real ($\Delta R(t) = R(t)/R(t_0)$) para un total de 6 fluencias de excitación diferentes se muestran en la Figura 3.1. En esa misma figura, se representa en gris el perfil temporal del pulso de ns empleado como pulso de excitación. Como puede observarse, a partir de un cierto valor de fluencia umbral (en torno a 195 mJ/cm²) los transitorios de reflectividad presentan un comportamiento similar, una abrupta subida de la reflectividad hasta alcanzar un nivel máximo $\Delta R = 1,42$ que se mantiene más en el tiempo cuanto mayor es la fluencia.

La saturación de la reflectividad se debe a la formación de una capa superficial fundida (capa líquida) de Ge que muestra un comportamiento óptico de tipo metálico [7]. Como se muestra en la Figura 3.1c, cuando el espesor de la capa de Ge fundido supera la longitud de penetración óptica del haz de muestreo (OPD (532 nm) ≈ 20 nm, [6]), la reflectividad se mantiene en un valor constante de $\Delta R \approx 1,42$ independientemente del aumento del espesor.

Sin embargo, el transitorio de fluencia $F = 155 \text{ mJ/cm}^2$ (curva azul oscura) no alcanza el nivel de saturación, siendo el máximo valor de la reflectividad en ese caso de $\Delta R = 1,32$. Empleando el modelo multicapa de reflectividad para dos capas de Ge (una líquida y otra cristalina) cuyos resultados se muestran en la Figura 3.1c, el espesor de la capa de Ge líquido que corresponde con ese cambio de reflectividad es de 8,4 nm.

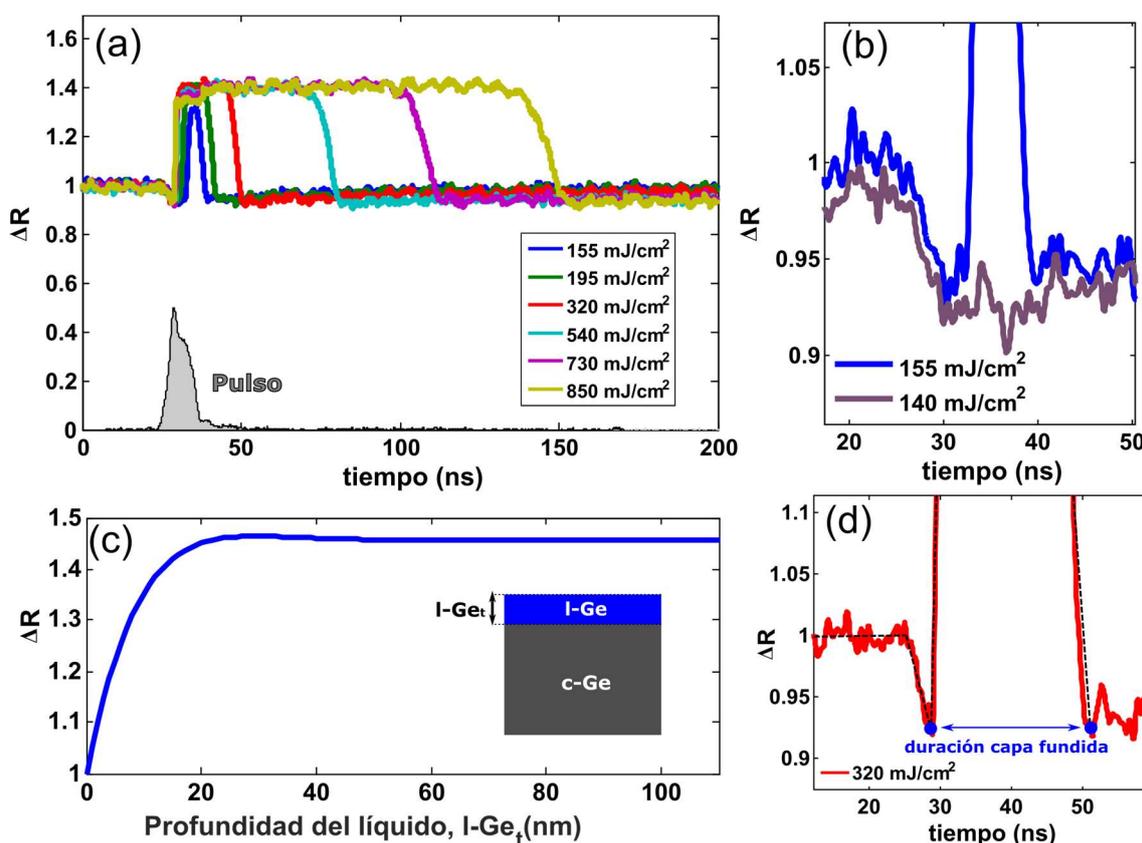


Figura 3.1. a) Medidas del cambio de reflectividad relativa ΔR a una longitud de onda de muestreo en tiempo real para diferentes fluencias del pulso de excitación de ns. La forma temporal del pulso se muestra en gris. b) Ampliación de a), mostrando el calentamiento (descenso de la reflectividad) y la fusión (aumento de reflectividad) del Ge para fluencias por encima y por debajo del umbral de fusión. c) Resultado del modelo óptico multicapa para una capa de Ge líquido sobre Ge sólido, representando la dependencia de ΔR con el espesor de la fase líquida de Ge para la longitud de onda de muestreo. d) Criterio seguido para la determinación de duración de la fase líquida basada en los transitorios de reflectividad.

En línea con los resultados experimentales, para un espesor mayor de 20 nm el modelo predice saturación en la reflectividad como consecuencia de la aparición de una capa de Ge líquido ópticamente gruesa. Por lo tanto, la profundidad de la fase líquida no puede determinarse empleando este método para los valores de fluencia comprendidos entre 195 mJ/cm^2 y 850 mJ/cm^2 .

Hay que destacar que antes del abrupto aumento de la reflectividad se produce un moderado descenso para todas las fluencias. Este comportamiento se ilustra en la Figura 3.1b, donde se muestra una ventana temporal ampliada para dos fluencias, una por encima y otra por debajo del umbral de fusión.

Este descenso se atribuye a la dependencia entre la reflectividad y la temperatura de la fase sólida del germanio, como se menciona en la referencia [8]. Esta dependencia también explica la lenta recuperación de la reflectividad tras la solidificación, como puede verse en la Figura 3.1a. La lenta recuperación del valor de la reflectividad se debe a la velocidad de enfriamiento. El valor de esta velocidad desciende (es decir, se enfría más lento) una vez que el material se ha solidificado porque el gradiente de temperatura es menor que antes de la solidificación.

Teniendo en cuenta este fenómeno, la duración de la fase líquida puede extraerse para cada transitorio. Con este propósito, se determinan los tiempos de comienzo y finalización de la fusión para cada fluencia, tal y como se muestra en la Figura 3.1d. Estos tiempos corresponden a los puntos donde la reflectividad experimenta una bajada seguida de una subida [8], su diferencia se corresponde con la duración de la fase líquida.

En la Figura 3.2 se muestra la duración de la fase líquida en función de la fluencia del pulso de ns de excitación. A la vista de los resultados puede afirmarse que la duración de la fase líquida aumenta con la fluencia, obteniendo duraciones desde pocos ns para las fluencias más bajas hasta 125 ns para el máximo valor de la fluencia investigada.

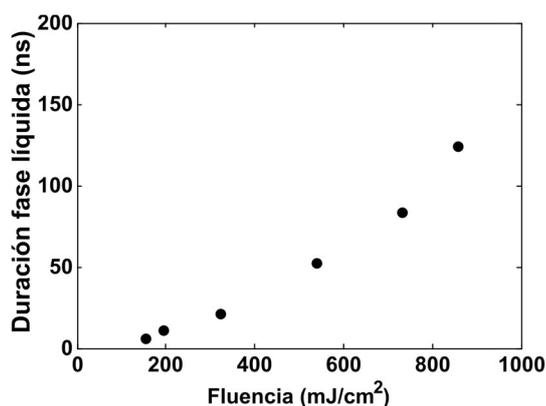


Figura 3.2. Duración de la fase líquida extraída de la Figura 3.1 en función de la fluencia para pulsos de ns.

Como ya se ha dicho, la saturación de la reflectividad en el modelo multicapa limita su uso para obtener información sobre la profundidad de la fase líquida o las velocidades de avance y solidificación a una profundidad máxima de 20 nm. Por este

motivo, para obtener esta información, se recurre a otro modelo que emplea los valores experimentales de la duración de fase líquida como indicador de su precisión.

Se han modelado las dinámicas de fusión y solidificación en germanio inducidas tras la irradiación con pulsos de ns mediante un método de elementos finitos empleando un software comercial (*COMSOL Multiphysics*®). El modelo ha sido desarrollado por la Dra. Carlota Ruiz de Galarreta del Grupo de Procesado por Laser y se emplean dos módulos, uno termodinámico y otro óptico para la simulación con pulsos de ns. Además, se incorpora el método de capacidad calorífica efectiva teniendo en cuenta el calor latente de fusión y evaporación del Ge [11]. En el Apéndice I de esta tesis se encuentran más detalles sobre el modelo.

3.2.2. Comparativa entre experimento y modelo

Para determinar mediante el modelo la duración de la fase líquida para cada fluencia, se calcula la evolución temporal de la distribución espacial de temperatura dentro del material cuando se excita con las mismas condiciones que en el experimento.

La Figura 3.3a muestra la temperatura máxima obtenida (en superficie) a partir de las simulaciones teóricas en función del tiempo para cada fluencia. Se observa que, para todas las fluencias, el Ge alcanza y supera la temperatura de fusión ($T_{\text{fusión}} = 920\text{ °C}$, línea discontinua en Figura 3.3a). La temperatura de fusión de Ge es 938 °C pero en las simulaciones se debe disminuir este valor como consecuencia del uso del método de capacidad calorífica efectiva [11]. Además se observa que, la duración de la fase líquida aumenta con la fluencia (definido como el tiempo que la temperatura se mantiene por encima de $T_{\text{fusión}}$), lo que concuerda con los experimentos.

En la Figura 3.3a puede observarse como cuando la temperatura desciende a un valor cercano a la $T_{\text{fusión}}$ ésta se mantiene constante durante un instante de tiempo largo. Este comportamiento es una manifestación del calor latente de solidificación, cuando el líquido se convierte en sólido de forma gradual a temperatura constante. Se observa que esta transición de fase ocurre durante más tiempo, cuanto mayor es la fluencia de irradiación.

Además, en la Figura 3.3a puede observarse que para los dos valores de fluencia más elevados (730 mJ/cm^2 y 850 mJ/cm^2), el modelo predice máximos de temperatura ligeramente superiores al punto de ebullición del germanio ($T_{\text{ebullición}} = 2800\text{ °C}$), indicando la evaporación de una pequeña parte del material en fase líquida.

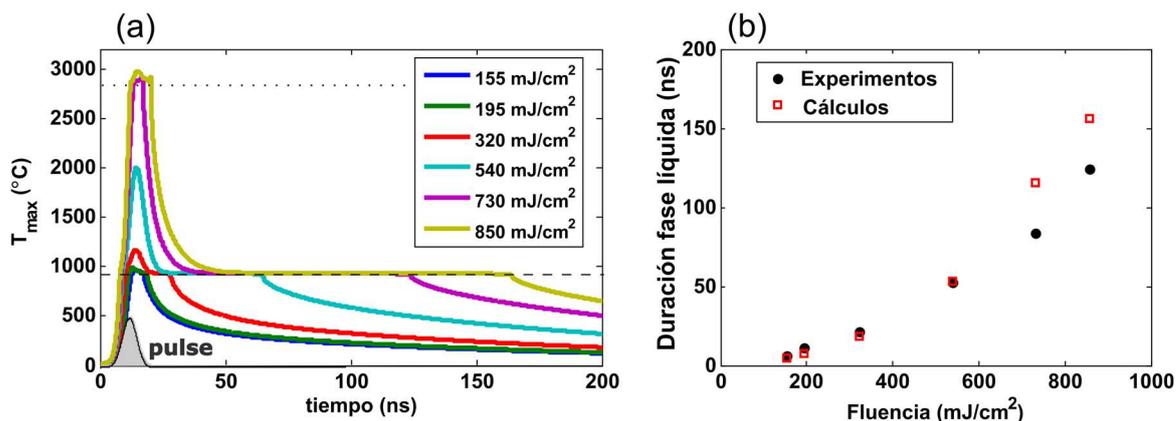


Figura 3.3. a) Temperaturas máximas en superficie para la excitación de Ge con pulsos de ns en función del tiempo, calculadas para todas las fluencias experimentales. Las líneas discontinuas representan las temperaturas de fusión y ebullición del germanio. b) Duraciones de la fase líquida, experimentales (en negro) y calculadas (en rojo).

A través de la Figura 3.3a se pueden extraer las duraciones temporales de la fase líquida de las simulaciones. Para cada curva, el tiempo durante el cual la temperatura es igual o superior a la temperatura de fusión del Ge ($T_{\text{fusión}} = 920 \text{ }^\circ\text{C}$) corresponde con la duración de la fase líquida para esa fluencia.

Las duraciones temporales de la fase líquida extraídas de las simulaciones se comparan con los valores experimentales en la Figura 3.3b. Se observa una buena coincidencia entre los valores experimentales y los obtenidos en las simulaciones para las fluencias comprendidos entre $155 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ y $540 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Sin embargo, para los dos valores de fluencia más elevados se observa una sobreestimación de los valores calculados con respecto a los experimentales. Estas fluencias corresponden a las que, de acuerdo con el modelo, generan una pequeña contribución de evaporación de material en la superficie. La evaporación es consistente con una disminución de la duración de la fase líquida debido al enfriamiento evaporativo [12] (no tenido en cuenta en el modelo), lo cual incrementa las tasas de enfriamiento (y por tanto disminuye el tiempo de duración de la fase líquida).

Para investigar esta posibilidad se toma una imagen de AFM de la superficie irradiada con un pulso de ns con un valor de la fluencia $730 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. El pulso deja una marca en forma de anillo elíptico con una elevación sobre la superficie en la región de la muestra donde incide, como puede verse en la Figura 3.4a.

Hay que recordar que la marca es elíptica debido a las condiciones de irradiación con incidencia oblicua que transforman el haz circular en una elipse. Debido a las

limitaciones espaciales del equipo de AFM (áreas de barrido máximas de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$), no puede hacerse una imagen completa de la marca impresa en la superficie, pero la imagen tomada sirve para extraer algunas conclusiones importantes.

La primera conclusión es que el anillo elíptico se encuentra en una posición cuya fluencia local coincide con la fluencia umbral de fusión. Este resultado se comprueba mediante la distribución espacial de fluencia del pulso de irradiación, determinado mediante el método de Liu descrito en el Capítulo 2.

Con respecto a la segunda conclusión, puede verse que la planitud dentro y fuera de la región fundida y re-solidificada es muy similar. Sin embargo, en la zona central de la elipse hay signos claros de fusión convectiva como son la formación de estrías y la aparición de agujeros de evaporación distribuidos de forma estadística, lo cual es consistente con la alta fluencia empleada y una duración de pulso en régimen de ns [13].

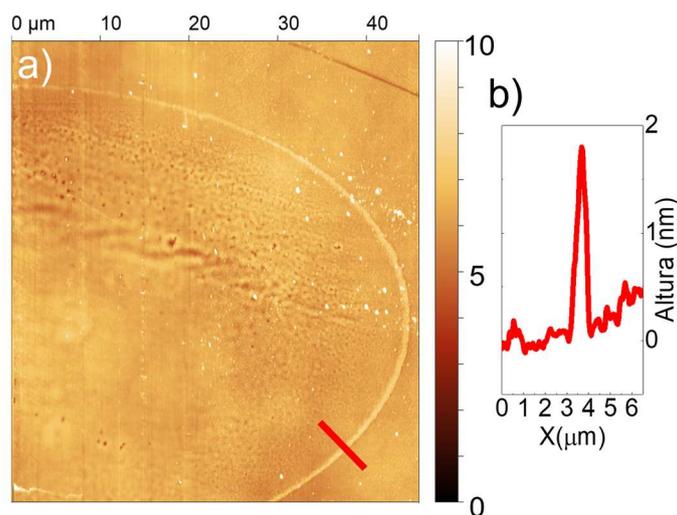


Figura 3.4. a) Imagen de microscopía de fuerza atómica de la marca impresa en Ge por un pulso láser de ns para una fluencia de $730\ \text{mJ}/\text{cm}^2$. b) Perfil transversal del anillo formado en el umbral de fusión.

3.2.3. Evolución de la profundidad de la fase líquida y velocidad de avance

La evolución temporal de la profundidad de la fase líquida se extrae de las simulaciones.

Esta evolución temporal se obtiene mediante mapas de fase para cada fluencia. Los resultantes mapas de fase se muestran en la Figura 3.5a-f, donde las diferentes fases se representan con diferentes colores: en azul oscuro la fase sólida ($T < T_{\text{fusión}}$),

en amarillo la fase líquida ($T_{\text{fusión}} < T < T_{\text{ebullición}}$), y en turquesa la fase vapor ($T > T_{\text{ebullición}}$).

En general, el comportamiento en las Figura 3.5a-f es similar entre ellas en términos de evolución temporal. En línea con las observaciones experimentales:

- En primer lugar, se observa un proceso de fusión interfacial, donde el espesor de la fase líquida se incrementa rápidamente con el tiempo, alcanzándose la máxima profundidad a los 30 ns para la mayor fluencia (Figura 3.5f). Cabe destacar que este proceso continúa incluso después del final del pulso de excitación (8 ns) debido a la gran cantidad de energía depositada, causando la fusión de Ge sólido por debajo del germanio líquido a alta temperatura por la conducción de calor.

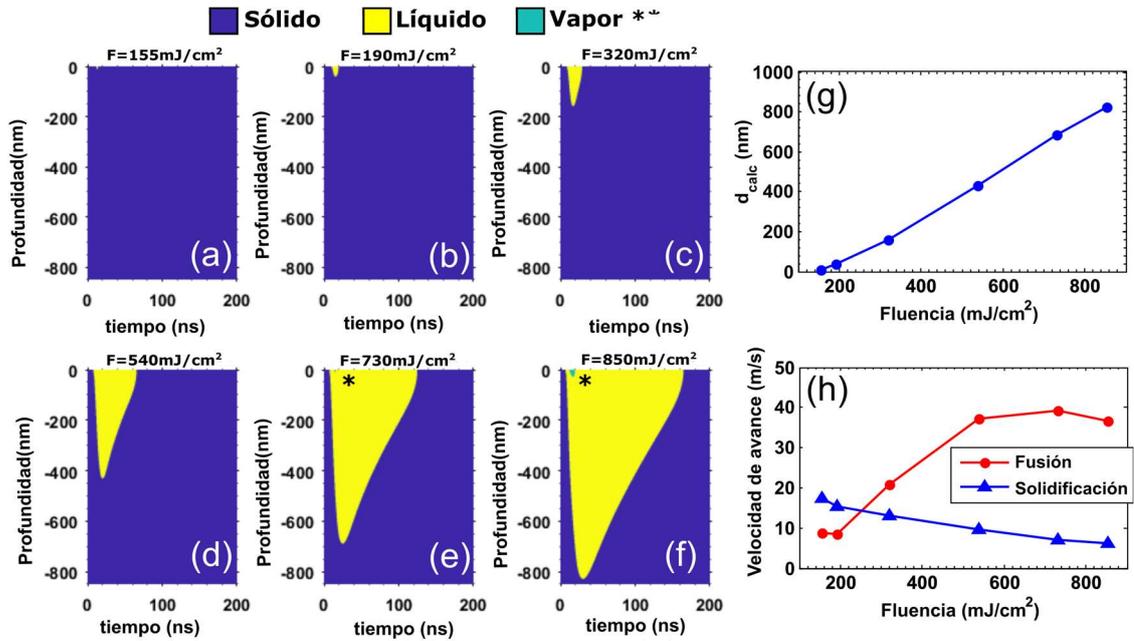


Figura 3.5. a)-f) Mapas de fases de Ge (sólido, líquido y vapor) bajo la irradiación con pulsos de excitación de ns a diferentes fluencias. g) Profundidad máxima calculada de la fase líquida en función de la fluencia. h) Velocidades medias calculadas de la interfase sólido-líquido durante la fusión (círculos rojos) y la solidificación (triángulos azules) en función de la fluencia.

- En segundo lugar, hay un subsiguiente proceso de solidificación que se caracteriza por la propagación de una interfase sólido-líquido que avanza hacia la superficie, con la progresiva disminución del espesor de la fase líquida. Se observa como las velocidades de solidificación (extraídas de las pendientes de la curva) son mayores para fluencias bajas. Esto es debido a la menor deposición de energía en estos casos, causando la liberación de menos energía latente durante la solidificación, generando por lo tanto los gradientes de temperatura son más elevados.

Como se esperaba, la profundidad de la fase líquida de Ge aumenta con la fluencia como consecuencia de la mayor cantidad de energía depositada, excediendo ampliamente el límite de sensibilidad experimental de 20 nm.

La máxima profundidad de la fase líquida es de $d_{calc} = 825$ nm para la fluencia de $F = 850$ mJ/cm². Como se indicó anteriormente, la evaporación tiene lugar para las dos fluencias más elevadas (representada en color turquesa y con un asterisco en las Figura 3.5e y f).

En la Figura 3.5g se representa de forma explícita la profundidad máxima de la fase líquida que se alcanza en función de la fluencia. Aquí puede observarse que la profundidad de la fase líquida d_{calc} aumenta linealmente con la fluencia. Hay que destacar que, para la fluencia de 155 mJ/cm², el mapa de fase predice una profundidad de $d_{calc} = 8,4$ nm, lo cual coincide con la profundidad del líquido, $d_{exp} = 8,8$ nm, determinada mediante el experimento y el modelo de reflectividad (Figura 3.1a-b). Esta coincidencia subraya la precisión del modelo de elementos finitos.

Para el cálculo de la velocidad media de avance (fusión) y retroceso (solidificación) de la fase líquida se utiliza como punto de inflexión el momento en el que la capa alcanza su espesor máximo. Los resultados de ambas velocidades para cada una de las diferentes fluencias se muestran en la Figura 3.5h.

En términos de la dinámica de fusión, puede observarse que la velocidad de avance aumenta con la fluencia desde 3,5 m/s hasta 40,0 m/s para 730 mJ/cm². Para fluencias altas la velocidad experimenta una estabilización. Esta estabilización puede deberse a que parte de la energía depositada para estas fluencias se invierte no solo en fundir el material sino también en evaporarlo.

Por el contrario, la velocidad de solidificación sigue una tendencia opuesta: la velocidad disminuye con la fluencia desde 16 m/s a 6 m/s. El bajo valor de la velocidad para fluencias altas es debido a que los gradientes de temperatura son más pequeños como consecuencia de la mayor deposición de energía en el material (hay

más cantidad de germanio líquido para solidificar, liberando el calor latente correspondiente).

En resumen, se ha realizado en este apartado un estudio de la dinámica de fusión y solidificación inducida por la excitación con pulsos de ns. Mediante la combinación de medidas experimentales y un modelo de simulación se ha determinado la profundidad de la fase líquida, así como su velocidad de avance y solidificación. A continuación, se realiza un estudio similar con pulsos de excitación de fs.

3.3. Dinámicas de fusión y solidificación con pulsos de femtosegundos

En este apartado se muestran los resultados experimentales utilizando la técnica RTRM empleando el láser de excitación en régimen de femtosegundos ($\tau = 120$ fs). Al igual que para el estudio con excitación de pulsos de nanosegundos, también se mostrarán resultados de simulación.

3.3.1. Medidas de reflectividad en tiempo real

De forma análoga a los experimentos con pulsos de ns, los transitorios de la medida de reflectividad en tiempo real para cada fluencia empleando un pulso de excitación de fs se muestran en la Figura 3.6, en este caso el rango de fluencias comprende desde 70 mJ/cm^2 a 195 mJ/cm^2 .

Para el valor más bajo de fluencia, ligeramente por encima del umbral de fusión de 70 mJ/cm^2 , el máximo de la reflectividad ($\Delta R = 1,17$) no alcanza el nivel de saturación indicando la aparición de una fase líquida de $3,8 \text{ nm}$ según el modelo de reflectividad para dos capas para el Ge (Figura 3.1c).

El nivel de saturación, correspondiente a una fase líquida de más de 20 nm de profundidad (Figura 3.1c), se alcanza para la fluencia de 93 mJ/cm^2 . Al comparar estos resultados con los mostrados en la Figura 3.1a, se puede observar que en general, la duración de la fase líquida es mucho menor para pulsos de fs que para pulsos de ns.

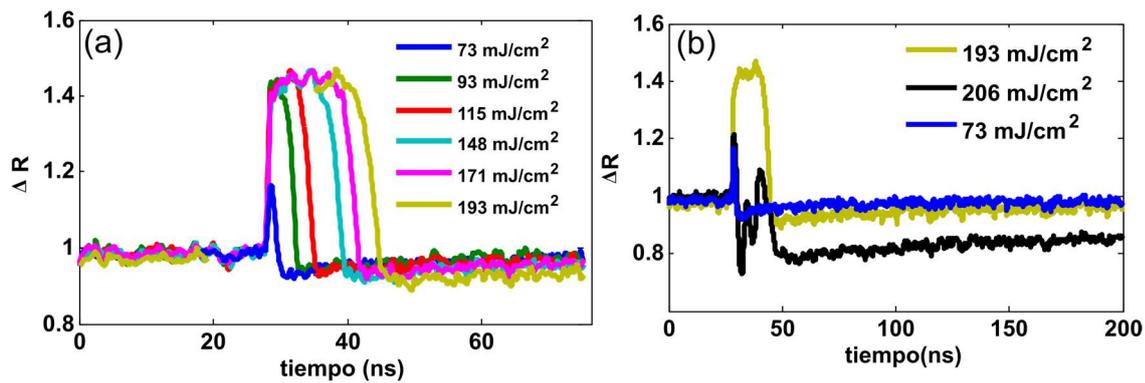


Figura 3.6. a) Medidas del cambio de reflectividad relativa ΔR en tiempo real para diferentes fluencias del pulso de excitación de fs. b) Medidas de reflectividad en tiempo real para fluencias alrededor de los umbrales de fusión (azul), ligeramente por debajo del umbral de ablación (amarillo) y ablación (negro).

En la Figura 3.6b, se muestra la evolución temporal de la reflectividad en una ventana temporal mayor, para varias fluencias. Una ligeramente superior al umbral de fusión (73 mJ/cm², en azul), otra cerca del umbral de ablación (195 mJ/cm², en amarillo) y una por encima de este umbral (205 mJ/cm², en negro).

A diferencia de los transitorios de ns, en este caso no se observa un descenso en el valor de la reflectividad previo a la subida abrupta (consecuencia del calentamiento superficial), esto se debe al rápido proceso de calentamiento que el sistema de detección no es capaz de resolver. Por el contrario, se aprecia que el incremento de la reflectividad es aún más abrupto que en el caso de ns.

Para las dos primeras fluencias, el nivel de reflectividad tras la solidificación y el enfriamiento es comparable e igual al nivel inicial, lo que confirma la ausencia de ablación o amorfización. Sin embargo, para el valor más alto de fluencia la forma de la reflectividad y su nivel tras la solidificación que indican la presencia de ablación.

De forma análoga que en el caso de ns, en la Figura 3.7 se muestra la duración de la fase líquida en función de la fluencia del pulso de fs de excitación. Como en el caso de un pulso de ns, la duración de la fase líquida aumenta con la fluencia. Sin embargo, para un pulso de fs la duración máxima de la fase líquida es de 17 ns para el valor máximo de la fluencia empleada, muy por debajo del valor de 125 ns obtenido para la excitación con ns.

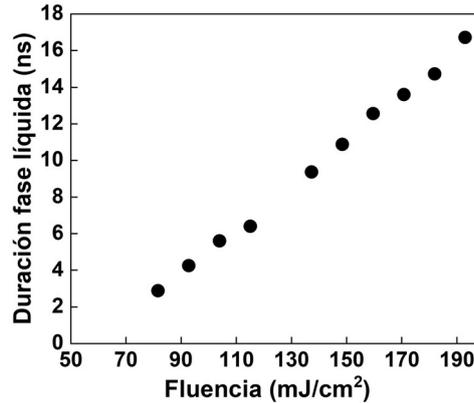


Figura 3.7. Duración experimental de la fase líquida en función de la fluencia para pulsos de fs.

Al igual que en caso de ns, se emplea un modelo de elementos finitos para investigar la profundidad máxima de la fase líquida y su evolución tras la irradiación con un pulso láser de fs.

3.3.2. Comparativa entre experimento y modelo

Los resultados del modelo de elementos finitos para fs se muestran en la Figura 3.8 donde se representa la evolución temporal de la temperatura en la superficie para diferentes temperaturas iniciales en superficie T_{sup} , abarcando desde temperaturas cercanas al umbral de fusión ($T_{\text{sup}} = 1130 \text{ °C}$) hasta temperaturas pre-evaporación ($T_{\text{sup}} = 2800 \text{ °C}$), que se corresponden con los umbrales experimentales de fusión y ablación, respectivamente.

Como en el caso de la excitación con pulsos de ns, la temperatura disminuye con el tiempo y la finalización del proceso de solidificación depende fuertemente de la temperatura inicial.

Mediante las curvas de la evolución de la temperatura en la superficie (mostradas en la Figura 3.8a) se determina la duración de la fase líquida de forma computacional. Para cada curva se extrae el valor del tiempo durante el cual la temperatura supera el valor de la temperatura de fusión, $T_{\text{fusión}} = 920 \text{ °C}$. La Figura 3.8b muestra las duraciones temporales de la fase líquida en función de la T_{sup} comparándolos con los valores experimentales en función de la fluencia. Como puede observarse, ambos conjuntos de resultados presentan una tendencia lineal, lo cual indica que existe una correlación entre la temperatura (computacional) máxima en la superficie T_{sup} y la fluencia experimental.

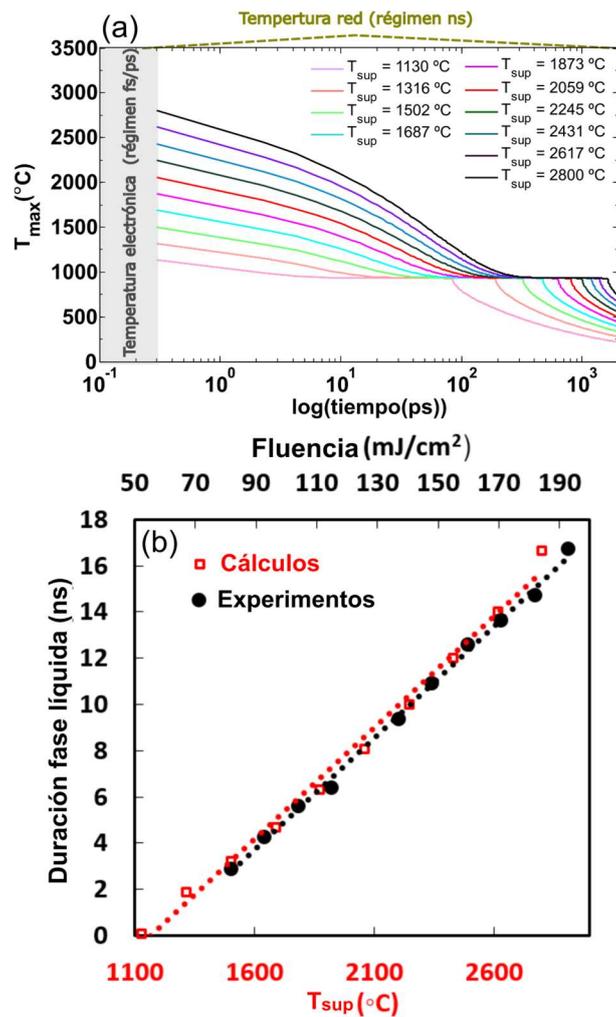


Figura 3.8. a) Evolución calculada del máximo de temperatura en función del tiempo para diferentes temperaturas iniciales en superficie. b) Duración de la fase líquida, experimental (negro) y calculada (rojo), en función de fluencia y la T_{sup} respectivamente.

Una posible explicación del buen ajuste de los valores experimentales y calculados en este caso es la ausencia de procesos de evaporación y flujos convección que sí se observan en el caso de ns, lo cual implicaba un mal ajuste para valores altos de fluencia en el caso de ns.

Al igual para el caso de ns, se toma una imagen de AFM de la superficie irradiada con un pulso de fs con un valor de la fluencia 195 mJ/cm². Igual que antes, el pulso deja una marca en forma de anillo elíptico con una elevación sobre la superficie en la región de la muestra donde incide, como puede verse en la Figura 3.9a. De forma similar al caso de ns, el anillo se encuentra en una posición cuya fluencia local coincide con la fluencia umbral de fusión. Este resultado se comprueba mediante la distribución espacial de fluencia del pulso de irradiación, determinado mediante el

método de Liu descrito en el Capítulo 2. Igualmente, en este caso, puede verse que la planitud dentro y fuera de la región fundida y re-solidificada es muy similar. Sin embargo, en este caso no hay signos de convección pues no hay estrías ni agujeros de evaporación.

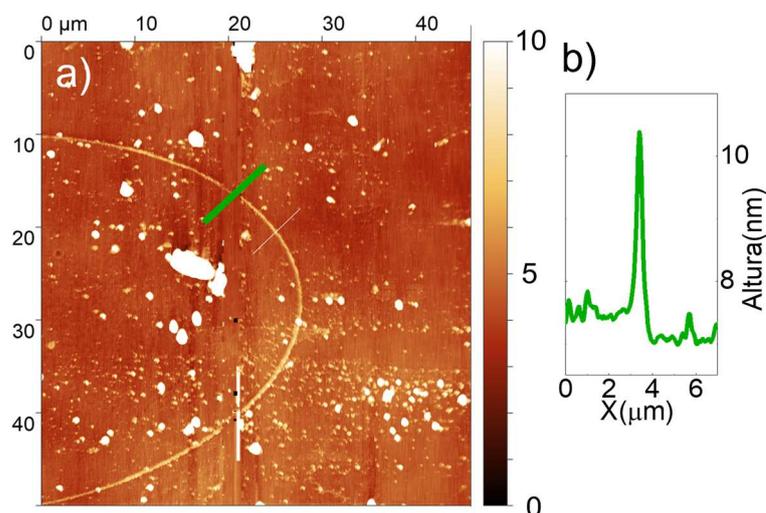


Figura 3.9. a) Imagen de microscopía de fuerza atómica de la marca elíptica impresa por un pulso láser de fs en Ge para una fluencia de 195 mJ/cm^2 . b) Perfil de altura a lo largo de la línea mostrada en a) del anillo formado en el umbral de fusión.

La obtención de la duración de la capa líquida de forma teórica y simulada permite establecer una correlación entre la temperatura máxima de la superficie y la fluencia. Esta correlación valida el modelo para fs y permite continuar el estudio de la dinámica de solidificación en este régimen.

3.3.3. Evolución de la profundidad de la fase líquida

Análogamente al caso de ns, mediante la simulación se obtiene la evolución temporal de la posición de la interfase sólido-líquido durante la solidificación. Los mapas de fase i.e. la profundidad de la fase líquida en función del tiempo bajo la superficie del Ge se calculan para cada T_{sup} .

Los mapas de fase calculados se muestran en la Figura 3.10a-f, donde la fase sólida ($T < T_{\text{fusión}}$) se representa en azul y la fundida en amarillo ($T_{\text{fusión}} < T < T_{\text{ebullición}}$). Los mapas muestran un comportamiento similar a los de ns, sin embargo, los valores absolutos de la profundidad de la fase líquida y velocidades de la interfase son muy diferentes.

Como ejemplo, puede verse en la Figura 3.10g, el máximo valor de la profundidad de la fase líquida asciende a 267 nm para temperaturas pre-ablación, que es un factor tres veces más bajo que el obtenido en el caso de ns (Figura 3.5g).

Las velocidades de la interfase sólido-líquido se calculan en función de la fluencia y se obtienen valores desde 55 m/s a 17 m/s para valores de la temperatura entre el umbral de fusión y pre-ablación (ver Figura 3.10h). Estas velocidades son aproximadamente dos veces mayores que las calculadas para el caso de ns (ver Figura 3.5h). Estos valores están por debajo de la velocidad máxima de recristalización completa, que según la referencia [14] es de 100 m/s. Así pues, este hecho explicaría la ausencia de formación de germanio amorfo tras la irradiación con pulso láser de fs.

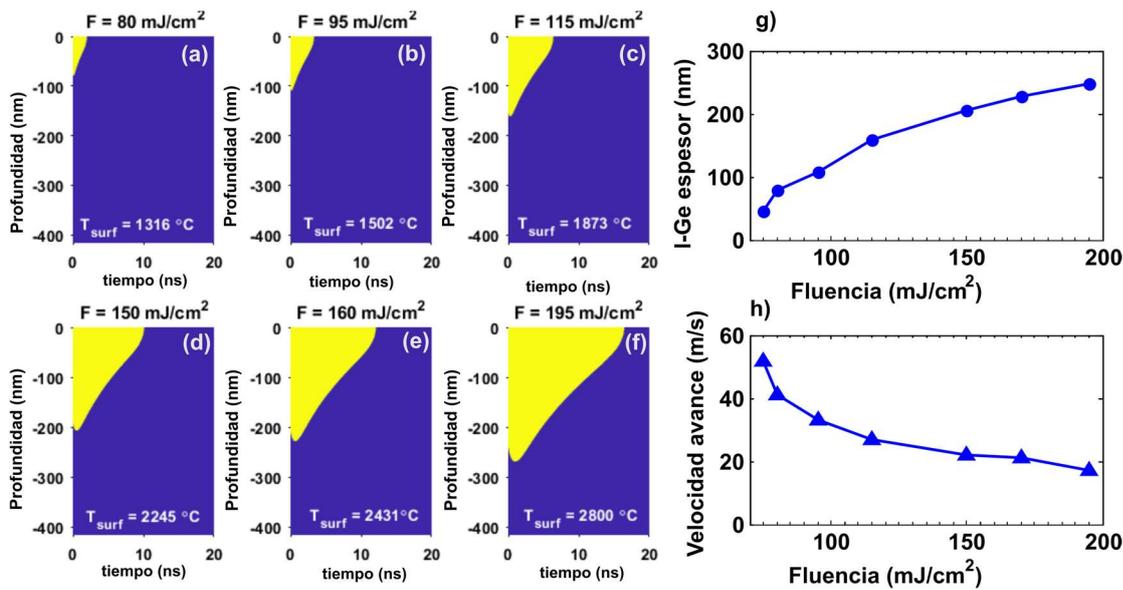


Figura 3.10. a)-f) Mapas de fases de Ge (sólido y líquido) bajo la irradiación con pulsos de excitación de fs a diferentes T_{sup} iniciales (empleando los datos mostrados en Figura 3.7b). g) Profundidad máxima calculada de la fase líquida en función de la T_{sup} . h) Velocidad del frente de solidificación en función de su fluencia correspondiente.

Al contrario que en el caso de ns, con pulsos de fs no puede calcularse la velocidad de avance de la fase líquida debido a la ausencia de la fase excitación en el modelo de fs. Sin embargo, esta magnitud puede determinarse experimentalmente por medio de experimentos de microscopía de fs, los cuales se mostrarán a continuación.

3.3.4. Medidas de microscopía óptica con resolución temporal de femtosegundos

Para obtener información adicional de las dinámicas de fusión y solidificación en régimen de fs con mayor resolución temporal que en los experimentos anteriores, se estudia la evolución de la reflectividad por medio de imágenes de microscopía con resolución temporal de femtosegundos. La configuración experimental empleada en estos experimentos es la descrita en el apartado 2.1.4.

La Figura 3.11 muestra una serie de imágenes de microscopía de fs de la superficie de Ge para diferentes retardos temporales entre el pulso de excitación de fs a una fluencia de $F = 117 \text{ mJ/cm}^2$ y el pulso de muestreo (400 nm). El estado estacionario de la superficie tras varios segundos después de la llegada del pulso de excitación se representa con la etiqueta ∞ , instante en el que la superficie se ha solidificado y enfriado.

Inmediatamente después de la excitación ($\Delta t = 0,3 \text{ ps}$), se produce un pequeño incremento de la reflectividad superficial en una región elíptica centrada en la región irradiada. Este fenómeno se conoce como fusión no térmica en semiconductores y ha sido reportado anteriormente en estudios previos [6,15–17]. Se corresponde con un proceso de desestabilización de la red en un tiempo ultrarrápido desencadenado por la formación de un plasma de electrones-huecos con alta densidad, conllevando la aparición de un líquido caliente a alta presión.

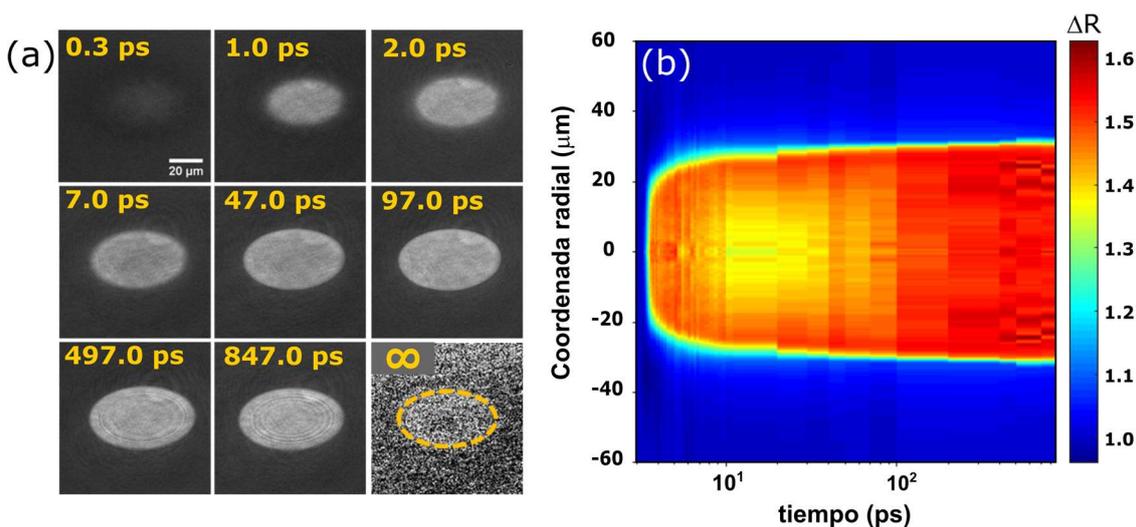


Figura 3.11. a) Imágenes representativas de microscopía óptica con resolución temporal de femtosegundos que ilustran la evolución espacial de la reflectividad para la longitud de onda de muestreo para diferentes retardos temporales tras la excitación de la superficie de germanio, con un pulso de fs a 117 mJ/cm^2 . b) Mapa experimental de la reflectividad relativa (en falso color) en función del espacio (coordenada radial de la elipse en la dirección horizontal) y el tiempo, extraído de las imágenes mostradas en a).

Para retardos temporales desde $\Delta t = 1 \text{ ps}$ a $\Delta t = 97 \text{ ps}$, la reflectividad en el centro se incrementa de forma gradual hasta que alcanza la saturación. El diámetro de la elipse va aumentando, mostrando unos bordes muy bien definidos para $\Delta t = 97 \text{ ps}$. En línea con las medidas de reflectividad en tiempo real descritas en el apartado anterior, este comportamiento óptico es debido a la formación de una fase

líquida cuando se sobrepasa el umbral de fusión. Este fenómeno ocurre en una escala temporal mucho mayor que la de termalización electrón-fonón.

En las imágenes pueden verse dos fenómenos. El primero de ellos se da en las imágenes de los instantes entre $\Delta t = 497$ ps y $\Delta t = 847$ ps que presentan un patrón de anillos transitorios dentro de la región fundida. A la vista de las imágenes, se observa que para $\Delta t = 497$ ps aparecen dos anillos, y pasan a ser cuatro para $\Delta t = 847$ ps. Este fenómeno, observado previamente en [6], se corresponde con la ablación de la capa nativa de óxido (GeO_2) que tiene lugar para fluencias por debajo del umbral de ablación del germanio, teniendo un umbral de ~ 70 mJ/cm².

El origen de estos anillos transitorios es la interferencia óptica entre la luz de muestreo reflejada por la superficie frontal de la capa ablacionada de óxido y la superficie del líquido. Este fenómeno de anillos transitorios observado en el experimento de microscopía excitación-muestro se conoce como anillos de Newton.

Puede extraerse información cuantitativa de la velocidad de expansión y la posición transitoria del frente ablación de la capa de óxido tal y como se recoge en [18], considerando que el número de anillos de interferencia es una función lineal con la distancia del frente de la capa de ablación desde la muestra subyacente. Para el caso específico de $\Delta t = 847$ ps, se pueden determinar 5 mínimos de interferencia (4 anillos oscuros y un disco central ligeramente más oscuro). Suponiendo un mecanismo de ablación similar al de delaminación (*spallation*)[19], la distancia máxima del frente de ablación desde la superficie se puede calcular como $d \approx (2N - 1) \lambda/4 = 900$ nm, siendo N el número de mínimos de interferencia y λ la longitud de onda de iluminación (400 nm). De esa forma, también la velocidad de expansión de la capa ablacionada se puede estimar como $v = d/\Delta t \approx 1,1 \cdot 10^3$ m/s.

El segundo fenómeno se observa en la última imagen de la Figura 3.11a. El contraste óptico para el último retardo temporal (∞) se ha aumentado para investigar la posible presencia de una fina capa amorfa tras la solidificación. De esta manera, puede verse de forma muy tenue una elipse brillante con diámetro similar a la región fundida para $\Delta t = 847,0$ ps. Aunque en trabajos previos con condiciones experimentales similares no se observó o señaló [6], este ligero aumento de la reflectividad apunta a la posible presencia de una fina capa superficial parcialmente amorfa. Esta observación concuerda con las altas velocidades de solidificación determinadas, como se puede ver en la Figura 3.10h. Pero debe remarcarse que, si la fase amorfa está presente, posiblemente no es pura. El pequeño aumento permanente de la reflectividad ($\Delta R_\infty \approx 1,006 \pm 0,003$) es diez veces menor que el

esperado para una capa ópticamente gruesa amorfa ($\Delta R_{\text{amofa}} = 1,08$) [6], lo que sugiere que solo una amorfización parcial puede haberse producido.

Para determinar la velocidad de avance de la fase líquida mediante estos resultados se hace un análisis sistemático de las imágenes de la Figura 3.11a. Como primer paso, se extrae el perfil radial de reflectividad de cada imagen y se representa en función del tiempo de retardo en forma de mapa espacio-temporal, donde la reflectividad se ilustra en una escala de falso color (ver Figura 3.11b).

Esta representación permite visualizar la fuerte dependencia de la dinámica de los cambios de reflectividad a ciertas distancias del centro de la distribución gaussiana de excitación. A la vista de la escala fijada en la Figura 3.11a, se puede identificar la fase líquida con las tonalidades rojas. De esta forma puede verse que el proceso de fusión es más lento a medida que aumenta la distancia al centro. La aparición del color amarillo en el centro (descenso relativo transitorio de la reflectividad en el rango de 47 ps y 97 ps) se atribuye a un sobrecalentamiento de la fase fundida más allá de la temperatura de fusión, como se ha sido observado en Si [9].

A través de las imágenes, además de un análisis cualitativo, puede hacerse un análisis cuantitativo que proporcione información sobre la velocidad de avance de la fase líquida. A continuación, se describe el método seguido para determinar la velocidad de avance en este caso.

Los perfiles radiales de reflectividad anteriormente mostrados en forma de mapa la Figura 3.11b, ahora se representan de forma individualizada (para retardos seleccionados) en la Figura 3.12a. Comparando los valores de la reflectividad experimental con los del modelo óptico multicapa para una capa de germanio líquido sobre germanio cristalino (longitud de onda de muestreo 400 nm, Figura 3.12b), se determina la profundidad de la fase líquida para esas reflectividades instantáneas.

Además, como ya se ha mencionado anteriormente, cada posición local de la irradiación se corresponde con una fluencia local debido a la distribución gaussiana del haz de láser.

Combinando los dos pasos anteriores, puede determinarse la posición del frente de fusión en función del tiempo para diferentes fluencias locales. Los resultados para seis fluencias locales se muestran en la Figura 3.12d. Como puede verse, hay grandes diferencias en la velocidad de avance, lo cual pone de manifiesto que existe una transición que depende de la fluencia, entre fusión no térmica para altos valores de fluencia y fusión no térmica para valores bajos [12,36,37,40].

Para la fluencia pico de $F = 117 \text{ mJ/cm}^2$, hay fusión no térmica desencadenada por una alta densidad de electrones libre que genera la formación de una fase líquida con un espesor mayor de 10 nm después de 1 ps. La transición hacia la fusión térmica ocurre en el intervalo de fluencias entre 93 mJ/cm^2 y 70 mJ/cm^2 , donde le lleva más de 10 ps alcanzar un espesor equivalente, que corresponde al tiempo en el cual ocurre el acoplamiento electrón-fonón.

Para valores más aún bajos de fluencias, $F = 51 \text{ mJ/cm}^2$, la máxima profundidad alcanzada está entorno a los 9 nm, tras lo cual el material se solidifica, invirtiéndose la propagación de la interfase sólido-líquido. Este valor de la fluencia puede considerarse en términos prácticos como el umbral de fusión, consistente con los resultados reportados en [16], donde el valor del umbral es de 50 mJ/cm^2 para la misma longitud de onda y duración de pulso.

Resumiendo la discusión presentada, puede decirse que el análisis obtenido del conjunto de imágenes de microscopía de fs para una fluencia de 117 mJ/cm^2 proporciona información cuantitativa sobre la dinámica de fusión para los primeros 20 nm fundidos en un intervalo continuo de fluencias, desde la fluencia de pico hasta el umbral de fusión.

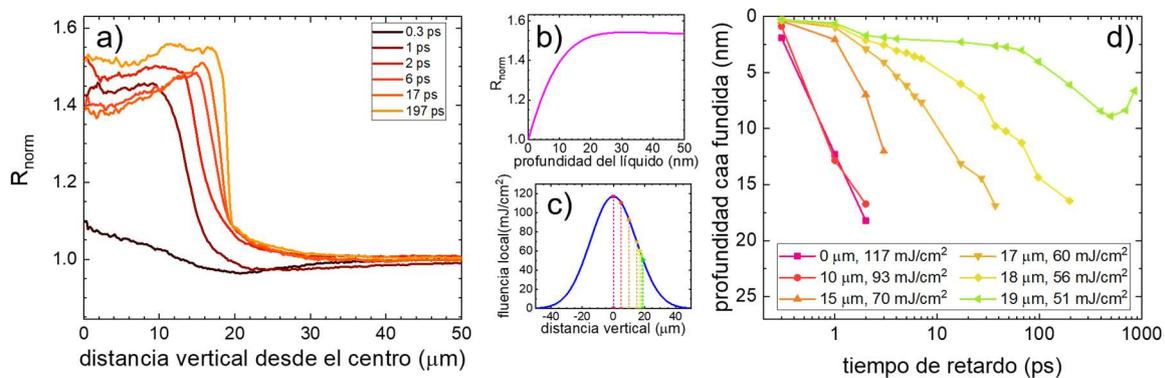


Figura 3.12. a) Perfiles radiales de la reflectividad extraídos de las imágenes mostradas en Figura 3.11a. b) Evolución de R_{norm} en función de la profundidad de la fase líquida calculada para la longitud de onda de muestreo 400 nm. c) Distribución espacial de fluencia determinada experimentalmente. Esta relación se emplea para convertir la posición espacial en el área de excitación en a) a valores de fluencia local en d). d) Evolución de la profundidad de la fase líquida en función del tiempo para diferentes posiciones espaciales y las correspondientes fluencias locales determinadas mediante el conjunto de imágenes mostrados en Figura 3.11a.

3.4. Conclusiones

En este capítulo, se caracteriza la dinámica de propagación de los frentes de fusión y solidificación del Ge_{<100>} por debajo del umbral de ablación para pulsos de excitación de ns y fs con longitud de onda de 800 nm. Los resultados se obtienen empleando técnicas experimentales con resolución temporal (concretamente medidas de reflectividad en tiempo real y microscopía resulta en el tiempo) en combinación con simulaciones termodinámicas de elementos finitos.

Los resultados obtenidos de los cálculos en términos de duración de la fase líquida para ns y fs concuerdan con los resultados experimentales, indicando que los modelos de elementos finitos desarrollados son cuantitativamente precisos. Mediante dichos modelos se obtiene información adicional sobre las dinámicas de fusión y solidificación. En particular, se ha cuantificado el espesor máximo de la fase líquida generada tras la irradiación con pulsos de ns y fs, obteniendo valores de 825 nm y 270 nm respectivamente para fluencia ligeramente inferior al umbral de ablación. De esta forma, los cálculos numéricos permiten acceder a información valiosa que debido al comportamiento metálico del germanio líquido no se puede cuantificar experimentalmente.

Además, empleando la evolución de la interfase sólido-líquido calculada en función del tiempo se determinan las velocidades medias de los frentes de fusión y solidificación. Las velocidades de solidificación disminuyen con la fluencia, con los mayores valores observados cerca del umbral de fusión, obteniendo valores de 16 m/s y 55 m/s para pulsos de ns y fs respectivamente. Para las irradiaciones con pulsos de fs solo existen débiles signos de amorfización parcial en esas condiciones, la velocidad crítica para una amorfización completa es superior a 55 m/s.

Respecto a las velocidades de fusión, en el caso de excitación con ns, se emplea el mismo método para determinarla que el empleado para la velocidad de solidificación. Se observa un aumento con la fluencia y obteniendo una velocidad máxima de 39 m/s.

Para el caso de la excitación con pulsos de fs, la velocidad de fusión se obtiene mediante una estrategia diferente, basado en medidas experimentales con resolución de fs. Los resultados muestran diferencias de varios ordenes de magnitud en el proceso de fusión, produciéndose fusión instantánea no térmica en menos de 2 ps incluso a fluencias altas y moderadas, mientras el proceso dura hasta 200 ps para fluencias cerca del umbral de fusión.

3.5. Referencias

- [1] S.K. Sundaram, E. Mazur, Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses, *Nat. Mater.* 1 (2002) 217–224. <https://doi.org/10.1038/nmat767>.
- [2] C. V Shank, R. Yen, C. Hirlimann, Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse- induced phase transitions in silicon, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 454–457. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.454>.
- [3] M. Toulemonde, S. Unamuno, R. Heddache, M.O. Lampert, M. Hage-Ali, P. Siffert, Time-resolved reflectivity and melting depth measurements using pulsed ruby laser on silicon, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 36 (1985) 31–36. <https://doi.org/10.1007/BF00616457>.
- [4] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, D. Von Der Linde, Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 14186–14198. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14186>.
- [5] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri, Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) R11805–R11808. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R11805>.
- [6] J. Bonse, G. Bachelier, J. Siegel, J. Solis, Time- and space-resolved dynamics of melting, ablation, and solidification phenomena induced by femtosecond laser pulses in germanium, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 134106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.134106>.
- [7] G.E. Jellison, D.H. Lowndes, D.N. Mashburn, R.F. Wood, Time-resolved reflectivity measurements on silicon and germanium using a pulsed excimer KrF laser heating beam, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 2407–2415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.2407>.
- [8] N. Chaoui, J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, Reflectivity of crystalline Ge and Si at the melting temperature measured in real time with subnanosecond temporal resolution, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3763–3767. <https://doi.org/10.1063/1.1350413>.
- [9] M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, J. Siegel, Ultrafast Moving-Spot Microscopy: Birth and Growth of Laser-Induced Periodic Surface Structures, *ACS Photonics.* 3 (2016) 1961–1967. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00514>.
- [10] J. Siegel, W. Gawelda, D. Puerto, C. Dorransoro, J. Solis, C.N. Afonso, J.C.G. de Sande, R. Bez, A. Pirovano, C. Wiemer, Amorphization dynamics of Ge₂Sb₂Te₅ films upon nano- and femtosecond laser pulse irradiation, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 023516. <https://doi.org/10.1063/1.2836788>.

- [11] C.W. Foong, J.E. Hustad, J. Løvseth, O.J. Nydal, Numerical Study of a High Temperature Latent Heat Storage (200-300 °C) Using Eutectic Nitrate Salt of Sodium Nitrate and Potassium Nitrate, in: COMSOL Conf. 2010 Paris Numer., 2010. <https://www.comsol.com/paper/numerical-study-of-a-high-temperature-latent-heat-storage-200-300-sup-o-sup-c-us-8912>.
- [12] C. Kerse, H. Kalaycıoğlu, P. Elahi, B. Çetin, D.K. Kesim, Ö. Akçaalan, S. Yavaş, mehmet D. Aşık, B. Öktem, H. Hoogland, R. Holzwarth, F.Ö. Ilday, Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses, *Nature*. 537 (2016) 84–88. <https://doi.org/10.1038/nature18619>.
- [13] J. V. Amiaga, A. Ramos-Velazquez, S.G. Gorny, S.A. Vologzhanina, A. Michtchenko, Groove Formation on Metal Substrates by Nanosecond Laser Removal of Melted Material, *Metals* (Basel). 11 (2021) 2026. <https://doi.org/10.3390/met11122026>.
- [14] P.L. Liu, R. Yen, N. Bloembergen, R.T. Hodgson, Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 864–866. <https://doi.org/10.1063/1.90703>.
- [15] K. Sokolowski-Tinten, A. Cavalleri, D. Von Der Linde, Single-pulse time- and fluence-resolved optical measurements at femtosecond excited surfaces, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 69 (1999) 577–579. <https://doi.org/10.1007/s003390051478>.
- [16] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier, M. Kammler, Femtosecond X-Ray Measurement of Ultrafast Melting and Large Acoustic Transients, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 225701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.225701>.
- [17] C.W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, C. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M.H. von Hoegen, K.R. Wilson, D. von der Linde, C.P.J. Barty, Detection of Nonthermal Melting by Ultrafast X-ray Diffraction, *Science* (80-). 286 (1999) 1340–1342. <https://doi.org/10.1126/science.286.5443.1340>.
- [18] M. Garcia-Lechuga, J. Siegel, J. Hernandez-Rueda, J. Solis, Femtosecond laser ablation of dielectric materials in the optical breakdown regime: Expansion of a transparent shell, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 112902. <https://doi.org/10.1063/1.4895926>.
- [19] T. Kumada, T. Otobe, M. Nishikino, N. Hasegawa, T. Hayashi, Dynamics of spallation during femtosecond laser ablation studied by time-resolved reflectivity with double pump pulses, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 011102. <https://doi.org/10.1063/1.4939231>.

Capítulo 4.

Generación de LIPSS en germanio

En este capítulo se estudian las transformaciones inducidas en germanio tras la irradiación con múltiples pulsos láser, a diferencia del capítulo anterior donde se describía la dinámica tras un solo pulso. En concreto, se describe la formación de dos tipos diferentes de LIPSS (por sus siglas en inglés *Laser-Induced Periodic Surface Structures*) generados en germanio con pulsos láser de femtosegundo que poseen periodos diferentes y orientaciones ortogonales, cuyos mecanismos de formación se describieron en el apartado 1.6 del Capítulo 1. Por un lado, se muestran los llamados y ampliamente conocidos LSFL (por sus siglas en inglés, *Low Spatial Frequency LIPSS*, con periodo largo, comparable a la longitud de onda), y se demuestra que es viable extenderlos mediante el barrido de la muestra bajo el haz de irradiación. Por otro lado, se muestran unas estructuras nuevas paralelas a la polarización y con periodo mitad de la longitud de onda, que se identifican como HSFL (por sus siglas en inglés, *High Spatial Frequency LIPSS*). Estas estructuras se superponen a los LSFL, formando LIPSS duales con morfología de nanocolumnas. Además, se describen los resultados de la irradiación con pulsos de nanosegundo que genera exclusivamente LSFL, lo cual pone de manifiesto la importancia de la excitación ultrarrápida para generar HSFL. Adicionalmente, mediante medidas de reflectividad en tiempo real, se determina la duración de la fase líquida para el rango de fluencias que genera LIPSS, tanto para ns como para fs. Finalmente se demuestra que los LIPSS duales pueden ser borrados mediante un único pulso de ns con alta fluencia.

Los resultados de este trabajo se resumen en la siguiente publicación:

- N. Casquero, Y. Fuentes-Edfuf, R. Zazo, J. Solis, J. Siegel, Generation, control and erasure of dual LIPSS in germanium with fs and ns laser pulses, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 53 (2020) 28006. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abafdf>.

4.1. Antecedentes de la generación de LIPSS en germanio

La fabricación de LIPSS en semiconductores tiene especial interés por el papel dominante de estos materiales en la industria electrónica y fotovoltaica, en la cual se desean estrategias de nanoestructuración rápidas y flexibles. Entre los intentos por generar estas estructuras, se ha demostrado que se puede fabricar estructuras con dimensiones de tan solo (12 nm) en la superficie de silicio empleando una técnica para la fabricación de LIPSS [1], en la cual se emplean dos haces laser con polarización ortogonal entre sí.

Aunque la mayoría de los trabajos de la literatura se centran en el silicio [1–14], existen algunas publicaciones dedicadas al germanio [12,15–24]. Uno de los primeros trabajos en demostrar su formación en germanio es el Young *et al.* [12] que usaron pulsos de ns para generar LSFL a diferentes ángulos de incidencia, demostrando una fuerte dependencia entre la orientación y el periodo con el ángulo de incidencia.

La mayoría de los trabajos posteriores se realizaron con pulsos ultracortos. Este tipo de pulsos crea un nuevo escenario para las condiciones de excitación pues se generan altas densidades de electrones que provocan la fusión ultrarrápida del material [25] y dan lugar a abruptos gradientes de temperatura. Estos fenómenos explican la diferencia en las estructuras observadas en estos trabajos con respecto a los llevados a cabo con pulsos de ns.

Le Harzic *et al.*[15] observaron la formación de HSFL con orientación perpendicular a la polarización del láser y periodo de 160 nm tras la irradiación con un láser de femtosegundos y longitud de onda 750 nm. Empleando pulsos de femtosegundos a 800 nm, Lin *et al.* [22] consiguieron la formación de HSFL, con un periodo cercano a 95 nm, superpuestos a LSFL con periodo de 500 nm, ambos con orientación perpendicular a la polarización. Por el contrario, Austin *et al.* [23], empleando un láser a 2400 nm con 90 fs e incidencia normal, obtuvieron HSFL paralelos a la polarización con periodo de 850 nm.

Por su parte, Borowiec *et al.* [13] observaron LSFL empleando una longitud de onda de 2100 nm. Estos resultados diversos ponen de manifiesto el conocimiento limitado de los mecanismos de formación y parámetros implicados que controlan la formación de HSFL en germanio.

Habiendo estudiado las dinámicas de fusión y solidificación para un único pulso en el Capítulo 3, en este Capítulo se propone generar LIPSS con las mismas condiciones de irradiación y varios pulsos de forma controlada y así comprender su mecanismo de formación.

4.2. Generación de LIPSS con pulsos láser de femtosegundo

En este apartado se describe la generación de LIPSS con pulsos de duración temporal en el régimen de fs para dos ángulos de incidencia. Además, se describe la viabilidad de extender en 2D estas estructuras. Para ello, se emplea el láser de 800 nm, descrito en el Capítulo 2, en régimen de fs con pulsos de duración temporal de 120 fs.

4.2.1. Generación a un ángulo de incidencia de 0°

Empleando incidencia normal, se irradia la muestra con combinaciones diferentes de fluencia y número de pulsos. En la Figura 4.1 se muestran imágenes de microscopía óptica de las áreas circulares resultantes, indicando la combinación de parámetros seleccionada.

La fluencia se varía desde 106 a 139 mJ/cm² y el número de pulsos desde 50 a 300. Para el área irradiada con $F = 106$ mJ/cm² y 75 pulsos se observan estructuras de bajo contraste con orientación paralela a la polarización (flecha roja de la Figura 4.1). Estas estructuras van haciéndose más pronunciadas a medida que se aumenta el número de pulsos, observándose las condiciones con mayor contraste tras la irradiación con 200 pulsos. Al aumentar el número de pulsos hasta 300, se observa que la orientación de las estructuras cambia, siendo ahora perpendiculares a la polarización, presentando mayor contraste óptico y un espaciado diferente con respecto a las de menor número de pulsos.

Para un valor de la fluencia ligeramente superior, $F = 128$ mJ/cm² y 75 pulsos, las estructuras finas paralelas a la polarización aparecen únicamente en el anillo externo del área modificado mientras que el disco central aparece inalterado. Por la distribución espacial de la fluencia local, se puede afirmar la formación de estructuras

se limita a un pequeño rango de fluencias, aproximadamente $\Delta F = 22 \text{ mJ/cm}^2$, similar a las condiciones para las que aparecen LIPSS amorfo cristalinos en Si en condiciones de irradiación parecidas, donde $\Delta F = 20 \text{ mJ/cm}^2$ [14].

Para 100 pulsos y ese mismo valor de fluencia, el anillo exterior presenta dos tipos de estructuras superpuestas, lo que se denomina estructuras duales. Por un lado, están las estructuras con periodo corto y orientación horizontal y, por otro lado, aparecen unas estructuras con periodo más grande y orientación vertical. Estas últimas tienen características similares a las mostradas para $F = 106 \text{ mJ/cm}^2$ y 300 pulsos, nuevamente la zona central permanece aparentemente inalterada.

Aumentando más el número de pulsos hasta 200, las estructuras horizontales desaparecen mientras que las verticales permanecen. Además, el anillo central muestra signos de estructuras verticales, extendidas desde el anillo exterior, pero con menor contraste. Para 300 pulsos el área irradiada está cubierto por completo con estructuras verticales.

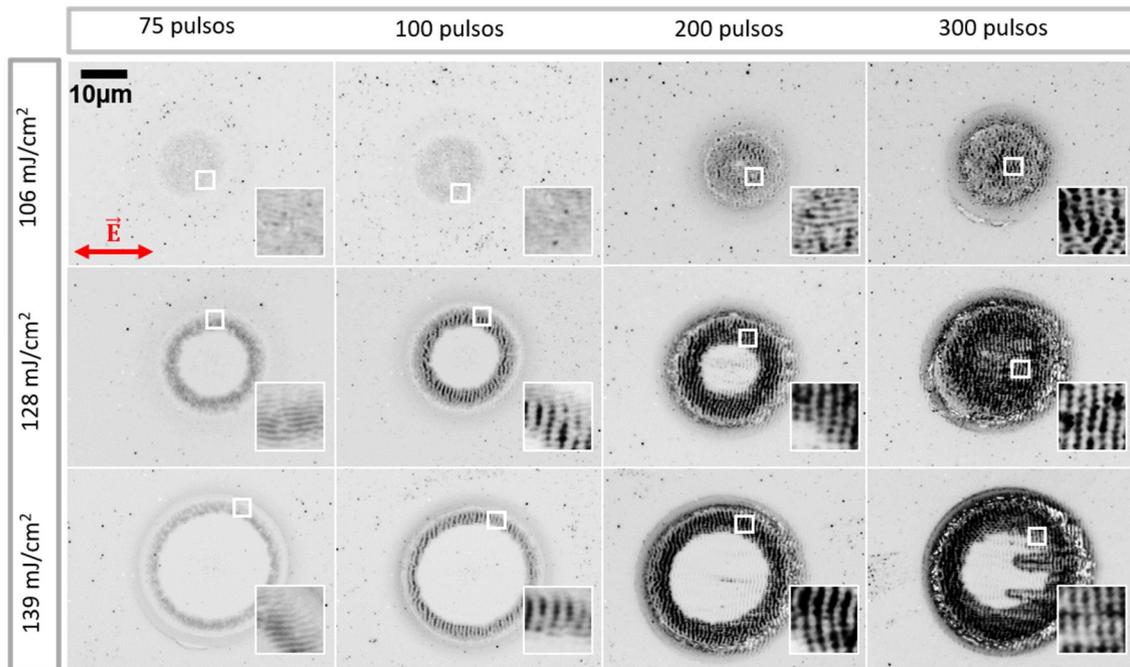


Figura 4.1. Imágenes de microscopía óptica de las áreas irradiadas con pulsos de fs con diferentes fluencia y número de pulsos. En cada una de las imágenes se muestra aumentada la región donde se forman LIPSS. La flecha roja indica la orientación de la polarización del láser.

Para el valor de la fluencia más elevado, $F = 139 \text{ mJ/cm}^2$, la evolución de las estructuras con el número de pulsos presenta el mismo comportamiento: para bajo número de pulsos se forman estructuras finas horizontales en el anillo exterior que se convierten en estructuras duales al aumentar el número de pulsos y finalmente

pasan a ser estructuras verticales que cubren casi toda el área al aumentar aún más el número de pulsos.

Para visualizar con mayor resolución la evolución de las estructuras con el número de pulsos se toman imágenes de SEM de dos áreas seleccionados. En la Figura 4.2a se muestra la imagen SEM del área irradiada con 128 mJ/cm^2 y 100 pulsos. En el anillo exterior aparecen las estructuras paralelas a la polarización (\parallel) cuyo periodo es de $\Lambda_{\parallel} = 400 \pm 50 \text{ nm}$ ¹, la mitad de la longitud de onda de irradiación (800 nm). Atendiendo a la clasificación de los LIPSS por su periodo, estas estructuras son del tipo HSFL.

La imagen aumentada del anillo exterior puede verse en la Figura 4.2b y muestra lo suaves y poco profundas que son estas estructuras, lo cual sugiere que el proceso de autoorganización está dominado por la fusión, el desplazamiento de material y la resolidificación sin (o con mínima) eliminación de material. Esta interpretación se ve reforzada por el hecho de que la transición en la dirección horizontal, desde la región no modificada a la región con estructuras, es muy abrupta y sin signos de ablación como podría esperarse de LIPSS generados por ablación. La topografía de estas estructuras se muestra en la imagen de AFM del anillo externo (Figura 4.2c), donde puede observarse que su profundidad máxima es muy pequeña ($< 30 \text{ nm}$).

Este tipo de estructuras, con un periodo igual a la mitad de la longitud de onda de irradiación (HSFL) y paralelas a la polarización, no han sido observadas anteriormente en ningún semiconductor. Por un lado, las características de los HSFL aquí generados difieren de las características de los HSFL observados en Si y Ge hasta ahora. Los periodos de los HSFL observados anteriormente son mucho más pequeños (del orden de 100 nm para el Ge y Si [22]), su orientación es perpendicular a la polarización [22,26] y aparecen para mayor número de pulsos que los LSFL observados en esos trabajos. Por otro lado, las estructuras paralelas a la polarización observadas en los semiconductores Si y Ge siempre son del tipo LSFL, es decir, su periodo es próximo a la longitud de onda [2,22].

¹ El periodo de los LIPSS se determina a través de la Transformada Rápida de Fourier en 2D de las imágenes de microscopía o de SEM, empleando un código realizado en Matlab.

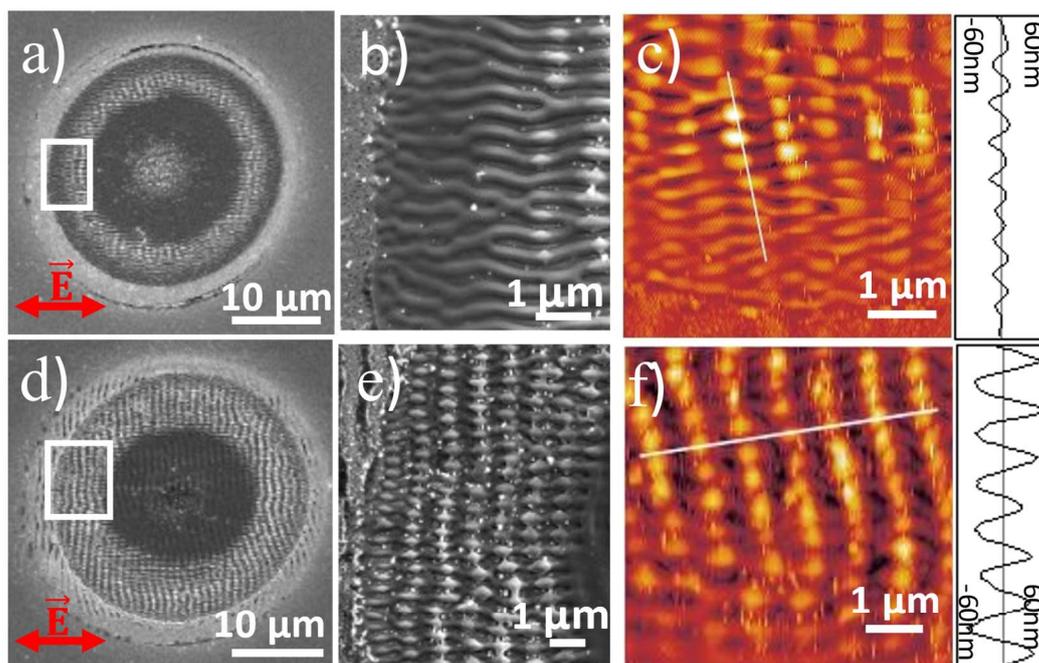


Figura 4.2. Imágenes de SEM y AFM (c) y f)) de las estructuras HSFL-|| y LIPSS duales. La flecha roja indica la dirección de la polarización. Áreas irradiadas a 139 mJ/cm^2 con a) 100 pulsos y d) 200 pulsos. b) y e) corresponden a ampliaciones de los rectángulos mostrados en a) y d) respectivamente. Las líneas blancas en las imágenes AFM indican la posición de los perfiles topográficos mostrados en c) y f).

Estas diferencias fundamentales, de periodo y orientación, junto con la particular suave morfología y la ausencia de ablación, sugiere la existencia de un nuevo tipo de LIPSS, denominados HSFL-||, que obedecen a mecanismos de formación diferentes a los planteados en la literatura. Los HSFL-|| son también fundamentalmente diferentes de los LIPSS amorfo cristalinos observados en el Si, que tienen orientación perpendicular a la polarización y periodo coincidente con la longitud de onda [14][6].

En este contexto, para estudiar la posible presencia de la fase amorfa del germanio, se llevan a cabo medidas de micro-Raman (con resolución espacial $1 \mu\text{m}$ y excitación con 532 nm). En la Figura 4.3 se muestran los espectros de micro-Raman obtenidos para tres regiones diferentes: el germanio cristalino sin irradiar, el anillo exterior y el disco central. Además en esta gráfica aparecen señaladas las posiciones correspondientes a los picos del germanio cristalino (c-Ge, 298 cm^{-1}) y amorfo (a-Ge, 270 cm^{-1}) [27].

Como se puede ver, ni en el anillo exterior, donde están presentes HSFL-|| y LSFL, ni en el disco central se detectan bandas Raman correspondientes a la fase amorfa, solo se detectan bandas correspondientes a la fase cristalina. Tampoco se encuentran

bandas de algún óxido de germanio (GeO_x , 440 cm^{-1}) [28], por lo que se puede afirmar que la irradiación láser no produjo oxidación superficial.

Este resultado es relevante para clasificar el tipo de LIPSS porque en muchos trabajos se ha observado la existencia de LSFL con orientación paralela a la polarización (LSFL- \parallel) atribuidos a la llamada radiación remanente. Este es el caso de los LSFL- \parallel , formados con ns en Ge [12] pero solo a elevados ángulos de incidencia y dando lugar a periodos mayores que la longitud de onda de irradiación.

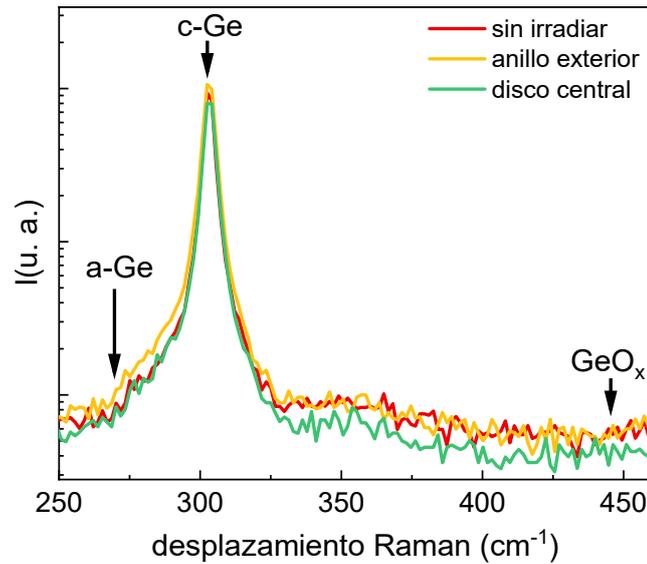


Figura 4.3. Espectros de micro-Raman para una zona sin irradiar (en rojo), y dos zonas de un área irradiado con 128 mJ/cm^2 y 75 pulsos: el anillo exterior (amarillo) y el disco central (verde). Las flechas indican las posiciones correspondientes al c-Ge (298 cm^{-1}), a-Ge (270 cm^{-1}) y GeO_x , (440 cm^{-1}).

En otro trabajo [29], se muestran los LSFL- \parallel impresos en la superficie de acero recubierto con una capa de óxido de 100 nm y se atribuye su origen a la dispersión de la radiación láser en la superficie rugosa de tamaño nanoscópico y a la propagación dentro de una capa superficial de óxido. La orientación de estas estructuras es paralela a la polarización y el periodo sigue la expresión $\Lambda \approx \lambda/n$, siendo n el índice de refracción del material. Sin embargo, en el presente caso, la ausencia de bandas Raman correspondientes al óxido de germanio sustenta la teoría de clasificar las estructuras como HSFL- \parallel .

La influencia del número de pulsos se pone de manifiesto en la Figura 4.2d, donde se muestra el área irradiada con 128 mJ/cm^2 y 200 pulsos. Se pueden apreciar estructuras verticales muy pronunciadas con un periodo mayor al observado

anteriormente. Tanto el periodo, $\Lambda = 790 \pm 30$ nm como la dirección, perpendicular a la polarización, son consistentes con los LSFL observados en semiconductores [2,22]. En la ampliación presentada en la Figura 4.2e puede verse la complejidad de las estructuras donde todavía hay signos de los HSFL-||, formando LIPSS duales. En particular, se observa la ruptura de cada estructura vertical, formando una topografía formada por nanocolumnas con espaciado vertical $\Lambda_{||} = 400 \pm 50$ nm y espaciado horizontal $\Lambda = 800 \pm 50$ nm. La máxima profundidad de las estructuras duales puede verse en la Figura 4.2f siendo unos 90 nm, mucho mayor que la profundidad de los HSFL-||. Este resultado concuerda con el incremento de la rugosidad y la profundidad al aumentar el número de pulsos.

Con este primer estudio se concluye que la irradiación con pulsos de femtosegundo y diferentes combinaciones de fluencia y número de pulsos condiciona el tipo de estructuras que se generan en la superficie de germanio. Para un cierto rango de fluencia y número de pulsos se generan un tipo de LIPSS no observado hasta ahora, los HSFL-|| que son paralelos a la polarización y tienen un periodo aproximadamente igual que la mitad de la longitud de onda. Si se aumenta el número de pulsos aparecen LSFL superpuestos a los HSFL-||, formando LIPSS duales. Finalmente, aumentando más aún el número de pulsos solo aparecen los LSFL ampliamente conocidos hasta ahora.

4.2.2. Generación de LSFL en 2D

La estrategia para mejorar el alineamiento y la homogeneidad de las estructuras, además de extenderlas en dos dimensiones (2D), es mediante el desplazamiento de la muestra bajo el haz láser, ajustando la frecuencia de repetición y la velocidad [3,14].

En la Figura 4.4 se pueden verse dos regiones irradiadas a un ángulo de incidencia 0° mientras la muestra se desplaza horizontalmente bajo la incidencia de pulsos de fs a una frecuencia de repetición 100 Hz, obteniéndose LSFL extendidos a lo largo de una línea. En la Figura 4.4a se ven LSFL formados con polarización horizontal con una morfología muy homogénea y un periodo de $\Lambda = 800 \pm 30$ nm. La orientación de las estructuras cambia al girar la polarización del haz, pero el periodo permanece constante, como se puede ver en la Figura 4.4b, y al mismo tiempo que disminuye la homogeneidad. Esto demuestra que desplazando la muestra en la dirección paralela a la polarización se generan estructuras más homogéneas y periódicas que para la polarización horizontal.

Como se demuestra para el caso del Si en [3], con esta estrategia de procesamiento se favorece la incubación de una estructura de franjas en la dirección de procesamiento antes de que la región sea alcanzada por el haz láser. Este fenómeno desencadena la fusión de franjas periódicas, lo cual facilita la formación de estructuras periódicas a gran escala.

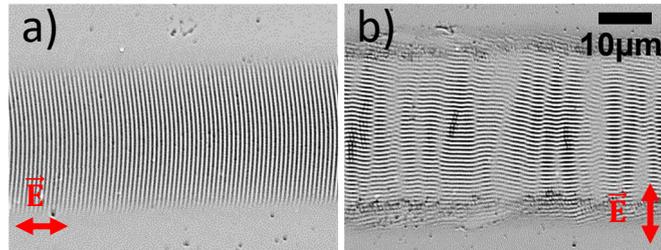


Figura 4.4. Imágenes de microscopía óptica de las estructuras extendidas en 2D bajo la irradiación del haz láser con frecuencia de repetición 100 Hz. a) LIPSS transversales, velocidad de procesamiento 0,050 mm/s, b) LIPSS longitudinales, velocidad de procesamiento 0,035 mm/s. La flecha roja indica la dirección de la polarización.

4.2.3. Generación a un ángulo de incidencia de 52°

El ángulo de incidencia afecta al periodo de los LIPSS como ya se ha demostrado en germanio [21]. Para verificar esta influencia se irradian áreas a un ángulo de incidencia 52°.

En la Figura 4.5a y b se muestran las áreas obtenidas tras irradiar a $F = 170 \text{ mJ/cm}^2$ y 50 pulsos y 100 pulsos, respectivamente. Los LIPSS se forman en el anillo externo, similar a algunas de las áreas irradiadas a 0° (75 pulsos; fluencias $F = 128 \text{ mJ/cm}^2$ y $F = 139 \text{ mJ/cm}^2$, apartado 4.2.1). Pero a diferencia del caso anterior, en el anillo se observan dos regiones, una externa y otra interna, cada una con un tipo de estructuras diferentes.

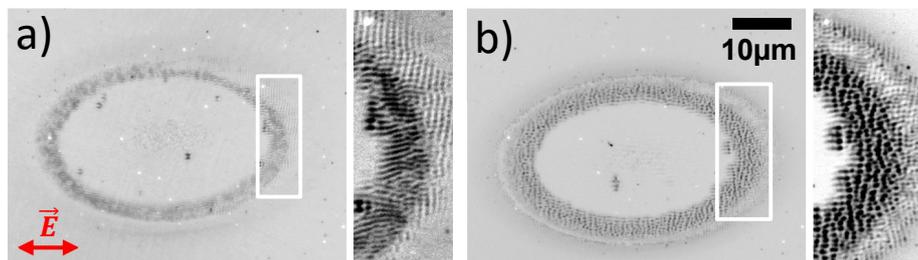


Figura 4.5. Áreas irradiadas a un ángulo de incidencia de 52° y fluencia 170 mJ/cm². a) N= 50 pulsos b) N= 100 pulsos.

En la ampliación de la Figura 4.5a, en la región interna del anillo, se pueden ver estructuras HSFL-|| con periodo de $\Lambda_{||} = 370 \pm 40$ nm, un valor ligeramente inferior al del periodo obtenido a incidencia normal. En la región más externa del anillo, aparece una superposición de estructuras horizontales y verticales. Para el caso de 100 pulsos, la ampliación de la Figura 4.5b, muestra en la parte interna del anillo estructuras verticales muy poco homogéneas con periodo $\Lambda = 910 \pm 50$ nm, significativamente más grande que a incidencia normal. De nuevo, en la región más externa del anillo, aparece una superposición de estructuras horizontales y verticales.

La dependencia del periodo de LIPSS con el ángulo de incidencia es un fenómeno bien conocido experimentalmente [30] y fundamentado en la teoría de Sipe [12]. Para el caso particular del Ge, Young *et al.* [12] observaron tres dependencias diferentes del periodo con el ángulo bajo irradiación con pulsos de ns: $\Lambda_{\pm} = \lambda / (1 \pm \sin \theta)$ y $\Lambda = \lambda / \cos \theta$. En el caso de $\lambda = 800$ nm y $\theta = 52^\circ$, estas dependencias corresponderían a valores del periodo de $\Lambda_{+} = 450$ nm, $\Lambda_{-} = 3800$ nm y $\Lambda = 1300$ nm. Sin embargo, el periodo observado experimentalmente en Figura 4.5 no corresponde a ninguna de estas predicciones, por lo cual se atribuye de nuevo este periodo al uso de pulso de fs. Dada la novedad de los LIPSS presentados en este estudio y la complejidad de los mecanismos de formación implicados a ángulo oblicuo serían necesarios estudios más exhaustivos para aclarar el origen del periodo observado experimentalmente.

En estos dos últimos apartados, se ha demostrado la viabilidad de extender en 2D los LIPSS y se ha estudiado brevemente la variación de las estructuras con del ángulo de incidencia. La variación del ángulo permite obtener LIPSS con periodos mayores o menores a los logrados con 0° .

4.3. Generación de LIPSS con pulsos de nanosegundo

Para determinar la influencia de la duración del pulso en la formación de LIPSS, se realiza un estudio similar al anterior pero empleando el láser de 800 nm en régimen de ns. En este caso el rango de fluencias óptimo para la generación de LIPSS es desde 149 mJ/cm² a 298 mJ/cm² y el rango de número de pulsos desde 100 a 300 pulsos. Los resultados se muestran en la Figura 4.6.

En la Figura 4.6, se observa que la irradiación con múltiples pulsos de nanosegundo genera exclusivamente LSFL con orientación perpendicular a la polarización. Además, a medida que aumenta la fluencia, los LSFL se desplazan

hacia el anillo externo del área irradiada de forma similar a lo que ocurría con los pulsos de femtosegundos. En este caso, el disco central es menos homogéneo que en el caso de fs y muestra signos claros de efectos térmicos, ablación y corrugación debido a la larga duración del pulso.

La menor fluencia utilizada para ns es $F = 149 \text{ mJ/cm}^2$, solo es un 40% superior a la de femtosegundos ($F = 106 \text{ mJ/cm}^2$), lo que subraya la importancia de la absorción lineal de la luz láser por parte del material, incluso para la excitación con pulsos ultracortos. La razón subyacente es la relativamente pequeña profundidad de penetración óptica de la luz láser en el germanio cristalino a la longitud de onda de excitación ($\text{OPD}(800 \text{ nm}) = 198 \text{ nm}$).

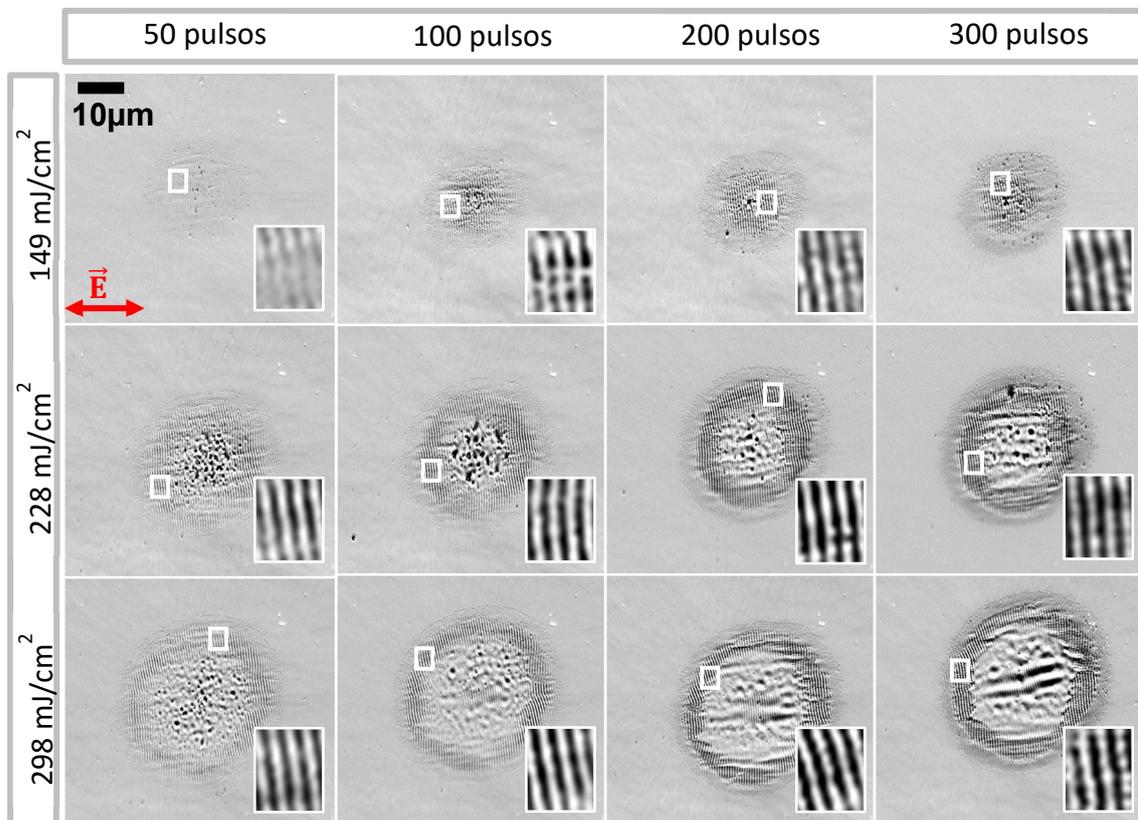


Figura 4.6. Imágenes de microscopía óptica de áreas irradiadas con pulsos de ns con diferente fluencia y número de pulsos. Cada imagen presenta una área aumentada de la zona con LIPSS. La flecha roja indica la orientación de la polarización del láser.

A pesar de la similitud de las fluencias y los rangos de número de pulsos en las irradiaciones con fs y ns que forman LSFL, hay considerables diferencias en otros aspectos. La más notable es la ausencia de las estructuras HSFL-|| para pulsos de ns

incluso cuando se extiende el rango de parámetros. Esto sugiere que para la formación de HSFL-|| la excitación ultrarrápida es importante o que está relacionada con efectos no lineales. Para obtener más información sobre estas diferencias se llevan a cabo medidas de reflectividad en tiempo real con pulsos de ns y fs para condiciones de irradiación con varios pulsos, extendiendo así el estudio del Capítulo 3.

4.4. Medidas de reflectividad en tiempo real

Para estudiar la evolución temporal de los procesos de calentamiento, fusión y solidificación en la superficie de germanio con pulsos de fs y ns se realizan medidas de reflectividad en tiempo real, similares a las descritas en el Capítulo 3 pero en primer lugar con un único pulso y posteriormente con varios pulsos.

El objetivo es estudiar la presencia y duración de la fase líquida para las fluencias y números de pulsos que se emplean para generar LIPSS. Hay que señalar, que las fluencias usadas en este experimento no son directamente comparables con las fluencias usadas para generar los LIPSS de las Figura 4.1 y Figura 4.6 porque el ángulo de incidencia es diferente (52° para las medidas de reflectividad y 0° para la generación de LIPSS) y por lo tanto también lo es la absorción de energía de los pulsos con polarización horizontal.

Para identificar correctamente las fluencias empleadas en las medidas de reflectividad, se hace un estudio sistemático previo. En este estudio, se irradian áreas con 200 pulsos a 52° variando la fluencia. Analizando mediante microscopía óptica los diámetros verticales de las áreas elípticas obtenidas, se identifican las condiciones que producen los diámetros verticales iguales a los mostrados en la Figura 4.1 para pulsos de fs ($F(0^\circ, fs) = 106 \text{ mJ/cm}^2$) y en la Figura 4.6 para pulsos de ns ($F(0^\circ, ns) = 149 \text{ mJ/cm}^2$). Aunque, se observan diferencias considerables entre los LIPSS obtenidos para cada ángulo de incidencia (como se describe en el apartado 4.2.3 y según se predice en la teoría propuesta por Sipe [12]), este método permite determinar las fluencias óptimas para la generación de LIPSS a 52° . Los valores de fluencia obtenidos para realizar los experimentos de reflectividad son $F(52^\circ, fs) = 88 \text{ mJ/cm}^2$ y $F(52^\circ, ns) = 162 \text{ mJ/cm}^2$

La Figura 4.7 muestra la evolución de la reflectividad superficial a 532 nm (normalizada por la reflectividad de la superficie de la muestra antes de la irradiación) durante la irradiación con el primer pulso de duración de fs y ns. Para la excitación con el pulso láser de fs, se observa un comportamiento consistente con el mostrado en las medidas de reflectividad del Capítulo 3, un gran y abrupto

aumento de la reflectividad, limitado por la resolución del sistema de detección, seguido de una disminución ligeramente más lenta y se alcanza un nivel de reflectividad similar al observado antes de la llegada del pulso de fs.

Como se describió en el apartado 3.3.1, este comportamiento es consistente con la fusión y solidificación de una capa fina superficial. La reflectividad máxima para la excitación con fs en este caso es de $\Delta R_{\text{máx}}(\text{fs}) = 1,37$, valor inferior al valor de la reflectividad para una capa ópticamente profunda de Ge fundido ($\Delta R=1,46$, ver Figura 3.1c). Como se observó en la Figura 3.6, la fluencia necesaria para alcanzar este valor de reflectividad es de 93 mJ/cm^2 . Esta comparación demuestra que solo una fina capa superficial se funde con a la fluencia que genera LIPSS y tiene una profundidad menor que la que tiene una capa ópticamente profunda para la longitud de muestreo ($\text{OPD}(532 \text{ nm}) \approx 20 \text{ nm}$) [17].

Este resultado es importante para entender el mecanismo de formación de los LIPSS, señalando que los LIPSS formados con pulsos de fs surgen de una piscina poco profunda de Ge líquido. Lo observado es consistente con las medidas de reflectividad en tiempo real con pulsos de ns en Ge que realizaron Ehrlich *et al.* [19], donde concluyeron que la formación eficiente de franjas ocurre cuando la profundidad de la fase líquida es menor de 20 nm.

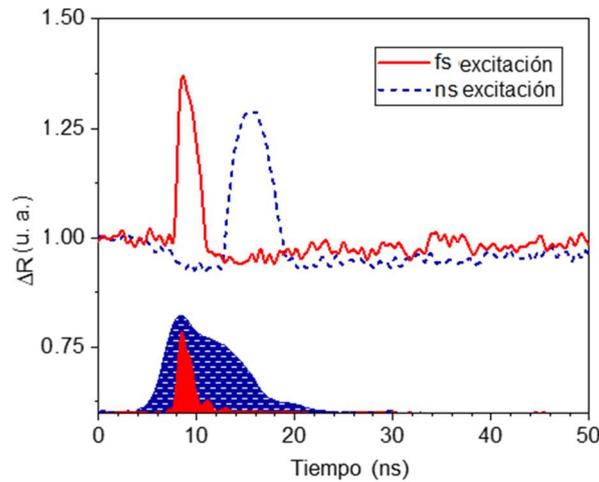


Figura 4.7. Evolución de la reflectividad normalizada ΔR con el tiempo para la irradiación de c-Ge con el primer pulso de fs y ns para valores de fluencia con los que se generan LIPSS. Las áreas roja y azul sombreadas corresponden a los perfiles temporales y sus posiciones de los pulsos de excitación de fs y ns, respectivamente.

En el caso de la excitación con ns, la reflectividad también experimenta un rápido aumento y descenso, consistentes con la fusión de una capa superficial con menor espesor que $\text{OPD}(532 \text{ nm}) \approx 20 \text{ nm}$. Sin embargo, en este caso, el proceso de fusión

está desplazado con respecto al comienzo del pulso de excitación (incluido en la Figura 4.7 como curva azul sombreada en la parte inferior), comenzando el proceso de fusión en el borde trasero del pulso de ns, cuando la mayoría de la energía ya ha sido depositada en el material. De igual manera que en las medidas de la Figura 3.1a del Capítulo 3, el aumento de reflectividad está precedido por un descenso previo que, como ya se ha visto, está causado por un calentamiento de la fase sólida dado que la reflectividad de c-Ge es una función decreciente con la temperatura [4].

Las duraciones de la fase líquida para ambos pulsos pueden determinarse de la misma manera que se empleó en el Capítulo 3 (ver Figura 3.1d). Siendo $t = 6,4$ ns para el pulso de ns y de $t = 3,6$ ns para el pulso de fs. Aunque estos valores son diferentes entre sí, son demasiado pequeños como para considerar la ausencia de HSFL-|| una consecuencia de la tensión superficial que permitiría suavizar las estructuras como resultado de una capa líquida con larga duración. Este escenario fue propuesto por [19] donde se estimó que el valor umbral de $t = 200$ ns para que este proceso ocurriera. Estos resultados sugieren que la ausencia de HSFL-|| para la excitación con ns no es una consecuencia de una fase líquida con gran duración, lo que respalda la hipótesis del origen ultra rápido y no lineal de los HSFL-||.

Para extender el estudio de las dinámicas de fusión y solidificación en Ge, se estudia la evolución de la reflectividad bajo irradiación con varios pulsos de fs para las condiciones en las que se forman LIPSS. La elección de la fluencia adecuada para la formación de LIPSS a $N = 200$ y las condiciones de irradiación del sistema de reflectividad se hace mediante el análisis de imágenes de microscopía y un estudio

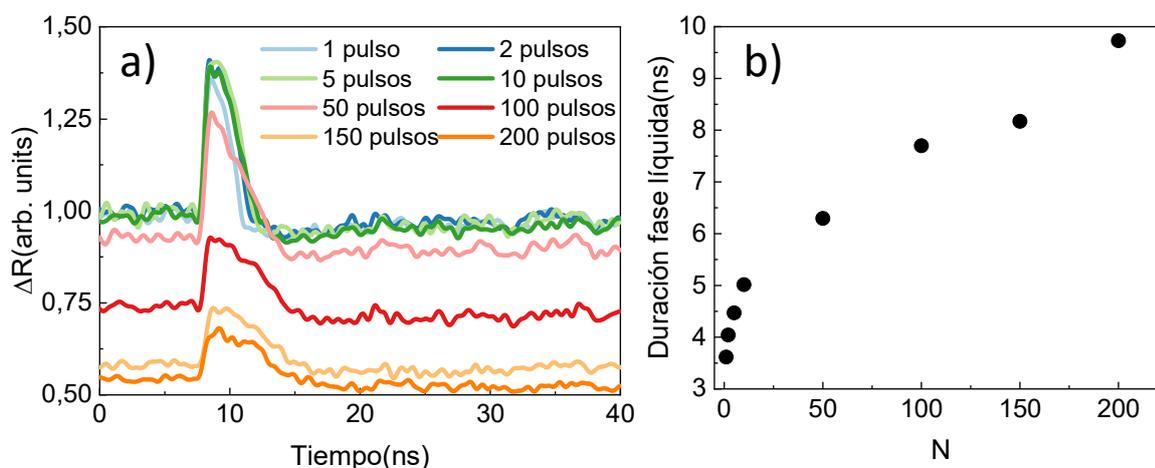


Figura 4.8. a) Evolución de la reflectividad normalizada ΔR con el tiempo para la irradiación de c-Ge con varios pulsos de fs a fluencia 88 mJ/cm^2 . b) Duración de la fase líquida en función del número de pulsos.

sistemático para irradiaciones estáticas a diferentes fluencias, similar al caso de un único pulso. La fluencia óptima para la formación de LIPSS a 52° es $F = 88 \text{ mJ/cm}^2$.

La Figura 4.8a muestra los transitorios de reflectividad obtenidos para la misma área bajo irradiación con varios pulsos desde $N = 1$ hasta $N = 200$. El comportamiento de todos los transitorios es similar, un rápido aumento seguido de un lento descenso, alcanzando un nivel de reflectividad ligeramente inferior al inicial, seguido de una pequeña recuperación de la reflectividad. Para los primeros 10 pulsos ($N = 1, 2, 5, 10$ en la Figura 4.8a), el nivel final alcanzado es idéntico al inicial, siendo el nivel inicial de las cuatro curvas es el mismo. Además, los transitorios hasta $N = 10$ son casi indistinguibles a excepción de $N = 1$. Esto indica que la dinámica de fusión y solidificación es la misma y que el efecto del primer pulso es principalmente generar una fase resolidificada que presenta mayor coeficiente de absorción. Esto provoca un mayor acoplamiento de energía para los pulsos $N > 1$ y por tanto una fase líquida más profunda y con mayor duración, como puede apreciarse en el más alto nivel del máximo de reflectividad y la mayor duración de la fase líquida, mostrada en la Figura 4.8b.

Sin embargo, para un alto número de pulsos $N \geq 50$ la situación cambia considerablemente. Por un lado, el nivel de reflectividad final después de cada pulso es sistemáticamente menor que el inicial, causando un descenso en el nivel inicial para el subsiguiente pulso. Este comportamiento es consistente con lo observado en la Figura 4.1, donde la progresiva formación de los LIPSS necesariamente causa dispersión en el haz de muestreo, lo que reduce el nivel inicial de reflectividad. Por otro lado, la pendiente del descenso de reflectividad en la solidificación se reduce considerablemente. Este comportamiento es consistente con un incremento de la duración de la fase líquida al aumentar el número de pulsos como muestran los resultados de la Figura 4.8b. Este incremento en la duración se interpreta como un signo claro de los cambios morfológicos inducidos por este alto número de pulsos. Dada la complejidad de las estructuras formadas, el proceso de solidificación probablemente dura más que si hubiese una superficie perfectamente plana.

4.5. Borrado de fs-LIPSS con pulsos de nanosegundo

A la vista de la sutil morfología de la superficie, la baja profundidad de la modulación y la aparente ausencia de ablación en las irradiaciones de fs se explora la posibilidad de borrar las áreas obtenidas con un único pulso de ns.

La estrategia consiste en emplear un pulso de ns para fundir localmente una fina capa superficial del Ge durante un tiempo suficientemente largo. De este modo, la alta tensión superficial de la fase fundida debería ser capaz de aplanar la topografía de todas las estructuras al mismo nivel y borrar las estructuras.

Para el experimento, se escogen las estructuras generadas mediante irradiación con pulsos de fs con 200 pulsos y fluencia 142 mJ/cm^2 , con lo que se obtienen áreas con LIPSS duales en el anillo externo y LSFL en el disco central. El área resultante puede verse en la Figura 4.9a y c.

La irradiación con el pulso de ns se realiza a un ángulo de incidencia de 52° . Se emplea este ángulo para evitar fenómenos de resonancia que podría realzar las estructuras LSFL generadas con pulsos fs además de evitar la formación de nuevos LSFL generados con el pulso de ns. Esta diferencia significativa del ángulo de incidencia asegura que, si existiera, una modulación periódica de la intensidad debida a la interferencia de la luz láser con una onda superficial tendría un periodo muy diferente [14] y no realzaría las estructuras existentes.

Como puede verse en la Figura 4.9b, tras la irradiación con el pulso de ns a una fluencia elevada ($F = 587 \text{ mJ/cm}^2$) todas las estructuras que estaban presentes, tanto los LIPSS duales del anillo externo como los LSFL del disco central, se borran dejando una superficie modificada (Figura 4.9b) pero de reflectividad similar a una superficie de Ge cristalino (Figura 4.9d). Como la fluencia del pulso de ns se escoge por debajo del umbral de ablación, no alcanzado ni con la mayor fluencia utilizada en el Capítulo 3 ($F = 850 \text{ mJ/cm}^2$), el área resultante sugiere que se ha inducido una fusión homogénea de la superficie y su posterior solidificación. Esta fusión de una capa superficial produce el borrando de todas las estructuras preexistentes debido a la alta tensión superficial de esta fase líquida que tiene una duración larga, de $t = 83 \text{ ns}$.

Estos resultados señalan la posibilidad de realizar operaciones de escritura, lectura y borrado para almacenamiento de datos empleando LIPSS duales generados con fs en Ge. El almacenamiento de varios niveles puede realizarse mediante la codificación de datos mediante cuatro estados diferentes, a saber, HSFL-||, LIPSS duales, LSFL y sin LIPSS.

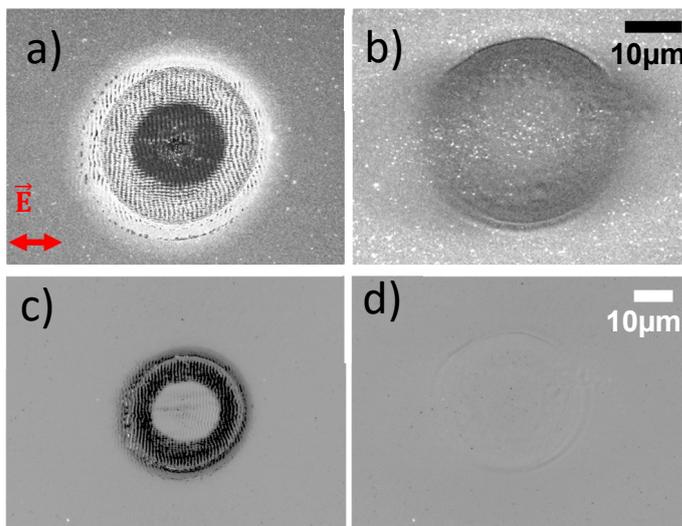


Figura 4.9. Imágenes SEM (a) y b)) y de microscopía óptica (c) y d)) de un área irradiada con pulsos de fs. Imágenes a) y c) antes de ser borrado, b) y d) después de ser borrado por un pulso de ns. La flecha roja indica la dirección de la polarización.

4.6. Conclusiones

En este capítulo se describe la formación de dos tipos diferentes de LIPSS que poseen periodos diferentes y orientaciones ortogonales entre sí generados con pulsos láser de femtosegundo. Por un lado, para pocos pulsos, aparecen unas ondulaciones extremadamente suaves con poca profundidad < 30 nm, un periodo cercano a la mitad de la longitud de onda del láser y dirección paralela a la polarización lo que se denominan HSFL- \parallel . Por otro lado, este nuevo tipo de estructuras HSFL- \parallel se superponen a los conocidos LSFL si se incrementa el número de pulsos, formando LIPSS duales con morfología de nanocolumnas. Si se continúa aumentando el número de pulsos aparecen únicamente los bien conocidos LSFL.

Adicionalmente, se demuestra la viabilidad de obtener LSFL homogéneos a lo largo de una línea, es decir, extender en 2D estas estructuras. Además, se demuestra la influencia del ángulo de incidencia en el periodo de los HSFL- \parallel , logrando periodos mayores y menores que con incidencia normal.

En contraste a los resultados obtenidos con pulsos de femtosegundo, la irradiación con pulsos de nanosegundo también genera LSFL pero no HSFL- \parallel , lo cual pone de manifiesto la importancia de la excitación ultrarrápida al generar este tipo de estructuras.

Se llevan a cabo medidas de reflectividad con resolución temporal con pulsos de ns y fs para aclarar el origen de los HSFL-||. Se descubre que no son resultado de una capa profunda de Ge fundido, lo cual refuerza la hipótesis de su origen ultrarrápido y no lineal. Adicionalmente, se extiende el estudio para varios pulsos comprobando que la duración de la fase líquida se incrementa al aumentar el número de pulsos y la reflectividad del área modificada final es menor a la inicial. Finalmente se demuestra la viabilidad de borrar ambos tipos de LIPSS mediante un único pulso de ns con alta fluencia.

4.7. Referencias

- [1] Z. Lin, H. Liu, L. Ji, W. Lin, M. Hong, Realization of ~ 10 nm Features on Semiconductor Surfaces via Femtosecond Laser Direct Patterning in Far Field and in Ambient Air, *Nano Lett.* 20 (2020) 4947–4952. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01013>.
- [2] J. Bonse, J. Krüger, Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 034903. <https://doi.org/10.1063/1.3456501>.
- [3] D. Puerto, M. Garcia-Lechuga, J. Hernandez-Rueda, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon, *Nanotechnology.* 27 (2016) 265602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/26/265602>.
- [4] N. Chaoui, J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, Reflectivity of crystalline Ge and Si at the melting temperature measured in real time with subnanosecond temporal resolution, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3763–3767. <https://doi.org/10.1063/1.1350413>.
- [5] P. Ginzburg, F.J.R. Fortuño, G.A. Wurtz, W. Dickson, A. Murphy, F. Morgan, R.J. Pollard, I. Iorsh, A. Atrashchenko, P.A. Belov, Y.S. Kivshar, A. Nevet, G. Ankonina, M. Orenstein, A. V. Zayats, Manipulating polarization of light with ultrathin epsilon-near-zero metamaterials, *Opt. Express.* 21 (2013) 14907. <https://doi.org/10.1364/oe.21.014907>.
- [6] J. Sládek, Y. Levy, T.J.-Y. Derrien, Z. Brykнар, N.M. Bulgakova, Silicon surface patterning by regular stripes of laser-induced periodic surface structures, *Appl. Surf. Sci.* (2022) 154664. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154664>.
- [7] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *J. Laser Appl.* 24 (2012) 42006. <https://doi.org/10.2351/1.4712658>.
- [8] S. He, J.J. Nivas, K.K. Anoop, A. Vecchione, M. Hu, R. Bruzzese, S. Amoruso, Surface structures induced by ultrashort laser pulses: Formation mechanisms of ripples and grooves, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 1214–1222. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.016>.
- [9] J. Liu, X. Jia, W. Wu, K. Cheng, D. Feng, S. Zhang, Z. Sun, T. Jia, Ultrafast imaging on the formation of periodic ripples on a Si surface with a prefabricated nanogroove induced by a single femtosecond laser pulse, *Opt. Express.* 26 (2018) 6302. <https://doi.org/10.1364/oe.26.006302>.

- [10] M. Ehrhardt, S. Lai, P. Lorenz, K. Zimmer, Guiding of LIPSS formation by excimer laser irradiation of pre-patterned polymer films for tailored hierarchical structures, *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144785>.
- [11] R. Zazo, J. Solis, J.A. Sanchez-Gil, R. Ariza, R. Serna, J. Siegel, Deep UV laser induced periodic surface structures on silicon formed by self-organization of nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 520 (2020) 146307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146307>.
- [12] J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, J.E. Sipe, Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass, *Phys. Rev. B.* 27 (1983) 1155–1172. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1155>.
- [13] A. Borowiec, H.K. Haugen, Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4462–4464. <https://doi.org/10.1063/1.1586457>.
- [14] Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Coherent scatter-controlled phase-change grating structures in silicon using femtosecond laser pulses, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04891-3>.
- [15] R. Le Harzic, D. Dörr, D. Sauer, M. Neumeier, M. Epple, H. Zimmermann, F. Stracke, Formation of periodic nanoripples on silicon and germanium induced by femtosecond laser pulses, *Phys. Procedia.* 12 (2011) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.102>.
- [16] G.E. Jellison, Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry, *Opt. Mater. (Amst).* 1 (1992) 151–160. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(92\)90022-F](https://doi.org/10.1016/0925-3467(92)90022-F).
- [17] J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, C. García, Bulk solidification and recalescence phenomena in amorphous Ge films upon picosecond pulsed laser irradiation, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6677–6682. <https://doi.org/10.1063/1.363815>.
- [18] D.C. Emmony, R.P. Howson, L.J. Willis, Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm , *Appl. Phys. Lett.* 23 (1973) 598–600. <https://doi.org/10.1063/1.1654761>.
- [19] D.J. Ehrlich, S.R.J.J. Brueck, J.Y. Tsao, Time-resolved measurements of stimulated surface polariton wave scattering and grating formation in pulsed-laser-annealed germanium, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 630–632. <https://doi.org/10.1063/1.93631>.

- [20] P.M. Fauchet, A.E. Siegman, Observations of higher-order laser-induced surface ripples on $\langle 111 \rangle$ germanium, *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. 32 (1983) 135–140. <https://doi.org/10.1007/BF00616609>.
- [21] F. Vega, C.N. Afonso, J. Solis, Real time optical diagnostics of the plume dynamics during laser ablation of germanium in an oxygen environment, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 2472–2476. <https://doi.org/10.1063/1.353106>.
- [22] X. Lin, X. Li, Y. Zhang, C. Xie, K. Liu, Q. Zhou, Periodic structures on germanium induced by high repetition rate femtosecond laser, *Opt. Laser Technol.* 101 (2018) 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.028>.
- [23] D.R. Austin, K.R.P. Kafka, Y.H. Lai, Z. Wang, K. Zhang, H. Li, C.I. Blaga, A.Y. Yi, L.F. DiMauro, E.A. Chowdhury, High spatial frequency laser induced periodic surface structure formation in germanium by mid-IR femtosecond pulses, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 143103. <https://doi.org/10.1063/1.4964737>.
- [24] N. Chaoui, J. Siegel, S.M. Wiggins, J. Solis, Pressure-induced transient structural change of liquid germanium induced by high-energy picosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 221901. <https://doi.org/10.1063/1.1940117>.
- [25] N. Casquero, C. Ruiz de Galarreta, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, C.D. Wright, J. Siegel, Propagation dynamics of the solid–liquid interface in Ge upon ns and fs laser irradiation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 55 (2022) 365104. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac791e>.
- [26] K.R.P. Kafka, D.R. Austin, H. Li, A.Y. Yi, J. Cheng, E.A. Chowdhury, Time-resolved measurement of single pulse femtosecond laser-induced periodic surface structure formation induced by a pre-fabricated surface groove, *Opt. Express*. 23 (2015) 19432. <https://doi.org/10.1364/OE.23.019432>.
- [27] V.A. Volodin, D. V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnert, M. Vergnat, Applying an improved phonon confinement model to the analysis of Raman spectra of germanium nanocrystals, *J. Exp. Theor. Phys.* 118 (2014) 65–71. <https://doi.org/10.1134/S1063776114010208>.
- [28] P.K. Giri, S. Dhara, Freestanding Core-Shell Nanocrystals with Varying Sizes and Shell Thicknesses: Microstructure and Photoluminescence Studies, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1155/2012/905178>.

- [29] C. Florian, J.-L. Déziel, S. Kirner, J. Siegel, J. Bonse, The Role of the Laser-Induced Oxide Layer in the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures, *Nanomaterials*. 10 (2020) 147.
<https://doi.org/10.3390/nano10010147>.
- [30] Y. Fuentes-Edfuf, J.A. Sánchez-Gil, M. Garcia-Pardo, R. Serna, G.D. Tsibidis, V. Giannini, J. Solis, J. Siegel, Tuning the period of femtosecond laser induced surface structures in steel: From angled incidence to quill writing, *Appl. Surf. Sci.* 493 (2019) 948–955.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.106>.

Capítulo 5.

Fluencias umbrales de amorfización y de ablación de silicio en función de la longitud de onda de irradiación

En este capítulo se determinan experimentalmente los valores de fluencias umbrales de amorfización y ablación de silicio cristalino (orientaciones $\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$) bajo irradiación con pulsos láser ultracortos en diferentes rangos espectrales desde el ultravioleta UV hasta el infrarrojo medio MIR (por sus siglas en inglés Mid-Infrared). Dada la relación directa entre el proceso de amorfización y los procesos de fusión y solidificación, se estudia brevemente la dinámica de fusión y solidificación en dos tipos de silicio. En segundo lugar, se describen los métodos seguidos para determinar los umbrales a través de las imágenes de microscopía de las modificaciones inducidas en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. A continuación, se presentan los valores umbrales obtenidos, se comparan los resultados obtenidos con la bibliografía y para dos tipos de silicio con diferentes planos cristalográficos. Finalmente, se discuten los

posibles mecanismos de absorción lineales o no lineales dependiendo de la longitud de onda de irradiación.

5.1. Características de las muestras

Las muestras empleadas en los experimentos son obleas de silicio cristalino comercial con dos orientaciones diferentes ($\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$) y con una capa de SiO_2 , cuyo espesor se determina mediante medidas de elipsometría espectroscópica. Las especificaciones de las muestras son las siguientes:

- $\text{Si}_{\langle 100 \rangle \text{ nativo SiO}_2}$ de *Siltronix*, de 1 mm de grosor, intrínseco, 200-300 Ω cm, con capa de óxido nativo (espesor de 3 nm).
- $\text{Si}_{\langle 111 \rangle \text{ nativo SiO}_2}$ de *IETM*, de 0,53 mm de grosor, dopado n, 0,002-0,005 Ω cm, con capa de óxido nativo (espesor de 3 nm).

5.2. Dinámica de fusión y solidificación en silicio

Con el objetivo de estudiar las similitudes y diferencias entre el silicio y el germanio, se llevan a cabo experimentos de reflectividad en tiempo real bajo irradiación láser (ver apartado 2.1.3 del Capítulo 2) en silicio cristalino. Cabe recordar que para el experimento se emplean un pulso láser de 120 fs a 800 nm como pulso de bombeo y un pulso rectangular de 10 μ s a 532 nm como pulso de muestreo. Como resultado se obtiene la evolución de la reflectividad tras la irradiación con un pulso de fs a diferentes fluencias en la superficie de silicio con dos orientaciones cristalográficas diferentes, $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Una selección representativa de los transitorios resultantes puede verse en la Figura 5.1.

Por un lado, la Figura 5.1a muestra los transitorios de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ para fluencias de pico comprendidas entre 160 mJ/cm^2 y 220 mJ/cm^2 , rango de valores de fluencias comprendido entre el umbral de amorfización y el umbral de ablación, sin incluirlos. El comportamiento es similar al caso del germanio (ver apartado 3.3.1 del Capítulo 3): se produce un aumento abrupto de la reflectividad, se alcanza un máximo asociado a la transformación de la fase de sólida a líquida como muestra la curva roja de la Figura 5.1c y cuya duración depende de la fluencia. Posteriormente se produce un descenso de la reflectividad más lento asociado a la solidificación. A diferencia del germanio, en este caso el nivel final de la reflectividad es ligeramente superior al nivel inicial. Este aumento de la reflectividad tras la irradiación es debido a la relación de las propiedades ópticas del silicio cristalino caliente con la

temperatura [1]. Adicionalmente, tras el enfriamiento puede haber un aumento permanente de reflectividad asociado con la formación parcial de una capa amorfa.

Por otro lado, la Figura 5.1b muestra los transitorios para Si_{<111>} obtenidas para las mismas tres fluencias de pico. De forma similar al caso Si_{<100>}, la reflectividad experimenta un aumento abrupto, pero el posterior descenso es más lento y los niveles finales son significativamente superiores al nivel inicial. Hay que señalar que para la fluencia de 220 mJ/cm², tras el descenso debido a la solidificación, la reflectividad experimenta una oscilación, alcanzando primero un mínimo para luego subir de nuevo hasta obtener un nivel final elevado, indicativo de un proceso complejo de solidificación. Puede observarse que, para todas las fluencias, el nivel final de reflectividad supera al nivel inicial, hasta en un 40% para la fluencia 160

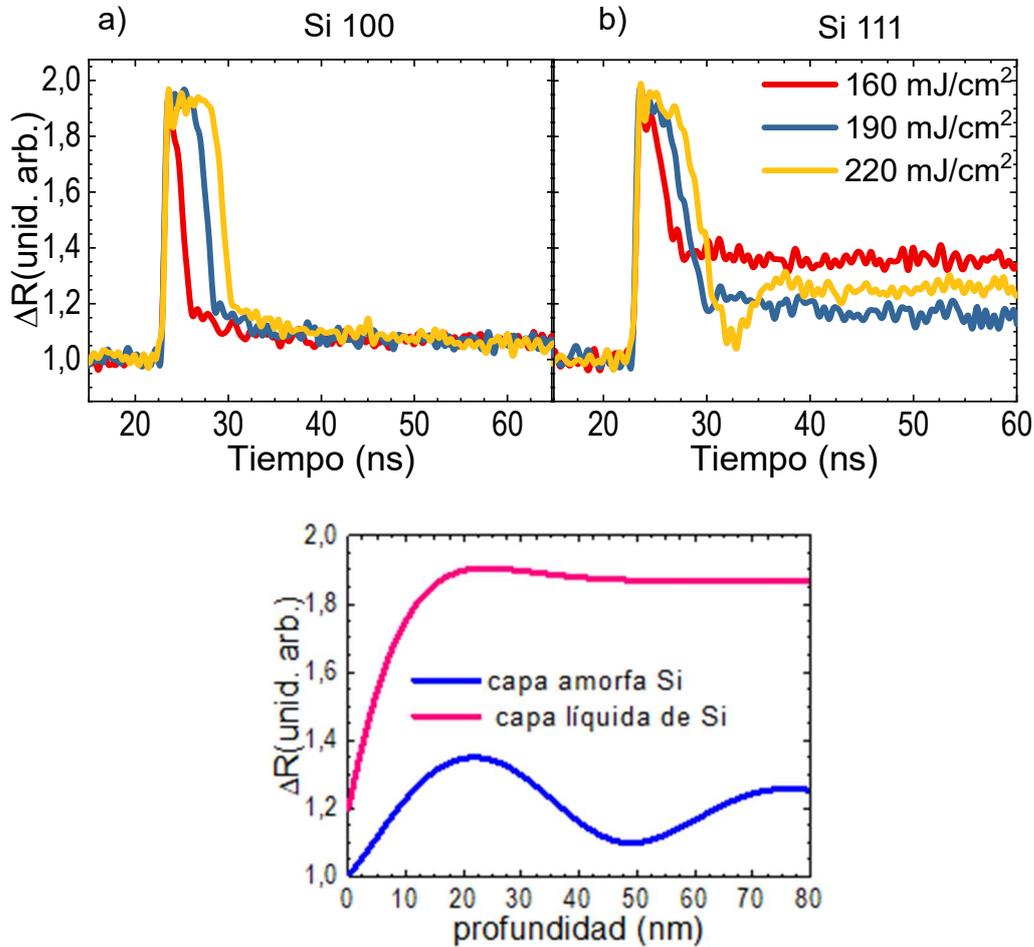


Figura 5.1. Medidas del cambio de reflectividad relativa ΔR a una longitud de onda de muestreo en tiempo real para diferentes fluencias del pulso de excitación de fs a) en Si_{<100>} y b) Si_{<111>}. c) Resultados del modelo óptico multicapa para una capa de Si líquido (en rojo) y una capa de Si amorfo (en azul), en ambos casos sobre silicio sólido cristalino. Se representa la dependencia de ΔR con la profundidad de las capas de Si para la longitud de onda de muestreo.

mJ/cm². En este caso puede afirmarse que el aumento permanente de la reflectividad tras la irradiación se debe a la aparición de una fase puramente amorfa de silicio [2]. Mediante el modelo óptico multicapa se puede comprender la evolución temporal del espesor, tanto de la capa líquida como de la capa amorfa final. El modelo se aplica a una capa de a-Si o l-Si sobre c-Si con iluminación de 532 nm, el resultado de este cálculo es la curva azul de la Figura 5.1c.

Como se describe en el apartado 1.4.1 del Capítulo 1, la amorfización se produce por la rápida solidificación de la fase líquida de manera que los átomos no tienen suficiente tiempo como para ocupar sus posiciones en la red cristalina solidificando así en una fase desordenada. Thompson *et al.* [3] comunicaron que para Si_{<100>} la velocidad crítica de la interfase por debajo de la cual se producía recristalización epitaxial era ~15 m/s, por encima de ese valor tenía lugar la amorfización. De acuerdo con Cullis *et al.* [4], la velocidad crítica de la interfase para que se produzca la solidificación en la fase amorfa es ~11 m/s para Si_{<111>} y ~15 m/s para Si_{<100>}. Estos valores explican que aun siendo igual la extracción de calor para ambos tipos de silicio (misma conductividad térmica), en uno se produzca recristalización y en el otro no.

La aparición de la fase amorfa de silicio tras la irradiación con pulsos de fs es una diferencia fundamental con respecto al caso del germanio. Otra diferencia fundamental entre estos semiconductores es el valor del coeficiente de extinción k , y por consiguiente la gran diferencia de la longitud de penetración óptica (OPD), a longitudes de onda del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés *Near Infrared*). Mientras que para el germanio la longitud de penetración de óptica a 800 nm de longitud de onda es $OPD^{Ge}=198$ nm ($k_{800nm} = 0,320$ [5]), para el silicio es $OPD^{Si} = 10,6$ μ m ($k_{800nm} = 0,006$ [5]).

El nivel de reflectividad final tras la irradiación con un pulso a 220 mJ/cm² en Si_{<111>} es $\Delta R = 1,25$ (ver curva amarilla en Figura 5.1b). Mediante el modelo óptico (ver Figura 5.1c) se determina que la profundidad de la capa amorfa para $\Delta R = 1,25$ es de $p_{800nm} \sim 70$ nm. La diferencia de valores entre p_{800nm} y OPD^{Si} sugiere que la correlación entre la profundidad de la capa amorfa y la OPD no es un proceso directo, sino indirecto por medio de los procesos de fusión y solidificación. El elevado valor de $OPD^{Si} = 10,6$ μ m pone de manifiesto que el proceso de absorción no es puramente lineal ya que el valor de la fluencia umbral de fusión es demasiado bajo para poder calentar semejante volumen. Estos indicios sugieren que existe una contribución de procesos no lineales en la absorción para longitudes de onda en el visible y en el NIR, tal y como ya han comunicado algunos autores [6,7]. La

implicación de procesos no lineales en la interacción entre pulsos ultracortos con silicio sirve de motivación para llevar a cabo los siguientes estudios con diferentes longitudes de onda.

5.3. Revisión bibliográfica de los umbrales de ablación y amorfización en silicio con pulsos de femtosegundos

Como se indicó al principio, en este capítulo se hace un estudio sistemático para determinar las fluencias umbrales de amorfización y ablación bajo irradiación con un único pulso de femtosegundos con longitudes de onda desde el UV hasta el MIR, en concreto se emplean las longitudes de onda: 258 nm, 515 nm, 1,03 μm , 1,55 μm , 2,0 μm , 3,0 μm y 4 μm .

Muchos trabajos han estudiado los procesos de amorfización y/o ablación en silicio y en algunos casos proporcionan valores de la fluencia umbral [8–21], ya fuese el objetivo principal de su investigación o no. Sin embargo, estos valores de fluencia umbral dependen de muy diversas condiciones, desde los parámetros de irradiación (longitud de onda, duración del pulso láser, ángulo de incidencia, lente de enfoque...), hasta las propiedades del material (orientación cristalina, capa superficial de óxido...).

La dependencia del umbral de ablación o área modificada con la longitud de onda del láser de irradiación para pulsos de femtosegundo se ha estudiado en algunos trabajos tanto experimentales [17,22,23] como teóricos [24–27]. Sin embargo, el rango de longitudes de onda en los trabajos experimentales es bastante limitado. Izawa *et al.* [22] estudiaron la amorfización y la ablación a tres longitudes de onda comprendidas entre 400 nm y 1560 nm con pulsos de diferente duración temporal. Por su lado, Werner *et al.* [17] realizaron un estudio con pulsos de 200 fs y cuatro longitudes de onda en el MIR comprendidas entre 2750 nm y 4150 nm. Gallais *et al.* [23] estudiaron la ablación en silicio, entre otros materiales, con pulsos de 100 fs y longitudes de onda entre 360 nm y 1030 nm.

En la Tabla 5.1 se recogen los valores bibliográficos de la fluencia umbral de amorfización y la fluencia umbral de ablación en silicio para las longitudes de onda próximas a las que se emplean en el presente estudio. La mayoría de valores son para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$, pero también se recogen valores del umbral para silicio con otras orientaciones cristalinas. Los datos proceden de algunos de los trabajos ya mencionados y de otros cuyo objetivo no ha sido estudiar la dependencia de los

umbrales con la longitud de onda. Esto implica diferencias importantes tanto en las condiciones de irradiación como en el método de determinación y dificulta poder tener una visión global y la comparación de los resultados.

Por otro lado, la Tabla 5.1 también recoge valores de la literatura de la dependencia del umbral de amorfización con la longitud de onda. Las diferencias de las condiciones experimentales de cada trabajo (por ejemplo, las duraciones de pulso) y las diferentes características del silicio empleado no permite tener una versión global de los resultados y poder comparar los resultados.

Tabla 5.1. Fluencia umbral de amorfización (F_{am}^{um}) y ablación (F_{ab}^{um}) en la literatura del Si_{<100>} bajo irradiación con un único pulso de femtosegundos para longitudes de onda desde el UV hasta el MIR. *indica que la fluencia umbral es del Si_{<111>}. ** indica que la fluencia umbral es del Si_{<110>}.

$\lambda(\text{nm})$	Silicio	
	$F_{am}^{um}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$	$F_{ab}^{um}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$
258	-	< 70 [8]
515	-	**380[18]
1030	< 200 [28]	320 [21]
	*280[29]	*450[29]
1560	560 [22]	600 [22]
3150	290 [17]	680 [17]
4150	210 [17]	520 [17]

Con el fin de aportar más información sobre los procesos de ablación y amorfización en silicio bajo irradiación con un único pulso de duración de centenas de femtosegundos, en este capítulo se determinan los umbrales de amorfización y ablación para longitudes de onda desde UV hasta MIR. Se describen los métodos empleados en la determinación de los umbrales, se comparan los resultados obtenidos con la bibliografía y entre dos tipos de silicio con orientaciones cristalinas diferentes. Finalmente, se proponen los mecanismos que tienen lugar en las diferentes regiones del espectro.

5.4. Métodos para la determinación de los umbrales

A continuación, se describen los métodos seguidos para determinar la fluencia umbral de amorfización y ablación en silicio para cada longitud de onda de una serie que comprende desde el UV hasta el MIR (258 nm, 515 nm, 1,03 μm , 1,55 μm , 2,0 μm , 3,0 μm y 4 μm). Los resultados mostrados en este apartado corresponden a $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$.

5.4.1. Método para la determinación del umbral de amorfización

En este apartado se determina la fluencia umbral o umbral de amorfización de $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. Con este fin, se irradian áreas individuales con único pulso a diferentes fluencias de pico. Los valores de las fluencias van, aproximadamente, desde la aparición de la fase amorfa hasta la ablación del material. En la Figura 5.2 se muestran áreas representativas de las series de irradiación correspondientes a las longitudes de onda de 515 nm y 4 μm , inspeccionadas mediante microscopía óptica con iluminación de 460 nm.

Para 515 nm, la Figura 5.2a, b y c muestra las modificaciones o áreas resultantes tras la irradiación con diferentes fluencias de pico desde 280 mJ/cm^2 hasta 1190 mJ/cm^2 . Como se puede ver, a una fluencia de 280 mJ/cm^2 la totalidad del área irradiada presenta una alta reflectividad en comparación con la región sin irradiar. Este aumento de reflectividad, como ya se ha dicho, corresponde a la aparición de una capa amorfa superficial [2]. Los valores de este aumento de reflectividad dependen de la profundidad de la capa amorfa y se estudiará más adelante en el Capítulo 6.

El área irradiada a fluencia de 610 mJ/cm^2 presenta un diámetro exterior brillante, una circunferencia con cierta morfología en forma de un anillo fino dentro del anillo amorfo y un área interior donde la reflectividad iguala el valor del silicio cristalino sin irradiar. La circunferencia con cierta morfología en forma de un anillo fino se asocia con la ablación del material [10,16], cuyo estudio se realizará en el siguiente apartado 5.4.2, y las partículas cercanas a ella son consecuencia de este proceso de ablación. Hay que señalar que la aparición de la ablación en una región amorfa es un indicador de que ambos procesos son compatibles, ya que el silicio que se encuentra por debajo de la región ablacionada puede solidificar en fase amorfa. La región con igual reflectividad a la sin irradiar ha recibido mayor fluencia que la

región amorfa causando que la fase líquida de esta región experimente un enfriamiento más lento que le permite recristalizar como ya ha sido mostrado previamente [30]. Además, en este caso, la parte central del área presenta ciertas partículas negras que indican ablación fuerte.

La siguiente área Figura 5.2c, irradiada a fluencia de 1190 mJ/cm², presenta un comportamiento similar: un anillo amorfo, una circunferencia con morfología, un área con reflectividad similar al silicio cristalino y parte central cubierta con partículas negras. En este caso, el diámetro exterior del anillo amorfo es mucho mayor en comparación con la primera fluencia.

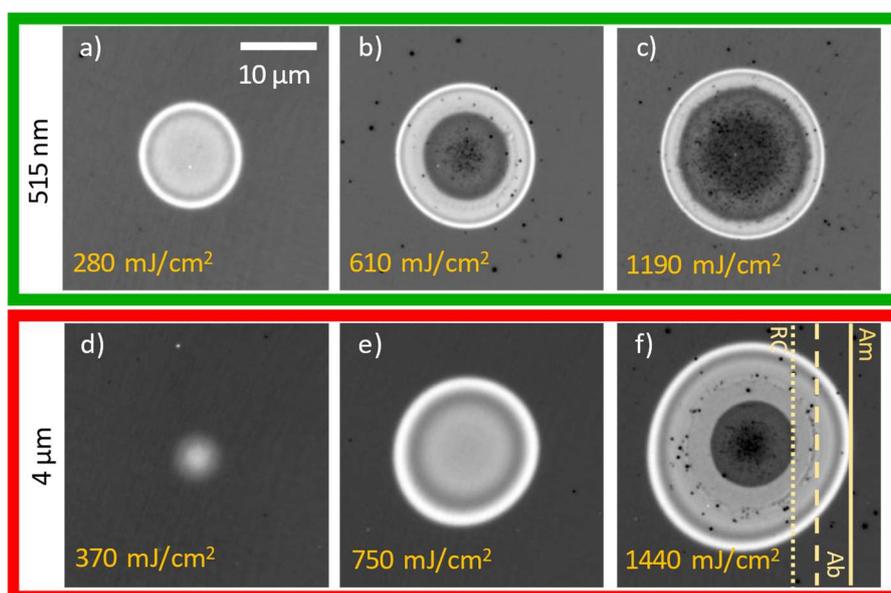


Figura 5.2. Imágenes de microscopía óptica de áreas amorfas irradiadas con un pulso. Las imágenes a), b) y c) muestran áreas amorfas irradiadas a 515 nm de longitud de onda y diferentes fluencias. Las imágenes d), e) y f) muestran áreas amorfas irradiadas a 4 μm y diferentes fluencias. En todos los casos la longitud de onda de iluminación es 460 nm. Las líneas verticales en f) indican los umbrales de amorfización (línea sólida), ablación (línea discontinua) y recristalización (línea punteada).

Por otro lado, de forma análoga, pero para una longitud de onda de irradiación de 4 μm, la Figura 5.2d, e y f muestra las áreas obtenidas tras la irradiación con un pulso a diferentes fluencias. Para la fluencia de 370 mJ/cm² hay un área de pequeño diámetro que presenta alta reflectividad que corresponde a la presencia de una capa de silicio amorfo. A la fluencia de 750 mJ/cm² el diámetro del área amorfo es mucho mayor y su totalidad presenta amorfización. A la fluencia de 1440 mJ/cm² se puede observar un ancho anillo amorfo, una circunferencia con morfología o anillo fino (de nuevo asociada a la ablación), un área con reflectividad igual al silicio cristalino (indicativo de recristalización) y la parte central que presenta partículas negras

(indicativo de ablación fuerte). Los umbrales de las diferentes modificaciones se ilustran mediante las líneas verticales en Figura 5.2f: la amorfización mediante una línea sólida, ablación mediante una línea discontinua y la recristalización mediante una línea punteada.

Para determinar el umbral de amorfización a través de las áreas amorfas se sigue el método propuesto por Liu [31] pero modificado [32] según se explicó en el Capítulo 2. Empleando este método, se miden los diámetros exteriores de las áreas amorfas, D . La correlación entre el cuadrado de los diámetros de las áreas, D^2 , y el logaritmo neperiano de las energías por pulso empleadas, $\ln(E_p)$, es una recta de regresión cuya expresión es $D^2 = 2w_0^2 \ln(E_p/E_{um})$, donde w_0 es el radio mínimo del haz láser en el foco y E_{um} es la energía umbral para que se produzca amorfización. A través del radio mínimo del haz y la energía umbral para cada longitud de onda, puede determinarse la fluencia umbral de amorfización cuya expresión es $2E_{am}^{um}\eta_F/\pi w_0^2$ donde η_F es el factor de corrección que tiene en cuenta la forma de Airy del haz (ver apartado 2.2.2 del Capítulo 2).

En la Figura 5.3 se muestran las rectas de regresión obtenidas para 515 nm y 4 μm . Se puede apreciar que la pendiente de las rectas, que está asociada con el valor del radio mínimo del haz del haz, es muy diferente entre sí. Por lo tanto, el radio mínimo del haz para estas longitudes de onda es muy diferente entre sí como puede observarse en la Tabla 2.1 del apartado 2.2.2 del Capítulo 2. Esta gran diferencia es debida al uso de diferentes lentes de enfoque para estas longitudes de onda, una de sílice fundida con $f = 50$ mm y otra de CaF_2 con $f = 25$ mm, así como los diferentes diámetros de los haces láseres y de las diferentes aperturas empleadas. Además, puede apreciarse que las ordenadas en el origen son también muy diferentes. El margen de error en la determinación del umbral de amorfización depende del ajuste de los datos a la recta por lo que para cada longitud de onda el error en la determinación de la fluencia umbral es único.

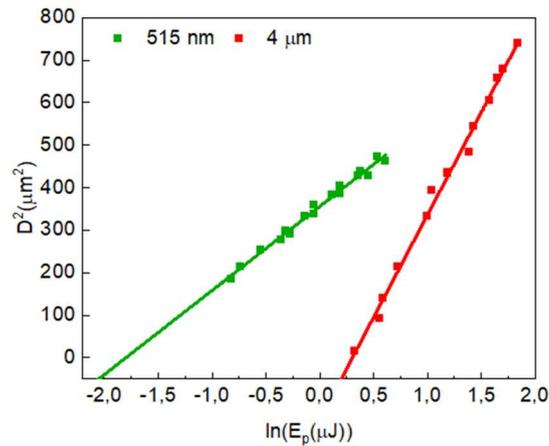


Figura 5.3. Representación de los resultados obtenidos para 515 nm y 4 μm en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ siguiendo el método propuesto por Liu [31]. En verde, datos de los diámetros al cuadrado de las áreas/anillos amorfos en función del logaritmo neperiano de las energías y recta de regresión a la que se ajustan los datos para 515 nm. En rojo los datos y ajuste para 4 μm .

Mediante este método de Liu modificado se determina el valor de la fluencia umbral para las longitudes de onda desde el UV hasta el MIR. Los valores de la fluencia umbral de ablación se determinan con otra estrategia que se describe a continuación.

5.4.2. Método para la determinación del umbral de ablación

Para la determinación del umbral de ablación se emplea una estrategia diferente a la usada en la determinación del umbral de amorfización. Esta diferencia es debida al hecho de que el estudio experimental se limitó a irradiaciones con energías máximas que superaban solo por un factor 2 el umbral de ablación, siendo así no posible obtener rectas de regresión fiables para todas las longitudes de onda. Esta limitación viene condicionada por el número discreto de energías de irradiación accesibles como consecuencia del uso de filtros neutros utilizados para atenuar (ver apartado 2.2.2 del Capítulo 2).

En las imágenes de la Figura 5.2b, c y f puede apreciarse la circunferencia con cierta morfología o anillo fino que se asocia a la ablación [10] y que aparece de forma concéntrica al anillo amorfo. Dado que el haz de irradiación puede aproximarse a un haz espacialmente gaussiano, se asocia cada punto espacial de la modificación a una fluencia local, determinada a través de la expresión $F(x) = F_0 e^{-(2x^2/w_0^2)}$ donde F_0 es la

fluencia de pico de área, x es la distancia en el eje X desde el centro del área y w_0 es el radio mínimo del haz de irradiación (a $1/e^2$).

En la Figura 5.4a se muestra el área irradiada a 515 nm que presenta la circunferencia con morfología en forma de fino anillo debido a la ablación. La distribución de fluencia local (fluencia de pico de 610 mJ/cm^2) correspondiente a esta área se muestra en la Figura 5.4c y se ilustra la correspondencia de la posición del área con su fluencia local quedando así determinada la fluencia umbral de ablación para esa longitud de onda. De forma análoga, en la Figura 5.4b se muestra el área irradiada a $4 \mu\text{m}$ y fluencia de pico 1440 mJ/cm^2 . De nuevo, la Figura 5.4d muestra la distribución de fluencia local para esa área y la asociación de la marca de ablación con su fluencia umbral de ablación.

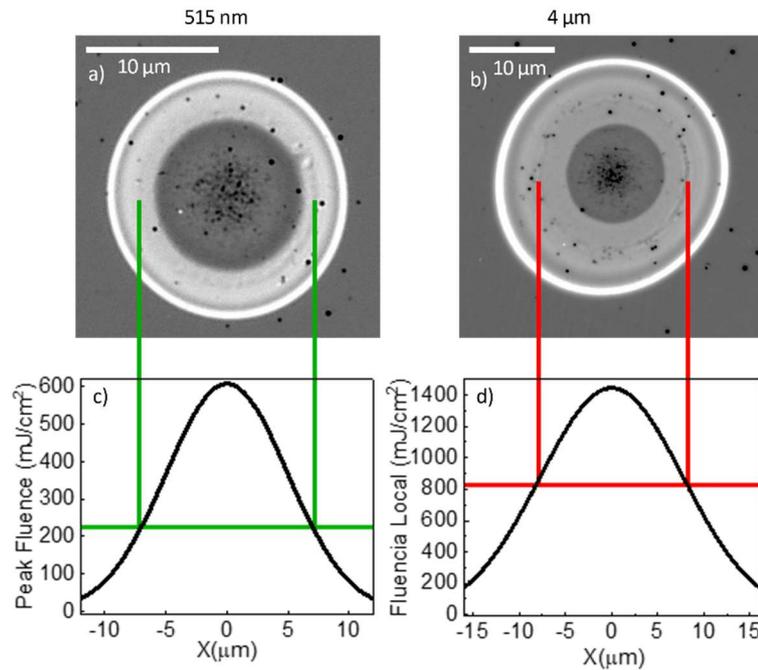


Figura 5.4. Determinación del umbral de ablación mediante imágenes de microscopía y la distribución de fluencia local. Imágenes de microscopía óptica de áreas irradiadas en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ con un único pulso con fluencias por encima del umbral de ablación, las líneas verticales marcan la posición de la circunferencia o anillo fino asociado a la ablación. a) Área irradiada a 610 mJ/cm^2 y longitud de onda de 515 nm. b) Área irradiada con 1440 mJ/cm^2 y longitud de onda de $4 \mu\text{m}$. c) Distribución de la fluencia local del área mostrado en a), en verde se muestra la asociación de la circunferencia de ablación con su valor correspondiente de fluencia local. d) Distribución de la fluencia local del área mostrado en b), en rojo, se muestra la asociación de la circunferencia de ablación con su valor correspondiente de fluencia local.

Para cada longitud de onda, se sigue el siguiente método: se selecciona la imagen cuya área de ablación es claramente visible y se determina su umbral de ablación a través de la distribución de fluencia local. El margen de error en la determinación del umbral de ablación depende de la precisión con la que se determine la posición de la circunferencia con cierta morfología y del valor del radio mínimo del haz. Además, es proporcional al propio valor del umbral de ablación, por ello, cada longitud de onda tiene un radio mínimo asociado, por lo que el valor del error para cada longitud de onda del umbral de ablación es único.

Para verificar que la circunferencia con cierta morfología o anillo fino efectivamente corresponde a una marca de ablación se toma una imagen de microscopía AFM. La Figura 5.5b muestra la imagen de microscopía óptica de un área irradiada con un único pulso a 1440 mJ/cm^2 y longitud de onda de $4 \text{ }\mu\text{m}$ en $\text{Si}_{<100>}$ que presenta una circunferencia o anillo fino debido a la ablación, mientras que la Figura 5.5a muestra su topografía. Como se puede ver y muestra la asociación, efectivamente, la circunferencia o anillo fino se corresponde con la marca de ablación.

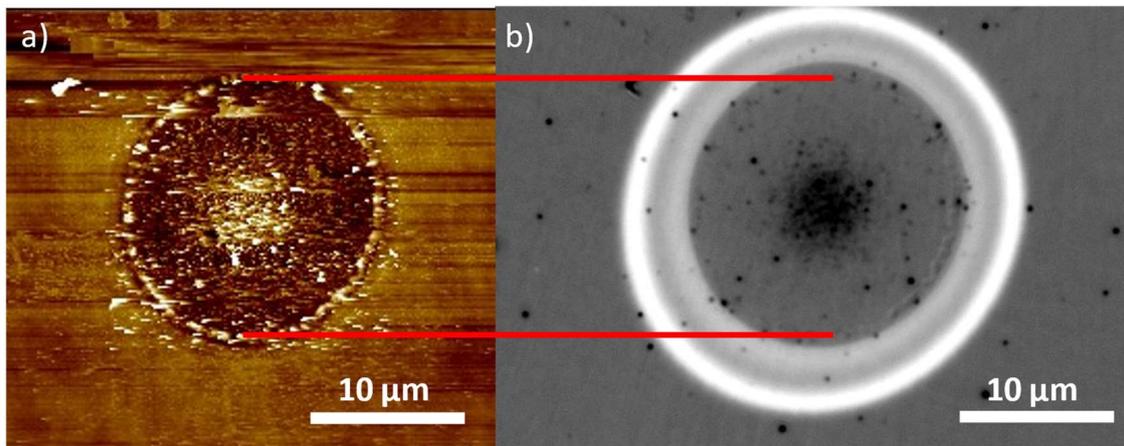


Figura 5.5. Imágenes de microscopía de un área irradiada con un único pulso a 1440 mJ/cm^2 y longitud de onda de $4 \text{ }\mu\text{m}$ en $\text{Si}_{<100>}$ que presenta una circunferencia o anillo fino debido a la ablación. a) Imagen de microscopía AFM b) Imagen de microscopía óptica. Las líneas en rojo muestran la asociación de la circunferencia de ablación en ambas imágenes.

5.5. Fluencias umbrales en función de la longitud de onda

Los valores resultantes de la fluencia umbral de amorfización (siguiendo el método de Liu modificado, apartado 5.4.1) y de ablación (mediante el método de fluencia local, apartado 5.4.2) para longitudes de onda desde el UV hasta el MIR en $\text{Si}_{<111>}$ y $\text{Si}_{<100>}$ se muestran en la Tabla 5.2. Además, se muestra el valor de la longitud de

penetración óptica (OPD) para cada longitud de onda [5,33]. En general, la OPD aumenta con la longitud de onda presentando varios órdenes de magnitud de diferencia para las longitudes de onda consideradas en este estudio. Para la longitud de onda de 1,55 μm , el coeficiente de absorción es tan bajo que no puede medirse por lo que la OPD es muy elevada.

Tabla 5.2. Valores de la fluencia umbral de amorfización F_{am}^{um} y ablación F_{ab}^{um} de $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ para longitudes de onda, λ , desde el UV hasta el MIR. OPD es la longitud de penetración óptica.

$\lambda(\text{nm})$	$F_{am}^{um}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$		$F_{ab}^{um}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$		OPD(nm)
	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	
258	30	40	220	190	5 [5]
515	110	100	270	260	980 [5]
1030	190	190	380	370	$3,4 \cdot 10^5$ [5]
1550	200	210	420	430	$\gg 1 \cdot 10^{10}$
2000	190	210	470	460	$3,73 \cdot 10^9$ [33]
3000	210	240	610	570	$1,57 \cdot 10^9$ [5]
4000	360	390	940	930	$8,2 \cdot 10^8$ [5]

Los datos presentados en la Tabla 5.2 se encuentran representados en la Figura 5.5, donde se muestra la evolución de la fluencia umbral de amorfización y la fluencia umbral de ablación en función de la longitud de onda, desde UV hasta el MIR, para silicio con orientación cristalográfica $\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$. Se observa que tanto la fluencia umbral de amorfización como la fluencia umbral de ablación siguen una tendencia creciente al aumentar la longitud de onda, aunque con algunas características diferentes. La fluencia umbral de amorfización presenta una tendencia aproximadamente lineal con una pendiente elevada para las longitudes de onda comprendidas entre 258 nm y 1,03 μm . Entre 1,03 μm y 2 μm , sin embargo, el umbral es aproximadamente independiente del valor de la longitud de onda, salvo para el $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ que experimenta una ligera bajada para 2 μm . Para las dos longitudes de onda más largas, vuelve a haber una tendencia lineal con un alto valor para la pendiente. Debe señalarse que, en este estudio, en la transición entre 3 μm y 4 μm el valor de ambos umbrales experimenta un aumento, en contraste con los resultados

descritos por Werner *et al.* [17] donde el umbral entre 3750 nm y 4150 nm experimentaba un descenso, atribuido por los autores al aumento de la absorción debido al incremento de la energía ponderomotriz para esa longitud de onda, por lo tanto, este estudio no puede confirmar dicha hipótesis.

Cabe destacar que es necesario emplear un valor de fluencia aproximadamente 11 veces más alto para lograr amorfización con 4 μm que con 258 nm. En cuanto a las diferencias para Si con diferentes planos cristalográficos se observa que entre 258 nm y 1,55 μm los umbrales de amorfización son prácticamente iguales para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$, sin embargo, a partir de 2 μm el umbral del $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ es ligeramente superior al del $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. Esta diferencia se discute más adelante en el apartado 5.5.1.

Por otro lado, la evolución de la fluencia umbral de ablación en función de la longitud de onda también presenta una tendencia lineal con una pendiente elevada para las longitudes de onda comprendidas entre 258 nm y 1,03 μm . Esta pendiente se reduce ligeramente para la región comprendida entre 1,03 μm y 3 μm , mientras que aumenta fuertemente entre 3 μm y 4 μm . Para todas las longitudes de onda, los umbrales de ablación son prácticamente iguales para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ salvo para 3 μm , donde el umbral es ligeramente superior para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$.

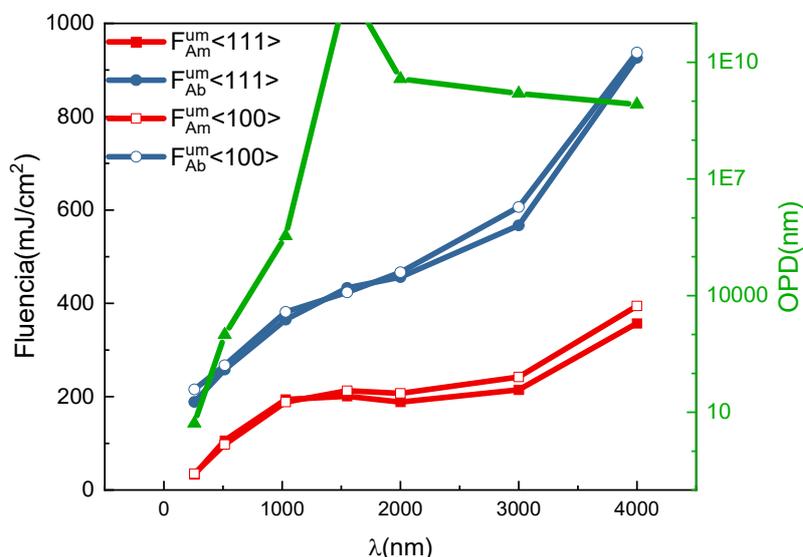


Figura 5.6. Evolución de las fluencias umbrales de amorfización (en rojo) y ablación (en azul) en función de la longitud de onda, desde el UV hasta el MIR, para Silicio con orientación cristalina $\langle 111 \rangle$ (símbolo relleno) y $\langle 100 \rangle$ (símbolo hueco). En verde, se muestra el valor la longitud de penetración óptica OPD para cada longitud de onda.

Si se comparan los valores de las fluencias umbrales de ablación obtenidos en este estudio con los valores de la bibliografía (ver Tabla 5.1), se observa que existen discrepancias para todas longitudes de onda salvo para 1,03 μm . Para 1,03 μm tanto el umbral de ablación como el de amorfización es muy próximo al obtenido en [21,28,34]. Estas discrepancias muestran la influencia que tienen la duración del pulso y el método empleado en la determinación del radio mínimo del haz en la determinación del umbral, y ponen de manifiesto la necesidad de hacer un estudio sistemático para un amplio rango de longitudes de onda bajo las mismas condiciones experimentales, como el que se realiza aquí. Aunque todos los trabajos bibliográficos consultados emplean pulsos ultracortos (< 1 ps), la duración del pulso influye en el valor del umbral como mostraron Bonse *et al.* [9]. Este hecho puede dar explicación a la disparidad de resultados para 1,55 μm , donde el umbral difiere del presentado por Izawa *et al* [22], donde el pulso era mucho más largo (870 fs) que el empleado aquí. Otro factor diferencial con respecto a la bibliografía son las condiciones de enfoque. Mientras que aquí se emplean combinaciones de lentes y aperturas que dan lugar a áreas con diámetros > 10 μm , Smirnov *et al.* [18] empleaban para sus experimentos a 515 nm un objetivo de microscopio, enfocando tamaños de haz de pocas micras o incluso submicra. Por otro lado, Werner *et al.* [17] en su experimento en MIR emplean incidencia a un ángulo de 31° y el enfoque del haz se realiza con un objetivo de microscopio en reflexión, siendo condiciones experimentales muy distintas a las del presente estudio. Estos factores experimentales pueden explicar la diferencia entre los valores obtenidos y los consultados en la bibliografía.

En líneas generales, los valores de los umbrales de amorfización y, especialmente, los de ablación son muy similares para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. La mayor diferencia, aún siendo pequeña, se encuentra en los valores del umbral de amorfización entre 2 μm y 4 μm , siendo mayor el umbral de amorfización en $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ en ese intervalo. A continuación, se discuten estas y otras diferencias observadas.

5.5.1. Dependencia de los umbrales con los planos cristalinos

Para ilustrar las diferencias entre el $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y el $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$, en la Figura 5.7 se muestran dos áreas irradiadas en ambos materiales con un único pulso y a dos longitudes de onda diferentes. En la Figura 5.7a y b se muestran las áreas amorfas obtenidos en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$, respectivamente, irradiados a 515 nm con una fluencia de 310 mJ/cm^2 . Se puede apreciar como ambas áreas tienen el mismo diámetro, lo que indica que el umbral de amorfización es el mismo. Sin embargo, las áreas presentan niveles de reflectividad muy diferentes, resultando la orientación cristalina $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$

más favorable a la amorfización como ya se observó en [19,35,36]. Por otro lado, en la Figura 5.7a y b también pueden verse las circunferencias con morfología debidas a la ablación. Puede apreciarse que el diámetro de esta circunferencia es igual en ambos tipos de silicio, lo que concuerda con lo expuesto en Figura 5.6 para el umbral de ablación a esta longitud de onda.

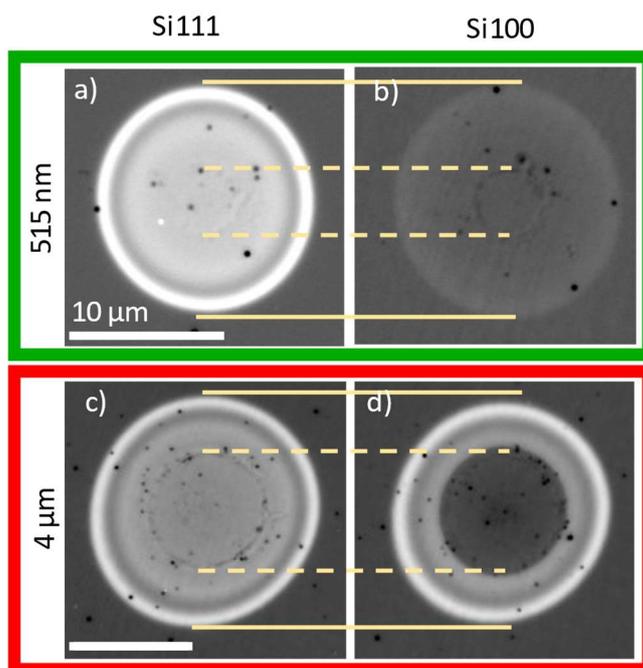


Figura 5.7. Comparativa de las áreas modificadas obtenidas al irradiar con un único pulso la superficie de $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ a dos longitudes de onda diferentes. En a) y b): imágenes de microscopía óptica de las áreas resultantes al irradiar a 515 nm y fluencia de 310 mJ/cm^2 , representadas con el mismo contraste óptico [0,9-1,2]. En c) y d): imágenes de microscopía con el mismo contraste óptico [0,9-1,3] de las áreas resultantes al irradiar a $4 \mu\text{m}$ y fluencia de 1280 mJ/cm^2 . Las líneas sólidas horizontales ilustran los diámetros verticales de las áreas amorfas y las discontinuas de las áreas ablacionadas.

En la Figura 5.7c y d se muestran las áreas amorfas obtenidos en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$, respectivamente, irradiadas a $4 \mu\text{m}$ y con fluencia de 1280 mJ/cm^2 . En este caso, el diámetro del área obtenida para $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ es ligeramente mayor que la obtenida para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. Teniendo en cuenta la distribución espacial de la fluencia local, esta diferencia demuestra que el umbral de amorfización es menor para el $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ que para el $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$, resultado que concuerda con expuesto en la Figura 5.6 para el umbral de amorfización a esta longitud de onda. Hay que remarcar que, atendiendo al valor de los diámetros y los resultados presentados en la Figura 5.6, esta diferencia en el valor del umbral de amorfización para los dos tipos de silicio es muy pequeña. En este

caso, el nivel de reflectividad para ambos tipos de silicio es muy similar, lo que indica que el depósito de energía en el material para esta longitud de onda genera un gradiente térmico mayor que el generado para 515 nm, dando lugar a una solidificación más rápida y una amorfización completa para ambas orientaciones cristalinas.

Por otro lado, de forma análoga a 515 nm, los diámetros de las áreas correspondientes a la ablación tienen el mismo valor, lo cual concuerda con la coincidencia de los umbrales de ablación observada en la Figura 5.6. Además, en la Figura 5.7d puede verse que el área de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ presenta un área recristalizada con diámetro similar al de la circunferencia de ablación. Por el contrario, el área de $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ (Figura 5.7c) no muestra recristalización, siendo esta otra diferencia fundamental entre los dos tipos de silicio, indicando el mayor umbral de recristalización del $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ frente al $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. Esta diferencia ya ha sido observada anteriormente por autores como Florian *et al.* [16], que observaron mayor valor de la fluencia umbral de recristalización para el $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ en comparación con el $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ para una longitud de onda de irradiación de 800 nm.

A la vista de los resultados se puede afirmar que los umbrales de ablación coinciden para ambos tipos de silicio, sin embargo, los umbrales de amorfización presentan diferencias pequeñas para ambos tipos de silicio para algunas longitudes de onda. En el caso de la ablación, la respuesta óptica de silicio ante la radiación, y por tanto el depósito de energía, es idéntico para ambas orientaciones cristalinas. Asimismo, las propiedades térmicas que determinan el proceso de calentamiento, ablación y evaporación del material también son iguales para ambos, es decir, el proceso de fusión será idéntico para ambos tipos de silicio. Por otro lado, la fusión del material no implica necesariamente la amorfización del mismo puesto que en el proceso de amorfización juega un papel importante la solidificación, que es diferente dependiendo de la orientación cristalina. Este hecho explica que haya diferencias en el valor del umbral de amorfización para cada tipo de silicio según su orientación cristalina.

En este apartado se han ilustrado las diferencias entre la amorfización y la ablación para los planos cristalinos. La elevada reflectividad de las áreas amorfas para 515 nm en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ muestra una clara facilidad de este tipo de silicio para amorfizar, en contraste con el $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. Para 4 μm , las imágenes muestran menos diferencias en cuanto a reflectividad y también permiten observar la recristalización siendo mayor el umbral para el $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ frente al $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$.

5.6. Discusión sobre los mecanismos de absorción en función de la longitud de onda de irradiación

Los mecanismos dominantes en la absorción de radiación por parte de los materiales dependen en parte de la energía/longitud de onda de los fotones de la radiación del láser, como ya se describió en el apartado 1.2 del Capítulo 1. El modelo de Keldysh (ver apartado 1.2.1 del Capítulo 1), a través del valor de su parámetro adiabático γ , permite establecer los mecanismos de absorción más probables no lineales para cada región del espectro. En la Figura 5.8 se muestra el valor del parámetro adiabático de Keldysh determinado para las fluencias umbrales de ablación y amorfización para las longitudes de onda empleadas, donde se señalan las diferentes regiones de absorción multifotónica. Atendiendo al valor de $\gamma > 1$, el mecanismo dominante para las longitudes de onda comprendidas entre 258 nm y 1,03 μm debería ser la absorción lineal y la absorción no lineal. En este rango de longitudes de onda, hay que destacar que los fotones de la longitud de onda 258 nm (4,81 eV) superan el valor de la función trabajo para el silicio (4,65 eV) [37], lo cual explicaría los valores tan bajos de fluencia umbral de amorfización y ablación para esta longitud de onda. Por otro lado, los fotones de la longitud de onda de 1,03 μm (1,2 eV) tienen energía muy cercana al *gap* indirecto del silicio (1,12 eV) y por tanto $\gamma \sim 1$. En este caso, aunque podría pensarse que el mecanismo dominante sería la absorción lineal, se ha demostrado que existe además una fuerte contribución de otro mecanismo de absorción no lineal, la absorción de dos fotones [6,38].

Otra evidencia de la contribución de la absorción no lineal a tener en cuenta es la longitud de penetración óptica (OPD) que es mayor a medida que aumenta la longitud de onda (ver Tabla 5.2), de manera que la profundidad de la energía depositada debería aumentar exponencialmente para las longitudes de onda más largas. En cambio, para las longitudes de onda más cortas existe mayor absorción de energía en la superficie[39], lo cual es consistente con la necesidad de aplicar menor fluencia hasta alcanzar el umbral de ablación o amorfización para estas longitudes de onda.

Para las longitudes de onda $\geq 1,55 \mu\text{m}$, el mecanismo de absorción no lineal podría ser la absorción multifotónica como muestran otros autores. En la región comprendida entre 1,55 μm a 2 μm el mecanismo dominante puede considerarse la absorción de dos fotones tal y como ya demostraron en [40]. Por su parte, para las longitudes de onda 3 μm y 4 μm el mecanismo de absorción podría ser de tres y

cuatro fotones, respectivamente, resultados que concuerdan con las investigaciones de absorción de estos números de fotones en silicio [26,41,42]. Sin embargo, para estas longitudes de onda el valor del parámetro de Keldysh es $\gamma < 1$, como se muestra en la Figura 5.8, y por lo tanto el mecanismo de absorción sería el efecto túnel y no la absorción multifotónica. Con las evidencias encontradas en esta tesis y de acuerdo con la bibliografía disponible se propone que el mecanismo implicado aquí es absorción multifotónica.

En este apartado se proponen los mecanismos de absorción de la radiación implicados en cada región del espectro de longitudes de onda. Para 258 nm domina la absorción lineal mientras que para 515 nm y 1,03 μm contribuyen tanto la absorción lineal como la absorción no lineal de dos fotones, siendo los principales mecanismos. Para longitudes de onda mayores de 1,03 μm se apunta a que el mecanismo dominante es la absorción multifotónica.

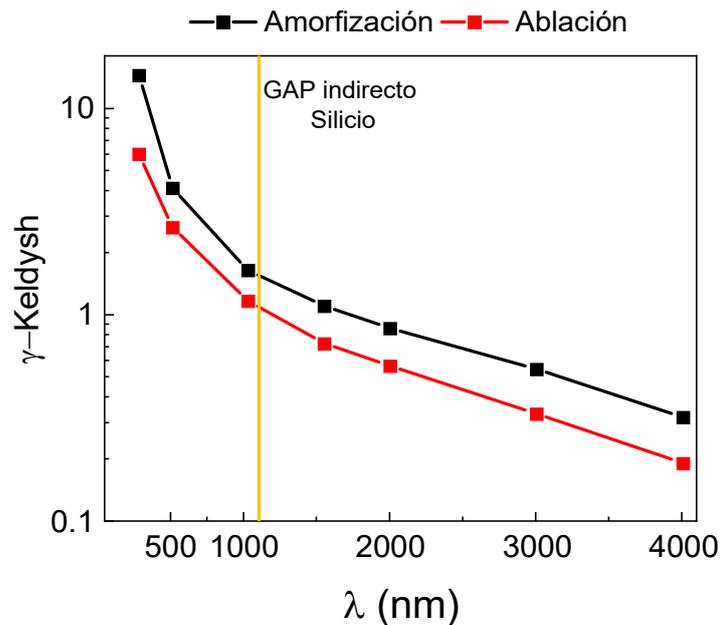


Figura 5.8. Valor del parámetro de Keldysh para las fluencias umbrales de ablación (en rojo) y amorfización (en negro) y las longitudes de onda experimentales.

5.7. Conclusiones

La aparición de la fase amorfa de silicio tras la irradiación con pulsos láser de femtosegundo a 800 nm es una diferencia fundamental con respecto al caso del germanio. La diferencia de valores entre la profundidad de la capa amorfa y la OPD sugiere que su correlación no es un proceso directo, es indirecto por medio de la fusión y la solidificación. Estos indicios sugieren que hay contribución de procesos no lineales en la interacción entre pulsos ultracortos con silicio. Acceder a estos

mecanismos es posible a través del estudio de los umbrales de ablación y amorfización en función de la longitud de onda de irradiación.

La bibliografía actual sobre la dependencia del umbral de ablación y la dependencia del umbral de amorfización con la longitud de onda del láser de irradiación para pulsos de femtosegundo para silicio se ha estudiado de forma separada hasta ahora y para un rango espectral pequeño. Las diferentes características del silicio empleado, así como de las condiciones experimentales de cada trabajo no permiten tener una visión global de los resultados. En este capítulo se determinan experimentalmente las fluencias umbrales de amorfización y ablación para un rango de longitudes de onda desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo medio (MIR) para silicio con dos orientaciones cristalinas $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. Para ello se ha hecho uso de dos métodos rigurosos para determinar los valores de las fluencias umbral.

Los valores de los umbrales de amorfización y, especialmente, los de ablación obtenido son muy similares para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. La mayor diferencia, aún pequeña, que se observa entre las dos orientaciones de silicio se encuentra en los valores del umbral de amorfización entre 2 μm y 4 μm , siendo mayor el umbral de amorfización en $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ en ese intervalo. La comparación de las modificaciones obtenidas para ambos tipos de silicio muestra que el umbral de ablación es prácticamente igual para ambos tipos, mientras que el umbral de amorfización es ligeramente superior en el $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ para longitudes de onda a partir de 2 μm . La solidificación juega un papel importante en el proceso de amorfización lo que puede explicar las pequeñas diferencias en el umbral de amorfización para las diferentes orientaciones cristalinas, siendo el $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ más favorable para la amorfización. Además, a través de las imágenes de microscopía óptica se puede observar la recristalización del silicio, siendo mayor el umbral para el $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ frente al $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$.

Finalmente, se discuten los posibles mecanismos de absorción de radiación dependiendo de la longitud de onda de irradiación. Para longitudes de onda $\leq 1,03$ μm se proponen los mecanismos de absorción lineal y absorción no lineal de dos fotones. Para longitudes de onda $> 1,03$ μm se propone el mecanismo no lineal de absorción multifotónica, siendo de dos, tres o cuatro fotones según la región del espectro.

5.8. Referencias

- [1] N. Chaoui, J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, Reflectivity of crystalline Ge and Si at the melting temperature measured in real time with subnanosecond temporal resolution, *J Appl Phys.* 89 (2001) 3763–3767. <https://doi.org/10.1063/1.1350413>.
- [2] P.L. Liu, R. Yen, N. Bloembergen, R.T. Hodgson, Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si, *Appl Phys Lett.* 34 (1979) 864–866. <https://doi.org/10.1063/1.90703>.
- [3] M.O. Thompson, J.W. Mayer, A.G. Cullis, H.C. Webber, N.G. Chew, J.M. Poate, D.C. Jacobson, Silicon Melt, Regrowth, and Amorphization Velocities During Pulsed Laser Irradiation, *Phys Rev Lett.* 50 (1983) 896–899. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.896>.
- [4] A.G. Cullis, N.G. Chew, H.C. Webber, D.J. Smith, Orientation dependence of high speed silicon crystal growth from the melt, *J Cryst Growth.* 68 (1984) 624–638. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90469-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90469-X).
- [5] S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*, Springer US, Boston, MA, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5247-5>.
- [6] D.H. Reitze, T.R. Zhang, Wm.M. Wood, M.C. Downer, Two-photon spectroscopy of silicon using femtosecond pulses at above-gap frequencies, *Journal of the Optical Society of America B.* 7 (1990) 84. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.7.000084>.
- [7] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, D. von der Linde, Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors, *Phys Rev B.* 51 (1995) 14186–14198. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14186>.
- [8] J. Jia, M. Li, C. v. Thompson, Amorphization of silicon by femtosecond laser pulses, *Appl Phys Lett.* 84 (2004) 3205. <https://doi.org/10.1063/1.1719280>.
- [9] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner, Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 74 (2002) 19–25. <https://doi.org/10.1007/s003390100893>.
- [10] J. Bonse, K.W. Brzezinka, A.J. Meixner, Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: An analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy, *Appl Surf Sci.* 221 (2004) 215–230. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00881-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00881-X).
- [11] J. Bonse, All-optical characterization of single femtosecond laser-pulse-induced amorphization in silicon, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 84 (2006) 63–66. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3583-3>.

-
- [12] A. Borowiec, M. Mackenzie, G.C. Weatherly, H.K. Haugen, Transmission and scanning electron microscopy studies of single femtosecond-laser-pulse ablation of silicon, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 76 (2003) 201–207. <https://doi.org/10.1007/s003390201409>.
- [13] P.P. Pronko, P.A. van Rompay, C. Horvath, X. Liu, T. Juhasz, G. Mourou, Avalanche ionization and dielectric breakdown in silicon with ultrafast laser pulses, in: *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe - Technical Digest*, 1998: p. 511. <https://doi.org/10.1109/cleo.1998.676562>.
- [14] P.P. Pronko, P.A. VanRompay, R.K. Singh, F. Qian, D. Du, X. Liu, Laser Induced Avalanche Ionization and Electron-Lattice Heating of Silicon with Intense Near IR Femtosecond Pulses, *MRS Online Proceedings Library* 1996 397:1. 397 (1995) 45–51. <https://doi.org/10.1557/PROC-397-45>.
- [15] V.P. Lipp, B. Rethfeld, M.E. Garcia, D.S. Ivanov, Atomistic-continuum modeling of short laser pulse melting of Si targets, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 90 (2014) 245306. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.90.245306/FIGURES/12/MEDIUM>.
- [16] C. Florian, D. Fischer, K. Freiberg, M. Duwe, M. Sahre, S. Schneider, A. Hertwig, J. Krüger, M. Rettenmayr, U. Beck, A. Undisz, J. Bonse, Single Femtosecond Laser-Pulse-Induced Superficial Amorphization and Re-Crystallization of Silicon, *Materials.* 14 (2021) 1651. <https://doi.org/10.3390/ma14071651>.
- [17] K. Werner, V. Gruzdev, N. Talisa, K. Kafka, D. Austin, C.M. Liebig, E. Chowdhury, Single-Shot Multi-Stage Damage and Ablation of Silicon by Femtosecond Mid-infrared Laser Pulses, *Sci Rep.* 9 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1038/S41598-019-56384-0>.
- [18] N.A. Smirnov, S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, A.A. Rudenko, A.A. Ionin, A.A. Nastulyavichus, Silicon Ablation by Single Ultrashort Laser Pulses of Variable Width in Air and Water, *JETP Lett.* 108 (2018) 368–373. <https://doi.org/10.1134/S002136401818011X>.
- [19] X. Zhang, L. Zhang, S. Mironov, R. Xiao, L. Guo, T. Huang, Effect of crystallographic orientation on structural response of silicon to femtosecond laser irradiation, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 127 (2021) 196. <https://doi.org/10.1007/S00339-021-04341-Y>.
- [20] Y. Izawa, S. Tokita, M. Fujita, M. Nakai, T. Norimatsu, Y. Izawa, Ultrathin amorphization of single-crystal silicon by ultraviolet femtosecond laser pulse

- irradiation, *J Appl Phys.* 105 (2009) 064909. <https://doi.org/10.1063/1.3087754>.
- [21] D.A. Zayarny, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S. v Makarov, A.A. Kuchmizhak, O.B. Vitrik, Y.N. Kulchin, Surface ablation of aluminum and silicon by ultrashort laser pulses of variable width, *JETP Lett.* 103 (2016) 752–755. <https://doi.org/10.1134/S0021364016120158>.
- [22] Y. Izawa, Y. Izawa, Y. Setsuhara, M. Hashida, M. Fujita, R. Sasaki, H. Nagai, M. Yoshida, Ultrathin amorphous Si layer formation by femtosecond laser pulse irradiation, *Appl Phys Lett.* 90 (2007) 044107. <https://doi.org/10.1063/1.2431709>.
- [23] L. Gallais, D.-B. Douti, M. Commandré, Wavelength dependence of femtosecond laser-induced damage threshold of optical materials, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 223103. <https://doi.org/10.1063/1.4922353>.
- [24] P. Venkat, T. Otobe, Wavelength dependence of laser-induced excitation dynamics in silicon, *Applied Physics A.* 128 (2022) 810. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05928-9>.
- [25] P. Venkat, T. Otobe, Three-temperature modeling of laser-induced damage process in silicon, (2022). <http://arxiv.org/abs/2202.01964>.
- [26] R.A. Richter, V. Kalashnikov, I.T. Sorokina, Nonlinearity and wavelength control in ultrashort-pulse subsurface material processing, (2022). <http://arxiv.org/abs/2201.11199>.
- [27] E. Petrakakis, G.D. Tsibidis, E. Stratakis, Modelling of the ultrafast dynamics and surface plasmon properties of silicon upon irradiation with mid-IR femtosecond laser pulses, *Phys Rev B.* 99 (2019) 195201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.195201>.
- [28] A. Kiani, K. Venkatakrishnan, B. Tan, Micro/nano scale amorphization of silicon by femtosecond laser irradiation, *Opt Express.* 17 (2009) 16518. <https://doi.org/10.1364/oe.17.016518>.
- [29] X. Zhang, L. Zhang, S. Mironov, R. Xiao, L. Guo, T. Huang, Effect of crystallographic orientation on structural response of silicon to femtosecond laser irradiation, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 127 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04341-y>.
- [30] Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Fabrication of amorphous micro-ring arrays in crystalline silicon using ultrashort laser pulses, *Appl Phys Lett.* 110 (2017) 211602. <https://doi.org/10.1063/1.4984110>.

-
- [31] J.M. Liu, Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, *Opt Lett.* 7 (1982) 196–198. <https://doi.org/10.1364/OL.7.000196>.
- [32] M. Garcia-Lechuga, D. Grojo, Simple and robust method for determination of laser fluence thresholds for material modifications: an extension of Liu’s approach to imperfect beams, *Open Research Europe.* 1 (2021) 7. <https://doi.org/10.12688/openreseurope.13073.1>.
- [33] E. Shkondin, O. Takayama, M.E.A. Panah, P. Liu, P. v Larsen, M.D. Mar, F. Jensen, A. v Lavrinenko, Large-scale high aspect ratio Al-doped ZnO nanopillars arrays as anisotropic metamaterials, *Opt Mater Express.* 7 (2017) 1606. <https://doi.org/10.1364/ome.7.001606>.
- [34] X. Zhang, L. Zhang, S. Mironov, R. Xiao, L. Guo, T. Huang, Effect of crystallographic orientation on structural response of silicon to femtosecond laser irradiation, *Applied Physics A.* 127 (2021) 196. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04341-y>.
- [35] A.G. Cullis, H.C. Webber, N.G. Chew, J.M. Poate, P. Baeri, Transitions to defective crystal and the amorphous state induced in elemental Si by laser quenching, *Phys Rev Lett.* 49 (1982) 219–222. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.219>.
- [36] J.A. Yater, M.O. Thompson, Orientation dependence of laser amorphization of crystal Si, *Phys Rev Lett.* 63 (1989) 2088. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2088>.
- [37] G. Shao, Work Function and Electron Affinity of Semiconductors: Doping Effect and Complication due to Fermi Level Pinning, *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS.* 4 (2021) 273–276. <https://doi.org/10.1002/eem2.12218>.
- [38] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, Generation of dense electron-hole plasmas in silicon, *Phys Rev B.* 61 (2000) 2643. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2643>.
- [39] D.P. Korfiatis, K.-A.A.T. Thoma, J.C. Vardaxoglou, Conditions for femtosecond laser melting of silicon, *J Phys D Appl Phys.* 40 (2007) 6803–6808. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/21/047>.
- [40] A.D. Bristow, N. Rotenberg, H.M. van Driel, Cite as, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 191104. <https://doi.org/10.1063/1.2737359>.
- [41] S. Pearl, N. Rotenberg, H.M. van Driel, Three photon absorption in silicon for 2300–3300 nm, *Appl Phys Lett.* 93 (2008) 131102. <https://doi.org/10.1063/1.2991446>.

- [42] T. Wang, N. Venkatram, J. Gosciniaak, Y. Cui, G. Qian, W. Ji, D.T.H. Tan, Multi-photon absorption and third-order nonlinearity in silicon at mid-infrared wavelengths, *Opt Express*. 21 (2013) 32192. <https://doi.org/10.1364/OE.21.032192>.

Capítulo 6.

Amorfización profunda en silicio inducida mediante pulsos láser en el infrarrojo medio

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos para la optimización la formación de una capa amorfa profunda en silicio cristalino con pulsos de femtosegundo empleando diferentes longitudes de onda y número de pulsos. Los resultados muestran que los pulsos de 3 μm son los más adecuados dentro del régimen de parámetros explorados (longitudes de onda desde 515 nm a 4 μm). Asimismo, se demuestra que la irradiación con varios pulsos logra mayor profundidad de amorfización que con un único pulso. Además, se presentan los resultados obtenidos en la amorfización de silicio para diferentes orientaciones cristalográficas y/o con una gruesa capa de óxido de silicio de diferentes espesores. La mayor profundidad de la capa amorfa lograda en este estudio se consigue en el silicio con la mayor capa de óxido.

Los resultados aquí presentados se encuentran en la siguiente publicación:

- M. Garcia-Lechuga, N. Casquero, A. Wang, D. Grojo, J. Siegel, Deep Silicon Amorphization Induced by Femtosecond Laser Pulses up to the Mid-Infrared, *Adv. Opt. Mater.*, 9(17), 2100400 (2021). <https://doi.org/10.1002/adom.202100400>.

6.1. Antecedentes de amorfización en silicio con pulsos láser ultracortos

El empleo de pulsos láser ultracortos para fundir silicio e inducir su posterior recristalización, tanto en la fase cristalina como en fase amorfa, fue observado en 1979 por el grupo de Bloembergen [1,2]. Los parámetros experimentales que influyen en la fusión y dinámica de enfriamiento del material (y por tanto la obtención de su fase final) son la longitud de onda del láser de irradiación, la duración del pulso, el número de pulsos y la orientación cristalina del material. Liu *et al.* [1] observaron la aparición de una capa amorfa en la superficie de silicio cristalino al irradiar con pulsos de picosegundos a 532 nm y 266 nm.

Uno de los primeros trabajos que aporta medidas cuantitativas de la profundidad de la capa amorfa es el de Smirl *et al.* [3], que obtuvieron valores de profundidad (p) de $p = 25$ nm empleando pulsos de 7 ps de duración y longitud de onda de 1 μ m.

El primer estudio de la profundidad de la capa amorfa en función de la longitud de onda fue llevado a cabo por Izawa *et al.* en dos trabajos separados. En estos estudios se alcanzó una profundidad máxima de $p = 56$ nm [4,5] empleando pulsos de fs para diferentes longitudes de onda (267 nm, 400 nm, 800 nm y 1560 nm).

Otros grupos han obtenido profundidades máximas comparables con ese valor. El grupo de Bonse *et al.* empleando pulsos únicos de 30 fs con una longitud de onda de 800 nm obtuvo una profundidad máxima de $p = 60$ nm [6–8]. En su estudio más reciente [8] sobre amorfización y recristalización de Si_{<111>} y Si_{<100>} introducen un novedoso método para la determinación de la profundidad de la capa amorfa: elipsometría espectroscópica de imagen. Este método óptico permite obtener medidas con alta resolución en la profundidad del perfil lateral de las modificaciones amorfas.

Por otro lado, el Grupo de Procesado por Láser del IO-CSIC de Madrid también empleando pulsos de fs y explorando longitudes de onda de 400 nm, 800 nm y 1030 nm obtuvieron una profundidad máxima de la capa amorfa de 60 nm [9–11].

Recientemente, Colombier *et al.* comunicaron una profundidad de $p = 50$ nm en la irradiación con pulsos de fs a 800 nm de longitud de onda [12]. Gesuele *et al.*

también demostraron el mismo valor de profundidad con una irradiación láser a 1055 nm y una duración temporal de los pulsos ligeramente superior (850 fs) [13].

Uno de los pocos trabajos con irradiación de pulsos de infrarrojo medio (MIR) es de Werner *et al.* [14] que lograron una profundidad de $p = 50$ nm empleando radiación con una longitud de onda de 2,75 μm .

Cabe destacar que la mayoría de los trabajos mencionados emplean varios pulsos para inducir amorfización y no se ha estudiado la influencia del número de pulsos en este fenómeno. Además, muchos trabajos recogen la formación de estructuras periódicas amorfas inducidas por láser con un periodo cercano a la longitud de onda de irradiación, formadas a lo largo de una línea de anchura cercana al tamaño del haz y una profundidad que no excede los valores mencionados [9,11–13,15].

Además, hay que señalar que el proceso de amorfización inducido por el láser de fs no va acompañado de un cambio en la topografía superficial, pero sí de la eliminación temporal de la fina capa de óxido nativo (2-3 nm) como se muestra en la referencia [8].

El objetivo principal de este capítulo es estudiar la influencia de un amplio rango de parámetros en la profundidad de una capa amorfa inducida por láser. Para ello se exploran diferentes estrategias: la dependencia con la longitud de onda, empleando valores desde 515 nm a 4 μm , el número de pulsos y la irradiación de muestras de silicio cristalino con una capa gruesa de SiO_2 .

6.2. Aspectos experimentales

6.2.1. Características de las muestras

Las muestras empleadas en los experimentos son obleas de silicio cristalino comercial con dos orientaciones diferentes ($\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$) y con una capa de SiO_2 , cuyo espesor se determina mediante medidas de elipsometría espectroscópica. Las especificaciones de las muestras son las siguientes:

- $\text{Si}_{\langle 100 \rangle \text{ nativo SiO}_2}$ de *Siltronix*, de 1 mm de grosor, intrínseco, 200-300 Ω cm, con capa de óxido nativo (espesor de 3 nm).
- $\text{Si}_{\langle 111 \rangle \text{ nativo SiO}_2}$ de *IETM*, de 0,53 mm de grosor, dopado n, 0,002-0,005 Ω cm, con capa de óxido nativo (espesor de 3 nm).
- $\text{Si}_{\langle 100 \rangle \text{ delgada SiO}_2}$ de *Siegert*, de 0,53 mm de grosor, dopado p, 1-100 Ω cm, $d_{\text{SiO}_2} = 3,506$ μm .

- Si_{<111>}delgadaSiO₂ de *Microchemicals*, de 0,53 mm de grosor, dopado n, 1-100 Ω cm, d_{SiO₂} = 1,065 μm.

6.2.2. Método óptico para la determinación de la profundidad de la capa amorfa

Es fundamental contar con un método de diagnóstico óptico que permita determinar la profundidad amorfa inducida de forma cuantitativa. En este apartado se describe el método de diagnóstico elegido y su validación. El diagnóstico óptico se realiza mediante las imágenes tomadas con el microscopio óptico descrito en el apartado 2.3.1 del Capítulo 2. La interpretación de los efectos de interferencia que ocurren entre la luz LED de iluminación y la reflejada por la parte delantera y por la parte trasera de la superficie de la capa amorfa. Este método, ya empleado en los Capítulos 3 y 5, se usa habitualmente para determinar la profundidad de la capa amorfa de silicio [7,11] y emplea el modelo óptico multicapa descrito en el apartado 2.3.4 del Capítulo 2.

Las constantes ópticas para las longitudes de onda empleadas como iluminación pueden verse en la Tabla 6.1 y se toman de la referencia [16]. La posible absorción en la capa de SiO₂ no se tiene en cuenta ya que es despreciable en el rango de longitudes de onda experimentales.

Tabla 6.1. Propiedades ópticas de la fase amorfa y cristalina de silicio [16] para las longitudes de onda usadas en los cálculos de la profundidad de la capa amorfa y los perfiles de las guías de onda.

Material	Longitud de onda	Índice de refracción (n + ik)	
	(nm)	n	k
c-Si	460	4,583	0,130
	810	3,686	0,006
	1550	3,476	0,000
a-Si	460	5,090	1,173
	810	4,110	0,020
	1550	3,538	0,003

Debe mencionarse que hay multitud de publicaciones donde se recogen los valores del índice de refracción y los coeficientes de absorción para la fase amorfa de silicio, pero difieren mucho entre sí. La razón subyacente es que la estructura atómica de la fase amorfa no está tan bien definida como la estructura de la fase cristalina, y depende ampliamente de las condiciones de preparación, esto es, si se prepara por

implantación iónica, crecimiento de una capa delgada (que depende también de la técnica de crecimiento) o amorfización por láser.

Para evaluar la importancia de estas diferencias, se calcula el cambio de reflectividad esperada tras la amorfización empleando dos bases de datos [16,17] para el índice de refracción y los coeficientes de absorción. El cambio de reflectividad se calcula mediante el modelo óptico multicapa simulando una estructura de dos capas, una capa fina de silicio amorfo (de profundidad variable) sobre una capa gruesa de silicio cristalino. Los resultados (ver Figura 6.1) son muy robustos en cuanto a la profundidad a la cual la reflectividad tiene un máximo o un mínimo, resultando en variaciones de la profundidad de menos del 5% para datos de diversas bases.

Sin embargo, se encuentran cambios considerables para la amplitud de la modulación de la reflectividad (máximo del cambio de la reflectividad) para las dos bases de datos. Esto conduce a elegir los datos recogidos de la referencia [16] por ser los que mejor concuerdan con la modulación experimental de la amplitud observada para todas las longitudes de onda y para las longitudes de onda de iluminación del microscopio óptico 460 y 810 nm, como se ve en la Figura 6.2c-d. Esta concordancia puede verse en la Figura 6.1, que compara los máximos, experimentales y calculados, de la modulación de la amplitud de la reflectividad.

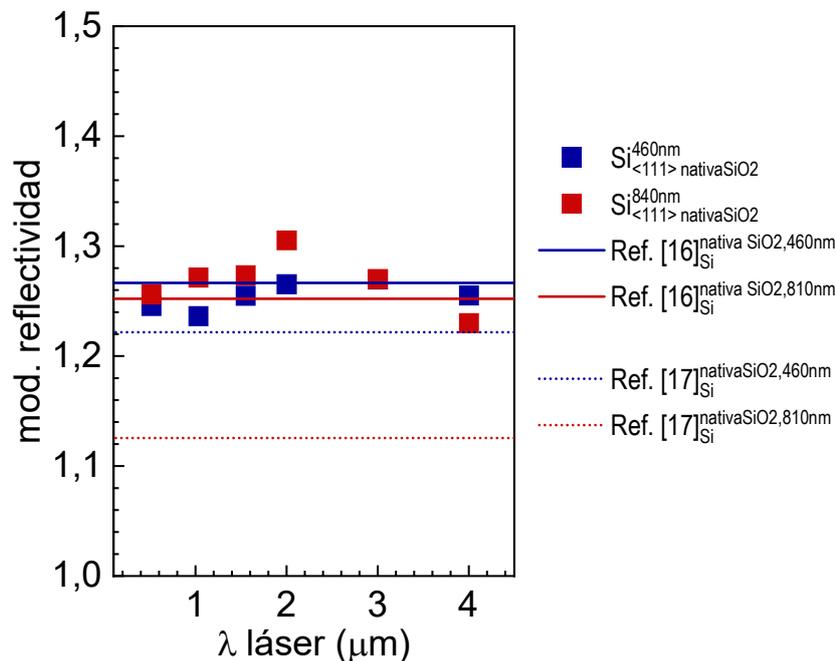


Figura 6.1. Comparación del valor calculado y experimental de las amplitudes de modulación de la reflectividad para todas las longitudes de onda para la irradiación de Si_{<111>} con una capa de SiO₂ nativa y para la irradiación con $\lambda_{láser} = 3,0 \mu\text{m}$ en Si_{<100>} con una capa delgada de SiO₂. Las líneas y los símbolos azules corresponden a la iluminación con $\lambda_{LED} = 460$ nm y los rojos a la iluminación con $\lambda_{LED} = 810$ nm.

Para todas las longitudes de onda, los valores experimentales tienen pequeñas desviaciones con respecto a los valores calculados mediante la referencia [16]. Para este conjunto de datos, hay una buena concordancia de las amplitudes moduladas calculadas con las experimentales medidas en los perfiles de reflectividad para las dos muestras con capa delgada de SiO₂, mostradas en la Figura 6.1. Cuando en los cálculos se emplean los datos presentados por Palik [17], se encuentra una concordancia muy pobre de los resultados experimentales con los calculados, también mostrado en la Figura 6.1.

6.3. Amorfización superficial a 1,55 μm : validación del método óptico

Para verificar la validez del método óptico, se realiza un estudio comparativo de las irradiaciones para un único material (Si_{<111>} con capa nativa de óxido) a una única longitud de onda ($\lambda_{láser} = 1,55 \mu\text{m}$) obteniendo modificaciones amorfas (para el análisis óptico) y líneas amorfas (tanto para el análisis óptico como para la medida

directa del corte transversal con SEM). De acuerdo con Izawa *et al.* [4], esta longitud de onda fue la que produjo la máxima profundidad de la capa amorfa en su trabajo, por lo que es un buen punto de partida para este estudio.

En la Figura 6.2a-b se muestran las imágenes de microscopía óptica de una modificación amorfa empleando dos longitudes de ondas diferentes del LED de iluminación. La naturaleza interferencial de las imágenes de reflectividad puede apreciarse por el gran cambio que experimenta la distribución anular de intensidad al cambiar la longitud de onda del LED de iluminación en la observación de la modificación.

Extrayendo el perfil radial de la reflectividad de las dos imágenes con modificación amorfa (Figura 6.2c), puede verse el comportamiento oscilatorio con diferentes periodos de acuerdo con la iluminación. Cuando se va desde el exterior ($x < -10 \mu\text{m}$) hacia el centro de la modificación, la reflectividad para $\lambda_{\text{LED}} = 460 \text{ nm}$ aumenta abruptamente, alcanza un máximo, pasa por un mínimo local y aumenta hasta alcanzar un nuevo máximo local secundario en el centro de la modificación ($x = 0 \mu\text{m}$). Esta evolución es consistente con el comportamiento calculado mostrado en la Figura 6.2d e indica una profundidad máxima de $p = 68 \text{ nm}$.

Por el contrario, el perfil de reflectividad para $\lambda_{\text{LED}} = 810 \text{ nm}$ de la Figura 6.2c muestra un incremento algo más suave y el máximo en una posición más lejana al centro, después de lo cual muestra un comportamiento descendente. Comparando este perfil experimental con su curva calculada correspondiente mostrada en la Figura 6.2d, la profundidad máxima en el centro de la modificación es de $p = 64 \text{ nm}$. Los valores de la profundidad obtenidos para ambas longitudes de onda de iluminación pueden considerarse consistentes dado el error experimental de este método ($< 10 \text{ nm}$).

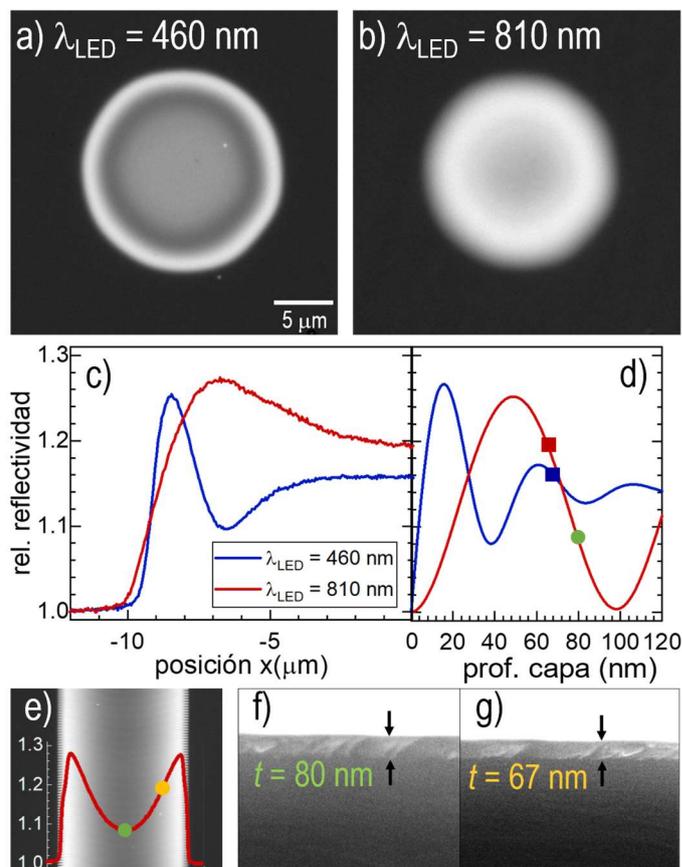


Figura 6.2. Amorfización inducida con láser de femtosegundo en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ a $\lambda_{\text{láser}} = 1,55 \mu\text{m}$. a) Imagen de microscopía óptica de una región expuesta a un único pulso $N = 1$ con $F = 370 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, empleando iluminación LED con $\lambda_{\text{LED}} = 460 \text{ nm}$. b) Imagen de microscopía óptica de la misma región empleando una iluminación diferente $\lambda_{\text{LED}} = 810 \text{ nm}$. c) Perfiles radiales de reflectividad extraídos de las imágenes a) y b), normalizados por la reflectividad en una región de Si sin irradiar. d) Evolución calculada y normalizada de la reflectividad en función de la profundidad de una capa amorfa de silicio sobre sustrato cristalino, representada para las dos longitudes de onda de iluminación. El símbolo rojo y azul corresponden al mejor ajuste de los valores de las curvas correspondientes obtenidos para la posición $x = 0$ de la gráfica c). El símbolo verde adicional corresponde al valor de la reflectividad extraído de e). e) Imagen de microscopía óptica de una línea amorfa escrita con láser (anchura = $75 \mu\text{m}$) mientras se desplaza la muestra a velocidad constante ($2,5 \text{ mm s}^{-1}$) con una frecuencia de repetición de 500 Hz ($N = 15$) empleando una lente de focal larga. La curva roja muestra el perfil transversal de reflectividad a 810 nm . Los puntos amarillo y verde marcan las posiciones donde se han tomado las imágenes de SEM f) y g), que muestran la sección transversal de la capa amorfa, con profundidades de $p = 80 \text{ nm}$ en f) y $p = 67 \text{ nm}$ en g), tras el corte transversal de la muestra.

Adicionalmente, empleando esta longitud de onda, se fabrican líneas amorfas desplazando la muestra a una velocidad constante de $v = 2,5 \text{ mm s}^{-1}$ bajo un tren de pulsos láser. El número efectivo de pulsos incidentes N en la muestra por unidad

de área se determina mediante la expresión mostrada en el Capítulo 2 y, en este caso, se controla mediante el cambio de la frecuencia de repetición ($f_{\text{rep}} = 125, 250, 500$ y 2000 Hz). Mientras que la profundidad de la capa puede determinarse rápidamente mediante el método óptico incluso para modificaciones pequeñas (por debajo de $10 \mu\text{m}$), la fabricación de líneas escritas con láser, su corte transversal y su inspección en mediante microscopía SEM requeriría un uso de recursos irreal.

La imagen de microscopía óptica de la línea que muestra mayor contraste bajo iluminación de $\lambda_{\text{LED}} = 810$ nm se muestra en la Figura 6.2e, donde se incluye el perfil de reflectividad. Comparando con la Figura 6.2d, puede estimarse que la profundidad de la capa amorfa es de $p = 81$ nm. Este valor coincide con la medida directa de la profundidad hecha en una imagen de SEM del corte transversal de la línea. Este método permite distinguir la capa superficial amorfa de material cristalino inalterado. La Figura 6.2f muestra la imagen obtenida del centro de la línea, resultando en $p = 80$ nm, lo cual confirma el valor obtenido ópticamente.

Adicionalmente, se toma una imagen a cierta distancia del centro de la línea (punto amarillo en Figura 6.2e) que puede verse en Figura 6.2g. La medida de la profundidad en ese punto, $p = 67$, nm confirma la menor profundidad de la capa amorfa al alejarse del centro, como puede esperarse de un haz con distribución de intensidad gaussiana y que concuerda con el perfil de reflectividad.

De este estudio inicial pueden extraerse tres conclusiones. La primera conclusión, es que el método óptico puede considerarse válido para cuantificar la profundidad de la capa amorfa. La segunda conclusión es la observación de un patrón de interferencia nítida demuestra que la interfase amorfo-cristalina es ópticamente plana. Esta observación confirma la homogeneidad determinista del proceso de fusión, además de un mecanismo de solidificación de la interfase equivalente. Y por último la tercera conclusión es que, empleando pulsos láser en la región de transparencia del Si, el máximo valor de la profundidad de la capa amorfa comunicado en la bibliografía ($p = 60$ nm) [7,10] puede ser superado escribiendo una línea con pulsos láser de infrarrojo cercano (NIR) en la región de transparencia del Si ($p = 80$ nm).

6.4. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa en función de la longitud de onda de irradiación

En el siguiente apartado, empleando el sistema láser descrito en el apartado 2.2.1 del Capítulo 2, se explora la dependencia de la profundidad de la capa amorfa con la longitud de onda, en un rango desde $\lambda_{\text{láser}} = 515 \text{ nm} - 4 \text{ }\mu\text{m}$. Dado el enorme rango de parámetros, para realizar un número razonable de experimentos y su subsiguiente análisis, los valores de fluencia se limitan a los accesibles a través de la combinación de un conjunto de filtros neutros (ver apartado 2.2.2 del Capítulo 2).

Los resultados para el caso de un único pulso en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ cubierto por una capa nativa de óxido se muestran en la Figura 6.3. Para cada longitud de onda, se analiza la modificación amorfa obtenida para la fluencia de pico más cercana al umbral de ablación (pero sin alcanzarlo). El procedimiento discretizado de atenuación de la energía basado en los filtros de densidad neutra (ver apartado 2.2.2 del Capítulo 2) provoca que en casos extremos el valor de la fluencia esté un 15% por debajo del umbral de ablación.

En cada caso, las imágenes de microscopía (tomadas para $\lambda_{\text{LED}} = 810 \text{ nm}$) muestran la estructura de un anillo brillante y una modificación central más oscura (Figura 6.3a-f). Esta distribución de reflectividad es similar a la observada en la Figura 6.2b e indica la existencia de una capa amorfa con profundidad $p \gg 50 \text{ nm}$, ya que corresponde con una bajada de reflectividad después de un primer máximo asociada a la aparición de interferencia destructiva (ver Figura 6.2d).

Al igual que en la Figura 6.2, los valores de la profundidad máxima se obtienen comparando los perfiles radiales de la reflectividad (extraídos de la Figura 6.3a-f) con el perfil calculado para $\lambda_{\text{LED}} = 810 \text{ nm}$, mostrado en la Figura 6.2d. En la Figura 6.3g se representan los valores máximos obtenidos para cada longitud de onda. Hay que destacar que para el cálculo del perfil solo se emplea un valor de las propiedades ópticas y presenta un buen ajuste con las modulaciones que muestra la reflectividad para todas las longitudes de onda de irradiación. Este hecho indica que el estado estructural de la fase amorfa inducido por los pulsos láser ultracortos de diferente longitud de onda es similar.

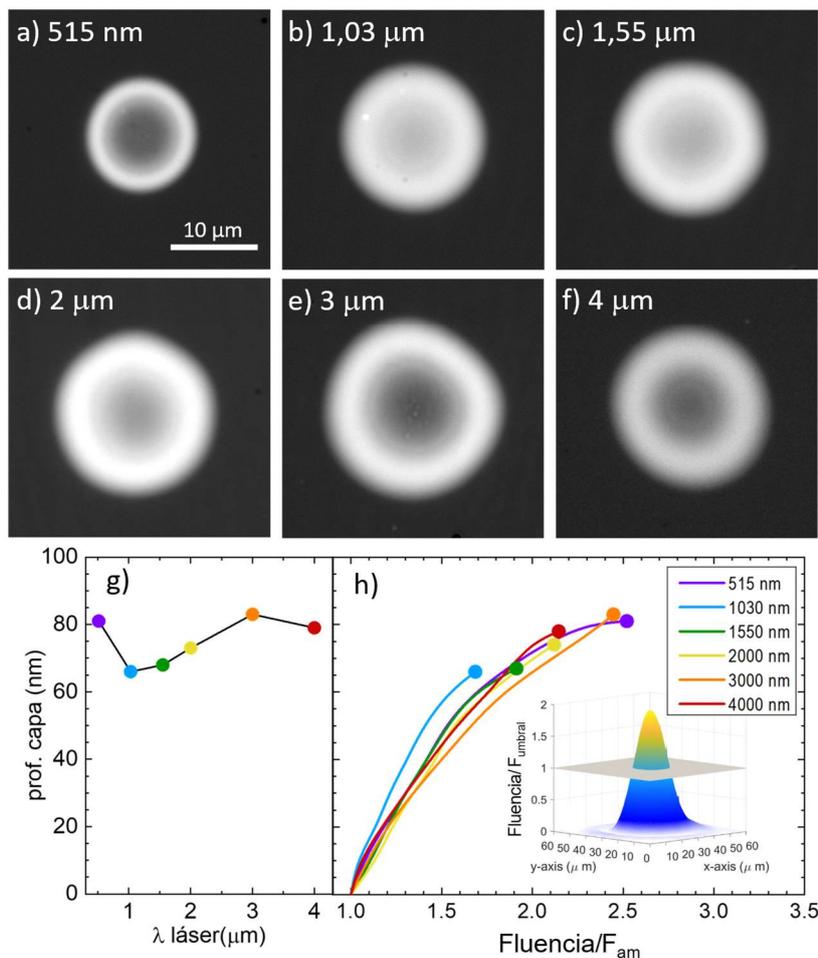


Figura 6.3. Modificaciones amorfas inducidas por láser en Si_{<111>} para diferentes longitudes de onda del láser $\lambda_{\text{láser}}$. a-f) Imágenes de microscopía óptica tomadas para $\lambda_{\text{LED}} = 810 \text{ nm}$, correspondientes a la irradiación con un único pulso con las máximas fluencias por debajo del umbral de ablación ($F_{515\text{nm}} = 250 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{1.03\mu\text{m}} = 320 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{1.55\mu\text{m}} = 370 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{2\mu\text{m}} = 390 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{3\mu\text{m}} = 510 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{4\mu\text{m}} = 730 \text{ mJ/cm}^2$). El contraste de las imágenes se establece en $[0,95-1,30]$. g) Profundidad de la capa amorfa en el centro de la región en función de la longitud de onda del láser, determinadas mediante el cálculo de reflectividad mostrado en Figura 6.2d. h) Evolución de la profundidad de la capa amorfa dependiente de la posición en función de la fluencia local del láser, normalizadas individualmente mediante su umbral de amorfización. En la parte inferior se muestra la distribución espacial de la fluencia en la posición de la muestra para $\lambda_{\text{láser}} = 1,55 \mu\text{m}$ y $F_{1.55\mu\text{m}} = 370 \text{ mJ/cm}^2$, determinada usando un microscopio de infrarrojo calibrado.

El comportamiento general muestra una tendencia de incremento de profundidad al aumentar la longitud de onda, con la excepción del comportamiento en 515 nm, hasta 3 μm cuando se alcanza la profundidad máxima. Este resultado demuestra que

no sigue la tendencia esperada de una evolución monótona con la longitud de onda, correspondiente a la transición desde absorción lineal a absorción multifotónica.

Intuitivamente, se podría haber esperado que el incremento en la profundidad de penetración óptica, OPD, con la longitud de onda conllevaría a un incremento en la profundidad de la fase líquida (por ser el silicio transparente para las longitudes de onda del NIR) y por lo tanto en la profundidad de la capa amorfa. Sin embargo, cuando se calcula la OPD para la absorción lineal de c-Si ($OPD_{515\text{ nm}} = 980\text{ nm}$) se observa, que incluso para esta longitud de onda corta, el valor de la OPD es mucho mayor que el obtenido para la profundidad de la capa amorfa ($p_{515\text{ nm}} = 81\text{ nm}$). Teniendo en cuenta esta observación se pueden plantear dos escenarios que expliquen este comportamiento, partiendo del caso de 515 nm.

Por un lado, podría asumirse que la profundidad inicial de la fase líquida es comparable con el valor correspondiente de $OPD_{515\text{ nm}}$ y la amorfización solo ocurre durante la etapa final del proceso de solidificación. Sin embargo, este escenario es altamente improbable porque el gradiente térmico toma su valor máximo inmediatamente después de la deposición de energía, por lo que la amorfización tendría lugar en ese momento y no en la etapa final.

Otra posibilidad es que la profundidad inicial de la capa fundida sea comparable al valor de $p_{515\text{ nm}}$, donde se asume que la profundidad de absorción sufre una reducción debida a la contribución adicional por la absorción de dos fotones. Este es el comportamiento más probable, teniendo en cuenta que se ha demostrado que existe una fuerte contribución de la absorción de dos fotones para longitudes de onda próximas a 515 nm, en concreto a 620 nm ($OPD_{620\text{ nm}} = 2930\text{ nm}$) [18,19]. Lipp *et al.* modelaron la fusión de silicio cristalino con pulsos de NIR para 800 nm (por encima del *gap* del silicio) con pulsos de 130 fs y predicen una profundidad de fusión de aproximadamente 160 nm para fluencias cercanas al umbral de ablación [20], valor muy inferior a la $OPD_{800\text{ nm}} = 10,6\text{ }\mu\text{m}$.

Para profundizar más sobre los posibles mecanismos de absorción, se realiza un análisis detallado de las imágenes teniendo en cuenta la distribución de intensidad gaussiana del haz láser en el plano de la muestra, lo cual permite cuantificar la profundidad de la capa en función de la fluencia local. Esta distribución se ha medido experimentalmente para cada longitud de onda (resultados recogidos en el Capítulo 2), lo que permite asignar a cada coordenada espacial x de las imágenes de reflectividad su correspondiente valor de fluencia local $F(x)$.

Los valores de fluencia local se normalizan dividiéndolos entre el valor de la fluencia umbral de amorfización (F_{am}), cuya determinación se detalló en el Capítulo

5. Los valores normalizados de fluencia local se emplean como abscisa de la gráfica mostrada en la Figura 6.3h. La ordenada de esa gráfica corresponde a la profundidad de la capa, p , para cada fluencia local F/F_{am} , mientras que los puntos se obtienen mediante la correlación de la reflectividad extraída de las imágenes y la evolución calculada mostrada en Figura 6.2d.

Este método de normalización y representación tiene la ventaja de que elimina las diferencias debidas a los parámetros de irradiación dependientes de la longitud de onda como el tamaño del haz o la fluencia umbral de amorfización. De esta manera se logra una mejor comparación del comportamiento de la amorfización dependiente de la intensidad para diferentes longitudes de onda.

Hay que destacar que esta representación se basa en la hipótesis de una respuesta del material puramente debida a la fluencia local, lo que implica ausencia de transporte de energía de forma lateral debido a difusión de calor o electrones. Esta hipótesis es razonable en vista de los grandes diámetros de las modificaciones amorfas (10 μm o mayores) comparados con la profundidad de la capa amorfa (80 nm como máximo), dando una relación de tamaño superior a 1:100.

El comportamiento obtenido mostrado en la Figura 6.3h muestra un incremento inicial aproximadamente lineal de la profundidad con la fluencia para todas las longitudes de onda, consistente con un incremento lineal de la profundidad de la fase líquida acompañada de un rápido enfriamiento responsable de la aparición de la fase amorfa.

Para una profundidad de $p = 30$ nm, el incremento se ralentiza para todas las longitudes de onda, causando un cambio de tendencia en la curva para las fluencias más altas. Mientras que las pendientes de las curvas iniciales muestran ligeras diferencias, no siguen una tendencia clara en términos de longitudes de onda, como cabría esperarse si la profundidad fuese determinada por una transición desde absorción lineal a absorción multifotónica (de absorción lineal a $\lambda_{l\acute{a}ser} = 515$ nm a absorción de cuatro fotones para $\lambda_{l\acute{a}ser} = 4,0$ μm).

Las dos longitudes de onda para las que se logra la capa más profunda son $\lambda_{l\acute{a}ser} = 515$ nm y $\lambda_{l\acute{a}ser} = 3,0$ μm , aunque las formas de sus curvas en la Figura 6.3h son completamente diferentes. Para $\lambda_{l\acute{a}ser} = 515$ nm, la evolución de la profundidad al aumentar la fluencia muestra signos de saturación, lo cual sugiere que el potencial de esta longitud de onda para cambiar a fase amorfa una capa profunda es limitado.

Sin embargo, no se observan signos de saturación para $\lambda_{l\acute{a}ser} = 3,0$ μm , u otras longitudes de onda en el NIR y MIR, siendo solo limitadas por la ablación. Esto sugiere que podrían lograrse mayores profundidades de la capa amorfa explorando

otros parámetros, como el número de pulsos o la presencia de una capa que mejore la disipación de calor y/o potenciar el incremento del límite de ablación.

6.5. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa en función del número de pulsos

Se estudia la influencia del número de pulsos en la profundidad de la capa amorfa para todas las longitudes de onda y fluencias. De nuevo, dado el enorme rango de parámetros, los valores de fluencia se limitan a los accesibles mediante los filtros neutros y el número de pulsos se limita a $N = 1, 2, 5$ y 10 . En general, los efectos de incubación [21] conducen a umbrales de ablación más bajos por lo que el estudio no puede hacerse con las fluencias identificadas como óptimas para un único pulso en el apartado 6.4. Además, se ha limitado el estudio a fluencias a las cuales la muestra puede soportar la irradiación con $N = 5$ pulsos sin experimentar ablación.

En la Figura 6.4a-d se ilustra el pronunciado efecto de la irradiación con múltiples pulsos para el caso de $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$. Las imágenes muestran un considerable oscurecimiento de en el centro de la modificación a medida que aumenta el número de pulsos, lo que indica un incremento de la profundidad de la capa amorfa (cálculo en la Figura 6.2d), junto con un moderado incremento del área superficial amorfa, algo habitual en la irradiación con varios pulsos.

Además, se observa un borde nítido que separa la modificación amorfa y la región cristalina. Este comportamiento indica que en la región de transición de la fase amorfa a la fase cristalina, el cambio de índice de refracción es muy abrupto, lo cual es muy relevante para consideraciones tecnológicas como se describirá más adelante.

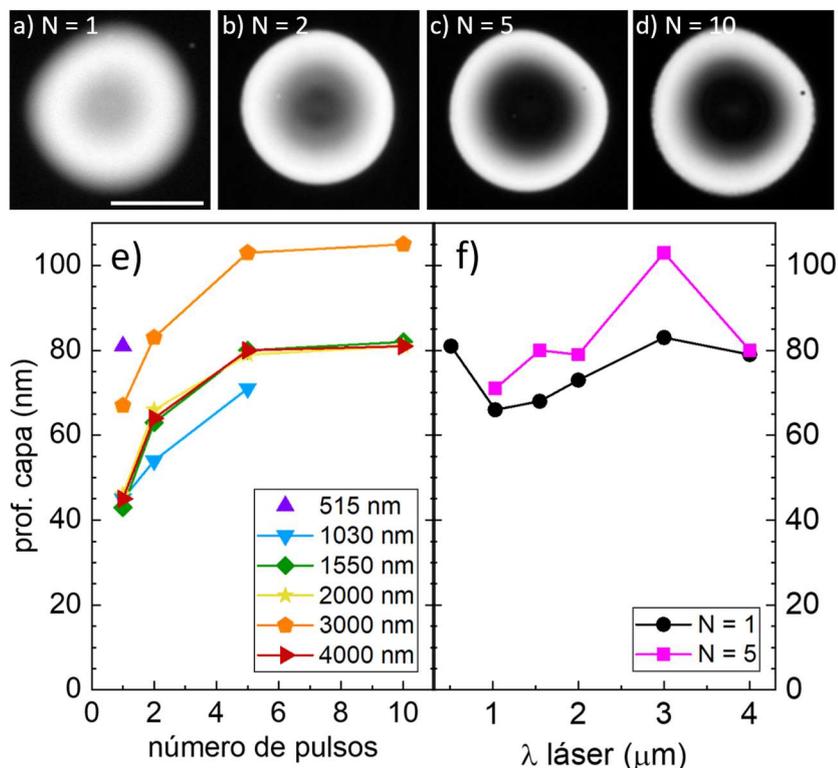


Figura 6.4. Influencia del número de pulsos, N , en la profundidad máxima de la capa amorfa formada en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. a-d) Imágenes de microscopía óptica tomadas a 810 nm, tras la irradiación a $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$ para diferente número de pulsos para la fluencia $F_{3\mu\text{m}} = 360 \text{ mJ/cm}^2$. La longitud de la barra de a) corresponde con $10 \mu\text{m}$. e) Profundidad en el centro de la modificación en función del número de pulsos para diferentes longitudes de onda $\lambda_{\text{láser}}$ empleando valores de fluencia tales que soporten al menos $N = 5$ sin sufrir ablación (excepto para $\lambda_{\text{láser}} = 515 \text{ nm}$ cuyo valor mínimo de fluencia es demasiado alto para soportar $N=5$ sin sufrir ablación): $F_{515\text{nm}} = 250 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{1,03\mu\text{m}} = 230 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{1,55\mu\text{m}} = 280 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{2\mu\text{m}} = 285 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{3\mu\text{m}} = 440 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{4\mu\text{m}} = 460 \text{ mJ/cm}^2$. f) Profundidades máximas para $N = 5$ (con valores de fluencia indicados anteriormente) y $N = 1$ ($F_{515\text{nm}} = 250 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{1,03\mu\text{m}} = 320 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{1,55\mu\text{m}} = 370 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{2\mu\text{m}} = 390 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{3\mu\text{m}} = 510 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{4\mu\text{m}} = 730 \text{ mJ/cm}^2$) en función de la longitud de onda.

La Figura 6.4e muestra la evolución de la profundidad máxima de la capa amorfa extraída del centro de la modificación en función de las longitudes de onda estudiadas. La tendencia general muestra un incremento de la profundidad al irradiar con varios pulsos. Tiene que considerarse para este experimento que la amorfización no es un proceso aditivo en el cual los pulsos subsiguientes aumenten la profundidad de la capa amorfa. El escenario más realista es que cada uno de los pulsos funde de nuevo por completo la capa amorfa, más una cierta profundidad del silicio cristalino

subyacente. La razón más probable para un incremento de la profundidad, a pesar de la fusión completa, está relacionada con el hecho de cada pulso subsiguiente “ve” un material diferente, porque el perfil de absorción se ve fuertemente influenciado por la presencia y profundidad de la capa amorfa formada por el pulso previo. Este perfil modificado de absorción conlleva una modificación de la profundidad de la fase líquida, que es mayor porque la fase amorfa tiene un mayor coeficiente de absorción que la fase cristalina para la mayoría de las longitudes de onda. Por lo que se puede atribuir el incremento de profundidad de la capa amorfa al aumentar el número de pulsos a la modificación de la profundidad de la fase líquida.

Puede apreciarse un comportamiento interesante en la Figura 6.4e, la saturación se alcanza para $N = 5$ y no se observa un incremento importante de la profundidad para $N = 10$. El hecho de necesitar pocos pulsos para alcanzar la máxima profundidad es un aspecto práctico de este proceso. En la Figura 6.4f se muestra la comparación de las profundidades máximas obtenidas para $N = 5$ y para un único pulso. Las tendencias para $N = 5$ y un único pulso son relativamente similares. Sin embargo, se alcanza mayor profundidad la irradiación con varios pulsos de $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$. El máximo valor alcanzado con $N = 5$ es $p_{3\mu\text{m}} = 103 \text{ nm}$, un 24% superior al valor obtenido para un único pulso para esa misma longitud de onda y una fluencia óptima (ver datos en el pie de la Figura 6.4).

La explicación de la mejora de la profundidad observada en los experimentos para $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$ no es trivial (para ambos números de pulsos). En vista de que la duración de pulso es comparable para todas las longitudes de onda, el origen subyacente estaría relacionado probablemente con las diferencias en la absorción volumétrica y su distribución. En este contexto, existe un estudio reciente sobre los mecanismos de absorción volumétrica de los pulsos de radiación NIR y MIR han sido publicadas recientemente en un estudio teórico llevado a cabo por E. Petrakakis *et al.* [22]. En este trabajo los autores exploran un rango de longitudes de onda de $\lambda_{\text{láser}} = 2,2\text{-}3,3 \mu\text{m}$ y observan que el efecto Kerr es importante para las longitudes de onda más cortas, produciendo grandes desviaciones en la máxima temperatura alcanzada por la red, lo cual afecta al umbral de ablación.

Los autores predicen un incremento no lineal del umbral de ablación relacionado con la longitud de onda de un 50% aproximadamente. Este incremento del umbral puede estar presente en nuestro estudio, porque la máxima profundidad de la capa amorfa en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ se observa para la fluencia más alta justo por debajo del umbral de ablación.

En particular, las fluencias correspondientes a las longitudes de onda de $\lambda_{\text{láser}} = 2,0 \mu\text{m}$ y $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$ tienen duraciones temporales del pulso (180 fs) comparables a las que aparecen en el estudio de E. Petrakakis *et al.* Los datos experimentales muestran un incremento del umbral de ablación del 54% ($F_{2\mu\text{m}} = 285 \text{ mJ/cm}^2$, $F_{3\mu\text{m}} = 440 \text{ mJ/cm}^2$, ver Figura 6.4e-f) lo que concuerda con el incremento predicho de aproximadamente el 50% para 2,2-3,3 μm [22].

El buen ajuste de los datos con la teoría provee de una posible explicación para el incremento de la profundidad de la capa amorfa para la irradiación con $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$ en comparación con las longitudes de onda más cortas. Sin embargo, el descenso de la profundidad para $\lambda_{\text{láser}} = 4,0 \mu\text{m}$ requeriría de más estudios, aunque hay que recordar que los mecanismos de absorción de energía no es el único factor que determina la profundidad de la capa amorfa; la velocidad del frente de solidificación es también un parámetro determinante. Su importancia ha sido estudiada en el Capítulo 5 y será demostrada y discutida en el siguiente apartado. En este contexto, el descenso del máximo de amorfización para $\lambda_{\text{láser}} = 4,0 \mu\text{m}$ se atribuye a la disminución de la velocidad de solidificación del volumen de la región fundida, probablemente causada por un aumento de la profundidad de la fase líquida a $\lambda_{\text{láser}} = 4,0 \mu\text{m}$ y a una reducción del gradiente térmico.

6.6. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa con la orientación cristalina

Mientras que los parámetros explorados en los apartados anteriores se centraron en la irradiación láser (número de pulsos, energía y longitud de onda), las características de las muestras ofrecen posibilidades para aumentar la profundidad de la capa amorfa. Como ya se observó en el Capítulo 5, un parámetro importante es la orientación cristalina. Su importancia se manifiesta, por ejemplo, en la diferencia en el valor de la velocidad mínima para lograr amorfización con pulsos de ns, que es de 14 m/s para $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ y 18 m/s para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ [23,24]. Como ya se ha dicho anteriormente y se muestra en diferentes estudios [8,25], la amorfización del $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ presenta mayor dificultad que la de $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. Adicionalmente, Yater *et al.* muestran la dependencia de la profundidad máxima de la capa amorfa con la orientación empleando pulsos de UV en el régimen de ns, consiguiendo capas de menor profundidad para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ que para $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ [26]. Estos estudios confirman que se requiere un mayor enfriamiento (y un alto gradiente térmico) para lograr amorfización en la superficie del $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. Dado que este estudio presenta pulsos más

cortos que los usados en los trabajos mencionados, se espera un mayor enfriamiento y, por lo tanto, la amorfización debería ser en principio más sencilla de alcanzar.

El mismo tipo de estudio completo descrito anteriormente (explorando la influencia del número de pulsos y de la longitud de onda) se ha llevado a cabo para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. A pesar del enorme subenfriamiento producido por el pulso de fs, para ciertas longitudes de onda ($\lambda_{\text{láser}} = 1,03 \mu\text{m}$ y $1,55 \mu\text{m}$) la irradiación con un único pulso solo logra una ligera amorfización, tanto que es necesario usar al menos $N=2$ para formar una capa amorfa de profundidad $p > 40 \text{ nm}$. La misma inviabilidad para lograr amorfización $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ con un único pulso se ha descrito en para $\lambda_{\text{láser}} = 800 \text{ nm}$ [8,10]. Este resultado manifiesta la importancia de la longitud de onda de irradiación para la deposición inicial de energía y sugiere que estas longitudes de onda relativamente estándares no son las ideales para lograr una amorfización profunda.

En lo referente a las otras longitudes de onda de este estudio, la máxima profundidad de la capa amorfa se obtiene para $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$, igualmente que para $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$. La comparación de los resultados obtenidos en los dos tipos de muestra puede verse en la Figura 6.5a-b, donde se observa un valor ligeramente inferior para $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ ($p = 72 \text{ nm}$) que para $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ ($p = 83 \text{ nm}$), que concuerda con los resultados para láser de ns reportados en [26].

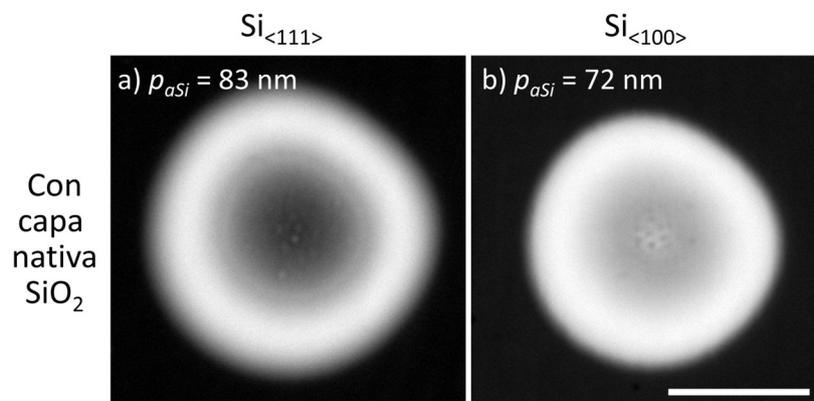


Figura 6.5. a-b) Imágenes de microscopía óptica de modificaciones amorfas, irradiadas con único pulso a $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$, iluminadas con $\lambda_{\text{LED}} = 810 \text{ nm}$. Las fluencias optimizadas son de: $F_{\text{Si}_{\langle 111 \rangle} \text{ nativo SiO}_2} = 510 \text{ mJ/cm}^2$ para a), $F_{\text{Si}_{\langle 100 \rangle} \text{ nativo SiO}_2} = 440 \text{ mJ/cm}^2$ para b). La barra mostrada en b) tiene una longitud de $10 \mu\text{m}$. Para a) el valor de la fluencia corresponde al valor máximo por debajo del umbral de ablación, en el caso de b) corresponde al valor máximo antes de la recristalización.

6.7. Dependencia de la profundidad de la capa amorfa con una capa superficial de SiO_2

En este apartado, en vista de la importancia de la extracción de calor, se ha diseñado una configuración de muestra que cuenta con una capa gruesa de SiO_2 sobre la superficie de silicio. En primer lugar, se presentan la comparación de las medidas de reflectividad en tiempo real de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ con y sin capa de SiO_2 y en segundo lugar se muestran los resultados de la profundidad de la capa amorfa de silicio en los dos tipos de silicio ambos con capa de óxido.

6.7.1. Medidas de reflectividad en tiempo real de silicio con una capa superficial de SiO_2

Para comprobar las diferencias entre la solidificación de silicio cristalino y silicio con una capa superficial de SiO_2 , de nuevo se lleva a cabo, el experimento de reflectividad en tiempo real (ver apartado 2.1.3 del Capítulo 2). Como resultado se obtiene la variación de la reflectividad bajo irradiación con un pulso de fs (800 nm) a varias fluencias en la superficie de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ con una capa superficial de SiO_2 . Los transitorios resultantes pueden verse en la Figura 6.6.

La Figura 6.6 muestra los transitorios de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ con capa superficial de SiO_2 para fluencias de pico comprendidas entre 150 mJ/cm^2 y 230 mJ/cm^2 . En ambos casos el comportamiento es similar: se produce un aumento abrupto de la reflectividad, se alcanza un máximo asociado a la fase líquida cuya duración depende de la fluencia y posteriormente se produce un descenso de la reflectividad más lento asociado a la solidificación. Aunque hay similitudes entre el comportamiento también hay grandes diferencias. Una de las diferencias es la duración de la fase líquida, que es mayor en el caso de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. Otra diferencia es el descenso de la reflectividad, que es mucho más rápido para el caso de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ con capa superficial. Este rápido descenso se asocia con una rápida solidificación lo cual es beneficioso para inducir la capa amorfa. Además, en el descenso, el nivel alcanza valores inferiores al de la reflectividad inicial en contraste con $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$. Por último, en el caso del $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ con capa superficial el nivel de la reflectividad final es superior al inicial lo cual es un indicador de la aparición de una capa amorfa. Este comportamiento contrasta con

lo que sucede en el caso de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ donde el nivel inicial y final son prácticamente idénticos, con lo cual no hay amorfización.

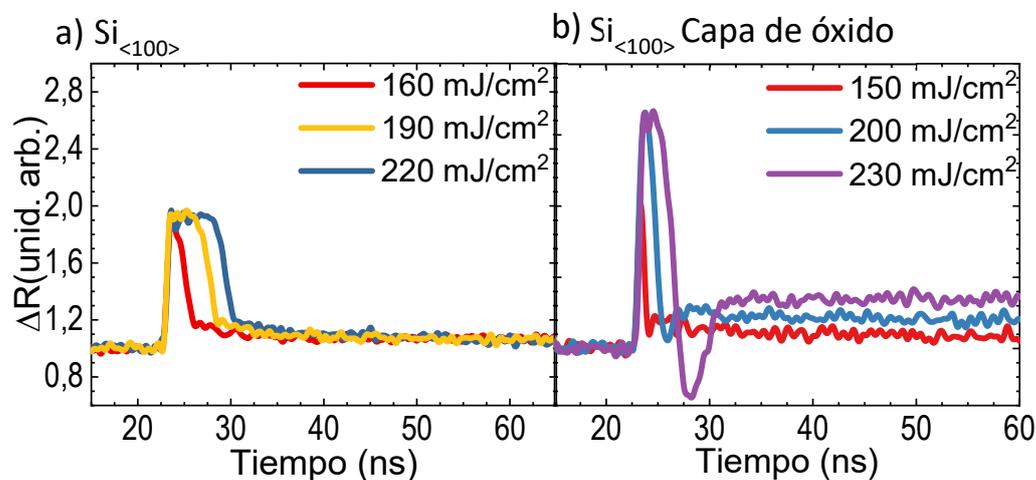


Figura 6.6. Medidas del cambio de reflectividad relativa ΔR a una longitud de onda de muestreo en tiempo real para diferentes fluencias del pulso de excitación de fs a) en $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ y b) $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ con capa superficial de SiO_2 .

Las diferencias en las dinámicas de solidificación mostradas en los transitorios para las diferentes configuraciones de silicio motivan el estudio para emplear diferentes configuraciones con el objetivo de lograr una capa amorfa de elevada profundidad.

6.7.2. Profundidad de la capa amorfa en silicio con capa de SiO_2

A la vista de los resultados anteriores se puede afirmar que el uso de una capa de SiO_2 consigue una extracción adicional de calor en la dirección opuesta, hacia la dirección de irradiación. Debe mencionarse que la interferencia de las reflexiones de la luz láser en la cara delantera y trasera de esta capa, puede producir una modulación de la reflectividad dependiente de la longitud de onda, y por tanto una absorción de la energía dependiente de la longitud de onda en el sustrato de Si. Sin embargo, este efecto se tiene en cuenta durante los experimentos realizados seleccionando la energía la cual produce la máxima profundidad de amorfización. Además, la relación entre la fluencia con su correspondiente umbral de amorfización asegura un escalado automático relativo de las fluencias (como se ve en la Figura 6.3h). En términos de flujo de calor, la capa delgada actúa como un elemento disipador de calor adicional (difusividad térmica $D \approx 0,008 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) aumentando considerablemente el enfriamiento de la fase líquida, no siendo este el caso cuando

hay capa nativa de óxido de tan solo 3 nm de espesor. La difusión de calor en la capa es inicialmente rápida debido al fuerte gradiente térmico resultante tras la fusión inducida por láser.

La escala de tiempo relevante que influye en el proceso de amorfización es la duración de la fusión, que como puede verse en la Figura 6.6 es del orden de $t_{fusión} = 5$ ns. La longitud de difusión térmica, L_{dt} , puede estimarse como $L_{dt} \approx (D_{SiO} \cdot t_{fusión})^{1/2}$, resultando en $L_{dt} = 60$ nm, lo que es considerablemente menor que la espesor de la capa de SiO₂. Consecuentemente, la capa empleada en este estudio puede considerarse térmicamente gruesa ($d_{SiO_2} = 1,065$ y $3,506$ μm).

La Figura 6.7a-b muestra los resultados optimizados obtenidos para la irradiación con un único pulso con la longitud de onda más eficiente identificada ($\lambda_{láser} = 3,0$ μm). Para ambas orientaciones cristalinas, se observa un incremento significativo de la profundidad de la capa amorfa en comparación con las muestras con la capa nativa de óxido. Este resultado confirma la hipótesis de que una extracción adicional de calor es beneficiosa para la formación de una capa amorfa profunda. Sorprendentemente, la orientación cristalina $\langle 100 \rangle$, que es menos beneficiosa para la amorfización, consigue en esta configuración un valor de profundidad mayor ($p_{\langle 100 \rangle SiO_2} = 128$ nm) que la orientación $\langle 111 \rangle$ ($p_{\langle 111 \rangle SiO_2} = 113$ nm). Este resultado puede deberse a los complejos mecanismos de solidificación involucrados, pero también puede ser una consecuencia de los valores discretos de fluencia empleados.

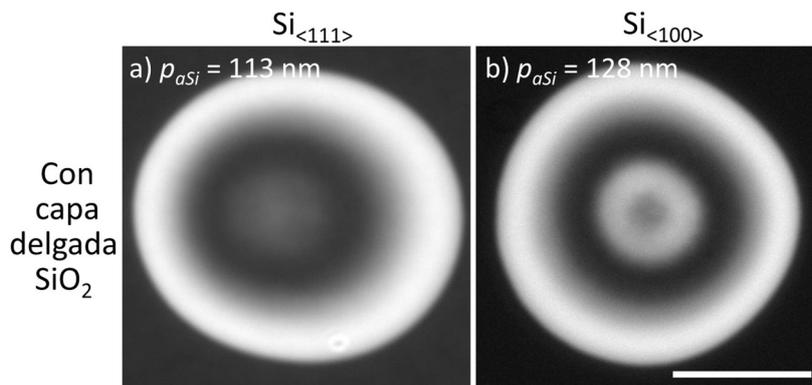


Figura 6.7. Imágenes de microscopía óptica de modificaciones amorfas, irradiadas con un único pulso a $\lambda_{láser} = 3,0$ μm , iluminadas con $\lambda_{LED} = 810$ nm. Las fluencias optimizadas son de: $F_{Si\langle 111 \rangle delgada SiO_2} = 550$ mJ/cm² para a) y $F_{Si\langle 100 \rangle delgada SiO_2} = 510$ mJ/cm² para b). La barra mostrada en b) tiene una longitud de 10 μm . Los valores de la fluencia corresponden a los valores máximos por debajo del umbral de ablación.

Además, no se observa un aumento de la profundidad de la capa amorfa bajo la irradiación con múltiples pulsos, en contraposición a los resultados obtenidos en la

irradiación con $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$ en la muestra de $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ con capa nativa de óxido (ver Figura 6.4f). El punto a destacar es que, para ambas muestras cubiertas con capa gruesa e irradiadas con $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$, los valores de profundidad obtenidos son dos veces mayores que los comunicados hasta ahora ($p = 60 \text{ nm}$) [7,10], demostrando así la importancia de la optimización de los parámetros. El cambio del espesor de la capa gruesa de óxido hacia valores más bajos, en el orden de L_{umbral} , efectivamente permitiría controlar la extracción de calor y además las dinámicas de transformación de fase [27], ofreciendo en este caso un método para controlar la profundidad de la capa amorfa.

6.8. Potencial para escribir guías de onda

La diferencia del índice de refracción entre el silicio cristalino y amorfo, hace pensar en el guiado de luz como una posible aplicación de la capa amorfa. El máximo valor de la profundidad logrado en el presente estudio es $p = 128 \text{ nm}$, empleando un único pulso para $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$ en muestras de $\text{Si}_{\langle 100 \rangle}$ cubierto con una capa delgada de SiO_2 . Aunque este valor es el doble que los logrado hasta ahora en la literatura ($p = 60 \text{ nm}$ en [7,10]), es insuficiente para aplicaciones de guiado superficial en el rango de las longitudes de onda de telecomunicaciones en esta configuración.

La profundidad mínima requerida para operaciones con un modo TEM_{00} se calcula¹ para una línea amorfa escrita en la superficie de una oblea de silicio cubierta con una capa de SiO_2 . Los resultados se muestran en la Figura 6.8a para una anchura de guiado de $10 \mu\text{m}$, resultando en una profundidad mínima para operaciones con TEM_{00} de $p_{\text{min}} = 560 \text{ nm}$, valor mucho mayor que lo conseguido en el estudio descrito.

Una de las razones del valor tan elevado de la profundidad requerida es la configuración asimétrica del perfil del índice de refracción, con bajo índice de la capa y alto para el sustrato. Si se lograra una configuración simétrica del índice, por ejemplo, escribiendo una línea amorfa en silicio puro y después se depositara una capa de silicio encima, el cálculo de la guía predice operaciones a un modo para valores de la profundidad de $p = 80 \text{ nm}$ como se muestra en la Figura 6.8b. Este valor es accesible con las estrategias de irradiación mostradas en este trabajo (Figura 6.2f y Figura 6.4f).

¹ Para calcular el perfil del modo de la sección transversal de luz con $\lambda_{\text{láser}} = 1,55 \mu\text{m}$ que se propaga en las guías amorfas se emplea un código solucionador en 2D multicapa de guías de onda [28]. La Tabla 6.1 recoge las constantes ópticas para las longitudes de onda de interés para ambos cálculos.

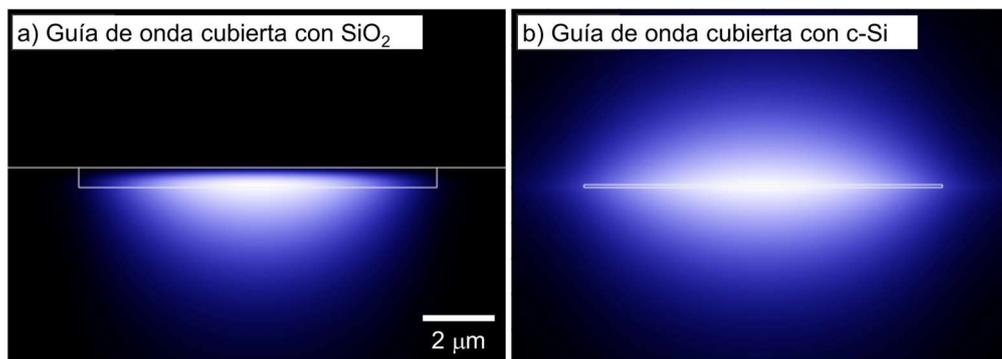


Figura 6.8. Perfiles del modo de la sección transversal calculados para la longitud de onda de 1550 nm para diferentes configuraciones de guías de onda amorfas de Si empleando el código solucionador en 2D de multicapa de guías de onda disponible en [28]. a) Guía de onda asimétrica compuesta por una guía de onda amorfa de Si (rectángulo blanco) en la superficie de Si cristalino cubierto con una capa gruesa de SiO₂. b) Guía de onda simétrica compuesta por una guía de onda amorfa de Si (rectángulo blanco) en la superficie de Si cristalino cubierto con una capa gruesa de c-Si. En ambos casos, los modos son calculados para la profundidad mínima para operaciones con TEM₀₀ ($p_{min} = 560$ nm para a) y $p_{min} = 80$ nm para b)). La escala de intensidad corresponde al cuadrado del campo eléctrico del modo TE₀₀.

Hay que destacar que existen otros parámetros de irradiación que pueden explorarse como la influencia de la duración de pulso [29], o técnicas para acelerar la solidificación lo cual podría incrementar la profundidad de la capa amorfa más allá de los límites actuales.

6.9. Conclusiones

La amorfización superficial de silicio con pulsos de láser de femtosegundo depende de un amplio número de parámetros experimentales correlacionados. En este estudio se explora un gran espacio de parámetros (longitud de onda, número de pulsos, energía por pulso, orientación cristalina del Si, introducción de una capa de dieléctrico gruesa) con el objetivo de maximizar profundidad de la capa amorfa.

Una de las claves encontradas es que la región del infrarrojo medio y cercano en la que el silicio es transparente y que apenas se ha explorado anteriormente promete elevadas profundidades de amorfización, alcanzando las mayores profundidades de la capa amorfa para la longitud de onda de $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$.

Además, se ha confirmado para un amplio rango espectral de pulsos de femtosegundo la fuerte influencia de la orientación cristalina reportada anteriormente para ciertas longitudes de onda empleando pulsos de ns y fs. El Si_{<111>}

favorece la amorfización profunda con un único pulso y se consiguen los máximos valores de la profundidad. Incluso se encuentra que la influencia del número de pulsos en la máxima profundidad alcanzada de la capa amorfa en $\text{Si}_{\langle 111 \rangle}$ está relacionada con la fluencia del pulso, de manera que un bajo número de pulsos puede compensarse en parte con un incremento de la fluencia. Para el caso concreto de $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$, la irradiación con múltiples pulsos logra la máxima profundidad alcanzada hasta ahora para silicio sin recubrir, $p = 103 \text{ nm}$. Además, la irradiación con múltiples pulsos favorece la aparición de un abrupto gradiente de índice entre las regiones amorfa y cristalina.

Mientras que se demuestra la importancia de la influencia de del número de pulsos y la orientación cristalina, se encuentra además que la longitud de onda y la capa superficial son dos parámetros principales para lograr amorfización profunda.

Se encuentra que la introducción de una capa gruesa de SiO_2 que actúa como un difusor de calor adicional contribuye a la amorfización, logrando valores de la profundidad no alcanzables solo con la capa nativa de óxido. La máxima profundidad lograda en este estudio paramétrico es $p = 128 \text{ nm}$, empleando pulsos de $\lambda_{\text{láser}} = 3,0 \mu\text{m}$ en silicio cubierto con una capa micrométrica de SiO_2 .

A pesar de que esta profundidad es dos veces mayor que la lograda previamente, es aún insuficiente para guías de onda superficiales asimétricas que operan en las longitudes de onda de telecomunicaciones. Se propone la deposición o unión de una capa de Si tras la escritura de la guía de onda, que permitiría operaciones de un solo modo para los valores de profundidad logrados en este estudio.

En este estudio se obtienen algunas conclusiones sobre los mecanismos que contribuye a la amorfización inducida por láser. Primero, el hecho de que la región modificada por láser muestra un patrón de interferencia óptica para todo el rango de longitudes de onda usadas, demostrando que en todos los casos la interfase amorfo-cristalina es ópticamente plana. Esta observación confirma el carácter determinista del proceso de fusión homogénea y sugiere un mecanismo de solidificación interfacial incluso para las regiones MIR y NIR.

En segundo lugar, el hecho de que esta respuesta óptica pueda ser modelada con un único conjunto de propiedades ópticas de la fase amorfa indica que el estado estructural de la fase amorfa producida por los pulsos láser ultracortos de diferentes longitudes de onda es similar.

En tercer lugar, el incremento de la profundidad observado con el número de pulsos puede atribuirse a la modificación del perfil de absorción por el pulso previo,

que conlleva una modificación de la profundidad de la fase líquida por el siguiente pulso.

En cuarto y último lugar, la observación de la longitud de onda óptima de 3 μm para amorfización profunda es consistente con la predicción de un incremento teórico del umbral de ablación comparable para longitudes de onda largas y la reducción de los gradientes térmicos/las velocidades de solidificación para longitudes de onda largas. Los estudios con resolución temporal de la amorfización inducida por láser, particularmente en el rango NIR y MIR, tienen potencial para contribuir al conocimiento de los mecanismos subyacentes implicados y ayudarían a alcanzar mayores profundidades de la capa amorfa.

6.10. Referencias

- [1] P.L. Liu, R. Yen, N. Bloembergen, R.T. Hodgson, Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si, *Appl Phys Lett.* 34 (1979) 864–866. <https://doi.org/10.1063/1.90703>.
- [2] R. Yen, J.M. Liu, H. Kurz, N. Bloembergen, Space-time resolved reflectivity measurements of picosecond laser-pulse induced phase transitions in (111) silicon surface layers, *Applied Physics A* 1982 27:3. 27 (1982) 153–160. <https://doi.org/10.1007/BF00616666>.
- [3] A.L. Smirl, I.W. Boyd, T.F. Boggess, S.C. Moss, H.M. Van Driel, Structural changes produced in silicon by intense 1- μm ps pulses, *J Appl Phys.* 60 (1998) 1169. <https://doi.org/10.1063/1.337362>.
- [4] Y. Izawa, Y. Izawa, Y. Setsuhara, M. Hashida, M. Fujita, R. Sasaki, H. Nagai, M. Yoshida, Ultrathin amorphous Si layer formation by femtosecond laser pulse irradiation, *Appl Phys Lett.* 90 (2007) 044107. <https://doi.org/10.1063/1.2431709>.
- [5] Y. Izawa, S. Tokita, M. Fujita, M. Nakai, T. Norimatsu, Y. Izawa, Ultrathin amorphization of single-crystal silicon by ultraviolet femtosecond laser pulse irradiation, *J Appl Phys.* 105 (2009) 064909. <https://doi.org/10.1063/1.3087754>.
- [6] J. Bonse, K.W. Brzezinka, A.J. Meixner, Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: An analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy, *Appl Surf Sci.* 221 (2004) 215–230. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00881-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00881-X).
- [7] J. Bonse, All-optical characterization of single femtosecond laser-pulse-induced amorphization in silicon, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 84 (2006) 63–66. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3583-3>.
- [8] C. Florian, D. Fischer, K. Freiberg, M. Duwe, M. Sahre, S. Schneider, A. Hertwig, J. Krüger, M. Rettenmayr, U. Beck, A. Undisz, J. Bonse, Single Femtosecond Laser-Pulse-Induced Superficial Amorphization and Re-Crystallization of Silicon, *Materials.* 14 (2021) 1651. <https://doi.org/10.3390/ma14071651>.

- [9] D. Puerto, M. Garcia-Lechuga, J. Hernandez-Rueda, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon, *Nanotechnology*. 27 (2016) 265602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/26/265602>.
- [10] Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Fabrication of amorphous micro-ring arrays in crystalline silicon using ultrashort laser pulses, *Appl Phys Lett*. 110 (2017) 211602. <https://doi.org/10.1063/1.4984110>.
- [11] Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Coherent scatter-controlled phase-change grating structures in silicon using femtosecond laser pulses, *Sci Rep*. 7 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04891-3>.
- [12] J.P. Colombier, A. Rudenko, E. Silaeva, H. Zhang, X. Sedao, E. Bévilion, S. Reynaud, C. Maurice, F. Pigeon, F. Garrelie, R. Stoian, Mixing periodic topographies and structural patterns on silicon surfaces mediated by ultrafast photoexcited charge carriers, *Phys Rev Res*. 2 (2020) 043080. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVRESEARCH.2.043080>/FIGURES/6/MEDIUM.
- [13] F. Gesuele, J. JJ Nivas, R. Fittipaldi, C. Altucci, R. Bruzzese, P. Maddalena, S. Amoroso, Analysis of nascent silicon phase-change gratings induced by femtosecond laser irradiation in vacuum, *Scientific Reports* 2018 8:1. 8 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30269-0>.
- [14] K. Werner, V. Gruzdev, N. Talisa, K. Kafka, D. Austin, C.M. Liebig, E. Chowdhury, Single-Shot Multi-Stage Damage and Ablation of Silicon by Femtosecond Mid-infrared Laser Pulses, *Scientific Reports* 2019 9:1. 9 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56384-0>.
- [15] J. Huang, L. Jiang, X. Li, Q. Wei, Z. Wang, B. Li, L. Huang, A. Wang, Z. Wang, M. Li, L. Qu, Y. Lu, Cylindrically Focused Nonablative Femtosecond Laser Processing of Long-Range Uniform Periodic Surface Structures with Tunable Diffraction Efficiency, *Adv Opt Mater*. 7 (2019) 1900706. <https://doi.org/10.1002/ADOM.201900706>.
- [16] S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*, Springer US, Boston, MA, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5247-5>.

- [17] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids, Handbook of Optical Constants of Solids. 1 (2012) 1–804. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20920-2>.
- [18] D.H. Reitze, M.C. Downer, T.R. Zhang, Wm.M. Wood, Two-photon spectroscopy of silicon using femtosecond pulses at above-gap frequencies, JOSA B, Vol. 7, Issue 1, Pp. 84-89. 7 (1990) 84–89. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.7.000084>.
- [19] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, Generation of dense electron-hole plasmas in silicon, Phys Rev B. 61 (2000) 2643. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2643>.
- [20] V.P. Lipp, B. Rethfeld, M.E. Garcia, D.S. Ivanov, Atomistic-continuum modeling of short laser pulse melting of Si targets, Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 90 (2014) 245306. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.90.245306/FIGURES/12/MEDIUM>.
- [21] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner, Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology, Appl Phys A Mater Sci Process. 74 (2002) 19–25. <https://doi.org/10.1007/s003390100893>.
- [22] E. Petrakakis, G.D. Tsibidis, E. Stratakis, Modelling of the ultrafast dynamics and surface plasmon properties of silicon upon irradiation with mid-IR femtosecond laser pulses, Phys Rev B. 99 (2019) 195201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.195201>.
- [23] M.O. Thompson, J.W. Mayer, A.G. Cullis, H.C. Webber, N.G. Chew, J.M. Poate, D.C. Jacobson, Silicon Melt, Regrowth, and Amorphization Velocities During Pulsed Laser Irradiation, Phys Rev Lett. 50 (1983) 896–899. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.896>.
- [24] M. von Allmen, A. Blatter, Laser-Beam Interactions with Materials, 2 (1995). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-57813-7>.
- [25] X. Zhang, L. Zhang, S. Mironov, R. Xiao, L. Guo, T. Huang, Effect of crystallographic orientation on structural response of silicon to femtosecond laser irradiation, Appl Phys A Mater Sci Process. 127 (2021) 196. <https://doi.org/10.1007/S00339-021-04341-Y>.
- [26] J.A. Yater, M.O. Thompson, Orientation dependence of laser amorphization of crystal Si, Phys Rev Lett. 63 (1989) 2088. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2088>.

- [27] J. Siegel, A. Schropp, J. Solis, C.N. Afonso, M. Wuttig, Rewritable phase-change optical recording in Ge₂Sb₂Te₅ films induced by picosecond laser pulses, *Appl Phys Lett.* 84 (2004) 2250. <https://doi.org/10.1063/1.1689756>.
- [28] EIMS, (n.d.). <https://www.computational-photonics.eu/eims.html> (accessed August 17, 2022).
- [29] A. Das, A. Wang, A. Wang, O. Uteza, D. Grojo, D. Grojo, Pulse-duration dependence of laser-induced modifications inside silicon, *Optics Express*, Vol. 28, Issue 18, Pp. 26623-26635. 28 (2020) 26623–26635. <https://doi.org/10.1364/OE.398984>.

Capítulo 7.

Conclusiones

En esta tesis se han estudiado las dinámicas de fusión y solidificación y diferentes modificaciones permanentes inducidas bajo irradiación láser con pulsos cortos y ultracortos en la superficie de los semiconductores germanio y silicio. Mediante técnicas de caracterización *in situ* como los experimentos de excitación-muestreo se ha monitorizado la evolución en tiempo real de la reflectividad, magnitud física relacionada con las diferentes fases de la materia.

En primer lugar, se han caracterizado las dinámicas de fusión y solidificación de germanio cristalino por debajo del umbral de ablación para pulsos cortos y ultracortos. Mediante el modelo de elementos finitos, validado mediante la concordancia de la duración de la fase líquida experimental y calculada, se ha cuantificado la evolución temporal del máximo espesor de la capa líquida tras la irradiación con pulsos de ns y fs. De esta manera, se ha obtenido información sobre la dinámica de fusión no accesible por otros medios. Además, se ha determinado que la velocidad de solidificación disminuye con la fluencia para ambas duraciones de pulso, dando lugar a amorfización parcial para pulsos de fs. Respecto a la velocidad de la interfase sólido-líquido, se ha observado un aumento con la fluencia para el caso de pulsos de ns mientras que para el caso de fs se ha demostrado que la fusión es casi instantánea para fluencias altas.

En segundo lugar, se ha descrito la formación de dos tipos de LIPSS diferentes, con periodos diferentes y orientaciones ortogonales en germanio cristalino bajo irradiación con pulsos láser de fs. Se ha mostrado y caracterizado la aparición de un

nuevo tipo de estructuras LIPSS no comunicadas hasta ahora y denominadas HSFL-||. La ausencia de este tipo de LIPSS con pulsos de ns ha demostrado la importancia de la excitación ultrarrápida al generar estas estructuras.

En tercer lugar, se han determinado las fluencias umbrales de amorfización y ablación para un rango de longitudes de onda del láser desde el ultravioleta hasta el infrarrojo medio, para dos orientaciones cristalinas de silicio. Los resultados muestran que los umbrales son muy similares para ambas orientaciones. Se ha demostrado la importancia de la orientación cristalina en el proceso de amorfización, siendo la orientación $\langle 111 \rangle$ más favorable a este proceso. En este contexto, se han observado diferencias en el umbral de recristalización. Se ha propuesto posibles mecanismos de absorción de la radiación dependiendo de la longitud de onda de irradiación.

En cuarto lugar, se ha hecho un estudio explorando un amplio número de parámetros experimentales con el objetivo de maximizar la profundidad de la capa de silicio amorfo inducida por láser. Se ha comprobado que las mayores profundidades de la capa amorfa se inducen mediante irradiación en el infrarrojo medio y cercano. Se ha confirmado la fuerte dependencia de la orientación cristalina en la amorfización para ciertas longitudes de onda para pulsos de ns y fs. Se ha comprobado que la irradiación con múltiples pulsos favorece la aparición de un abrupto gradiente de índice entre las regiones amorfas y cristalinas. Se demostró la existencia de una capa superficial favorece la aparición de una capa amorfa profunda. Por último, se demostró que las profundidades alcanzadas no son suficientemente profundas para el guiado óptico.

Los resultados derivados de esta tesis suponen un punto de partida para futuras líneas de investigación. A continuación, se proponen algunas de estas posibilidades futuras:

- estudio de las dinámicas de fusión y solidificación en germanio con orientación cristalina $\langle 111 \rangle$ mediante medidas de reflectividad en tiempo real y exploración de las condiciones óptimas para la formación de LIPSS y estructuras amorfas. Este estudio se ha comenzado a la fecha actual y las primeras evidencias experimentales muestran signos de amorfización, pero ausencia de LIPSS amorfos.
- exploración de otros parámetros de irradiación, como la duración de pulso del láser, o nuevas técnicas para acelerar el proceso de solidificación con el objetivo de lograr una capa de silicio amorfo gruesa. El estudio se ha iniciado

ya y los resultados obtenidos muestran la dependencia de la profundidad de la capa amorfa con la duración del pulso láser, siendo más gruesa para las duraciones más cortas, pero son necesarios más experimentos.

Anexo I.

Modelo para la simulación de la dinámica de fusión y solidificación

En este anexo se describe el modelo de elementos finitos empleado para obtener las dinámicas de fusión y solidificación descritas en el Capítulo 3. Este modelo ha sido desarrollado por la Dra. Carlota Ruiz de Galarreta del Grupo de Procesado por Láser del IO-CSIC de Madrid. El Anexo I.1 describe el modelo para la simulación de la dinámica inducida con pulsos de ns. El Anexo I.2 documenta la simulación de la dinámica con pulsos de fs. Finalmente, en el Anexo I.3 se presentan las propiedades ópticas y térmicas empleadas para la resolución de los modelos, así como las referencias de donde fueron extraídas.

Anexo I.1. Modelo de elementos finitos para pulsos de ns

Las dinámicas de fusión y solidificación en germanio inducidas por irradiación con pulsos de ns se modelan mediante un método de elementos finitos empleando un software comercial (COMSOL Multiphysics®). El análisis se realiza empleando el módulo de radio frecuencia acoplado a un módulo de transferencia de calor. Por sencillez, la capa nativa de óxido de 3 nm de espesor no se tiene en cuenta pues su efecto es despreciable en ambos modelos de ns y fs (este último descrito en el Anexo I.2).

Condiciones de contorno

Para los cálculos del modelo de elementos finitos se emplean dominios en 2D rectangulares constituidos de Ge y aire (Figura Anexo I.1a). Las dimensiones del Ge son: $10 \mu\text{m}$ (mayor que la longitud de difusión térmica) en el eje Z y $0,25 \mu\text{m}$ en el eje X (infinitésimamente pequeño en comparación con el área experimental de irradiación). El uso de regiones infinitesimales pequeñas en el eje lateral (eje X) reduce el tiempo de computación, y es equivalente a las condiciones experimentales en el centro de la región irradiada, donde la fluencia local coincide la fluencia de pico (además coincide con la posición del pulso de muestreo).

En términos de las condiciones de contorno para la excitación óptica, la superficie del Ge se irradia con la longitud de onda de 800 nm mediante un puerto de excitación (EP), con el mismo ángulo (52° respecto de la normal) y polarización (P) que en el experimento (las componentes del campo eléctrico E oscilan paralelas al plano de incidencia). Los dominios superiores e inferiores se truncan con ajuste perfecto de capas (*perfectly matched layers*, PML) para evitar reflexiones computacionales de los dominios internos, simulando así el espacio libre. Los límites laterales del modelo se fijan como condiciones periódicas de Floquet (F-PBC).

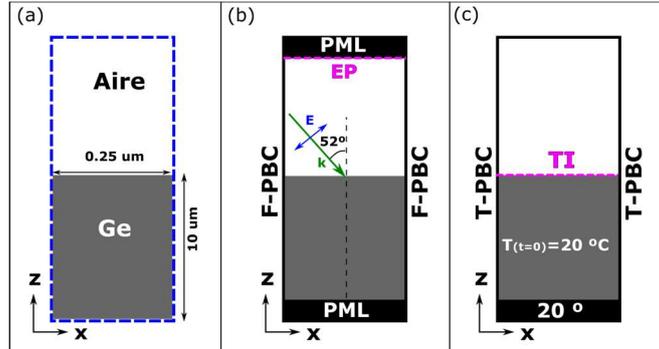


Figura Anexo I.1 a) Geometría y materiales usados en el análisis de elementos finitos. b-c) Ilustraciones de las condiciones de contorno impuestas para b) una onda, y c) las ecuaciones de transferencia de calor.

Las condiciones de contorno térmicas se muestran de forma esquemática en la Figura Anexo I.1c. La interfaz aire-Ge se trunca con la condición aislante térmico (TI) porque no se consideran efectos de convección debido a la naturaleza rápida de la difusión térmica en el procesado con pulsos cortos. Al comienzo de la simulación, la temperatura del dominio de Ge y su bode inferior se establecieron en $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (esto es, para el tiempo $t = 0 \text{ ns}$, antes de la llegada del pulso de excitación).

En los dominios laterales, se fijan condiciones térmicas periódicas (T-PBC) imponiendo una diferencia de temperatura de $\Delta T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto implica asumir que

el flujo de calor lateral es despreciable, condición que es apropiada en este caso donde la longitud de penetración óptica $1/\alpha$ es más pequeña o del orden de la longitud de difusión térmica (l_T), y la longitud de difusión térmica es mucho más pequeña que el tamaño del haz del láser (w) [1]:

$$\frac{1}{\alpha} \leq l_T \quad ; \quad l_t \ll w$$

Descripción del modelo de ns

Las simulaciones para pulsos de ns se realizan empleando estudios transitorios en el dominio de frecuencia, resolviendo la ecuación de ondas y de transferencia de calor en cada instante discreto de tiempo ($\Delta t = 0,05$ ns):

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \omega^2 \epsilon_r(T) \epsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (I.1)$$

Con:

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{t}) = \mathbf{E}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) e^{-i\omega t} \quad (I.2)$$

Donde ω es la frecuencia angular, E es el campo eléctrico, ϵ_r es la permitividad compleja relativa del medio (dependiente de la temperatura) y ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

A continuación, la densidad de pérdidas de potencia Q (que corresponde a la potencia total absorbida por la muestra de Ge) se toma como una fuente de calor para resolver el flujo de calor en cada instante de tiempo a lo largo del pulso gaussiano de 8 ns (mostrado en la Figura Anexo I. 2a):

$$\rho(T) C p_{eff}(T) \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\Lambda(T) \nabla T) = Q(t) \quad (I.3)$$

Con:

$$Q = \frac{1}{2} Re(JE^*) \quad (I.4)$$

Donde J es la densidad total de corriente ($J = i\omega \epsilon_r \epsilon_0 E$) y los parámetros ρ , $C p_{eff}$ y Λ son la densidad dependiente de la temperatura/fase, capacidad calorífica efectiva y conductividad térmica del Ge respectivamente.

Para una mejor visualización del problema resuelto en el tiempo, se muestra la evolución temporal de la temperatura (Figura Anexo I. 2b) y la densidad de pérdidas (Figura Anexo I. 2c) durante la irradiación de un pulso de ns con fluencia de 539 mJ/cm².

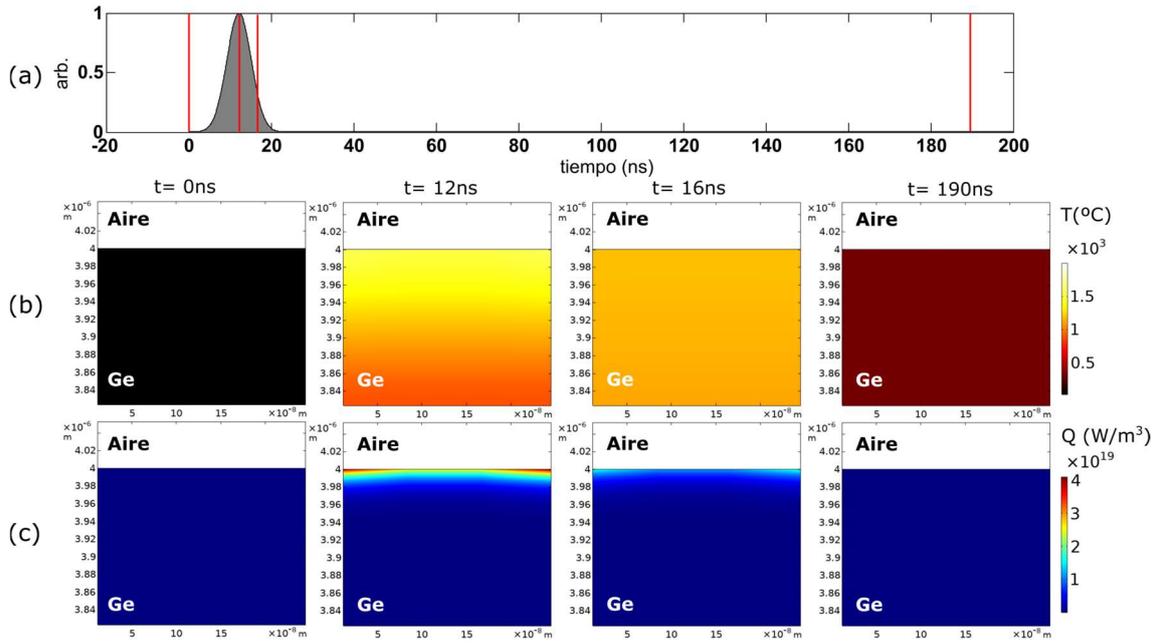


Figura Anexo I. 2 a) Perfil temporal normalizado de un pulso de excitación de ns. Las líneas verticales representan los instantes mostrados en b) y c). b-c) Ejemplo de perfiles de temperatura b) y densidad de pérdidas de potencia c) para los instantes 0 ns, 12 ns, 16 ns y 190 ns, para un pulso de excitación con fluencia 539 mJ/cm^2 .

Anexo I.2. Modelo de elementos finitos para pulsos de fs

Para los cálculos por elementos finitos en fs, se emplea un modelo puramente térmico (sin excitación óptica) para investigar la profundidad máxima de la capa fundida y su evolución tras la irradiación con un pulso láser de fs.

La excitación óptica en modelos termodinámicos que implican irradiación láser ultrarrápida (donde el pulso es menor que el tiempo enfriamiento de los electrones) es sin embargo posible, y puede desarrollarse empleando una aproximación compleja que tiene en cuenta la evolución de dos temperaturas acopladas (electrónica y de red) [2–7], donde se considera tanto la excitación de los electrones (generación de portadores libres mediante absorción lineal y no lineal, escala fs), como los subsecuentes procesos de acoplamiento electrón-fonón (escala picosegundos) y enfriamiento por conducción térmica (escala nanosegundos). Sin embargo, para su correcta implementación, los modelos de dos temperaturas requieren de un conocimiento muy preciso de un número elevado de propiedades físicas y su dependencia temporal como el coeficiente de absorción no lineal (dependiente de la generación de electrones libres que es a su vez dependiente de la intensidad instantánea, la longitud de onda y la temperatura electrónica), la conductividad térmica y de red, la frecuencia de colisión electrónica o la constante de acoplamiento

electrón-fonón entre otros. Este amplio número de parámetros se obtienen típicamente de la literatura, experimentos, y/o de ajustes numéricos. Para semiconductores como el silicio excitado con pulsos de NIR, se han propuesto con éxito varios modelos de dos temperaturas [2,7-9], pero no es el caso del germanio, donde los modelos de dos temperaturas están prácticamente inexplorados a día de hoy [10].

Por tanto, partiendo de los datos experimentales, se ha desarrollado un modelo teórico simplificado para la dinámica de fusión y solidificación en el Ge en pulsos ultracortos. Basándonos en el hecho de que el Ge presenta una absorción lineal muy grande para la longitud de onda excitación (la longitud de penetración óptica oscila entre 200 nm y 236 nm de acuerdo con [11,12]), el modelo propuesto asume un perfil de temperatura inicial que representaría el gradiente de temperatura respecto a la superficie una vez finalizado el proceso de relajación electrón-fonón. Este perfil decae exponencialmente en profundidad de acuerdo con el coeficiente lineal de absorción α . De esta manera, se elimina la necesidad de calcular la excitación ultrarrápida y la subsiguiente relajación electrón-fonón que tiene lugar en el régimen temporal de fs y ps.

Para determinar la longitud de penetración óptica α real de la muestra de Ge empleada en los experimentos, se ajusta su valor de tal manera que haga coincidir la duración temporal de la capa fundida experimental y simulada para la máxima fluencia pre-ablativa de 195 mJ/cm². En este cálculo se emplea una temperatura superficial inicial pre-ablativa (pre-evaporación) de $T_{\text{sup}} = 2800$ °C. El mejor ajuste se obtiene para $1/\alpha = 208$ nm, que es perfectamente consistente con el rango de valores de la literatura (200 nm a 236 nm [11,12]). Este valor se fija para los siguientes cálculos termodinámicos de fs.

Como se ha dicho, el modelo de fs es puramente térmico y sus condiciones de contorno son análogas a las del modelo de ns (Figura Anexo I.1c). Debido a la ausencia de excitación óptica la ecuación (4) resulta ahora:

$$\rho(T)Cp_{eff}(T)\frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\Lambda(T)\nabla T) = 0 \quad (I.6)$$

Esta ecuación se resuelve en el tiempo para diferentes T_{sup} , que se relacionan de manera lineal con las distintas fluencias empleadas en el experimento, tal y como se aprecia en la Figura 3.8 de esta tesis. Para visualizarlo mayor detalle, en la Figura Anexo I. 3 se muestra un ejemplo de la evolución temporal del perfil de temperatura para una oblea de Ge para diferentes instantes temporales, siendo la temperatura en la superficie $T_{\text{sup}} = 2800$ °C (pre-ablación). Se puede ver como en el instante $t = 0$

ns, la temperatura ha caído en un factor $1/e$ respecto de $T_{\text{sup}} = 2800 \text{ }^\circ\text{C}$, para una profundidad igual a la longitud de penetración óptica ($1/\alpha = 208 \text{ nm}$).

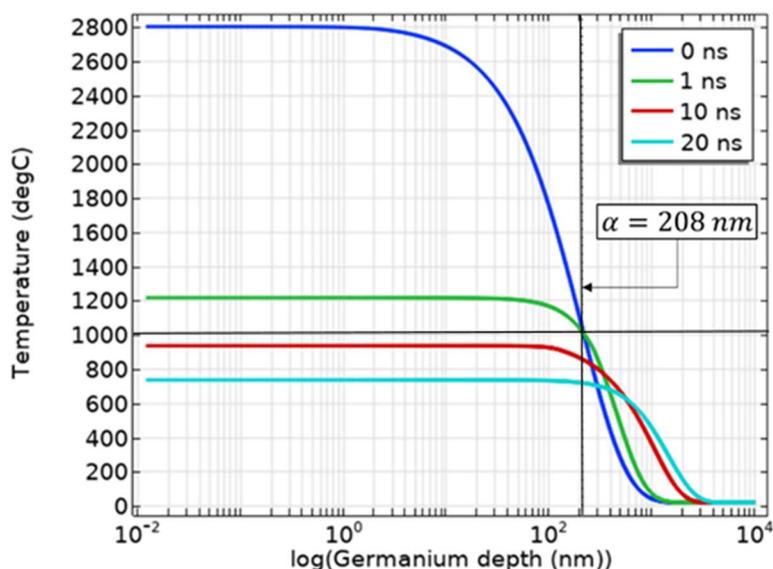


Figura Anexo I. 3 Ejemplo de evolución de la temperatura en función de la profundidad del germanio para una temperatura inicial pre-ablación.

Anexo I.3. Propiedades físicas dependientes de la temperatura y la fase

En la Tabla Anexo I.1 se muestran las propiedades ópticas y térmicas dependientes de la temperatura empleadas en el modelo de elementos finitos.

Tabla Anexo I.1. Propiedades ópticas y termodinámicas dependientes de la temperatura y la referencia de la que se extraen.

Propiedad del Ge /símbolo	Valor	Unidad	Ref.
Permitividad relativa compleja (ϵ_r)	Dependiente de T	-	[13–15]
Densidad del sólido (ρ_s)	5.32	g/cm ³	.
Densidad del líquido (ρ_l)	5.60	g/cm ³	.
Conductividad térmica del sólido (Λ_s)	61	W/m K	[1]
Conductividad térmica del líquido (Λ_l)	71	W/m K	[1]
Calor latente de solidificación (L_s)	5.1×10^5	J/kg	[10]
Calor latente de evaporación (L_v)	4.5×10^6	J/kg	[10]
Capacidad calorífica (C_p)	Dependiente de T	J/kg K	[16]

Implementación de la liberación y absorción del calor latente de Ge

La absorción/liberación de calor latente cuando el Ge experimenta un cambio de fase de sólido a líquido, de líquido a gas y viceversa se implementa empleando el método de capacidad calorífica efectiva [17]. La función de la capacidad calorífica efectiva dependiente de la temperatura viene dada por:

$$Cp_{eff}(T) = \frac{L}{T_1 - T_2} + Cp(T) \quad (I.5)$$

Donde L es el calor latente de fusión o evaporación, Cp es la capacidad calorífica dependiente de la temperatura y $T_1 - T_2$ es la diferencia entre la temperatura al comienzo y al final del cambio de fase. En la Figura Anexo I. 4 se muestra la función resultante empleando los parámetros de la Tabla Anexo I.1. Como consecuencia del uso de este método, toda la absorción del calor latente ocurre para T_2 (938 °C y 2893 °C para la fusión y la solidificación respectivamente), mientras que la liberación del calor latente tiene lugar durante el enfriamiento para T_1 (920 °C y 2833 °C para la solidificación y la condensación respectivamente).

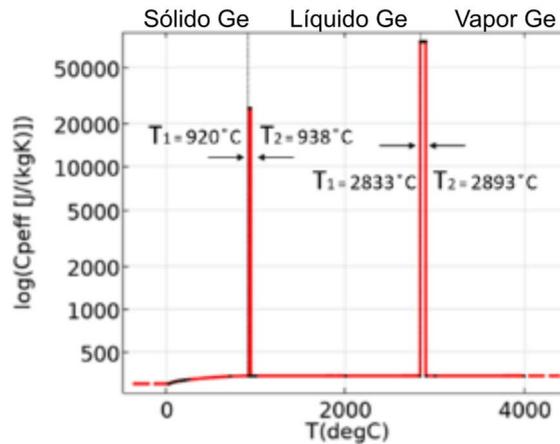


Figura Anexo I. 4 Capacidad calorífica efectiva en escala logarítmica en función de la temperatura empleada en las simulaciones de elementos finitos.

Anexo I.4. Referencias

- [1] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, Physik für Ingenieure, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-71856-7>.
- [2] T.J.Y. Derrien, T. Sarnet, M. Sentis, T.E. Itina, Application of a two-temperature model for the investigation of the periodic structure formation on Si surface in femtosecond laser interaction, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12 (2011) 610–615. <http://arxiv.org/abs/1110.0368>.
- [3] P. Bresson, J.F. Bryce, M. Besbes, J. Moreau, P.L. Karsenti, P.G. Charette, D. Morris, M. Canva, Improved two-temperature modeling of ultrafast thermal and optical phenomena in continuous and nanostructured metal films, *Phys. Rev. B.* 102 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.155127>.
- [4] A. Sharif, N. Farid, R.K. Vijayaraghavan, P.J. McNally, G.M. O’Connor, Femtosecond Laser Assisted Crystallization of Gold Thin Films, *Nanomaterials.* 11 (2021) 1186. <https://doi.org/10.3390/nano11051186>.
- [5] J. Güdde, J. Hohlfeld, J.G. Müller, E. Matthias, Damage threshold dependence on electron-phonon coupling in Au and Ni films, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 40–45. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00002-6).
- [6] S.S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde, E. Matthias, The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 69 (1999) 99–107. <https://doi.org/10.1007/s003390051362>.
- [7] Z. Kan, Q. Zhu, H. Ren, M. Shen, Femtosecond Laser-Induced Thermal Transport in Silicon with Liquid Cooling Bath, *Materials (Basel).* 12 (2019) 2043. <https://doi.org/10.3390/ma12132043>.
- [8] Y. Levy, T.J.Y. Derrien, N.M. Bulgakova, E.L. Gurevich, T. Mocek, Relaxation dynamics of femtosecond-laser-induced temperature modulation on the surfaces of metals and semiconductors, *Appl. Surf. Sci.* 374 (2016) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.159>.
- [9] T.J.Y. Derrien, J. Krüger, T.E. Itina, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Bonse, Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon: the role of carrier generation and relaxation processes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 117 (2014) 77–81. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8205-2>.
- [10] H. Zhu, Z. Zhang, J. Xu, Y. Ren, Z. Zhu, K. Xu, Z. Wang, C. Wang, A numerical study of picosecond laser micro-grooving of single crystalline germanium: Mechanism discussion and process simulation, *J. Manuf. Process.* 69 (2021) 351–367. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.07.056>.

- [11] D.E. Aspnes, A.A. Studna, Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev. B.* 27 (1983) 985–1009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.985>.
- [12] T.N. Nunley, N.S. Fernando, N. Samarasingha, J.M. Moya, C.M. Nelson, A.A. Medina, S. Zollner, Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6eV via a multisample ellipsometry investigation, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 34 (2016) 061205. <https://doi.org/10.1116/1.4963075>.
- [13] G.E. Jellison, D.H. Lowndes, Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 352–354. <https://doi.org/10.1063/1.98438>.
- [14] N. Chaoui, J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, Reflectivity of crystalline Ge and Si at the melting temperature measured in real time with subnanosecond temporal resolution, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3763–3767. <https://doi.org/10.1063/1.1350413>.
- [15] M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, J. Siegel, Ultrafast Moving-Spot Microscopy: Birth and Growth of Laser-Induced Periodic Surface Structures, *ACS Photonics.* 3 (2016) 1961–1967. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00514>.
- [16] A.S. Okhotin, A.S. Pushkarskij, V.V. Gorbachev, Thermophysical properties of semiconductors, “Atom” Publ. House, 1972.
- [17] C.W. Foong, J.E. Hustad, J. Løvseth, O.J. Nydal, Numerical Study of a High Temperature Latent Heat Storage (200-300 °C) Using Eutectic Nitrate Salt of Sodium Nitrate and Potassium Nitrate, in: COMSOL Conf. 2010 Paris Numer., 2010. <https://www.comsol.com/paper/numerical-study-of-a-high-temperature-latent-heat-storage-200-300-sup-o-sup-c-us-8912>.

Anexo II.

Publicaciones y contribuciones

Listado de Publicaciones

- E. Humphreys, J. Bertolotti, C.R. de Galarreta, N. Casquero, J. Siegel, C.D. Wright, Filtering and Modulation from the Infrared to the Terahertz using Phase-Change Extraordinary Optical Transmission Metasurfaces, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. (2023) 2200474. <https://doi.org/10.1002/PSSR.202200474>.
- N. Casquero, C. Ruiz de Galarreta, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, C.D. Wright, J. Siegel, Propagation dynamics of the solid–liquid interface in Ge upon ns and fs laser irradiation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 55 (2022) 365104. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac791e>.
- C. Ruiz de Galarreta, N. Casquero, E. Humphreys, J. Bertolotti, J. Solis, C.D. Wright, J. Siegel, Single-Step Fabrication of High-Performance Extraordinary Transmission Plasmonic Metasurfaces Employing Ultrafast Lasers, *ACS Appl Mater Interfaces*. 14 (2022) 3446–3454. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19935>.

- M. Garcia-Lechuga, N. Casquero, A. Wang, D. Grojo, J. Siegel, Deep Silicon Amorphization Induced by Femtosecond Laser Pulses up to the Mid-Infrared, *Adv Opt Mater.* 9 (2021) 2100400. <https://doi.org/10.1002/adom.202100400>.
- N. Casquero, Y. Fuentes-Edfuf, R. Zazo, J. Solis, J. Siegel, Generation, control and erasure of dual LIPSS in germanium with fs and ns laser pulses, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 53 (2020) 28006. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abafdf>.

Listado de Contribuciones

- Mario Garcia-Lechuga, Noemi Casquero, Javier Solis, Irene Solana, María Dolores Ynsa, Andong Wang, David Grojo, Jan Siegel. “Controlling silicon phase-change transformations by ultrashort laser pulses”. Ultrafast Science and Technology Spain 2022, Malaga, Spain. Invited talk. (November 2022).
- Mario Garcia-Lechuga, Noemi Casquero, Andong Wang, Jan Siegel, David Grojo. “Wavelength scaling from ultraviolet to mid-infrared in femtosecond laser modification of dielectrics and semiconductors”. COST Action TUMIEE Working Group Meeting, Prague (Czech Republic), Oral presentation (28-29 April 2022).
- Carlota Ruiz de Galarreta, Noemi Casquero, Euan Humphreys, Jacopo Bertolotti, Javier Solis, C. David Wright, and Jan Siegel. "Large Scale Fabrication of Extraordinary Transmission Plasmonic Metasurfaces Employing Ultra-fast Lasers". META2022, Torremolinos, Spain. Poster. (19-22 July 2022).

- Noemi Casquero, Carlota Ruiz de Galarreta, Javier Solis, C. David Wright y Jan Siegel. "Dinámicas de propagación de la interfaz líquido-sólido en germanio en la irradiación con láser de ns y fs". Congreso Nacional de Materiales. Ciudad Real, Spain. Presentación oral. (28 Junio -1 Julio 2022).
- C. Ruiz de Galarreta, N. Casquero, E. Humphreys, J. Bertolotti, J. Solis, C. D. Wright, and J. Siegel. "Lithography-Free Fabrication of Extraordinary Transmission Plasmonic Metasurfaces Over Large Areas Employing Ultrafast Lasers". Fems Euromat 2021. Virtual. Oral presentation. (13 -17 September 2021).
- N. Casquero, Y. Fuentes-Edfuf, R. Zazo, J. Solis and J. Siegel, "Generation and erasure of dual LIPSS in germanium with fs and ns pulses". International Conference on Applied Surface Science ICASS, Conferencia Virtual. Poster. (29-30 June 2021).
- Noemi Casquero, Carlota Ruiz de Galarreta, Euan Humphreys, Jacopo Bertolotti, Javier Solis, C. David Wright, and Jan Siegel, "Lithography-Free Fabrication of Extraordinary Transmission Plasmonic Metasurfaces Over Large Areas Employing Ultrafast Lasers". Virtual Conference. Oral Presentation. (21-25 June 2021).
- Jan Siegel, M. Garcia-Lechuga, Y. Fuentes-Edfuf, D. Puerto, R. Zazo, N. Casquero, J.A. Sanchez-Gil, S. Sanchez-Cortes, J. Solis," Generation, control and formation mechanisms of LIPSS in semiconductors", Laser Processing Manufacturing, Conferencia Virtual. Oral Presentation. (2-11 June 2021).
- Noemi Casquero, Carlota Ruiz de Galarreta, Yasser Fuentes-Edfuf, C. David Wright, Javier Solis and Jan Siegel, "Melting and solidification dynamics in germanium induced by femtosecond and nanosecond laser pulses", Photonics Online Meetup, Virtual Conference, Poster. (11 January 2021).

- Carlota Ruiz de Galarreta, Noemi Casquero, Mario García-Lechuga, David Grojo, C. David Wright and Jan Siegel, “Melting and quenching dynamics upon ultrafast laser irradiation of silicon: Towards deep amorphization for silicon photonics”, Photonics Online Meetup, Conference Virtual. Poster. (25 June 2020).
- Noemi Casquero, Carlota Ruiz de Galarreta, Yasser Fuentes-Edfuf, Raúl Zazo, C. David Wright, Javier Solis and Jan Siegel, “Femtosecond laser-induced formation of self-organized dual nanostructures in germanium: Mechanisms and control”, Photonics Online Meetup, Conference Virtual. Poster. (25 June 2020).
- Noemi Casquero, Y. Fuentes-Edfuf, R. Zazo, J. Solis and J. Siegel, “Erasure of femtosecond LIPSS in germanium with ns laser pulses”, OSA Ultrafast Optical Phenomena Technical Group Online Workshop, Virtual Conference. Poster. (25-29 May 2020).
- Jan Siegel, Mario Garcia-Lechuga, Yasser Fuentes-Edfuf, Noemí Casquero, Javier Solis, “Ultrafast time resolved microscopy during femtosecond laser structuring”, Photonics West 2020, San Francisco, EE.UU. Invited Talk. (1-6 February 2020).
- Noemi Casquero, Yasser Fuentes-Edfuf, Javier Solís and Jan Siegel, “Laser-induced periodic Surface structures on germanium by femtosecond irradiations”, Ultrafast Science and Technology conference Spain (USTS 2019), Madrid. Poster. (6–8 November 2019).

So wake me up when it's all over
When I'm wiser and I'm older
All this time I was finding myself, and I
Didn't know I was lost.

Wake Me Up - AVICII

