

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la interacción de pulsos láser ultracortos conformados
temporalmente con materiales dieléctricos**

**Interaction of temporally shaped ultrashort laser pulses with dielectric
materials**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Francisco Javier Hernández Rueda

Directores

Javier Solís Céspedes
Jan Siegel

Madrid, 2014

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE PULSOS LÁSER ULTRACORTOS CONFORMADOS TEMPORALMENTE CON MATERIALES DIELÉCTRICOS

Interaction of temporally shaped ultrashort laser pulses
with dielectric materials



Memoria de Tesis

Francisco Javier Hernández Rueda

Tesis dirigida por:

Prof. Javier Solís Céspedes

Dr. Jan Siegel

*DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid*

*GRUPO DE PROCESADO POR LÁSER
INSTITUTO DE ÓPTICA "DAZA DE VALDÉS"
Consejo Superior de Investigaciones Científicas*



Francisco Javier Hernández Rueda, 2013

Índice General

Capítulo 1 -	Introducción	1
1.1	Estado del arte.....	2
1.2	Motivación, objetivos y metodología.....	7
1.3	Estructura y distribución del contenido	11
Capítulo 2 -	Fundamentos físicos de pulsos láser ultracortos y su interacción con materiales dieléctricos.....	13
2.1	Introducción	14
2.2	Mecanismos de excitación de portadores	15
2.2.1.	Ionización multifotónica	15
2.2.2.	Ionización por efecto túnel.....	16
2.2.3.	Ionización por avalancha	17
2.2.4.	Ecuación de tasa de generación de portadores	19
2.2.5.	Densidad del plasma de electrones.....	21
2.3	Mecanismos de relajación.....	23
2.3.1.	Interacciones portador-portador y portador-fonón	23
2.3.2.	Generación de defectos	24
2.3.3.	El proceso de ablación.....	25
2.4	Pulsos láser ultracortos	27
2.4.1.	Diseño temporal basado en métodos matemáticos analíticos .	29
2.4.2.	Diseño temporal basado en técnicas computacionales	34
2.5	Óptica no-lineal y pulsos de luz ultracortos	35
2.5.1.	Interacciones no-lineales.....	36
2.5.1.a	Generación de segundo armónico	37
2.5.1.b	Índice de refracción no-lineal y efecto Kerr	39
2.5.1.c	Puerta óptica Kerr.....	40

2.5.2.	Caracterización temporal de pulsos láser	42
2.5.2.a	Técnicas de autocorrelación y correlación cruzada	43
2.5.2.b	Muestreo óptico resuelto en frecuencias (FROG)	44
Capítulo 3 - Técnicas experimentales		49
3.1	Conformado temporal de pulsos ultracortos amplificados	50
3.1.1.	Sistema de generación y amplificación de pulsos láser ultracortos	50
3.1.2.	Sistema de conformación temporal I: Fundamentos	54
3.1.3.	Sistema de conformación temporal II: SLM	56
3.1.4.	Sistema de conformación temporal III: sistema experimental ..	60
3.2	Caracterización temporal con PG-FROG	65
3.3	Microscopía con resolución temporal	68
3.3.1a.	Sistema de irradiación y formación de imagen.....	68
3.3.1b.	Caracterización del perfil espacial del haz	70
3.3.2.	Sistema de microscopía con resolución temporal	72
3.3.3.	Resolución temporal del sistema de microscopía: compresor de prismas	74
3.3.4.	Procesado y análisis de imágenes	77
Capítulo 4 - Interacción de pulsos láser ultracortos conformados temporalmente con sílice vítrea		79
4.0	Introducción	80
4.1	Influencia de la duración de pulso en irradiaciones en superficie.....	80
4.1.1.	Dependencia de la profundidad de cráter con la fluencia.....	81
4.1.2.	Modelo de ablación basado en absorción multifotónica	83
4.1.3.	Modelo de ablación y complejidad del término de ionización por avalancha	85
4.1.4.	Dependencia de la profundidad de cráter con la fluencia.....	88

4.1.5.	Relación del plasma integrado con la profundidad de ablación ..	91
4.2	Optimización del acoplo energético en dieléctricos con pulsos láser conformados temporalmente	93
4.2.1.	Diseño temporal basado en la dinámica de plasma.....	93
4.2.2.	Influencia de la separación de pulsos en la topografía	96
4.3	Dinámica de plasma con pulsos conformados temporalmente.....	102
4.3.1.	Diseño temporal de los pulsos láser y topografía de cráter....	102
4.3.2.	Dinámica de ablación: imágenes de reflectividad transitoria .	104
4.3.3.	Dinámica de ablación: mapas de reflectividad transitoria	106
4.4	Dinámica de plasma con pulsos conformados temporalmente.....	113
Capítulo 5 -	Interacción de trenes de pulsos ultracortos con zafiro	115
5.0	Introducción	116
5.1	Topografía de cráter para diferentes formas de pulso	116
5.2	Topografía del área irradiada con trenes de pulsos	120
5.3	Dinámica de ablación con pulsos láser conformados	124
5.4	Relación de la dinámica de ablación con la topografía del cráter...	132
5.5	Conclusiones.....	136
Capítulo 6 -	Irradiación de dieléctricos en el límite de difracción con pulsos láser conformados temporalmente	137
6.0	Introducción	138
6.1	Irradiación con pulsos conformados en zafiro	140
6.2	Estructuración superficial en vidrio de fosfato	146
6.3	Conclusiones.....	153
Capítulo 7 -	Estudio interferencial de las propiedades ópticas de dieléctricos irradiados con pulsos láser ultracortos	155

7.0	Estudio interferencial de las propiedades ópticas de dieléctricos irradiados con pulsos láser ultracortos.....	156
7.1	Sílice vítrea.....	159
7.1.1.	Origen interferencial.....	159
7.1.2.	Determinación de las propiedades de la capa superficial inducida por láser	160
7.1.3.	Grosor de la capa de material fundido estimada a través de la difusión de calor	161
7.1.4.	Modulación de la reflectividad en función de la duración de pulso	164
7.1.5.	Recocido de la muestra y evolución de las propiedades ópticas... ..	166
7.1.6.	Relación de la morfología, la topografía y la reflectividad de irradiaciones	168
7.2	Zafiro	170
7.2.1.	Origen interferencial de los cambios ópticos inducidos con trenes de pulsos.....	171
7.3	Vidrio de fosfato dopado	173
7.3.1.	Relación de anillos de Newton con topografía a diferentes duraciones de pulso.....	173
7.4	Cuarzo	180
7.4.1.	Origen interferencial.....	180
7.4.2.	Determinación de las propiedades de la capa superficial inducida por láser	182
7.4.3.	Anillos de Newton a diferentes duraciones de pulso	183
7.5	Conclusiones	185
Capítulo 8 -	Conclusiones	187

Appendix	189
A.1 Abstract	190
A.2 Conclusions	193
Bibliografía -	197
Publicaciones y comunicaciones a congresos -	211

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se realiza un resumen del estado del arte del procesado de materiales dieléctricos con pulsos láser. Se describe asimismo la técnica de conformado temporal de pulsos láser ultracortos, como herramienta de especial interés en este campo. Seguidamente se describen los objetivos y la metodología de la tesis. Finalmente se expone la estructura y organización del contenido de la memoria.

1.1 Estado del arte

a) Antecedentes históricos

A principios del siglo pasado se estableció la base de la teoría cuántica de la emisión estimulada de luz, fundamentada en la ley de la radiación de M. Planck y desarrollada a partir de los coeficientes de probabilidad de emisión de A. Einstein. Posteriormente, en 1928, R. W. Ladenburg confirmó experimentalmente el mecanismo de emisión estimulada, y en 1939 V. A. Fabrikant planteó su uso para la amplificación de luz. Más tarde, en la década de los cincuenta C. H. Townes y sus colaboradores desarrollaron el máser, primer dispositivo capaz de amplificar radiación, concretamente radiación de microondas. Finalmente en 1960, estos precursores culminaron con la fabricación del primer láser operativo por T. Maiman [Mai60].

La invención del láser marcó un punto de inflexión en el estudio de la interacción luz-materia [Kel65]. Esto se debe a la elevada densidad de potencia óptica alcanzable, que ofrece la posibilidad de estudiar experimentalmente procesos no-lineales predichos teóricamente. Entre ellos cabe destacar la generación de segundo armónico investigada por Franken [Fra61] y la generación de tercer armónico estudiada por New [New67]. Asimismo se estudiaron procesos no-lineales de tercer orden asociados al efecto Kerr [Ker1875, Wei08] como son: la filamentación [Yab72] y el autoenfoque no lineal [Mar75, She75]. Los procesos no-lineales son utilizados en una amplia variedad de aplicaciones, especialmente en el desarrollo de fuentes de radiación láser sintonizable. Entre dichas aplicaciones y de gran interés en la tesis, esta también la caracterización de pulsos láser ultracortos.

b) Fuentes de pulsos láser ultracortos

A mediados de los ochenta la aparición de osciladores y amplificadores de pulsos ultracortos supuso un incremento drástico en las potencias de pico accesibles, que alcanzan valores de GW's [Stri85]. Pocos años después, dichas fuentes de luz posibilitaron la aparición de la femtoquímica fundamentalmente desarrollada por A. Zewail y G. Gerber [Zew88, Zew89, Zew96]. Simultáneamente su uso se extendió a diferentes campos de la ciencia. Concretamente, esta nueva generación de láseres supuso un inmenso progreso en el entendimiento de la óptica no-lineal y en el

procesado de materiales con láser mediante procesos no-lineales de absorción. El avance en ambos campos fue posible debido a la potencia alcanzable por las fuentes láser, de otro modo la manifestación de los mecanismos involucrados a potencias ópticas moderadas es altamente improbable. Esto se debe a que los coeficientes de probabilidad asociados (p. ej. la sección eficaz) escalan con potencias de la intensidad [Goe31, Stu96]. Otra de las características que hace excepcionalmente útiles las fuentes láser pulsadas en femtosegundos es, obviamente, su cortísima duración de pulso. Ello ofrece la posibilidad de estudiar la dinámica de procesos ultrarrápidos presentes en la naturaleza con una resolución temporal sin precedentes.

c) Procesado no-lineal y mecanismos

En materiales dieléctricos, el acoplo de la energía láser incidente se produce a través de mecanismos de fotoionización no-lineal y de avalancha de carga, en los que la dinámica de excitación y relajación de portadores cobra una enorme importancia. La misma se ha estudiado experimentalmente por medio de diferentes técnicas (p. ej. microscopía resuelta en tiempo o interferometría espectral) [Sie07, Gui10, Her11, Sar12]. Para un pulso intenso de excitación de duración inferior a 1 ps se suceden procesos como la ionización multifotónica, la absorción por portadores libres y la ionización por avalancha, que desencadenan la formación de un plasma denso de electrones [Ihl92, Du94, Stu95]. Seguidamente, en función del material y las condiciones de excitación, la relajación del plasma transcurre en la escala de picosegundos a nanosegundos, produciéndose modificaciones estructurales en un entorno muy limitado de la zona irradiada [Stu96, Sto02, Gui02, Pue10]. De modo que otra de las ventajas que ofrece la corta duración de pulso es garantizar una gran precisión ($<1 \mu\text{m}$) para el procesado. El mecanismo de ablación ultrarrápido en comparación con otros regímenes temporales de procesado con láser minimiza en gran medida el daño colateral debido a la disipación térmica, que para pulsos de fs están limitados a un entorno pequeñísimo del área de irradiación. Así las fuentes de pulsos láser ultracortos se han convertido en herramientas de gran versatilidad en el ámbito del procesado de materiales, ya que la longitud de disipación térmica es proporcional a la raíz cuadrada de la duración de pulso.

A pesar de los grandes logros alcanzados, el procesado no-lineal de dieléctricos es una técnica relativamente nueva, en la que la influencia de diversos

parámetros dependientes del material y de las condiciones de irradiación no está completamente entendida ni explotada. Las limitaciones tanto en la aplicabilidad como en las prestaciones de los elementos producidos viene dada por diferentes efectos como: térmicos [Sto02], eficiencia del acoplo energético [Eng08, Wol09, Her12], propagación no-lineal y filamentación [Sud02, Kud05], aberración esférica [Hna05, Huo07], etc. De entre las diferentes estrategias empleadas para superar estas limitaciones, el uso de pulsos láser conformados ha conducido a los mejores resultados en una amplia gama de materiales.

d) Técnicas de conformación temporal de pulsos láser

La conformación temporal (*temporal pulse shaping* en inglés) se realiza separando las componentes espectrales del pulso, que a su vez son manipuladas mediante un modulador espacial de luz y reagrupadas para producir un pulso con el perfil temporal deseado [Wei00, Pra03, Fru04]. Se debe resaltar que la conformación temporal es viable gracias al amplio ancho de banda espectral asociado a un pulso ultracorto, alcanzando hasta decenas de nanómetros. En la práctica en el IR cercano un pulso de pocos nanómetros de ancho de banda puede ser manipulado espectralmente de forma muy eficiente.

La conformación del perfil temporal se ha convertido en una de las técnicas emergentes más relevantes para el control del depósito de energía de forma selectiva en el procesado de materiales con láser y en otras aplicaciones. De este modo el control de la fase espectral se utiliza en un buen número de campos analíticos o técnicos como son: la disociación selectiva de moléculas y control cuántico [War93, Asi98, Lev01, Fie08], el procesado de materiales [Eng08, Wol09, Her12, Her13], la compresión de pulsos y los sistemas de optimización dinámica [Bau97, Run02], microscopía [Dud02], las comunicaciones ópticas [Sar98], etc. Los trabajos pioneros en este campo están relacionados con el diseño temporal de pulsos y estrategias de optimización utilizando algoritmos evolutivos (p. ej. algoritmos genéticos para minimizar duración de pulso). Estos métodos, a través de la optimización de los coeficientes del desarrollo en serie de la fase espectral, se utilizaron en trabajos relacionados con compensación de fases residuales, recompresión de pulsos amplificados [Wei92, Bau96] y sistemas de control cuántico [Asi98].

El procesado de materiales dieléctricos con pulsos con perfiles temporales

prediseñados ha demostrado en algunos casos una mejora frente a resultados previos producidos con pulsos por transformada. En uno de los trabajos pioneros, desarrollado por R. Stoian y colaboradores, se demostró que la calidad del procesado de dieléctricos (Ca_2S , SiO_2 , Al_2O_3) con pulsos dobles mejora notablemente algunas características del cráter de ablación [Sto05]. En la figura 1.1, se muestran dos cráteres de ablación producidos a altas densidades de potencia, se aprecia que la morfología del cráter generado por un pulso doble (dcha.) es más suave que la producida utilizando pulsos por transformada (izq.). En este caso particular se evitan efectos de expalación al redistribuir la energía total en una estructura temporal más larga.

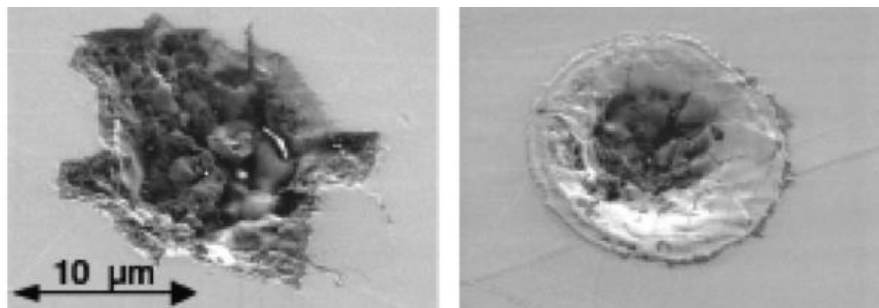


Figura 1.1: Imágenes de microscopía electrónica de la superficie de un dieléctrico (Ca_2S) irradiado con pulso único (izq.) y con pulso doble (dcha.). Figura extraída de [Sto05].

En los últimos años también se han aplicado al procesado de dieléctricos estructuras temporales producidas mediante la variación de los coeficientes de segundo y tercer orden del desarrollo en serie de la fase espectral [LPM10]. Los resultados obtenidos proporcionan información muy valiosa sobre la influencia de la simetría de la fase espectral la cual puede influir en la simetría de la estructura temporal y como última consecuencia en la eficiencia de ablación. El procesado de sílice vítrea con pulsos afectados por dispersión lineal, o *chirp* (fase cuadrática), revela que el signo de la fase en este caso no interviene en el resultado final, en términos de eficiencia del acoplo energético [Eng08, Wol10]. Las máscaras espectrales de tipo cuadrático (ver Figura 1.2 (a)) conducen a distribuciones de intensidad idénticas, caracterizadas por tener una distribución simétrica afectada de un ensanchamiento temporal. El estudio del diámetro del cráter de ablación apunta a que la eficiencia del acoplo de la energía del láser en el material dependerá de la forma temporal y no del signo de la fase espectral, ya que pulsos con distribución temporal idéntica y fase espectral de signo opuesto conducen al mismo resultado.

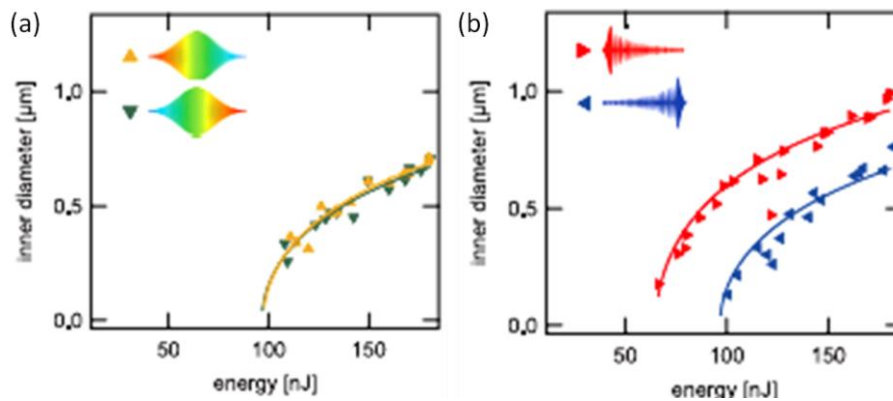


Figura 1.2: Representación de los diámetros de cráteres de ablación producidos en sílice vítrea, con (a) pulsos afectados de *chirp* y (b) pulsos afectados con dispersión de tercer orden [Wol10].

En el caso de pulsos afectados de fase espectral cúbica la simetría de la estructura temporal se ve afectada por el signo de la fase (ver Figura 1.2 (b)). Para signos opuestos se obtienen trenes de pulsos crecientes o decrecientes. El estudio del diámetro del cráter de ablación permite investigar la influencia de la asimetría del tren de pulsos. La gráfica en la Figura 1.2 (b) revela una mayor modificación del material irradiado con pulsos con dispersión de tercer orden de signo positivo, debido a que para esta forma temporal, la absorción es más eficiente. No obstante, estos hallazgos difieren de resultados obtenidos en el campo de la femtoquímica donde la simetría de la fase espectral es un factor decisivo, por ejemplo en disociación selectiva de moléculas [War93, Asi98].

Paralelamente a las técnicas de conformación temporal ha sido de crucial importancia el desarrollo de métodos de caracterización de pulsos láser, que debido a la cortísima duración de pulso se basan en técnicas de medida indirecta. Hasta mediados de los noventa se desarrollaron sistemas: de medida directa como las cámaras *streak* [Hel63, Ita02], los fotodiodos de respuesta rápida, o de medida indirecta como los autocorreladores interferométricos e intensométricos [Bar96]. La limitación de este tipo de aparatos radica en que proporcionan una caracterización parcial fiable, pero no ofrecen la estructura temporal completa. Sin embargo para el diseño temporal de “pulsos exóticos” la caracterización debe ser exhaustiva, ya que interesa tanto el perfil temporal como la fase espectral asociada al pulso. Con este fin se han desarrollado métodos complejos basados en la recuperación de la fase espectral a partir de medias resueltas temporalmente y en frecuencias que han demostrado ser robustos y fiables. Los más destacados son

SPIDER (Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction) [Iac99], *GRENOUILLE* (Grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light e-fields) [Akt03] y *FROG* (Frequency resolved optical gating) [Tre93, Kan94, Del96].

e) Modelización del acoplo de energético de pulsos láser en dieléctricos

Como ya se ha explicado con anterioridad, los principales procesos implicados en la excitación de dieléctricos son la ionización multifotónica y la ionización por avalancha. La evolución de la generación de portadores viene regida por la resolución de la ecuación de tasa de generación de portadores, introducida por primera vez por Stuart et al. en 1996 [Stu96]. Este modelo simplificado es conocido como *single rate equation* o SRE. No obstante posee limitaciones asociadas al hecho de que no considera las poblaciones parciales de electrones incluidas en la población total, no incluye el retardo temporal asociado al incremento de la densidad de portadores y no contempla efectos de saturación, lo que influye en gran medida en la evolución de la densidad electrónica total generada.

Tras este avance, B. Retfeld introdujo un método basado en ecuaciones de tasa múltiples (MRE, *multiple rate equation*) [Ret04b, Ret06]. En este modelo se tienen en cuenta tanto el retardo temporal asociado a la densidad electrónica presente en el término de avalancha como el efecto de saturación de excitación de portadores. Donde valiéndose de estrategias de cálculo diferencial se cubre la necesidad de la estimación parcial de las poblaciones de portadores para cada nivel energético accesible en la banda de conducción. Posteriormente, estos modelos se han investigado por diferentes grupos, mejorando la eficiencia de cálculo y llegando a una aproximación más realista de los mecanismos que intervienen y de su importancia individual [Chri09, Ret10]. Un futuro reto en este campo es modelar los procesos de relajación de plasma e incluirlos en las simulaciones, los cuales involucran mecanismos de relajación/redistribución de energía que dependen fuertemente de cada material. Esto implica un incremento en la complejidad del modelo, para entender la importancia relativa de los diferentes mecanismos [Chri09].

1.2 Motivación, objetivos y metodología.

En el apartado anterior hemos mostrado que el procesado de materiales dieléctricos con pulsos conformados temporalmente ofrece un amplio terreno de exploración que involucra aspectos relativos a:

- 1) La comprensión de los fenómenos de interacción láser-dieléctrico.
- 2) Técnicas experimentales de conformación temporal de pulsos láser.
- 3) Diseño de formas de pulso óptimas para un determinado fin asociado al procesado por láser, bien mediante algoritmos genéticos como evolutivos.
- 4) Desarrollo de herramientas de diagnóstico de pulsos láser.

De acuerdo con todo ello los objetivos de esta tesis son:

- Estudiar la interacción de pulsos por transformada con una colección de materiales dieléctricos, con el fin de establecer la base con la que comparar interacciones con formas de pulso más complejas.
- Explorar la eficiencia de ablación en función de la duración de pulso y la fluencia para investigar la influencia del acoplo a través de los diferentes mecanismos de ionización.
- Explotar formas temporales de pulso, como pulsos ensanchados o trenes de pulsos, con el fin de controlar el acoplo energético para diferentes posiciones laterales a través de estructura temporal.
- Investigar la dinámica de ablación utilizando pulsos conformados para esclarecer posibles relaciones con las modificaciones estructurales permanentes.
- Estudiar las modificaciones ópticas inducidas en la superficie de materiales dieléctricos tras irradiar con pulsos conformados temporalmente a través de técnicas de caracterización óptica combinadas con un modelo interferométrico

La metodología llevada a cabo para investigar los puntos citados involucra diferentes bloques temáticos. En una primera fase se ha llevado a cabo el diseño, montaje y diagnóstico de los sistemas experimentales necesarios para la

consecución de los objetivos. No obstante, debido a la complejidad de alguno de los sistemas, se han mejorado y recalibrado cada vez que ha sido necesario durante el proceso de estudio llevado a cabo en dieléctricos.

En el segundo bloque se investigan las modificaciones estructurales finales inducidas en materiales dieléctricos en relación con la forma temporal de pulsos láser. El objetivo en dicho apartado es comprender como la distribución temporal de pulso influye en la eficiencia del acoplo energético a través de los diferentes mecanismos de excitación. Asimismo, se han identificado formas de pulso concretas con el fin de maximizar ciertos efectos en la modificación final: maximizar profundidad, aumentar relación de aspecto profundidad/diámetro, maximizar cambios ópticos, etc.

El tercer apartado del método, consiste en estudiar la dinámica de ablación ultrarrápida utilizando pulsos láser que han demostrado ser validos para optimizar algún parámetro relacionado con las modificaciones permanentes en el área irradiada. A través del estudio de la dinámica se han relacionado propiedades ópticas transitorias, con la topografía final y con los cambios ópticos de la zona afectada.

Seguidamente se explican los detalles relativos a cada bloque de la metodología utilizada.

Sistemas experimentales.

Se han desarrollado y adaptado diferentes sistemas experimentales para poder avanzar en esta línea. Esta tarea conforma una sección de gran importancia en esta tesis, debido a la sofisticación de los sistemas y a la carga de trabajo que lleva asociada su implementación y optimización. Como punto de partida se diseñó y construyó el sistema de caracterización temporal de pulsos, basado en la técnica de muestreo óptico resuelto en frecuencia o *FROG* (*frequency resolved optical gating*). Seguidamente se construyó el sistema de conformación temporal, el cual requiere un alineamiento crítico de sus elementos para conseguir la configuración de dispersión nula. En paralelo al montaje experimental se desarrolló el software de control del modulador espacial de luz, elemento responsable de introducir la fase espectral y en consecuencia de producir las estructuras temporales prediseñadas. Finalmente se adaptó el sistema de microscopia óptica con

resolución temporal disponible. Se han introducido diferentes mejoras en dicho sistema, las tres más importantes son: la construcción de un sistema compresor de prismas que proporciona pulsos de muestreo de menor duración (mejora de la resolución temporal), la introducción de líneas de retardo óptico adaptadas al sistema de conformado temporal y la implementación de un sistema que permite medir trazas de correlación cruzada mediante un diodo de absorción a dos fotones.

Estudios estáticos.

Se ha investigado el efecto de diferentes formas temporales en la eficiencia del proceso de ablación y en las modificaciones ópticas producidas. Con este fin se ha investigado la topografía de los cráteres producidos tomando la profundidad y extensión lateral como parámetros a optimizar dependiendo de la forma de pulso. Por otro lado se ha investigado el origen de la modulación de la reflectividad en el área irradiada.

En un primer apartado se ha estudiado la influencia de la duración de pulso sobre la profundidad de ablación relacionándose con los principales procesos de ionización involucrados. La interpretación de los resultados se ha llevado a cabo teniendo en cuenta los estudios de Rethfeld [Ret04a, Ret04b, Ret06, Chri09, Ret10]. Asimismo se ha estudiado la influencia de cada proceso, cuantificándose por medio de un modelo matemático.

Se han utilizado pulsos ensanchados y trenes de pulsos con diferente simetría y características. El diseño de pulsos se ha llevado a cabo teniendo en cuenta la dinámica investigada con anterioridad [Pue10]. Con los pulsos diseñados y medidos con *FROG* se realizaron medidas sistemáticas para estudiar la eficiencia asociada a la profundidad de ablación así como a la relación de aspecto profundidad/diámetro.

Estudios dinámicos.

Para entender las modificaciones permanentes en la topografía de la superficie del material es necesario investigar la dinámica de ablación. La dinámica de plasma se investiga observando la evolución de las propiedades ópticas transitorias, en este caso la reflectividad. El análisis de las curvas de reflectividad transitoria proporciona información acerca de la generación y relajación de

portadores. A su vez esta densidad máxima de electrones libres se puede relacionar con el acoplo de energía en el material y con la profundidad de cráter que hemos analizado atentamente en los estudios estáticos.

1.3 Estructura y distribución del contenido

La memoria de tesis se ha dividido en ocho capítulos incluyendo este primero de Introducción. La organización de los resultados experimentales tiene en cuenta el tipo de estudio realizado, bien sobre los cambios permanentes en la topografía o las propiedades ópticas del material.

En el Capítulo 2 se realiza una descripción resumida de los mecanismos físicos de la interacción láser-materia, concretamente láseres de pulsos ultracortos y materiales dieléctricos. En este capítulo se describen los principales mecanismos de excitación y relajación del material detallando los intervalos temporales y su importancia relacionada con el diseño de perfiles temporales. Asimismo se realiza una introducción a la descripción de la evolución temporal del campo eléctrico asociado a pulsos láser de femtosegundos y su relación con el desarrollo en serie de la fase espectral. Finalmente se dedica un apartado a los fundamentos de la óptica no-lineal y su relación con técnicas de caracterización temporal de pulsos láser ultracortos.

En el Capítulo 3 se presentan las técnicas experimentales y las técnicas de caracterización empleados a lo largo de la tesis. Se describen los sistemas de generación, amplificación y conformación temporal de pulsos ultracortos. Se incluye asimismo, una sección donde se explican las técnicas de caracterización temporal, espectral y espacial empleadas. También se exponen los fundamentos del sistema de microscopia con resolución temporal de fs cuya función es clave para el estudio de la dinámica de plasma.

En el Capítulo 4 se exponen los estudios de la topografía y la dinámica de plasma resultantes de la interacción de pulsos ultracortos conformados temporalmente con sílice vítrea. Primero se investiga el efecto de la duración de pulso en las modificaciones topográficas del área irradiada. De dichos resultados se extrae una valoración del balance de acoplo energético a través de ionización multifotónica e ionización por avalancha. Seguidamente se estudia la eficiencia del acoplo energético de trenes de pulsos en la superficie de la muestra. Finalmente se

investiga la dinámica del proceso de ablación a través de la reflectividad transitoria de la superficie para pulsos por transformada, ensanchados y dobles.

El objetivo del Capítulo 5 es estudiar las modificaciones topográficas inducidas con láser en la superficie de una muestra de zafiro y su relación con la dinámica de ablación. Para ello se han utilizado formas temporales de pulso de potencial interés para modificar el acoplo energético y a consecuencia las características de la topografía, modificando los coeficientes del desarrollo en serie de la fase espectral.

En el Capítulo 6 se investiga la interacción de materiales dieléctricos con trenes de pulsos producidos a través de la adición de fase espectral cúbica en el régimen de procesado cerca del límite de difracción. Concretamente se investigan las características de la topografía y la morfología del área irradiada en zafiro y vidrio de fosfato. Al enfocar el láser con objetivos de microscopio a cinturadas de haz cercanas a la micra, se producen cráteres cuya dimensión lateral y vertical es comparable.

El Capítulo 7 expone el estudio de las propiedades ópticas de la superficie irradiada en sílice vítrea, zafiro, vidrio de fosfato y cuarzo. Se interpretan los resultados aludiendo al carácter interferencial de la modulación de la reflectividad en forma de anillos de Newton. A partir de la modelización de los anillos de interferencia, por analogía con un interferómetro de Fabry-Perot, se extrae información del grosor y de las propiedades ópticas de la capa de material modificada por la acción del láser. Asimismo se relacionan los cambios ópticos con los perfiles topográficos de las irradiaciones.

Finalmente en el Capítulo 8 se resumen las principales conclusiones asociadas a los resultados más destacados, incluyendo una breve perspectiva de futuro y líneas a seguir en la investigación relacionada con este campo.

Capítulo 2

Fundamentos físicos de pulsos láser ultracortos y su interacción con materiales dieléctricos

Este capítulo resume los fundamentos físicos de pulsos láser ultracortos y de su interacción con un medio transparente. En un primer bloque se introducen los mecanismos de excitación, redistribución de la energía y relajación electrónica que se producen durante la interacción y que tienen como consecuencia la ablación de la superficie. En el segundo bloque se hace una introducción sobre los fundamentos de conformación temporal de pulsos láser ultracortos modulando la fase espectral. Finalmente, se presentan los conceptos básicos de la óptica no-lineal necesarios para el desarrollo de esta tesis y su relación con las técnicas de caracterización temporal.

2.1 Introducción

Como ya se ha indicado en el primer capítulo, uno de los objetivos de esta tesis es investigar la dinámica de plasma inducido en materiales dieléctricos utilizando pulsos láser ultracortos con diferentes estructuras temporales [Sie07, Pue10, Her11, Her13]. La ablación de un dieléctrico por excitación con un pulso ultracorto engloba diversos estadios, que se extienden a lo largo de diferentes intervalos temporales durante y después del proceso de irradiación del sólido. En la primera sección de este capítulo se explican en detalle los mecanismos involucrados. El diagrama de bloques de la figura 2.1 (a), esquematiza y ordena cronológicamente dichos procesos. Las imágenes de reflectividad transitoria en la figura 2.1 (b) ilustran instantes significativos del proceso de interacción, los cuales se pueden relacionar con el diagrama de bloques.

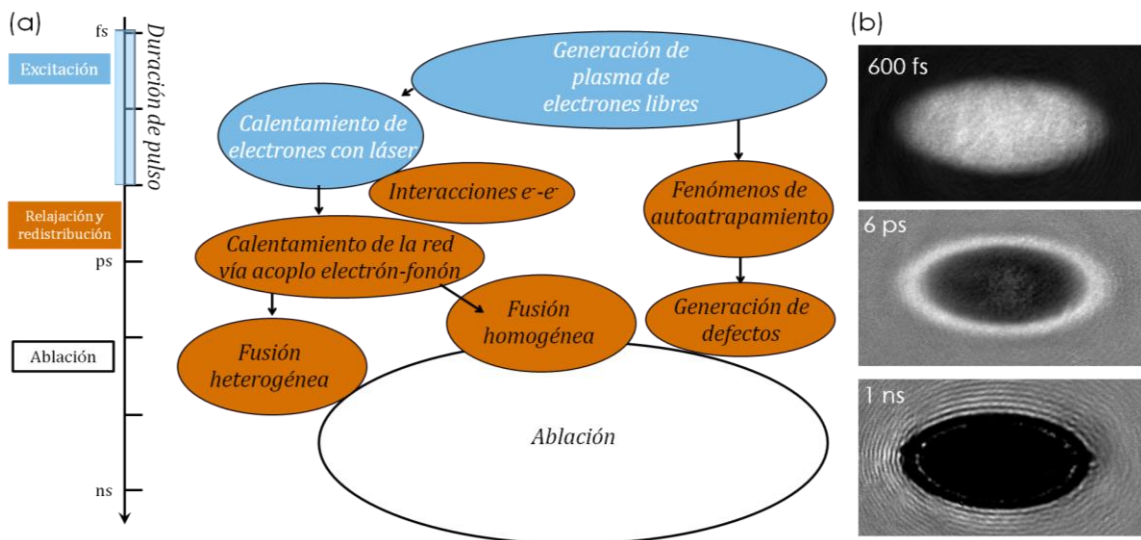


Figura 2.1: (a) Diagrama con los procesos fundamentales que sufre un dieléctrico irradiado con un pulso láser ultracorto. (b) Imágenes de reflectividad transitoria en instantes temporales significativos durante el proceso de irradiación de la superficie de un dieléctrico con un pulso ultracorto de 100 fs por encima del umbral de ablación.

En el segundo bloque se hace una introducción al formalismo matemático que describe la dependencia temporal del campo eléctrico para pulsos láser ultracortos y su relación con la modulación de la fase espectral. Asimismo se explica la conformación temporal por métodos analíticos y computacionales. En el último bloque se introducen los conceptos básicos de óptica no-lineal y su implicación en las técnicas de caracterización temporal de pulsos láser ultracortos. Concretamente se explican las técnicas de autocorrelación y de muestreo óptico resuelto en frecuencias. Los sistemas experimentales se explicaran en el capítulo 3.

2.2 Mecanismos de excitación de portadores

Los materiales dieléctricos son transparentes en un amplio intervalo de longitudes de onda del espectro electromagnético, incluyendo la zona del visible. La separación energética entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV): E_g es típicamente mayor que 1.5-2 eV y se denomina como intervalo de energía prohibida o *bandgap*. Para poder imprimir la energía necesaria a un electrón en la BV y que éste promocione a la BC existen dos posibles vías: excitarlo con un fotón de frecuencia suficientemente elevada o excitarlo simultáneamente con varios fotones de frecuencia inferior. En la investigación desarrollada en esta tesis, se utiliza la segunda vía, valiéndonos de fuentes de pulsos láser ultracortos.

En este apartado se explican los fundamentos básicos de los mecanismos de excitación de portadores en dieléctricos mediante pulsos de láser ultracortos. Primero se introducen los procesos de fotoionización no-lineal: ionización multifotónica e ionización por efecto túnel. Seguidamente se ilustran los fundamentos de la absorción de fotones por portadores libres y de los procesos de ionización por impacto y por avalancha. Finalmente se exponen brevemente las ecuaciones de generación de portadores libres explicando la contribución de cada mecanismo.

2.2.1 Ionización multifotónica

La ionización multifotónica (MPI, por *multiphoton ionization*) consiste en la excitación de electrones que promocionan de la BV a la BC debido a la absorción simultánea de más de un fotón. Para que se produzca la excitación, es necesario un número k de fotones, tal que: $k\hbar\omega_o \geq E_g$ donde \hbar es la constante de Planck y ω_o es la frecuencia de los fotones absorbidos.

En el proceso de fotoionización lineal se absorbe un solo fotón con frecuencia óptica suficiente para que un electrón supere el umbral E_g , lo que permite que pase a la BC [Ein1905]. En el caso de absorción de más de un fotón el transito del electrón se describe mediante el paso por un conjunto de estados intermedios, denominados niveles virtuales, que poseen una vida media despreciable respecto a la de un estado real del sistema, figura 2.2 (a) [Goe31]. La densidad de electrones generada por unidad de tiempo a través de MPI viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dn_e}{dt} = \sigma_k I^k(t) \quad (2.1)$$

donde σ_k es la sección eficaz de absorción de orden k , e I es la intensidad del láser en función del tiempo (t). Siendo un proceso de $k+1$ objetos, la sección eficaz de interacción para la absorción simultánea de k -fotones por un electrón en la BV es extremadamente baja. Típicamente del orden de: $\sigma_6 = 6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ ps}^{-1} (\text{cm}^2/\text{TW})^6$ para un proceso de absorción a seis fotones. Así, para que se produzca ionización multifotónica es requerida una densidad de potencia óptica suficientemente elevada.

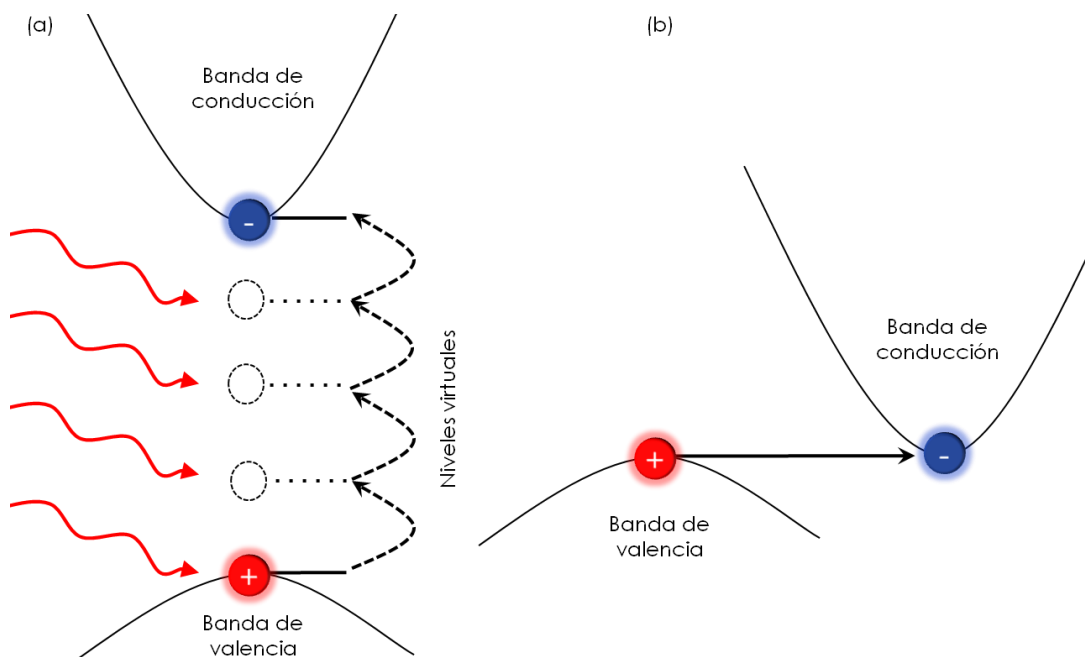


Figura 2.2: Esquema de los procesos de fotoionización no-lineal: (a) ionización multifotónica, (b) ionización por efecto túnel. Círculos rojos y azules representan huecos y electrones respectivamente.

2.2.2 Ionización por efecto túnel

Entre los procesos de fotoionización no-lineal también se encuentra la ionización por efecto túnel. Ésta requiere la presencia de un campo electromagnético muy intenso, el cual deforma el potencial efectivo del material, produciendo una distorsión en su estructura de bandas. Dicha distorsión posibilita la ionización por efecto túnel, como se esquematiza en la figura 2.2 (b), pasando el electrón de la BV a la BC.

El campo eléctrico asociado al pulso láser capaz de producir este tipo de ionización es del orden de 10 GV/m. Las condiciones en las que la ionización por efecto túnel es relevante pueden obtenerse en el marco del formalismo de Keldish [Kel65]. En el mismo, el parámetro γ permite establecer la importancia de la ionización por efecto túnel.

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m^* c n \epsilon_0 E_g}{I}} \quad (2.2)$$

donde ω es la frecuencia del láser, I es la intensidad de pico del láser, c es la velocidad de la luz, n es el índice de refracción, ϵ_0 es la constante dieléctrica, E_g la energía del gap, e es la carga del electrón y m^* su masa reducida.

Si el parámetro de Keldish es $\gamma \geq 1.5$ el proceso dominante es el de ionización multifotónica, para $\gamma < 1.5$ domina la ionización por efecto túnel. En las condiciones experimentales de este trabajo se utilizan materiales dieléctricos de bandgap moderado y alto (de 3 eV a 9.9 eV) que son irradiados con pulsos de 100 fs de duración. El rango de fluencias utilizado en los experimentos es de 5 J/cm² a 40 J/cm². Estos valores proporcionan un parámetro γ suficientemente elevado para considerar que nos encontramos en el régimen de ionización multifotónica. Para materiales con dichas propiedades y las condiciones de trabajo empleadas sería necesario el campo electromagnético asociado a un pulso mucho más corto, $\Delta\tau < 10$ fs [Mao04], para estar en el régimen de ionización por efecto túnel.

2.2.3 Ionización por avalancha

Los electrones cuasi-libres en la banda de conducción son capaces a su vez de absorber la energía de los fotones del haz láser incidente, aumentando su energía cinética. Este proceso se esquematiza en la figura 2.3 y es conocido como absorción por *bremsstrahlung* inverso. Al absorber fotones los electrones cuasi-libres, en la BC, aumentan su energía cinética hasta alcanzar o superar la energía del bandgap E_g . Este exceso de energía cinética absorbida por el electrón en la BC puede ser cedido a un electrón ligado en la BV en una colisión inelástica, haciéndolo promocionar a la BC.

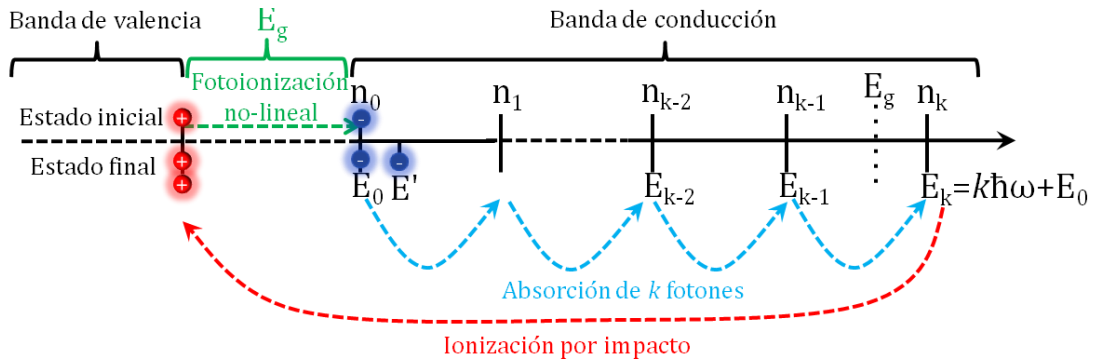


Figura 2.3: Esquema del proceso de absorción de fotones por portadores libres y ionización por impacto.

Inicialmente el electrón cuasi-libre está en el fondo de la BC (figura 2.4 (a)) con energía E_0 . En el estado intermedio (figura 2.3) absorbe k fotones y cuando su energía cinética supera E_g ioniza un electrón de la BV. En el estado final (figura 2.4 (b)) el primer electrón se queda con energía $E(e_1) = E_0 + (E_k - E_g)$ y el electrón ionizado por impacto pasa al fondo de la BC con $E(e_2) = E_0$.

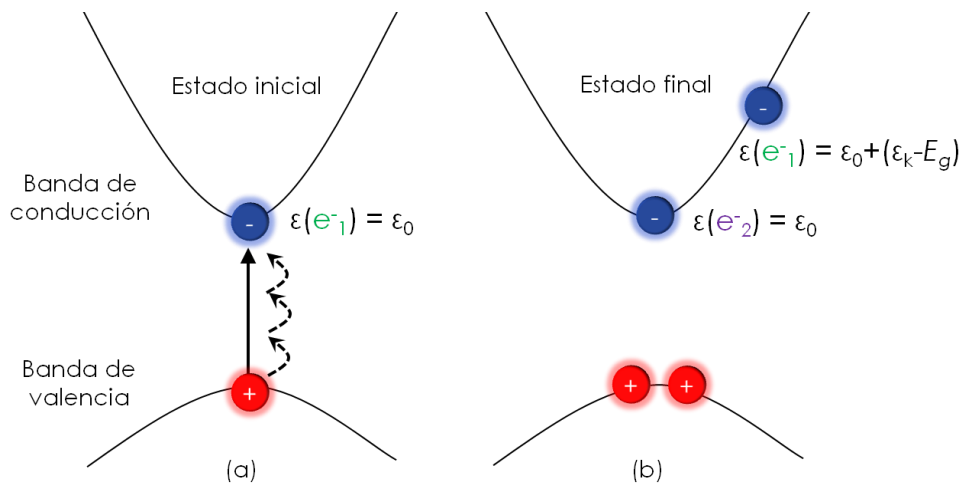


Figura 2.4: Esquema del proceso ionización por impacto en su (a) estado inicial y (b) estado final. Junto a cada electrón se muestra su energía en cada estado, siendo ϵ_0 la energía más baja posible en la banda de conducción.

El proceso concatenado de absorción de fotones por portadores cuasi-libres y de ionización por impacto se denomina como ionización por avalancha, debido a que en cada colisión se dobla el número de portadores libres existente.

La densidad de portadores libres generada por unidad de tiempo mediante ionización por avalancha depende de la misma población de portadores $n_e(t)$, ya sea generada por este u otros procesos. También depende de la intensidad del

láser I (cantidad de fotones por unidad de superficie y tiempo), y de la probabilidad de interacción entre los mismos [Gad00, Sud02]. Dicha interacción viene dada por el coeficiente de ionización por avalancha α_{ia} y la densidad de electrones generada por unidad de tiempo se expresa como:

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_{ia} I(t) n_e(t) \quad (2.3)$$

Este modelo simplificado fue desarrollado inicialmente por Stuart [Stu95], con la asunción de que la tasa de ionización por avalancha crece linealmente con la intensidad del haz:

$$\eta^{av} = \alpha_{ia} I(t) \quad (2.4)$$

No obstante, dicho modelo no considera efectos de saturación, ni efectos de retardo temporal en el proceso de generación de portadores.

2.2.4 Ecuación de tasa de generación de portadores

En 1996 Stuart [Stu95, Stu96] introdujo una ecuación simplificada de generación de portadores libres teniendo en cuenta las posibles contribuciones de los diferentes mecanismos de ionización (SRE, por *single rate equation*):

$$\frac{dn_e}{dt} = \sigma_k I^k(t) + \alpha_{ia} I(t) n_e(t) \quad (2.5)$$

El primer término corresponde a la generación de electrones por ionización multifotónica, el segundo corresponde a la ionización por impacto. La contribución del término de avalancha requiere una población inicial de electrones excitados con energía cinética suficiente para poder excitar electrones de la BV mediante ionización por impacto. No obstante esta modelización no tiene en cuenta el tiempo de transición, ni la saturación de la generación de portadores. Asimismo no se contemplan las poblaciones parciales de los estados energéticos para el plasma de electrones en la BC.

El modelo de B. Rethfeld se basa en la misma ecuación, pero tiene en cuenta las poblaciones parciales de electrones libres en la BC, que se calculan a través de un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas [Ret06]. Este

método para estimar la densidad electrónica se denomina en inglés como *multiple rate equation*, MRE [Kai00, Ret06, Chri10]. Esta clase de sistemas se resuelven con ayuda de la transformada de Laplace y calculo integral de residuos. La gran ventaja de este sistema es que en cada iteración se calcula la población parcial de electrones en un estado energético concreto, de manera que solo los electrones en la banda de conducción con energía suficiente $E > E_g$, pueden ionizar por impacto un electrón de la banda de valencia; resultando un método más realista que *SRE* donde no se tenía en cuenta la energía cinética de cada electrón. Otra mejora significativa es la consideración del tiempo de transición y los efectos de saturación incluidos en el calculo de las poblaciones parciales de electrones en la banda de conducción.

La figura 2.5 muestra la fracción de electrones generados por ionización por impacto sobre el total generado: n_{imp}/n_e , en función de la intensidad del láser y de la duración de pulso, gráfica presentada por B. Rethfeld en la referencia [Ret06]. Donde la recta que marca t_{MRE} se define como el tiempo de transición que proporciona el umbral entre el régimen no estacionario donde domina la ionización multifotónica y el régimen de avalancha asintótico. Esta gráfica es útil para poder investigar qué proceso de ionización domina, en función de las características de intensidad y duración del pulso láser utilizado.

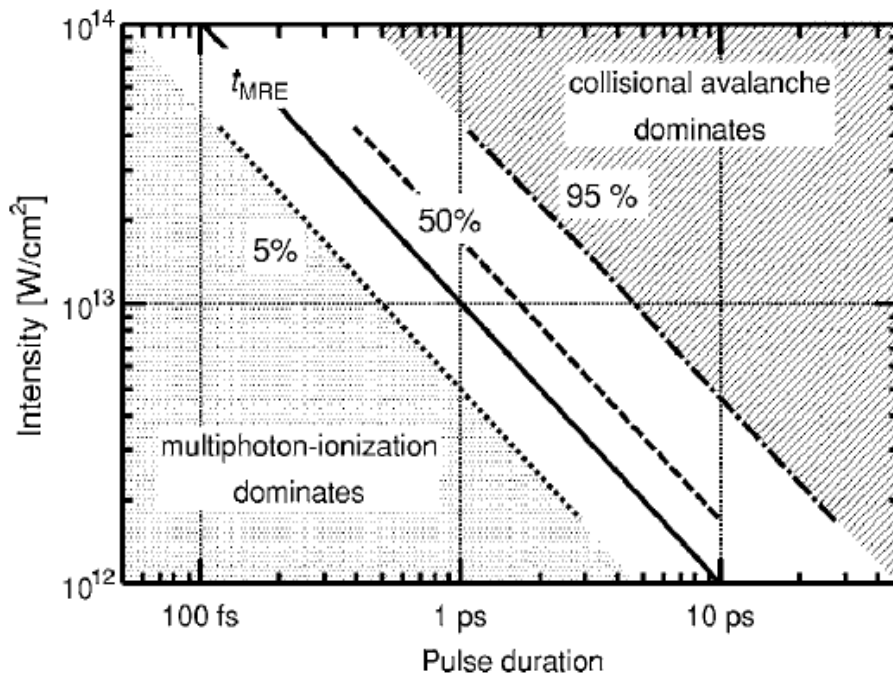


Figura 2.5: Diagrama de la proporción de portadores libres ionizados por absorción multifotónica frente a los ionizados por avalancha en función de la intensidad del láser y de la duración de pulso [Ret06].

En la figura 2.6 se muestra una simulación de la generación de electrones libres teniendo en cuenta los mecanismos de ionización multifotónica e ionización por avalancha. En este caso solo se ha simulado la ecuación diferencial siguiendo el método de *SRE* (formula 2.5) con los parámetros correspondientes a sílice vítrea: $\alpha_{ia}=4 \text{ cm}^2/\text{J}$ y $\sigma_6=6\cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}\text{ps}^{-1} (\text{cm}^2/\text{TW})^6$ para un haz láser centrado en 800 nm. A pesar de la simplificación inherente al método *SRE*, esta simulación es útil para ilustrar en que intervalo temporal domina un mecanismo u otro. Para la simulación se ha utilizado un pulso láser con una duración de 450 fs y una intensidad de $7\cdot 10^{15} \text{ W}/\text{m}^2$. En la gráfica se muestra la simulación teniendo en cuenta solo MPI, que satura en 250 fs después de la llegada del pulso de excitación. Si se tienen en cuenta ambas contribuciones la densidad alcanza un valor un 30 % superior al logrado solo con ionización multifotónica.

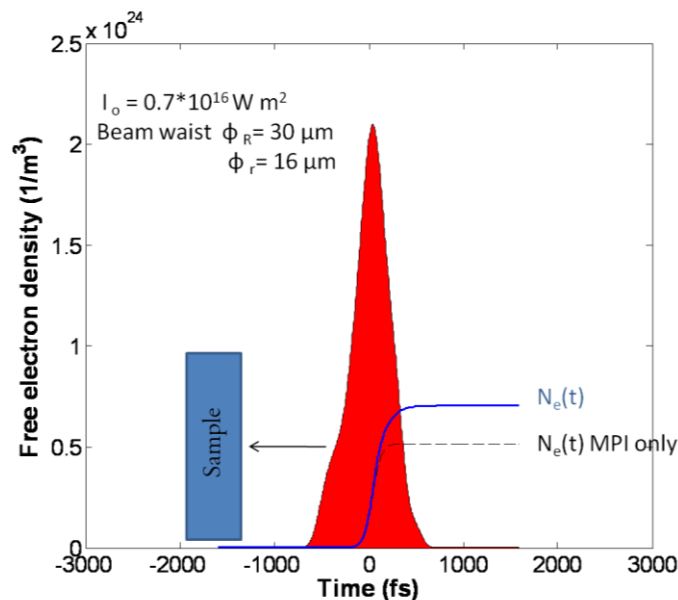


Figura 2.6: Simulación de la generación de portadores libres con el método de SRE sobre un bloque de sílice vítrea irradiado con un pulso de 450 fs y 800 nm.

2.2.5 Densidad del plasma de electrones

Parte del trabajo elaborado en esta tesis se ha dedicado a investigar la dinámica de plasma por medio del estudio de sus propiedades ópticas transitorias. Con tal fin se ha investigado la evolución de la reflectividad en la superficie de materiales dieléctricos irradiados con pulsos láser ultracortos [Sie07, Pue10, Her11]. El modelo de Drude describe la aportación de los portadores libres al índice de refracción complejo [BW80], ofreciendo así la posibilidad de estimar la densidad

del plasma de electrones generado. Con este modelo se relaciona la reflectividad máxima alcanzada por el plasma con el cambio de índice y con la densidad electrónica responsable del incremento del mismo. La modificación del índice complejo tiene la expresión siguiente:

$$\hat{n} = \hat{n}_o + \Delta\hat{n}_{Drude} \longrightarrow \Delta\hat{n}_{Drude} = -\frac{1}{2n_o} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{1}{1 - 1/i\omega\tau} \quad (2.6)$$

donde n_o es el índice del material sin modificar, ω es la frecuencia del haz láser y τ es el tiempo de relajación (asociado a la interacción e-e). Generalmente se asume que el tiempo de relajación escala de forma inversa con la densidad electrónica [Wu05, Sun05]. Por otro lado la expresión de la frecuencia de plasma ω_p viene dada por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_o m^*}} \quad (2.7)$$

donde e y m^* son la carga y la masa reducida del electrón respectivamente, y n_e la densidad de portadores libres.

Considerando que la frecuencia del láser es mucho mayor que la constante de amortiguamiento ($1/\tau$) se puede aproximar la parte real de la variación de índice Δn_{Drude} como:

$$\Delta n_{Drude} = -\frac{n_e}{2n_o n_c} \quad (2.8)$$

siendo n_c la densidad crítica de plasma, que proporciona la densidad electrónica a partir de la cual la reflectividad de plasma empieza a crecer:

$$n_c = \frac{\omega^2 \epsilon_o m_e}{e^2} \quad (2.9)$$

Cuando se alcanza la densidad crítica de portadores, a la frecuencia del haz, el material se vuelve absorbente. En el caso del haz de irradiación, ello da lugar a un fuerte incremento de la absorción produciéndose la ruptura dieléctrica del material.

2.3 Mecanismos de relajación

Hasta el momento se han introducido los procesos básicos de excitación de portadores por pulsos láser en materiales dieléctricos y se ha comentado brevemente la importancia de los intervalos temporales asociados a cada proceso físico. A continuación se explican los principales canales de redistribución y relajación de la energía. La importancia de los mismos radica en que dichos intervalos de tiempo influyen en gran medida en la modificación estructural del material. De este modo los mecanismos de relajación condicionan de forma directa el diseño del perfil temporal de los pulsos láser utilizados para optimizar algún efecto concreto. Los procesos de interacción portador-portador, portador-fonón y los fenómenos de auto-atrapamiento son explicados a continuación.

2.3.1 Interacciones portador-portador y portador-fonón

Como consecuencia de los procesos de excitación explicados se forma un plasma denso de electrones libres. La temperatura del sistema incrementa conforme los portadores libres absorben fotones, lo que aumenta su energía cinética. En los primeros instantes del proceso de generación de portadores libres y mientras que el pulso láser sigue aportando energía, la temperatura del plasma no es uniforme, sobre todo en profundidad.

Finalizado el proceso de excitación la temperatura del sistema se homogeniza como consecuencia de las interacciones coulombianas entre los electrones (interacción portador-portador). Este proceso ocurre en un intervalo de tiempo extremadamente corto (decenas de fs). Una vez el plasma adquiere una temperatura homogénea comienza a interactuar con la red por medio de colisiones inelásticas (interacción portador-fonón). Este proceso de interacción y homogenización con la red se lleva a cabo en una escala de tiempo de picosegundos es decir dos o tres órdenes de magnitud por encima de la escala mencionada para la homogeneización de la temperatura del plasma. En esta escala temporal también comienzan procesos tales como la difusión de calor fuera del volumen irradiado [Ben07] y la recombinación de portadores foto-excitados. Mención aparte merecen los efectos de autoatrapamiento que se describen a continuación.

2.3.2 Generación de defectos

Cuando un material absorbe un fotón con la energía adecuada, éste excita un electrón que promociona a la BV produciéndose instantáneamente un hueco en la BC. El par electrón-hueco, al tener carga opuesta interacciona a través de la atracción coulombiana y permanece ligado formando un sistema denominado excitón, que es neutro y tiene menor energía que la de un sistema de un electrón y hueco libres [EPS86, Son93].

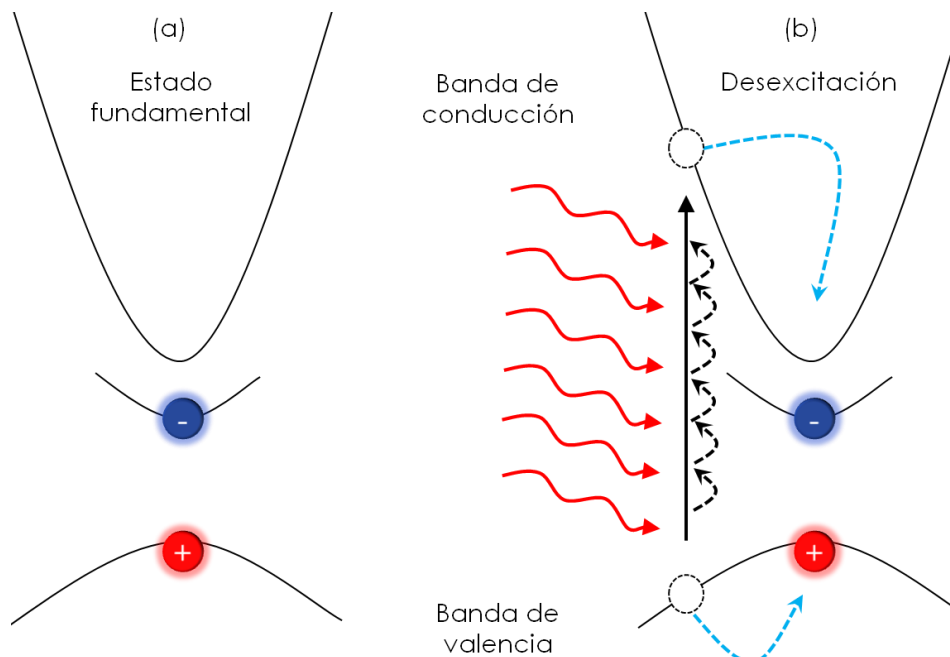


Figura 2.7: Esquema de (a) un excitón y (b) la desexcitación de un electrón por dispersión inelástica que pasa al estado excitónico fundamental.

La generación de este tipo de excitaciones elementales es uno de los principales canales de relajación del plasma de electrones en materiales dieléctricos, conocido como un tipo de fenómeno de auto-atrapamiento. Un par electrón-hueco se relaja a su estado de mínima energía por medio de dispersión inelástica, figura 2.7 (b) [Vas99] o puede ser creado en su estado fundamental por resonancia directa con un electrón en la banda de valencia por medio de absorción multifotónica. Para dieléctricos de zanja ancha el proceso de transito al estado fundamental dura algo menos que un picosegundo desde que finaliza el proceso de excitación. La energía almacenada en el excitón favorece la generación de defectos al ser liberada, ya que origina una redistribución de los átomos de la red del material [Mao04]. La aniquilación del excitón y la reordenación de la red dan lugar a generación de defectos puntuales, vacantes, intersticiales, etc. Este tipo de modificaciones alteran el potencial promedio de la red generando estados

energéticos que difieren de los niveles energéticos de la red inalterada. Como consecuencia las propiedades ópticas del material cambian localmente. Los defectos que involucran estados de carga localizados son conocidos como centros de color, al dar lugar a estados de absorción discretos dentro de la banda prohibida de energía. En general, el tipo de defectos generados en la red dependerá del tipo de estructura de la red y de la polarizabilidad [Mar97, Mao04].

2.3.3 El proceso de ablación

La ablación de materiales dieléctricos utilizando pulsos láser ultracortos ha sido un campo ampliamente investigado durante las últimas décadas. Concretamente en estudios dedicados al tratamiento de zafiro con pulsos láser se han identificado diferentes regímenes de ablación: ablación débil y ablación fuerte [Bra90, Ash97]. Asimismo, el umbral de ablación (transito del régimen débil al régimen fuerte) depende de la duración del pulso láser utilizado y de las propiedades ópticas del dieléctrico. Existen diferentes factores que influyen en esta dependencia, asociados a la excitación y generación del plasma de electrones (duración de pulso y potencia de pico) y a la redistribución de la energía a través del acoplo electrón fonón (propiedades del material).

2.3.3.1 Ablación débil y explosión de Coulomb

La ablación débil conocida en la literatura como *gentle ablation* se produce como consecuencia de la repulsión coulombiana de iones positivos en la superficie del material irradiado con el láser. Este efecto se produce a fluencias bajas o moderadas, a través de la generación de un plasma de electrones en la superficie del material con una densidad aproximada de $n_e \leq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Los electrones, muy ligeros, abandonan la superficie del material, produciéndose un desbalance de carga con una elevada densidad de iones positivos en el área irradiada. En este contexto, se produce la eyección de iones positivos por repulsión coulombiana desde la superficie irradiada con láser, proceso conocido como explosión de Coulomb. El tipo de topografía local en la zona ablacionada es muy característica y se suele describir en términos de “ablación débil” [Ash97, Sto00, Bul04]. A diferencia de otros procesos de eyección de material de la superficie de materiales irradiados por láser, el mecanismo de explosión de Coulomb es un proceso que no es de carácter térmico al no involucrar el calentamiento de la red vía generación de fonones.

Este tipo de ablación ocurre en la escala temporal de picosegundos y es un fenómeno macroscópico en el que se eyectan una cantidad aproximada de iones de $n_i=10^{12}$ por cada pulso, los cuales no se recombinan hasta que han abandonado la superficie. Los cráteres resultantes de la irradiación se caracterizan por tener pocos nanómetros de profundidad, del orden de 20-25 nm. Para esclarecer si este mecanismo de ablación se produce realmente y en qué medida es dominante se han realizado estudios del momento lineal de los iones y las especies neutras durante el proceso de ablación con multi-pulsos en zafiro [Sto00, Ball13]. Los resultados, extraídos de las medidas de la distribución de velocidades, permiten estimar que las especies cargadas provienen de una capa de 2-3 nm y las especies neutras (en el régimen débil) provienen de una capa de 25 nm de profundidad. Un argumento, importante pero no necesariamente determinante, de la existencia del mecanismo de explosión de Coulomb es que se ha observado experimentalmente que las especies con dos cargas positivas adquieren una velocidad doble que los iones con una sola carga positiva [Sto00]. El zafiro ofrece una gran ventaja para elucidar la existencia de este mecanismo ya que el momento lineal de los iones Al^+ y O^+ pueden ser comparado, pudiéndose cotejar así las velocidades de las especies con una y con dos cargas positivas [Sto04].

Por otro lado N. M. Bugakova y colaboradores han modelizado la ablación mediante explosión de Coulomb con un modelo continuo para la dispersión de electrones. En el mismo se simulan sistemas de las mismas características que los ya citados, utilizando las propiedades físicas del zafiro y pulsos de IR centrados en 800 nm y con duraciones de 200 fs. En este trabajo se ilustra la evolución de la intensidad de campo eléctrico generado por el desbalance de carga producido, el cual se debe a que los electrones excitados abandonan la superficie del dieléctrico. Como consecuencia se produce repulsión Coulombiana entre los iones positivos que permanecen en la superficie. El modelo permite estimar que la amplitud campo eléctrico crítica para expulsar un ion es de $6 \cdot 10^{10}$ V/m, y la densidad de energía por unidad de volumen atómico sería de 5 eV/at.

2.3.3.2 Ablación fuerte

El proceso de ablación fuerte en la superficie de un dieléctrico irradiado con láser se caracteriza por ser un proceso violento de eyección de material. Al alcanzarse intensidades ópticas elevadas, la energía en exceso produce un considerable incremento de la temperatura en los primeros picosegundos. De este modo el

material es sometido a una elevadísima presión y como consecuencia se produce una expansión adiabática del área irradiada produciendo la eyección de especies pesadas (tanto atómicas como moleculares), proceso conocido como explosión de fase. El intervalo temporal en el que transcurre el proceso va desde algunos picosegundos hasta unos pocos nanosegundos. Este tipo de mecanismo de ablación ocurre cuando se aplican fluencias altas, capaces de ionizar el material muy por encima del umbral de ruptura dieléctrica ($n_e > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).

La profundidad de los cráteres producidos es mayor que la de los producidos por explosión de Coulomb llegando a alcanzar centenas de nanómetros a fluencias elevadas ($F = 10 \text{ J/cm}^2$ para un pulso de $t_p = 100 \text{ fs}$) [Ash97, Sto00], en la literatura este régimen de ablación se suele denominar como *strong ablation*. Además el tipo de modificaciones superficiales se caracterizan por estar limitadas a un entorno cercano del área irradiada (por debajo de la micra) y generalmente por tener una textura más rugosa.

2.4 Pulsos láser ultracortos

En este apartado se describe la notación matemática utilizada para la representación de la dependencia temporal del campo eléctrico de un pulso láser ultracorto. Asimismo se explica la influencia de la fase espectral en el perfil temporal.

La expresión compleja del campo eléctrico de un pulso láser, limitado por transformada (fase espectral constante), con una distribución temporal Gaussiana se puede expresar como:

$$E(t) = \frac{E_0}{2} e^{-\ln(4)\left(\frac{t}{\Delta\tau}\right)^2} \cdot e^{i\omega_0 t} \quad (2.10)$$

donde $\Delta\tau$ representa la duración de pulso, (anchura a media altura para la curva Gaussiana) y ω_0 representa la frecuencia central del espectro. El espectro del pulso se puede obtener como la transformada de Fourier de la envolvente del campo eléctrico. La figura 2.8 muestra el campo eléctrico de un pulso de 100 fs, con fase espectral plana. En este caso a pesar de trabajar con pulsos láser centrados a una longitud de onda de $\lambda=800 \text{ nm}$ ($\omega_0 \approx 2.35 \text{ fs}^{-1}$), para la simulación se ha modificado la frecuencia para poder distinguir las oscilaciones del campo.

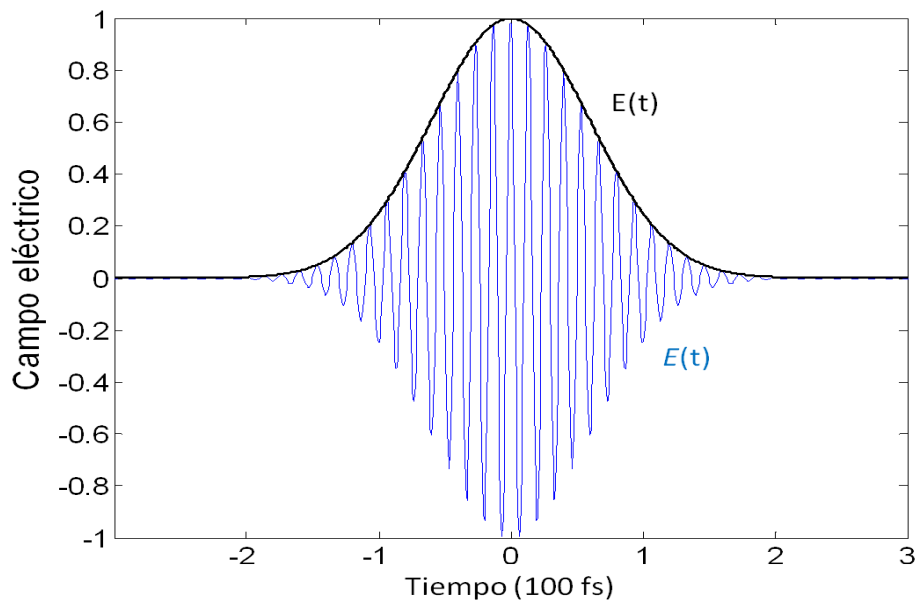


Figura 2.8: Gráfica del campo eléctrico asociado a un pulso láser de 100 fs de duración (anchura a media altura), la línea negra describe la envolvente del campo, la línea azul muestra el campo eléctrico.

Seguidamente se explica la descripción matemática de las dos técnicas utilizadas para el diseño temporal de los pulsos láser modificando únicamente la fase espectral y no la amplitud espectral. Los métodos aplicados se pueden catalogar en analíticos y computacionales.

En el caso del diseño analítico se ha considerado un pulso con una distribución espectral inicial aproximadamente Gaussiana, que se modifica sintonizando los coeficientes del desarrollo en serie de Taylor para la fase espectral. En los experimentos efectuados en el marco de esta tesis se han modulado los coeficientes desde cero hasta cuarto orden.

Para los diseños temporales de pulsos exóticos se han utilizado técnicas de cálculo computacional, ya que el cálculo analítico puede ser extremadamente tedioso o no resoluble. La fase espectral asociada al perfil temporal prediseñado se ha calculado por medio de algoritmos de tipo Gerchberg-Saxton y ocasionalmente de tipo genético.

2.4.1 Diseño temporal basado en métodos matemáticos analíticos

Introducción:

En el dominio de frecuencias, el campo eléctrico de un pulso láser se expresa como:

$$\tilde{E}(\omega) = E(\omega) \cdot e^{-i\varphi(\omega)} \quad (2.11)$$

donde $\varphi(\omega)$ denota la fase espectral, la cual también se puede expresar siguiendo la notación de la función de máscara como: $M(\omega) = e^{i\varphi(\omega)}$. La densidad de potencia integrada permanece inalterada y se puede afirmar que la energía total se conserva, ya que solo se modula la fase espectral y no la intensidad.

Como ya se ha indicado, un pulso se dice limitado por transformada cuando su fase espectral es constante, es decir todas las frecuencias están en fase. Cuando esto sucede el producto del ancho de banda espectral por la duración de pulso es mínimo, (en inglés, *time bandwidth product*) y se satura la desigualdad: $TBP \leq \Delta t \cdot \Delta \omega$. La relación satura a un valor de 0.44 para el caso de una distribución Gaussiana y a 0.31 para el caso de una distribución secante hiperbólica cuadrado. Cuando la fase espectral no es plana, la anchura temporal cambia pero el ancho de banda no, así el TBP es un buen indicador de cuán lejos se encuentra un pulso láser de estar limitado por transformada.

Otra forma de estimar como de lejos se encuentra un pulso de estar limitado por transformada es el parámetro de complejidad [Wei00]. Este parámetro representa la proporción entre la variación más grande (Δ) y el detalle más pequeño (δ) de un pulso, tanto en el dominio temporal como en el espectral, lo que para un pulso Gaussiano conduce a:

$$\eta = \frac{\Delta t}{\delta t} = \frac{\Delta \omega}{\delta \omega} \cong \frac{TBP}{4 \ln(2)} \quad (2.12)$$

La fase espectral juega un papel fundamental en la complejidad del pulso láser, ya que es el parámetro que determina los cambios a retardos temporales largos (Δ) o cortos (δ), y por tanto la complejidad del pulso.

Una forma sencilla de expresar la fase es como suma de potencias de la frecuencia, con ello pueden representarse funciones sencillas a través de su desarrollo en serie de Taylor. Para ilustrar esta idea puede utilizarse una función máscara armónica tipo seno o coseno.

$$M(\omega) = \text{sen}(\omega\tau) = \frac{1}{2} (e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau}) \quad (2.13)$$

De la serie de Fourier de la función seno, se extrae que la fase espectral consiste en la contribución de dos rectas de pendientes $\pm\tau$, aplicadas a cada mitad del espectro respectivamente. Al aplicar esta máscara sobre el campo eléctrico en el dominio de frecuencias y utilizando las propiedades de la transformada de Fourier inversa, se llega a la expresión analítica de la distribución temporal, que adopta la forma de un pulso doble, con una separación temporal de 2τ .

Para el caso más general la fase espectral se puede expresar como una serie de potencias:

$$\varphi(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\phi^{(n)}}{n!} (\omega - \omega_o)^n \quad (2.14)$$

donde $\phi^{(n)}$ son los coeficientes de orden n . En general para el desarrollo experimental del conformado temporal de pulsos láser se han sintonizado estos coeficientes individualmente. Las distribuciones pueden ser simétricas o asimétricas en función de la simetría de la función de fase espectral aplicada, lo que lleva a que potencias pares e impares del desarrollo en serie producen estructuras temporales simétricas y asimétricas respectivamente.

El coeficiente de orden dos introduce fase espectral cuadrática a través de una función parabólica, lo que produce dispersión en la velocidad de grupo o *GDD group delay dispersion*. Este efecto es conocido como “trino” (del inglés *chirp*) o dispersión. Con ello se adelantan las frecuencias altas (bajas) y retrasan las frecuencias bajas (altas) dependiendo del signo de la parábola.

$$\varphi(\omega) = \frac{\phi^{(2)}}{2} (\omega - \omega_o)^2 \quad (2.15)$$

El efecto en el dominio temporal al aplicar este tipo de fase espectral se traduce como un ensanchamiento de la Gaussiana, distribuyéndose la energía a lo largo de un pulso más largo. Sin más que hacer la transformada de Fourier inversa se puede obtener analíticamente la expresión que describe el campo [Wol10]:

$$E(t) = \frac{E_o}{2\gamma^{1/4}} e^{-\left(\frac{t^2}{4\beta\gamma}\right)} \cdot e^{i(\alpha t^2 - \varepsilon)} \quad \alpha = \frac{\phi^{(2)}}{8\beta^2\gamma} \quad \gamma = 1 + \frac{\phi^{(2)}}{4\beta^2}$$

$$\beta = \frac{\Delta t^2}{8\ln 2} \quad \varepsilon = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{\phi^{(2)}}{2\beta}\right) \quad (2.16)$$

donde $4\beta\gamma$ es proporcional a la duración de pulso, α proporciona la pendiente del trino introducido y ε representa un término constante en la fase temporal. La duración de un pulso ensanchado, tomando la anchura a media altura, se puede extraer del factor en el denominador de la exponencial real $4\beta\gamma$ como:

$$\Delta t_{ef} = \sqrt{\Delta t^2 + 16\ln(2)^2 \left(\frac{\phi^{(2)}}{\Delta t}\right)^2} \quad (2.17)$$

Si se impone una fase espectral cuadrática sobre un pulso por transformada de 100 fs centrado en 800 nm se observa un ensanchamiento temporal y un aumento lineal en la frecuencia instantánea $\omega(t) = \omega_o + \Phi^{(2)} \cdot \omega$. La figura 2.9 (a) muestra la fase espectral introducida, que alcanza un valor máximo de ~ 30 rad.

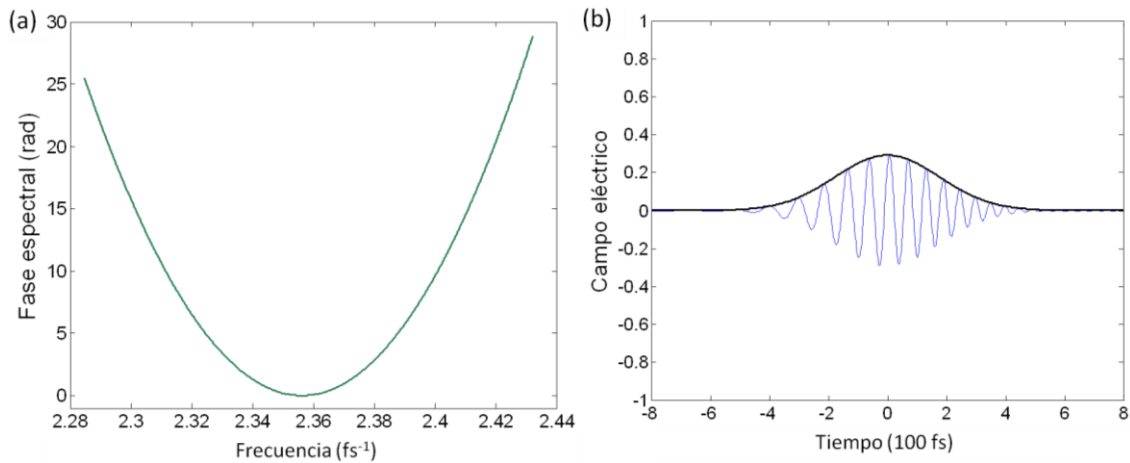


Figura 2.9: (a) Fase espectral cuadrática con un coeficiente de $\phi_2 = 10 \text{ k}\cdot\text{fs}^2$, (b) Campo eléctrico de un pulso láser de 100 fs de duración inicial afectado de fase espectral cuadrática con un coeficiente de $10 \text{ k}\cdot\text{fs}^2$.

En la figura 2.9 (b) se muestra el campo eléctrico del pulso láser resultante al aplicar una fase espectral cuadrática con un coeficiente de $\phi_2=10 \text{ k}\cdot\text{fs}^2$, se ha elegido este coeficiente con el fin de mostrar el efecto de ensanchamiento del pulso y de la variación lineal de la frecuencia instantánea del campo eléctrico.

El efecto sobre la frecuencia instantánea se ha exagerado cambiando la frecuencia central del láser. Así se puede ver como las frecuencias largas se adelantan (intervalo temporal negativo) y las frecuencias cortas se retrasan (intervalo temporal positivo). Debe destacarse que la energía total se conserva en el proceso, ya que solo se ha modulado la fase y no la amplitud del espectro, sin embargo la potencia de pico disminuye. Las graficas en las figura 2.8 (pulso por transformada, fase plana) y 2.9 (b) (pulso ensanchado, fase cuadrática) ilustran este comportamiento conservando el área integrada bajo la envolvente del campo. Como consecuencia de la dispersión sufrida, la duración de pulso pasa de ser 100 fs a 294.7 fs.

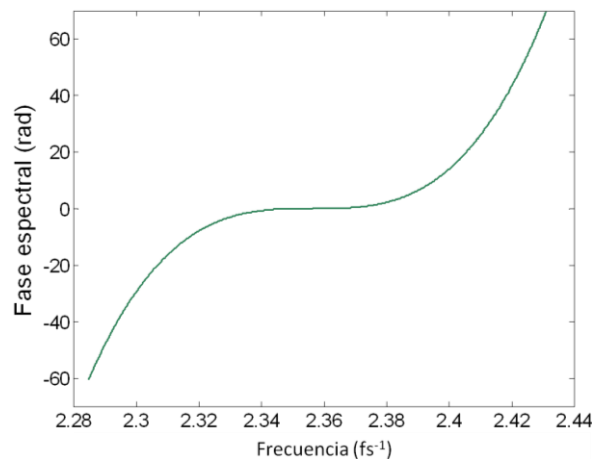


Figura 2.10: Gráfica de la fase espectral cúbica con un coeficiente de $1000 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$.

Otro tipo de fase espectral que proporciona distribuciones temporales de pulso de gran interés viene dada por la dispersión de tercer orden, más conocida como *TOD* (*third order dispersion*). La cual se introduce por medio de una función cúbica de la frecuencia y viene descrita por la fórmula:

$$\varphi(\omega) = \frac{\phi^{(3)}}{6} \cdot (\omega - \omega_0)^3 \quad (2.18)$$

Un ejemplo real de la fase espectral que introduce esta función se muestra en la siguiente gráfica (figura 2.10) para un coeficiente de tercer orden de $1000 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$, con un cambio de fase máximo de 65 rad.

La fase cúbica produce estructuras temporales asimétricas, generando trenes de pulsos. Este tipo de formas temporales se caracterizan por constar de un pulso intenso seguido de post-pulsos o precedido por pre-pulsos dependiendo de si el signo del coeficiente $\Phi^{(3)}$ es positivo o negativo. La morfología y cantidad de los subpulsos depende directamente del coeficiente $\Phi^{(3)}$ y de la duración del pulso por transformada que se modifica con el temporal shaper. La Figura 2.11 muestra una simulación de un pulso de 100 fs de duración afectado de dispersión de tercer orden, con un parámetro de $1000 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$.

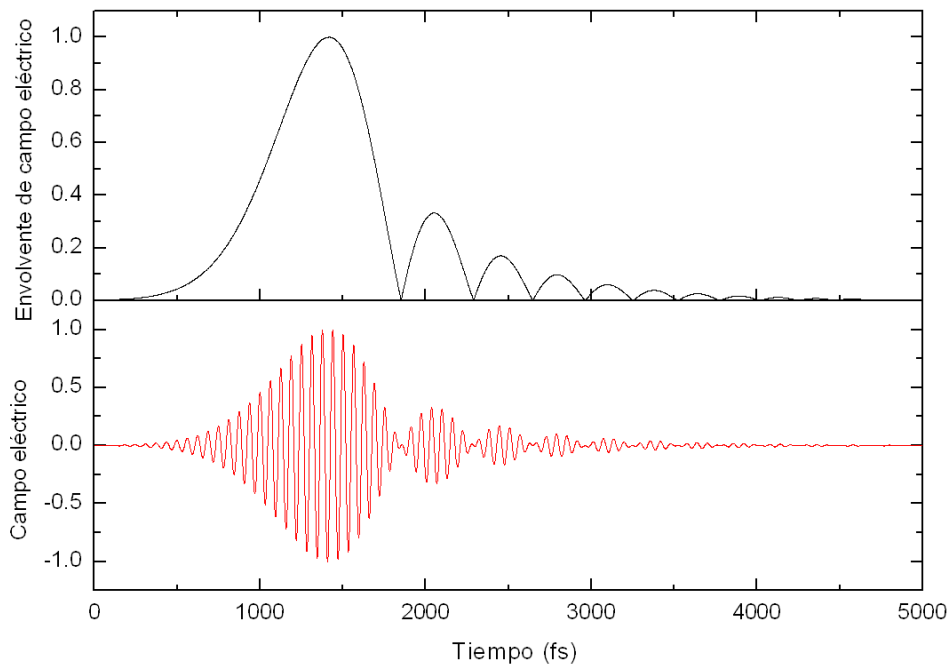


Figura 2.11: Pulso de $\Delta t = 100 \text{ fs}$ afectado por dispersión de tercer orden, con un coeficiente de tercer orden de $\phi^{(3)} = 1000 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$.

Matemáticamente el campo eléctrico en función del tiempo es proporcional al producto de la función de Airy modulada por una función exponencial creciente o decreciente, según se tenga signo negativo o positivo para el coeficiente $\Phi^{(3)}$.

$$E(t) = f \frac{E_o \Delta t}{2\phi} e^{\frac{\ln 2 \left(\frac{2}{3}\tau - t \right)}{\tau_{12}}} \text{Ai} \left(\frac{\tau - t}{\Delta \tau} \right) \quad (2.19)$$

donde los parámetros f y Φ determinan la atenuación, $\Delta\tau$ determina el argumento de la función de Airy y la anchura de los sub-pulsos. El pequeño desfase temporal que sufre el tren de pulsos viene determinado por τ , finalmente τ_{12} es el argumento del que depende la caída exponencial que modula la función de Airy [Wol08].

$$\begin{array}{|c|c|}
 \hline
 f = \sqrt{\frac{\pi}{\sqrt[3]{2} \ln 2}} & \Delta\tau = \frac{\sigma(\phi^{(3)})}{\sqrt[3]{2}} \\
 \hline
 \phi = \sqrt[3]{|\phi^{(3)}|} & \tau = \frac{\Delta t^4}{32\phi^{(3)}[\ln 2]^2} \\
 \hline
 \tau_{12} = \frac{2\phi^{(3)}[\ln 2]^2}{\Delta t^2} & \\
 \hline
 \end{array} \quad (2.20)$$

Ya que la distribución temporal de los pulsos afectados de *TOD* es una función asimétrica, la duración de pulso efectiva se estima a través de la duración de pulso estadística calculada a partir de la desviación típica. Dicha estimación se corrige con un factor constante que traduce desviación típica a anchura a media altura para un pulso con distribución Gaussiana [Wol08]:

$$\Delta t_{ef} = \sqrt{\Delta t^2 + 16 \ln(2)^3 \left(\frac{\phi^{(3)}}{\Delta t^2}\right)^2} \quad (2.21)$$

2.4.2 Diseño temporal basado en técnicas computacionales

Para obtener analíticamente perfiles temporales de interés para este trabajo basta con modular los parámetros del desarrollo en serie de la fase a voluntad. Sin embargo, conjuntamente se ha desarrollado una rutina que permite diseñar la envolvente temporal que se desee como superposición de pulsos Gaussianos individuales. La rutina permite seleccionar la anchura temporal, la intensidad y la posición temporal relativa de los subpulsos que conforman el pulso.

El problema intrínseco a este tipo de diseño, en el caso de modular únicamente la fase, viene dado por la imposibilidad de calcular soluciones de forma analítica mediante transformadas de Fourier. Para salvar este obstáculo se emplea un método iterativo basado en el algoritmo de Gerchberg-Saxton. El algoritmo modifica únicamente la fase espectral, por lo que no hay pérdida de espectro y por lo tanto es un sistema que conserva la energía total del pulso láser. Este tipo de algoritmo fue desarrollado en los 70 con el fin de analizar imágenes de difracción de electrones [Ger71], posteriormente se adaptó para su uso en

sistemas de conformado temporal con modulación de fase [Hac01, Run02]. También cabe destacarse que es un algoritmo muy similar al empleado en la deconvolución de trazas de FROG (sección 2.5) [Tre94].

La figura 2.12 ilustra un ciclo del algoritmo. Durante el proceso de búsqueda de la función de fase espectral existen dos ligaduras, la amplitud del espectro y la forma temporal del pulso, que es el vector objetivo, permanecen inalteradas. Con estos vectores fijos el algoritmo se inicia en el dominio de frecuencias, con la amplitud espectral fija $A_i(\omega)$ y la función de fase espectral aleatoria $\varphi_i(\omega)$. A continuación se aplica el operador transformada de Fourier sobre $E_i(\omega)$ para pasarlo al dominio temporal, donde se sustituye la amplitud resultante $A_i(t)$ por la amplitud diseñada $A_d(t)$, pero manteniendo la fase temporal $\xi(t)$. Al campo resultante se le aplica la transformada de Fourier inversa, obteniendo así el espectro $E_{i+1}(\omega)$, en el cual se sustituye la amplitud resultante $A_{i+1}(\omega)$ por la inicial $A_i(\omega)$, manteniendo en este caso la fase espectral $\varphi_{i+1}(\omega)$. Este proceso requiere entre 5 y 30 ciclos para conseguir cumplir las dos restricciones impuestas, con un margen de error que dependerá de la complejidad del pulso diseñado.

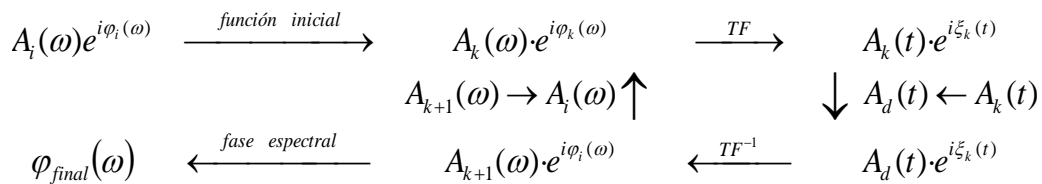


Figura 2.12: Esquema de un ciclo del algoritmo de Gerchberg-Saxton para calcular la fase espectral de un pulso láser prediseñado.

2.5 Óptica no-lineal y caracterización de pulsos ultracortos

La óptica no-lineal estudia los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material debido a la presencia de campos electromagnéticos intensos. Típicamente las fuentes de luz capaces de alcanzar densidades de potencia suficientemente altas como para poner de manifiesto dichas modificaciones son las que producen pulsos láser ultracortos. En esta sección se explican los fundamentos básicos de la óptica no-lineal y de los procesos no-lineales que serán de utilidad en el desarrollo de la tesis para la caracterización temporal de pulsos láser.

2.5.1 Interacciones no-lineales

La descripción de los procesos no-lineales suele realizarse en términos de la polarización no-lineal. La polarización del medio depende funcionalmente del campo eléctrico. Los procesos de tipo no-lineal van asociados a las susceptibilidades eléctricas de orden superior, como se aprecia cuando se desarrolla la polarización en serie de potencias del campo:

$$\vec{P}[\vec{E}] = \vec{P}(0) + \frac{\partial P}{\partial E} \Big|_0 \vec{E} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} \Big|_0 \vec{E}\vec{E} + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} \Big|_0 \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (2.22)$$

Si la intensidad del campo eléctrico es pequeña, solo los dos primeros términos tienen magnitudes apreciables. Los demás son despreciables debido a que las susceptibilidades de orden mayor que uno tienen un valor extremadamente pequeño en la mayoría de los medios materiales. El término de orden cero corresponde a la polarización presente en el material en ausencia de campo, como ocurre en los materiales ferroeléctricos. El término de orden uno corresponde a los fenómenos lineales de refracción y absorción. Cuando el campo eléctrico es suficientemente elevado, los términos de orden dos y superiores pueden dejar de ser despreciables. Las susceptibilidades de orden superior a uno se asocian a las correspondientes derivadas parciales de la polarización respecto del campo divididas por la función dieléctrica, como se muestra en la expresión

$$\chi^{(2)} = \frac{1}{2\varepsilon_0} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} \Big|_0 \longrightarrow [\chi^{(2)}] = mV^{-1} \quad \chi^{(3)} = \frac{1}{6\varepsilon_0} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} \Big|_0 \longrightarrow [\chi^{(3)}] = m^2V^{-2} \quad (2.23)$$

El término de segundo orden viene descrito matemáticamente por un tensor de tercer orden. Éste es sensible a la simetría del material y tiene valor nulo en materiales centrosimétricos, de modo que en materiales con esta clase de simetría no se producen interacciones ópticas no-lineales de segundo orden. Sin embargo, en cualquier medio material se producen interacciones no-lineales de tercer orden, lo que implica un valor no nulo para la tercera derivada de la polarización.

El campo eléctrico que aparece en la expresión del desarrollo perturbativo de la polarización puede provenir de la superposición de campo de diferentes haces. A partir de la superposición de dos ondas planas en una dimensión es

sencillo describir los procesos de segundo orden básicos.

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + cc \quad (2.24)$$

Introduciendo esta expresión (fórmula 2.24) en la que proporciona la polarización de segundo orden (fórmula 2.22) se obtiene la amplitud compleja para cada componente y que se asocian a distintos procesos físicos.

$$\begin{aligned} (SHG) \quad P(2\omega_1) &= \chi^{(2)} E_1^2 & (SHG) \quad P(2\omega_2) &= \chi^{(2)} E_2^2 \\ (SFG) \quad P(\omega_1 + \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2 & (DFG) \quad P(\omega_1 - \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2^* \\ (OR) \quad P(0) &= 2\chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \end{aligned}$$

Los dos primeros corresponden a las contribuciones fundamentales de cada haz a la generación de segundo armónico, (SHG proviene de *second harmonic generation*). El tercer y el cuarto términos corresponden generación por suma y diferencia de frecuencias (SFG por *sum frequency generation* y DFG por *difference frequency generation*), el último término corresponde al efecto de rectificación óptica o contribución al campo electrostático dentro del material (OR *optical rectification*).

2.5.1.a Generación de segundo armónico

La utilización de procesos de generación de segundo armónico en este trabajo está relacionada principalmente con la iluminación del sistema de microscopía con resolución temporal y con la caracterización de pulsos láser ultracortos. Concretamente el mecanismo de SHG asistido por un solo haz láser se ha utilizado para generar un pulso de muestreo (400 nm) en un sistema de microscopía con resolución temporal (haz de excitación a 800 nm). Por otro lado, el proceso de SHG asistido por dos haces se ha utilizado en un sistemas de caracterización temporal, tales como autocorrelación y muestreo óptico resuelto en frecuencias.

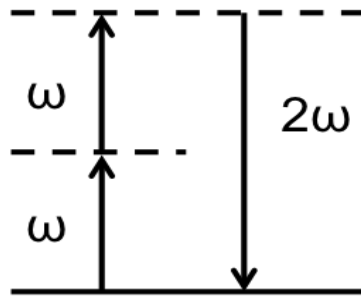


Figura 2.13: Esquema de niveles de energía en el proceso de SHG.

El proceso óptico no-lineal de generación de segundo armónico es un caso particular del efecto de suma de frecuencias, pero con una única frecuencia ω . El diagrama de niveles de energía en la Figura 2.13 ilustra como en este proceso, dos fotones de frecuencia ω interactúan en el seno de un material, de modo que son absorbidos e instantáneamente se emite un fotón con frecuencia 2ω . Los niveles de energía marcados con una línea discontinua y una continua representan respectivamente los estados virtuales y el estado fundamental del sistema. Si un haz láser, con un campo eléctrico monocromático expresado por: $E(t)=E_o \cdot \exp(-\omega t)+c.c.$ incide en un medio no-lineal con susceptibilidad de segundo orden distinta de cero, se tiene una polarización de segundo orden:

$$P^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} E_o E_o^* + (\chi^{(2)} E_o^2 e^{-i2\omega t} + c.c.) \quad (2.25)$$

Se generan dos contribuciones a la polarización, una con frecuencia cero (OR) y otra con frecuencia doble de la fundamental. El término OR no produce radiación electromagnética, ya que su segunda derivada temporal es nula, solo contribuye al campo estático dentro del medio. La generación de segundo armónico se cataloga en tres tipos, que dependen de la polarización del campo incidente tomando como referencia la orientación de los ejes ordinario y extraordinario del medio.

Para el tipo 0 se combinan dos fotones cuya dirección de polarización coincide con el eje extraordinario del medio donde se produce, para el tipo I interactúan dos fotones con polarización paralela al eje ordinario del medio y para el tipo II se tienen dos fotones con polarización ortogonal. En los tres casos se emite un fotón con frecuencia 2ω y con polarización paralela al eje extraordinario.

En el laboratorio se han utilizado pulsos láser de femtosegundos a una frecuencia de 800 nm, cuyo proceso de generación de segundo armónico resulta en un haz con frecuencia centrada en 400 nm. El medio no lineal utilizado fue una lámina de BBO (β -barium borate) orientada para producir generación de segundo armónico de tipo I.

2..1.b Índice de refracción no-lineal y efecto Kerr

La dependencia del índice de refracción con la intensidad de la luz que atraviesa un medio se conoce como *efecto Kerr* y da lugar a fenómenos como el autoenfoco no-lineal y aplicaciones tales como la llamada puerta óptica Kerr. Estos efectos pueden deducirse a partir de la ecuación del desarrollo perturbativo de la polarización. En dicha expresión se define que las componentes del vector \mathbf{P} están asociadas a los correspondientes tensores de susceptibilidad de distinto orden. Como ya se ha indicado, en un medio centrosimétrico la susceptibilidad de segundo orden es nula con lo que se tiene:

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega, \omega, \omega, -\omega) E_j(\omega) \overbrace{E_k(\omega) E_l^*(\omega)}^{|\mathbf{E}(\omega)|^2} \quad (2.26)$$

$\chi_{ijkl}^{(3)}$ es un tensor de cuarto orden con 81 componentes, donde al aplicar los argumentos de simetría de Kleinman este número se reduce a 15 componentes independientes, que en medios isótropos se reducen a solo dos. Aplicando 2.26 en la relación constitutiva de los campos resulta:

$$\bar{D} = \varepsilon_o \bar{E} + \bar{P} = \varepsilon_o \left\{ 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\mathbf{E}(\omega)|^2 \right\} \bar{E} \quad (2.27)$$

donde puede definirse la función dieléctrica efectiva como:

$$\varepsilon = \left\{ 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\mathbf{E}(\omega)|^2 \right\} \varepsilon_o \quad (2.28)$$

A partir de esta última, y usando las expresiones que relacionan ε con el índice de refracción se tiene que:

$$n = n_o + \frac{3\chi^{(3)}}{4cn_o^2\varepsilon_o} I \quad (2.29)$$

El índice de refracción incluye ahora un término adicional que depende linealmente con la intensidad del campo aplicado, a través de la constante n_2 , llamada índice no-lineal (dimensionalmente con unidades inversas a las de la intensidad).

$$n = (n_o + n_2 I) \rightarrow n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4cn_o^2\epsilon_o} \rightarrow [n_2] = m^2V^{-2} \quad (2.30)$$

Esta constante óptica cuyo efecto es despreciable en presencia de campos electromagnéticos débiles, nos indica el valor de la tasa de incremento del índice de refracción en función de la intensidad del láser.

2.5.1.c Puerta óptica Kerr

El efecto conocido como puerta óptica Kerr (OKG, de *optical Kerr gate*) se basa en la birrefringencia inducida en un medio en el que se propaga un pulso óptico intenso polarizado linealmente. El cambio de índice se produce cuando el campo eléctrico del láser hace oscilar los electrones del material en la dirección de polarización. Así, los orbitales de los electrones se deforman en la dirección de oscilación dando lugar a un cambio de índice en dicha dirección. Este mecanismo conduce a que un material isótropo (con el mismo índice de refracción en todas las direcciones) pasa a ser un material uniaxial. En la Figura 2.14 se muestra el esquema de un montaje experimental sencillo para observar el OKG.

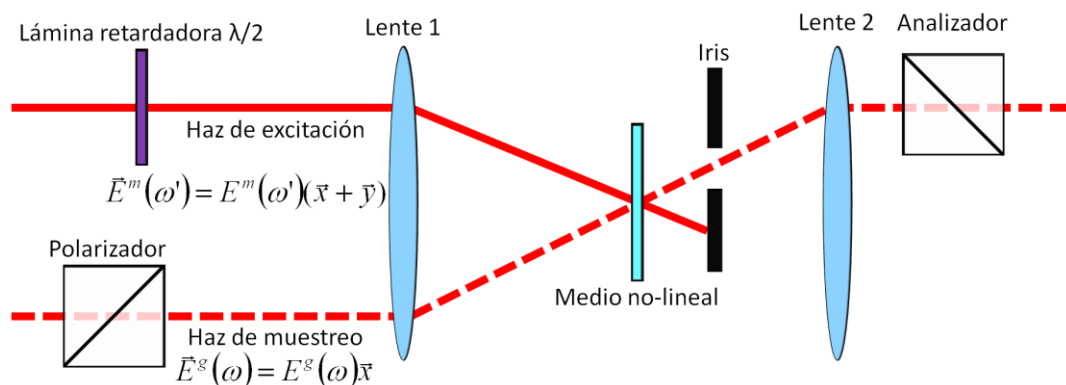


Figura 2.14: Esquema del montaje para medidas de OKG. La línea continua corresponde al haz de excitación y la discontinua al de muestreo.

El sistema consta de dos haces láser con polarización lineal, denominados habitualmente haz de excitación (*pump beam*), con frecuencia ω , y haz de muestreo

(*probe beam*), con frecuencia ω' . El haz de excitación pasa por una lámina retardadora rotando su polarización 45° . Seguidamente, el haz se enfoca en el material no-lineal alcanzando una densidad de potencia de pico en el entorno de 1 GW/cm^2 , modificando su índice de refracción en la dirección de polarización. El haz de muestreo tras atravesar el primer polarizador, se enfoca en el mismo punto del medio no-lineal. Como consecuencia de la birrefringencia inducida por el haz de excitación su polarización rota. Ello permite que una pequeña fracción del haz de muestreo pueda ser transmitida a través del segundo polarizador (analizador), cuyo eje esta rotado y perpendicular con respecto al eje del primer polarizador.

Usando como referencia las direcciones utilizadas en la Figura 2.14 (propagación del haz a lo largo del eje z) y la expresión de la polarización de tercer orden, pueden calcularse las componentes de la polarización en los ejes x e y:

$$P_i^{(3)}(\omega') = \sum_j \left[\chi_{xyy}^{(3)}(-\omega'; \omega', \omega, -\omega) E_i(\omega') E_j(\omega) E_j^*(\omega) + \chi_{xyy}^{(3)}(-\omega'; \omega', \omega, -\omega) E_j(\omega') E_i(\omega) E_j^*(\omega) \right. \\ \left. + \chi_{yyx}^{(3)}(-\omega'; \omega', \omega, -\omega) E_j(\omega') E_j(\omega) E_i^*(\omega) \right]$$

Agrupando los términos se obtienen las componentes ortogonales en x e y:

$$P_x^{(3)}(\omega') = (\chi_{xyy}^{(3)} + \chi_{xyy}^{(3)} + \chi_{yyx}^{(3)}) E_x^m(\omega') E^e(\omega) E^{e*}(\omega) \\ P_y^{(3)}(\omega') = \chi_{xyy}^{(3)} E_y^m(\omega') E^e(\omega) E^{e*}(\omega) \quad (2.31)$$

De estas fórmulas podemos extraer las correspondientes variaciones de susceptibilidad en cada eje que inducen la birrefringencia:

$$\Delta\chi_x = (\chi_{xyy}^{(3)} + \chi_{xyy}^{(3)} + \chi_{yyx}^{(3)}) |E^e(\omega)|^2 \quad (2.32a)$$

$$\Delta\chi_y = \chi_{xyy}^{(3)} |E^e(\omega)|^2 \quad (2.32b)$$

La anisotropía inducida en la susceptibilidad se manifiesta como una anisotropía de índice de refracción y, en consecuencia, en un retraso relativo entre las componentes ortogonales del campo del haz de muestreo. El material se comporta, por tanto, como una lámina retardadora con una birrefringencia que induce una diferencia de fase:

$$\Delta\chi_x - \Delta\chi_y = (\chi_{xyy}^{(3)} + \chi_{xyx}^{(3)})E(\omega)^2 \rightarrow \delta n_l = \frac{2\pi}{n}(\Delta\chi_x - \Delta\chi_y) \Rightarrow \Delta\varphi = \frac{3\pi L}{\varepsilon_0 n_0^2 c \lambda_{\omega'}} (\chi_{xyy}^{(3)} + \chi_{xyx}^{(3)}) I_{\omega}$$

donde I_{ω} es la intensidad del haz de excitación, ε_0 la permeabilidad eléctrica del vacío, n_0 el índice de refracción, c la velocidad de la luz en el vacío, $\lambda_{\omega'}$ la longitud de onda del haz de muestreo y L la longitud del medio no-lineal. Para valores pequeños de $\Delta\varphi$, la intensidad transmitida a través del analizador viene dada por:

$$I_{\omega'}(L) \stackrel{\sin^2 x \approx x^2}{=} I_{\omega'}(0) \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right)^2 \quad (2.33)$$

con lo que la transmitancia resulta:

$$T = \frac{I_{\omega'}(L)}{I_{\omega'}(0)} = \left\{ \frac{3\pi L}{2\varepsilon_0 n_0^2 c \lambda_{\omega'}} (\chi_{xyy}^{(3)} + \chi_{xyx}^{(3)}) I_{\omega} \right\}^2 \quad (2.34)$$

La transmitancia máxima del sistema es aproximadamente de una millonésima parte de la de la intensidad del haz de muestreo cuando el solapamiento espacial y temporal con el haz de excitación es máximo. Con el fin de utilizar una intensidad de pico adecuada se han tenido en cuenta la longitud de onda del láser ($\lambda=800$ nm) y la susceptibilidad dieléctrica de tercer orden del medio no lineal utilizado para este cálculo. Con estas condiciones se ha utilizado una energía máxima de 50-100 nJ por pulso, generalmente a 1 kHz, resultando en una potencia total de 0.05-0.10 mW.

2.5.2 Caracterización temporal de pulsos láser

En los últimos años, paralelamente a las técnicas de generación y conformación temporal de pulsos ultracortos, se han desarrollado diferentes métodos de caracterización temporal cada vez más refinados [Wal09]. Es bien conocido que para la caracterización de pulsos ultracortos se deben utilizar métodos de medida indirectos, en los cuales se hace interaccionar al pulso láser con una réplica del mismo. A continuación se explican en detalle las técnicas utilizadas.

2.5.2.a Técnicas de autocorrelación y correlación cruzada

La técnica de autocorrelación es el procedimiento de caracterización temporal más

extendido. Este método proporciona una caracterización temporal del láser fiable y rápida, pero parcial. Así, las medidas de autocorrelación no resueltas espectralmente, permiten estimar de forma sencilla la duración del pulso (*FWHM full width at half maximum*) pero no su evolución temporal real (a menos que el perfil del pulso sea una función conocida: pulso gaussiano, sech^2 , etc.). Para las medidas de autocorrelación el pulso interacciona con una réplica, mientras que para las medidas de correlación cruzada se hacen interaccionar dos pulsos diferentes.

En la Figura 2.15 se muestra el esquema de un autocorrelador de tipo colineal o interferométrico. El mismo está configurado esencialmente como un interferómetro de Michelson [HEC02]. El haz entrante se separa mediante un divisor de haz en dos réplicas cuyo retraso temporal relativo se controla mediante una línea de retardo óptico variable. Los dos haces se superponen finalmente en un elemento no-lineal donde interaccionan.

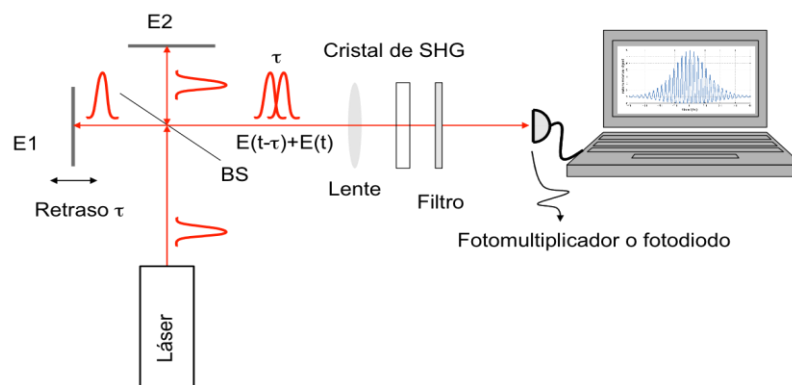


Figura 2.15: Esquema de un autocorrelador colineal basado en el proceso de generación de segundo armónico.

La señal generada en el mismo (señal de segundo armónico, medida mediante un fotodiodo,...) corresponde a la integral de autocorrelación de intensidades para un retardo temporal relativo (τ) determinado:

$$A(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (2.35)$$

Si $I(t)$ e $I(t-\tau)$, son la misma función de intensidad se denomina integral de autocorrelación. Si en el esquema de la figura 2.15 se sustituye la réplica del pulso, por un pulso con un perfil temporal de intensidades diferente, $I'(t-\tau)$ la función resultante es la traza de correlación cruzada de ambos pulsos.

La Figura 2.16 ilustra las trazas de autocorrelación interferométrica en azul e intensométrica en rojo, para un pulso con distribución Gaussiana.

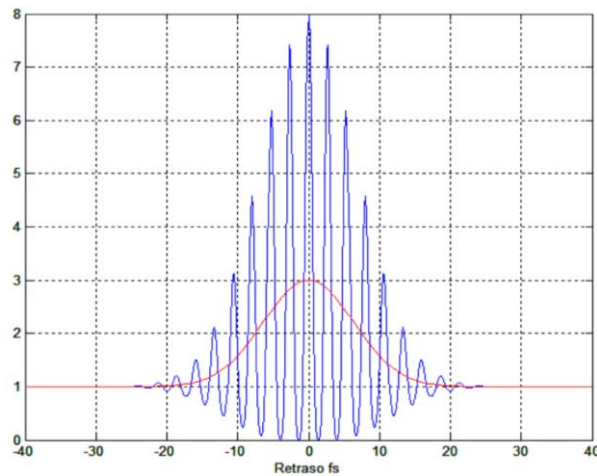


Figura 2.16: Trazas de autocorrelación interferométrica (azul) e intensométrica (rojo).

2.5.2.b Muestreo óptico resuelto en frecuencias (FROG)

La medida de trazas de autocorrelación no proporciona información sobre la fase, tanto espectral como temporal, y tampoco facilitan el perfil temporal de intensidad del pulso. Con el fin de determinar la evolución de la intensidad y de la fase, se han desarrollado técnicas híbridas, que combinan la adquisición de información temporal y espectral. De este modo si se utiliza la técnica de autocorrelación y la señal resultante se resuelve en frecuencias, se puede caracterizar el pulso completamente. Para extraer la información de estos *mapas* de tiempo y frecuencia es necesario el uso de algoritmos de deconvolución [Del94], cuya matemática depende del mecanismo físico no-lineal utilizado para producir la señal de correlación.

Con el fin de realizar una caracterización completa de los pulsos láser se han desarrollado diversas técnicas de entre las cuales, una de las más versátiles y fiables es la conocida como sistema de muestreo óptico resuelto en frecuencias (*FROG*, por *frequency resolved optical gating*) [Tre93, Tre94, Del94, Del96, Kan96].

Dicha técnica fue desarrollada por R. Trebino a principios de los noventa [Tre93] y permite determinar con exactitud la evolución temporal de la intensidad y de la fase de un pulso láser ultracorto. Típicamente las funciones complejas que describen el campo eléctrico del láser en función del tiempo y de la frecuencia

vienen dadas por las fórmulas:

$$E(t) = \text{Re}\left\{\sqrt{I(t)} \exp(i\omega_0 t - i\varphi)\right\} \quad (2.36.a)$$

$$\tilde{E}(\omega) = \sqrt{\tilde{I}(\omega - \omega_0)} \exp(i\tilde{\varphi}(\omega - \omega_0)) \quad (2.36.b)$$

donde ω_0 es la frecuencia central del pulso, φ representa la fase e I representa la intensidad. La fase temporal del pulso puede ser función del tiempo $\varphi = f(t)$. Cuando la caracterización espectral y temporal puede obtenerse de forma biunívoca mediante una transformada de Fourier, se dice que el pulso está limitado por transformada (TL, *transform limited*). En otro caso no es posible acceder a su espectro conocido el perfil temporal de intensidades y viceversa, a no ser que junto a los perfiles de intensidad se conozca también la fase. El resultado de medir una traza de FROG son los llamados espectrogramas (sonogramas en el campo de la acústica, E. B. Treacy [Tre71]), figuras tridimensionales que representan intensidad de señal no-lineal en función del tiempo y de la frecuencia. En la figura 2.17 se muestra un ejemplo correspondiente a una traza de FROG experimental generada a partir de un pulso doble, donde los ejes ortogonales corresponden al tiempo y la frecuencia (longitud de onda).

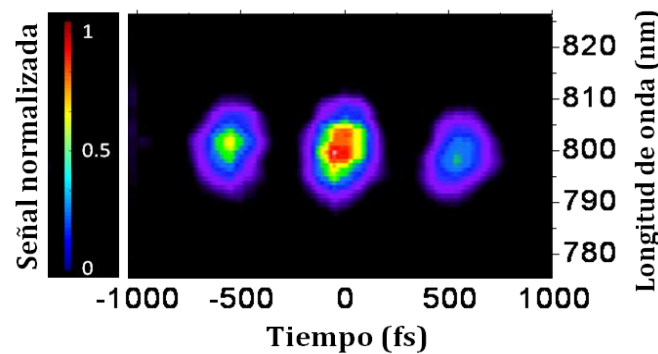


Figura 2.17: Traza experimental de PG-FROG correspondiente a un pulso doble.

La función matemática que se utiliza para expresar de forma rigurosa la representación de la señal de FROG en función del tiempo y de la frecuencia viene descrita por la fórmula:

$$S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) g(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (2.37)$$

donde $g(t-\tau)$ es denominada como función puerta (*gate function*) y cuya expresión analítica depende del fenómeno no-lineal asociado a la configuración del sistema.

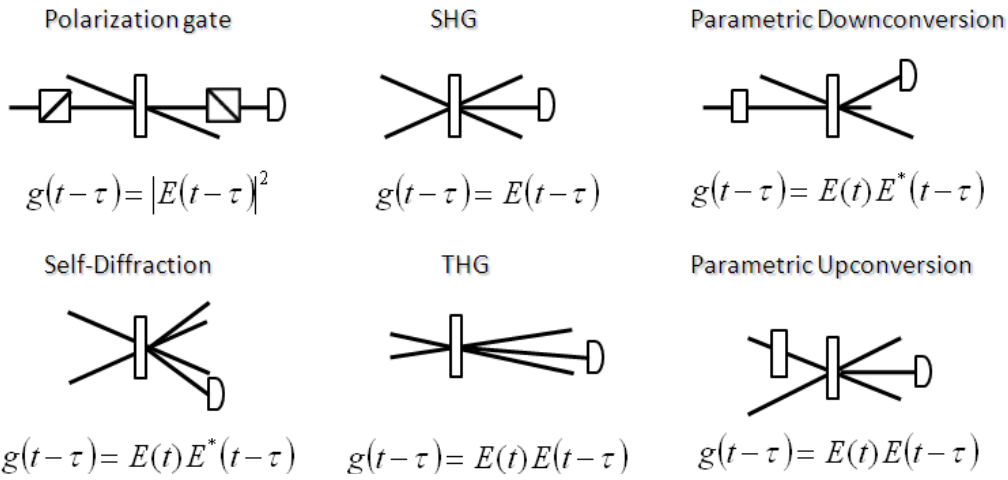


Figura 2.18: Configuraciones experimentales de *FROG* con sus correspondientes funciones de puerta, tomado de [Tre94].

La Figura 2.18 ilustra de forma esquemática diferentes configuraciones de *FROG* basadas en diferentes mecanismos de interacción [Tre94]. En la misma se indica también la correspondiente expresión matemática de la función puerta.

La configuración implementada para esta tesis corresponde al montaje basado en *polarization gate* o *PG*. Para *PG-FROG* la intensidad que se trasmite a través del sistema (ver Figura 2.17), y que se mide a una determinada frecuencia y un determinado retardo, se puede expresar como:

$$g^{PG}(t-\tau) = |E(t-\tau)|^2 \rightarrow I_{FROG}^{PG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) |E(t-\tau)|^2 \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (2.38)$$

Con la anchura y altura de una traza de *FROG* se puede inferir cual es la anchura total (pedestal o anchura a mitad de máximo) de la traza de autocorrelación y del espectro del pulso. Además tanto *PG FROG* como *SD FROG* permiten conocer el signo del chirp, observando la inclinación de la traza. La cuantificación precisa de cualquiera de estos parámetros requiere del uso de un algoritmo de recuperación de fase (phase retrieval) que se describe a continuación.

Algoritmo de deconvolución para las trazas FROG experimentales

El programa de análisis de datos utiliza un algoritmo de deconvolución para obtener, a partir de la traza de FROG experimental, la evolución temporal de la fase y del perfil de intensidad del campo eléctrico del láser [Tre93, Kan94]. El algoritmo se basa en transformaciones de Fourier iterativas [Del94]. La dificultad principal del proceso yace en el hecho de que se trabaja en un espacio complejo de dos dimensiones. El algoritmo, no obstante, funciona satisfactoriamente incluso para perfiles temporales complejos y en casos en los que la traza está afectada por niveles de ruido elevado. La convergencia es rápida en la mayor parte de los casos, típicamente unos segundos.

El esquema del proceso iterativo de ajuste se muestra en la figura 3.21. A partir de la ecuación que describe un espectrograma, podemos definir la amplitud de campo, como la raíz de la intensidad [Del94], donde la intensidad se entiende como la señal de un punto de la traza FROG de coordenadas ω, τ . Realizando una transformada de Fourier unidimensional de la señal de FROG en frecuencias, pasamos de $E_{sig}(\omega, \tau) \rightarrow E_{sig}(t, \tau)$. A continuación se integra esta señal respecto del retardo τ obteniéndose la dependencia temporal $E(t)$. Introduciendo ésta última en la ecuación del espectrograma se obtiene el valor teórico de la traza de PG FROG que se comparará con la traza experimental.

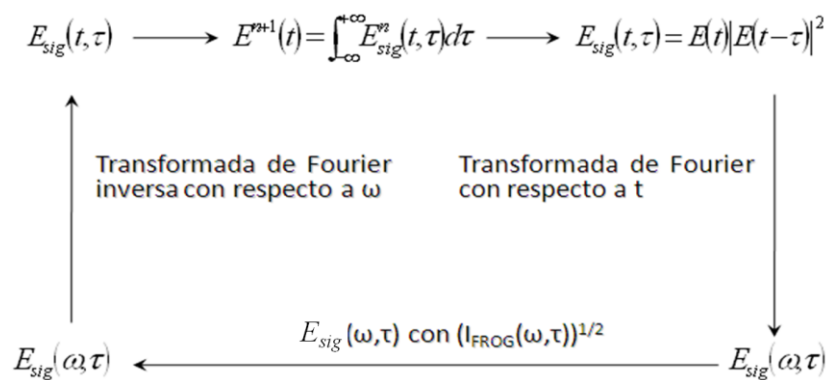


Figura 2.18: esquema detallado de una iteración del algoritmo de deconvolución.

El número de iteraciones vendrá determinado por la precisión que se desee y por lo rápido que converja la función. El error de la traza calculada se estima mediante el método de mínimos cuadrados comparando la traza experimental y la obtenida en cada iteración. La siguiente expresión muestra el error cometido en el

ajuste, para la traza generada en la iteración n y la traza obtenida experimentalmente.

$$\varepsilon_{FROG}^{(n)} = \left[\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left| I_{FROG}^{(n)}(\omega_i, \tau_j) - I_{FROG}(\omega_i, \tau_j) \right|^2 \right]^{1/2} \quad (2.39)$$

Capítulo 3

Técnicas experimentales

En este capítulo se describen las técnicas empleadas en los experimentos de interacción de pulsos láser ultracortos con dieléctricos, ya sea en régimen dinámico o estático. Se comienza explicando el sistema de generación y conformación temporal de pulsos. Seguidamente se explican las técnicas de caracterización temporal de pulsos láser ultracortos. En el tercer bloque se explica la técnica de microscopia óptica con resolución temporal, que permite investigar la evolución de los procesos involucrados durante la ablación de la superficie irradiada.

3.1 Conformado temporal de pulsos ultracortos amplificados

Hace tres décadas que se implementó el primer amplificador CPA de pulsos ultracortos [Str85]. Desde entonces, el control sobre la duración y la estructura temporal de los pulsos láser ultracortos ha sido objeto de una intensa labor científica. Las técnicas de control del perfil temporal del pulso mediante manipulación espectral tienen su primer antecedente en la generación de pulsos de fs por expansión espectral en fibras (automodulación de fase) seguidos de compresión temporal mediante sistemas de primas.

En general todo sistema de conformación temporal hace uso de un pulso láser con un ancho de banda elevado y tres etapas fundamentales.

- Dispersión espacial cromática del pulso en sus componentes espectrales
- Manipulación espectral en el plano de Fourier del sistema óptico
- Recombinación espacial de las frecuencias y recolimación del haz

En lo que sigue describimos los elementos que constituyen el sistema de conformación temporal de pulsos ultracortos amplificados.

3.1.1 Sistema de generación y amplificación de pulsos láser ultracortos

El láser comercial que genera los pulsos de femtosegundos usados en los experimentos está compuesto por dos subsistemas: un oscilador láser (Tsunami, Spectra Physics) y un amplificador regenerativo de tipo CPA (Spitfire Pro, Spectra Physics) con sus correspondientes láseres de bombeo (Figura 3.1).

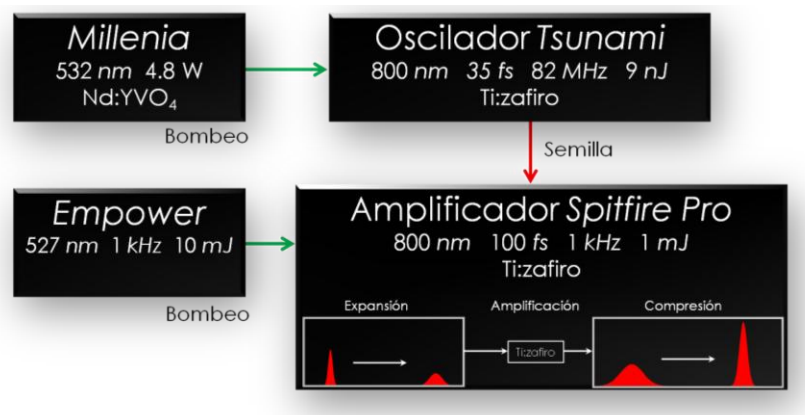


Figura 3.1: Esquema del sistema de amplificación de pulsos de fs.

El sistema genera pulsos láser de 1 mJ y 120 fs de duración temporal (anchura a media altura) a una frecuencia de repetición máxima de 1 kHz . La longitud de onda central y el ancho de banda empleados en los experimentos llevados a cabo son: $\lambda_0 = 800\text{ nm}$ y $\Delta\lambda = 7.2\text{ nm}$.

El medio de ganancia utilizado en ambos sistemas es un cristal de Ti:zafiro. En el medio se sustituye una pequeña proporción de los iones de aluminio Al^{3+} presentes en el zafiro, por iones de Ti^{3+} provenientes del óxido Ti_2O_3 , modificándose así los niveles de energía. Al dopar el zafiro con iones de titanio resulta un espectro de emisión centrado en el infrarrojo, con un ancho de banda excepcionalmente amplio (ver figura 3.2). Por ello se elige este cristal como medio activo para sistemas láser de generación y amplificación de pulsos ultracortos.

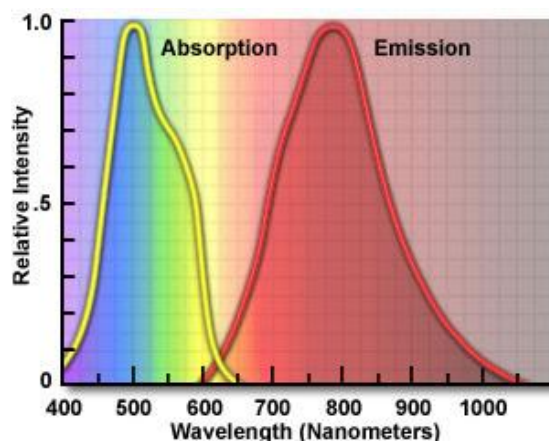


Figura 3.2: Espectros de absorción y emisión para el Ti:zafiro.

La etapa de generación de pulsos cuenta con un láser de bombeo y un oscilador de femtosegundos. La unidad de bombeo (Millenia, Spectra Physics) consiste en un láser continuo de estado sólido cuyo medio activo es un cristal dopado con iones Nd^{3+} (Nd:YVO_4). El Millenia emite a una longitud de onda de 1064 nm y mediante un cristal doblador se duplica la frecuencia de bombeo del oscilador a 532 nm , cercana a la longitud de onda central del espectro de absorción del Ti:zafiro. El subsistema oscilador se basa en la técnica de anclado de modos. Utilizando esta técnica los modos longitudinales del láser oscilan en fase. Así en régimen pulsado el oscilador proporciona pulsos con un amplio ancho de banda de hasta 30 nm lo que corresponde a pulsos de aproximadamente 30 fs de duración. El sistema es sintonizable en el intervalo de 720 nm y 1050 nm por medio de un sistema de prismas y una apertura rectangular regulable. En particular para el

modelo de oscilador Tsunami el tiempo que tarda un pulso en recorrer el sistema completo (roundtrip, tiempo empleado en recorrer dos veces la distancia entre los espejos de la cavidad) es de 12.2 ns lo que proporciona una frecuencia de repetición de 82 MHz , con una energía cercana a la decena de nano Julios. El haz a la salida del oscilador atraviesa un filtro espectral de tipo Gaussiano que apodiza el ancho de banda espectral al requerido por la configuración actual del amplificador. En resumen, el haz que ingresa en el amplificador tiene una duración de pulso de 100 fs , a una longitud de onda central de 800 nm y con una energía por pulso de $\sim 9 \text{ nJ}$ y una frecuencia de repetición de 82 MHz .

La fase de amplificación está compuesta a su vez por dos subsistemas, un sistema de bombeo (Empower, Spectra Physics) y un amplificador de Ti:zafiro (Spitfire Pro, Spectra Physics). El sistema de bombeo, es un láser pulsado de estado sólido que emite en 527 nm por lo que es óptimo para excitar el medio activo. Este modelo posee una excelente estabilidad, menor que el 0.5% rms para un tren de pulsos a una frecuencia de repetición de 1 kHz , con una energía de 1 mJ . Como ya se ha mencionado, el amplificador se basa en la técnica de amplificación de pulsos ensanchados por trino (CPA, *chirped pulse amplification*). La amplificación se realiza en tres etapas: ensanchamiento temporal del pulso, amplificación del mismo y recompresión temporal del haz amplificado [Stri85]. La potencia de pico del láser disminuye drásticamente al expandir temporalmente la energía del láser, así se evita el dañado del medio activo. A consecuencia del ensanchamiento temporal, el pulso semilla no alcanza potencias de pico peligrosas al ser amplificado. La etapa de ensanchamiento se produce introduciendo una cantidad controlada de “trino”, que equivale a introducir un desfase en el tiempo de vuelo de las componentes espectrales. Para separar las frecuencias y recombinarlas se utiliza un sistema expensor de pulsos en multipaso. Éste consta de una red de difracción y un sistema de espejos, entre los que se encuentra un espejo cilíndrico.

El pulso que ingresa en la fase de amplificación tiene una duración aproximada de $\sim 350 \text{ ps}$. En esta etapa la energía del pulso es amplificada hasta 10^6 . La semilla que proviene del oscilador se introduce en la cavidad y se enfoca en el medio activo junto al haz de bombeo. El pulso a amplificar se selecciona utilizando un sistema compuesto por dos células de Pockels y un polarizador de lámina delgada. En virtud del efecto Pockels estas células introducen una rotación en la polarización del haz entrante, el ángulo de rotación depende de la magnitud de la birrefringencia inducida que a su vez depende del voltaje aplicado. El tiempo

de conmutación de las células es de aproximadamente ~ 1 ns. De forma simplificada, la primera célula se encarga de seleccionar los pulsos semilla entrantes en la cavidad para ser amplificados, mientras que la segunda se sincroniza para extraer el pulso seleccionado tras varios pasos a través de la cavidad y del medio activo. La frecuencia de extracción del amplificador viene determinada por la frecuencia que impone la electrónica que controla las células de Pockels, siendo como máximo 1 kHz, que es la frecuencia de repetición del láser de bombeo, o múltiplos enteros de la misma.

En la última etapa del amplificador se encuentra el sistema de compresión (figura 3.1). Este sistema se encarga de recomprimir el pulso temporalmente a su duración inicial. Para ello el montaje óptico del compresor es simétrico al montaje óptico del expansor, lo que garantiza que se revierta el desfase inducido en la fase espectral. La posición del compresor se optimiza monitorizando la señal de salida con un autocorrelador o un sistema FROG. La filosofía de ajuste es maximizar la señal del autocorrelador o minimizar la inclinación de la traza de FROG (ver sección 3.3), garantizándose duración mínima o fase espectral plana respectivamente. La figura 3.3 muestra una fotografía del sistema de generación de pulsos láser ultracortos amplificados.

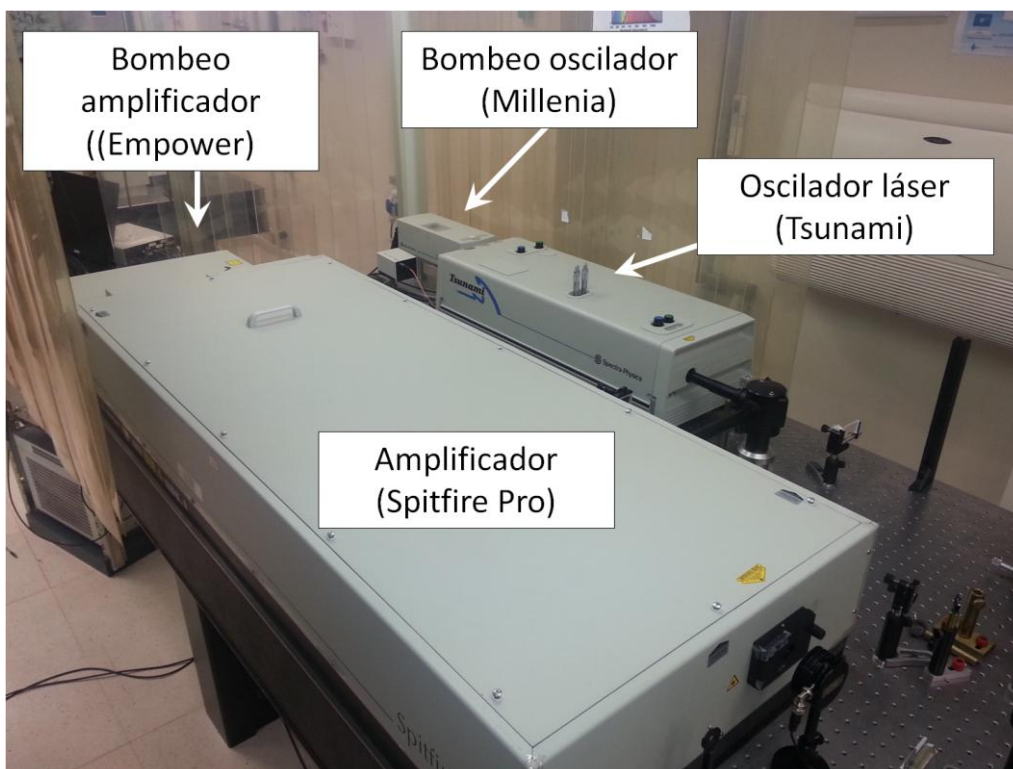


Figura 3.3: Foto del sistema de generación de pulsos láser ultracortos amplificados.

3.1.2 Sistema de conformación temporal I: Fundamentos

Un sistema de conformado temporal de pulsos ultracortos es una herramienta capaz de modificar la distribución temporal de intensidad del pulso láser, modulando la amplitud y/o la fase del espectro de frecuencias del mismo. Las restricciones en el cambio imprimido en la estructura temporal vienen dadas principalmente por la anchura espectral del láser y por la máxima modulación que puede inducirse en la fase espectral del pulso que se desee manipular.

La figura 3.4 muestra el esquema básico del montaje experimental [Wei00]. En primer lugar se tiene un sistema compresor de pulsos de dispersión nula. En el mismo, las componentes espectrales del haz entrante son dispersadas angularmente mediante una red de difracción. Seguidamente una lente cilíndrica se encarga de colimar el haz y separar las frecuencias en una dimensión. El espectro del pulso se distribuye homogéneamente en el plano de Fourier del sistema a lo largo del eje transversal. En el plano de Fourier se sitúa el modulador espacial de luz, que se encarga de manipular la fase de las componentes espectrales.

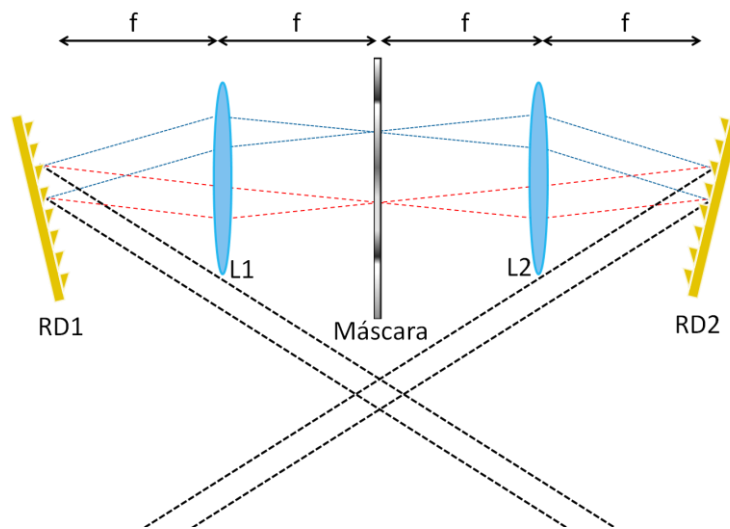


Figura 3.4: Esquema básico de funcionamiento de un sistema de conformado temporal de pulsos láser ultracortos, sistema $4f$ formado por dos lentes (L) y dos redes de difracción (RD) situados a una distancia f igual a la focal de las lentes.

Seguidamente por medio de un segundo par lente-red, que forma un brazo simétrico al primero, las frecuencias se recombinan y se obtiene un haz colimado

con su tamaño inicial. Así las redes de difracción quedarían a una distancia focal de la lente más cercana, y las lentes a una distancia $2f$ entre sí, formando un telescopio cilíndrico de magnificación unidad. Asumiendo un pulso entrante limitado por transformada y una correcta alineación del sistema, la condición de dispersión nula se conserva a la salida del sistema. Esta condición se satisface únicamente cuando las distancias cumplen la condición $4f$ [Mar88, For84, Fro83], es decir todos los elementos están espaciados a la distancia focal de las lentes figura 3.4. Idealmente el sistema opera bajo ciertas condiciones de trabajo como son: condición de lentes delgadas para evitar aberración cromática y dispersión, redes de difracción con respuesta espectral plana, etc. En sistemas de conformado que modulan pulsos láser inferiores a 50 fs es adecuado adaptar el sistema para que estas condiciones se satisfagan, por ejemplo cambiando las lentes por espejos cilíndricos para evitar efectos dispersivos de orden superior.

Las ecuaciones que rigen el comportamiento del subsistema $4f$ se describen en la sección 3.1.4 donde se hace una descripción del diseño en función de las necesidades y restricciones inherentes al montaje experimental.

El segundo elemento que compone el montaje es un modulador espacial de luz, que, como se ha comentado, se sitúa en el plano de Fourier del sistema óptico. Dicho elemento, más conocido por su acrónimo *SLM* (del inglés *spatial light modulator*), es capaz de introducir una máscara (función de modulación $M(\nu)$) que permite modificar el espectro en fase o amplitud. Matemáticamente la expresión del campo eléctrico del láser a la entrada y a la salida del sistema se transforma de forma biyectiva por medio de la función máscara:

$$E_{out}(\nu) = M(\nu) \cdot E_{in}(\nu) \quad (3.1)$$

donde ν es la frecuencia. Esta expresión también se puede escribir en el dominio del tiempo, valiéndose del teorema de convolución [Jam95].

$$E_{out}(t) = M(t) E_{in}(t) \quad (3.2)$$

De este modo se tienen las herramientas necesarias para poder calcular de forma analítica la máscara espectral necesaria para acceder a la estructura de pulso deseada, teniendo en cuenta las limitaciones mencionadas anteriormente.

3.1.3 Sistema de conformación temporal II: modulador espacial de luz

El sistema de conformado temporal puede utilizar diferentes tipos de modulador espacial de luz. Los más comunes son: moduladores de cristales líquidos (LC-SLM) [Wei00], moduladores acusto-ópticos (AOM) [Tul97, Dug97] y moduladores de espejos deformables (DM) [Her91]. El sistema experimental utilizado en esta tesis (sección 3.1.4) para el conformado de pulsos se vale de un modulador espacial de luz de cristales líquidos nemáticos, concretamente de la marca Jenoptik modelo SLM-S320(d).

Utilizando un modulador espacial de luz se pueden inducir cambios tanto en la amplitud del espectro como en la fase espectral [Ple07]. Para el caso de la modulación en amplitud se pueden utilizar dos sistemas: un SLM con máscara doble (dos arrays planoparalelos de pixeles) o un SLM con una sola máscara situada entre dos polarizadores cruzados [Wei00]. El efecto en ambos casos es el mismo, dependiendo de la máscara de fase introducida en el SLM se puede variar la transmitancia de una componente espectral concreta, modificándose así su amplitud. En el caso del sistema experimental utilizado se modula solamente la fase espectral, con un SLM de una sola máscara [Hac01]. De este modo la transmitancia se conserva si el dispositivo está correctamente configurado, ya que solo se introduce un retardo relativo en el tiempo de vuelo para las componentes espectrales. El sistema está correctamente alineado cuando la polarización del láser, que es horizontal, corresponde con el eje extraordinario del SLM.

El dispositivo físico del modulador consta de un array de 320 pixeles distribuidos a lo largo de una ventana de 32 mm de ancho. Cada pixel tiene una altura de 13 mm y una anchura de 100 μm , con 97 μm de zona activa y un espaciado (zona pasiva) de 3 μm . Cada célula de cristal líquido (pixel, figura 3.5 (a)) se confina entre dos láminas de vidrio, las cuales llevan acoplados dos electrodos (transparentes) capaces de generar una diferencia de potencial (figura 3.5 (b)). Inicialmente debido a la ausencia de campo y a su forma alargada, las moléculas de cristal líquido están orientadas paralelamente a las láminas lo que resulta en un índice de refracción anisótropo. Al introducir una diferencia de potencial a los electrodos, las moléculas de cristal líquido se alinean de forma homogénea rotando cierto ángulo, lo que genera un cambio en el índice de refracción, pasando a ser un medio uniáxico. En la figura 3.5 (c) se ilustra el efecto de birrefringencia inducida con una imagen, para un SLM configurado en

modulación de amplitud. El SLM se combina con dos polarizadores cruzados y se introduce una máscara tipo peine (diferentes espaciados para cada máscara proporciona las diferentes imágenes de transmisión). Los máximos y mínimos de las imágenes de la transmisión del sistema corresponden a los máximos y mínimos de las máscaras.

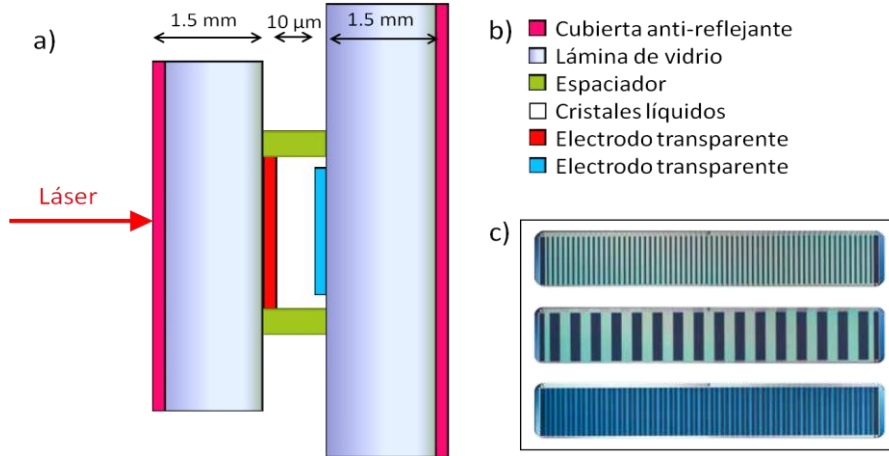


Figura 3.5: (a) Diagrama esquemático de la sección de una celda de cristal líquido correspondiente a un pixel del SLM, (b) leyenda del esquema y (c) vista frontal de array de 320 pixeles con diferentes máscaras aplicadas.

El ángulo en el que se orientan las moléculas de cristal líquido depende del voltaje aplicado, por lo que la variación en el índice de refracción extraordinario también depende del voltaje. A su vez esta variación produce un desfase en el tiempo de vuelo. La fase inducida correspondiente al eje extraordinario del medio depende del índice de refracción ordinario $n_o=1.51$ (con $n_e = 1.75$ para $V = 0$ voltios, calibrados a 633 nm), del índice de las láminas de vidrio n_g (1.53) y de la variación de índice extraordinario producida al variar el voltaje. Además depende de d (10 μm) y g (1.5 mm) que corresponden a la longitud de la celda de cristales líquidos y a la longitud de cada lámina que confina cada pixel. La fase de la componente extraordinaria viene dada por la expresión:

$$\phi_e = \frac{\omega}{c} (\Delta n(\omega, V) \cdot d + (n_o(\omega) + 2n_g(\omega)) \cdot g) \quad (3.3)$$

La diferencia de fase con respecto al eje ordinario de cada pixel se expresa como la diferencia de las fases:

$$\Delta\phi(\omega, V) = \phi_e - \phi_o = \frac{\omega}{c} \Delta n(\omega, V) \cdot d \quad (3.4)$$

Como queda patente en ambas fórmulas el desfase depende de la longitud de onda del láser y del voltaje. En las condiciones experimentales impuestas por el sistema de generación de pulsos ultracortos, la longitud de onda a considerar será 800 nm. La variación de índice con la longitud de onda para un mismo pulso es prácticamente despreciable, a pesar del amplio ancho de banda espectral (~ 7 nm) asociado a cada pulso. La variación del índice (extraordinario) es inferior al 0.1 %. Para el espectro del pulso cuando ha caído $1/e^2$ se tiene una variación ($\Delta n = n_e - n_o$) de $\Delta n_1 = 0.2203$ a $\lambda_1 = 785$ nm y $\Delta n_2 = 0.2186$ a $\lambda_2 = 815$ nm. Con ello, la dependencia del índice de refracción extraordinario con el voltaje introducido, es la que rige el control sobre la fase introducida y debe calibrarse antes del proceso de conformación de pulsos.

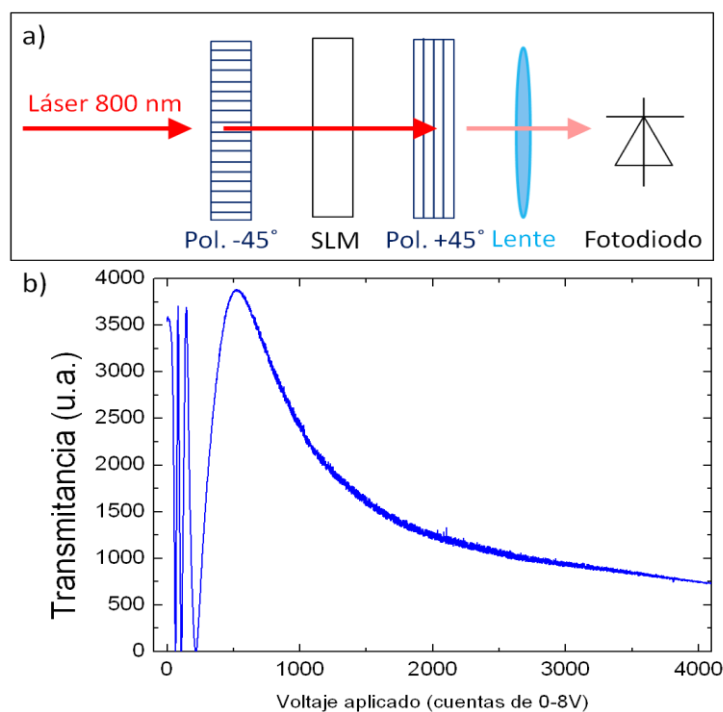


Figura 3.6: (a) Esquema del sistema para la calibración del SLM, (b) curva experimental de calibración que representa la transmitancia a través del sistema de calibración en función del voltaje aplicado al SLM.

Para obtener la curva de calibración del sistema se utiliza un montaje externo al TS donde se mide la transmitancia del SLM a 800 nm. El montaje, descrito en la figura 3.6 (a), consiste en una fuente de luz con polarización horizontal, dos polarizadores cruzados entre sí, con sus ejes a un ángulo de 45° con respecto a la polarización de entrada y un fotodiodo que recoge la luz que atraviesa el sistema. El SLM se sitúa entre los dos polarizadores, aplicándose un

voltaje que escala de 0 a 8 V (modo de “high voltage” según manual) y que resulta en una birrefringencia inducida controlada. La luz polarizada a 45° experimenta un desfase de sus componentes horizontal y vertical, lo que se traduce en mayor o menor transmitancia a través del segundo polarizador. Con este método se hace variar el voltaje, en un intervalo correspondiente a 12 bits (4095 valores equiespaciados) para los que se mide la transmitancia.

La transmisión dependiente del voltaje (ver figura 3.6 (b)) proporciona la curva de calibración del voltaje en función de la fase, que se obtiene tras aplicar la fórmula que describe la transmitancia del sistema:

$$T(V) = \text{sen}^2(\Delta\theta(V)/2) \quad (3.5)$$

La superficie del SLM empleado se ha considerado suficientemente homogénea a lo largo de los 3.2 cm de longitud como para utilizar una sola curva de calibración. La calibración minuciosa del SLM utilizando un analizador de espectros ópticos (OSA), midiendo curvas de transmitancia por tramos, conduce a resultados similares que están dentro del error de la medida de calibración.

Una vez efectuada la calibración del SLM se debe tener en cuenta que la función máscara que se envíe al módulo de control del SLM dependerá del carácter discreto del sistema. Por esto, la máscara de fase se aplica utilizando la expresión en forma de sumatorio y no usando una función continua:

$$M(x) = \sum_{k=-n/2}^{n/2-1} \text{squ}\left(\frac{x-x_k}{\Delta x}\right) e^{i\theta_k(V)} \quad (3.6)$$

donde “squ()” denota la función cuadrada que es válida solo en el intervalo espacial del pixel seleccionado, x_k es la posición del pixel central y Δx es la distancia correspondiente a cada pixel. De este modo se puede expresar formalmente una fase espectral $\theta_k(V)$ constante para cada intervalo espacial correspondiente a un pixel.

Para establecer la relación entre la longitud de onda y cada pixel se debe adaptar la relación anterior, teniendo en cuenta como el espectro se distribuye en el plano de Fourier donde está situado el SLM, dependiendo de las características del sistema. Al introducir el SLM en el sistema 4f, explicado en 3.1.2, la función debe modificarse ligeramente considerándose la anchura finita del haz en el foco

de la lente, a través de la relación $\delta x = 4\pi F/\lambda D$, donde D es el parámetro de la Gaussiana ($1/e$) y F la focal de la lente. Para hacer el cambio de base basta con aplicar la convolución de ambas funciones y establecer la correspondencia entre longitud de onda y posición espacial en el plano de Fourier:

$$M(x) = e^{-\frac{x^2}{\delta x^2}} \otimes \sum_{k=-n/2}^{n/2-1} \text{squ}\left(\frac{x-x_k}{\Delta x}\right) e^{i\theta_k(v)} = e^{-\frac{(v-v_0)^2}{\delta v^2}} \otimes \sum_{k=-n/2}^{n/2-1} \text{squ}\left(\frac{v-v_k}{\Delta v}\right) e^{i\theta_k(v)} \quad (3.7)$$

3.1.4 Sistema de conformación temporal III: sistema experimental

3.1.4.a Diseño del sistema 4f de dispersión nula

Las características del montaje experimental se han diseñado siguiendo unas pautas con el fin de alcanzar un rendimiento óptimo y simultáneamente respetar los umbrales de dañado de los elementos ópticos del sistema, ya que se trata de un sistema que opera con pulsos amplificados. Inicialmente se trabajó con un diseño de temporal pulse shaper compacto compuesto por redes de difracción con alta densidad de líneas (2000 líneas/mm) y focales cortas (258 mm). Posteriormente se construyó un nuevo sistema que se adapta mejor a la operación con pulsos láser de alta energía (1400 líneas/mm y $f = 1$ m). En la siguiente tabla se muestran los parámetros más relevantes de cada configuración. (TS inicial se denota como TS compacto y el sistema mejorado se indica como TS actual).

Parámetros del sistema óptico	TS compacto	TS actual
Longitud de onda	800 nm	800 nm
Red de difracción	2000 líneas/mm	1400 líneas/mm
Periodo	$5 \cdot 10^{-7}$ mm	$7.14 \cdot 10^{-7}$ mm
Ángulo Littrow	53.13°	34.00°
Ángulo incidente	53.12°	53.12°
Ángulo refractado	53.14°	53.14°
Desviación	-0.02°	-0.02°
Espectro (FWHM/pedestal)	8 nm anchura 13.5 nm pedestal	8 nm anchura 13.5 nm pedestal
Diámetro del haz	8 mm	8 mm
Focal de los espejos cilíndricos	258 mm	1000 mm

Las ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema 4f [Bri01] han permitido diseñar el sistema con la **resolución espectral** deseada dentro de los márgenes que fijan el ancho de banda espectral, el SLM utilizado y los umbrales de

dañado de los elementos ópticos. Como ya se ha comentado la primera red dispersa angularmente las frecuencias del haz entrante, de modo que considerando la propagación de un haz Gaussiano, la anchura de cada componente espectral en el plano de Fourier se expresa como:

$$\Delta x_o = 2 \ln 2 \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_s} \frac{f \lambda_o}{\pi \Delta x_i} \quad (3.8)$$

con θ_i y θ_d como los ángulos de incidencia y refracción, f la focal del espejo cilíndrico y λ_o la longitud de onda central. La resolución espectral del sistema relaciona con la resolución espacial a través de la siguiente relación:

$$\delta \omega = \Delta x_o / \alpha \quad (3.9)$$

donde α es el factor de conversión del espacio de frecuencias al espacio de distancia en el plano de Fourier, la cual depende de la geometría del sistema y de las características del láser, siendo d el periodo de la red de difracción en mm^{-1} .

$$\alpha = \frac{f \lambda_o^2}{2 \pi c d \cos \theta_d} \quad (3.10)$$

La figura 3.7 muestra un esquema con todos los parámetros del sistema red-lente y cómo se distribuyen las diferentes frecuencias en el plano de Fourier.

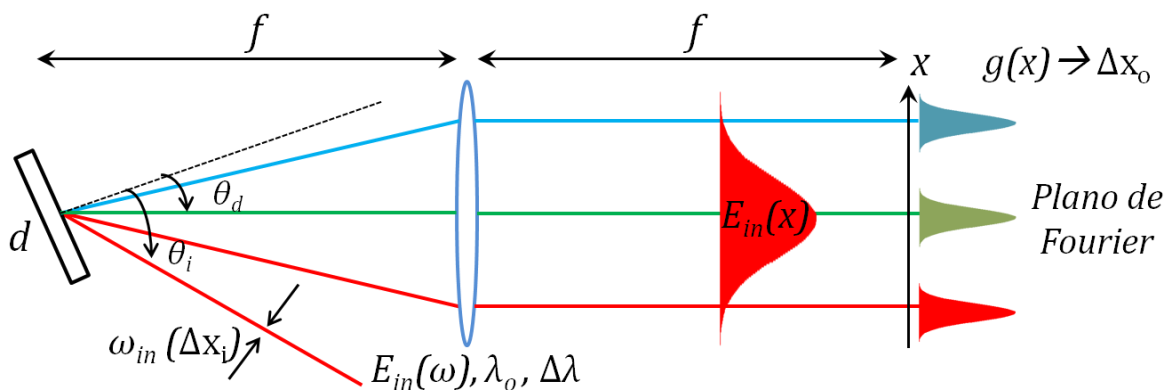


Figura 3.7: Esquema de la sección de entrada del TS con los parámetros relevantes.

Se puede ver que la extensión espacial asociada a cada componente espectral (Δx_o) viene descrita por la función:

$$g(x) = e^{-2\ln 2 \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} \quad (3.11)$$

A partir de estas fórmulas se puede diseñar el sistema de conformado temporal, partiendo por ejemplo de la resolución espectral deseada en el plano de Fourier, de la extensión espacial de cada componente o del tamaño del haz para trabajar por debajo del umbral de dañado. En nuestro caso elegimos una relación favorable entre la resolución espacial Δx_0 en el plano de Fourier y el rango de Rayleigh. En un primer paso para el cálculo se introduce un valor de Δx_0 deseado, en nuestro caso de 100 μm , lo cual es equivalente a un pixel del SLM. Con este valor para Δx_0 y fijando un parámetro de red estándar (1400 líneas/mm) se puede estimar la focal de la lente cilíndrica que se debe utilizar, resultando en nuestro caso aproximadamente 1 m. Una vez calculados los valores estimados con un valor Δx_0 elegido a priori, se introduce la focal estimada en las fórmulas para calcular las características del sistema 4f resultante. Las características del sistema de conformado actual (TS actual) y del sistema compacto (TS compacto) se presentan en la tabla siguiente.

Parámetros del sistema óptico	TS compacto	TS actual
Ancho espectral total $\Delta\omega$	40 ps ⁻¹	40 ps ⁻¹
Resolución espectral $\delta\omega$	0.066 ps ⁻¹	0.189 ps ⁻¹
Resolución espacial Δx_0	19.34 μm	53.54 μm
Ventana temporal $(4 \cdot \ln 2 / \delta\omega)$	41 ps	29 ps
Parámetro α	292 $\mu\text{m} \cdot \text{ps}$	566 $\mu\text{m} \cdot \text{ps}$
Focal de la lente cilíndrica	258 mm	1128 mm
Rango de Rayleigh	2.11 mm	40.49 mm

La figura 3.8 (a) muestra un esquema de la vista en planta del TS actual. El nuevo diseño del sistema de conformado de pulsos láser tiene múltiples ventajas. Una de las más notorias es la gran profundidad de foco asociada a lentes de focal larga. Esto beneficia al sistema al hacerlo menos sensible a la posición del SLM en el plano de Fourier. Por otro lado la condición de telescopio cilíndrico de magnificación unidad para el sistema 4f se satisface con menos dificultad que para focales cortas. Ello permite mejorar el modo espacial del haz, minimizando el astigmatismo, y reducir a cero la dispersión residual del sistema tanto espacial como temporal. No solo la distribución espacial Gaussiana es importante, también lo es la ausencia de trino espacial; es decir que las frecuencias se recombinen correctamente en la segunda red distribuyéndose uniformemente a lo largo del

perfil espacial. La figura 3.8 (b) se muestra una foto del sistema experimental que se utiliza actualmente para conformar pulsos láser ultracortos.

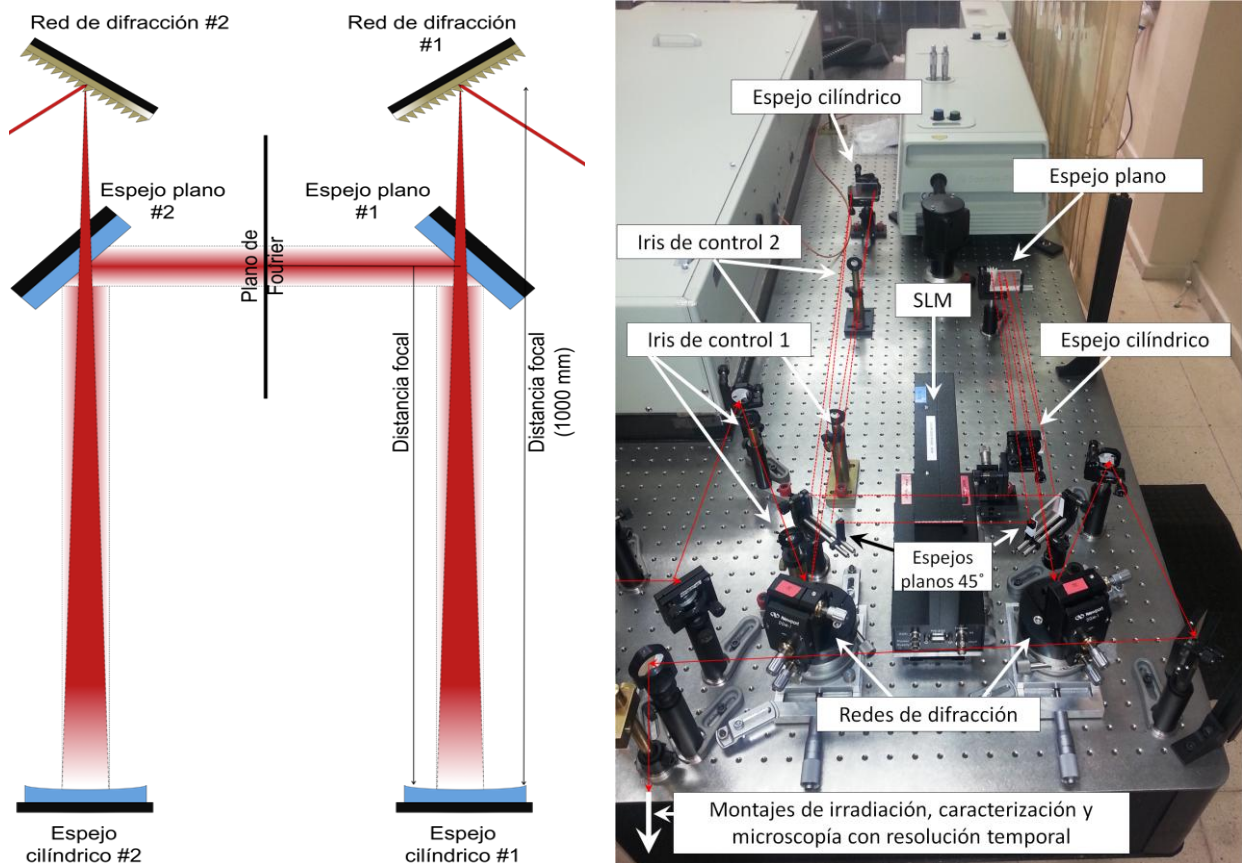


Figura 3.8: (a) Esquema del montaje experimental del sistema de conformado temporal. Las abreviaturas corresponden a: espejo plano EP, red de difracción RD, plano de Fourier PF, espejo cilíndrico EC y distancia focal f . (b) Foto del sistema experimental real con guías de color rojo.

3.1.4.b Características de los elementos ópticos del sistema TS actual

Umbral de daño del sistema:

Los elementos más susceptibles de daño por láser son las redes de difracción y el área activa del SLM situado en el plano de Fourier. El umbral más bajo de ambos elementos que se toma como referencia es el del SLM. El valor especificado por el fabricante (SLM-S320 (Jenoptik)) es de $1100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ a 790 nm y $\sim 1.8 \text{ kHz}$. El valor de fluencia máximo medido en el SLM para el sistema real fue de $625 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ que equivale a una energía de $60 \mu\text{J}$ para una apertura de 3.5 mm de diámetro. Con ello se garantiza que el sistema permanece en zona de operación segura, siempre que

se utilice el tamaño nominal del haz que produce el amplificador $\sim 8 \text{ mm}$. Cabe reseñarse que esta medida se efectuó en la zona central del espectro que es la más energética.

Eficiencia de operación de los elementos ópticos.

El rendimiento óptimo viene determinado por diferentes parámetros asociados a la configuración óptica del sistema.

En primer lugar, la **transmisión global del sistema** es de vital importancia a la hora de procesar materiales dieléctricos, ya que este parámetro dicta el rango de fluencias al que se podrá acceder durante los experimentos. La transmisión depende de la calidad y eficiencia de los elementos ópticos así como de su correcta alineación. Los espejos cilíndricos y planos están fabricados para que su incidencia óptima sea a 0° y 45° respectivamente, con una reflectividad superior al 95% para una longitud de onda de 800 nm .

Por otro lado las redes de difracción (SPECTROGON) poseen 1400 líneas/mm con un recubrimiento de oro y están optimizadas para difractar un haz láser con una respuesta plana en longitudes de onda cercanas a 800 nm y polarización horizontal. La eficiencia de las redes para el primer orden de difracción con incidencia en ángulo Littrow es superior al 80%. Con los elementos seleccionados para la configuración del shaper e incluyendo dos espejos más a la entrada y salida del sistema, la transmisión de energía del conjunto es aproximadamente del 60%. En el caso del sistema de conformado actual el ángulo de incidencia en las redes de difracción se hace lejos del ángulo de Littrow lo que disminuye muy ligeramente la eficiencia de difracción. Ya que la respuesta de la red en función del ángulo de incidencia es prácticamente plana en un intervalo relativamente amplio en el entorno del ángulo de Littrow. Asimismo el tamaño de los elementos se ha diseñado teniendo en cuenta las variaciones de tamaño del haz en el recorrido del TS. Por ello los espejos (EP y EC) son de 50 mm de ancho, lo que excede la anchura del haz dispersado angularmente por la RD a 1000 mm .

3.2 Caracterización temporal con PG-FROG

En el último apartado del capítulo 2 se ha explicado la técnica de caracterización temporal basada en un sistema de muestreo óptico resuelto en frecuencias [Tre96]. En la misma se explican en detalle los fundamentos de los procesos no-lineales involucrados así como el modo de operación del sistema y el algoritmo de deconvolución del perfil temporal. La Figura 3.9 describe el sistema experimental implementado en el laboratorio, el cual se basa en la configuración de puerta óptica Kerr, sistema conocido como PG-FROG.

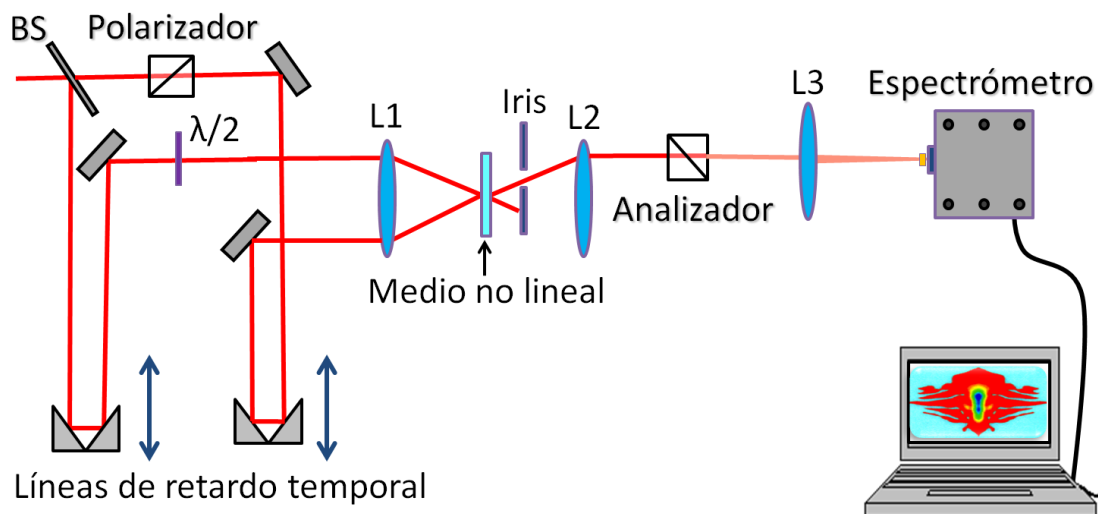


Figura 3.9: Esquema del montaje PG FROG implementado en el Grupo de Procesado por Láser del Instituto de Óptica del CSIC, (línea continua: haz de excitación, línea discontinua: haz de muestreo).

En el montaje, por medio de un divisor de haz (*BS beam splitter*), se generan dos replicas del pulso entrante (haz de muestreo y haz de excitación). Para cada subpulso se usan dos líneas de retardo (una variable y otra motorizada). Esta última se ajusta para operar en el entrono de la zona de solapamiento temporal de los pulsos.

El montaje usa dos polarizadores cruzados en el camino del haz de muestreo y una lámina retardadora en el del haz de excitación para polarizarlo a 45° respecto al haz de muestreo. Una vez han pasado por la lámina retardadora y por el primer polarizador los haces se enfocan ($f \sim 80$ mm) en el medio no lineal (sílice vítrea o SF57). En este punto se produce la interacción entre las dos replicas rotándose la polarización del haz de muestreo en virtud del proceso no-lineal de tercer orden OKG (*optical Kerr gate*, explicado en el apartado 2.5). Seguidamente el

haz de muestreo se recolima con una segunda lente y pasa a través del segundo polarizador (analizador). El analizador permite el paso de la pequeña fracción del haz que fue rotada en el medio no-lineal. Con el fin de maximizar la señal de la fracción transmitida a través del analizador, esta se enfoca en la rendija de entrada del espectrómetro mediante una lente ($f = 100 \text{ mm}$), que forma imagen del plano donde interaccionan los haces en el medio no-lineal. Finalmente, utilizando un ordenador, se sincroniza la línea de retardo motorizada y la adquisición de datos del espectrómetro para medir la traza de FROG. Estas trazas se analizan mediante un programa comercial (FROG3, elaborado por Femtosecond Technologies) para obtener la evolución de la intensidad del láser así como la fase instantánea. En la figura 3.10 se muestra una foto del sistema de PG-FROG con sus elementos principales, esquematizados en la figura 3.9.

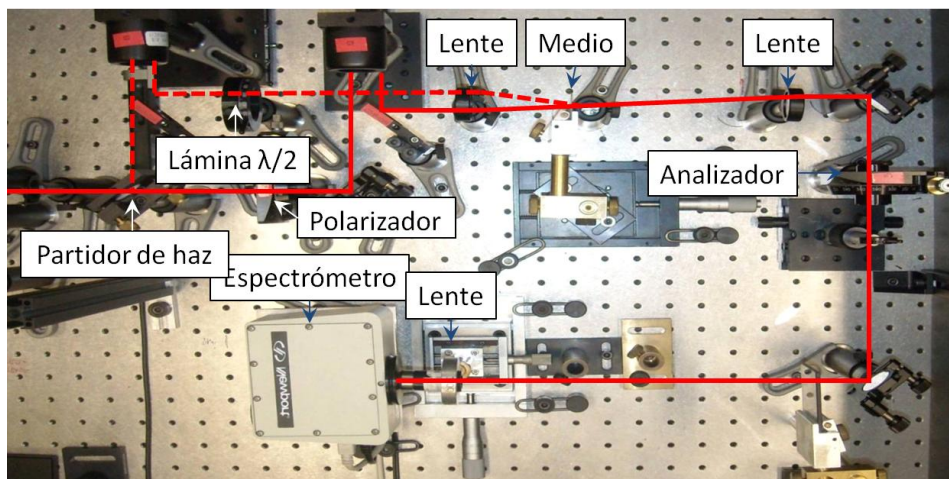


Figura 3.10: fotografía del sistema experimental de PG-FROG del grupo de procesado por láser.

La resolución del espectrómetro utilizado es de 0.2 nm (modelo *Mightex*) y la resolución temporal máxima de la línea de retardo es de 2 fs , que puede ser modificada a voluntad, cambiando el paso de la línea de retardo motorizada. Para producir la interacción entre los dos haces se ha utilizado un vidrio altamente no lineal, SF57 (Schott). Su índice de refracción (800 nm) es $n_0 = 1.823$, y su índice no-lineal $n_2 \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ [Schott].

El sistema implementado posibilita la medida de pulsos múltiples con gran separación temporal ($\Delta \sim 20 \text{ ps}$) y corta duración ($\varphi < 100 \text{ fs}$), además de estructuras de amplia anchura temporal y baja potencia de pico. Estos pulsos poseen un gran parámetro de complejidad (ver sección 2.5) pero pueden sin embargo ser medidos con gran precisión.

La figura 3.11 muestra un ejemplo de una traza experimental (a) y una traza reconstruida (b) con el campo complejo deconvolucionado a partir de la misma. Esta traza fue medida para un pulso del amplificador láser (inicialmente con una duración de ~ 100 fs), conformado temporalmente mediante la adición de dispersión de tercer orden.

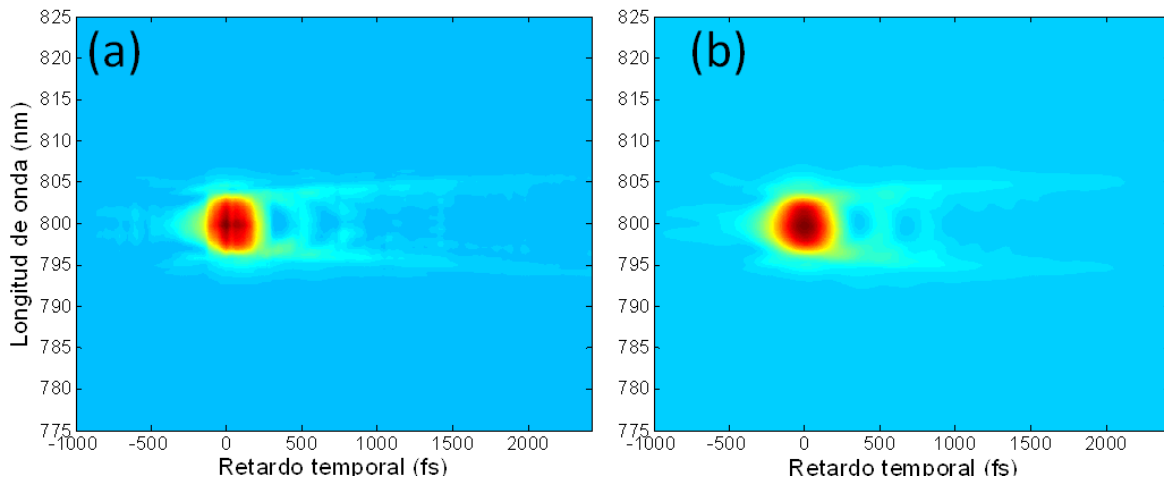


Figura 3.11: trazas de PG FROG (a) experimental y (b) calculada (retrieved trace) a partir del campo extraído de la traza experimental. El pulso medido está afectado por dispersión de tercer orden, resultando un tren de pulsos.

La comparación de ambas trazas nos muestra que el proceso de recuperación de fase (phase retrieval) realizado mediante el algoritmo ha logrado reproducir los datos experimentales con gran precisión, ($< 1.0\%$).

En la figura 3.12 se muestran los perfiles temporal y espectral de la intensidad y la fase del pulso, extraídos a partir de la traza experimental de FROG y deconvolucionada con ayuda del algoritmo. La figura 3.12 (a) representa la envolvente temporal del pulso medido, que para pulsos afectados de dispersión de tercer orden se caracteriza por tener un pulso principal seguido de post-pulsos (azul) y un perfil de fase plano con saltos constantes entre pulsos (rojo). De manera similar la Figura 3.12 (b) incluye el espectro del pulso con su distribución de fase correspondiente. La variación de fase en función de la longitud de onda nos sugiere que el pulso medido está afectado principalmente por una fase cúbica y un pequeño remanente de fase cuadrática.

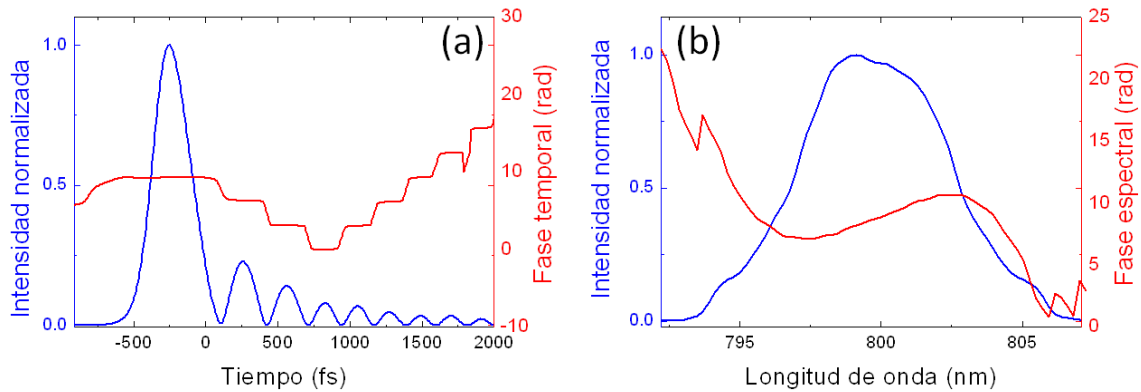


Figura 3.12: (a) Evolución temporal de la intensidad y la fase del pulso láser, (b) espectro y fase del pulso, de la traza experimental de la figura 3.22.

3.3 Microscopía con resolución temporal

Con el fin de investigar la dinámica de ablación ultrarrápida en la superficie de materiales dieléctricos se ha utilizado un sistema de microscopía óptica con resolución temporal de fs. El mismo se basa en el método de excitación y muestreo, conocido en inglés por *pump & probe techniques*.

3.3.1a Sistema de irradiación y formación de imagen

Previamente a explicar el sistema de microscopía con resolución temporal es conveniente describir el sistema de irradiación y formación de imagen de la superficie, cuyo esquema se muestra en la figura 3.13. En la etapa previa al sistema de microscopía e irradiación se encuentra el amplificador láser y el sistema de conformado temporal, además del FROG y un obturador electromecánico. La primera parte combina una lámina retardadora $\lambda/2$ y un cubo polarizador, encargados del control de la energía con la que se irradia la muestra. Seguidamente se utiliza una apertura circular para apodizar el haz láser, con un diámetro fijo de: 2 mm, 3.5 mm o 5 mm. El efecto de truncar el haz láser con una apertura circular resulta en una distribución en el foco definida por una función de Airy. La apodización se realiza con el fin de mejorar el perfil espacial del haz en el foco, disminuyendo contribuciones parasitas de fondo. Al enfocar el haz en la muestra el diámetro en el foco (ω) dependerá de la focal de la lente y del diámetro fijado por la apertura:

$$\omega \propto \frac{\text{focal}}{\text{diámetro}} \quad (3.12)$$

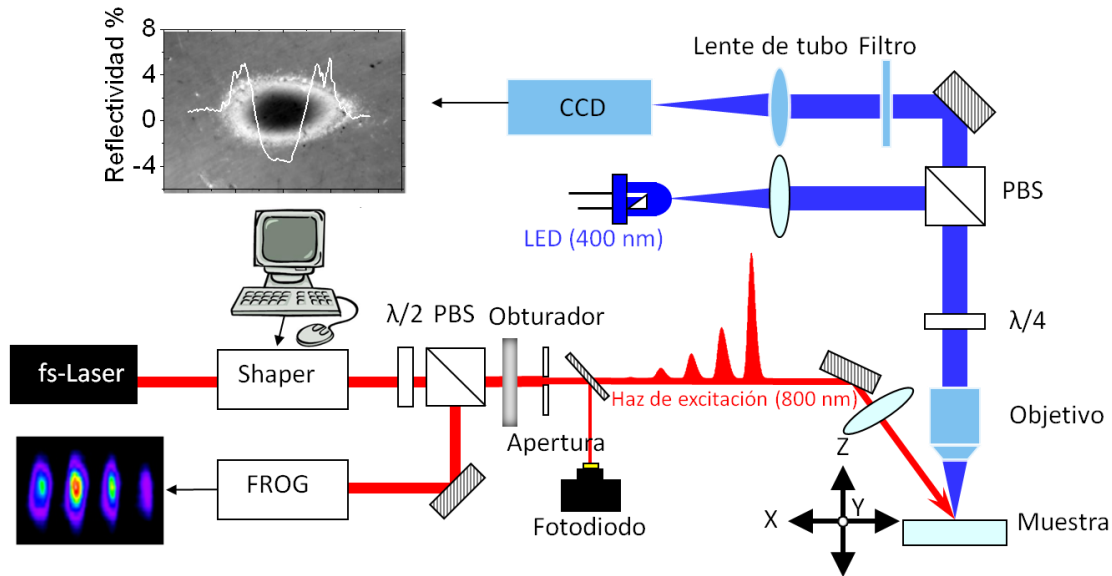


Figura 3.13: Esquema del sistema de irradiación y formación de imagen.

Tras la apertura, por medio de un fotodiodo conectado a un osciloscopio se mide la señal que produce una pequeña fracción del haz láser. Esta se traduce en energía al calibrarse el fotodiodo con una curva (mV- μ J) generada a partir de un medidor de energía que se sitúa justo después de la lente de irradiación.

El haz se enfoca en la muestra con una lente ($f = 50, 80, 150 \text{ mm}$) montada sobre una plataforma translacional manual con precisión micrométrica para optimizar que la distancia a la muestra sea igual a la focal de la lente. En la superficie de la muestra el haz adquiere forma elíptica, ya que este incide a un ángulo de 54° . El portamuestras está montado sobre una plataforma motorizada (XYZ), con una resolución de $0.1 \mu\text{m}$. El control del plano XY permite situar la muestra en un área concreta de la superficie de la muestra. La dimensión Z permite un ajuste fino ($0.5 \mu\text{m}$) de la posición de la muestra respecto al foco del objetivo de microscopio utilizado para formar imagen de la superficie. El objetivo de microscopio (Mitutoyo, 80X y 20X, optimizado para visible, A.N=0.5) en combinación con una lente de tubo ($f=200 \text{ mm}$) y un sistema de iluminación LED (400 nm) forma la imagen de la superficie de la muestra en el plano del chip de una cámara CCD de 12 bits (Pixelfly). Con este sistema se pueden visualizar in situ los cambios inducidos en la superficie del material irradiado.

El campo de iluminación del sistema de microscopía tiene una distribución aproximadamente plana, diez veces más extensa que la distribución del haz de excitación. Para adquirir el cambio relativo de la reflectividad de la muestra, el

protocolo habitual es grabar imágenes con un promedio de 16 adquisiciones antes y después de irradiar la muestra. El resultado de dividir la imagen del post-procesado entre la imagen del fondo de iluminación produce una imagen normalizada tomando la reflectividad del área sin irradiar como la unidad (ver imagen de ejemplo en figura 3.13).

3.3.1b Caracterización del perfil espacial del haz

Para caracterizar el perfil espacial de intensidad del haz, en el plano de la muestra se ha utilizado el método propuesto por Liu [Liu82], basado en la fórmula que describe la distribución de intensidad del láser:

$$E(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt I(t, r) = E_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}} \quad (3.13)$$

donde ω es la cintura del haz y E_0 es el umbral de transformación por absorción lineal para el medio irradiado. El radio de la zona transformada por encima del umbral vendrá dado por:

$$2r^2 = \omega^2 (\ln E - \ln E_0) \quad (3.14)$$

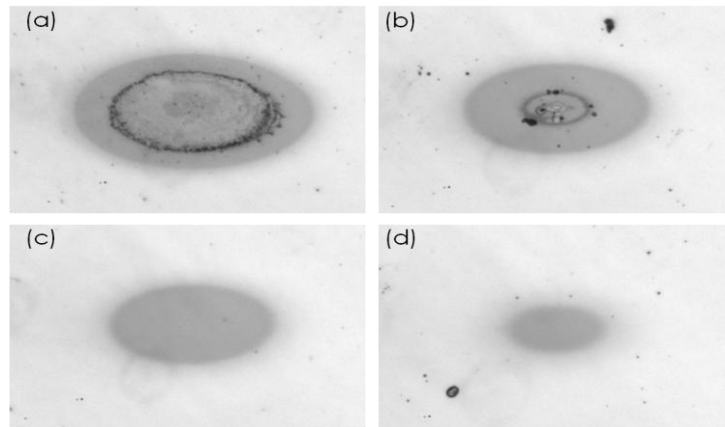


Figura 3.14: Imágenes de microscopía de irradiaciones producidas a diferentes energías en una lámina delgada de GST para calibrar el tamaño de haz con una apertura de 5 mm y una lente de focal 80 mm. El área de cada imagen es de $90 \times 60 \mu\text{m}^2$.

Debe tenerse en cuenta que el haz de irradiación tiene un perfil elíptico en la muestra, debido a que incide con un ángulo de 54° . El área de la irradiación

vendrá dada por dos semiejes, mayor y menor: $A(1/e^2) = \pi \cdot \omega_x \cdot \omega_y$. Para una energía de pulso E , usando como área la delimitada por una caída de intensidad $1/e^2$, la fluencia (energía por unidad de superficie en J/cm^2) vendrá dada por: $F = 2 \cdot E/A$.

El material de referencia empleado en la caracterización del perfil ha sido una lámina delgada de un calcogenuro policristalino ($Ge_2Sb_2Te_2$). Este material absorbe linealmente el haz de 800 nm (bandgap $E_g=0.5 eV$). La figura 3.15 muestra una serie de imágenes de microscopía de irradiaciones tomadas a diferentes energías de pulso.

Para la caracterización espacial del haz se tiene en cuenta la elipse oscurecida en la imagen es la que corresponde a la zona amorfizada por el láser. No obstante como se aprecia en la figura 3.15 (a) la fluencia puede ser suficientemente elevada como para superar el umbral de ablación. En ese caso se puede representar el cuadrado del radio de la zona ablacionada frente al logaritmo neperiano de la energía para extraer información relativa al umbral de ablación.

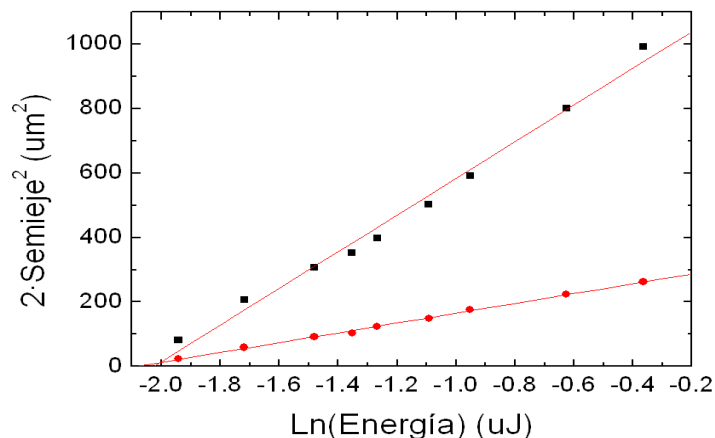


Figura 3.16: Radio del cráter al cuadrado frente al logaritmo neperiano de la energía utilizada, radio mayor (negro) y radio menor (rojo). En este caso se utilizó una lente de 80 mm de focal y una apertura de 5mm de diámetro.

La figura 3.16 ilustra de forma excelente el comportamiento lineal de las curvas. El coeficiente de correlación lineal indica que la validez del ajuste por mínimos cuadrados es muy fiable, alcanzando un valor superior a 0.99 en ambos casos. Los valores obtenidos para los semiejes de la elipse son: $\omega_y = 10.9 \mu m$ y $\omega_x = 20.6 \mu m$.

3.3.2 Sistema de microscopía con resolución temporal

El sistema experimental de microscopía resuelta en tiempo puede trabajar en dos configuraciones, reflexión o transmisión. En los estudios presentados en esta tesis se empleó únicamente la primera. En el modo de reflexión se mide la reflectividad transitoria de la superficie durante el proceso de irradiación. Se pueden observar y grabar los cambios ópticos generados por el plasma de electrones en los primeros picosegundos del proceso y la caída de reflectividad asociada a la ablación en la escala de decenas de picosegundos a pocos de nanosegundos.

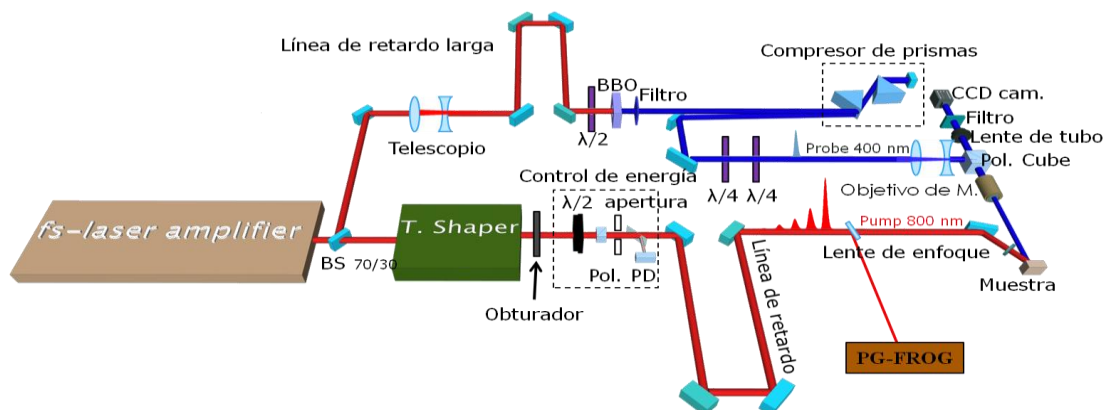


Figura 3.17: Esquema del sistema de microscopía resuelta en tiempo con el sistema de conformación temporal del pulso de irradiación.

La figura 3.17 muestra un esquema del sistema completo [Her12], incluyendo el montaje de amplificación y conformación de pulsos láser como sistema previo al de microscopía. El amplificador produce pulsos de 100 fs con un espectro centrado en 800 nm y una anchura a media altura de $\sim 7.5\text{-}8\text{ nm}$. Tras abandonar el amplificador, el pulso láser se divide en dos sub-pulsos utilizando un divisor de haz con una relación $70/30$. El pulso más energético conocido como haz de excitación (800 nm , *pump-pulse*) se utiliza para irradiar la superficie de la muestra. El pulso menos energético (400 nm , *probe-pulse*) se obtiene doblando en frecuencia el haz mediante un cristal de BBO y se utiliza para iluminar la superficie con un retardo determinado.

Se explican los detalles relativos a los dos haces por separado, para luego explicar el sistema completo. Cabe destacar que los pulsos de excitación y muestreo corresponden a un solo pulso emitido por el láser y seleccionado con un obturador electromecánico. Este último deja pasar un único pulso del tren que produce el amplificador a una frecuencia de 100 Hz .

Haz de excitación

El haz de excitación conserva un 70% de la energía total, lo que corresponde a una energía de 700 μJ /pulso. Justo después del divisor de haz, el pulso entra en el sistema de conformado temporal donde puede bien modularse la fase espectral o bien puede fijarse una máscara de fase plana para utilizar el pulso por transformada (100 fs). Tras la conformación el haz atraviesa el sistema de control de energía (explicado en la sección anterior) para alcanzar la lente de enfoque después de atravesar una línea de retardo motorizada (PK245M, marca OWIS). Esta línea permite modificar el tiempo de retardo entre los pulsos de excitación e iluminación desde unos pocos femtosegundos a un nanosegundo.

Antes de irradiar la superficie de la muestra el haz se caracteriza temporalmente. Para ello se desvía una pequeña fracción del haz proveniente del conformador y se dirige hasta el sistema de PG-FROG.

Haz de muestreo

El haz de muestreo inicialmente tiene un 30% de la energía total, lo que equivale a 300 μJ /pulso. La línea de retardo temporal fija tiene dos funciones; por un lado compensar el camino recorrido dentro del conformador de pulsos ($\sim 4\text{ m}$) y por otro introducir retardos temporales en la escala de nanosegundos (en pasos discretos). Tras compensar el camino óptico el haz atraviesa un telescopio de magnificación $\frac{1}{2}$, que reduce el diámetro a la mitad aumentando su fluencia un factor cuatro, aumentando así la eficiencia de generación de segundo armónico (señal de iluminación). Tras el doblado en frecuencias el haz se filtra con pasa banda (Schott BG39, $>10\%$ de 325 nm a 700 nm, para 800 nm $<0.01\%$ y para 400 nm $\sim 90\%$). Antes de pasar a la zona de formación de imagen el pulso a 400 nm pasa por un sistema de precompensación (compresor de prismas en configuración de doble paso). El sistema de prismas introduce una dispersión negativa, que compensa la dispersión positiva que el haz sufre al atravesar el sistema de iluminación y formación de imagen, resultando en una fase espectral aproximadamente plana. De este modo se obtiene un pulso de iluminación con la duración más corta posible, optimizándose la resolución temporal.

3.3.3 Resolución temporal del sistema de microscopía: compresor de prismas

La resolución temporal del sistema depende de la duración de pulso del haz de muestreo. La duración de pulso puede verse afectada por la dispersión de la velocidad de grupo inducida al atravesar elementos ópticos. Esto se debe a que al tener un amplio ancho de banda espectral, las distintas componentes viajan a diferentes velocidades en los elementos ópticos. En el montaje experimental el haz de muestreo una vez doblado atraviesa 5 cm de BK7, correspondiente a tres lentes, un cubo polarizador y un objetivo de microscopio, cuyo índice de refracción es $n = 1.53$ a 400 nm. En el caso del haz de excitación se atraviesan aproximadamente 2 cm de BK7 incluyendo una lámina $\lambda/2$, un cubo polarizador y una lente delgada. En este caso el valor para la dispersión de la velocidad de grupo (GVD) a 400 nm y 800 nm junto con el ensanchamiento que sufre cada uno viene dado por:

$$\begin{aligned} GVD_{400nm}^{BK7} &= -\frac{\lambda}{c} \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2} = 122.11 fs^2 / mm \xrightarrow{5cm} \Delta t = 230 fs \\ GVD_{800nm}^{BK7} &= 44.68 fs^2 / mm \xrightarrow{2cm} \Delta t = 132 fs \end{aligned} \quad (3.15a-b)$$

La dispersión producida en el seno del BK7 para un haz a 400 nm es aproximadamente el triple que la producida a 800 nm, este hecho junto con la mayor cantidad de BK7 que atraviesa lleva a un ensanchamiento de 230 fs para el haz de 400 nm (5 cm BK7) y 132 fs para el haz a 800 nm (2 cm).

A partir de estos valores se puede estimar la cantidad de dispersión que se debe precompensar utilizando el compresor de prismas:

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \omega^2} \right)_{400nm}^{BK7} = 6105 fs^2 \quad (3.16)$$

El sistema se ha diseñado con dos prismas idénticos fabricados con SF10, material elegido por su alto índice de refracción (ver figura 3.18). El cálculo de las derivadas de primer y segundo orden del índice de refracción con respecto a la longitud de onda se ha calculado a partir de la curva de la relación de dispersión.

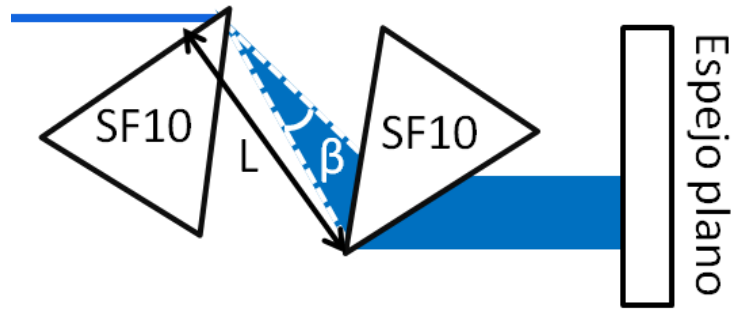


Figura 3.18: Esquema de la configuración en Z para el compresor de prismas. L es la distancia entre las aristas y β es el ángulo de apertura del haz entrante, desde el primer prisma al segundo.

Para un compresor de prismas, la dispersión de segundo orden viene dada por [For84]:

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \omega^2}\right) = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} 4L \left\{ \left[\left(\frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2}\right) - \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda}\right)^2 \left(2n - \frac{1}{n^3}\right) \right] \text{sen}\beta - 2\left(\frac{\partial n}{\partial \lambda}\right)^2 \cos\beta \right\} \quad (3.17)$$

donde n es el índice de refracción c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda del láser. La distancia entre las aristas de los prismas viene dada por L , que es la distancia estimada mediante la fórmula. El ángulo β corresponde a la apertura angular del haz dispersado por el primer prisma. Para el sistema que se ha diseñado este ángulo $\beta \approx 1^\circ$ por lo que el coseno se puede considerar uno. El término se puede aproximar por dos veces el orden de magnitud del tamaño del haz, $L \cdot \text{sen}\beta \approx 2 \cdot d = 7 \text{ mm}$ [For84], donde d es el diámetro del haz antes de incidir sobre el primer prisma.

De la curva de dispersión para el SF10 (refraciveindex.info), se han obtenido los valores de la dispersión de primer y de segundo orden a 400 nm. La longitud óptima entre prismas es de $L=10.9 \text{ cm}$ que es el camino óptico que debe recorrer el haz dentro del sistema de prismas para que se induzca dispersión negativa con un valor de 6105 fs^2 . El cálculo teórico de la posición de los prismas da una idea aproximada de la distancia a la que deben colocarse las aristas de los prismas.

Para ajustar el sistema experimental se maximiza la señal no-lineal de un diodo de absorción a dos fotones situado en el plano donde se irradia la superficie

de la muestra (Hamamatsu G1115). Mediante una plataforma translacional en la que está montado el segundo prisma, barriendo la distancia L se obtiene la curva de optimización del compresor (figura 3.19 (a)). La curva de la señal no lineal generada por el fotodiodo en función de la distancia indica que la posición óptima es aproximadamente 11 mm . Ello es consistente con el cálculo teórico ya que el cero de la plataforma translacional es de 10 cm (en el cero de la plataforma translacional). Cuanta más señal no lineal se genera, menor es la duración de pulso y más elevada su potencia de pico.

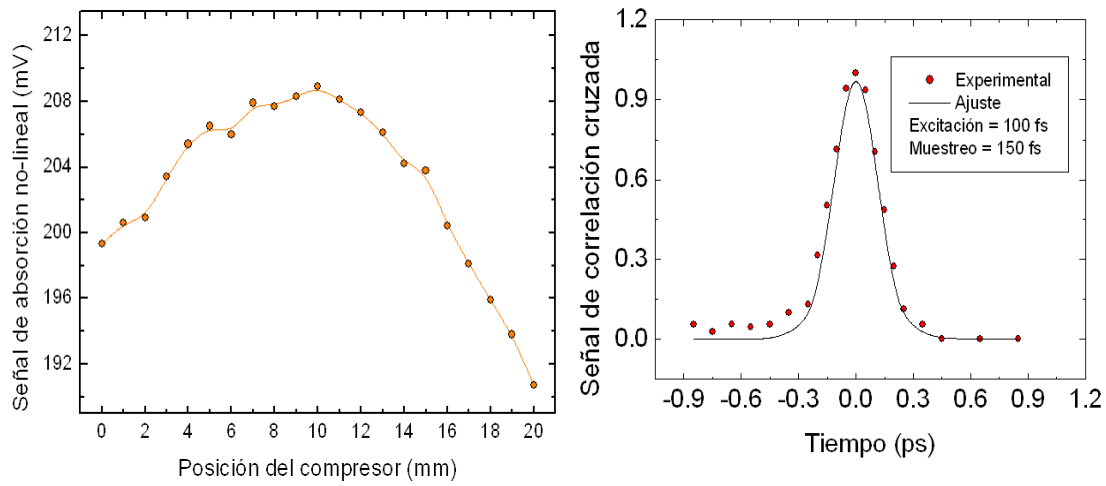


Figura 3.19: (a) Curva de optimización del compresor de prismas. Representa la señal de absorción a dos fotones frente a la posición del brazo móvil del compresor en mm . (b) Traza de correlación cruzada del haz de excitación y del haz de muestreo.

Fijada la posición del brazo móvil del compresor se caracterizó la respuesta temporal del sistema midiendo una traza de correlación cruzada de los pulsos de excitación y muestreo a 800 nm y 400 nm respectivamente. Para ello se empleó el mismo diodo de absorción no lineal (Hamamatsu G1115) en el plano donde se irradia la muestra. La curva experimental obtenida se muestra en la figura 3.19 (b) con puntos rojos.

La fórmula para la traza de correlación cruzada, donde τ es el retardo relativo entre pulsos se expresa como:

$$A^{(2)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{400}(t) I^{800}(t - \tau) d\tau \quad (3.18)$$

A partir de esta fórmula y un programa iterativo basado en un método dicotómico utilizando como parámetro de optimización la duración de pulso del

haz de muestreo se obtuvo el ajuste que aparece con línea negra. Este ajuste indica que la duración del pulso del haz de muestreo es ~ 150 fs. El sistema de pre-compensación de prismas se ha optimizado para cada objetivo de microscopio utilizado.

3.3.4 Procesado y análisis de imágenes

Las imágenes de microscopía con resolución temporal presentadas en esta memoria han sido adquiridas mediante el sistema explicado en la sección 3.3.2. Cada imagen se ha adquirido ajustando la intensidad de iluminación para maximizar la señal sin saturar la señal proporcionada por la cámara en un intervalo de exposición de 100 ms. Para todas las imágenes de una serie se mantiene la intensidad del haz de iluminación.

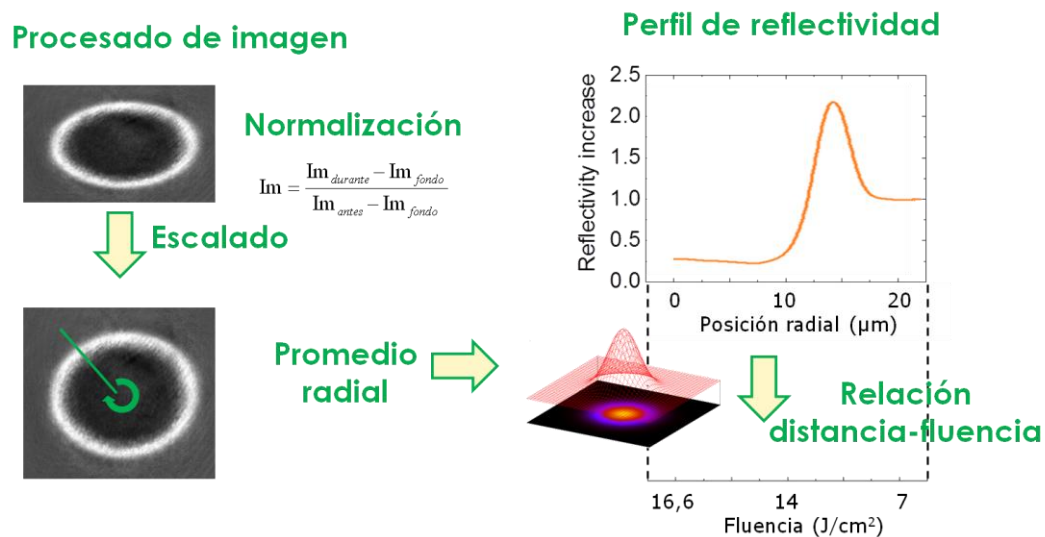


Figura 3.20: esquema del procesado y análisis de las imágenes de reflectividad transitoria.

El procedimiento de procesado de los mapas se describe a continuación. Para cada irradiación correspondiente a un retardo temporal se adquiere una imagen de la superficie **durante** la irradiación ($I_{m_{durante}}$), una imagen del **fondo** de iluminación ($I_{m_{fondo}}$) y diez imágenes de la superficie **antes** de irradiar ($I_{m_{antes}}$). De entre las imágenes medidas **antes** de irradiar se selecciona aquella que tenga una iluminación similar a la imagen tomada **durante** la irradiación, esto se logra minimizando el ruido al hacer la normalización. Finalmente a las $I_{m_{durante}}$ e $I_{m_{antes}}$ se les resta $I_{m_{fondo}}$ y seguidamente se dividen entre sí (ver figura 3.20).

El método estadístico proporciona una curva de reflectividad con una calidad de señal/ruido muy buena (1/1000). No obstante se suele aplicar un filtro de suavizado a la zona central donde hay menos puntos para poder aplicar promedio radial. Finalmente haciendo uso de la calibración espacial del haz se puede convertir el eje espacial en un eje de fluencias, lo que permite relacionar la posición de diferentes valores de reflectividad transitoria con valores determinados de fluencia local.

Capítulo 4

Interacción de pulsos láser ultracortos conformados temporalmente con sílice vítrea

En este capítulo se presentan los estudios de la topografía y la dinámica de plasma resultantes de la interacción de pulsos ultracortos conformados temporalmente con sílice vítrea. Primero se investiga el efecto de la duración de pulso en las modificaciones topográficas del área irradiada y la eficiencia del proceso de ablación. De dichos resultados se extrae una valoración del balance de acoplo energético a través de ionización multifotónica e ionización por avalancha. Seguidamente se estudia la eficiencia del acoplo energético de trenes de pulsos en la superficie de la muestra. Finalmente se investiga la dinámica del proceso de ablación a través de la reflectividad transitoria de la superficie para pulsos con diferentes estructuras temporales.

4.0 Introducción

La finalidad de este capítulo es analizar el efecto que las diferentes distribuciones temporales de intensidad del láser tienen al irradiar la superficie de la sílice vítrea. Para ello se ha abordado el problema comenzando con estudios basados en distribuciones temporales sencillas y evolucionando posteriormente a estructuras temporales más complejas. Primero se han investigado los resultados de la topografía inducida para diferentes duraciones de pulso. Seguidamente se han utilizado trenes de pulsos cuyo diseño (espaciado, relación de amplitud) se basa en las características de la dinámica de plasma inducido en sílice vítrea producida con pulsos de 100 fs [Pue10, Her12]. Tras el análisis de la morfología superficial se seleccionaron diferentes condiciones para estudiar la dinámica de ablación ultrarrápida. El criterio de elección se basa en la eficiencia del acoplo de la energía del láser en el material, medido a partir de la profundidad y la morfología de cráter, considerando posibles aplicaciones de estructuración superficial. Para la interpretación de los resultados se han tenido en cuenta los mecanismos de ionización involucrados y la absorción de energía por portadores fotogenerados. A su vez se ha tomado como referencia la dinámica de ablación de dieléctricos producida con pulso único (100 fs), no solo para el diseño de pulsos como se ha puntualizado, sino también para explicar posibles efectos de interacción del pulso conformado con el plasma de electrones generado.

4.1 Influencia de la duración de pulso en irradiaciones en superficie

En este apartado se presentan los resultados de topografía obtenidos como consecuencia de irradiar sílice vítrea con pulsos de diferente duración, desde pulsos por transformada de 100 fs a pulsos ensanchados de 950 fs, producidos a través de la adición de fase espectral cuadrática. Es interesante comprender la evolución del acoplo energético del láser en la superficie del material observando los cambios en la profundidad del cráter de ablación. De estos resultados se obtiene una idea de la importancia individual de los procesos de ionización multifotónica [Kel65] e ionización por avalancha [Blo74] involucrados en la excitación, que resulta en la generación de un plasma denso de electrones libres.

4.1.1 Dependencia de la profundidad de cráter con la fluencia.

Para este estudio el ensanchamiento en la distribución temporal de los pulsos se ha producido desajustado la fase de compresión del amplificador lo que introduce una cantidad controlada de dispersión cuadrática. No se ha empleado el sistema de conformado temporal con el fin de alcanzar la fluencia más alta posible. Para las irradiaciones se emplearon una apertura de 5 mm, para apodizar espacialmente el haz, y una lente de 80 mm de focal, que enfoca a un ángulo de 54° (capítulo 3).

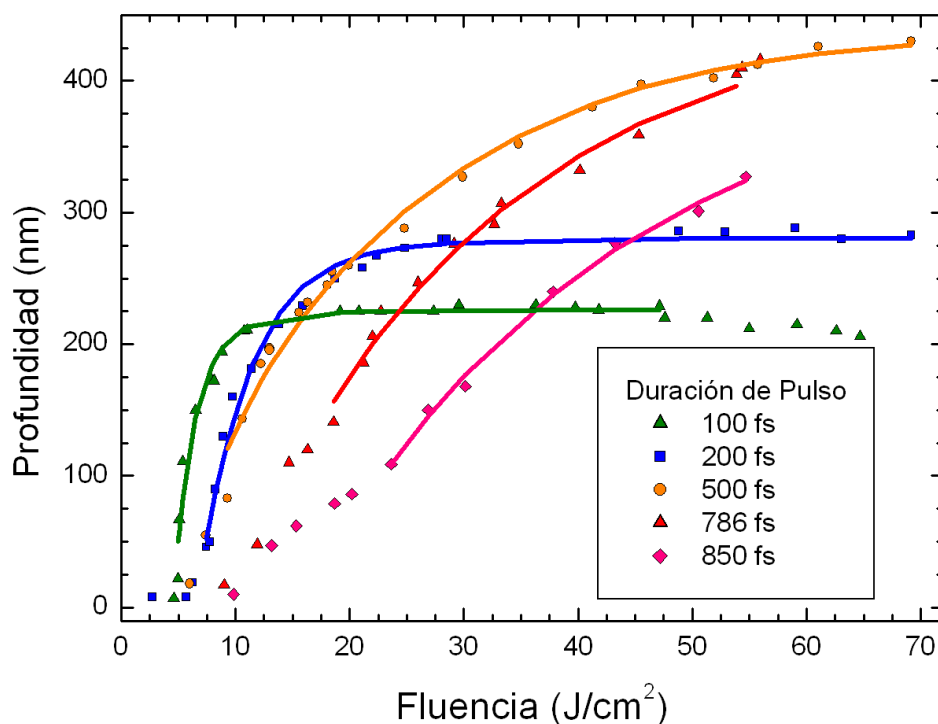


Figura 4.1: Curvas de profundidad máxima de cráter frente a la fluencia del láser. Los diferentes colores indican la duración de pulso. Las líneas de color corresponden a un ajuste que tiene en cuenta los procesos de ionización involucrados, los puntos corresponden a los datos experimentales.

En la figura 4.1 se muestra la evolución de la profundidad de los cráteres de ablación generados en función de la fluencia del láser para cinco duraciones de pulso. Las curvas de 100 fs y 500 fs son muy significativas para entender el papel de los mecanismos involucrados. Para los pulsos de 100 fs, a fluencias altas se ve como la profundidad satura mientras que para el caso del pulso de 500 fs no se observa saturación. A partir de la relación entre la duración de pulso y la eficiencia relativa de los procesos de excitación de portadores puede explicarse este comportamiento. A fluencias por debajo de $15 J/cm^2$ los pulsos más cortos (p. ej. 100 fs y 200 fs) se caracterizan por tener potencias de pico más elevadas. Esta

característica incrementa la probabilidad de generación de portadores vía ionización multifotónica, que consecuentemente lleva a un proceso de ablación más eficiente y con un umbral más bajo. Sin embargo para los pulsos más largos (p. ej. 500 fs, 786 fs y 850 fs), debido a su potencia de pico más baja, la excitación de electrones a través de ionización multifotónica es menos eficiente. De este modo no se excita una población inicial suficiente para llegar a producir un plasma suficientemente absorbente y causar la ruptura dieléctrica del medio.

En el intervalo de fluencias por encima de 15 J/cm^2 , la generación de portadores libres satura para los pulsos de 100 fs y 200 fs, este hecho se manifiesta observando que la profundidad de los cráteres generados adquiere un valor constante (220 nm y 280 nm respectivamente) e independiente de la fluencia. Sin embargo la cantidad de electrones semilla que pueden ser acelerados en la banda de valencia continúa creciendo para los pulsos más largos (500 fs 786 fs y 850 fs). La diferencia del acoplo energético del pulso láser en el material para diferentes duraciones, conduce a diferentes evoluciones para la generación de portadores. Esto explica el que las curvas de profundidad se crucen a determinados valores de fluencia. Por otro lado, para el pulso de 100 fs se observa un descenso de la profundidad de cráter a partir de 45 J/cm^2 . Esta pequeña caída en la eficiencia de ablación se puede explicar a través del aumento de reflectividad del plasma de electrones a altas fluencias, el cual refleja una proporción del pulso disminuyendo el acoplo energético del mismo.

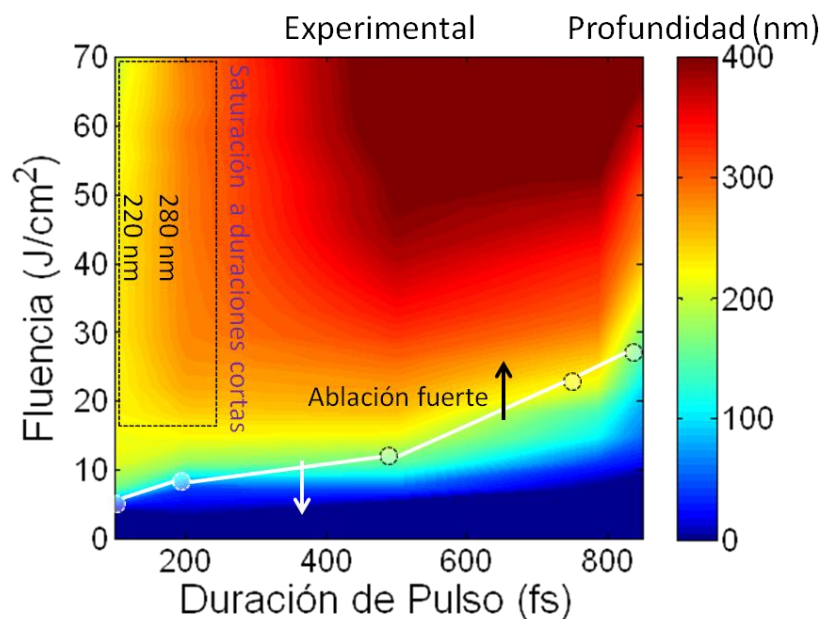


Figura 4.2: Mapa de profundidad en función de la duración de pulso y de la fluencia del láser en el foco.

La figura 4.2 representa un mapa de los resultados mostrados en la figura 4.1, realizándose una interpolación lineal de los valores experimentales. A través del mismo se pueden distinguir diferentes zonas dependiendo del régimen de ablación o del acoplo más o menos favorable a través de los diferentes procesos de ionización. La línea blanca se ha construido a partir de los valores de profundidad donde cambia la curvatura pasando de un régimen de procesado a otro. Ésta divide la grafica en dos áreas, el régimen por encima de la curva corresponde a ablación fuerte. En general a lo largo de la tesis se definen dos regímenes ablativos: fuerte y débil. El régimen fuerte se caracteriza por producir cráteres profundos del orden de cientos de nanómetros. El régimen de ablación débil se caracteriza por profundidades de pocas decenas de nanómetros, por lo general de menos de 20 nm (para cada material se explican las peculiaridades de cada régimen).

Para fluencias relativamente bajas ($0-10 \text{ J/cm}^2$) los pulsos de 100 fs (y 200 fs) tienen un umbral de ablación menor y una pendiente mucho más pronunciada (de azul 0 nm, a amarillo 220 nm) en comparación con el intervalo asociado a pulsos de 500 fs a 1 ps. Para fluencias en el entorno de 10 J/cm^2 la profundidad de los cráteres generados con pulsos de 100 fs comienzan a saturar. Por encima de 15 J/cm^2 la tendencia se invierte y pulsos más largos (500-1000 fs) generan cráteres más profundos, cuya frontera se representa con el color amarillo ($\sim 220 \text{ nm}$). Además se observa que a fluencias elevadas existe un punto crítico para el pulso de 500 fs. Este hecho junto con la tendencia que marcan las curvas de nivel de profundidad (diferentes colores) sugiere que dicha duración de pulso presenta una ventaja en comparación con otras duraciones en términos de eficiencia de ablación. La dinámica de excitación del plasma de electrones presenta un máximo de generación de portadores aproximadamente a 500 fs, incrementando así la absorción transitoria del área irradiada. Esto puede explicar la superioridad de un pulso de 500 fs de duración en cuanto a eficiencia de acoplo energético se refiere.

4.1.2 Modelo de ablación basado en absorción multifotónica

Para analizar el proceso de ablación en detalle se ha empleado un modelo físico simplificado basado únicamente en absorción multifotónica de orden k [Pue10]. En el modelo se ignoran mecanismos tales como: absorción por portadores libres, ionización por impacto, difusión de carga, recombinación y otros procesos conocidos (ver Cap. 2). La variación de la fluencia local F con la profundidad de procesado es directamente proporcional a la potencia k -ésima de la intensidad del

láser. Este modelo viene descrito por la ecuación diferencial: $dF/dz = -\alpha_k F^k$ donde α_k representa el coeficiente de absorción multifotónica de orden k . Para resolver la ecuación diferencial se considera un proceso de absorción de dos o más fotones, junto con la condición de contorno en la que el cráter con menor profundidad hace corresponder su profundidad con la fluencia umbral F_{th} . Con estas ligaduras la solución para la profundidad máxima en función de la fluencia se expresa con el siguiente polinomio:

$$z_{\max} = B_k - \frac{A_k}{F^{k-1}} \quad \left\{ \begin{array}{l} A_k = 1/(k-1)\alpha_k \\ B_k = 1/F_{th}^{k-1}(k-1)\alpha_k \end{array} \right\} \quad (4.1)$$

Las constantes A_k y B_k pueden utilizarse como parámetros de ajuste para determinar: el número de fotones involucrados en la excitación de un electrón, la constante de absorción multifotónica y la fluencia umbral (fijando uno de los tres).

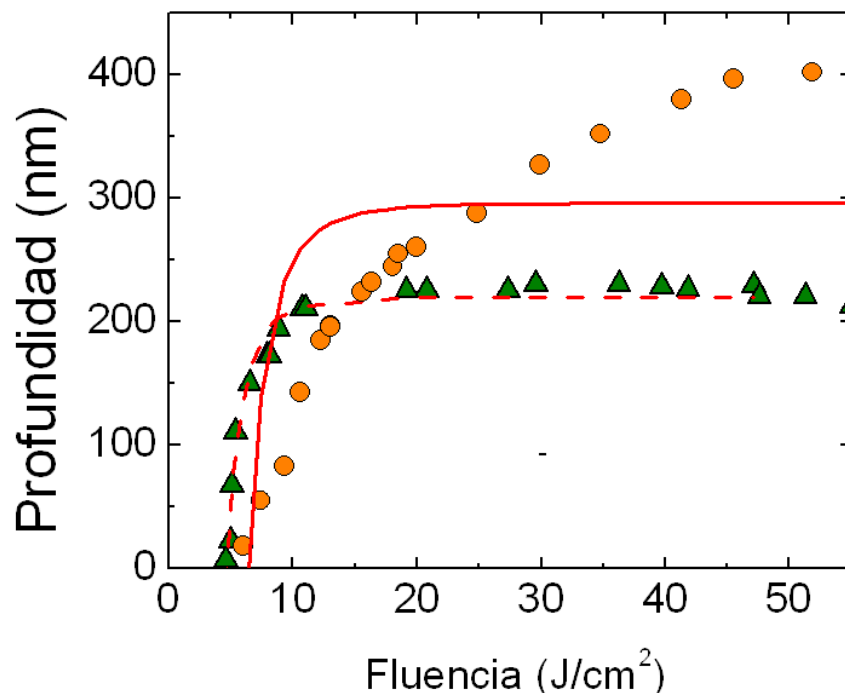


Figura 4.3: Curvas de profundidad de cráter en función de fluencia para pulsos de 100 fs (triángulos verdes) y 500 fs (círculos naranjas) y sus correspondientes ajustes al modelo de ionización multifotónica.

La figura 4.3 muestra las curvas de profundidad de cráter frente a fluencia para duraciones de pulso de 100 fs y 500 fs. La curva de 100 fs, como se ha explicado en el apartado anterior muestra signos claros de que mecanismo de excitación dominante se corresponde con la ionización multifotónica. El número de

fotones necesario para que un electrón promocione de la banda de valencia a la de conducción es $k = 5$. El orden del proceso no-lineal se calcula teniendo en cuenta la frecuencia del láser centrada a 800 nm, que proporciona una energía para cada fotón de ~ 1.55 eV y por otro el valor del gap para la sílice vítrea $E_g = 7.2$ eV. Con estas premisas se puede hacer un ajuste por mínimos cuadrados utilizando la fórmula descrita. En la figura 4.3 se muestra el ajuste obtenido para la curva asociada al pulso de 100 fs. El coeficiente de correlación es muy cercano a uno se observa un excelente ajuste para todo el rango de fluencias estudiado, lo que sugiere que el mecanismo de acoplo dominante para pulsos de 100 fs es ionización multifotónica.

A partir de los parámetros del ajuste se extrae la fluencia umbral $F_{th} = 4.65$ J/cm² y el valor del coeficiente de absorción multifotónica $\alpha_k = 25$ cm⁷/J⁴ [Her12], resultados consistentes con los obtenidos en trabajos previos, con $k = 5$ para el número de fotones que asisten el proceso (la leve discrepancia se debe a la que la duración de pulso no es exactamente la misma [Pue10]). Los resultados obtenidos son también consistentes con los de Christensen [Chri09], donde se modela la eficiencia de ablación en función de la fluencia a partir del sistema de ecuaciones de generación de portadores [Ret06]. Los resultados computacionales parten de la duración de pulso y la propagación dentro del material, con condiciones similares a las nuestras (800 nm, 100-400 fs, $E_g = 5$ eV [Chri09]). No obstante los resultados obtenidos en dichas simulaciones sobreestiman fuertemente el valor de las profundidades.

Se ha examinado la validez de este modelo para la curva asociada al pulso de 500 fs. El ajuste proporciona una correlación muy pobre. Esto indica que la evolución de profundidad en función de fluencia no se puede modelar de forma general teniendo en cuenta únicamente el proceso de ionización multifotónica, por lo que se debe incluir algún término extra que involucre otros mecanismos (ionización por avalancha) a través de una contribución lineal del tipo $-bF$ donde b es el coeficiente de absorción por avalancha en dicho modelo.

4.1.3 Modelo de ablación y complejidad del término de ionización por avalancha

La inclusión del término lineal asociado a la avalancha de carga en el modelo de profundidad frente a fluencia, se ha incluido por analogía a la ecuación de tasa de generación de portadores libres propuesta por Stuart [Stu96] (ecuación 4.2).

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_k I^k + \beta I \rho \rightarrow \frac{dF}{dz} = -\alpha_k F^k - bF \quad (4.2)$$

Si para modelar la eficiencia de profundidad de ablación, se tiene en cuenta solo uno de los dos términos en la ecuación anterior, la ecuación diferencial resultante se resuelve de forma directa sin mezclar ambos mecanismos. Este enfoque es válido en buena aproximación cuando la ionización multifotónica es el mecanismo dominante, tal y como se ha visto en el apartado anterior. Para la excitación mediante ionización por avalancha, sin embargo, es necesario incluir un término que considere la ionización multifotónica como fuente inicial de portadores fotogenerados, susceptibles de ser excitados por Brehmstrahlung inverso.

Con estas condiciones y partiendo de la ecuación análoga a la fórmula de tasa de generación de portadores libres se puede integrar la siguiente expresión de forma analítica:

$$\frac{dF}{dz} = -\alpha_k F^k - bF \leftrightarrow \int_{F_{th}}^F \frac{df}{-\alpha_k f^k - bf} = \int_0^{d_{max}} dz = d_{max} \quad (4.3)$$

La dependencia del integrando con la fluencia se expresa con f , el coeficiente de ionización multifotónica para k fotones viene dado por α_k y el coeficiente que indica el peso de la ionización por avalancha se expresa como b . Puede verse que con un cambio de variables oportuno se puede integrar [Spi92] (pág. 229).

$$d_{max} = \int_{F_{th}}^F \frac{df}{-\alpha_k f^k - bf} \left\{ \begin{array}{l} k-1 = n \\ b/\alpha_k = a^n \\ f = x \end{array} \right\}, \quad \int \frac{dx}{x(x^n + a^n)} = \frac{1}{na^n} \ln \left(\frac{x^n}{x^n + a^n} \right) \quad (4.4a)$$

$$= \frac{1}{-\alpha_k} \left(\frac{1}{(k-1)b/\alpha_k} \right) \ln \left(\frac{f^{k-1}}{\alpha_k (f^{k-1} + b/\alpha_k)} \right) \Big|_{F_{th}}^F \quad (4.4b)$$

$$= \frac{1}{(k-1)b} \left(\ln \frac{F_{th}^{k-1}}{\alpha_k F_{th}^{k-1} + b} - \ln \frac{F^{k-1}}{\alpha_k F^{k-1} + b} \right) \quad (4.4c)$$

Reordenando la fórmula se puede llegar a una expresión como la que sigue en la que el primer término corresponde a la ionización por avalancha y el segundo a un término mixto de avalancha de carga e ionización multifotónica.

$$d_{max} = \frac{\ln(F_{th}) - \ln(F)}{b} - \frac{1}{(k-1)b} (\ln(\alpha_k F_{th}^{k-1} + b) - \ln(\alpha_k F^{k-1} + b)) \quad (4.5)$$

El desacoplo de las contribuciones a la excitación de portadores por medio de los dos mecanismos puede hacerse utilizando un desarrollo en serie de Taylor de la función $\ln(x+1)$. Considerando que en el argumento x es menor que 1 se pueden despreciar términos de orden superior a dos. La fluencia es del orden de decenas de J/cm^2 y el coeficiente de absorción multifotónica resultó en el apartado anterior como: $\alpha_k = 25 \text{ cm}^7/\text{J}^4$.

$$\begin{aligned} \ln(\alpha_k F^{k-1} + b) &= f(0) + \frac{f'(0)}{1!}(F-0) + \frac{f''(0)}{2!}(F-0)^2 + O(F^3) \\ &= \ln(\alpha_1) + \frac{\alpha_k(k-1)}{\alpha_k F + bF^{2-k}}F + \frac{\alpha_k(k-1)F^{2-k}(b(k-2)F - \alpha_k F^k)}{(\alpha_k F^k + bF)^2}F^2 + O(F^3) \end{aligned}$$

$$d_{\max} = \frac{\ln(F_{th}) - \ln(F)}{b} - \frac{\ln\left(\frac{\alpha_k F_{th}^{k-1} + 1}{b}\right)}{(k-1)b} - \frac{1}{b\left(1 + \frac{b}{\alpha_k}F^{1-k}\right)} - \frac{\alpha_k b(k-2)F^{k+1} - (\alpha_k F^k)^2}{(\alpha_k F^k + bF)^2}$$

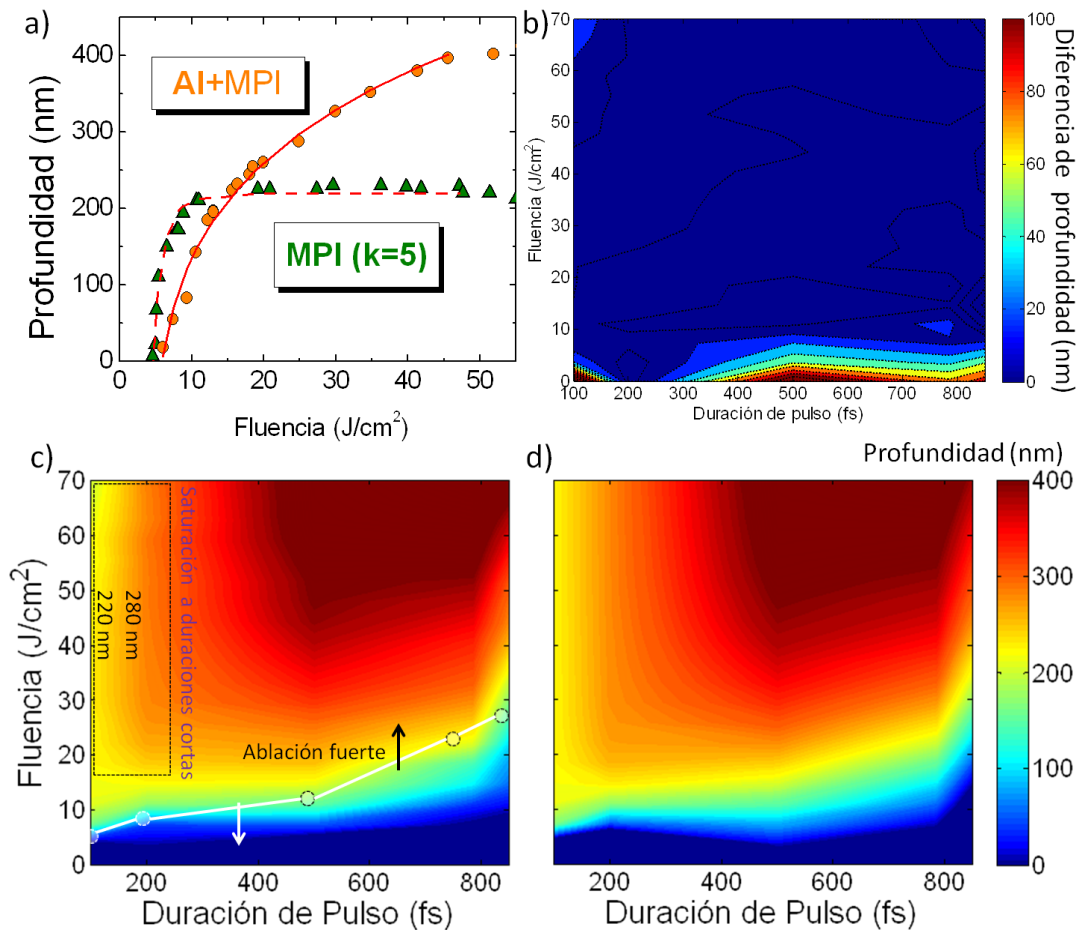


Figura 4.4: (a) Curvas con ajustes para 100 fs y 500 fs, (b) mapa de la diferencia entre valores experimentales y valores ajustados al modelo, mapas de profundidad en función de la duración de pulso y de la fluencia del láser en el foco, (c) experimental y (d) ajuste al modelo.

Siguiendo la fórmula hallada se han ajustado las curvas de la figura 4.5 a), obteniendo muy buena correlación a los resultados experimentales para la curva de 500 fs en comparación con lo observado para el modelo que considera solo MPI figura 4.4. En la figura 4.5 (b) se muestra la grafica que representa la diferencia entre los resultados experimentales y los ajustes efectuados. De este mapa se desprende que el ajuste tiene una alta correlación para fluencias superiores a 10 J/cm^2 , lo que indica que es un buen modelo para hacer ajustes en régimen de ablación fuerte. Sin embargo el modelo falla para fluencias bajas y para todas las duraciones de pulso, donde se aprecian diferencias significativas de hasta 100 nm. Donde el mecanismo dominante debería ser el de ionización multifotónica con coeficientes que dependerán de la duración de pulso (ya que el ajuste se hace en función de la fluencia y no de la intensidad). En la figura 4.5 (c) y (d) se muestran los mapas de color donde se representan respectivamente los resultados experimentales y del ajuste utilizando este modelo. Se ha utilizado el coeficiente de ionización multifotónica obtenido en el apartado anterior, $k = 5$ y F_{th} y b se dejan como parámetros libres. Actualmente se continúa trabajando en la influencia del parámetro b , el cual depende de la densidad electrónica transitoria y del coeficiente de ionización por avalancha. Los resultados relativos al parámetro b deben validarse bien a través de simulaciones de la generación de portadores en sílice vítrea utilizando pulsos de diferente duración o bien estimándolos experimentalmente a partir de medidas de dinámica.

4.1.4 Dependencia de la profundidad de cráter con la fluencia

La figura 4.5 muestra los perfiles de topografía de varios cráteres producidos con pulsos de 130 fs, 200 fs y 340 fs de duración. La fila superior muestra los mapas de topografía medidos mediante microscopía óptica interferométrica (Cap. 3.4.2).

Las fluencias se han elegido de tal modo que los cráteres tengan una profundidad y extensión lateral comparable con el fin de apreciar los cambios en su perfil topográfico y no de comparar profundidades máximas. En los mapas se observa que la extensión lateral del área afectada es similar para las tres duraciones de pulso pero no se distinguen detalles sobre la forma exacta del cráter. En la segunda fila se muestran los perfiles del cráter según el corte de mayor profundidad del semieje mayor de la elipse. El cráter producido utilizando un pulso de 130 fs de duración exhibe una forma aproximadamente Gaussiana, mostrando cierta similitud con la distribución espacial de intensidad del pulso

láser. Sin embargo para los pulsos de 200 fs y 340 fs el perfil del cráter se caracteriza por tener forma casi triangular.

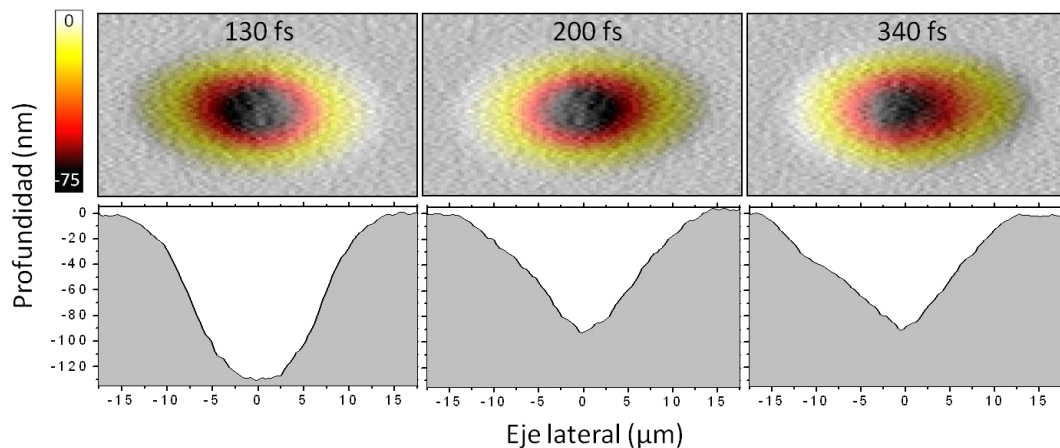


Figura 4.5: (fila superior) Mapas de topografía de la zona irradiada ($35 \times 20 \mu\text{m}^2$) con una escala de color de 0 a 75 nm de profundidad. (fila inferior) Perfiles de los cráteres en la zona central correspondiente a la máxima profundidad según el semieje mayor de la elipse. Las irradiaciones generadas a diferente duración de pulso 130 fs, 200 fs y 340 fs fueron producidas a las fluencias 8.5 J/cm^2 , 8.5 J/cm^2 y 10.6 J/cm^2 .

Aproximadamente a 20 nm de profundidad, en el cráter producido por el pulso de 130 fs, se observa un cambio de pendiente. Este punto corresponde a la frontera del régimen de procesamiento que separa la zona de ablación débil y la zona de ablación fuerte (descritos en el apartado 4.1.1).

La figura 4.6, análoga a la figura 4.5, muestra los resultados de topografía para duraciones de pulso de 460 fs, 560 fs y 950 fs. Como se ha comentado, con el fin de estudiar el perfil topográfico de cráteres de una profundidad similar se presentan los resultados para irradiaciones producidas a fluencia más alta que en la figura 4.5. A consecuencia de este incremento de energía, la extensión lateral de los cráteres es levemente mayor que en la figura anterior. En este caso, la forma del cráter generado con el pulso de 460 fs se caracteriza por tener un perfil triangular, muy similar al que muestran las irradiaciones con pulsos de 200 fs y 340 fs. Por otro lado los cráteres generados con pulsos de 560 fs y 950 fs tienen un perfil más suave, con una forma aproximadamente semiesférica, que se acentúa y aleja del perfil triangular conforme se aumenta la duración de pulso.

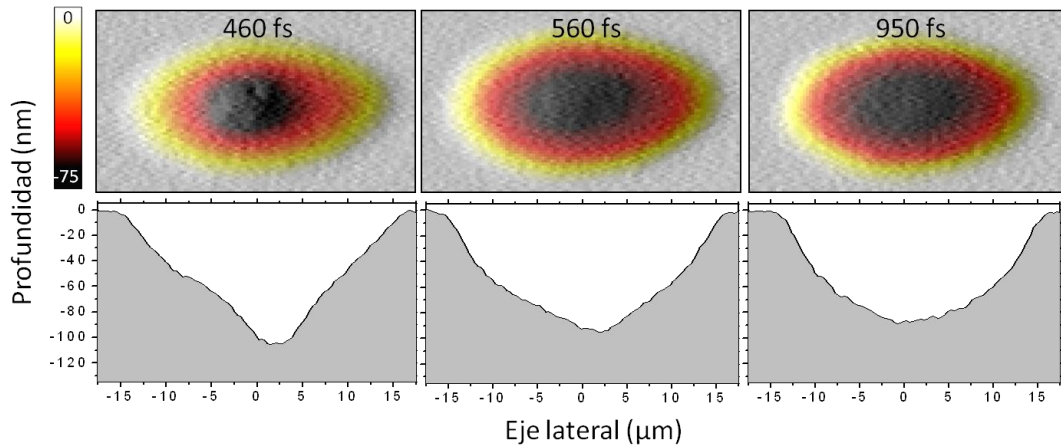


Figura 4.6: (fila superior) Mapas de topografía de la zona irradiada ($35 \times 20 \mu\text{m}^2$) con una escala de color de 0 a 75 nm de profundidad. (fila inferior) Perfiles de los cráteres en la zona central correspondiente a la máxima profundidad. Las irradiaciones generadas a diferente duración de pulso 460 fs, 560 fs y 950 fs fueron producidas a las fluencias 13 J/cm^2 , 16 J/cm^2 y 16 J/cm^2 .

La forma de cráter asociada a cada duración de pulso está influenciada por el perfil espacial, el perfil temporal del pulso y por el modo en el que se acopla la energía del láser en el material. La explicación de los resultados de topografía a través de los procesos de ionización dominantes relacionados con la duración de pulso se compara a continuación con simulaciones de los procesos de excitación llevadas a cabo recientemente por Rethfeld [Ret07, Ret10]. El método se basa en sistemas de ecuaciones de tasa de portadores más conocido en la literatura como: *multiple rate equation MRE*.

La figura 4.7 (a) muestra un mapa donde se distribuyen los regímenes de ionización dominante en función de la intensidad y duración del pulso láser. La gráfica se ha extraído del trabajo de Rethfeld [Ret06]. Los porcentajes que se indican para diferentes valores de intensidad-duración corresponden al ratio de portadores generados por ionización multifotónica e ionización por avalancha. Los puntos superpuestos en (a) ilustran los valores de la intensidad umbral (círculos coloreados) para diferentes duraciones de pulso, lo que da una idea de qué mecanismo de ionización domina cerca del umbral y con qué peso aproximado. Así para pulsos de 100 fs de duración la generación de portadores libres está dominada en el umbral de ablación por el proceso de ionización multifotónica, mientras que para duraciones más largas incrementa el peso de la ionización por avalancha. Para las intensidades umbral, el peso de la ionización por avalancha no es tan importante como a fluencias más elevadas, como revelan los valores de

intensidad asociados a los cráteres mostrados en 4.5 y 4.6. Para dichas fluencias hasta un 50 % de los portadores fotogenerados se originan por avalancha.

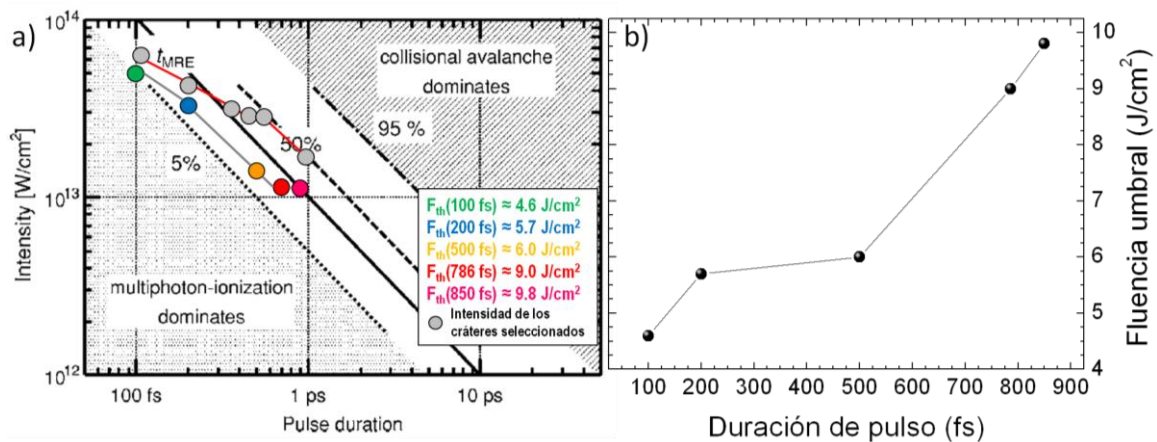


Figura 4.7: (a) Mapa de diferentes regímenes de ionización en función de intensidad y duración de pulso adaptado de [Ret06], sobre esta se han situado los valores de la intensidad umbral para cada duración de pulso. (b) Gráfica de la fluencia umbral en función de la duración de pulso.

4.1.5 Relación del plasma integrado con la profundidad de ablación

La figura 4.8 (a) muestra las imágenes de generación de plasma integrado en el tiempo, es ilustrativo tener una referencia visual para percibir la evolución del acoplo energético a través del plasma de electrones. La escala de color y contraste es igual para todas las figuras de este modo son comparables, por ello las de alta fluencia aparecen saturadas y las de baja fluencia prácticamente inapreciables a 500 fs, 785 fs y 930 fs.

Los resultados de topografía incluidas en las figuras 4.2 y 4.3 demuestran que la duración de pulso y la fluencia a la que se irradia un dieléctrico tiene gran influencia sobre la cantidad de material eyectado durante el proceso de ablación. Se puede relacionar la eficiencia del acoplo de la energía del láser con la intensidad de la emisión de plasma producido en la superficie del material. La figura 4.8 (b) muestra un resumen de los resultados de topografía relacionados con los valores de intensidad de emisión de plasma integrado temporalmente a alta y baja fluencia. Cabe destacar que una primera inspección de las gráficas sugiere que la profundidad de ablación es directamente proporcional a la generación de plasma (integrado temporalmente). Esto implica que distribuciones temporales que sean eficientemente absorbidas generarán cráteres más profundos. A baja fluencia se

observa una mayor eficiencia en el acoplo de los pulsos de duración más corta. El proceso de excitación dominante es el de ionización multifotónica a esta duración y fluencia, de modo que el pulso con mayor potencia de pico es absorbido más eficientemente, como se ha visto en los apartados anteriores.

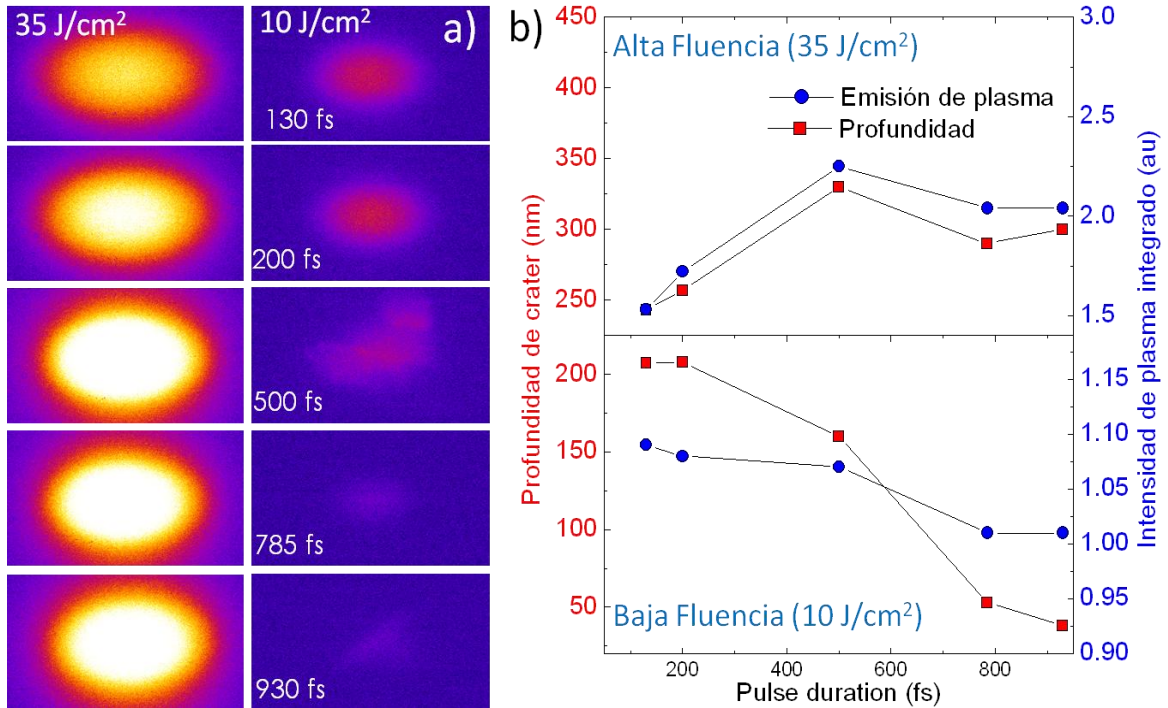


Figura 4.8: (a) Imágenes de intensidad de plasma integrado en el tiempo a diferentes duraciones de pulso. (b) Profundidad de cráter e intensidad de plasma integrado en el tiempo a diferentes duraciones de pulso medidas a dos fluencias constantes.

Para fluencias altas se invierte la tendencia, pulsos de mayor duración son más eficientemente absorbidos y producen cráteres más profundos y mayores densidades de plasma integrado. Esto es consecuencia directa de que para este rango de fluencias la excitación por ionización multifotónica satura viéndose favorecida la absorción por portadores libres principalmente para pulsos de mayor duración. Para fluencias de hasta 60 J/cm^2 los pulsos cercanos a 1 ps de duración no superan la eficiencia del pulso de 500 fs. Esta tendencia también se ve reflejada en el estudio de la topografía mostrado anteriormente en el intervalo de 30 a 50 J/cm^2 (figuras 4.1-4), donde se explicó este comportamiento en relación a la absorción transitoria máxima que aquí se ve reafirmada por los valores de emisión de plasma obtenidos.

4.2 Optimización del acoplo energético en dieléctricos con pulsos láser conformados temporalmente

4.2.1 Diseño temporal basado en la dinámica de plasma

A continuación se explica la motivación para el diseño de la distribución temporal de trenes de pulsos. Con el fin de optimizar el depósito de energía en la superficie de dieléctricos, el diseño se ha basado en información de la dinámica de plasma en sílice vítrea utilizando pulso único de ~ 100 fs [Pue10]. Asimismo se han tenido en cuenta los resultados de los experimentos estáticos, concretamente la eficiencia de ablación para pulsos de 500 fs de duración.

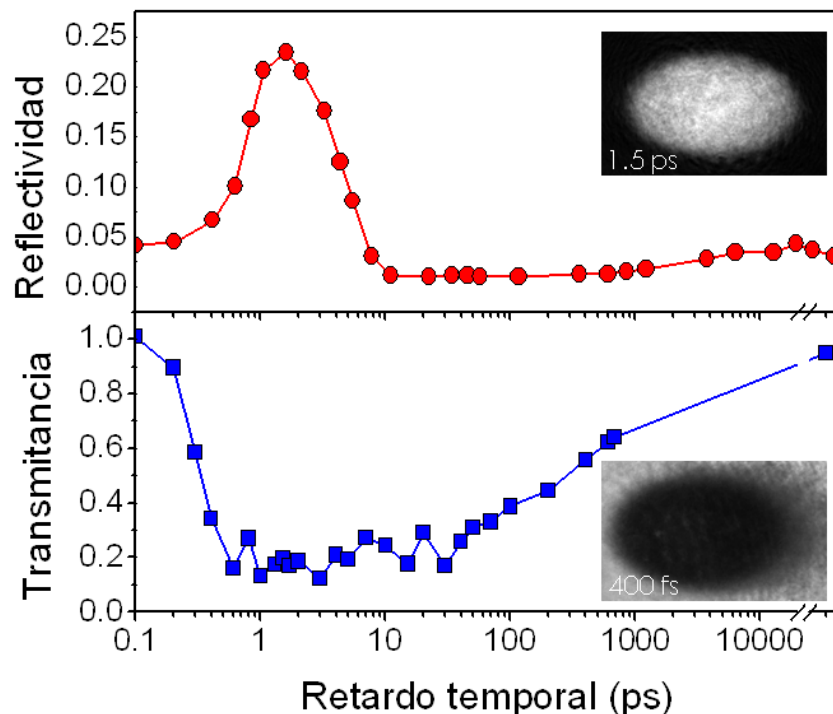


Figura 4.9: Evolución de la reflectividad y transmitancia durante el proceso de irradiación de sílice vítrea con pulsos de 100 fs. La imagen que se muestra corresponde a la reflectividad de la superficie para un retardo de 1.5 ps (la transmitancia 0.4 p) después la llegada del pulso de excitación a la superficie de la muestra.

La figura 4.9 muestra la evolución de las propiedades ópticas transitorias de la superficie del material irradiado. Concretamente se ha medido la evolución de la reflectividad y la transmitancia por medio de imágenes de microscopía de la superficie a diferentes retardos temporales con respecto a la llegada del pulso de irradiación [Pue10, Her12]. Las imágenes que se muestran en la figura 4.10

corresponden a la reflectividad de la superficie a 1.5 ps y a la transmitancia a 0.4 ps. Ambas se obtuvieron utilizando una fluencia de excitación de 6.4 J/cm^2 . La curva de transmitancia, usando un haz de muestreo a 400 nm, muestra un descenso de R que alcanza su mínimo en el entorno de $\sim 500 \text{ fs}$ [Chow05, Pue10]. Asimismo la reflectividad crece drásticamente después de 500 fs y alcanza su máximo a 1 ps tras la llegada del pulso de excitación.

El plasma de electrones aumenta la absorción de la superficie del material, produciendo un acoplo eficiente de la energía del pulso láser por bremsstrahlung inverso. A un retardo de 500 fs la curva de transmitancia alcanza su mínimo lo que implica una absorción máxima. Las curvas obtenidas concuerdan con los resultados obtenidos por Chowdhury y colaboradores utilizando un sistema de muestreo puntual, integrando la señal a un escalar por medio de un fotodiodo [Chow05].

Los datos de la dinámica de ablación sugieren que una forma eficiente de depositar la energía del láser en la superficie del material es utilizar trenes de pulsos. Si un pulso inicial genera una cantidad de portadores suficiente por ionización multifotónica, posteriormente pulsos sucesivos pueden ser eficientemente absorbidos por Bremsstrahlung inverso llegando a generar un proceso de avalancha al aumentar la energía de los portadores generados previamente.

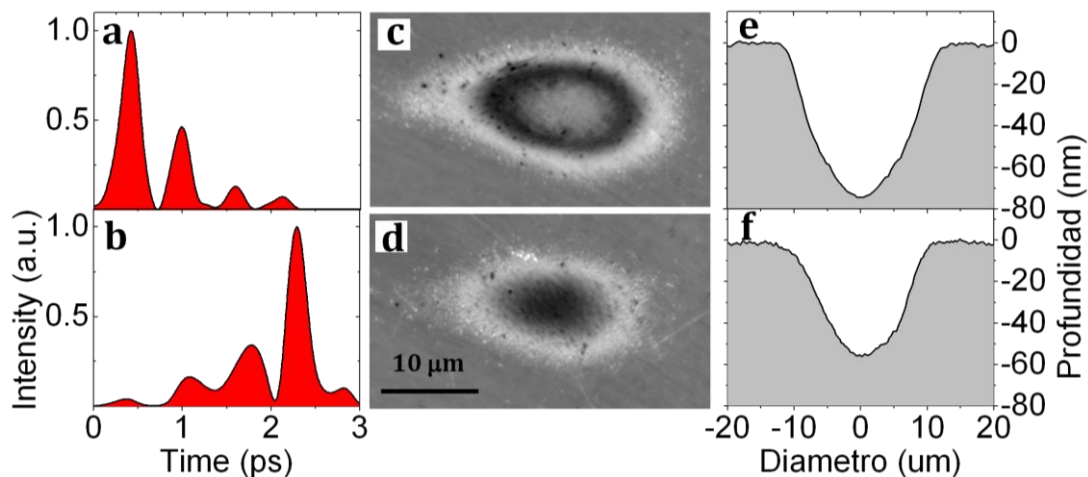


Figura 4.10: (a) y (b) muestran los perfiles temporales de los trenes de pulsos diseñados, con una separación relativa entre pulsos contiguos de 500 fs. (c) y (d) son imágenes de microscopía óptica de la superficie irradiada, y (e) y (f) son los perfiles de topografía de los cráteres a lo largo del eje y .

Se han elegido trenes de pulsos con amplitudes relativas crecientes y decrecientes y con diferentes espaciados como parámetro temporal a explorar. Las gráficas en la figura 4.10 (a) y (b) ilustran la distribución temporal para trenes con un espaciado de 0.5 ps. Estos trenes se han generado utilizando el sistema de conformado temporal usando un algoritmo de tipo Gerchberg-Saxton (ver Cap. 3.1.4b). La caracterización temporal se ha realizado mediante el sistema PG-FROG descrito anteriormente (Cap. 3.2.2).

La eficiencia de acoplo para pulsos con envolvente decreciente (fig. 4.10 a) se manifiesta tanto para la extensión lateral de la región ablacionada, como muestran las imágenes de la figura 4.10 (c) y (d), como en la profundidad de cráter que se muestra en los perfiles de topografía en la figura 4.10 (e) y (f). Este efecto se debe a que para trenes con envolvente creciente el primer pulso (el de menor energía), no es capaz de inducir un plasma suficientemente denso para que absorba eficientemente los fotones de los pulsos sucesivos.

El incremento del $\sim 30\%$ en la profundidad de ablación producida por trenes con diferentes envolventes es consistente con los resultados reportados por Englert y colaboradores [Eng08]. Cabe mencionar, no obstante, que en dicho trabajo se utilizan trenes de pulsos generados por adición de fase espectral cúbica y el procesamiento del dieléctrico se desarrolla cerca del límite de difracción.

En la figura 4.11 se pueden comparar los valores de profundidad de cráter producidos por los trenes de pulsos con los generados por pulso único, de 100 fs y 500 fs. El acoplo energético para trenes con envolvente decreciente (cruces rojas) evidencia una ligera mejora en relación al resultado para un pulso largo (500 fs), tanto a 7.5 J/cm^2 como a 11 J/cm^2 . A una fluencia de 7.5 J/cm^2 para el pulso de 500 fs se tiene una profundidad muy similar al alcanzado por el tren con envolvente creciente. Sin embargo a 11 J/cm^2 la profundidad es mayor para cráteres generados con pulsos de 500 fs que para los generados con trenes de envolvente creciente, esto se debe a la creciente influencia de la ionización por avalancha, que incrementa la eficiencia de pulso ensanchado.

Por otro lado al comparar los resultados de topografía para un pulso de 100 fs a la misma fluencia (7.5 J/cm^2 y 11 J/cm^2) se observa que el tren de pulsos con envolvente decreciente origina cráteres menos profundos. Esto se debe a que a fluencias moderadas el mecanismo de ionización multifotónica es más eficiente

que el resto de procesos de absorción de energía (en este caso por debajo de 15 J/cm^2). A fluencias altas el proceso de generación de cargas por absorción multifotónica satura, de modo que el proceso de ionización por avalancha cobra mayor importancia. Una vez satura la absorción vía ionización multifotónica este régimen se verá favorecido por estructuras temporales que mantengan la inserción de energía en el sistema a lo largo del tiempo, como se vio en el apartado anterior para pulsos de duraciones de pulso entre 0.5 y 1 ps.

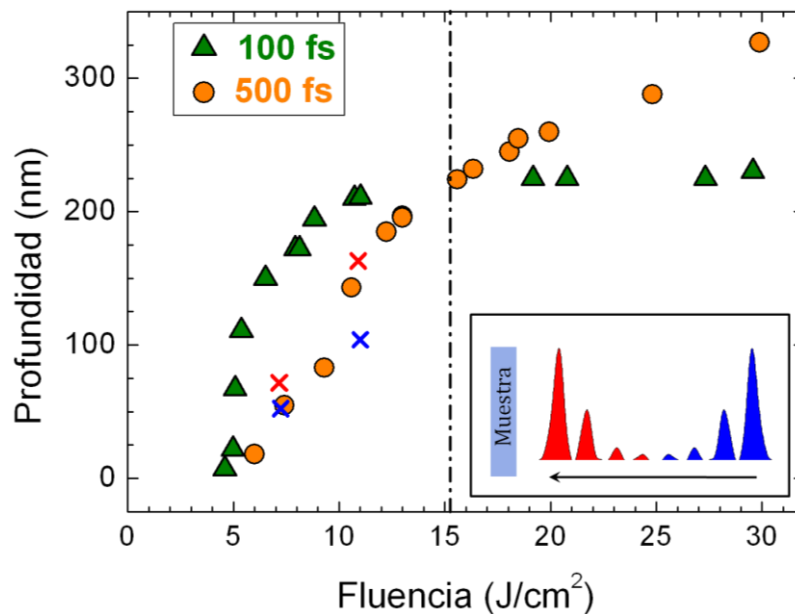


Figura 4.11: Profundidad de cráter frente a fluencia, triángulos para pulso único de 100 fs y círculos para pulsos ensanchados de 500 fs. Las cruces roja y azul corresponden a las profundidades de cráter para trenes de pulsos. Asimismo se muestra un esquema de cómo llegan a la superficie de la muestra, envolvente decreciente rojo y creciente azul.

4.2.2 Influencia de la separación de pulsos en la topografía

Una vez analizado el efecto en la topografía de irradiaciones con trenes de pulsos con una separación de 500 fs, se realizó un estudio sistemático para cuatro separaciones diferentes. La finalidad de extender el estudio es explorar si puede favorecerse el acoplo de energía a través del mecanismo de ionización por avalancha, explorando la separación entre pulsos de forma más precisa (0.5 ps, 0.8 ps, 1 ps y 2 ps).

La figura 4.12 muestra la sección lateral de los cráteres generados utilizando diferentes formas de pulso. Los perfiles temporales correspondientes se

incluyen junto a cada perfil de topografía. Asimismo las irradiaciones fueron producidas a una fluencia de $F = 6.0 \pm 0.5 \text{ J/cm}^2$, lo que hace que sean comparables entre sí. Las figuras 4.12 (a) y (b) muestran los resultados obtenidos mediante el uso de un pulso único con una duración de 100 fs o 500 fs, respectivamente. En el entorno de fluencias explorado en esta figura, pulsos más cortos generan cráteres más profundos. En este caso un pulso de 100 fs genera un cráter de $d \sim 100 \text{ nm}$, mientras que un pulso de 500 fs produce un cráter de $d \sim 55 \text{ nm}$. Consistente con las observaciones en la sección anterior para este rango de fluencias. Por otro lado la figura 4.12 (c) a (j) muestra los resultados obtenidos con trenes de pulsos con separaciones desde 0.5 ps hasta 2 ps entre pulsos consecutivos. Ninguno de los cráteres consigue alcanzar o superar la profundidad de ablación producida por el pulso de 100 fs. No obstante algunas formas de pulso (p. ej. 0.5 ps^- y 0.8 ps^-) producen cráteres significativamente más profundos que el generado con un pulso único de 500 fs. Además puede apreciarse que la profundidad del cráter de ablación aumenta conforme la separación entre pulsos consecutivos disminuye (p. ej. 2 ps^- y 0.8 ps^-).

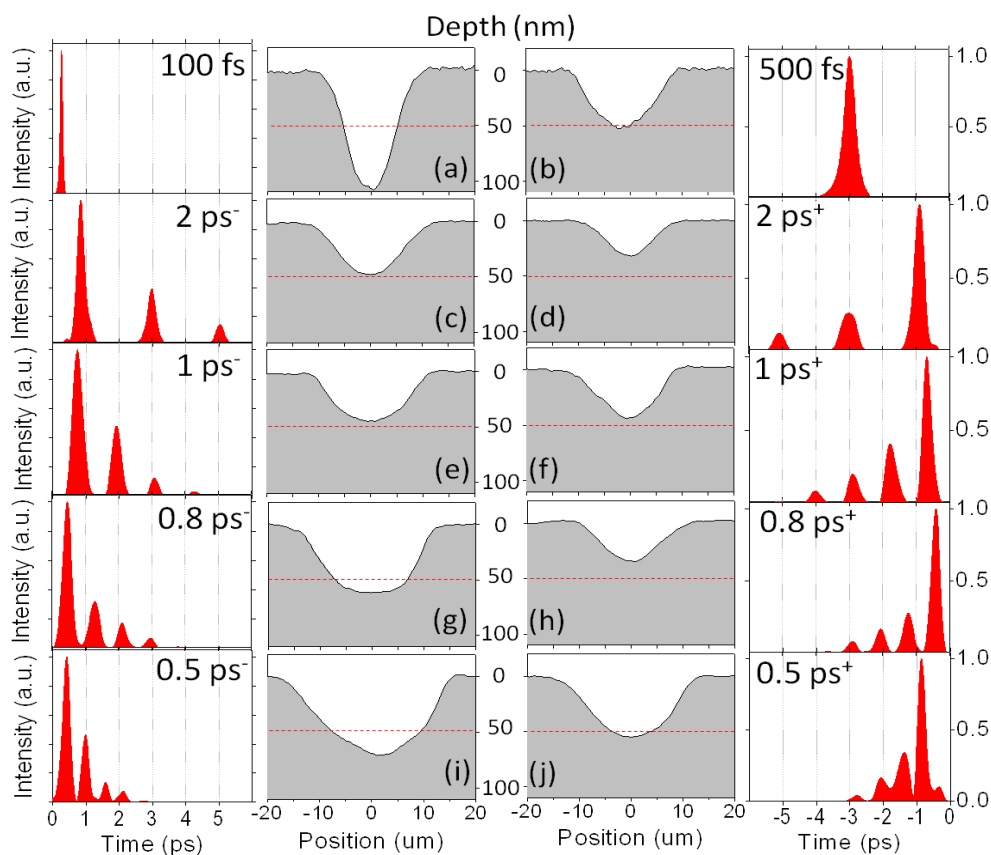


Figura 4.12: Formas temporales de pulso medidas experimentalmente con el sistema de PG-FROG junto con los perfiles topográficos de cráter generados a una fluencia de $F \sim 6.0 \pm 0.5 \text{ J/cm}^2$ y medidos con un microscopio óptico interferométrico.

También cabe destacar el efecto de la pendiente de la envolvente de los trenes de pulsos (como se explico para trenes de 0.5 ps⁻), trenes con envolvente decreciente tienen un mejor acoplo energético en el material que trenes con envolvente creciente, manifestándose directamente en la profundidad de los cráteres (p. ej. 2 ps⁺). La razón que subyace a este comportamiento, ya comentado antes, radica en que para una estructura con envolvente creciente a energía del primer pulso no se acopla eficientemente al material debido a su potencia relativamente baja, lo que reduce la tasa de absorción multifotónica. Si comparamos todos los resultados para trenes de pulsos englobados en la figura 4.13, se deduce que el más eficiente en cuanto acoplo de energía en el material es el tren con separación de 0.5 ps y envolvente decreciente. Incluso este tren de pulsos produce un cráter más profundo que el producido con el pulso de 500 fs.

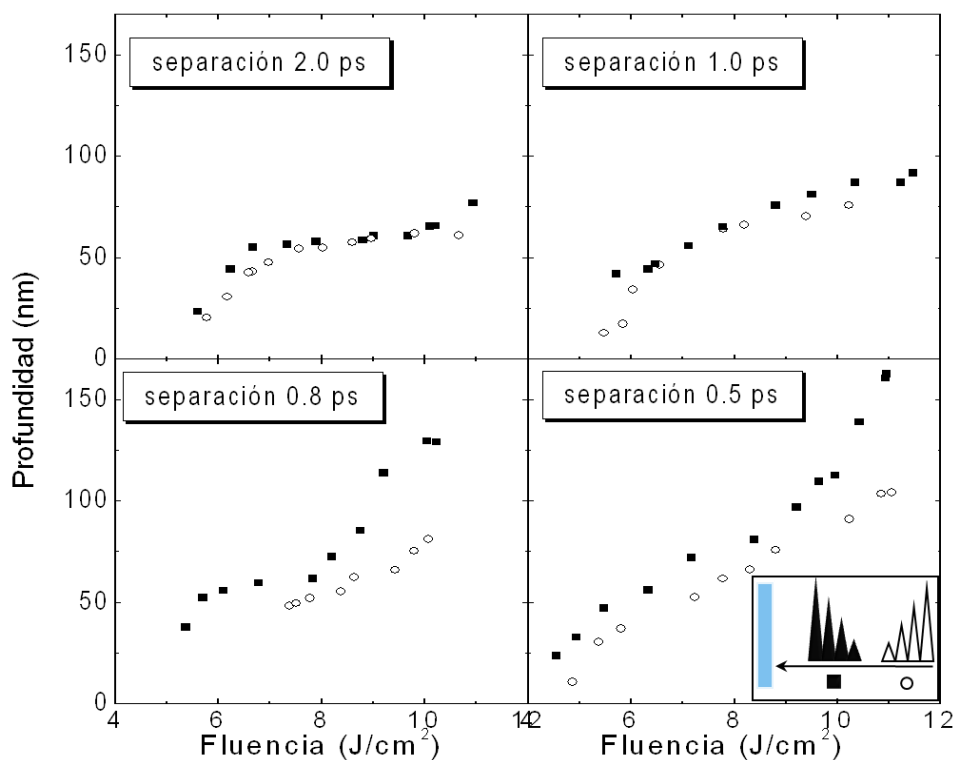


Figura 4.13: Profundidad de cráter en función de la fluencia para trenes de pulsos con diferentes espaciados. En la gráfica de la derecha se muestra un esquema del perfil temporal de un tren de pulsos y un pulso ensanchado con misma área.

La figura 4.13 muestra la profundidad de ablación en función de la fluencia para trenes de pulsos con separaciones desde 0.5 ps hasta 2 ps. Para los trenes con separaciones de 2 ps y 1 ps se observa que la influencia del signo de la envolvente es pequeña. Sin embargo, para los trenes con separaciones de 0.8 ps y 0.5 ps la

influencia es mayor, con una diferencia máxima de 50 nm ($\sim 30\%$) a la misma fluencia ($\sim 11 \text{ J/cm}^2$). Los resultados expuestos concuerdan con la conclusión derivada de la figura 4.12, ya que el tren con envolvente negativa y separación de 0.5 ps produce el cráter más profundo con $d \sim 163 \text{ nm}$ a la máxima fluencia. Los resultados se pueden entender teniendo en cuenta la variación temporal del coeficiente de absorción, ya que los pulsos de trenes con diferente espaciado temporal interaccionan con plasmas de diferente densidad. El primer pulso genera una densidad de carga inicial por medio de ionización multifotónica, seguidamente los post-pulsos son más o menos eficientemente absorbidos dependiendo del retraso temporal relativo y de la fluencia del pulso inicial. Como se ha explicado en la sección dedicada al diseño temporal (Cap. 4.2.1) [Pue10, Her12b], la formación del plasma de electrones utilizando pulsos de 100 fs conduce a una absorción máxima a 0.5 ps y un incremento más suave de la reflectividad en un intervalo de 1 ps. Teniendo en cuenta la información de la dinámica, se concluye que pulsos con un retraso temporal mayor a 1 ps serán parcialmente reflejados por el plasma debido al incremento de la reflectividad transitoria del mismo. De forma análoga para un espaciado entre pulsos inferior a 1 ps el primer post-pulso será absorbido más eficientemente.

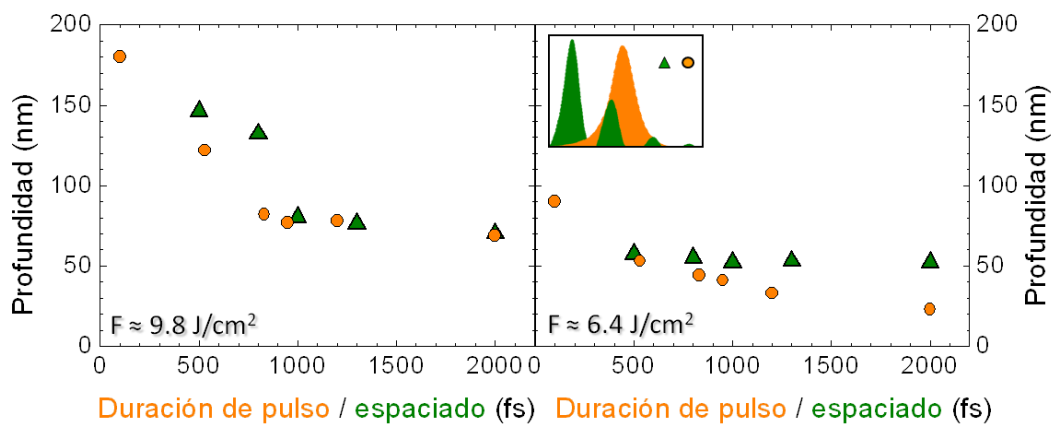


Figura 4.14: Profundidad de cráter en función de la duración de pulso (círculos) para pulso único y del espaciado (triángulos) para trenes de pulsos, a 9.8 J/cm^2 y 6.4 J/cm^2 . En la gráfica de la derecha se muestra un esquema del perfil temporal de un tren de pulsos y un pulso ensanchado con la misma área.

Adicionalmente se ha realizado una serie de medidas con el fin de comparar la profundidad de ablación en función del espaciado para trenes (con envolvente decreciente) y de la duración de pulso para irradiaciones con pulso único. Los resultados se muestran en la figura 4.14 a dos fluencias constante. A 9.8 J/cm^2 se obtiene una profundidad máxima de 180 nm para el pulso por transformada (100

fs), que va decreciendo hasta alcanzar 70 nm para un pulso de 2 ps de duración. Los cráteres producidos por trenes con espaciado de 0.5 ps y 0.8 ps son más profundos que los producidos con pulsos ensanchados. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta la estructura temporal del pulso, en particular la potencia de pico asociada a las diferentes formas de pulso.

Partiendo de que la energía integrada en el tiempo es la misma para todas las distribuciones utilizadas, a partir de los resultados se concluye que es más eficiente concentrar la energía en cuatro pulsos de luz con una separación de sub-ps con una potencia de pico moderada, que extender la energía sobre un único pulso ensanchado con una potencia de pico relativamente baja. Para trenes con separación superior a 0.8 ps, la eficiencia de ablación es similar a la fluencia de 9.8 J/cm² ya que no existe gran diferencia entre los valores de profundidad de cráter.

A fluencias moderadas, 6.4 J/cm², la profundidad alcanzada es aproximadamente constante para trenes de pulsos mientras que decrece para pulsos que incrementan su duración temporal. Que los trenes de pulsos mantengan una profundidad constante para diferentes espaciados se explica (en este régimen de fluencia) teniendo en cuenta que a fluencias moderadas los post-pulsos tienen una energía demasiado baja como para contribuir significativamente al proceso de ablación.

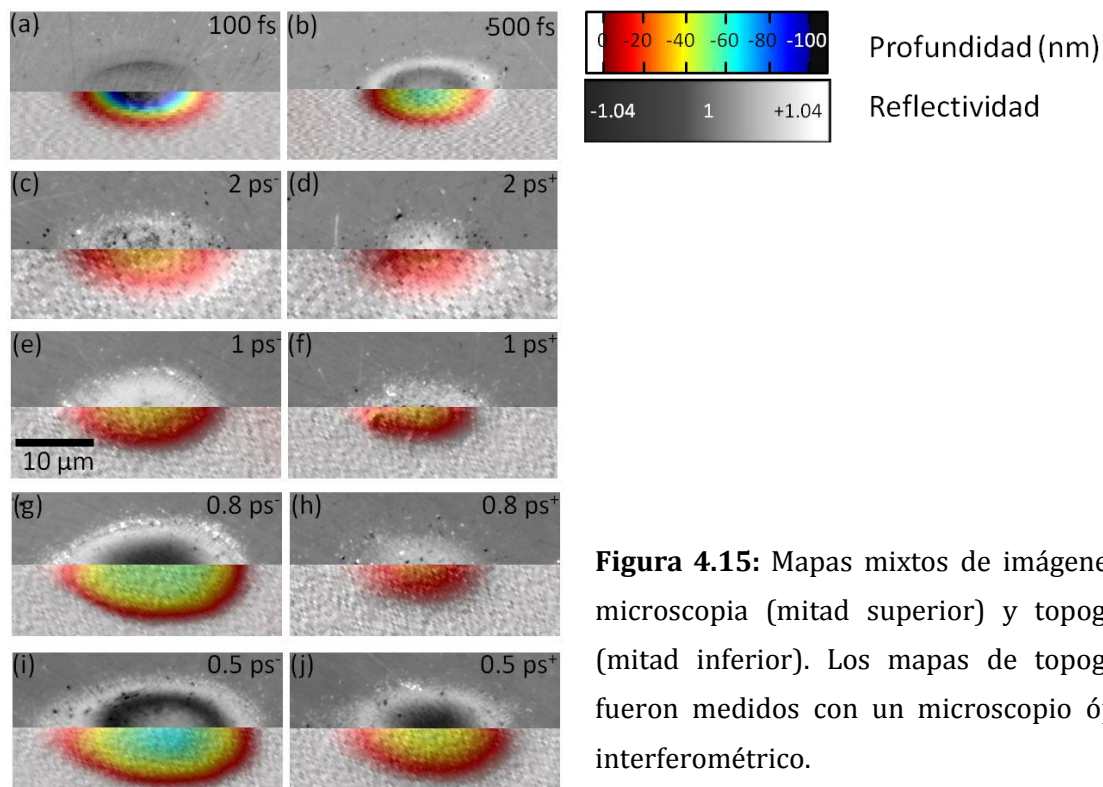


Figura 4.15: Mapas mixtos de imágenes de microscopía (mitad superior) y topografía (mitad inferior). Los mapas de topografía fueron medidos con un microscopio óptico interferométrico.

La figura 4.15 combina los resultados de topografía obtenidos con los cambios ópticos en la superficie irradiada, comparando los mapas de topografía con las imágenes de reflectividad. Las imágenes de reflectividad fueron medidas utilizando un microscopio óptico en reflexión con una fuente LED monocromática centrada en 460 nm. En todos los casos la extensión lateral coincide perfectamente para los cambios ópticos y los cambios en la topografía. Este tipo de representación permite relacionar valores concretos de reflectividad con el correspondiente valor de profundidad utilizando la escala de color indicada en la figura. La forma óptima de relacionar los cambios ópticos y topográficos es utilizar los resultados para el cráter generado con un tren de pulsos de 0.5 ps; ya que es el más extenso lateralmente y el que más contraste óptico muestra. El anillo exterior se caracteriza por tener el incremento de reflectividad más elevado que corresponde a $\Delta R^+/R_o = +7\%$ que corresponde con una profundidad de 35 nm. El siguiente anillo de color oscuro tiene un cambio de reflectividad negativo de $\Delta R^-/R_o = -7\%$ el cual corresponde con un intervalo de 45 nm a 65 nm de profundidad. El disco central grisáceo corresponde a un incremento de $\Delta R^+/R_o = +4\%$, alcanzando una profundidad de 75 nm. Se ha comprobado que estos cambios de reflectividad afectan a todas las irradiaciones producidas excepto las generadas con pulsos de 100 fs. No obstante las irradiaciones producidas por el pulso por transformada muestran un leve incremento de reflectividad en un anillo exterior que alcanza como máximo 30 nm de profundidad, asociado a una densificación del material reportada en trabajos previos [Sie07, Pue10, Her12a]. Estos cambios se discuten en detalle en la siguiente sección, donde se muestran los resultados de dinámica.

4.3 Dinámica de plasma con pulsos conformados temporalmente

Se ha investigado la dinámica de plasma en la superficie de sílice vítrea durante el proceso de irradiación con pulsos ultracortos conformados temporalmente. Para ello se ha utilizado el sistema de microscopía con resolución temporal. En dicho estudio se han utilizado pulsos dobles así como pulsos ensanchados (450 fs) y pulsos por transformada (100 fs). El espaciado entre los pulsos dobles (500 fs) se ha fijado teniendo en cuenta la información de la dinámica de plasma con pulso único, ya que el valor de la transmitancia transitoria estudiada muestra un mínimo en dicho retardo temporal (ver figura 4.16 a) [Pue10]). Se han utilizado pulsos dobles y no trenes de cuatro pulsos con el fin de simplificar la interpretación del experimento a la hora de relacionar la dinámica de ablación con el perfil temporal del pulso láser. Un objetivo de este estudio es confirmar si la energía de los post-pulsos o pre-pulsos adicionales (más allá de dos) ejerce alguna influencia en los resultados de topografía en los experimentos con pulsos cuádruples. Además se ha estudiado el efecto de la asimetría temporal de las distribuciones utilizadas y su influencia en la densidad de portadores foto-generada, según se esquematiza en la figura 4.16 b).

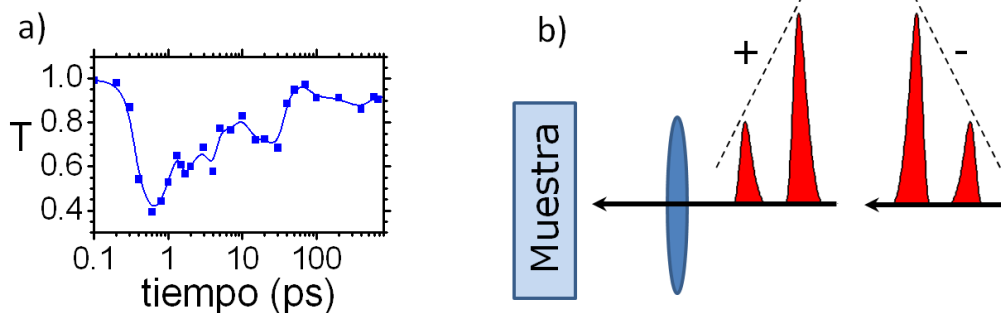


Figura 4.16: a) Reflectividad transitoria medida en sílice vítrea durante el proceso de irradiación con pulsos de 100 fs. b) Esquema de la simetría temporal de los pulsos dobles empleados.

4.3.1 Diseño temporal de los pulsos láser y topografía de cráter

La figura 4.17 a) muestra las trazas de PG-FROG medidas y la figura 4.17 b) los perfiles temporales deconvolucionados a partir de las trazas experimentales. La intensidad máxima de los perfiles temporales está normalizada a la unidad, pero la intensidad integrada en el tiempo proporciona la misma fluencia para las cuatro formas diseñadas. La fluencia utilizada fue de 16.6 J/cm^2 , la máxima posible alcanzada por el sistema con las condiciones de enfoque (lente de enfoque de $f = 80$

mm) y apodizado de haz (apertura de 5 mm de diámetro) utilizadas.

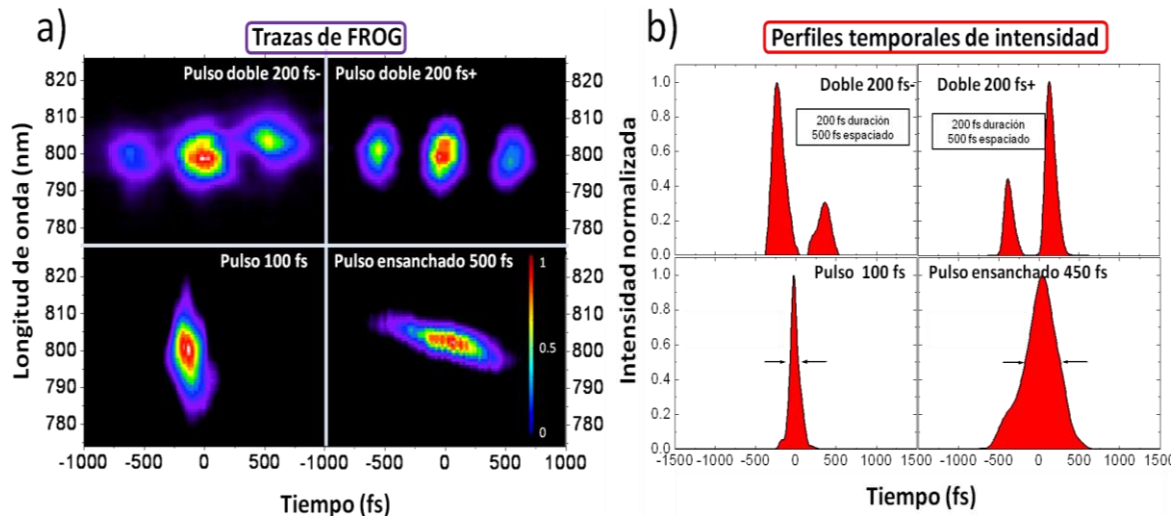


Figura 4.17: a) Trazas de PG-FROG medidas para pulsos dobles con diferente envolvente temporal, para un pulso por transformada de 100 fs y un pulso ensanchado de 500 fs. b) Perfiles temporales extraídos de la deconvolución de las trazas presentadas.

La figura 4.18 ilustra los resultados de topografía obtenidos utilizando dichas distribuciones temporales. El pulso por transformada alcanza la extensión lateral más amplia $\sim 30 \mu\text{m}$, los pulsos ensanchado de 450 fs y doble 0.5 ps^2 - tienen aproximadamente la misma extensión lateral $\sim 20 \mu\text{m}$ mientras que el pulso doble de 0.5 ps^2+ alcanza una extensión más reducida de $\sim 18 \mu\text{m}$.

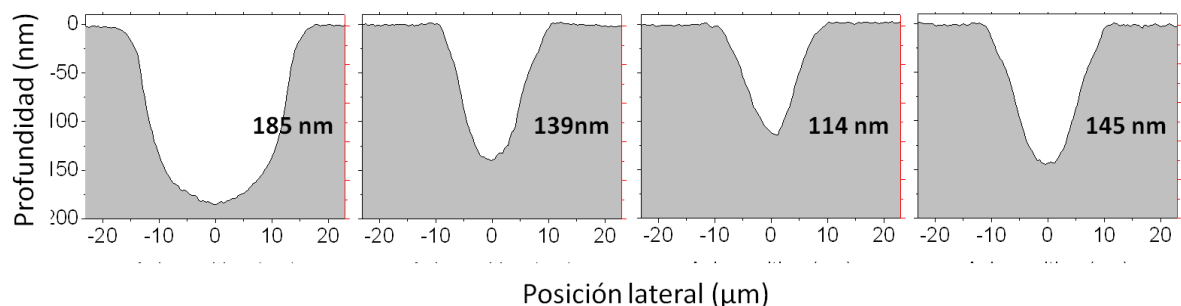


Figura 4.18: Perfiles de cráter, junto con el valor de la profundidad máxima, extraídos de los mapas de topografía, producidos a una fluencia de $16.6 \text{ J}/\text{cm}^2$.

El cráter generado por el pulso por transformada alcanza la mayor profundidad (185 nm), seguido por el pulso doble 0.5 ps^2 - (145 nm) y el pulso ensanchado 450 fs (139 nm). El cráter con menor profundidad es el generado por el pulso doble de 0.5 ps^2+ (114 nm). Donde se observa el mismo comportamiento que para trenes de cuatro pulsos, siendo el pulso doble de 0.5 ps^2 - más eficiente que el pulso ensanchado. Estos resultados son consistentes con los valores de

profundidad de cráter obtenidos para trenes de cuatro pulsos. Al igual que para trenes con más pulsos este resultado se puede explicar a través de la absorción transitoria del plasma de electrones generado.

4.3.2 Dinámica de ablación: imágenes de reflectividad transitoria

Esta sección presenta la primera de las dos partes del estudio de la dinámica de ablación en sílice vítrea utilizando las cuatro distribuciones temporales diseñadas. En esta primera mitad se muestran y analizan las imágenes de reflectividad transitoria, de las que puede extraerse información cuantitativa de la evolución temporal del proceso a diferentes fluencias.

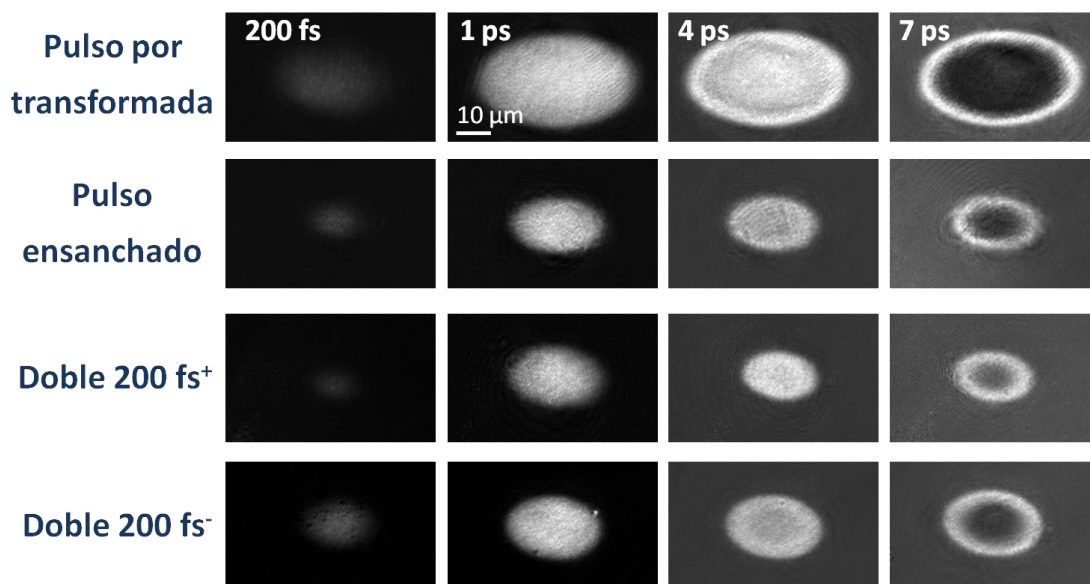


Figura 4.19: Imágenes de reflectividad transitoria ($\lambda_{\text{muestreo}} = 400 \text{ nm}$) para: 200 fs (formación de plasma de electrones), 1 ps (retardo próximo al máximo de generación de portadores libres), 4 ps (relajación del plasma a fluencias altas) y a 7 ps (comienzo del proceso de ablación fuerte a fluencia alta y anillo de plasma remanente). Todo el estudio se ha realizado a una fluencia máxima de 16.6 J/cm^2 .

La figura 4.19 muestra las imágenes de microscopía con resolución temporal para la primera fase del proceso de irradiación hasta 7 ps. Para las cuatro estructuras temporales se puede ver como a retardos cortos ($\sim 200 \text{ fs}$) se aprecia un leve incremento de la reflectividad asociado a la formación del plasma de electrones libres. Este plasma denso incrementa la reflectividad y la absorción de la superficie irradiada alcanzando su máxima densidad 1 ps después de que el pulso de excitación llegue a la superficie de la muestra. Para 4 ps se observa un descenso de la reflectividad del plasma en la zona central del área irradiada. Sin

embargo, en el borde de la elipse la reflectividad se mantiene para retardos de hasta 10 ps.

La imagen a 7 ps sigue mostrando el anillo de plasma, que se caracteriza por tener un tiempo de relajación mucho más largo que el del plasma producido a fluencias locales más altas. Asimismo la zona central del área irradiada muestra un descenso de reflectividad con valores inferiores al valor de reflectividad del área sin irradiar ($R_0=0.036$). Ello implica un incremento en la absorción del haz de muestreo en dicha región. La luz es absorbida al producirse la ablación del material, formándose un plasma de especies pesadas. Hay que recalcar que el retardo temporal donde se alcanza el máximo de reflectividad, así como la evolución de la excitación y relajación varía ligeramente en función de la estructura temporal utilizada. Más adelante se muestra un análisis cuantitativo de la reflectividad, donde se explica con detalle la evolución temporal a diferentes fluencias.

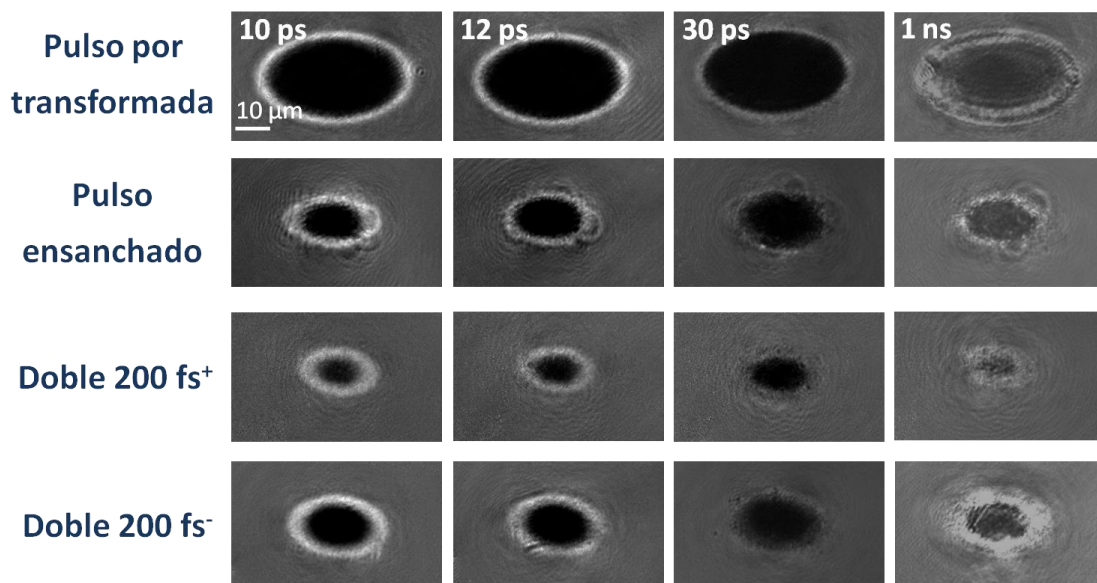


Figura 4.20: Imágenes de reflectividad transitoria ($\lambda_{\text{muestreo}} = 400 \text{ nm}$) para: 10 ps (ablación fuerte y relajación del anillo de plasma remanente), 12 ps (continua ablación fuerte y el anillo de plasma desaparece casi por completo), 30 ps (relajación del anillo de plasma) y 1 ns (relajación del proceso de ablación fuerte y aparición de onda de choque). Todo el estudio se ha realizado a una fluencia de 16.6 J/cm^2 .

La figura 4.20 muestra las imágenes a retardos comprendidos entre decenas de picosegundos a nanosegundos. En la primera columna, a 10 ps, se observa un

suave descenso de la reflectividad del anillo de plasma de electrones remanente, la cual sigue disminuyendo hasta unos 15-20 ps en función de que estructura temporal se utilice para excitar el material. En 30 ps el anillo ha desaparecido prácticamente por completo para las cuatro formas de pulso. Por otro lado la zona central conserva una reflectividad prácticamente nula a estos retardos. A partir de 30 ps y hasta el régimen de nanosegundos se conserva la misma distribución de reflectividad.

4.3.3 Dinámica de ablación: mapas de color de reflectividad transitoria

Las imágenes de dinámica se han analizado individualmente efectuando un promedio radial, el cual se explicó en detalle en el capítulo 3. Tras obtener los perfiles radiales se construye una matriz de valores de reflectividad cuyas filas y columnas corresponden con los valores de posición radial (o fluencia) y retardo temporal respectivamente. Esta matriz se puede representar como un mapa de color de la evolución espacial y temporal de la reflectividad.

En la figura 4.21 se muestran diferentes mapas de reflectividad transitoria relativa para las cuatro estructuras temporales con las que se ha excitado la superficie de la muestra de sílice vítrea. La dimensión radial ha sido escalada para poder comparar diferentes valores de fluencia y de posición.

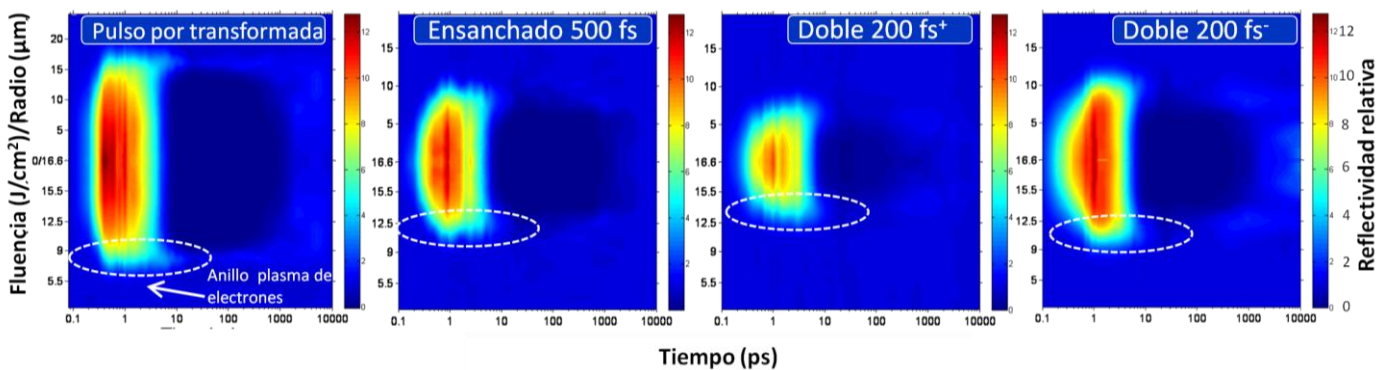


Figura 4.21: Mapas de reflectividad transitoria relativa. El valor 1 en la escala de color indica la reflectividad del área sin irradiar (0.036 para sílice vítrea). El eje vertical indica la posición radial y la fluencia, el eje horizontal indica el retardo temporal en picosegundos. Los mapas se han elaborado para irradiaciones con: pulso por transformada (100 fs), pulso ensanchado (500 fs), y para pulsos dobles de 200 fs y separación 500 fs, con envolventes creciente y decreciente. La elipse punteada blanca marca el entorno espacial y temporal donde se produce el anillo de plasma para cada mapa.

La extensión lateral del área afectada en el caso del pulso láser limitado por transformada es claramente mayor. Este hecho está relacionado con la fluencia umbral a partir de la cual se excitan electrones de la banda de valencia a la de conducción. Para pulsos cortos este umbral es inferior debido a que se caracterizan por tener una potencia de pico más elevada, lo que favorece la excitación de electrones por ionización multifotónica. En el caso de pulsos ensanchados o pulsos múltiples la energía se distribuye en una forma temporal más ancha y en consecuencia no se alcanzan potencias de pico tan elevadas, ya que la fluencia es la misma para los cuatro perfiles temporales.

En los mapas, la curva de excitación de plasma visualizada a través de la reflectividad posee mayor o menor pendiente o tiempo de excitación dependiendo del pulso utilizado. En todos los casos a fluencias bajas y moderadas el anillo de plasma remanente, que se explicó en las imágenes de reflectividad, se prolonga hasta valores <30 ps. El mismo se identifica como un leve incremento de la reflectividad $\sim 4.5 \cdot R_0$ y se ha marcado con línea punteada blanca en el mapa. En el caso del pulso por transformada el anillo se visualiza para fluencias en el entorno de 7.7 J/cm^2 , mientras que para el pulso ensanchado y los pulsos dobles se observa a fluencias cerca de 12.5 J/cm^2 a 13.5 J/cm^2 . La curvatura de los mapas de reflectividad transitoria durante el primer picosegundo (p. ej. color amarillo en el mapa) da una idea del ritmo temporal de generación de portadores libres para las diferentes formas temporales aplicadas. La curva para el pulso por transformada es relativamente plana (vertical en el caso del color amarillo) comparada con la del tren de pulsos (parabólica también para el amarillo). Hecho que indica que el desfase temporal para alcanzar el máximo de excitación a diferentes fluencias es más pronunciado para pulsos más largos o estructuras temporales más extendidas en el tiempo. Tras la relajación del plasma de electrones, a fluencias altas se observa (azul oscuro, $\sim 0 \cdot R_0$) como el área posteriormente ablacionada disminuye su reflectividad por debajo del nivel antes de irradiar.

En la figura 4.22 se muestra un histograma donde se representa el tiempo de excitación de portadores libres (tiempo de subida de la reflectividad) para las diferentes formas de pulso a dos fluencias concretas. La diferencia entre los tiempos de excitación ilustra una dilatación para estructuras temporales más largas. Este hecho está relacionado con la potencia de pico más elevada para pulsos cortos. Se ha comentado con anterioridad que pulsos cortos favorecen el acoplo energético debido a su elevada potencia de pico (MPI) y para pulsos largos se

requiere más tiempo en alcanzar la misma densidad de portadores. De este modo a frecuencias más bajas para los rangos en los que se trabaja, el acoplo de un pulso corto continua siendo relativamente eficiente mientras que para un pulso más largo la eficiencia cae drásticamente.

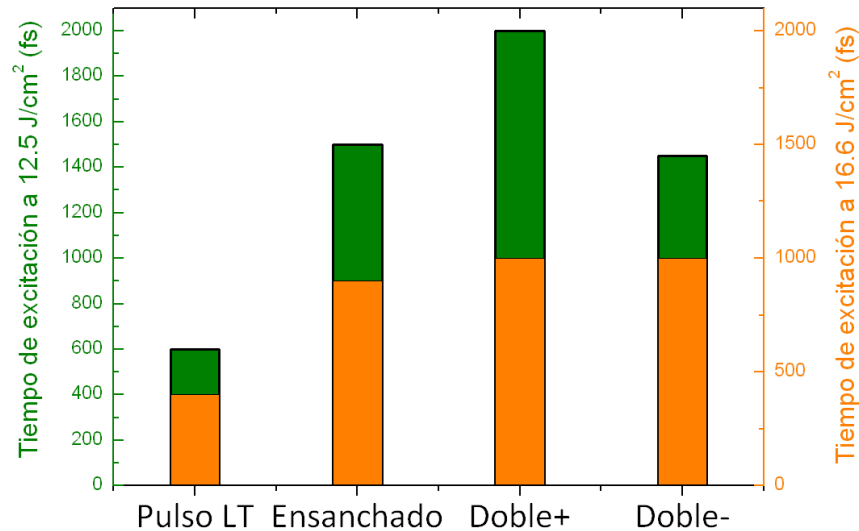


Figura 4.22: Histograma del tiempo (fs) de excitación de portadores para 16.6 J/cm² (naranja) y 12.5 J/cm² (verde).

La figura 4.23 muestra las curvas de la evolución temporal de la reflectividad para la fluencia máxima a 16.6 J/cm². La reflectividad máxima alcanzada para el pulso por transformada y para el pulso doble con envolvente decreciente muestra un valor cercano a 0.450 (12.5·R₀). El pulso ensanchado alcanza un máximo de 0.414 (11.5·R₀), mientras que para el pulso doble con envolvente creciente se observa un descenso notable del máximo hasta valores cercanos a 0.360 (10·R₀).

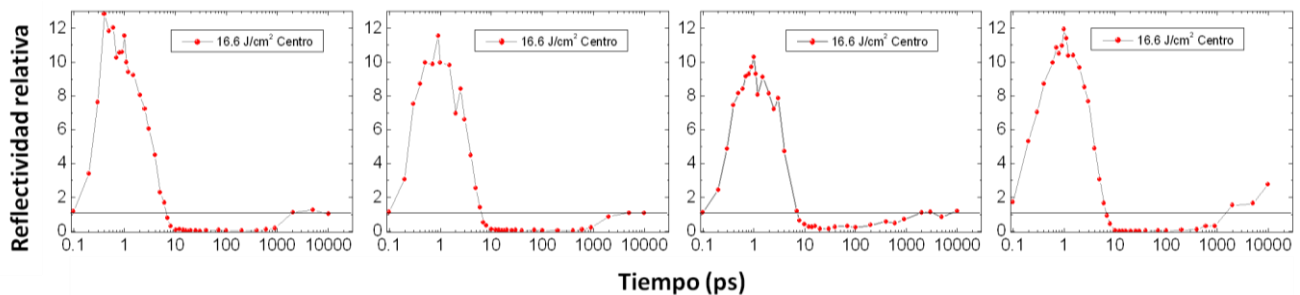


Figura 4.23: Gráficas de reflectividad transitoria relativa a máxima fluencia para las cuatro formas de pulso en el mismo orden que los mapas de reflectividad: TL, pulso ensanchado, pulso doble con envolventes decreciente y creciente. La línea horizontal negra marca la reflectividad de la superficie sin irradiar.

Además se confirma que la densidad de electrones generada para el pulso por transformada y para el pulso doble de envolvente decreciente es muy similar, cuantificada a través de la reflectividad con una diferencia relativa de $\Delta R/R_{100\text{fs}} = 0.08$. La reflectividad máxima alcanzada por el pulso ensanchado se aproxima un valor levemente inferior al observado para el pulso doble negativo. Una vez más es notable la pérdida de eficiencia en el acoplo de energía que se observa para el pulso doble con envolvente creciente.

Una vez terminado el proceso del depósito de energía del láser a través de la excitación de cargas, se alcanza una densidad de electrones específica para cada distribución temporal a cada fluencia. Independientemente de la forma de pulso y del tiempo de excitación la evolución de la reflectividad tras alcanzar la máxima densidad de portadores libres parece seguir un comportamiento parecido. La forma en que la curva de reflectividad decae es muy similar para todos los pulsos utilizados, la única diferencia apreciable es un pequeño desfase temporal como se ve en el entorno de 10 ps. El desfase para cada fluencia está relacionado directamente con el tiempo de excitación del plasma.

Con respecto al tiempo de excitación asociado a cada estructura temporal se observa que el máximo se alcanza primero por el pulso por transformada (100 fs) aproximadamente a ~ 500 fs después de la llegada del pulso de excitación. Para el resto de estructuras se tienen tiempos de excitación del entorno de 1 ps, es decir aproximadamente el doble, como ya se observaba en los mapas de color y en el histograma.

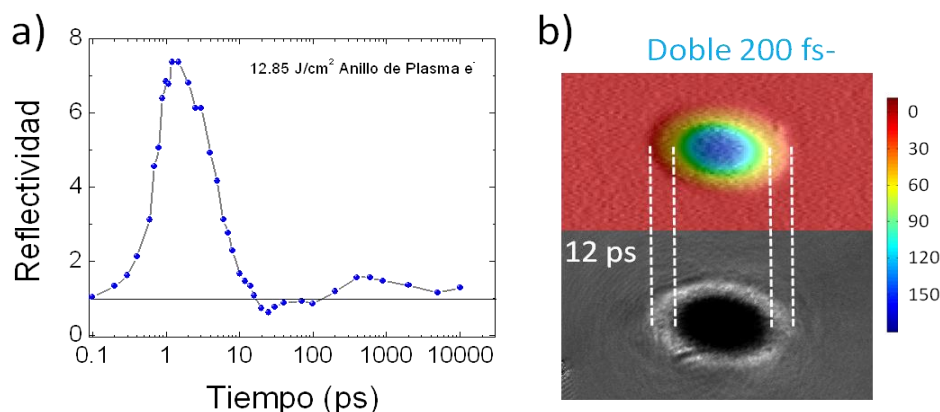


Figura 4.24: (a) Curva de reflectividad transitoria para el anillo de plasma de electrones remanente utilizando un pulso doble negativo. (b) Mapa de topografía e imagen de reflectividad a 12 ps, las líneas blancas marcan la relación del anillo de plasma con los valores de topografía asociada.

La figura 4.24 a) muestra la evolución de la reflectividad en la región del anillo de plasma de electrones, para el caso del pulso doble de envolvente decreciente. La fluencia local de irradiación en esa zona alcanza un valor de 12.85 J/cm^2 , con un máximo de reflectividad $R=0.27$. De la gráfica se desprende, como ya hemos comentado (histograma fig. 4.22), que el tiempo de excitación ($\sim 1.5 \text{ ps}$) es mucho mayor que el alcanzado a la máxima fluencia. En la figura 4.24 b) se muestra un mapa de color de topografía junto con su imagen de reflectividad transitoria a un retardo temporal de 12 ps . Las líneas blancas indican la relación entre la dimensión lateral alcanzada por el anillo de reflectividad transitoria y la profundidad alcanzada, con una profundidad máxima de $\sim 45 \text{ nm}$. Este régimen se puede relacionar con lo que hemos descrito con anterioridad como ablación débil, por dos motivos. El primero es que la curva de reflectividad transitoria para la fluencia más alta asociada al anillo de plasma apenas absorbe luz del haz de muestreo no mostrando valores por debajo de la reflectividad inicial, hecho que se traduce en la ausencia de un plasma de especies pesadas. El segundo indicio es que el orden magnitud de la profundidad de cráter en esta zona es de pocas decenas de nanómetros, lo que se ha identificado por diferentes autores en trabajos previos como este tipo de régimen [Pue10, Sie07].

Una de las principales conclusiones de este estudio relaciona la topografía con la densidad de portadores máxima a través de la reflectividad transitoria máxima. A partir de los resultados de generación y relajación del plasma de electrones se puede concluir que existe una correlación directa entre la máxima densidad de portadores generados con la máxima profundidad de cráter. En la figura 4.26 se muestra un histograma donde se comparan la profundidad de cráter máxima y la reflectividad transitoria máxima para cada forma de pulso.

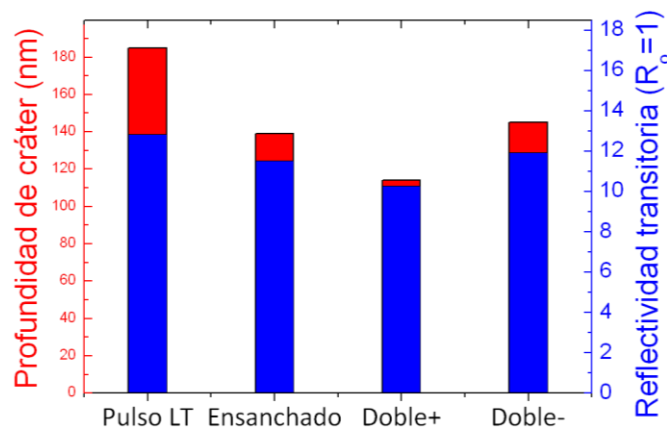


Figura 4.25: Histograma de la profundidad de cráter (rojo) y la reflectividad transitoria máxima (azul) para cada forma de pulso.

La figura 4.26 (fila superior) ilustra las imágenes de reflectividad transitoria a 12 ps, combinadas con los mapas de la topografía final generada, para las cuatro formas de pulsos empleadas. De las mismas se extrae, que la profundidad asociada a la posición lateral donde se manifiesta el anillo de plasma es muy similar ~ 30 nm. En las gráficas se muestra la evolución de la reflectividad para la fluencia en la que se ha observado el anillo de plasma de electrones. A diferencia de lo observado para fluencias altas, diferentes valores de reflectividad máxima justo por debajo del umbral de ablación fuerte, conducen a profundidades de cráter similares.

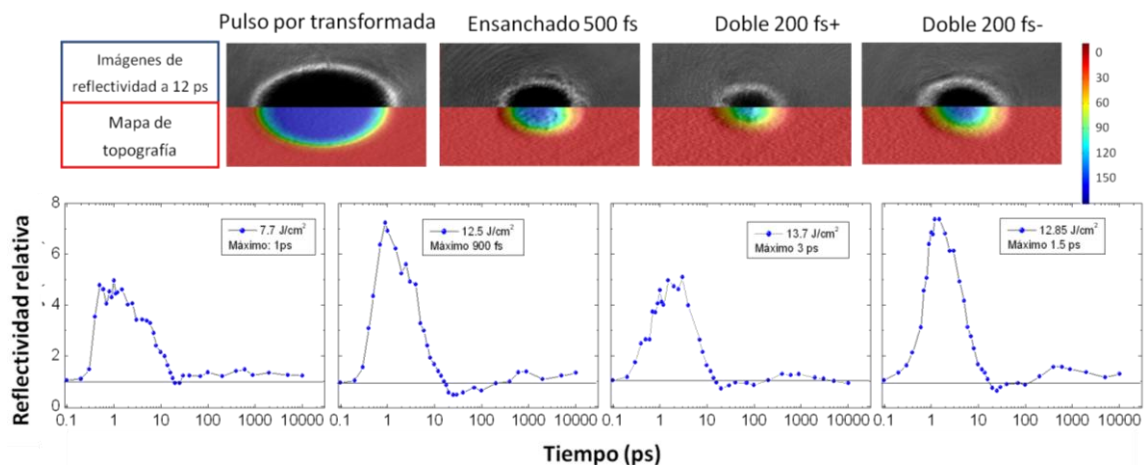


Figura 4.26: (fila superior) Imágenes de reflectividad transitoria a un retardo de 12 ps combinadas con los mapas de topografía final, (fila inferior) Gráficas de la evolución de la reflectividad para el intervalo de fluencia donde se presenta el anillo de plasma.

La densidad electrónica del plasma de electrones generado por el láser en la superficie del dieléctrico se puede estimar a través de la reflectividad transitoria medida experimentalmente. Utilizando el modelo de Drude (Capítulo 2.2) es posible establecer la dependencia a través del cálculo de la función dieléctrica compleja para el plasma de electrones libres [Wu05]. La reflectividad se calcula de forma rutinaria utilizando las ecuaciones de Fresnel [HET]. Para todos estos cálculos se utiliza la longitud de onda del láser, para el haz de muestreo 400 nm ($n_{\text{aire}}=1$, $n_{\text{silice-v.}}=1.470$). El tiempo de relajación τ por colisión e-e, es del orden de pocos femtosegundos ($\tau \sim 2$ fs) [Quo00, Fei04, Ret06] y el valor de la densidad crítica alcanzado para una frecuencia de plasma igual a la frecuencia del láser se estima como $n_c \sim 0.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (Capítulo 2.2).

La figura 4.27 muestra la dependencia de la reflectividad del plasma de electrones libres y la profundidad de penetración óptica en función de la densidad electrónica en sílice vítrea. Sobre las curvas se han identificado los valores de

reflectividad máxima alcanzada a 16.6 J/cm^2 para las cuatro formas de pulso utilizadas y un valor promedio de la reflectividad máxima alcanzada en la zona del anillo de plasma. Para la reflectividad máxima asociada al pulso por transformada $R_{LT}=0.46$ se tiene una densidad de electrones de $n_e(LT)=4.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Las densidades máximas asociadas al pulso ensanchado y al pulso doble de envolvente decreciente son, $n_e(450 \text{ fs})=2.6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ y $n_e(2x^-)=2.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. Densidades muy próximas como predice la curva de reflectividad, la cual es prácticamente vertical en dicho entorno de valores. La densidad estimada para el pulso doble de envolvente creciente es ligeramente inferior $n_e(2x^+)=2.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

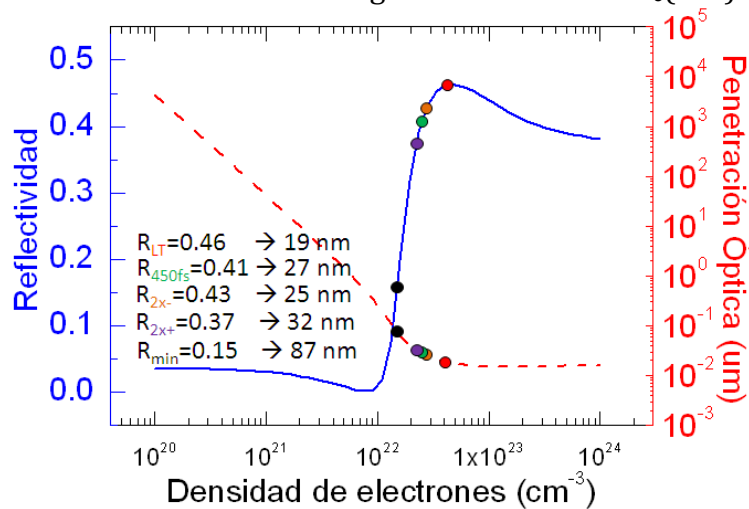


Figura 4.27: Reflectividad del plasma de electrones libres (azul) y profundidad de penetración óptica (rojo) en función de la densidad electrónica en sílice vítrea.

En la gráfica se muestran también los valores de penetración óptica transitoria para el haz de muestreo α^{-1} (coeficiente de absorción α), con valores en el intervalo de pocas decenas de nm para los valores máximos y de $\sim 87 \text{ nm}$ para el valor mínimo promedio.

Para valores de fluencia por encima del umbral de ablación fuerte se debe tener en consideración el efecto de absorción parcial de la luz del haz de muestreo al producirse un plasma de especies pesadas. Teniendo en cuenta este efecto los valores de densidad electrónica deberían ser superiores a los que se calculan las curvas obtenidas con el modelo de Drude. Además de esta reducción en la densidad debido a la ablación fuerte se debe tener en cuenta el efecto que el tiempo de recombinación y la masa efectiva de los electrones tiene en la curva de reflectividad. Si se incrementa o disminuye el tiempo de relajación la curva de reflectividad sufre una translación a densidades electrónicas mayores o menores

respectivamente. En contraste si se aumenta la masa efectiva como $m^*=k \cdot m_e$ con k entre cero y uno la curva de reflectividad experimenta una translación a densidades electrónicas menores.

Los resultados son consistentes con los explicados en trabajos anteriores [Pue10]. Sin embargo existe una leve discrepancia para los valores de reflectividad transitoria máxima alcanzada a máxima fluencia, siendo más elevados en el presente estudio. Esta diferencia se debe a una mejora en la normalización de las imágenes, actualmente se resta el fondo de iluminación asociado a retroreflexiones del propio sistema de microscopía.

4.4 Conclusiones

Para concluir el capítulo se puede resumir que los resultados indican visiblemente que la forma en la que la energía del láser se distribuye a lo largo del tiempo tiene un gran impacto en la eficiencia de ablación y en la cantidad de material extraído de la superficie de la muestra de sílice vítrea. La naturaleza de este efecto se basa en la eficiencia del depósito de energía del láser en el material que a su vez depende de la dinámica de generación de plasma y de los mecanismos de ionización implicados. La condición de trabajo optima extraída a partir de los resultados obtenidos, para producir una alta eficiencia de ablación utilizando trenes de pulsos requiere simultáneamente:

- Una cantidad considerable de luz acoplada al material por medio de absorción multifotónica, lo que implica una potencia de pico moderada o alta.
- La generación de una densidad de plasma moderada, para que pulsos sucesivos sean absorbidos eficientemente pero no reflejados.

Al comparar la respuesta del material con pulsos ensanchados se comprueba que es más eficiente concentrar la energía del láser en un tren de pulsos con potencias de pico moderadas que distribuirla en un único pulso con una potencia de pico más baja.

Capítulo 5

Interacción de trenes de pulsos ultracortos con zafiro

El objetivo de este capítulo es estudiar las modificaciones topográficas inducidas con láser en la superficie de una muestra de zafiro y su relación con la dinámica de ablación. Para ello se han utilizado formas temporales de pulso de potencial interés para modificar el acoplo energético, producidas al modificar los coeficientes del desarrollo en serie de la fase espectral.

5.0 Introducción

El estudio zafiro ($E_g=9.9$ eV, VM-TIM) se ha desarrollado en diferentes etapas. Primero se ha llevado a cabo una búsqueda sistemática usando perfiles temporales sencillos para maximizar la relación de aspecto entre la profundidad y el diámetro del cráter de ablación. Se han explorado también los cambios ópticos como indicador de los cambios de topografía tras irradiar con pulsos afectados de trino y de dispersión de tercer orden (los cambios ópticos inducidos en todos los materiales estudiados se describen en el capítulo 7). Una vez identificadas las formas de pulso óptimas para modificar la topografía y generar la relación de aspecto óptima, se estudió la dinámica de ablación. Finalmente se comparan los resultados de dinámica y topografía con el fin de explicar los resultados obtenidos.

5.1 Topografía de cráter para diferentes formas de pulso

En la figura 5.1 se muestran los resultados de topografía más característicos de cada serie junto con las formas temporales de pulso utilizadas. Se han elegido perfiles topográficos de irradiaciones producidas a diferente fluencia con el fin de obtener un tamaño de cráter comparable para la relación de aspecto (profundidad/diámetro) y de acceder a todos los regímenes de interacción asociados a diferentes fluencias. Las irradiaciones producidas por los pulsos de 130 fs y 200 fs presentan dos regímenes ablativos diferentes que confluyen en el punto donde cambia la curvatura del perfil del cráter. Los regímenes de ablación se describen, al igual que en el capítulo 4, como ablación débil y ablación fuerte, llegando a alcanzar profundidades de unos pocos nanómetros (<20 nm) a cientos de nanómetros (<300 nm) respectivamente. El perfil generado por el pulso de 560 fs a la máxima fluencia posible (~ 16.5 J/cm²) solo produce el tipo de modificación asociado al régimen de ablación débil, con una profundidad máxima de ~ 17 nm. El pulso de 340 fs ilustra claramente la presencia de ambos regímenes, donde el área de ablación fuerte reduce su dimensión lateral conservando en buena medida la dimensión vertical.

Las estructuras temporales que se han explorado además de los pulsos ensanchados han sido trenes de pulsos producidos por la adición de dispersión de tercer orden. La motivación para elegir estas distribuciones va asociada a la absorción eficiente de los post-pulsos una vez el primer pulso ha generado un plasma electrones suficientemente denso. El primer pulso de una duración en el

entorno de 310 fs, que ya mostraba una relación de aspecto diámetro/profundidad interesante para pulso único (figura 5.1 c)), se puede ver favorecido por la adición de un tren de post-pulsos. Se han explorado diferentes valores de dispersión de tercer orden para generar trenes de pulsos observando la topografía de la zona afectada. Las formas temporales asociadas se han medido con el sistema de PG-FROG. El tren de pulsos más eficiente, de los estudiados, se muestra en la figura 5.1 e), y es el que genera el cráter con mayor relación profundidad/diámetro. Se ha observado, una vez más, el efecto de eficiencia de acoplo energético, para envolventes crecientes y decrecientes, explicado para estructuras de pulso asimétricas. En los mapas y perfiles de topografía en la figura 5.1 e)-f) se ilustra este efecto para dos irradiaciones producidas a la misma fluencia $F=16 \text{ J/cm}^2$, siendo más eficiente el acoplo del tren con envolvente decreciente.

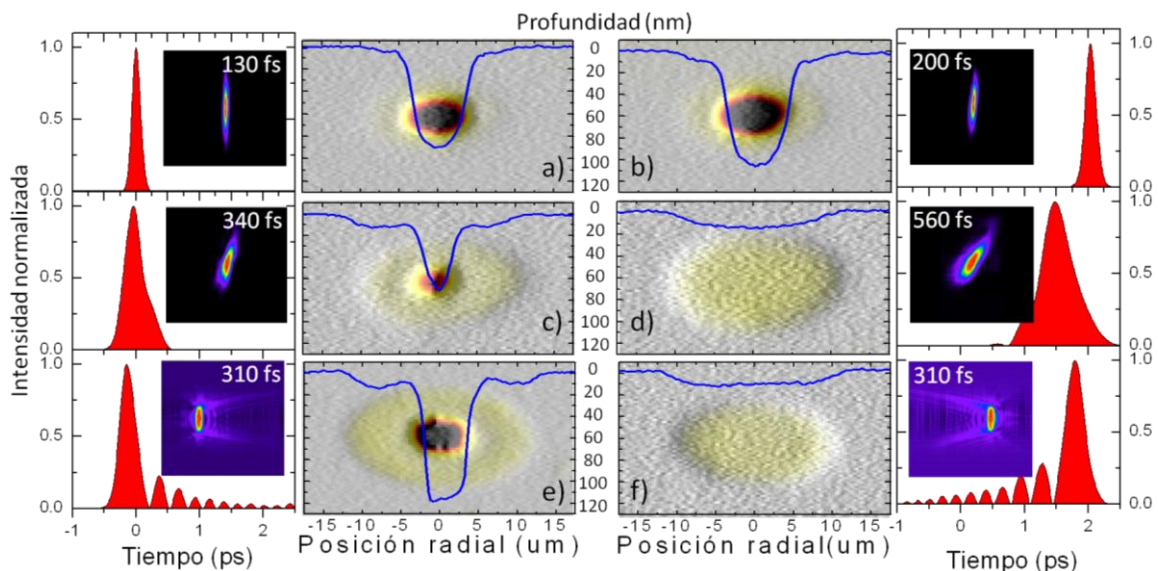


Figura 5.1: a)-f) Mapas y perfiles de topografía a máxima profundidad de las irradiaciones en zafiro (azul) junto con los perfiles temporales de intensidad de los pulsos láser utilizados. Junto a los perfiles temporales se incluyen las trazas de PG-FROG experimentales. Las irradiaciones se produjeron utilizando una lente de enfoque de 80 mm y apodizando el perfil espacial con una apertura de 5 m de diámetro. La fluencia de las irradiaciones escala de 10 J/cm^2 a 16 J/cm^2 .

En las gráficas de la figura 5.2 se representa la profundidad de cráter en función de la fluencia para trenes de pulsos con envolvente creciente y decreciente producidos por diferentes valores de dispersión de tercer orden. Se ve que para coeficientes de TOD bajos el efecto de simetría es leve ya que se genera un pulso de gran amplitud seguido (o precedido) por un post-pulso (o pre-pulso), causando el mismo efecto que un pulso único. Sin embargo las estructuras generadas para

coeficientes más elevados maximizan el efecto en la topografía asociado a la asimetría temporal, ya que crece el número y la relación de aspecto de post-pulsos o pre-pulsos con el pulso principal. Asimismo el uso de pulsos láser afectados por valores de TOD elevados no produce ablación debido a que la intensidad de pico se reduce tanto que no se induce MPI ni siquiera por el pulso de mayor intensidad.

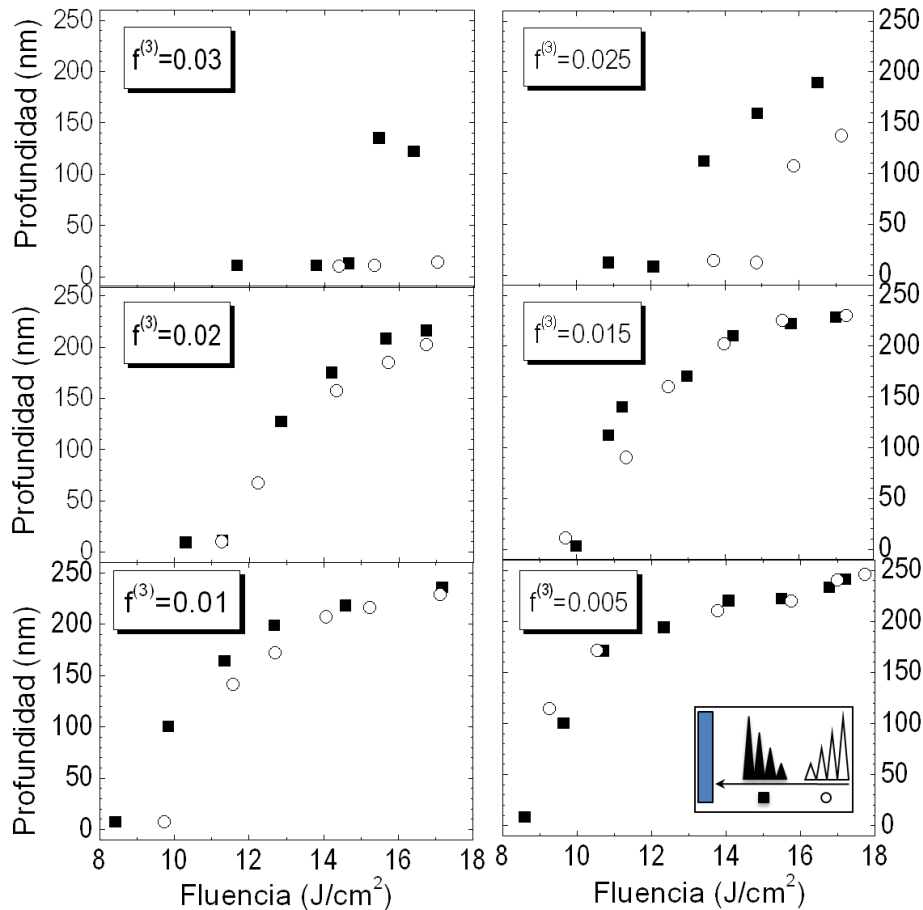


Figura 5.2: Profundidad en función de fluencia para cráteres producidos con trenes de pulsos generados con diferentes valores de TOD.

Una vez investigadas las características de los cráteres de irradiación para las diferentes formas de pulso se seleccionó la estructura temporal que genera el cráter con mejor relación de profundidad/diámetro para el estudio de la eficiencia de generación de plasma. En la figura 5.1 e) se muestra el perfil de topografía de un cráter generado por dicho pulso.

Junto a la topografía de los cráteres se ha investigado la emisión de plasma a diferentes energías para un pulso por transformada y para el tren de pulsos seleccionado. La finalidad de este estudio es comparar la eficiencia del acoplo de la energía del láser en la superficie del material a través de la señal de emisión de

plasma integrada en el tiempo. Con tal fin se ha sincronizado la señal que fija la apertura del obturador mecánico con la que dispara la cámara que recoge la luz emitida por el plasma. La cámara tiene un tiempo de integración de $100\ \mu\text{s}$, tiempo durante el que se colecta la luz emitida por el plasma. Se ha filtrado la luz emitida, bloqueando el IR centrado en $800\ \text{nm}$, con el fin de impedir que una porción del haz de excitación dispersado en la superficie de la muestra llegue a la superficie del dispositivo CCD. En la figura 5.3 se muestran las imágenes de topografía y de emisión de plasma junto con sus perfiles radiales. En las imágenes de topografía se puede relacionar el disco negro con el cráter de ablación fuerte (de 20 a $130\ \text{nm}$, definido para pulsos por transformada), y el anillo amarillo con la ablación débil (de 0 a $20\ \text{nm}$).

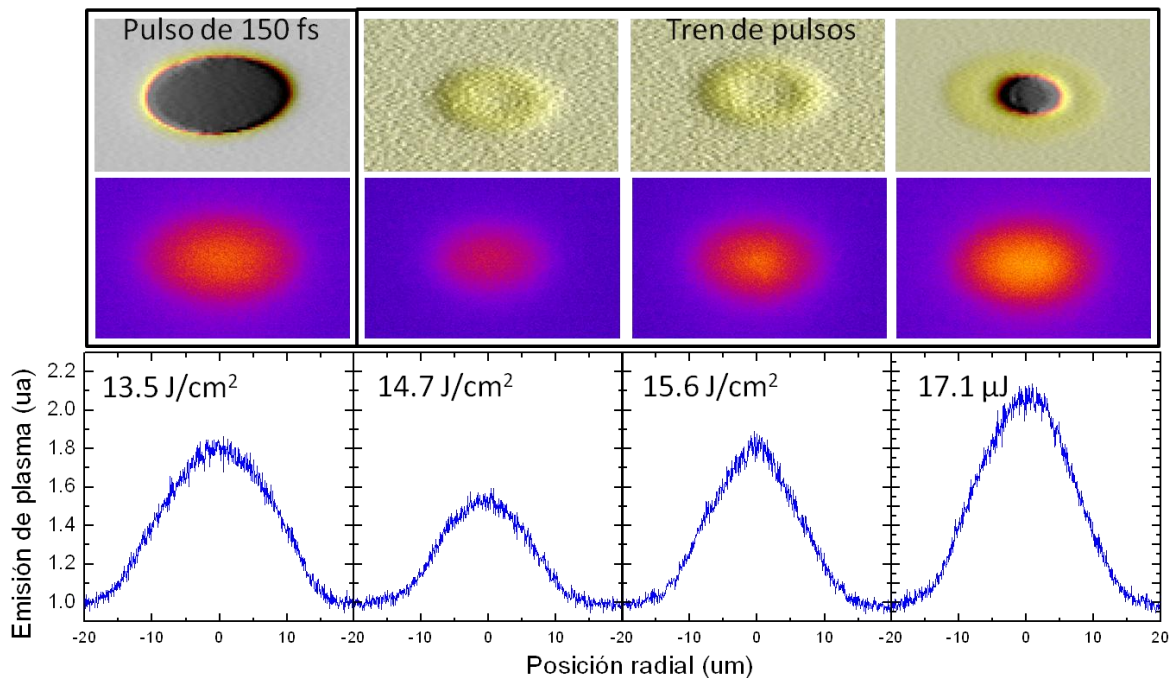


Figura 5.3: (primera fila) Mapas de topografía medidos por microscopía óptica interferométrica. (Segunda fila) Imágenes de plasma integrado en escala de color (común a todas ellas). (Tercera fila) Perfiles radiales de emisión de plasma correspondientes a las imágenes de plasma.

La relación entre los mapas de topografía y de emisión de plasma no indica que haya un cambio drástico en la señal de emisión de un régimen ablativo a otro. Los perfiles de emisión de plasma para trenes de pulsos se han estudiado a estas energías concretas con el fin de compararlos con el perfil para el pulso por transformada. Para el tren de pulsos a $14.7\ \text{J}/\text{cm}^2$ el perfil radial ilustra una forma similar a la que presenta el pulso por transformada a una energía de $13.5\ \text{J}/\text{cm}^2$

pero un 30 % más baja y con menor extensión lateral. A una energía de 15.6 J/cm² el máximo de plasma coincide con el alcanzado por el pulso por transformada a 13.5 J/cm², pero una vez más la extensión lateral es menor y adicionalmente la forma se afila presentando un perfil más picudo. Finalmente a 17.1 J/cm² la extensión lateral del área afectada es la misma, sin embargo la forma continúa presentando una forma más triangular para un radio de 10 μm y el máximo central alcanza un valor un 20 % superior al que se observa para el pulso por transformada.

5.2 Topografía del área irradiada con trenes de pulsos

Para estudiar de forma cuantitativa el efecto de las diferentes distribuciones temporales de pulso en la forma de los cráteres de ablación se ha investigado la dependencia del diámetro con la energía del láser. En particular se ha estudiado el diámetro interno, que corresponde al borde de la región de ablación fuerte (triángulos) y el diámetro externo (círculos) (ver mapas de topografía en la figura 5.4). Las curvas experimentales se han ajustado a una distribución Gaussiana semejante a la que describe el perfil espacial del láser $E(r)=E_0 \cdot \exp(-2r^2/\omega^2)$. El ajuste para los datos ($2r^2$ vs. $\ln E$) asociados a las irradiaciones producidas por el pulso por transformada se ilustra en la figura 5.4 a), obteniéndose un valor para las cinturas de haz ($1/e^2$) de $\omega_{\text{ext}}=25.4 \mu\text{m}$ y $\omega_{\text{int}}=24.3 \mu\text{m}$.

Los ajustes realizados para los resultados (radio-energía) asociados a trenes de pulsos se muestran en la figura 5.4 b). Estos proporcionan exactamente el mismo valor de cintura de haz para el diámetro exterior que el obtenido para el pulso por transformada y para la calibración con el medio de absorción lineal: $\omega_{\text{ext}}=25.4 \mu\text{m}$ (capítulo 3). Para el diámetro interno la Gaussiana efectiva viene descrita por una cintura de haz mucho menor, $\omega_{\text{int}}=8.0 \mu\text{m}$, muy inferior a la determinada por absorción lineal.

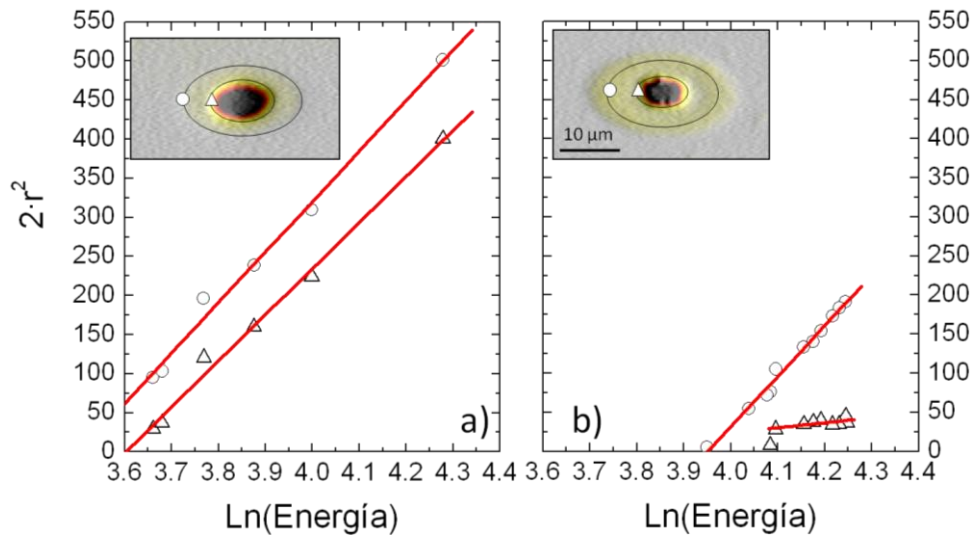


Figura 5.4: Radio de cráter al cuadrado en función del logaritmo neperiano de la energía, para (a) pulso por transformada y (b) tren de pulsos. Los círculos y triángulos corresponden al diámetro exterior e interior respectivamente y las líneas rojas corresponden al ajuste lineal.

El origen de la Gaussiana efectiva de menor tamaño se puede explicar cualitativamente en términos de cómo la energía se deposita secuencialmente en el material dependiendo de la distribución espacial y temporal del láser. El modelo que se describe a continuación pretende únicamente ilustrar de forma visual el depósito de energía del tren de pulsos considerando el efecto de la ionización multifotónica y de avalancha en las diferentes regiones espaciales. Para ello se han considerado unas restricciones de acoplo de energía rígidas (sistema binario). Se fijan dos condiciones que se justifican en los siguientes párrafos:

- La zona correspondiente al régimen de ablación débil (color amarillo en el mapa de topografía en fig. 5.4 b) solo absorbe la energía del pulso principal y no la de los post-pulsos.
- El disco central cuya profundidad escala de 20 nm a 130 nm absorbe los post-pulsos parcialmente.

La primera condición puede justificarse comparando la fluencia del umbral de ablación débil para el tren de pulsos y para el pulso ensanchado de 340 fs.

Para el tren de pulsos óptimo, el radio máximo alcanzado por ablación débil es de 14.0 μm utilizando una energía de irradiación de 74.9 μJ . Si se considera una distribución espacial Gaussiana ($\omega_0=25.4 \mu\text{m}$), la energía umbral vendrá dada por:

$E_{th}=E_0 \cdot \exp(-2 \cdot 14^2/25.4^2)=74.9 \mu\text{J} \cdot 0.55=40.8 \mu\text{J}$. Ahora bien, si se considera la primera condición se puede recalcular la energía umbral, multiplicando E_{th} por la proporción de energía asociada al primer pulso K . Dicha proporción se puede extraer de la integración del perfil temporal en el tiempo, resultando: $K=Area(pulso\ ppal)/A(total)=0.755$. Con este cálculo se obtiene una energía umbral de $E_{th}(pulso\ ppal.)=30.6 \mu\text{J}$.

Por otro lado la duración del pulso principal del tren de pulsos es de 310 fs, similar a la duración del pulso utilizado en la figura 5.1 c), 340 fs, de modo que se puede comparar la energía del umbral de modificación. De forma análoga se calcula la energía umbral para el pulso de 340 fs, con un radio máximo de 15 μm producido a una energía total de 55 μJ , $E_{th}(340\ \text{fs})= 28.0 \mu\text{J}$.

En conclusión la energía umbral del pulso único de 340 fs (28.0 μJ) es muy cercana a la del pulso principal del tren de pulsos 310 fs (30.6 μJ). Este resultado apoya la primera premisa del modelo, donde solo se considera la absorción del pulso principal para la zona exterior del área irradiada.

Para un tren de pulsos, el primer pulso se absorbe a través de los mecanismos de ionización no-lineal y por impacto, debido a sus características de duración y potencia de pico. En este modelo “binario” si el primer pulso supera la fluencia del umbral de ablación para un disco central, se considera que un elevado porcentaje de la energía asociada a los post-pulsos será eficientemente absorbida únicamente en dicho disco. La validez de esta consideración radica en que si se supera el umbral de ablación también se obtiene una densidad de electrones libres suficiente ($n_e \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) como para incrementar drásticamente la absorción transitoria (primeros 2 ps) de la zona irradiada.

La figura 5.5 presenta los resultados de la simulación. En la figura 5.5 a) se muestra la distribución temporal y el histograma que representa la proporción de energía integrada en el tiempo asociada a cada pulso individualmente. Cada posición espacial de la distribución espacial, descrita por una función Gaussiana, lleva asociada una fluencia local, de este modo se puede distribuir la energía del primer pulso a lo largo de la Gaussiana. Si se establece la energía umbral como un porcentaje del total, resulta un disco central en el que se producirá ablación y se sumara un amplio porcentaje de la energía de los post-pulsos como se aprecia en la representación tridimensional en la figura 5.5 b).

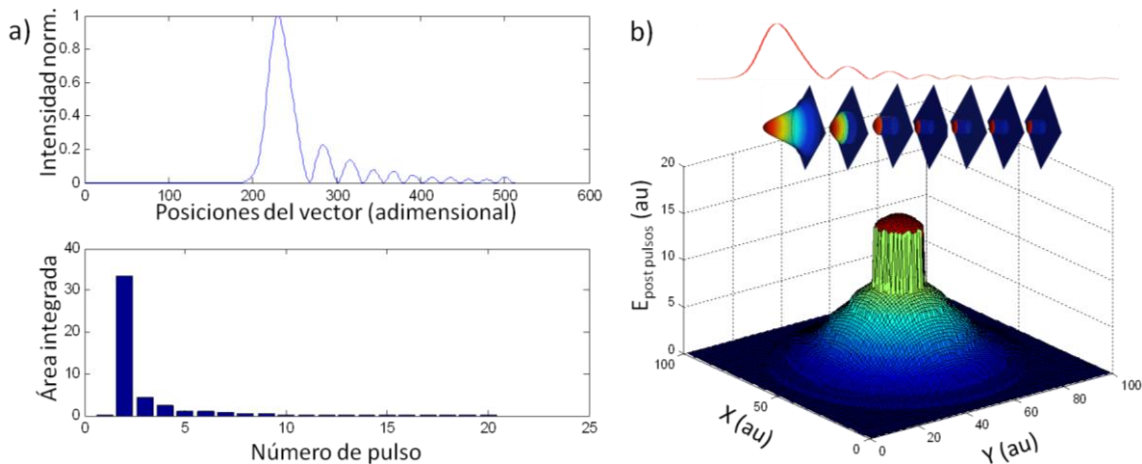


Figura 5.5: (a) Distribución temporal del tren de pulsos, junto con el histograma que representa la energía integrada de cada pulso, (b) Gráfica que ilustra como la energía de los post-pulsos se absorbe para el disco central donde se ha superado el umbral de ablación fuerte.

En la figura 5.6 se muestran los resultados comparativos para la profundidad y el diámetro de los cráteres de ablación fuerte (correspondientes al diámetro interno). Los resultados del pulso por transformada muestran que el comportamiento de la curva es suave, de forma similar a lo observado para sílice vítrea (Capítulo 4). Los resultados obtenidos para la profundidad de cráter obtenidos con el tren de pulsos muestran un umbral de *ablación fuerte* muy abrupto. El cráter pasa de tener unos ~ 20 nm de profundidad en el régimen de *ablación débil* a tener ~ 130 nm en el régimen de *ablación fuerte* en el entorno de 12.2 J/cm². Para el diámetro de las irradiaciones se observa un comportamiento similar, siguiendo una tendencia suave para el pulso por transformada y mostrando un umbral abrupto para el tren de pulsos. Lo cual sugiere un proceso violento, tras calentarse el volumen bajo la zona irradiada, explota al superar cierta fluencia debido a la elevadísima temperatura.

En la figura 5.6 b) se ilustra la relación de aspecto para la profundidad entre el diámetro del cráter de ablación en función de la fluencia. La relación profundidad/diámetro para el pulso por transformada decrece, ya que superada cierta energía la profundidad de cráter satura, mientras que la extensión lateral continua creciendo. Comparativamente la tendencia de la relación de aspecto para los resultados del tren de pulsos es aproximadamente constante con la fluencia. Como se advierte en el intervalo de fluencias entre 12.2 J/cm² y 15.3 J/cm² la relación de aspecto para el tren de pulsos es el doble (~ 1.65) que la relación para el pulso por transformada (~ 0.85). Dicha relación de aspecto puede resultar de

utilidad en estructuración superficial de dieléctricos, por ejemplo en escritura de guías de onda en superficie.

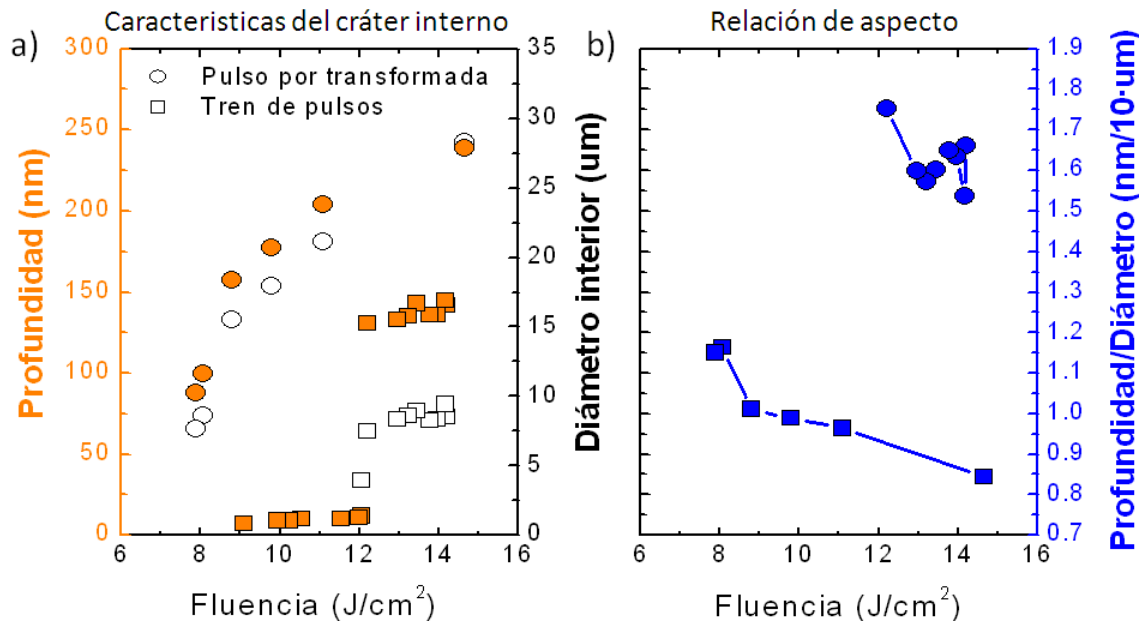


Figura 5.6: (a) Profundidad (naranja) y el diámetro (blanco) de los cráteres de ablación producidos por el pulso por transformada (círculos) y por tren de pulsos (cuadrados). En (b) se muestra la relación de aspecto profundidad/diámetro ($nm/10\mu m$).

5.3 Dinámica de ablación ultrarrápida con pulsos láser conformados temporalmente

En este apartado se exponen los resultados de dinámica de ablación ultrarrápida asociados a pulsos por transformada y trenes de pulsos. La figura 5.7 muestra las imágenes de microscopía con resolución temporal para el intervalo temporal investigado para el pulso por transformada (de 100 fs a 1 ns). La primera línea muestra el proceso de excitación a través del incremento de reflectividad debido a un plasma denso de electrones generado por ionización multifotónica. La imagen que muestra el retardo temporal a 100 fs ilustra el comienzo de la generación de plasma, alcanzándose el máximo de reflectividad a 600 fs. La segunda línea muestra la relajación del plasma de electrones (nótese que se ha ajustado el contraste) que se traduce en un descenso de la reflectividad, principalmente en la zona central de área irradiada. El oscurecimiento que se observa en el disco central para 4-6 ps corresponde con el comienzo del proceso de ablación, consistente con la eyección de especies pesadas. De forma análoga a los resultados para sílice vítrea se puede observar un anillo de plasma remanente para la zona correspondiente a fluencias moderadas y bajas. Este anillo se corresponde con el

régimen de ablación débil que se ha presentado como diámetro exterior y se caracteriza por tener profundidades del orden de 20 nm. En el rango de decenas de picosegundos a 100 ps continua la ablación del área central, mostrando un diámetro creciente del área de reflectividad nula o inferior a R_0 , consistente con el hecho de que tanto el proceso de ablación fuerte como débil producen un plasma de especies pesadas que absorbe la luz del haz de muestreo. Este fenómeno se contrapone a lo observado en la dinámica de ablación en sílice vítrea para un pulso por transformada, donde solo la zona central ablacionada presentaba un descenso de reflectividad. En contraste las posiciones radiales correspondientes al anillo de plasma en sílice vítrea no mostraron en ningún caso una reflectividad inferior a R_0 .

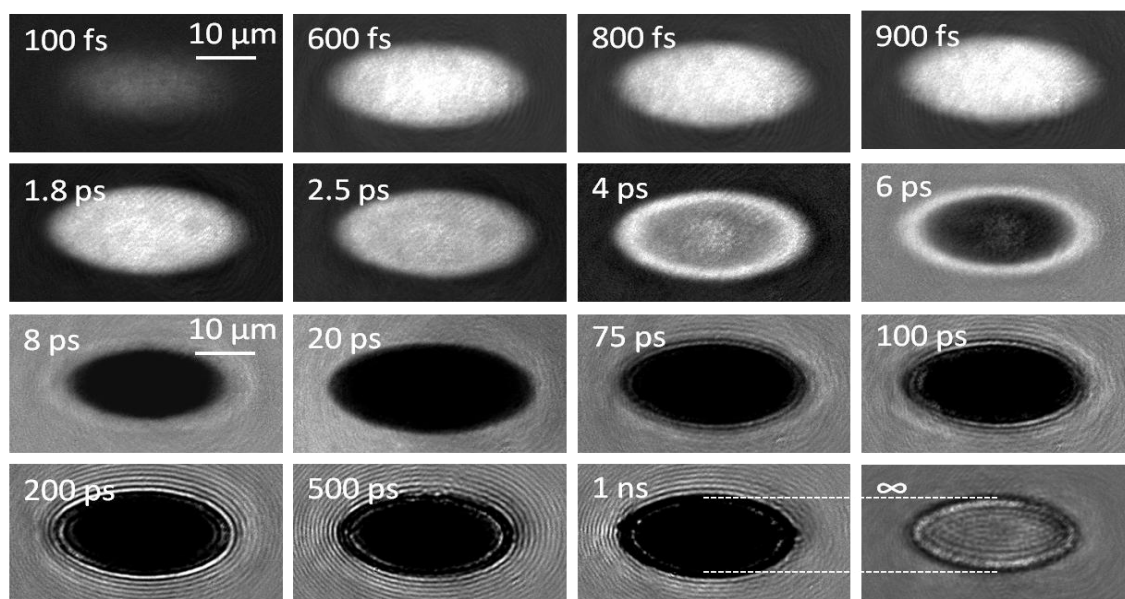


Figura 5.7: Imágenes de reflectividad transitoria normalizadas (400 nm) para el intervalo de retardo temporal entre 100 fs y 1 ns utilizando un haz de excitación de 100 fs a 800 nm y 14.4 J/cm^2 . La primera línea ilustra la excitación del plasma de electrones, la segunda su relajación y el comienzo del proceso de ablación, la tercera muestra como continua el proceso de ablación a decenas de picosegundos y la última ilustra las franjas asociadas a procesos de difracción con una elevación transitoria en el borde del cráter de ablación.

En la última línea de la figura 5.7 se observan anillos de difracción asociados a la interacción del haz de muestreo con una elevación transitoria de material en el borde del área irradiada [Stj06, Pue10]. Dicha elevación de material se produce al desplazarse material fundido de la zona de ablación al borde del cráter donde la presión es menor, debido a la baja viscosidad del material líquido a alta temperatura [Pue10]. Este efecto es consistente con la explicación dada por Ben-Yakar et al. para explicar la formación de elevaciones permanentes en el borde de

un cráter de ablación en borosilicato vítreo [Ben07]. En trabajos previos se han investigado estos efectos transitorios con diferentes longitudes de onda, confirmándose el origen topográfico difractivo de las franjas observadas [Pue10].

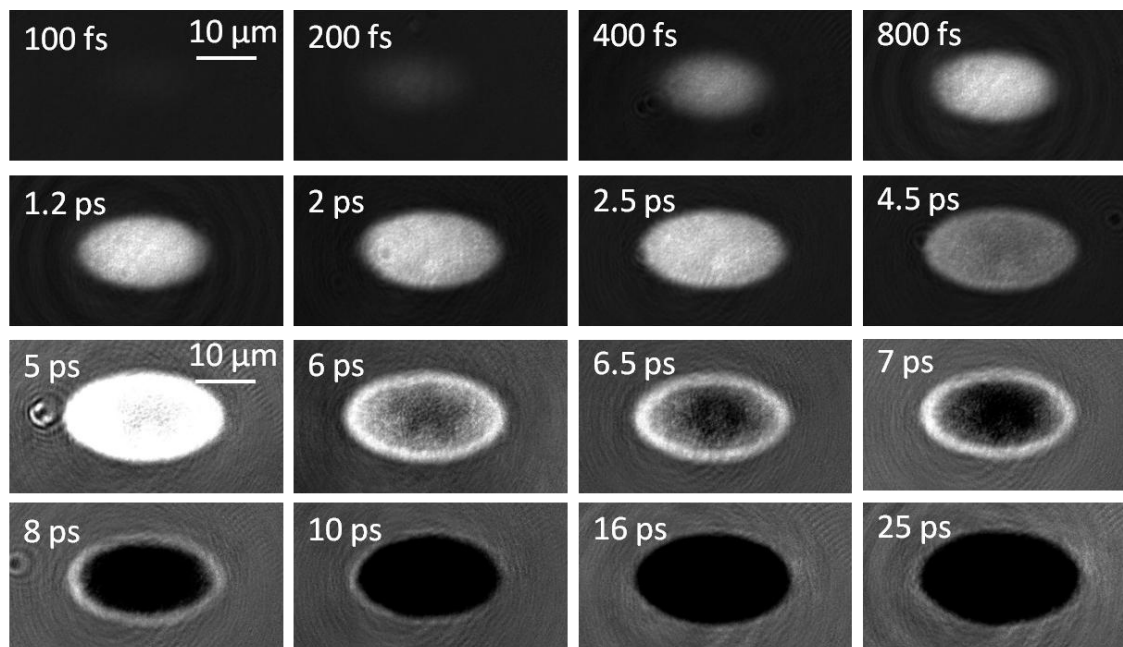


Figura 5.8: Imágenes de reflectividad transitoria normalizadas para el intervalo de retardo temporal entre 100 fs y 25 ps utilizando un haz de excitación con una distribución de tren de pulsos (el perfil se presenta en la figura 5.1 e)) a 800 nm. La primera línea ilustra la excitación del plasma de electrones, la segunda y tercera su relajación y el comienzo del proceso de ablación. La cuarta ilustra el proceso de ablación en su primera etapa. El contraste y el brillo de las dos primeras y segundas líneas se ha ajustado independientemente para visualizar los cambios relativos de reflectividad transitoria.

La figura 5.8 ilustra la dinámica de ablación inducida por un tren de pulsos en el intervalo temporal de 100 fs a 25 ps. Las dos primeras líneas muestran el proceso de generación del plasma de portadores libres observándose el máximo a 1.2 ps, 400 fs más tarde que para el caso del pulso por transformada. Para un tren de pulsos de estas características la curva de excitación asciende a un ritmo más lento, ya que la energía del láser está distribuida en una forma temporal de pulso más extensa. El intervalo temporal de 4.5-8 ps muestra el comienzo del mecanismo de ablación fuerte en la zona central del área irradiada. Como en el caso del pulso por transformada, se manifiesta a través de un descenso de reflectividad, mientras que en el anillo exterior la relajación del plasma de electrones es mucho más lenta. El intervalo de decenas de picosegundos muestra el descenso brusco de reflectividad asociado a la ablación fuerte. Asimismo se muestra el incremento del

diámetro del área afectada junto con la relajación total del anillo de plasma de electrones remanente.

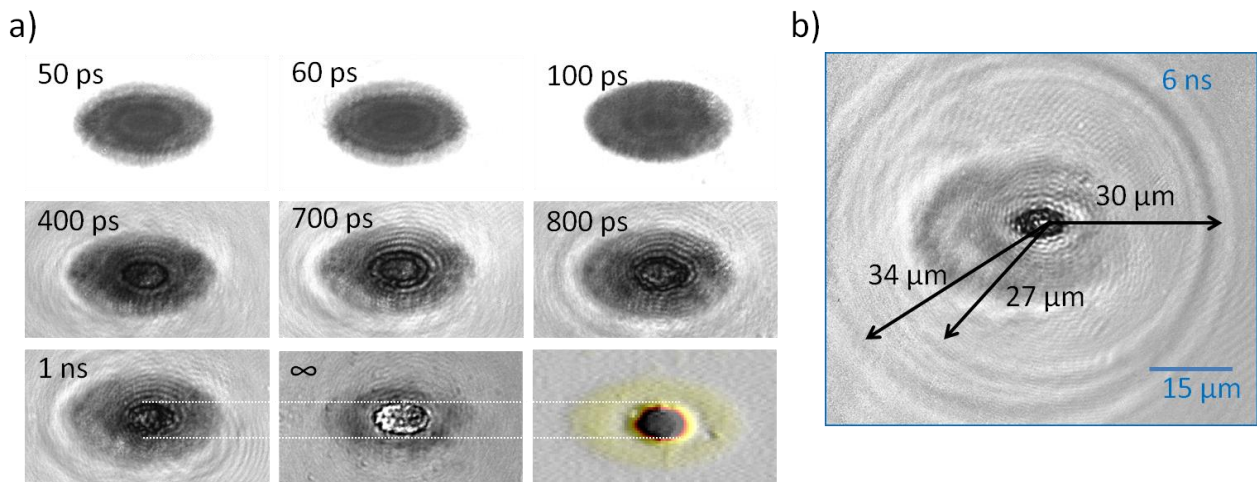


Figura 5.9: (a) Imágenes de reflectividad transitoria para el intervalo de 50 ps a 1 ns durante el proceso de irradiación con un tren de pulsos. En la última fila se muestra un perfil y un mapa de topografía del cráter junto con unas guías (color blanco) que relacionan la zona ablacionada con las imágenes de reflectividad a 1 ns y a ∞ . (b) Imagen tomada a un retardo temporal de 6 ns donde se puede observar la onda de choque generada al irradiar la superficie del material, se marcan diferentes radios para hacer notar que la onda de choque tiene dos frentes.

En la figura 5.9 se muestra el intervalo temporal de decenas de picosegundos a pocos nanosegundos, donde se advierten cambios de reflectividad asociados al disco central, asociado con el cráter de ablación fuerte. El contraste y brillo de las imágenes ha sido ajustado con el fin de que los cambios ópticos transitorios en la zona irradiada tengan buena visibilidad. En el intervalo de 50 a 100 ps en la figura 5.9 a) se observa un cambio de reflectividad muy débil asociado al borde que separa los diferentes regímenes de ablación, $d \sim 10 \mu\text{m}$. Este cambio de reflectividad para el borde del cráter se hace patente entre 400 ps y 1 ns donde se manifiesta el patrón de anillos de difracción asociado a la interacción del haz de muestreo con una elevación transitoria de material fundido. De forma similar al efecto observado para el pulso por transformada, se puede ligar el patrón lateral de anillos de difracción con la elevación transitoria en el borde del cráter de ablación fuerte [Ben07, Pue10]. En la última fila se muestra el mapa de topografía, donde utilizando las guías blancas horizontales se relaciona el disco central del cráter de ablación con el patrón de interferencia en la imagen a 1 ns. Asimismo, el perfil de topografía muestra el borde del cráter profundo conserva una pequeña elevación permanente (color amarillo intenso para un radio de $\sim 6 \mu\text{m}$,

correspondiente al semieje mayor). El origen de esta pequeña elevación topográfica como ya se ha indicado es un pequeño remanente de material fundido que debido a las condiciones de presión fluye desde el centro del cráter, como se explica en el trabajo de Ben-Yakar y en el trabajo de Puerto [Ben07, Pue10].

En la figura 5.9 b) se muestra asimismo una imagen de una irradiación a un retardo de 6 ns, donde se observa la propagación de una onda de choque como un cambio en la reflectividad. El origen de este fenómeno se debe a que la expansión del material eyectado en fase gaseosa produce una onda de presión que comprime el aire que rodea la zona irradiada. Como consecuencia de la compresión, la densidad aumenta y el índice de refracción local se incrementa, produciéndose un cambio en la reflectividad. La propagación de ondas de choque producidas al irradiar la superficie de dieléctricos con pulsos láser de fs se ha estudiado en trabajos previos [Pue10]. La velocidad de propagación se ha estimado en el orden de kilómetros por segundo, en este caso ~ 5 km/s valor que concuerda con lo reportado anteriormente. En la imagen de reflectividad se observan dos frentes de onda asociados a diferentes ondas de choque, con radios de $27 \mu\text{m}$ y $34 \mu\text{m}$, los cuales se pueden relacionar con los diferentes regímenes de ablación asociados a los procesos de ablación fuerte y débil respectivamente. La diferencia relativa entre los frentes de onda es de aproximadamente $7 \mu\text{m}$, lo que concuerda con la diferencia entre el radio exterior e interior asociado a los diferentes regímenes de ablación.

Las imágenes de reflectividad transitoria obtenidas con el sistema de microscopía con resolución temporal se han analizado también efectuando un promedio radial. Una vez obtenidos los perfiles radiales a cada retardo temporal, los resultados se han ordenado en una matriz de reflectividad. Las filas llevan asociada una posición radial, las columnas llevan asociado un retardo temporal de 100 fs a 1 ns. La figura 5.10 muestra los mapas de color para las matrices de reflectividad generadas, los cuales favorecen la comparación directa de la evolución de la reflectividad para diferentes posiciones espaciales y retardos temporales. El mapa en la fila superior corresponde al pulso por transformada, el mapa inferior al tren de pulsos. Para el pulso por transformada se observa una subida rápida alcanzándose el máximo de reflectividad en ~ 600 fs, mientras que para el tren de pulsos el máximo se alcanza a un retardo de ~ 1 ps. El descenso brusco de reflectividad asociado al comienzo del proceso de ablación en el intervalo de 10 ps a 20 ps es similar para ambas estructuras temporales. Sin

embargo en el intervalo temporal de decenas de picosegundos a pocos nanosegundos el comportamiento es muy diferente.

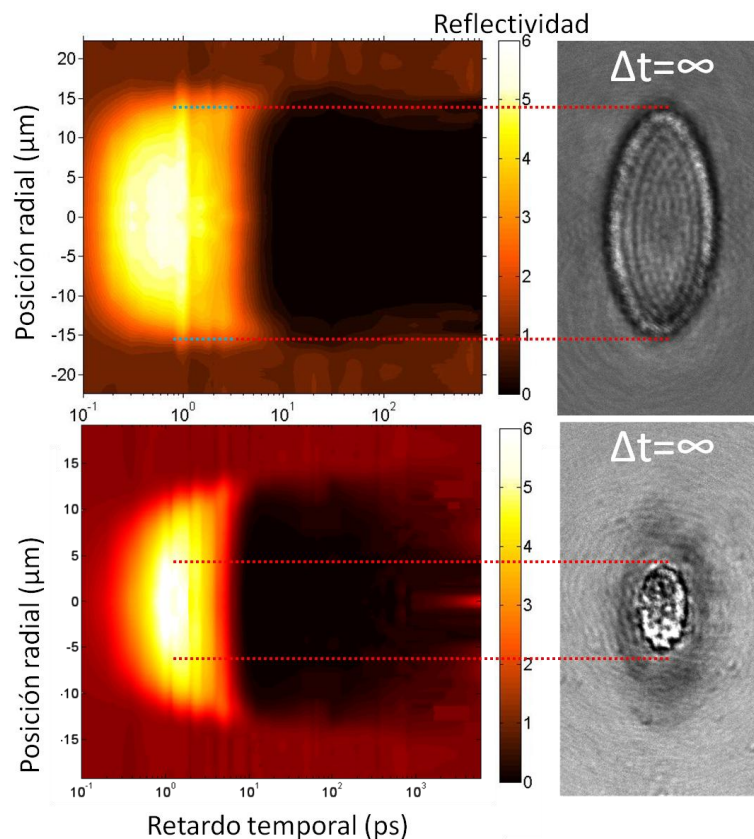


Figura 5.10: Mapas de reflectividad transitoria, en función del tiempo y de la posición radial e imágenes de reflectividad para $\Delta t = \infty$. La fila superior corresponde al pulso por transformada, la inferior al tren de pulsos.

Para el pulso por transformada la depresión de la reflectividad transitoria perdura hasta 1 ns para toda la zona irradiada ($R \sim 0$). En el caso del tren de pulsos esto solo sucede para el cráter central asociado al mecanismo de ablación fuerte. Este comportamiento es el que se observaba en las imágenes con forma de anillos de difracción (figura 5.7). Las imágenes a la derecha muestran la reflectividad final ($\Delta t = \infty$) de la superficie irradiada. La posición lateral en las imágenes asociadas al régimen de ablación fuerte corresponde, en el intervalo de pocos picosegundos, con la zona de máxima densidad del plasma de electrones. Por otro lado en el intervalo de cientos de picosegundos hasta 1 ns, la región de ablación fuerte corresponde al disco donde cae la reflectividad por debajo del R_0 , la cual está relacionada con el plasma de especies pesadas.

En la figura 5.11 se muestra la evolución temporal de las curvas de

reflectividad para diferentes posiciones radiales, en escala lineal hasta 10 ps y en escala logarítmica a partir de 10 ps. Como se ha comentado para los mapas de color, la curva de excitación para el pulso por transformada muestra una subida claramente más rápida que para el tren de pulsos, llegando a su máximo en 600 fs frente a 1 ps. Por otro lado la relajación es bastante similar para las diferentes posiciones radiales en el caso de la irradiación con pulso por transformada, con la excepción del anillo de plasma donde tanto el tiempo de excitación (~ 1 ps) como el de relajación (>10 ps) se dilatan notablemente. Para la irradiación con un tren de pulsos las diferencias temporales a posiciones radiales crecientes son más notables. Se ve como el máximo de excitación varía con el radio desde centenas de femtosegundos a unos pocos picosegundos (~ 5 ps). Para ambas formas de pulso en el entorno de 10 ps se alcanza el mínimo de reflectividad asociado al proceso de ablación fuerte.

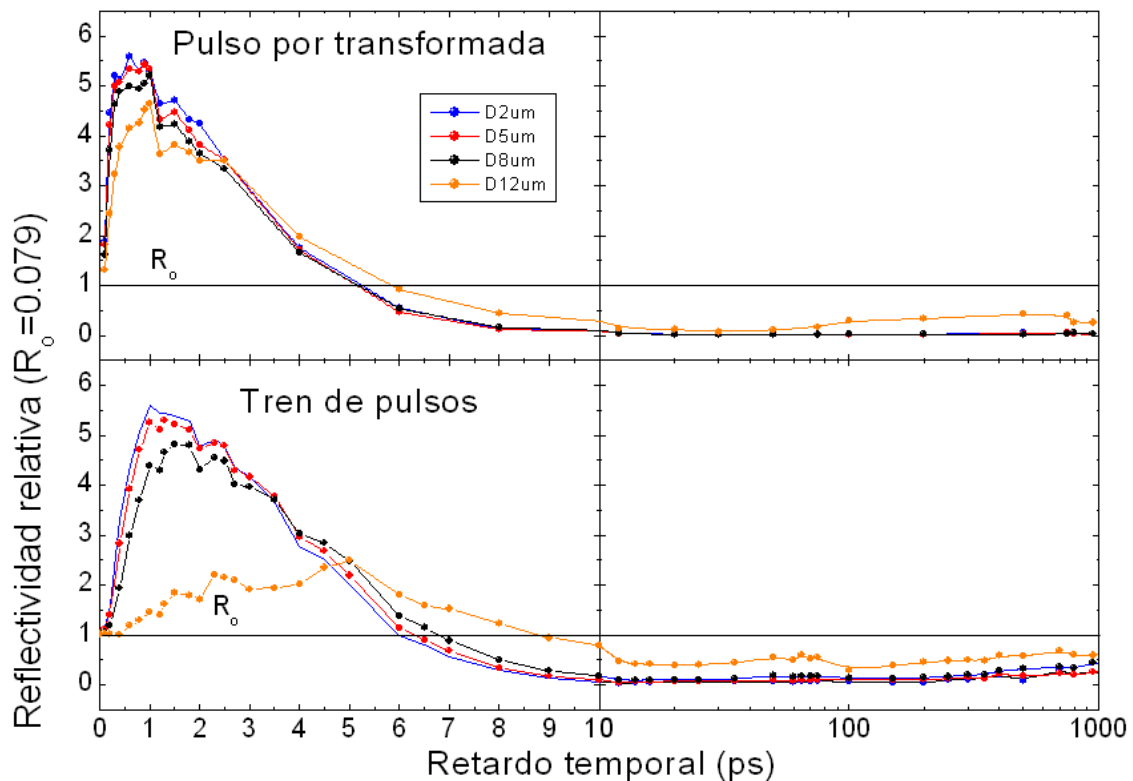


Figura 5.11: Curvas de reflectividad transitoria para diferentes posiciones radiales en escala lineal de 0 a 10 picosegundos y logarítmica a partir de 10 ps y hasta 1 ns, para la dinámica de ablación utilizando pulsos por transformada y trenes de pulsos.

La figura 5.12 muestra con más detalle la evolución de la reflectividad del plasma de electrones generado por un tren de pulsos en los primeros 10 ps junto con su estructura temporal a fin de poder comparar ambas curvas más fácilmente.

Las curvas de reflectividad seleccionadas corresponden a tres posiciones de la topografía significativas, tal y como se muestra en la imagen que combina el mapa de topografía y la reflectividad transitoria a 7 ps. La curva azul corresponde al centro de la irradiación y al proceso de ablación fuerte, la curva roja a la zona de ablación débil y la curva naranja a la zona del cráter donde se observa el anillo de plasma. Las curvas de reflectividad para 14.8 J/cm^2 y 13.0 J/cm^2 ilustran que la evolución no presenta cambios significativos en términos de intensidad máxima o tiempos de excitación/relajación.

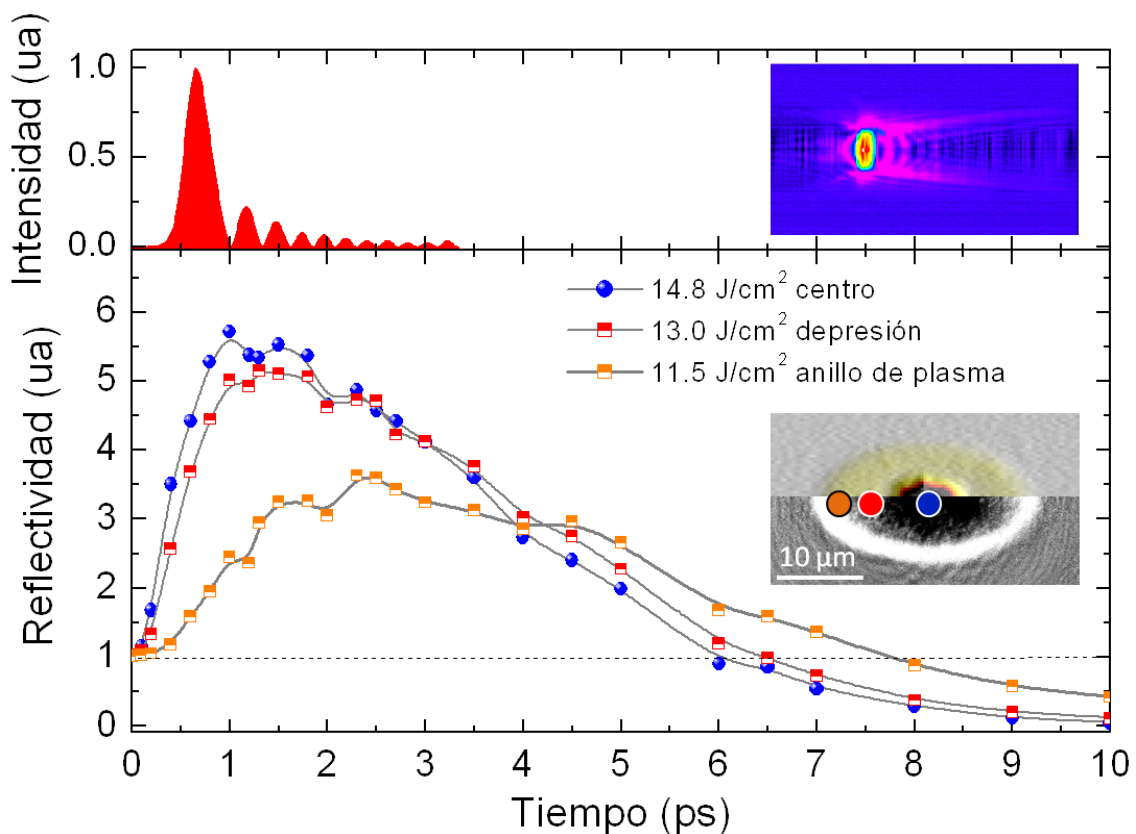


Figura 5.12: Curvas de reflectividad en el intervalo de 0 a 10 ps, junto con imágenes de microscopía óptica interferométrica y microscopía con resolución temporal a un retardo de 7 ps. En la gráfica superior se representa el perfil temporal de intensidades del láser junto con la traza de PG-FROG experimental.

La evolución de la reflectividad en la región del anillo de plasma (naranja) presenta una caída relativa del máximo de aproximadamente el 45 % alcanzando su máximo en 2.5 ps y descendiendo por debajo del nivel inicial $R_0=1$ en ~ 8 ps. En la gráfica superior se muestra el perfil temporal de intensidad del pulso láser junto con la traza de PG-FROG experimental de la que ha sido extraído. De forma directa se observa que la evolución de la reflectividad no refleja el espaciado entre pulsos.

5.4 Relación de la dinámica de ablación con la topografía del cráter

En la figura 5.13 se representan los perfiles radiales de reflectividad transitoria para la excitación del plasma de electrones y el retardo a 1.5 ps en el que comienza a relajarse para la zona de central a altas frecuencias.

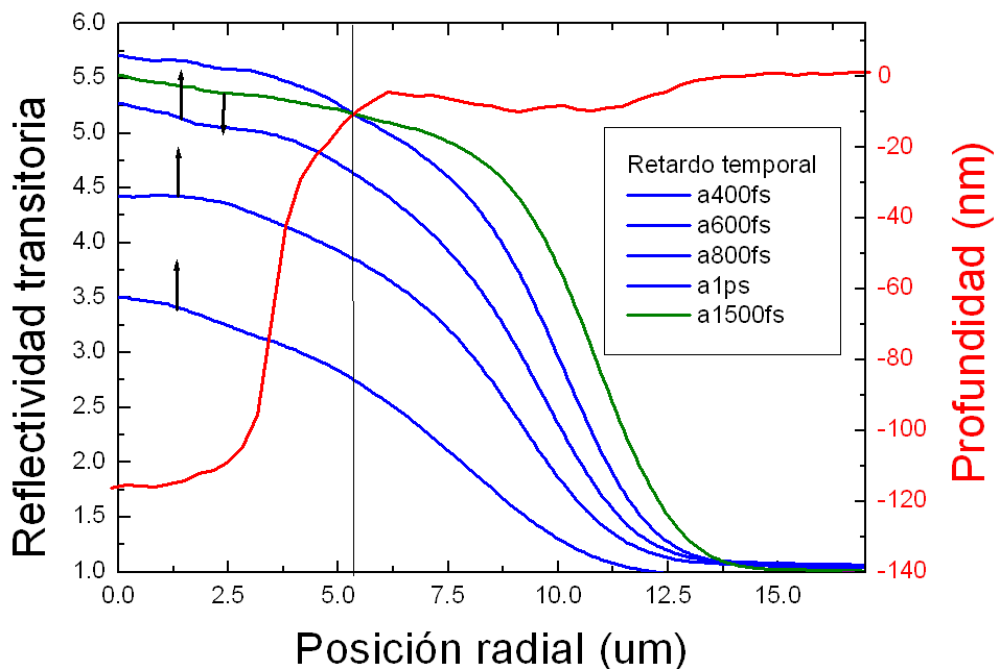


Figura 5.13: perfiles radiales de reflectividad a diferentes retardos temporales, para la excitación del plasma de electrones (azul) y el comienzo de la relajación (verde). Se superpone el perfil de topografía para establecer comparaciones con diferentes posiciones radiales.

Para los retardos a 400 fs, 600 fs y 800 fs se puede ver como la reflectividad crece hasta saturar a 1 ps tras la llegada del tren de pulsos a la superficie de la muestra de zafiro. El incremento de la reflectividad depende de cómo se modifique la función dieléctrica del plasma a través del incremento de la población electrónica excitada y de su energía cinética [Jia08]. La línea verde muestra la reflectividad a un retardo de 1.5 ps, donde el valor de la reflectividad a frecuencias elevadas comienza a descender. Para establecer una relación directa con la topografía se ha superpuesto una sección radial del cráter generado. La posición radial $r = 5 \mu\text{m}$ marca el cambio de curvatura en el perfil de reflectividad asociado al plasma de electrones. Esta posición lateral coincide exactamente con el borde del cráter de ablación, de modo que la zona donde la reflectividad comienza a decrecer se corresponde con el cráter de ablación. Por otro lado la zona

circundante donde el plasma perdura durante varios picosegundos en forma de anillo, se corresponde con el régimen de ablación débil.

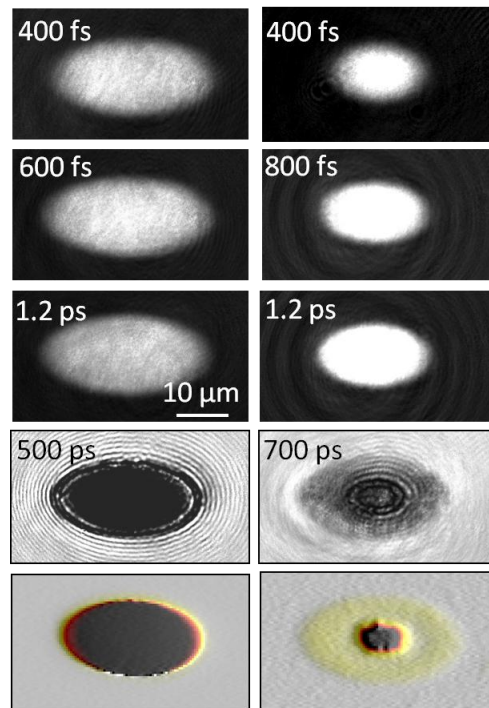


Figura 5.14: Imágenes de reflectividad transitoria para retardos correspondientes a la excitación del plasma de electrones y a la aparición del patrón de interferencia. La última fila muestra los mapas de topografía escalados de 0 a -120 nm de profundidad.

La figura 5.14 muestra imágenes de reflectividad transitoria y de topografía, para irradiaciones producidas por un pulso por transformada (izquierda) y para trenes de pulsos (derecha). Las tres primeras filas de imágenes de microscopía resuelta en tiempo ilustran el comportamiento de excitación de portadores libres descrito en detalle a través de los perfiles de reflectividad. Las imágenes a retardos en el orden de centenas de picosegundos muestran un patrón de difracción. Dicho patrón se ha relacionado en trabajos previos [Stj06, Pue10] con el borde del cráter de ablación fuerte. A través de los mapas de topografía en la última fila se puede establecer la correspondencia espacial entre el patrón de difracción y el borde que limita el régimen de ablación fuerte. Sin embargo las imágenes de reflectividad del plasma de electrones no muestran evidencias de correspondencia espacial entre la eficiencia de generación del plasma y los diferentes regímenes de ablación.

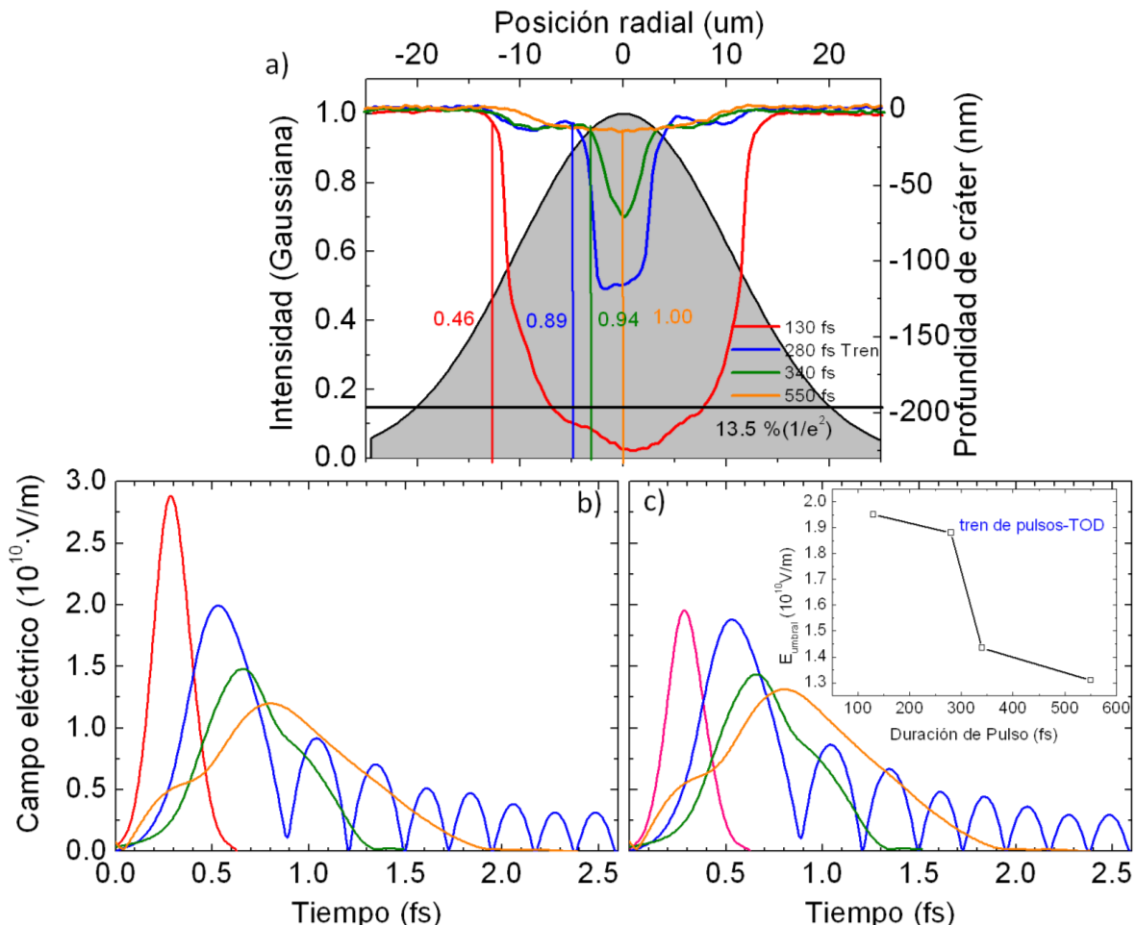


Figura 5.15: (a) perfiles de topografía en color producidos con diferentes formas de pulso junto con un perfil Gaussiano que representa la distribución radial de intensidad del láser normalizada, cada perfil hay que escalarlo a la fluencia a la que se irradia, (b) campo eléctrico en función del tiempo para las formas de pulso utilizadas, (c) campo eléctrico para el valor de fluencia en el umbral de ablación fuerte junto con la gráfica del valor umbral de campo en función de la duración del pulso.

Tras ver que no se observa relación directa entre la dinámica de ablación en los primeros picosegundos y la topografía del cráter, es de utilidad estimar el valor del campo eléctrico umbral. En la figura 5.15 a) se representan conjuntamente las secciones laterales de los cráteres y el perfil espacial del láser. De este modo se puede identificar la fluencia umbral relativa asociada al borde del cráter de ablación fuerte, como indican las líneas de color con su correspondiente proporción de cero a uno: K_{umbral} . El campo eléctrico del láser se puede calcular a partir de dicho valor junto con la fluencia de irradiación y el perfil temporal medido experimentalmente. El cuadrado del campo eléctrico umbral en función del tiempo se expresa como: $E^2(t) = 2 \cdot I(t) \cdot K_{umbral} / (cn\epsilon_0)$, donde $I(t)$ corresponde a la intensidad del láser, K_{umbral} corresponde al factor normalizado que se extrae de la Gaussiana para el umbral de ablación fuerte, c es la velocidad de la luz, n el índice de refracción y ϵ_0 es la permitividad dieléctrica. A través de esta fórmula y de los

valores en la gráfica se puede identificar el campo eléctrico umbral para cada estructura temporal. En las gráficas en la figura 5.15 b)-c) se muestran las distribuciones temporales del campo eléctrico total y umbral respectivamente. En la gráfica incluida en la parte superior derecha se representa el máximo del campo eléctrico umbral en función de la duración de pulso. El valor de la amplitud de campo eléctrico decrece a medida que aumenta la duración de pulso, este hecho está directamente relacionado con los mecanismos de ionización involucrados para cada forma temporal. Partiendo de la base de que todos tienen la misma energía integrada espacial y temporalmente, se puede establecer que pulsos cortos se acoplan al material en mayor medida por medio del proceso de ionización multifotónica. Para pulsos más largos o estructuras más extendidas temporalmente, la contribución de ionización multifotónica es menor y se favorece más el acoplo de energía absorbida por portadores libres y concatenando ionización de portadores por impacto.

En el trabajo desarrollado por Bulgakova y colaboradores [Bul04], se ha investigado la generación de portadores basándose en la ecuación de continuidad junto con la ecuación de transporte para los portadores fotogenerados. De los resultados de generación de pares electrón-hueco y valiéndose de la ecuación de Poisson se ha estimado el campo eléctrico generado en zafiro al irradiarse con un pulso láser de 100 fs con una longitud de onda de 800 nm a 4 J/cm^2 . Esta condición de trabajo ofrece la posibilidad de comparar directamente con los resultados del presente estudio, ya que los parámetros utilizados son muy próximos a los utilizados en nuestro estudio experimental.

A través del modelo de Drude junto con el valor de reflectividad máxima alcanzada para el plasma de electrones generado se puede estimar la densidad de portadores libres. Teniendo en cuenta que para el zafiro $R_0=0.079$ a 400 nm, se puede calcular la densidad electrónica correspondiente umbral de ablación donde $R=0.356$ ($R=4.5 \cdot R_0$ para una posición radial de $r \approx 12.5 \text{ } \mu\text{m}$, fig. 5.10), obteniéndose una densidad $n_e=2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, de acuerdo con [Pue10]. La densidad neta de portadores en el dieléctrico a una fluencia de 4 J/cm^2 según el trabajo de Bulgakova proporciona un valor un orden de magnitud menor $\Delta n=3.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Dicho valor concuerda con lo obtenido experimentalmente y con ayuda del modelo de Drude. Por otro lado a partir de la ecuación de Poisson se puede calcular el campo eléctrico originado por el desbalance de carga en el dieléctrico irradiado [Bul04]. De donde se extraen valores próximos a $8 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$, del mismo orden de magnitud que el campo máximo alcanzado por el pulso en 5.15 b), $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$.

5.5 Conclusiones

- ✓ La estructura temporal del pulso láser tiene un efecto determinante en el acoplo energético así como en la topografía final del cráter.
- ✓ Utilizando trenes de pulsos se han generado cráteres de ablación que presentan una reducción lateral conservando la profundidad de cráter.
- ✓ A través del estudio de la dinámica de ablación se han observado una dilatación temporal asociada a la máxima generación de portadores libres para trenes de pulsos en comparación con pulsos por transformada.
- ✓ Durante el proceso de ablación, en la escala temporal de cientos de picosegundos se han observado efectos de refracción asociados al borde del cráter de ablación fuerte, para el pulso por transformada y para el tren de pulsos. Este efecto se debe a una elevación transitoria de material fundido que interacciona con el haz de muestreo.

Capítulo 6

Irradiación de dieléctricos en el límite de difracción con pulsos láser conformados temporalmente

En este capítulo se investiga la interacción de materiales dieléctricos con trenes de pulsos producidos a través de la adición de fase espectral cúbica en el régimen de procesado cerca del límite de difracción. Concretamente se investigan las características de la topografía y la morfología del área irradiada en zafiro y vidrio de fosfato. El haz láser se enfoca con objetivos de microscopio a cinturas de haz cercanas a la micra, produciendo cráteres cuya dimensión lateral y vertical es comparable.

6.0 Introducción

El objetivo de este capítulo es investigar las modificaciones inducidas en la superficie de materiales dieléctricos al ser irradiados con trenes de pulsos enfocando el haz cerca del límite de difracción. Los materiales dieléctricos sometidos a la acción del láser han sido: zafiro (9.9 eV, VM-TIM) y vidrio de fosfato dopado (3.6 eV, MM2, 2.2 % Er³⁺ y 2.5 % Yb³⁺, Kigre). Los efectos del láser en la superficie se han estudiado exclusivamente a través de los cambios en la topografía, que se midió con AFM (*atomic force microscopy*).

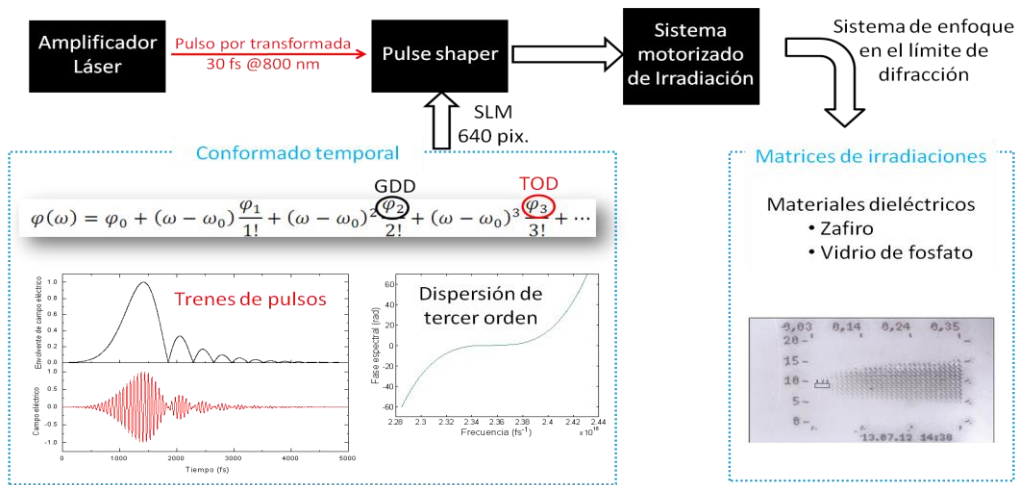


Figura 6.1: Esquema del sistema de irradiación en superficie con enfoque del haz cerca del límite de difracción. La forma temporal de los pulsos utilizados varía desde pulsos por transformada a trenes de pulsos producidos por adición de TOD (*third order dispersion*).

Las muestras se irradiaron durante una estancia de tres meses en la Universidad de Kassel en Alemania, en los laboratorios del grupo de investigación de los Profesores Thomas Baumert y Matthias Wollenhaupt del departamento de *Experimentalphysik III, Institut für Physik*. La figura 6.1 ilustra un esquema del sistema de irradiación utilizado. En el que se usa un objetivo de microscopio (50X, A.N. = 0.5) enfocando cerca del límite de difracción, con cinturas de haz de $\omega_0=1.4 \mu\text{m}$ [Wol09]. El amplificador de Ti: zafiro genera pulsos de 30 fs a 800 nm y el conformador temporal (pulse shaper) tiene un SLM de 640 píxeles. Con estas características de ancho de banda espectral ($\sim 30 \text{ nm}$) y del SLM (640 px.) se tiene un sistema de elevada resolución temporal para conformar pulsos láser [Köh11].

El sistema de irradiación está automatizado por medio de un programa que controla una plataforma translacional motorizada de tres ejes, XY para controlar la posición lateral en el plano de la muestra y Z para fijar la distancia del objetivo de

microscopio a la muestra. El control preciso de la posición en z de la muestra (~ 10 nm) tiene gran peso en los resultados experimentales, ya que para el objetivo de microscopio utilizado el rango de Rayleigh es muy corto $\sim 7.9 \mu\text{m}$ ($z_R = \pi \cdot \omega_0^2 / \lambda$). En el bloque correspondiente al conformado temporal en la figura 6.1 se muestra un ejemplo de las estructuras temporales generadas, que se obtienen a partir de la sintonización de los coeficientes del desarrollo en serie de la fase espectral. Las formas de pulso utilizadas en los experimentos han sido pulsos por transformada y trenes de pulsos producidos por la adición de fase cúbica. El coeficiente de tercer orden se ha sintonizado en el intervalo de $100 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$ a $1000 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$.

Posteriormente, las irradiaciones se caracterizaron exhaustivamente mediante AFM en los laboratorios del grupo del Profesor Tiberio Ezquerro, perteneciente al Instituto de Estructura de la Materia (CSIC) en Madrid. Las irradiaciones se ordenan en matrices como se ilustra en la imagen de microscopía óptica en la figura 6.2. En la dirección asociada al eje horizontal se varía la energía de pulso en pasos de ~ 5 - 10 nJ, mientras que en el eje vertical se modifica la posición focal de la muestra en pasos de 1 - $2 \mu\text{m}$. En la imagen tridimensional (AFM) que se presenta en la misma figura se muestra una porción de las irradiaciones de la línea de interés (en zafiro); donde para una posición foco(μm)-energía(nJ) de la matriz se tiene: una irradiación central producida por un pulso por transformada y en diagonal las irradiaciones producidas por pulsos láser afectados de TOD.

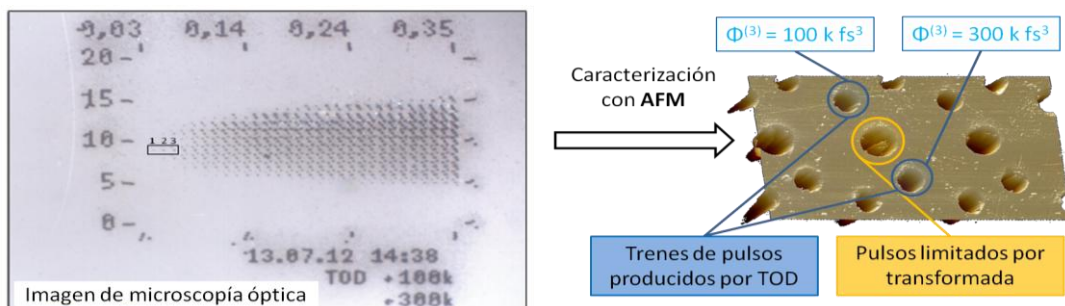


Figura 6.2: (izquierda) Imagen de microscopía óptica de una matriz de irradiaciones. (derecha) Imagen 3D de AFM que detalla la fase cúbica asociada para una posición concreta de focal/energía en la matriz.

La finalidad de la inspección de la topografía de las irradiaciones con AFM tiene como objetivos estudiar la morfología de los cráteres y analizar su evolución (altura, diámetro y profundidad) con la fluencia del láser y con la dispersión de tercer orden.

6.1 Irradiación con pulsos conformados en zafiro

En el capítulo 5 se ha investigado la interacción de trenes de pulsos láser (producidos por la adición de TOD) con zafiro en el régimen de procesado lejos del límite de difracción. A través de la topografía de la superficie irradiada se ha confirmado la influencia de la distribución temporal de la energía del pulso sobre el acoplo energético en diferentes posiciones espaciales. Partiendo de estos antecedentes, la motivación del presente estudio se fundamenta en explorar las diferencias relacionadas con el acoplo energético y la generación de los cráteres producidos en un régimen de procesado diferente. Concretamente utilizando pulsos láser de duración más corta (30 fs) y enfocando el haz cerca del límite de difracción utilizando un objetivo de microscopio (50X, AN=0.5). Con estas condiciones, en trabajos desarrollados por Thomas Baumert y colaboradores en sílice vítrea se observan fuertes peculiaridades en la morfología de los cráteres de ablación [Eng08, Wol10, Eng12]. De los estudios efectuados en sílice vítrea utilizando trenes de pulsos se desprenden cuatro conclusiones fundamentales.

- El umbral de ablación se ve incrementado al usar trenes de pulsos producidos por valores de TOD crecientes.
- La asimetría de la forma temporal de pulso influye drásticamente en la eficiencia del acoplo energético en la superficie del material.
- La relación profundidad/diámetro de los cráteres producidos con trenes de pulsos se ve fuertemente alterada.
- Los resultados parecen sugerir que utilizando pulsos afectados de TOD se puede balancear el peso de los mecanismos de ionización.

La figura 6.3 muestra el perfil lateral y la representación tridimensional de una medida de AFM de un cráter de ablación producido con un tren de pulsos (+600 k·fs³) en sílice vítrea [Eng12]. En el perfil de topografía se aprecian los efectos descritos en la tercera conclusión, donde se ve que la dimensión lateral y la profundidad del cráter son del mismo orden de magnitud. La figura en tres dimensiones da una perspectiva visual de estas proporciones. El objetivo en esta parte del trabajo a fin de complementar la información de irradiación con pulsos láser de fs en dieléctricos es extender el estudio cerca del límite de difracción en zafiro y vidrio de fosfato.

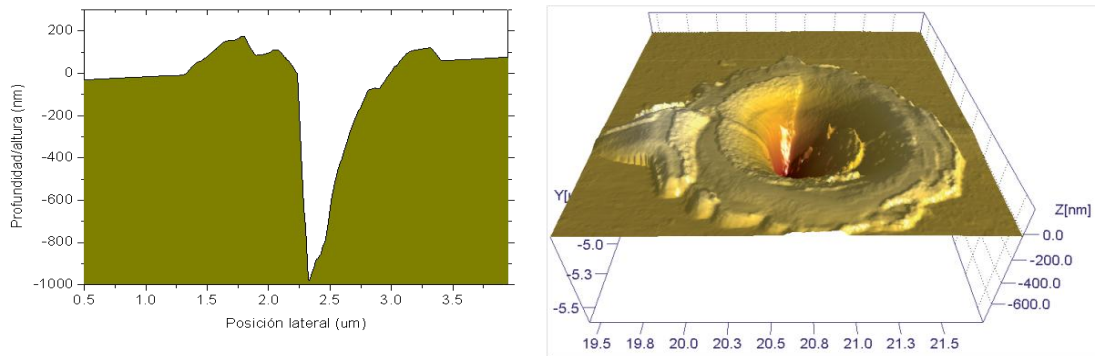


Figura 6.3: (a) Perfil topográfico e (b) imagen-3D (AFM) de la topografía de un cráter producido con un tren de pulsos ($+600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$) en sílice vítrea [Eng12]. La imagen de AFM ha sido proporcionada por el equipo de Thomas Baumert.

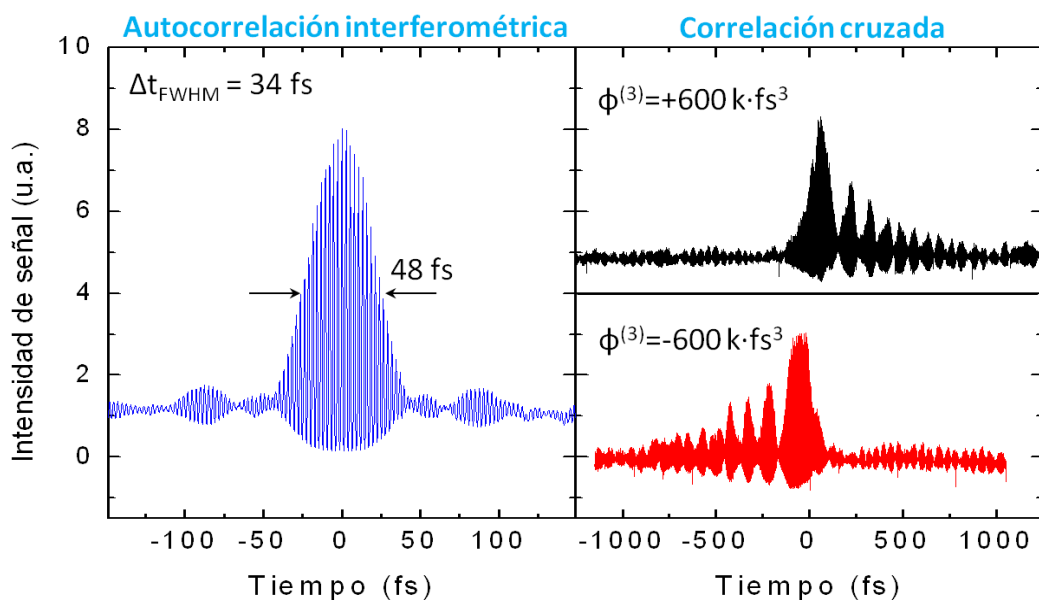


Figura 6.4: (izquierda) Traza de autocorrelación interferométrica de un pulso por transformada tras pasar por el sistema de conformado temporal, (derecha) curvas de correlación cruzada utilizando un pulso por transformada convolucionado con trenes de pulsos inducidos por un coeficiente de TOD de $+600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$ (negro) y $-600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$ (rojo).

En la figura 6.4 se muestra la caracterización temporal de los pulsos láser utilizados para irradiar la superficie de zafiro. La curva azul ilustra la traza de autocorrelación interferométrica de un pulso láser tras atravesar el sistema de conformado temporal. La fase espectral ha sido optimizada para obtener un pulso de duración mínima con el fin de compensar la dispersión sufrida al atravesar los elementos ópticos del sistema experimental. La anchura a media altura de la traza proporciona la duración de pulso, que asumiendo una envolvente Gaussiana (coeficiente $2^{-1/2}$) resulta: $\Delta t=34 \text{ fs}$. Las curvas en la gráfica de la derecha muestran las trazas de correlación cruzada de un pulso por transformada proveniente

directamente del amplificador con un tren de pulsos de pendiente negativa (negro, $+600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$) y positiva (rojo, $-600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$). Estas curvas proporcionan información sobre la estructura temporal de los trenes en relación a la distancia entre pulsos y a la relación de aspecto entre los mismos.

En la figura 6.5 a) se muestran imágenes de AFM de alta resolución (~ 20.000 aumentos) de los cráteres de irradiación producidos por un pulso por transformada y por un tren de pulsos en zafiro a una energía de $\sim 89 \text{ nJ}$ y $\sim 97 \text{ nJ}$ respectivamente. El perfil temporal del láser para el tren de pulsos, se produjo a partir de la adición de fase espectral cúbica, con un coeficiente de TOD de $+600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$ (fig. 6.4).

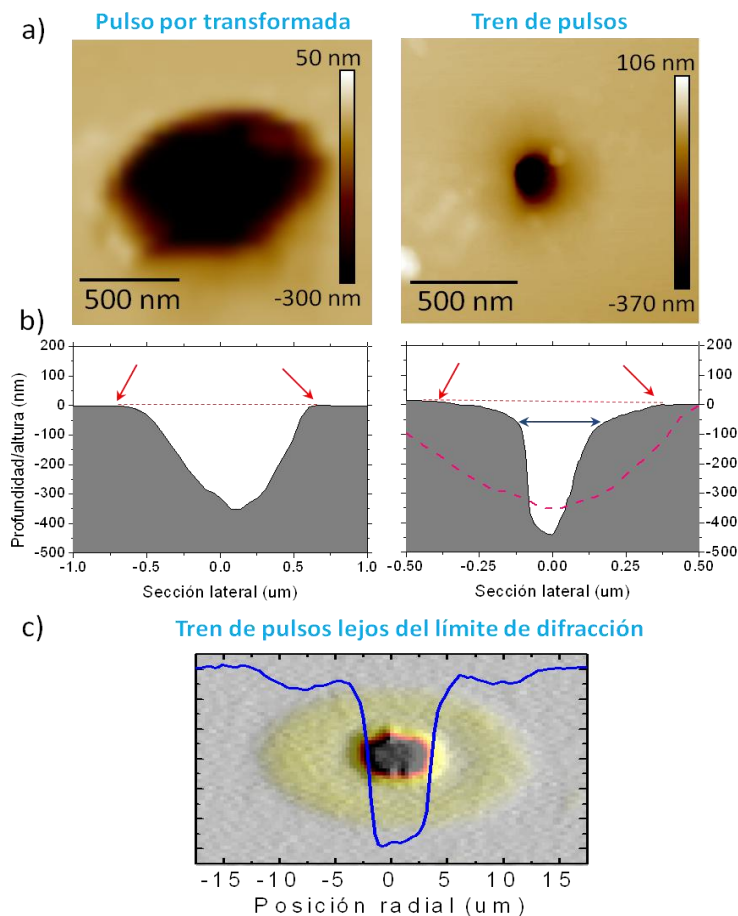


Figura 6.5: (a) imágenes de AFM para un cráter producido en zafiro con un pulso por transformada ($\sim 89 \text{ nJ}$, $4.0 \times 4.0 \mu\text{m}^2$) y con un tren de pulsos con un coeficiente de TOD de $+600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$ ($\sim 97 \text{ nJ}$, $1.0 \times 1.2 \mu\text{m}^2$). (b) Perfiles de topografía extraídos de las imágenes de AFM, las flechas azul y rojas marcan los diámetros que se han medido para el análisis del radio en función de la energía. (c) Imagen de topografía combinada con perfil transversal obtenido por microscopía interferométrica para una irradiación producida en zafiro con un tren de pulsos en el régimen de procesamiento lejos del límite de difracción.

A pesar de haber irradiado la muestra utilizando una energía similar, se observa que el diámetro exterior del cráter producido por el pulso por transformada ($\sim 1.40 \mu\text{m}$) es aproximadamente el doble que el alcanzado para la irradiación producida con trenes de pulsos ($\sim 0.75 \mu\text{m}$). De esta observación se desprende que la energía para el umbral de ablación es superior para el tren de pulsos, hecho consistente con el comportamiento reportado para sílice vítrea en este régimen de procesado [Eng12]. La explicación de este fenómeno radica en el hecho de que la eficiencia de acoplo energético a través de ionización multifotónica, en este rango de fluencias, se ve favorecida para pulsos cortos. Al aumentar la sección eficaz de absorción multifotónica ésta es consistente con lo observado en los capítulos 4 y 5 asociados a sílice vítrea y zafiro.

En la figura 6.5 b) se muestran los perfiles topográficos. Se han elegido irradiaciones producidas a energía intermedia con el fin de acceder a todos los regímenes de procesado asociados a diferentes fluencias. Para el tren de pulsos el diámetro asociado al régimen de ablación fuerte se marca con flecha azul en el perfil, corresponde a profundidades de 50 nm a 450 nm, y se asocia al disco central negro en la imagen de AFM (definición de notación para regímenes de ablación en el capítulo 4.1). El diámetro del disco exterior, correspondiente al régimen de ablación debiñ, se delimita con las flechas rojas y corresponde al rango de 0-50 nm de profundidad que se corresponde con el área naranja en la imagen. El perfil del cráter generado con el pulso por transformada se ha superpuesto (línea rosa) al perfil del generado por el tren de pulsos. Se observa que la eficiencia de ablación para la zona central es similar en ambos casos. Sin embargo el pulso por transformada consigue extraer un mayor volumen de material de la superficie. La figura 6.5 c) muestra el mapa y el perfil de topografía para una irradiación producida por un tren de pulsos enfocando el haz lejos del límite de difracción (ver Cap. 5). Tanto el perfil como la imagen de topografía, obviando el hecho de que sea elíptica, presentan una forma muy similar a su resultado análogo en el régimen de enfoque en el límite de difracción. Esto sugiere que el acoplo energético de distribuciones temporales con esta forma es muy similar en ambos regímenes de procesado, produciendo morfologías de cráter muy parecidas. De forma similar al análisis llevado a cabo para el procesado lejos del límite de difracción (Cap. 5), los datos se pueden ajustar a través de la fórmula Gaussiana ($1/e^2$): $E = E_0 \exp(-2r^2/\omega^2)$. Esta fórmula se puede expresar de forma lineal, con una pendiente que coincide con el cuadrado de la cintura del haz efectiva. En las gráficas de la figura 6.6 se ilustra la evolución del doble del cuadrado del radio de los cráteres en

función del logaritmo neperiano de la energía del láser. Las líneas continuas son el resultado del ajuste lineal por mínimos cuadrados a los datos experimentales. La gráfica de la izquierda corresponde al ajuste para la curva producida con pulsos por transformada, y que muestra un buen coeficiente de correlación lineal (>0.99). La gráfica de la derecha muestra los resultados asociados a trenes de pulsos ($TOD = +600 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$) (>0.97) para los diámetros exterior (azul) e interior (rojo) del cráter de ablación débil y fuerte respectivamente.

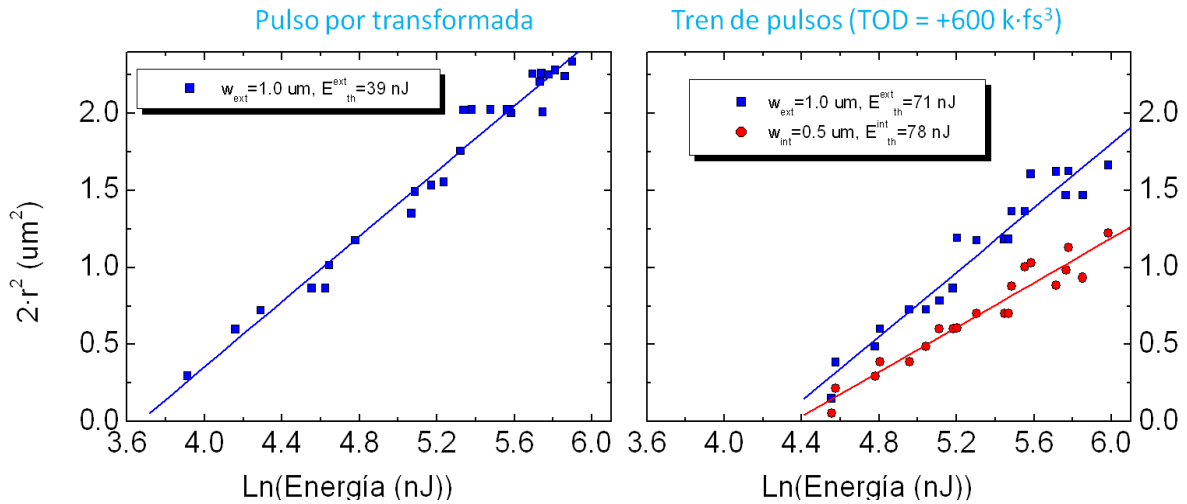


Figura 6.6: Ajustes Gaussianos de los resultados de zafiro. A la izquierda los resultados asociados a pulsos por transformada y a la derecha los resultados asociados a trenes de pulsos. Curvas en azul representan radio exterior y en rojo radio interior.

La respuesta del material utilizando las diferentes formas temporales de pulso es la misma para el radio exterior ω_{ext} , con una cintura de haz de $2\cdot\omega_0 = 2 \mu\text{m}$ (ver figura 6.6). Sin embargo la cintura del haz efectiva obtenida para el ajuste a radio interior para irradiaciones producidas con trenes de pulsos cambia drásticamente con $\omega_{ext}\cdot\omega_{int}/\omega_{ext} = 0.5$. Esto indica que la evolución del diámetro interior del cráter corresponde con una distribución Gaussiana efectiva cuya cintura de haz es aproximadamente la mitad de la asociada al diámetro exterior. Este efecto podría ser explicado por la diferencia del acoplo energético dependiendo de la distribución temporal de intensidad, por analogía al tamaño de la Gaussiana efectiva observado para irradiaciones en zafiro lejos del límite de difracción (Cap. 5.1). De este modo para un tren de pulsos el pulso principal genera una densidad electrónica en el área irradiada aumentando así la absorción de la superficie. En la zona central de la distribución espacial del láser la intensidad es más elevada por lo que la densidad de portadores y la absorción transitoria también serán mayores. Como consecuencia, post-pulsos del tren serán absorbidos

con una mayor eficiencia para posiciones espaciales cercanas al centro del área sometida a la acción del láser. Además se favorece el proceso de ionización por avalancha.

A partir del parámetro de la ordenada en el origen para los ajustes se puede estimar la energía umbral de la modificación. Se puede utilizar el valor de la cintura del haz para los resultados del pulso por transformada como calibración espacial para el cálculo de fluencias ($F[1/e^2]=2 \cdot E_{th}/\pi \omega_{ext}(TL)^2$). Así, la fluencia umbral para trenes de pulsos ($F_{ext}(TOD) = 4.5 \text{ J/cm}^2$, $E_{int}(TOD) = 5.0 \text{ J/cm}^2$) es superior que la fluencia umbral para pulsos por transformada ($E_{ext}(LT) = 2.5 \text{ J/cm}^2$, $E_{int}(LT) = 3.1 \text{ J/cm}^2$).

El cálculo geométrico de la cintura del haz en el foco proporciona un valor de $2\omega_o = 1.40 \text{ }\mu\text{m}$, teniendo en cuenta la formula $\omega_o = 2^{1/2} \cdot 0.31 \cdot \lambda / \pi \cdot AN$ e introduciendo los valores utilizados: $A.N.=0.5$ y $\lambda = 800 \text{ nm}$. El cálculo se ha basado en el formalismo introducido por Richard y Wolf, asumiendo haces Gaussianos enfocados en el límite de difracción [Rich59, Wolf59]. El valor calculado basándonos en dichas aproximaciones concuerda perfectamente con lo reportado en para el cálculo geométrico [Wol09]. La comparación del cálculo en el límite de difracción y de las pendientes calculadas experimentalmente a través de un ajuste Gaussiano no concuerda ($\omega_{geo} = 0.70 \text{ }\mu\text{m}$, $\omega^{LT} = 1.02 \text{ }\mu\text{m}$ y $\omega_{ext}^{TOD} = 1.01 \text{ }\mu\text{m}$). Esta diferencia se puede explicar por medio del factor de calidad del haz o factor de enfoque M^2 , introducido por Siegman [Sie90]. Dicho parámetro adimensional establece la proporción entre el tamaño de la cintura para un haz Gaussiano real o experimental y uno ideal, siendo $M^2 \geq 1$. Si se dividen los valores de cintura obtenidos teóricamente y experimentalmente resulta un factor de $M^2 \approx 1.44$. La razón principal de que el factor no sea uno tiene su origen, con alta probabilidad, en que la divergencia y astigmatismo del haz se ven alteradas en su camino a través del sistema experimental; los valores de cintura del haz calculados por los diferentes métodos se presentan en la tabla 1.

Origen del valor	Longitud de onda (nm)	NA	D(μm)	$Z_R(\mu\text{m})$
Calculo geométrico	800	0.5	1.4	7.9
Ajuste exp. Gaussiano				
TL exterior	800	0.5	2.0	16.1
TOD exterior	800	0.5	2.0	16.1
TOD interior	800	0.5	1.0	16.1

Tabla 1: valores del diámetro del haz en el foco y rango de Rayleigh.

6.2 Estructuración superficial en vidrio de fosfato.

Al irradiar la superficie de vidrio de fosfato con pulsos láser de femtosegundos se presenta una elevación de la topografía del borde del cráter. Este efecto ha sido reportado para irradiaciones producidas lejos del límite de difracción [Pue12]. Refiriendonos a la literatura donde se estudian elevaciones topográficas en el contexto de procesamiento de dieléctricos con pulsos láser podría explicarse a través del un efecto de resolidificación. Considerando un cráter circular o elíptico, el material fundido cerca del borde puede adquirir cierta elevación como acción directa de la presión asociada al proceso de ablación en el disco central [Ben07]. Dicha explicación se ha descartado en este caso debido a que se ha observado la formación de elevaciones topográficas en vidrio de fosfato dentro del régimen de procesamiento subablativo. Ello indica que este tipo de estructuras se generan por la acción directa del plasma electrónico en régimen subablativo [Pue12]. En el régimen de procesamiento cerca del límite de difracción también se observa este tipo de elevación rodeando el cráter de ablación, como se puede apreciar en la imagen de topografía en la figura 6.7 a).

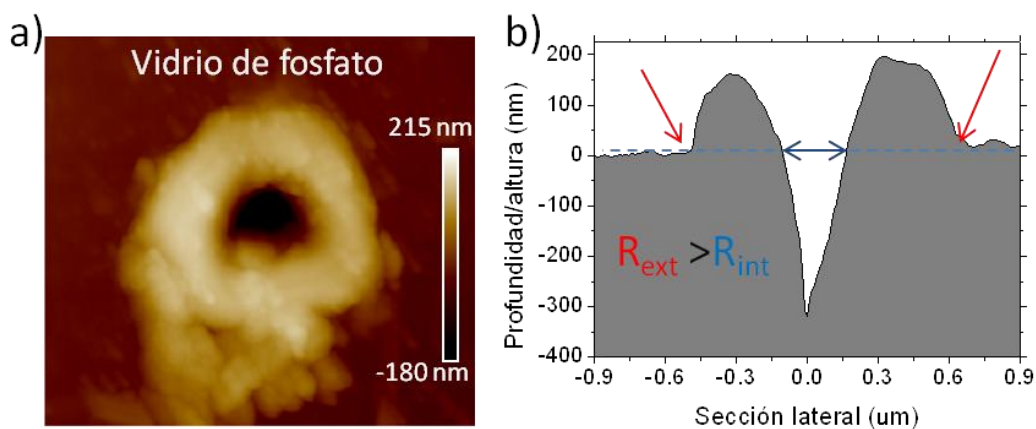


Figura 6.7: (a) Imagen de AFM de alta resolución (1.0x1.2 μm²) para un cráter producido en vidrio de fosfato con un pulso laser afectado de TOD (+600 k·fs³). (b) Perfil de topografía medido con AFM, las flechas azules y rojas marcan los radios que se han medido para el análisis en función de la energía.

En el perfil de topografía (figura 6.7 b)) se ilustra el criterio de elección de los diámetros que se ha usado para estudiar su dependencia con la fluencia. El diámetro exterior marcado con flechas rojas corresponde al límite de la elevación que se representa por color naranja claro en la imagen en a). El diámetro interior marcado con una flecha azul corresponde al régimen de ablación que se muestra como el disco negro en la imagen de AFM. Este comportamiento se observa tanto

para las irradiaciones producidas por pulsos por transformada como para las producidas con trenes de pulsos con diferentes valores de dispersión de tercer orden. Sin embargo se aprecian diferencias en los parámetros asociados a la topografía (altura, diámetro, profundidad, diámetro del cráter de ablación) de los cráteres generados dependiendo del tipo de estructura temporal utilizada para irradiar.

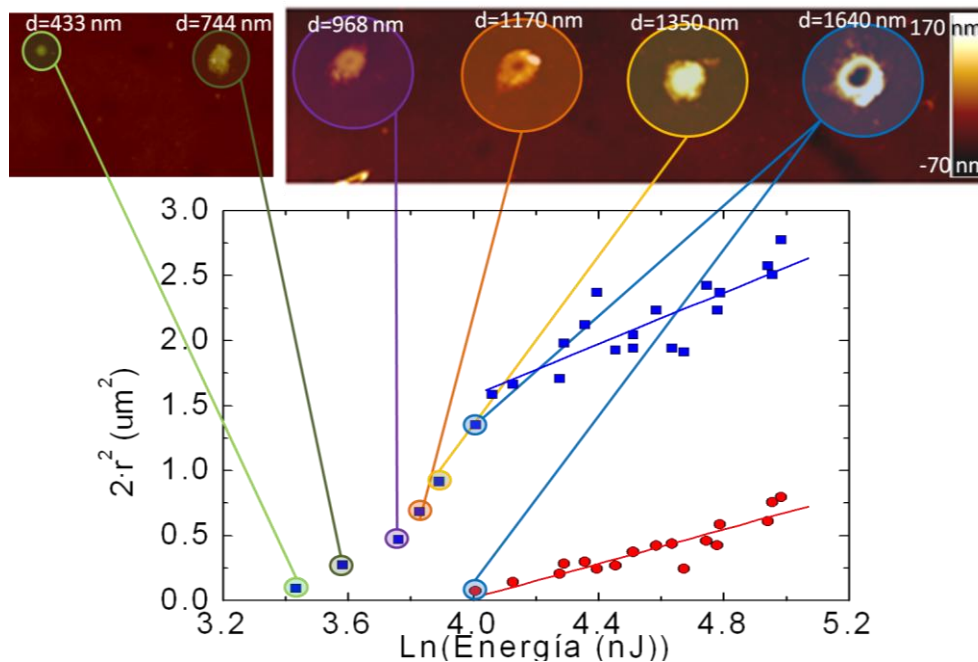


Figura 6.8: Imagen de AFM para irradiaciones producidas por pulsos por transformada y su correspondencia con los puntos de la gráfica donde se muestra la evolución del radio del cráter con la energía. Se ha elegido el intervalo de energías de las irradiaciones en la imagen de AFM en el entorno de la energía del umbral de ablación

La figura 6.8 muestra una imagen de AFM con seis irradiaciones. En la misma figura se muestra la gráfica del cuadrado de los radios de cráter para un pulso por transformada en función del logaritmo neperiano de la energía. Asimismo se relacionan las irradiaciones en la imagen de AFM con los datos experimentales en la gráfica. Las dos primeras irradiaciones muestran únicamente una elevación topográfica de la zona afectada por el láser. Las tres siguientes presentan un cambio en la zona central, donde la elevación topográfica ha adquirido la altura máxima y comienza a producirse ablación. La última representa el umbral de ablación (dentro del error introducido por el espaciado de energía entre irradiaciones).

El umbral de ablación en este material se ha definido como la fluencia necesaria para que el valor vertical de la topografía del área sometida a la acción del pulso láser tome valores negativos, por debajo del nivel de la superficie sin irradiar ~ 60 nJ. Este umbral es el que divide la gráfica en dos regímenes bien diferenciados, con el fin de establecer el primer par $2r^2 \cdot \ln(E)$ para hacer los ajustes. La figura 6.9 muestra el detalle de la imagen de AFM justo para la transición entre regímenes, donde la representación del perfil muestra umbral de ablación establecido. El ajuste a una función Gaussiana de los radios de cráter frente a energía obtenidos en vidrio de fosfato con pulso único se representa en la gráfica de la figura 6.8, revelando un comportamiento muy similar para los radios interior y exterior en el régimen de ablación por encima de ~ 60 nJ, con una cintura de haz de $\omega_0 = 1.0 \mu\text{m}$. Asimismo el resultado es consistente con lo observado para los resultados de zafiro, ya que la cintura del haz calculada para los dos materiales es la misma. Por otro lado la pendiente calculada para la evolución del diámetro interior sufre una desviación significativa, que resulta en una Gaussiana efectiva con una cintura de haz más pequeña: $\omega_{\text{ext}} \cdot \omega_{\text{int}} / \omega_{\text{int}} = 0.15$ ($\omega_{\text{int}}(\text{TOD}) = 0.85 \mu\text{m}$). Los resultados asociados a trenes de pulsos ilustran como la altura y anchura de la elevación que rodea el cráter de ablación se puede modificar para valores crecientes de TOD. Así, la motivación para utilizar trenes de pulsos es modificar la relación de aspecto entre las dimensiones del cráter: diámetro, altura de la elevación, profundidad etc.

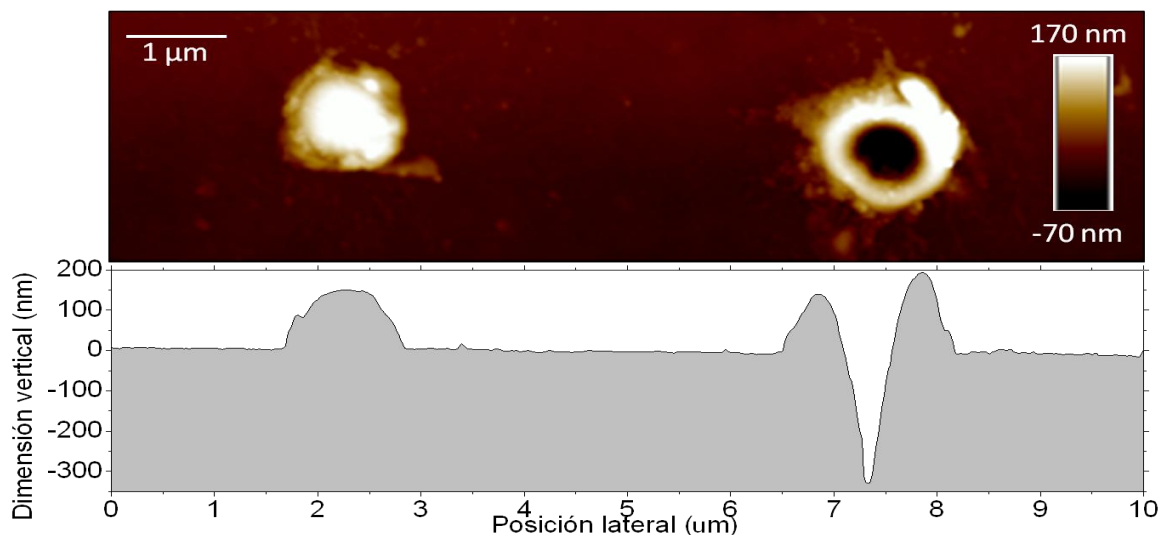


Figura 6.9: Imagen de AFM junto con su perfil transversal para irradiaciones producidas por un pulso por transformada.

En la gráfica de la figura 6.10 se representan los resultados para trenes de pulsos producidos por un parámetro de valor: $+300 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$. El cálculo de la cintura del haz: $\omega_{\text{ext}}(+300\text{k}\cdot\text{fs}^3)=1.18 \mu\text{m}$, muestra un incremento (+18 %) en comparación con el valor obtenido para el pulso por transformada: $\omega_{\text{ext}}(\text{LT})= 1.00 \mu\text{m}$. En contraste el diámetro interior muestra valores muy cercanos a los obtenidos con pulso por transformada $\omega_{\text{int}}(+300 \text{ k}\cdot\text{fs}^3)=0.80 \mu\text{m}$, con una desviación del 6% ($\omega_{\text{int}}(\text{TOD})= 0.85 \mu\text{m}$). Dichas discrepancias entre las cinturas de haz implican que la dimensión lateral de la elevación del borde del cráter y del cráter de ablación evolucionan de diferente manera conforme se aumenta la energía. Este comportamiento se puede investigar para diferentes valores de TOD con el fin de manipular las dimensiones de la elevación que rodea el cráter de ablación.

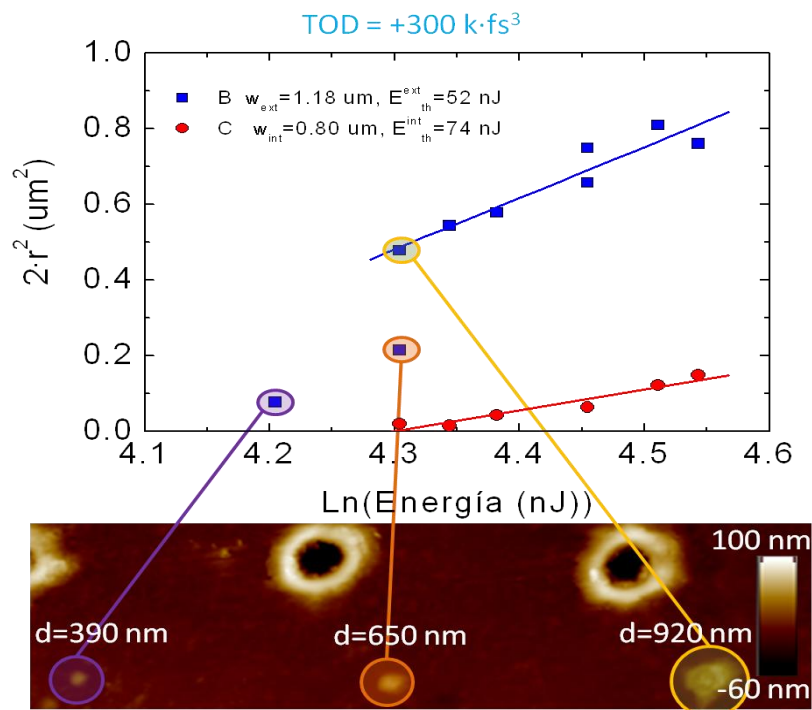


Figura 6.10: ajustes de los resultados de vidrio de fosfato a una Gaussiana en su forma lineal. Las irradiaciones han sido producidas por trenes de pulsos afectados de dispersión de tercer orden $+300 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$. La imagen de AFM muestra las irradiaciones junto con los diámetros de las mismas para el régimen en el límite del umbral de ablación.

La irradiación que presenta menor diámetro y mayor proporción elevación/diámetro (figura 6.11) es la correspondiente a la mínima energía para la serie de TOD $+300 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$ ($d = 390 \text{ nm}$). Seguidamente se describe la relación de la altura comparada con su dimensión lateral. Así se puede valorar las características topográficas para las diferentes series con valores crecientes de TOD.

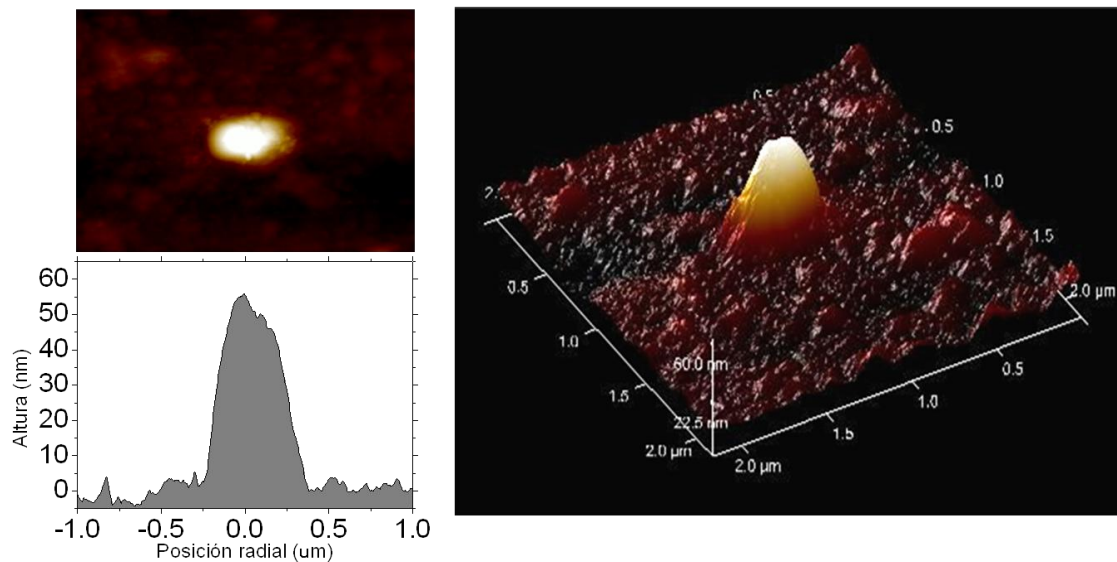


Figura 6.11: (izquierda) Imagen de AFM en escala de color de 0 a 70 nm, junto con su perfil de topografía para la sección de altura máxima. (derecha) Figura de AFM en tres dimensiones para una irradiación producida con un tren de pulsos ($+300 \text{ k}\cdot\text{fs}^3$).

Para estudiar la dependencia de la altura del borde de las irradiaciones en función del coeficiente de dispersión de tercer orden se han tenido en cuenta una serie de consideraciones y comprobaciones previas:

- Se ha comprobado que la altura del borde del cráter satura y permanece constante tras superarse el umbral de ablación.
- La altura del borde del cráter se ha medido tras superar el umbral de ablación para cada irradiación.
- La altura de la topografía, para cada valor de TOD, se ha promediado sobre todas las irradiaciones a energía creciente una vez alcanzaron la saturación.
- Con el fin de disminuir el error experimental, se promedió la altura de cada irradiación individualmente, utilizando hasta cuatro perfiles radiales.
- El diámetro que se utiliza para estudiar la relación entre altura-máxima/diámetro, es el correspondiente a las irradiaciones donde se observa el umbral de ablación (ver figura 6.12).

La figura 6.12 muestra las irradiaciones cerca del umbral de ablación para los diferentes valores de TOD utilizados en el experimento. Observando la escala de color se aprecia que la altura del borde del cráter crece con el coeficiente de

dispersión de tercer orden. Además se observa como la zona elevada presenta una anchura mayor $\Delta\omega = \omega_{\text{ext}} - \omega_{\text{int}}$ al incrementar el parámetro de TOD.

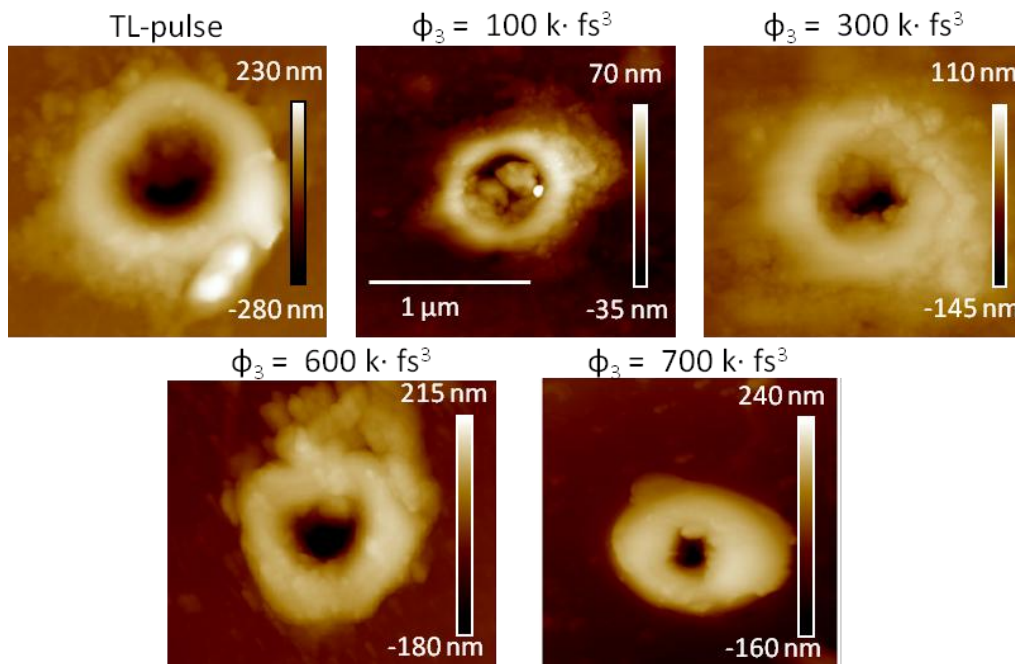


Figura 6.12: Conjunto de imágenes de AFM de irradiaciones producidas en vidrio de fosfato utilizando trenes de pulsos con diferentes valores de TOD.

En la figura 6.13 se representan los resultados del promedio de la altura (naranja) y de los diámetros de las zonas elevadas en el umbral (azul). Como se ha observado en las imágenes de AFM, la altura crece conforme se incrementa el coeficiente de dispersión de tercer orden, con la excepción de la altura promedio encontrada para el pulso por transformada. La razón entre la altura y el diámetro muestra un mínimo a $+300 \text{ k} \cdot \text{fs}^3$ y comienza a saturar para los valores de dispersión más elevados, siguiendo la tendencia que muestran tanto la altura como el diámetro a estos valores.

Los resultados que se presentan en la gráfica junto con las imágenes de AFM sugieren que los valores de TOD más favorables para generar cráteres con buena relación altura/diámetro son $+600 \text{ k} \cdot \text{fs}^3$ y $+700 \text{ k} \cdot \text{fs}^3$. A su vez estos coeficientes producen trenes de pulsos con diferentes características de anchura y separación para los pulsos que lo conforman, llevando a morfologías de cráter similares. La mayor diferencia entre ambas es la anchura asociada al borde del cráter $\Delta\omega = \omega_{\text{ext}} - \omega_{\text{int}}$ que se eleva rodeando el área ablacionada. Por ejemplo en la figura 6.14 a) se presenta la imagen de AFM junto con el perfil topográfico para la irradiación en el umbral producida por un tren con TOD = $+600 \text{ k} \cdot \text{fs}^3$. En la misma se puede apreciar

como el cráter central alcanza una profundidad de unos -350 nm y su anchura es del mismo orden ~ 300 nm.

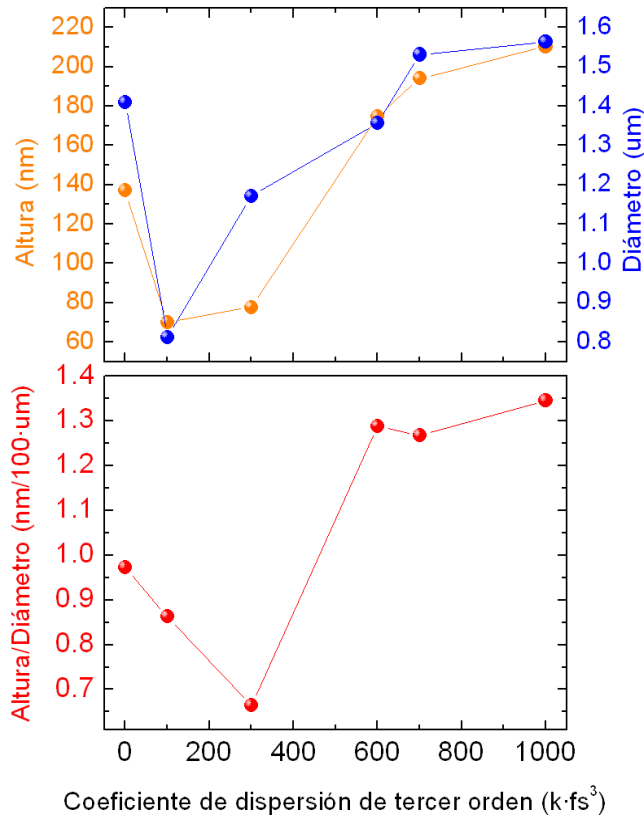


Figura 6.13: Representación de la altura máxima y del diámetro exterior de la topografía del área irradiada (naranja y azul), relación de aspecto entre la altura y el diámetro exterior (rojo).

La figura 6.14 b) muestra la irradiación cerca del umbral producida con un tren afectado de $+700 k \cdot fs^3$. En este caso se observa como la elevación que rodea el cráter es sensiblemente más alta y notablemente más extensa, a su vez el agujero producido por ablación es menos profundo en comparación con el producido con $+600 k \cdot fs^3$.

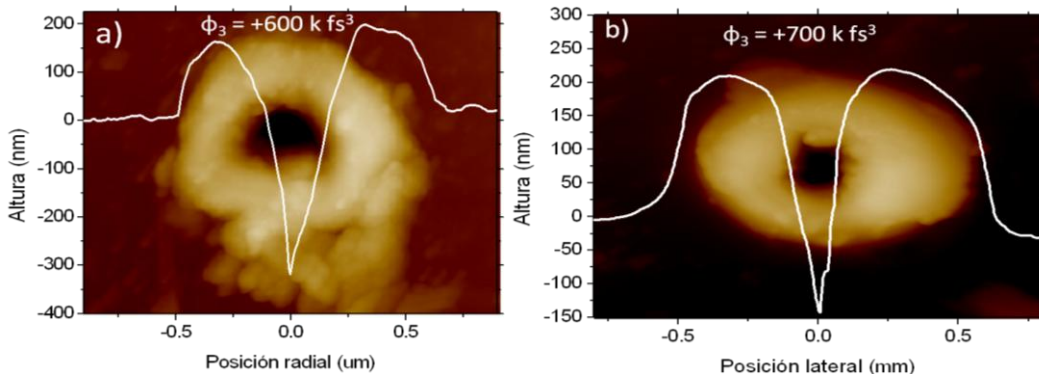


Figura 6.14: a) y b) Imágenes de AFM junto con perfiles de topografía correspondientes a irradiaciones generadas en vidrio de fosfato con trenes de pulsos generados por $+600 k \cdot fs^3$ y $+700 k \cdot fs^3$ respectivamente.

6.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos para zafiro conducen a las siguientes conclusiones:

- ✓ El perfil temporal del pulso láser tiene gran influencia en la eficiencia del depósito de energía en la superficie de un material dieléctrico.
- ✓ Utilizando trenes de pulsos producidos por la adición de TOD, se puede reducir la dimensión lateral de cráteres producidos en la superficie de zafiro conservándose la profundidad.
- ✓ Los cráteres producidos por trenes de pulsos muestran dos regímenes de ablación.
- ✓ Los resultados en zafiro son consistentes con los expuestos para procesamiento lejos del límite de difracción en el capítulo 5.

De los resultados experimentales en vidrio de fosfato se pueden extraer una serie de conclusiones:

- ✓ Se observa una elevación en la topografía cerca del borde del cráter de irradiación, consistente con lo observado para el procesamiento lejos del límite de difracción [Pue12].
- ✓ Es posible generar elevaciones topográficas de diámetro inferior ~ 433 nm al que caracteriza la Gaussiana del láser $2 \cdot \omega_0 = 2 \mu\text{m}$, basado en el estándar $1/e^2$. Efecto que se basa en el umbral de modificación del material.
- ✓ La evolución del diámetro exterior, asociado a las elevaciones, sigue la misma tendencia que los diámetros en zafiro, obteniéndose una Gaussiana efectiva con una cintura de haz de $2 \cdot \omega_0 = 2 \mu\text{m}$.
- ✓ El uso de trenes de pulsos para procesar vidrio de fosfato muestra una desviación en la tendencia observada en irradiaciones producidas por pulsos por transformada, caracterizados por distribuciones Gaussianas efectivas más extensas.
- ✓ Variando la dispersión de tercer orden se pueden cambiar las magnitudes asociadas a la forma del cráter. Concretamente se ha observado como la relación de aspecto de altura/diámetro crece con el coeficiente de TOD.

Capítulo 7

Estudio interferencial de las propiedades ópticas de dieléctricos irradiados con pulsos láser ultracortos

En este capítulo se expone el estudio de las propiedades ópticas de la superficie irradiada en sílice vítrea (Cap.4), zafiro (Caps.5-6), vidrio de fosfato (Cap.6) y cuarzo. Se interpretan los resultados en términos del carácter interferencial de la modulación de la reflectividad que se presenta en forma de anillos de Newton. A partir de la modelización de los anillos de interferencia, por analogía con un interferómetro de Fabry-Perot, se extrae información del grosor y de las propiedades ópticas de la capa de material remanente modificada por la acción del láser.

7.0 Introducción, motivación y modelo interferométrico

La finalidad de este capítulo es investigar el efecto que las diferentes distribuciones temporales de intensidad del láser tienen sobre las propiedades ópticas de materiales dieléctricos que se modifican al ser irradiados. Los cambios en las propiedades ópticas se atribuyen a una capa de material modificado que permanece en el área irradiada, tanto si hay ablación como si no. El estudio se ha llevado a cabo utilizando pulsos ensanchados y trenes de pulsos, observando su efecto en la reflectividad final. Además, al igual que se ha discutido en capítulos anteriores, se puede inferir el comportamiento del material en relación a los procesos de ionización y al acoplo de energía utilizando diferentes formas temporales. Las imágenes donde se muestra la reflectividad de la superficie se han obtenido utilizando un microscopio óptico con fuentes de iluminación monocromáticas a diferentes longitudes de onda.

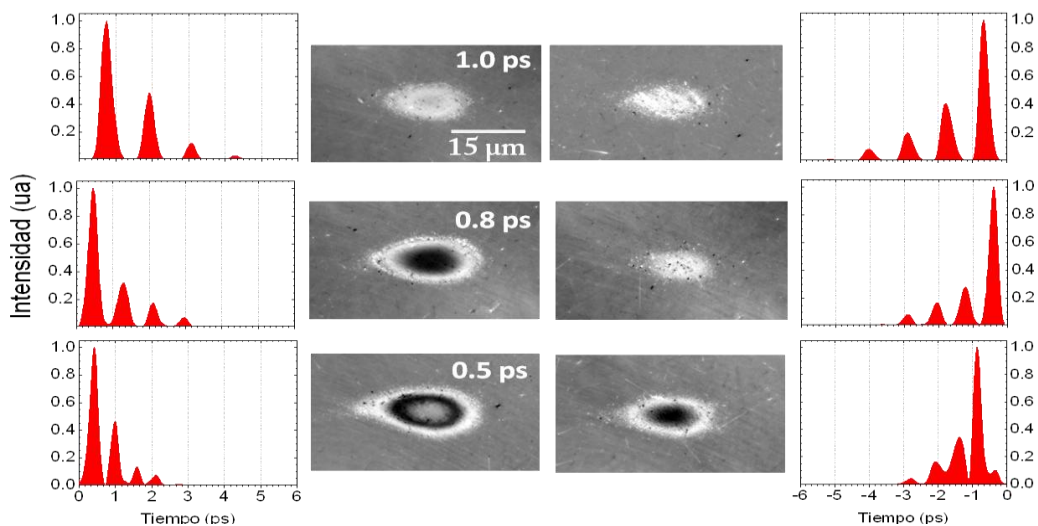


Figura 7.1: Imágenes de microscopía óptica en reflexión (iluminación a 460 nm) de la superficie de sílice vítrea irradiada, junto a las imágenes se muestran los perfiles temporales junto con el valor del espaciado relativo entre pulsos consecutivos (0.5, 0.8, 1 ps).

En estudios previos se han observado cambios en la reflectividad de la superficie de dieléctricos irradiados con pulsos láser ultracortos de 100 fs de duración. Concretamente se ha identificado una distribución espacial de reflectividad similar a la de los anillos de Newton en irradiaciones en vidrio de fosfato dopado [Pue12]. Los resultados se analizaron por analogía con un interferómetro como se explica a continuación. Asimismo en el capítulo 4 de esta tesis, en sílice vítrea se ha observado que la modulación de la reflectividad es muy pronunciada para irradiaciones producidas con pulsos múltiples o pulsos largos. Estos hallazgos junto con los patrones

interferométricos en vidrio de fosfato han motivado el estudio del origen de estos cambios para diferentes dieléctricos en este capítulo. La figura 7.1 muestra las imágenes de microscopía óptica de irradiaciones producidas por trenes de pulsos en la superficie de una muestra de sílice vítrea, además incluye los perfiles temporales de las medidas con PG-FROG. A una fluencia moderada de 6 J/cm^2 , los cambios ópticos son notables llegando a alcanzar una variación máxima de la reflectividad de $\Delta R/R_0 = \pm 7 \%$.

Los cambios en las propiedades ópticas pueden deberse a diferentes efectos que el láser induce sobre la estructura del material dieléctrico que permanece tras el proceso de ablación. Por ejemplo, para irradiaciones en sílice vítrea utilizando pulsos de 100 fs, los cambios en la reflectividad se han asociado a la fotodensificación del área afectada a fluencias moderadas [Sie07, Pue10, Her12a]. El aumento de la reflectividad de la superficie se relaciona con un incremento del índice de refracción debido a una densificación del anillo que rodea el cráter de ablación. En otros casos los cambios de reflectividad se han explicado a través de la amorfización de un material inicialmente cristalino, con el consecuente descenso de la densidad resultando en una depresión de índice [Gor03, Her12a]. Otro posible origen para cambios ópticos relacionados con modificaciones en la absorción del material es la generación de defectos en la red, el cual se puede analizar recociendo la muestra a diferentes temperaturas y monitorizando la evolución de la reflectividad [Str02, Ond05, Ric12].

Los resultados indicados tienen un origen común. La modulación de la reflectividad se explica a través de un cambio en las propiedades ópticas de una capa delgada del material irradiado, con cambios en la parte real o imaginaria del índice de refracción. Este aspecto ha sido estudiado en detalle por A. Ben-Yakar y colaboradores, que han investigado la formación de una capa de material resolidificado bajo el área irradiada [Ben07]. Puede investigarse el grosor de la capa modificada por dos vías complementarias, como son el modelo que se propone en la referencia [Ben07] y a través del estudio interferencial que se presenta en este capítulo.

Considerando la capa de material modificada por láser y los medios circundantes (aire y dieléctrico no modificado), se ha estudiado el carácter interferencial que presenta en el sistema óptico resultante. Se ha explorado la modulación de la reflectividad a diferentes longitudes de onda observando los cambios en el número e intensidad de los anillos de Newton que se presentan en las imágenes de reflectividad de la superficie irradiada. Se ha elegido esta estrategia por analogía a

un estudio previo, ya comentado, llevado a cabo en vidrio de fosfato dopado [Pue12]. La modulación de la reflectividad se puede explicar por comparación con un interferómetro de Fabry-Perot (formación de anillos de Newton), pudiéndose cuantificar los cambios del índice de refracción complejo [Pue12, Her13a].

En la figura 7.2 a) se muestra el esquema de un interferómetro de este tipo. En el mismo se muestra el camino óptico de un conjunto de rayos de luz dentro del sistema que, al llegar a la pantalla producen máximos o mínimos de interferencia que dependen de la fase relativa asociada al camino óptico recorrido. Con este tipo de interferómetro se obtiene un patrón de interferencia que presenta anillos concéntricos y cuya frecuencia espacial depende de la longitud de onda de la fuente de luz utilizada. El esquema del sistema que se ha modelado a partir de las irradiaciones se muestra en la figura 7.2 b), y esta compuesto por tres capas: el aire que rodea la muestra en la zona del cráter de ablación, una capa de material modificado bajo el cráter y el material dieléctrico no afectado por el láser. Junto al esquema se muestran dos imágenes de microscopía óptica, correspondientes a irradiaciones producidas por pulsos de 130 fs en vidrio de fosfato. La imagen superior y la inferior fueron iluminadas a 460 nm y 625 nm respectivamente, lo cual se manifiesta a través del número de anillos de interferencia (4 para $\lambda_1=460$ nm y 3 para $\lambda_2=625$ nm).

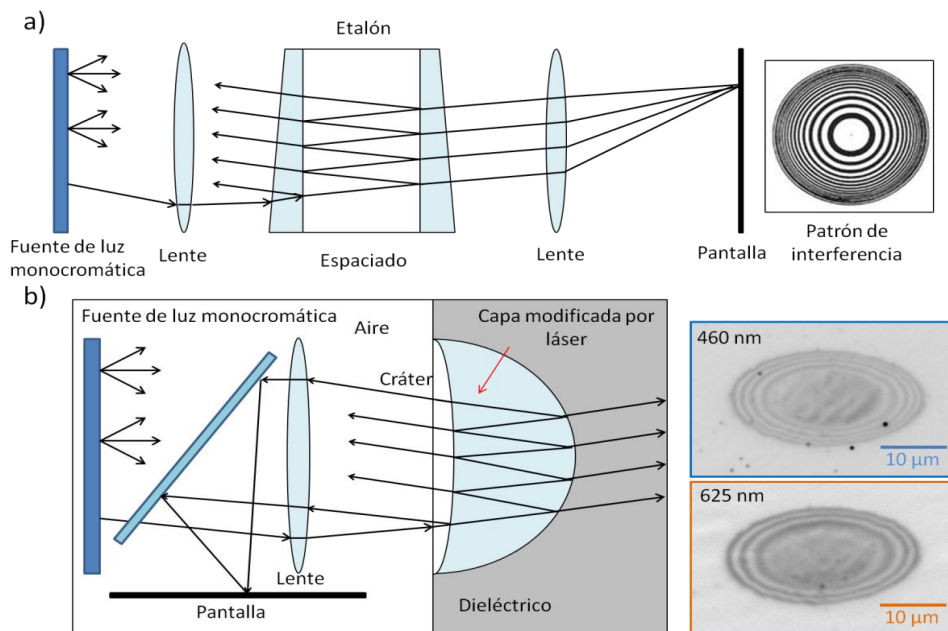


Figura 7.2: (a) Esquema de un interferómetro de Fabry-Perot junto una imagen de un patrón de interferencia, (b) esquema análogo para el sistema interferométrico que se origina como consecuencia de irradiar un dieléctrico, junto con imágenes de microscopía como ejemplo del efecto observado en vidrio de fosfato.

7.1 Sílice vítrea

En este apartado se exponen los resultados obtenidos para sílice vítrea. La finalidad es observar la evolución de los cambios ópticos en función de la duración de pulso. En lo sucesivo se investiga el origen de los mismos a través de diferentes técnicas.

7.1.1 Origen interferencial

La figura 7.3 muestra diferentes imágenes de microscopía óptica que ilustran el comportamiento de los anillos de Newton en función de la $\lambda_{\text{iluminación}}$. Las imágenes fueron adquiridas con fuentes de iluminación a tres longitudes de onda diferentes: 460 nm, 625 nm y 800 nm. A través de estas se puede confirmar el origen interferencial de las franjas, ya que la proporción del número de franjas $\#_1/\#_2$ y la proporción de la longitud de onda de iluminación λ_1/λ_2 se conserva.

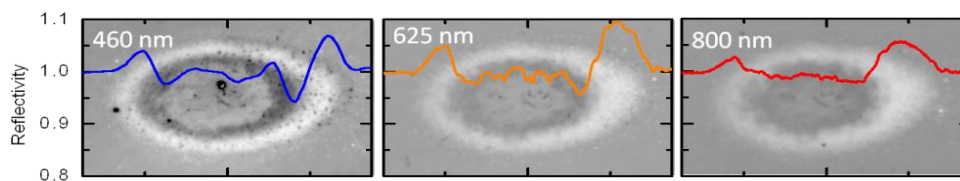


Figura 7.3: Imágenes de una irradiación en sílice vítrea, con iluminación a 460 nm, 625 nm y 800 nm.

Asimismo la figura 7.4 demuestra que el efecto de interferencia puede ser observado tanto en imágenes de microscopía en reflexión como en transmisión. El hecho de que en las imágenes de reflectividad las franjas posean mayor profundidad de modulación se debe a que el coeficiente de reflexión es de aproximadamente un 4 %, mientras que el coeficiente de transmisión es cercano al 92 % para la luz visible. En el perfil transversal de transmitancia los máximos y mínimos invierten su posición respecto a los perfiles de reflectividad. Se ha aplicado una función de suavizado para extraer los perfiles de reflectividad y transmitancia con nitidez.

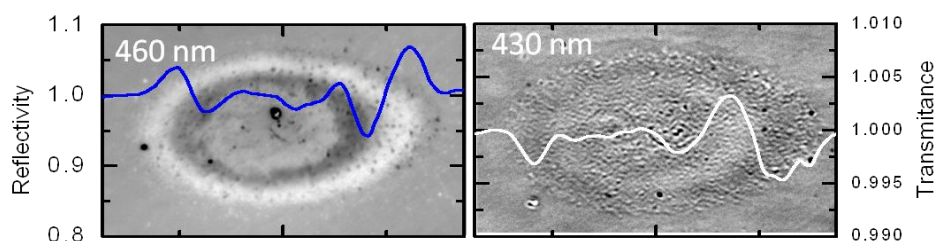


Figura 7.4: imágenes de microscopía óptica (reflectividad y transmitancia), para una irradiación en sílice vítrea producida con un pulso láser de 460 fs.

7.1.2 Determinación de las propiedades de la capa superficial inducida por láser

En esta sección se cuantifican el grosor (d) y las propiedades ópticas (n_o , κ) de la capa de material modificada por el láser. Adicionalmente se estima el grosor de la capa de material fundido a través del modelo propuesto por Ben-Yakar [Ben07]. La figura 7.5 muestra imágenes de una irradiación producida por un pulso de 500 fs a una fluencia de 9.1 J/cm^2 bajo iluminación a 460 nm (a) y 850 nm (b). Se ha elegido esta irradiación en concreto por la elevada visibilidad de los anillos de interferencia. Ambas imágenes muestran un patrón de anillos, pero para la imagen tomada con la fuente de luz a 460 nm el número de franjas es aproximadamente el doble que para la imagen tomada con la fuente a 850 nm. Este hecho denota (al igual que en 7.1.1) que la proporción del número de anillos y la longitud de onda respectiva es aproximadamente constante, verificándose también en este caso particular el origen interferencial para el patrón de franjas.

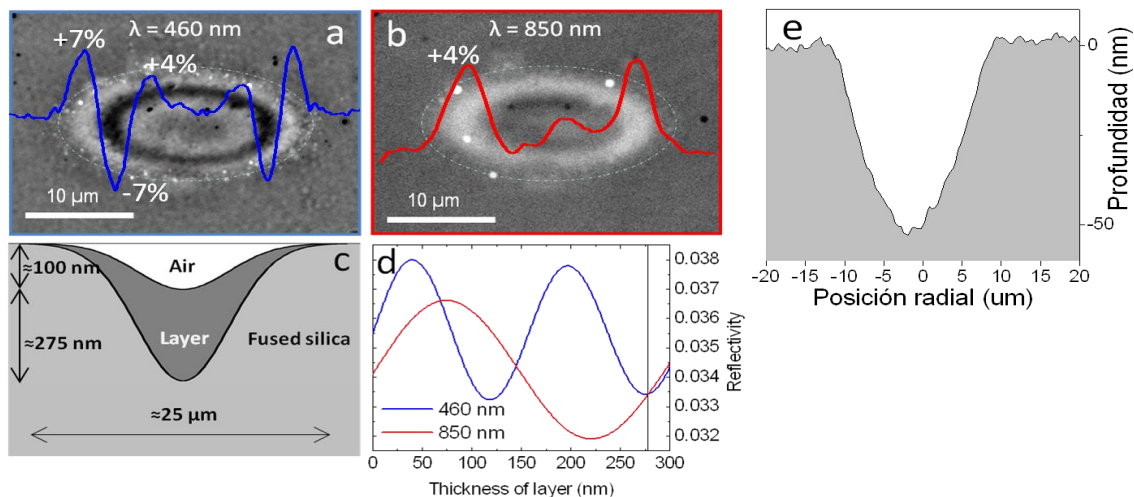


Figura 7.5: (a)-(b) Imágenes de microscopía que muestran la reflectividad de un área irradiada por un pulso de 500 fs, $9,1 \text{ J/cm}^2$, a 460 nm y 850 nm, (c) esquema de las capas del área irradiada, (d) simulación de la modulación de la reflectividad basada en un sistema de Fabry-Perot, e) muestra el perfil topográfico real medido con microscopía óptica interferométrica.

En la figura 7.5 (c) se muestra un esquema, de la capa de material modificada por el láser que yace justo debajo del cráter de ablación. La simulación del sistema a través de la analogía con un interferómetro de Fabry-Perot únicamente consigue reproducir los resultados experimentales de reflectividad a través de un incremento de la absorción local de $\Delta\kappa \approx 0.02$, sin mostrar evidencias de cambio alguno en la parte real del índice de refracción $\Delta n_o = 0$. De manera resumida si se introduce una variación

de absorción, el anillo externo sufre un aumento de reflectividad, como es el caso, sin embargo si se produce un cambio de índice de refracción Δn_o se obtiene un anillo externo oscuro. Por otro lado, el número de anillos depende del grosor de la capa de material fundido y no de los cambios en las propiedades ópticas. Utilizando los valores citados para el índice de refracción de la capa de material modificada, las curvas de reflectividad simuladas presentan una amplitud de $\Delta R/R_0 = \pm 7\%$ para los anillos de Newton estudiados con la fuente de 460 nm y $\Delta R/R_0 = \pm 4\%$ para el patrón estudiado con la fuente a 850 nm (figura 7.5 (d)). Este resultado es consistente con los perfiles experimentales mostrados en la figura 7.5 (a)-(b). Adicionalmente se presenta un perfil de topografía en la figura 7.5 (e), el cual ilustra una forma aproximadamente triangular, acorde a los resultados explicados en el capítulo 4 para pulsos de ≈ 0.5 ps.

El valor estimado para el grosor para la capa de material modificado es aproximadamente 280 nm, como se indica en la gráfica 7.5 d) con una línea vertical. Este grosor se ha seleccionado a partir las curvas de reflectividad simuladas como el espesor donde se alcanza el mismo valor de reflectividad que en el centro de las irradiaciones. Las propiedades de esta capa han sido modificadas por la acción del láser al ser fundida y resolidificada durante el proceso de irradiación.

7.1.3 Grosor de la capa de material fundido estimada a través de la difusión de calor

Como se ha explicado en detalle en el capítulo de fundamentos, los electrones de un material dieléctrico absorben la energía del láser a través de los diferentes mecanismos de excitación, en la escala de decenas y centenas de femtosegundos. Seguidamente el plasma de electrones se relaja y transfiere su energía a los iones de la red en el régimen de picosegundos. Tras los mecanismos de excitación y redistribución de la energía, en el régimen de pocos picosegundos a decenas de ps, comienza el proceso de ablación del área irradiada produciéndose un plasma de especies pesadas que transfiere calor a la superficie afectada incrementando su temperatura hasta alcanzar la temperatura de fusión (que en sílice vítrea es de 1873 K). Se puede estimar el grosor inicial de la capa de material fundido a través de la siguiente fórmula, que se deduce en la referencia [Ben07]:

$$h_{m,0} = \alpha_{eff}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{A \cdot F_{th}}{(T_m - T_\infty) \cdot \rho \cdot c_p \cdot \alpha_{eff}^{-1}} \right) \quad (7.1)$$

donde, la profundidad de penetración óptica viene dada por α_{eff}^{-1} . La cual se ha

estimado para la fluencia asociada al umbral de modificación a partir de las simulaciones del modelo de Drude-Lorentz (Cap. 4) utilizando la reflectividad transitoria a 400 nm (longitud de onda del haz de muestreo) y resultando: $\alpha_{\text{eff}}^{-1} \approx 45$ nm. La fluencia del umbral de modificación F_{th} se ha medido experimentalmente, (2.8 J/cm²). Además se debe tener en cuenta que en la referencia [Ben07] se utiliza una fluencia umbral promedio, que resulta ser $F_{th}/2$. La temperatura de fusión viene dada por $T_m = 1873$ K, la temperatura ambiente $T_\infty = 373$ K, la capacidad calorífica $C_p = 1450$ J/kg·K y la densidad $\rho = 2.2$ g/cm³ [Urb82, Maj04, Jah06, Pue10]. La profundidad inicial se ha calculado en función de la absorción (A) y se incluye en la figura 7.6. A través de la curva calculada se puede observar que los límites del intervalo de grosor calculado para la lámina a diferentes valores de absorción son del mismo orden de magnitud que el grosor calculado a través de las simulaciones de los anillos de Newton. Utilizando los parámetros citados, el valor del grosor inicial esta en el entorno de 90 nm para los valores de absorción: $A=0.30, 0.35, 0.40$ [Ben07, Chow05].

Tras el depósito ultrarrápido de la energía del láser en el material, el calor se difunde dentro del material. De este modo el frente de la capa de material fundido avanza con el tiempo incrementando su grosor, dependiendo del coeficiente de difusividad térmica del material y de la profundidad de penetración óptica. Se puede calcular el flujo de calor dentro del material, resolviendo la ecuación de transporte de calor en una dimensión, partiendo de la región donde se depositó inicialmente la energía del láser. Debido a la presencia de un plasma de alta temperatura en la parte superior de la zona fundida se considera que el enfriamiento es despreciable (en el régimen temporal simulado), es decir: $(dT/dz)_{z=0}=0$. También se considera que la temperatura, cuando $t \rightarrow \infty$ se relaja a la temperatura ambiente $T(t \rightarrow \infty) = T_\infty$. Resolviendo la ecuación diferencial con las condiciones de contorno se obtiene la temperatura en función de profundidad y del tiempo [Ben07]:

$$\hat{T}(\hat{z}, \hat{t}) = \frac{e^{\hat{t}}}{2} \left(e^{\hat{z}} \cdot \text{erfc} \left(\frac{\hat{z} + 2\hat{t}}{\sqrt{4\hat{t}}} \right) + e^{-\hat{z}} \cdot \text{erfc} \left(\frac{-\hat{z} + 2\hat{t}}{\sqrt{4\hat{t}}} \right) \right) \quad (7.2)$$

Las variables adimensionales presentes en el argumento de las funciones vienen dadas por:

$$\hat{T} = \frac{T - T_\infty}{T_{th}}, \quad \hat{t} = \frac{D}{\alpha_{\text{eff}}^{-1}} t, \quad \hat{z} = \frac{z - h_a}{\alpha_{\text{eff}}^{-1}} \quad (7.3)$$

Para determinar la evolución de la capa de material fundida deben buscarse las condiciones para que $T=T_{fusión}$. De este modo, para una iteración en un tiempo t determinado, se parametriza la profundidad z para que satisfaga la condición de temperatura de fusión. La figura 7.6 muestra la evolución temporal del grosor de la capa de material fundido. A partir de estas curvas se puede obtener el grosor de la capa de material resolidificada como el valor de grosor máximo alcanzado para la capa fundida. Cabe ser citado que la evolución temporal dependerá directamente del coeficiente de difusión térmica D , y la profundidad alcanzada dependerá de la capacidad calorífica para sílice vítrea C_p .

Los valores de profundidad estimados por este método son: 113 nm, 133 nm y 152 nm para valores de absorción de: 0.30, 0.35 y 0.40 respectivamente. Estos valores difieren aproximadamente unos 100 nm de los obtenidos por el método óptico, que predecía un valor de ≈ 280 nm. Esta discrepancia se debe a diferentes fuentes de error asociadas a los parámetros utilizados en el cálculo. Una de las más notables es la evolución dinámica de las propiedades térmicas del material con la temperatura. Asimismo cabe destacarse que el umbral de modificación (2.8 J/cm^2) y la absorción del material, actualmente están siendo determinados mediante técnicas experimentales más precisas, lo cual prevé una mejora en la consistencia de los resultados.

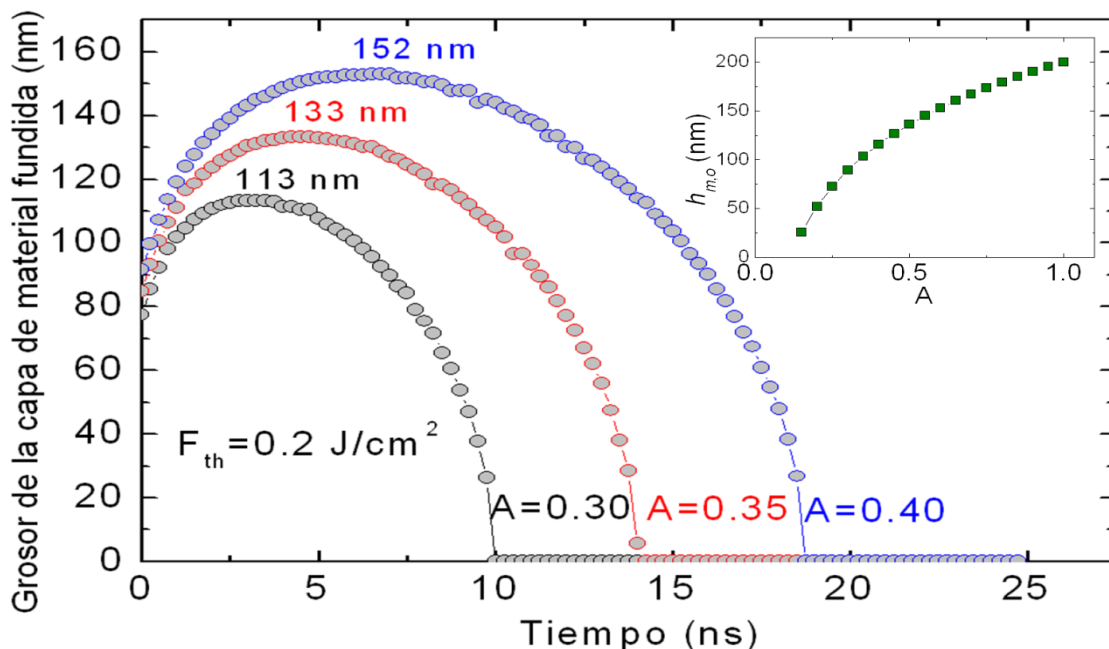


Figura 7.6: Evolución de la profundidad de la capa de material fundida, simulada a partir de la ecuación unidimensional de difusión térmica.

7.1.4 Modulación de la reflectividad en función de la duración de pulso

Se ha irradiado la superficie de sílice vítrea a seis duraciones de pulso, desde 130 fs hasta 940 fs. Para inducir el ensanchamiento temporal de los pulsos se ha utilizado el sistema de conformación temporal, modulando la fase espectral a través del parámetro de segundo orden del desarrollo en serie de la misma. Utilizando el sistema de PG-FROG se ha caracterizado la distribución temporal del láser. Por otro lado la calibración espacial de la cintura del haz proporciona los semiejes de la elipse: $\omega_x=23.8 \mu\text{m}$ y $\omega_y=12.3 \mu\text{m}$, empleando una lente de enfoque de 80 mm de focal y una apertura de 5 mm de diámetro para apodizar el haz espacialmente. La fluencia de irradiación para las diferentes duraciones de pulso se ha seleccionado en orden creciente con el fin de obtener la máxima modulación para la reflectividad. Esto se debe a que el umbral de modificación depende de la duración de pulso. Las fluencias utilizadas han sido: 6.5 J/cm^2 , 6.5 J/cm^2 , 8.0 J/cm^2 , 9.9 J/cm^2 , 12.2 J/cm^2 y 11.8 J/cm^2 , en el mismo orden que las duraciones de pulso.

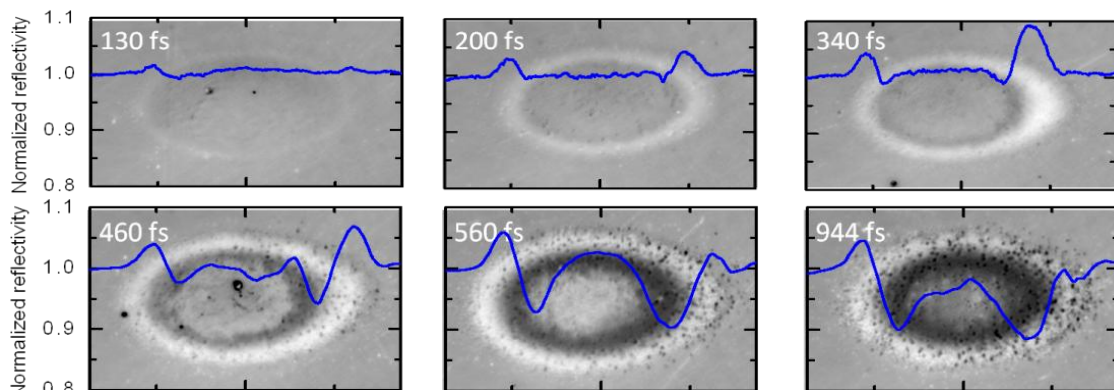


Figura 7.7: Perfiles de reflectividad e imágenes de $40 \times 25 \mu\text{m}^2$ de microscopia óptica en reflexión. Para iluminar la muestra se utilizó una fuente de 460 nm. Las irradiaciones fueron producidas con pulsos de 130 fs a 940 fs, como se especifica para cada una. Las fluencias en orden creciente de duración de pulso son: 6.5 J/cm^2 , 6.5 J/cm^2 , 8.0 J/cm^2 , 9.9 J/cm^2 , 12.2 J/cm^2 y 11.8 J/cm^2 .

La figura 7.7 muestra las imágenes de reflectividad de las irradiaciones, adquiridas mediante un microscopio óptico utilizando una fuente de luz monocromática de 460 nm. Conforme se incrementa la duración del pulso de irradiación aumenta el contraste para la reflectividad, inicialmente cerca del $\Delta R^+/R_0 = +1 \%$ y alcanzando valores de hasta el $\Delta R^+/R_0 = +10 \%$. Además del aumento de reflectividad del anillo exterior, aparece un anillo concéntrico con un descenso de

reflectividad, alcanzando valores del mismo orden y signo contrario $\Delta R/R_0 \approx -1\% -10\%$. En la figura 7.8 se muestra el estudio análogo de las mismas irradiaciones utilizando una fuente de iluminación de 625 nm.

La magnitud del aumento de reflectividad es similar a las diferentes longitudes de onda de iluminación, sin embargo se aprecia un leve cambio en el periodo de los anillos (ver por ejemplo imágenes del pulso 340 fs). Además, tanto en los perfiles como en las imágenes de microscopía se observa que utilizando diferentes fuentes de iluminación el cambio en el periodo de los anillos es más pronunciado a duraciones de pulso largas. Para el caso de la irradiación con pulsos de 560 fs se aprecia que el disco central disminuye notablemente su extensión así como los anillos circundantes incrementan su extensión lateral. Para el caso de la irradiación a 944 fs se observa como el disco brillante central a 460 nm desaparece completamente a 625 nm, confirmando el origen interferencial asociado a la aparición de estos anillos.

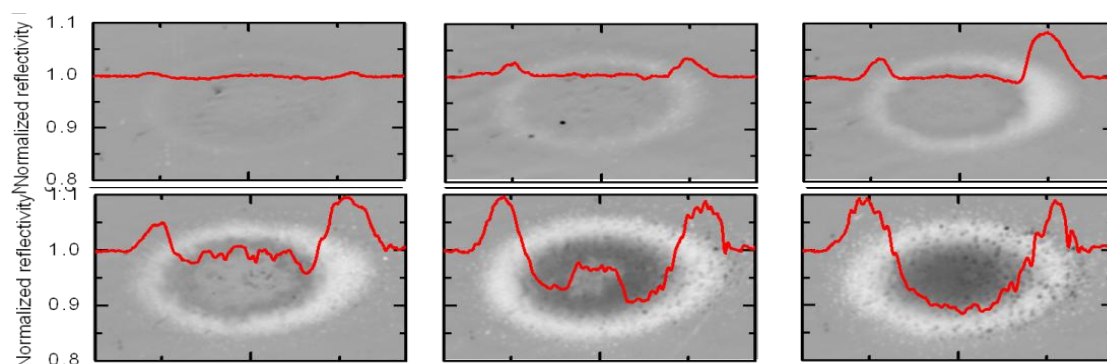


Figura 7.8: Perfiles de reflectividad e imágenes de $40 \times 25 \mu\text{m}^2$ de microscopía óptica en reflexión de irradiaciones. Para iluminar la muestra se utilizó una fuente de iluminación de 625 nm. Las irradiaciones fueron producidas con pulsos de 130 fs a 944 fs. Las fluencias en orden creciente de duración de pulso son: 6.5 J/cm^2 , 6.5 J/cm^2 , 8.0 J/cm^2 , 9.9 J/cm^2 , 12.2 J/cm^2 y 11.8 J/cm^2 .

Para cuantificar los cambios en las propiedades ópticas se han estudiado las irradiaciones individualmente de forma análoga al estudio asociado a la figura 7.5. El incremento relativo de la profundidad de modulación de la reflectividad que se presenta en los perfiles en las figuras 7.7 y 7.8 se puede relacionar con el incremento del coeficiente de absorción a través del modelo interferométrico. Cabe destacarse que para el caso de las imágenes bajo iluminación a 460 nm se ha hecho un promedio del valor máximo/mínimo de reflectividad debido a la influencia del material redepositado. En la figura 7.9 se muestran los resultados para la evolución del

coeficiente de absorción $\Delta\kappa$ y para el grosor d de la capa de material modificada por acción del láser en función de la duración de pulso. Para duraciones de pulso del orden de 100 fs el coeficiente de absorción presenta valores del orden de 0.0025, alcanzando un máximo del orden de 0.025. Este fenómeno también ocurre para la longitud de onda de 625 nm alcanzando el valor máximo de $\Delta\kappa$ en $\Delta t=560$ fs y decreciendo de forma más suave. Por otro lado el grosor estimado para la capa de material modificado incrementa al aumentar la duración de pulso, de $d \approx 85$ nm a $d \approx 155$ nm, y presenta saturación para los valores de 0.5 ps y 1 ps.

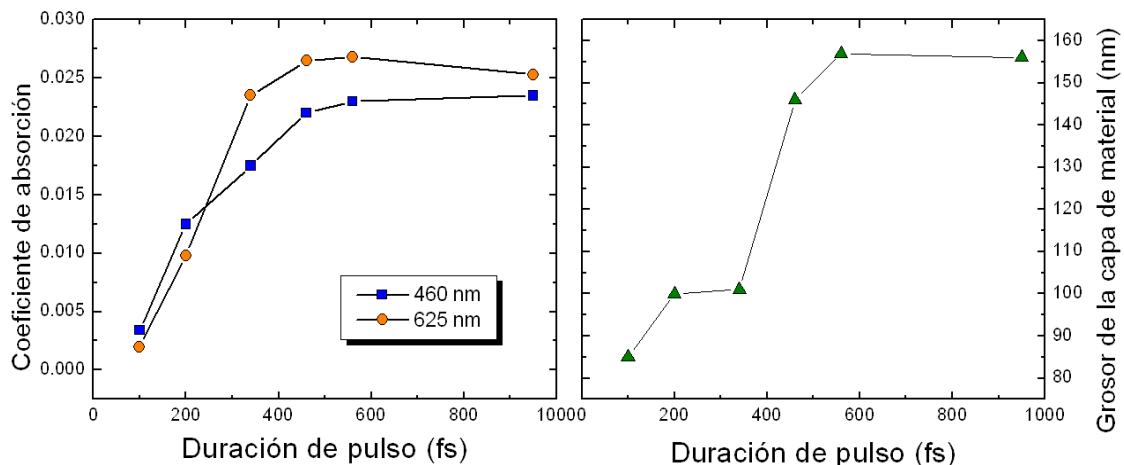


Figura 7.9: (a) Coeficiente de absorción y (b) profundidad de la capa de material modificada por láser en función de la duración del pulso de irradiación.

7.1.5 Recocido de la muestra y evolución de las propiedades ópticas

Como se explicó en el capítulo 2, uno de los mecanismos de redistribución de energía al irradiar un dieléctrico con pulsos de fs consiste en la generación de excitones autoatrapados. La aniquilación de un excitón favorece la formación de defectos, ya que al liberarse su energía origina de forma retardada una redistribución de los átomos de la red del material [Mao04]. Como consecuencia de la presencia de defectos en la red, se altera el potencial promedio generando estados energéticos que difieren de los niveles energéticos de la red inalterada. A consecuencia de estos cambios se pueden modificar las propiedades ópticas locales de la zona afectada por el láser. Partiendo de estas premisas se ha calentado la muestra a diferentes temperaturas para estudiar la estabilidad térmica de los efectos interferenciales observados con el fin de investigar su posible relación con la formación de defectos por la acción del láser. El recocido se produjo calentando la muestra en un horno programable con rampas de subida de $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta 600°C y hasta 900°C , tras alcanzar la temperatura máxima se mantuvo

constante durante una hora y posteriormente se dejó enfriar durante 12 horas.

Primero se calentó la muestra hasta 600°C con el fin de estudiar la posible relación entre el cambio en las propiedades ópticas locales con la generación de defectos de tipo F. Concretamente los más relevantes son centros de color de tipo E' (vacantes) y de tipo nonbridging oxygen-hole centers (NBOHC) (oxígenos no enlazados) [Str02, Ond05]. Se ha elegido esta temperatura por referencia a estudios preliminares, donde la concentración de defectos generados con pulsos láser decrecía gradualmente en el intervalo de 200°C a 570°C [Str02, Ond05, Ric12]. Por otro lado, la supresión de cambios de índice suaves, del orden de $\Delta n_o < 0.001$ requiere que la muestra sea calentada a temperaturas del orden de 900°C [Ric12]. Estos últimos cambios se producen por deformaciones globales en la red.

Se ha estudiado el efecto para irradiaciones producidas con pulsos de 150 fs y 560 fs a una fluencia de $F \approx 7.5 \text{ J/cm}^2$. La figura 7.10 muestra las imágenes de microscopía óptica tomadas tras irradiar la muestra, y después de recocerla hasta temperaturas de 600 °C y 900 °C. La fila superior de la figura muestra los resultados para la irradiación con el pulso de 560 fs, concretamente se ha elegido dicha duración debido al alto contraste de índice que presenta la modulación espacial de reflectividad ($\pm 10\%$). Al recocer la muestra hasta una temperatura de 600 °C la amplitud del patrón de interferencia disminuye drásticamente hasta $\Delta R/R_o \approx 3\%$, lo cual sugiere que la capa de material modificada por láser se conserva pero disminuye coeficiente de absorción. Este hecho indica que el incremento en κ esté relacionado con la densidad de defectos generada por el láser.

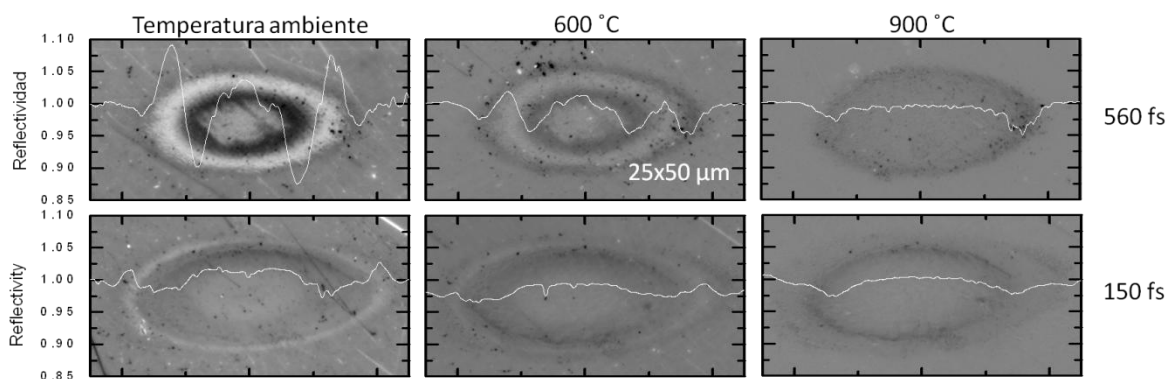


Figura 7.10: Imágenes de microscopía óptica de irradiaciones en sílice vítrea junto con sus perfiles de reflectividad a temperatura ambiente y tras sufrir un proceso de recocido a 600 °C y a 900 °C. Las irradiaciones fueron producidas con pulsos de 560 fs (fila superior) y 150 fs (inferior).

Si se repite el recocido alcanzándose una temperatura de 900 °C el patrón de anillos de Newton desaparece completamente. Esto se debe a que los cambios estructurales relacionados con deformaciones globales de la red se han suprimido al recocer la muestra. En este último caso los únicos cambios en la reflectividad son los que se asocian al borde del cráter de ablación, caracterizado por tener una morfología rugosa.

La segunda fila de la figura 7.10 muestra el estudio de recocido para una irradiación producida con un pulso de 150 fs de duración. La zona irradiada antes de recocer se caracteriza por una leve modulación de reflectividad en la zona del borde del cráter. Al recocer la muestra hasta una temperatura de 600 °C la modulación se reduce. Sin embargo al recocer la muestra hasta 900 °C la mínima variación que perduraba desaparece por completo quedando únicamente una pequeña bajada de reflectividad en el borde del cráter que se asocia a la morfología rugosa del borde del cráter. La interpretación del descenso y desaparición de modulación de la reflectividad a 600 °C y 900 °C respectivamente es la misma que para la modulación observada para la irradiación producida con el pulso de 560 fs. Los defectos presentes responsables del aumento del coeficiente de absorción en la capa modificada desaparecen parcial (600 °C) y totalmente (900 °C), al calentar la muestra. Por otro lado las deformaciones globales de la red desaparecen a 900 °C.

7.1.6 Relación de la morfología, la topografía y la reflectividad de irradiaciones

En este apartado se relacionan resultados de la morfología del cráter con los cambios en la reflectividad. Para ello se estudian los cráteres mediante SEM y con microscopía óptica. Tras la caracterización con microscopía óptica se recubrió la superficie de la muestra con una película de oro de ~5 nm con el fin de evitar efectos de carga en superficie al hacer las medidas de SEM.

La figura 7.11 combina las imágenes de SEM junto con las imágenes de microscopía óptica para la misma irradiación. Las irradiaciones se produjeron utilizando un pulso limitado por transformada de 100 fs de duración (a), un pulso ensanchado de 500 fs (b) y un tren de pulsos con separación de 800 fs entre pulsos (c). La segunda y tercera fila contienen las imágenes de SEM, mostrando una vista general del cráter y aumentando el área marcada con un rectángulo blanco en cada caso. Se puede observar que la morfología de cráteres producida por pulsos conformados

temporalmente se caracteriza por tener cierta rugosidad para cada estructura temporal. Sin embargo para el cráter producido por el pulso de 100 fs se tiene una superficie suave con una rugosidad mucho menor.

La rugosidad observada en el borde del cráter para pulsos de 500 fs (b) y para trenes de pulsos (c) es característica de pulsos ensanchados [Boy02, Wat06]. Este tipo de morfología puede ser producida debido a la diferente evolución de la excitación del material a través de diferentes procesos de ionización, cuya contribución adquiere un peso diferente, como se explico en el capítulo 4. Este peso depende de la duración de pulso y del balance entre la ionización multifotónica y la ionización por avalancha. Las imágenes de microscopía óptica mostradas en la primera fila muestran la correspondencia espacial de la rugosidad con la modulación de la reflectividad. Esta comparación para cada área estudiada con SEM y con microscopía óptica confirma que los anillos de Newton no son inducidos por la rugosidad ya que el patrón de reflectividad no concuerda con el patrón de rugosidad.

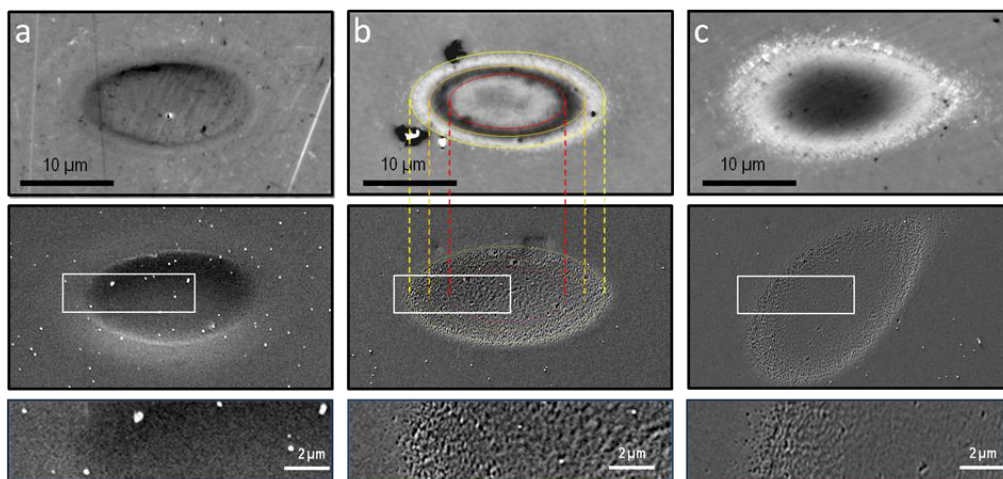


Figura 7.11: (fila superior) Imágenes de microscopía óptica, (fila intermedia) imágenes de SEM del cráter completo, (fila inferior). Detalles del borde del cráter. Irradiaciones producidas por pulso de 100 fs (a), 500 fs (b) y tren de pulsos (c).

La figura 7.12 ilustra el detalle de la rugosidad del borde de los cráteres con una magnificación de 30k aumentos. Puede verse que el tamaño lateral de las protuberancias que en el área rugosa tienen un tamaño que va de decenas a cientos de nanómetros. Dado el orden de magnitud para dichos detalles de la morfología comparado con la longitud de onda de la fuente de iluminación del microscopio óptico se puede esperar que éstos únicamente influyan en la visibilidad total de los anillos de

Newton a través de dispersión, sin afectar a la modulación e intensidad relativa de los mismos.

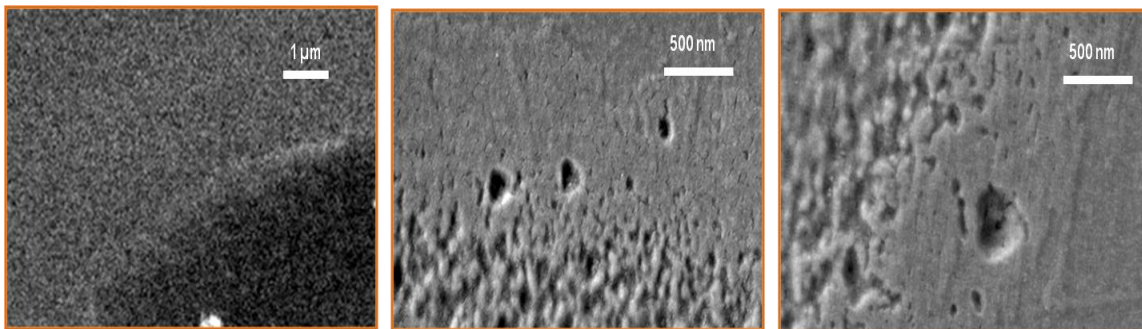


Figura 7.12: Imágenes de SEM a 30k aumentos del borde del cráter de ablación producido por un pulso por transformada de 100 fs (izquierda), un pulso ensanchado de 500 fs (centro) y un tren de pulsos con espaciado de 0.8 ps (derecha).

7.2 Zafiro

En la figura 7.13 se muestran respectivamente las imágenes de microscopía (primera fila) para irradiaciones producidas en zafiro con pulso de 130 fs, 340 fs y con un tren de pulsos. Estas imágenes junto con sus perfiles presentan un anillo oscuro que delimita el cráter de ablación fuerte en relación a los mapas de topografía que se muestran debajo.

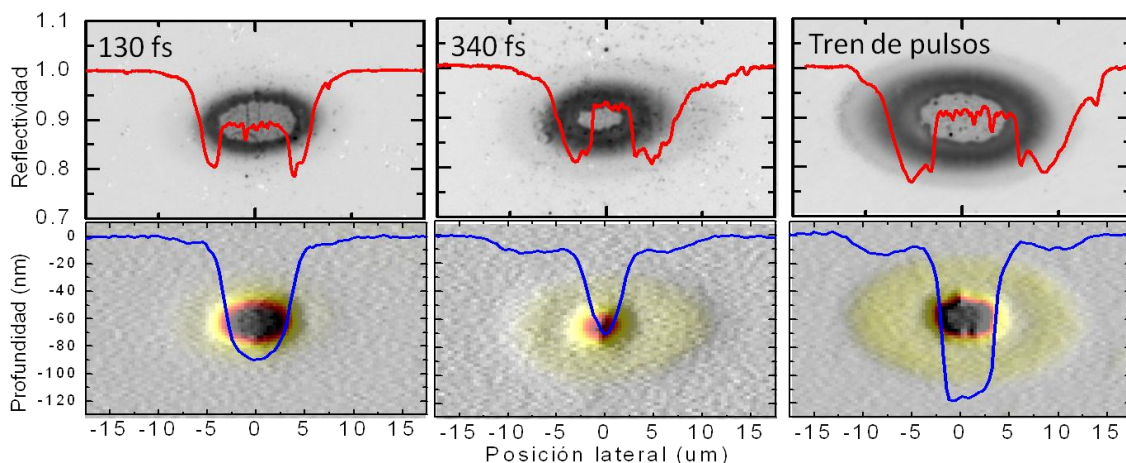


Figura 7.13: (fila superior) Imágenes de microscopía óptica de una irradiaciones producidas por un pulso de 130 fs, 340 fs y un tren de pulsos en la superficie de zafiro, (fila inferior) mapas de topografía para cada irradiación. Para todas las imágenes se incluyen los perfiles respectivos.

Se han elegido irradiaciones producidas a diferentes fluencias, como se explicó en 5.1, para comparar la topografía lateral y vertical de los cráteres. Así se ve como a una fluencia de 15 J/cm^2 un tren de pulsos produce un cráter de 120 nm con un

diámetro de 8 μm , mientras que un pulso de 130 fs produce un cráter de 90 nm y 11 μm a 10 J/cm^2 . También se aprecia como para el cráter producido por un pulso de 340 fs a una fluencia intermedia se observa un régimen mixto, donde ya se aprecian indicios de la reducción del diámetro de cráter y conservación de la profundidad.

En esta sección se explican los cambios de reflectividad a través de los cambios en las propiedades ópticas de la capa de material irradiado. Para ello se utiliza el método interferencial para observar con microscopía óptica los anillos de Newton a diferentes longitudes de onda de iluminación. Concretamente se realiza el estudio para irradiaciones producidas por trenes de pulsos.

7.2.1 Origen interferencial de los cambios ópticos inducidos con trenes de pulsos

Para investigar el origen interferencial del patrón de anillos que presenta la zona de ablación débil de los cráteres, se ha estudiado la superficie de una misma irradiación con microscopía óptica a diferentes longitudes de onda. La figura 7.14 confirma el origen interferencial de los cambios de reflectividad para una irradiación producida en la superficie de zafiro utilizando un tren de pulsos. El cambio relativo alcanzado por el anillo oscuro alcanza su mínimo en el borde del régimen de ablación fuerte sin llegar a completar un periodo para 625 nm y 800 nm. De este modo a la única longitud de onda de iluminación que se puede observar un anillo completo con máximo y mínimo es 460 nm.

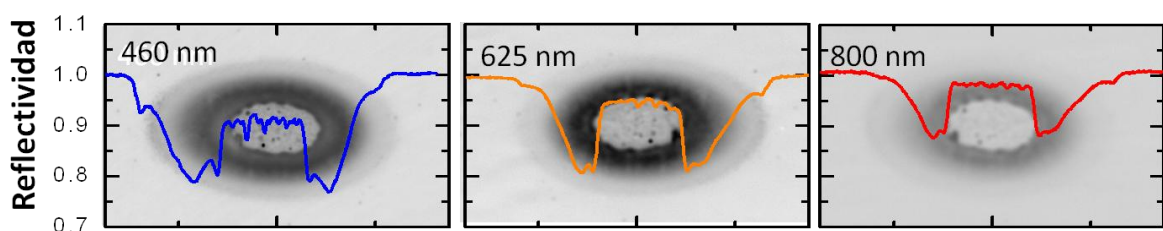


Figura 7.14: Imágenes de microscopía óptica de una irradiación producida por un tren de pulsos en la superficie de zafiro. Cada imagen ha sido iluminada con una longitud de onda con el fin de estudiar el carácter interferencial del patrón de anillos de Newton. La irradiación fue producida a 16 J/cm^2 , con un tren de pulsos cuya estructura temporal se muestra en el capítulo 5.

Además, observando detenidamente los descensos de reflectividad para las tres imágenes, se aprecian pequeñas oscilaciones (3 %) que se presentan cerca del borde del área irradiada y también en el borde del cráter de ablación fuerte. El cambio cerca del borde de la irradiación puede asociarse a rugosidad generada por

re deposición de material durante el proceso de irradiación. La modulación cerca del borde del cráter de ablación fuerte se puede asociar a una contribución a la modulación de la reflectividad por parte de la elevación que presenta la topografía en esa posición lateral (fig. 7.13).

En la figura 7.15 se ilustra como el patrón de anillos de Newton una vez más se manifiesta tanto en las imágenes de microscopía óptica en transmisión (izquierda) como para las imágenes en reflexión (derecha).

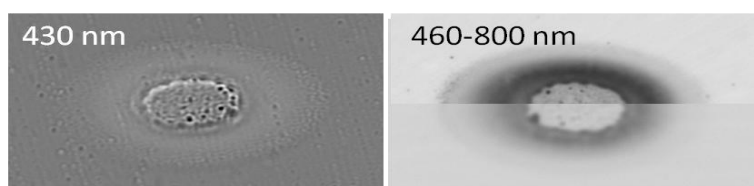


Figura 7.15: Imágenes de microscopía óptica en transmisión (izquierda) iluminada con una fuente a 430 nm y en reflexión (derecha) iluminada con una fuente a 460 nm (mitad superior) y 800 nm (mitad inferior).

Se ha simulado la caída de reflectividad correspondiente al anillo oscuro sin tener en cuenta la contribución asociada a los límites de cada régimen de procesado (3%). La figura 7.16 (a) presenta los resultados de reflectividad para la irradiación producida por un tren de pulsos producido por la adición de dispersión de tercer orden (capítulo 5). Teniendo en cuenta que la bajada de reflectividad es de $\Delta R_{460 \text{ nm}} = -0.23$, $\Delta R_{625 \text{ nm}} = -0.20$ y $\Delta R_{800 \text{ nm}} = -0.13$ con índices de refracción $n_{460 \text{ nm}} = 1.778$, $n_{625 \text{ nm}} = 1.766$ y $n_{800 \text{ nm}} = 1.760$, se han ajustado los valores de $\Delta n/n_0$. El cambio de índice relativo es de $\Delta n/n_{460 \text{ nm}} = -0.036$, $\Delta n/n_{625 \text{ nm}} = -0.036$ y $\Delta n/n_{800 \text{ nm}} = -0.037$. Para esta irradiación se ha simulado la evolución de la reflectividad en función de la anchura de la capa de vidrio modificada por el láser hasta 100 nm. Se llega a reproducir la curva experimental simulando una capa de ≈ 90 nm de grosor, que corresponde a una eficiencia de absorción del 3 % para el cálculo del grosor de la capa de material modificado estimada con la fórmula propuesta por Ben-Yakar (7.1.2) [Ben07].

Parámetros	Zafiro
Temperatura de fusión T_m (K)	2300
Capacidad calorífica (J/kg·K) c_p	1430
Densidad (g/cm ³) ρ	3.98
Fluencia umbral (J/cm ²) F_{th}	13(7.5)
Profundidad de penetración (nm) α_{ef}^{-1}	55

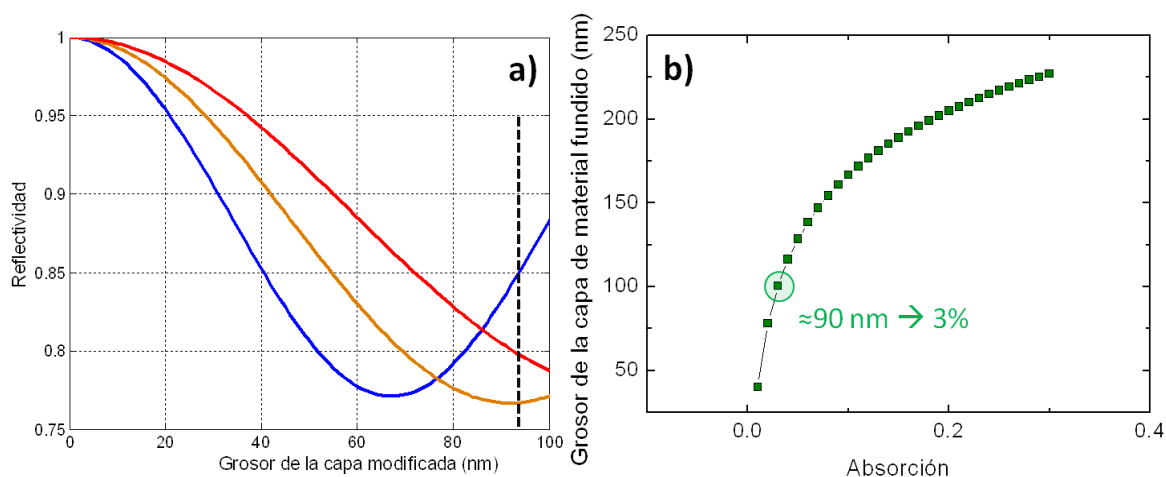


Figura 7.16: (a) Curvas de modulación de la reflectividad en función del grosor de la capa modificada por el láser. (b) Simulación del cálculo del grosor de la capa de material resolidificado en función de la absorción.

7.3 Vidrio de fosfato dopado

Este apartado amplía un estudio preliminar, citado anteriormente y llevado a cabo sobre vidrio de fosfato (MM2 Kigre, dopado con: 2 % Er^{3+} y 2.5 % Yb^{3+} , porcentaje en peso) donde se irradió el material únicamente utilizando pulsos limitados por transformada de 100 fs [Pue12]. En el estudio actual se emplean diferentes duraciones de pulso para irradiar la superficie y estudiar su efecto en las propiedades ópticas y en el grosor de la capa de material modificada. Es importante recalcar que este material tiene un *bandgap* relativamente bajo en relación a otros dieléctricos estudiados en esta tesis. Si se tiene en cuenta la energía de fotón $\approx 1.55 \text{ eV}$ para el láser y el *bandgap* del vidrio de fosfato $E_g = 3.6 \text{ eV}$, el proceso de ionización multifotónica se ve asistido por tres fotones.

7.3.1 Relación de anillos de Newton con topografía a diferentes duraciones de pulso

La figura 7.17 muestra las imágenes de microscopía óptica y los mapas de topografía del área irradiada con un único pulso láser a tres duraciones diferentes: 130 fs, 460 fs y 950 fs. Las condiciones de enfoque utilizadas han sido las mismas que en sílice vítrea y zafiro, lente de enfoque de 80 mm de focal y apertura de 5 mm de diámetro (cintura de haz: $\omega_x = 23.8 \text{ } \mu\text{m}$ y $\omega_y = 12.3 \text{ } \mu\text{m}$). Las irradiaciones se produjeron a diferentes fluencias, con el fin de maximizar la visibilidad y extensión lateral de los anillos de Newton.

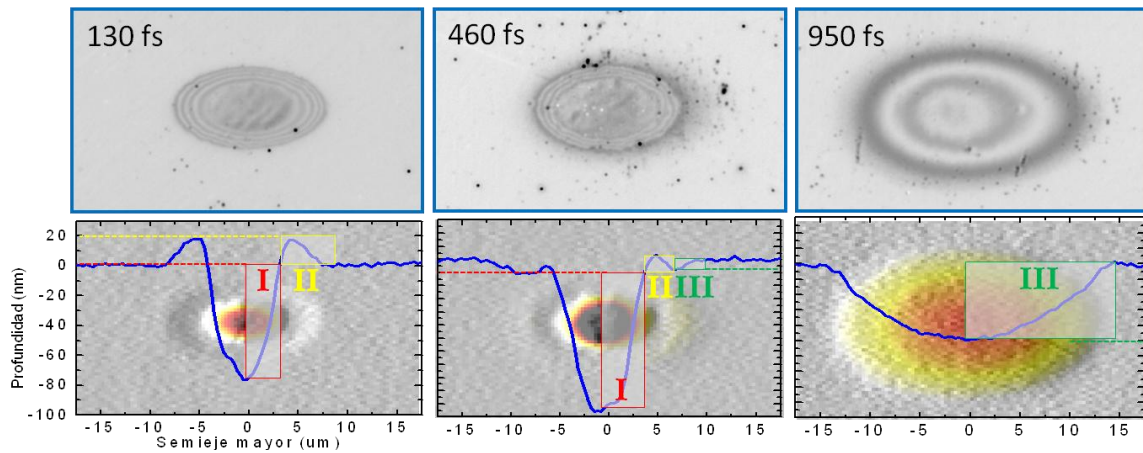


Figura 7.17: (fila superior) Imágenes de microscopía óptica con iluminación a 460 nm, (fila inferior) mapas de topografía con sus perfiles correspondientes, el tamaño de las imágenes abarca un área de $35 \times 25 \mu\text{m}^2$. Las irradiaciones fueron producidas con un pulso de 130 fs (izquierda) a 5.9 J/cm^2 , un pulso de 460 fs (centro) a 9.9 J/cm^2 y un pulso de 950 fs (derecha) a 14.6 J/cm^2 . Los rectángulos de color rojo, amarillo y verde indican los diferentes regímenes de procesado con I, II y III (RI, RII y RIII).

Las irradiaciones producidas utilizando pulsos de 130 fs y 460 fs a las fluencias empleadas superan el umbral de ablación fuerte (RI, en rojo). En las mismas los anillos se observan en la periferia del cráter principal (RII y RIII, amarillo y verde). Sin embargo para el cráter producido por el pulso de 950 fs se aprecia un solo régimen de ablación (RIII, verde) y el patrón de anillos de Newton se extiende a lo largo de todo el cráter. La zona irradiada que se corresponde con los cambios de reflectividad se puede asociar a la capa de material resolidificado cerca del borde del cráter (130 fs y 460 fs) o para todo el cráter (950 fs).

En el caso del borde del cráter producido por el pulso de 130 fs, se observa una elevación. Ésta no se puede explicar a través del desplazamiento de material fundido por la presión ejercida desde la zona central durante el proceso de ablación fuerte. Ello se debe a que ya en el régimen sub-ablativo se observa la misma elevación que para los cráteres en régimen ablativo [Pue12]. Los resultados para el pulso de 130 fs demuestran sin ambigüedad que la elevación de la topografía en el vidrio se debe exclusivamente al efecto directo del láser a fluencias por debajo del umbral de ablación, donde se ha inducido un aumento de volumen del área irradiada. Este aumento de volumen del área irradiada corresponde al régimen II, mientras que el cráter de ablación corresponde fuerte al régimen I.

La irradiación producida por el pulso de 460 fs a 9.9 J/cm^2 , exhibe un incremento del 40 % para el umbral de ablación comparado con el umbral para el pulso de 130 fs. Además, para radios mayores al asociado al cráter de ablación ya no se produce una elevación topográfica por encima del nivel de la zona sin irradiar. No obstante se aprecia una pequeña elevación del orden de 5 nm a 10 nm (RII), en la frontera entre el cráter producido por ablación fuerte (RI) y la depresión topográfica (RIII) que delimita la zona irradiada (con una profundidad de 20 nm). Se aprecian similitudes con el comportamiento estudiado en zafiro donde se ha observado este tipo de régimen de ablación mixto. El perfil topográfico de la irradiación producida por un pulso de 950 fs muestra un solo régimen de procesado, ya que no hay evidencia de ningún cambio abrupto en el perfil lateral. Además el patrón de anillos de Newton se extiende a toda la zona irradiada, lo que sugiere un procesado uniforme sin cambios en el comportamiento del material para diferentes posiciones radiales.

7.3.2 Determinación de las propiedades de la capa superficial inducida por láser

Al igual que se ha explicado en el apartado 7.1 para irradiaciones en sílice vítrea, el patrón de anillos de Newton se produce al interaccionar luz monocromática con el sistema formado por el área irradiada, compuesta por láminas con diferentes propiedades ópticas. La figura 7.18 (a)-(b) muestra respectivamente las imágenes de microscopía óptica a 460 nm y 625 nm donde se resuelven nítidamente las franjas del patrón de interferencia y se muestran los perfiles de reflectividad (del centro del cráter al borde). En este caso el área ha sido irradiada con un pulso láser de 130 fs de duración.

En la figura 7.18 (c) se presentan las simulaciones correspondientes al sistema de Fabry-Perot formado por el sistema aire-capa-vidrio. Si se comparan los perfiles experimentales (7.18 b) con la simulaciones (7.18 c), se observa una buena correlación tanto para la amplitud como para el número de anillos. Estos resultados se obtienen únicamente a través de la variación de la parte real del índice de refracción complejo Δn_o (y no de la parte imaginaria Δk como en sílice vítrea). Ello es consistente con que el patrón de interferencia comienza con un descenso de reflectividad asociado al anillo oscuro más externo. Teniendo en cuenta que la bajada de reflectividad es de $\Delta R_{460 \text{ nm}} = -0.05$ y $\Delta R_{625 \text{ nm}} = -0.065$ y que el índice de refracción para el vidrio de fosfato sin irradiar es de $n_{460 \text{ nm}} = 1.556$ y $n_{625 \text{ nm}} = 1.545$, se ajustaron los valores de $\Delta n/n_o$. El cambio de índice relativo es de $\Delta n/n_{460 \text{ nm}} = -0.0058$ y $\Delta n/n_{625 \text{ nm}} = -0.0071$, revelando

una dependencia muy débil con la longitud de onda de iluminación. Esta disminución en el índice se puede explicar a través de un descenso de la densidad, comportamiento reportado en vidrios de fosfato. La disminución de densidad se debe a la dilatación de la capa afectada por el láser y al consecuente aumento de volumen, consistente con lo observado en los perfiles de topografía.

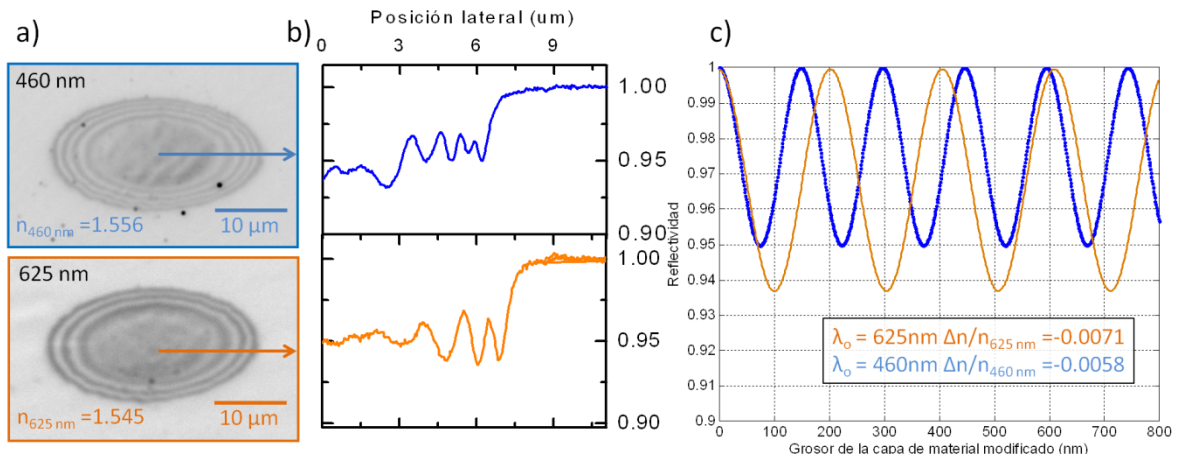


Figura 7.18: (a) Perfiles de reflectividad asociados a un mismo cráter producido por un pulso de 130 fs a una fluencia de 5.9 J/cm². (b) imágenes de microscopía en reflexión asociadas al mismo cráter que en (a) (área de 35x25 μm^2), (c) simulación del patrón de anillos a dos longitudes de onda para el haz de iluminación (625 nm y 460 nm).

La evolución de la reflectividad en función de la anchura de la capa de vidrio modificada por el láser se ha simulado hasta 800 nm llegando a alcanzar el máximo que muestran los resultados experimentales (5 mínimos a 460 nm y 4 mínimos a 625 nm) a un valor de ≈ 700 nm de grosor. Este valor corresponde a la capa de material fundido y resolidificado durante el proceso de irradiación.

La figura 7.19 muestra los resultados de reflectividad para una irradiación producida por un pulso láser de 460 fs. Teniendo en cuenta que la bajada de reflectividad es de $\Delta R_{460\text{ nm}} = -0.07$ y $\Delta R_{625\text{ nm}} = -0.08$, con los mismo índices de refracción citados anteriormente, se han ajustado los valores de $\Delta n/n_0$. El cambio de índice relativo es de $\Delta n/n_{460\text{ nm}} = -0.008$ y $\Delta n/n_{625\text{ nm}} = -0.0155$. En este caso hay una mayor dependencia con la longitud d onda, esto puede deberse a que a esta duración de pulso se presenta un régimen mixto, a diferencia de las irradiaciones producidas utilizando los pulsos de 130 fs y 950 fs. Para esta irradiación la evolución de la reflectividad en función de la anchura de la capa de vidrio modificada por el láser se ha simulado hasta 600 nm ajustándose a los resultados experimentales (4 mínimos a 460

nm y 3 mínimos a 625 nm) para ≈ 550 nm de grosor.

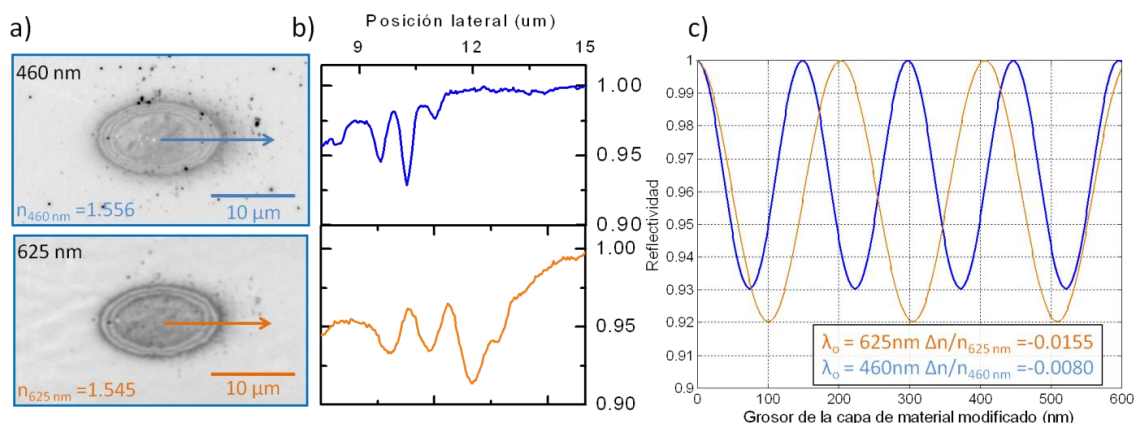


Figura 7.19: (a) Perfiles de reflectividad asociados a un mismo cráter producido por un pulso de 460 fs a una fluencia de $10.1\ \text{J}/\text{cm}^2$. (b) imágenes de microscopía en reflexión asociadas al mismo cráter que en (a) (área de $35 \times 25\ \mu\text{m}^2$), (c) simulación del patrón de anillos a dos longitudes de onda para el haz de iluminación (625 nm y 460 nm).

La figura 7.20 muestra los resultados de reflectividad para la irradiación producida por un pulso láser de 950 fs. En este caso se aprecia que los anillos se distribuyen de forma diferente a los presentados para pulsos más cortos, concretamente se observan menos franjas y que el periodo de las mismas es considerablemente más largo. Teniendo en cuenta que la bajada de reflectividad es de $\Delta R_{460\ \text{nm}} = -0.11$ y $\Delta R_{625\ \text{nm}} = -0.125$, con los mismo índices de refracción citados anteriormente, se han ajustado los valores de $\Delta n/n_0$. El cambio de índice relativo es de $\Delta n/n_{460\ \text{nm}} = -0.0122$ y $\Delta n/n_{625\ \text{nm}} = -0.0136$. Para esta irradiación la evolución de la reflectividad en función de la anchura de la capa de vidrio modificada por el láser se ha simulado hasta 400 nm llegando a alcanzar el máximo que muestran los resultados experimentales (3 mínimos a 460 nm y 2 mínimos a 625 nm) en ≈ 310 nm de grosor.

El número de anillos para la irradiación generada con un pulso de 950 fs sugiere que el régimen de procesamiento no alcanza su saturación a la fluencia de $14.6\ \text{J}/\text{cm}^2$. A fluencias más elevadas se puede esperar mayor número de anillos lo que implica mayor grosor de la capa modificada por el láser así como mayor extensión lateral del área afectada por el pulso láser.

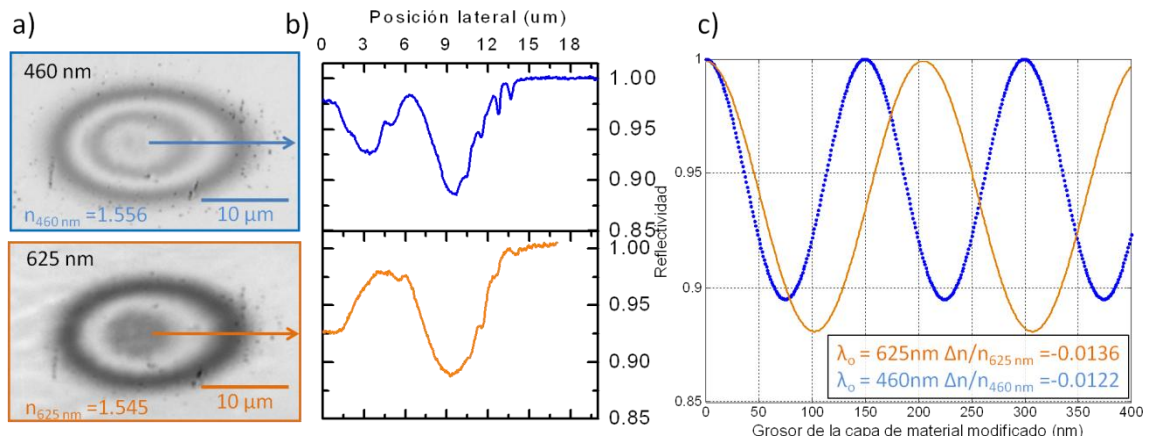


Figura 7.20: (a) Perfiles de reflectividad asociados a un mismo cráter producido por un pulso de 950 fs a una fluencia de $14.6\ \text{J}/\text{cm}^2$. (b) imágenes de microscopía en reflexión asociadas al mismo cráter que en (a) (área de $35 \times 25\ \mu\text{m}^2$), (c) simulación del patrón de anillos a dos longitudes de onda para el haz de iluminación (625 nm y 460 nm).

La figura 7.21 muestra las imágenes de reflectividad (460 nm) de las irradiaciones escaladas lateralmente con sus perfiles de topografía (línea negra). Asimismo se representa la capa de material modificado por el láser con el grosor estimado a partir de la simulación del patrón de anillos de Newton. A partir de las guías de color negro se establece la relación lateral entre los regímenes de ablación en la topografía y la zona donde se observan los anillos de Newton. Para la irradiación correspondiente al pulso de 130 fs, se observa el patrón en la zona correspondiente a la elevación, fuera del umbral de ablación. Para el pulso de 460 fs se observan los anillos en la zona de hasta 20 nm de profundidad que rodea el cráter de ablación fuerte. Finalmente para la irradiación producida por el pulso de 944 fs el patrón de interferencia se extiende a lo largo de toda la zona afectada por el láser. El grosor de la capa fundida disminuye conforme se aumenta la duración de pulso. Este hecho se constata inspeccionando las irradiaciones a través del número de anillos. En contraste en sílice vítrea se ha observado el efecto opuesto, cuanto mayor era la duración de pulso con la que se producía la irradiación más anillos se observaban y por lo tanto el grosor de la capa modificada crecía (fig. 7.9 b).

Se ha estimado además el grosor de la capa de material fundido para el pulso de 130 fs, mediante el modelo de cálculo utilizado anteriormente [Ben07]. Considerando una absorción de $A \approx 65\%$ se tiene un grosor de $\approx 500\ \text{nm}$, valor cuyo orden de magnitud se corresponde con estimado mediante el estudio de las interferencias ($\approx 700\ \text{nm}$) a dicha duración de pulso. En la tabla se presentan los valores de los parámetros utilizados en la simulación.

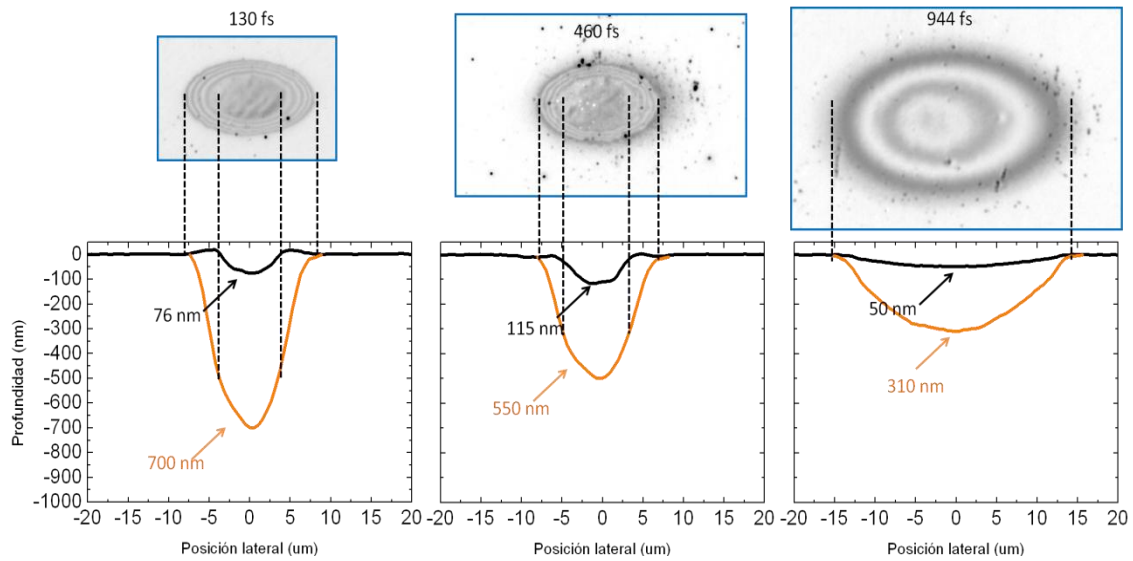


Figura 7.21: (línea superior) imágenes de microscopía óptica con iluminación a 460 nm, para irradiaciones producidas por pulsos de 130 fs (5.8 J/cm^2), 460 fs (10.1 J/cm^2) y 944 fs (14.6 J/cm^2), (línea inferior) gráficas que representan la topografía junto con la capa de material modificado por el láser, cuya profundidad ha sido estimada por el estudio de los patrones de interferencia en 7.3.2.

Parámetros	Vidrio de fosfato
Temperatura de fusión T_m (K) T_m	900
Capacidad calorífica ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$) c_p	2097
Densidad (g/cm^3) ρ	3.5
Fluencia umbral (J/cm^2) F_{th}	2.7
Profundidad de penetración (nm) α_{ef}^{-1}	113

La figura 7.22 compara las imágenes de microscopía en reflexión y transmisión para la irradiación producida por un pulso de 950 fs a 14.6 J/cm^2 investigada en esta sección (figura 7.14 y 7.17). Como se vio en los resultados de sílice vítrea, en el vidrio de fosfato también se resuelve el patrón de interferencia en microscopía óptica de transmisión, pero con menos modulación que en reflexión. Además al comparar las imágenes en reflexión a 460 nm y 625 nm con la de transmisión a 430 nm se ve que los máximos y los mínimos encajan con los mínimos y máximos solo a las longitudes de onda de iluminación comparables, apoyando una vez más el argumento de fenómeno interferencial expuesto hasta aquí.

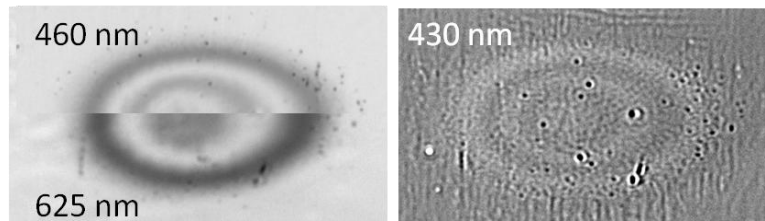


Figura 7.22: (izda.) Imagen de microscopía en reflexión (460-625 nm), (dcha.) imagen de microscopía en transmisión (430 nm). Misma irradiación producida por un pulso a 950 fs. La iluminación a 430 nm para la imagen en transmisión se llevo a cabo con una fuente de luz blanca y un filtro pasa banda centrado en 430 nm.

7.4 Cuarzo

Este apartado amplía la investigación de cambios ópticos producidos en cuarzo utilizando pulsos limitados por transformada de 100 fs [Her11], donde se reportaba la aparición de un anillo oscuro rodeando el cráter de ablación. En el estudio se ha investigado la reflectividad de las irradiaciones en la superficie de cuarzo a diferentes duraciones de pulso. Para ello se ha empleado microscopía óptica con fuentes de iluminación a diferentes longitudes de onda (460 nm, 625 nm y 800 nm).

7.4.1 Origen interferencial

La figura 7.23 una vez más, es consistente con el origen interferencial de los cambios de reflectividad para una irradiación producida en cuarzo estudiada con tres longitudes de onda de iluminación diferentes. El cambio de amplitud relativa a diferentes longitudes de onda de iluminación se falsea al no alcanzarse un cuarto de periodo completo para las longitudes de onda de 625 nm y 800 nm. De este modo a la única longitud de onda de iluminación en la que se puede observar un anillo completo con su máximo y mínimo es de 460 nm.

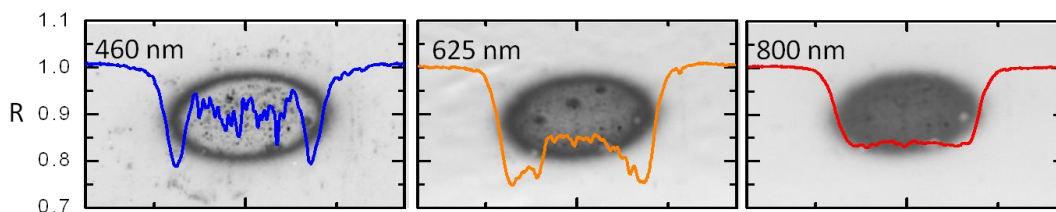


Figura 7.23: Imágenes de microscopía óptica en reflexión a diferentes longitudes de onda para una misma irradiación producida en cuarzo utilizando un pulso de 130 fs de duración a una fluencia de 9.4 J/cm^2 .

La figura 7.24 muestra la imagen de microscopía óptica a 460 nm y un mapa de topografía con su correspondiente perfil. En la imagen de reflectividad el anillo exterior oscuro, donde la reflectividad cae a $0.8 \cdot R_0$ ($R_0=0.0467$), concuerda con la zona del cráter que se encuentra en el borde del cráter de ablación fuerte. Esta zona se caracteriza por tener una pequeña elevación para la posición lateral que delimita los diferentes regímenes de procesado a $r \approx 7.5 \mu\text{m}$. Asimismo la figura 7.23, indica que la zona de ablación fuerte presenta un cambio de reflectividad constante al variar la longitud de onda de iluminación. Este hecho se confirma en los perfiles de reflectividad y topografía mostrados en la figura 7.24.

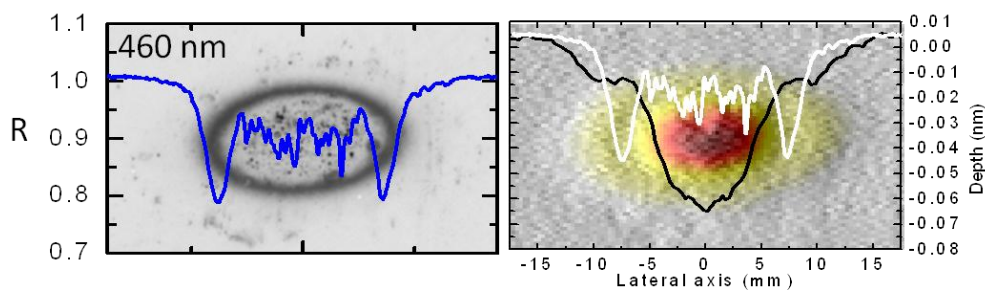


Figura 7.24: (izquierda) Imagen de microscopía óptica en reflexión utilizando de iluminaciones de 460 nm, (derecha) mapa de topografía (color de 0 a -75) y perfil de topografía con línea negra y perfil de reflectividad superpuesto en blanco.

En la figura 7.25 se puede observar cómo se manifiesta el anillo tanto en la imagen de microscopía óptica en reflexión (izquierda) como para la imagen en transmisión (derecha). Ambas corresponden a la misma irradiación de las figuras 7.23-7.24. En este caso se repite el comportamiento observado en el resto de dieléctricos, donde el anillo oscuro en la imagen en reflexión corresponde al anillo claro en la imagen en transmisión.

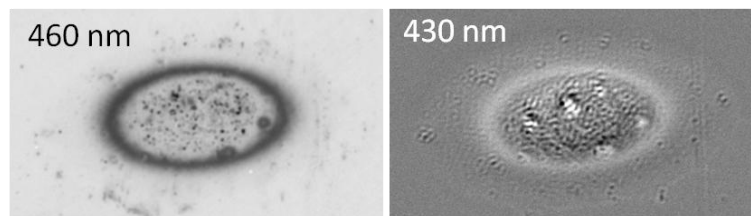


Figura 7.25: (izda.) Imagen de microscopía en transmisión (430 nm), (dcha.) imagen de microscopía en reflexión (460-800 nm).
Misma irradiación producida por un pulso a 130 fs

7.4.2 Determinación de las propiedades de la capa superficial inducida por láser

En la figura 7.26 (a) se muestran los perfiles de reflectividad obtenidos a partir de las imágenes de microscopía óptica de la figura 7.23. La figura 7.26 (b) ilustra las simulaciones correspondientes al interferómetro de Fabry-Perot formado por el sistema aire-capa-vidrio para diferentes longitudes de onda. Las curvas de reflectividad calculadas por el modelo se ajustan con gran precisión a los resultados experimentales. El descenso de reflectividad del borde del cráter asociado al anillo oscuro sugiere, de nuevo, una variación exclusiva de la parte real del índice de refracción complejo Δn_o .

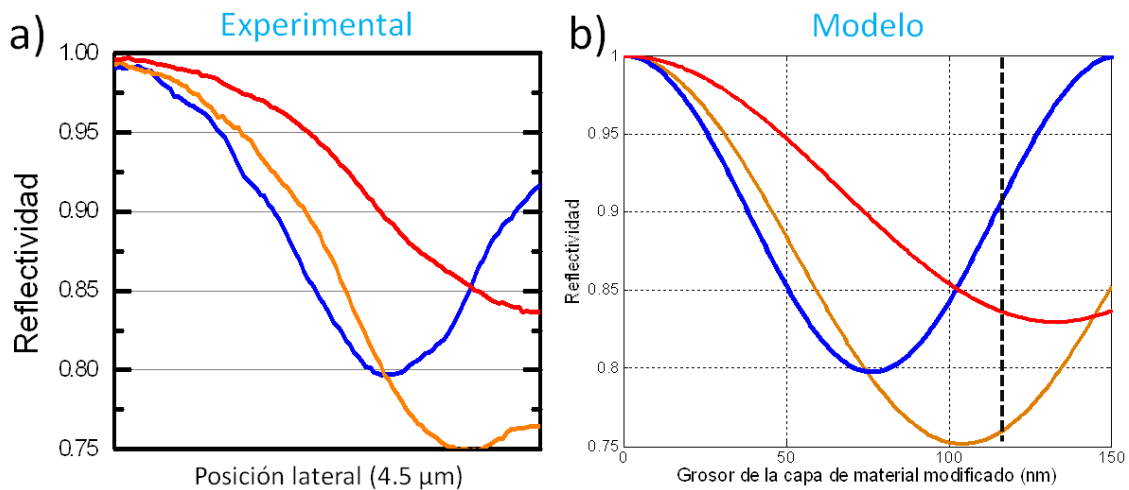


Figura 7.26: (a) curvas de reflectividad medidas de las imágenes de microscopía óptica en fig. 7.23, (b) simulación de la modulación de la reflectividad a tres longitudes de onda para la iluminación (460 nm, 625 nm, 800 nm), resultando un grosor de la capa modificada de 130 nm.

Teniendo en cuenta dicho descenso de reflectividad y que el índice de refracción para el cuarzo sin irradiar es de $n_{460 \text{ nm}} = 1.552$, $n_{625 \text{ nm}} = 1.543$ y $n_{800 \text{ nm}} = 1.538$, se ajustaron los valores de $\Delta n/n_o$. El cambio de índice relativo es de $\Delta n/n_{460 \text{ nm}} = -0.024$, $\Delta n/n_{625 \text{ nm}} = -0.029$ y $\Delta n/n_{800 \text{ nm}} = -0.020$. Esta disminución en el índice se puede explicar a través de una posible bajada de densidad, debido a un cambio de fase cristalina a fase amorfa de la zona irradiada, como se explico en la referencia [Her12].

A través de la simulación de las curvas de reflectividad a diferentes longitudes de onda se puede estimar el grosor de la capa de material modificado por el láser. En la grafica en la figura 7.26 (b) se marca con una línea vertical el grosor estimado en 115 nm, por la correlación con los resultados experimentales. Las curvas en las gráficas ilustran la fidelidad entre las curvas experimentales y las simulaciones.

7.4.3 Anillos de Newton a diferentes duraciones de pulso

En el caso del cuarzo se ha realizado un estudio análogo al que se ha explicado para sílice vítrea y vidrio de fosfato. La aparición de efectos de interferencia se puede observar tanto en la zona de ablación débil como en la zona de ablación fuerte.

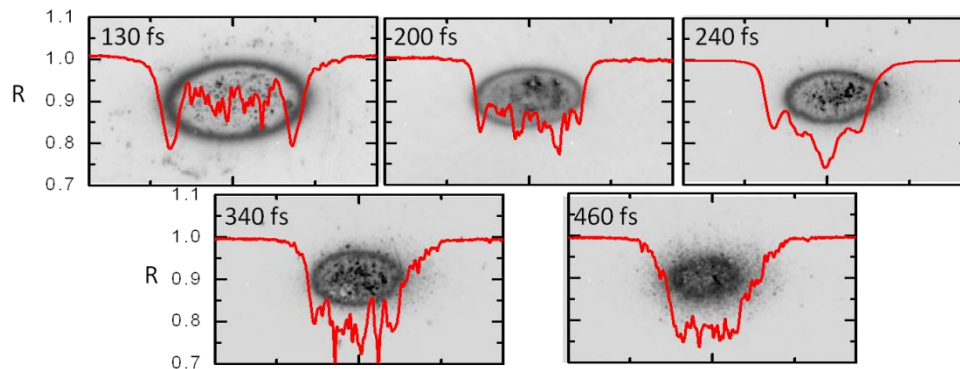


Figura 7.27: Imágenes de microscopía óptica en reflexión utilizando una fuente de iluminación de 460 nm para irradiaciones producidas en cuarzo a diferentes duraciones de pulso y fluencias: 130 fs y 7.7 J/cm^2 , 200 fs y 7.1 J/cm^2 , 240 fs y 7.9 J/cm^2 , 340 fs y 8.6 J/cm^2 y 460 fs y 9.5 J/cm^2 . El tamaño de las imágenes es de $40 \times 25 \text{ } \mu\text{m}^2$.

En las imágenes de microscopía presentadas en la figura 7.27 se advierten cambios en la reflectividad para toda la zona irradiada. Para el régimen subablativo, se advierte una variación de la amplitud de modulación que decrece conforme aumenta la duración de pulso. Este efecto puede ser producido por diferentes razones: que el grosor de la capa de material modificada varié o que Δn_o sea diferente para las diferentes duraciones de pulso. Ya que el grosor influye en el periodo de los anillos (número) y Δn_o en la amplitud, de este modo al no observarse un periodo completo el cambio a diferentes duraciones se puede ver afectado de ambos parámetros.

Por otro lado la reflectividad del disco central asociado al régimen de ablación fuerte sufre un descenso de reflectividad, que disminuye conforme se incrementa la duración de pulso.

Adicionalmente a la colección de irradiaciones presentadas en la figura 7.27 se ha estudiado la misma serie pero utilizando una fuente de iluminación de 625 nm, caracterizándose por una variación suave de la modulación a diferentes duraciones de pulso, pero con una mayor amplitud que la mostrada para 460 nm. Se ha estimado el

valor de los cambios de la parte real del índice de refracción así como el grosor de la capa de material modificada. La figura 7.28 a) muestra la evolución del cambio de índice relativo en función de la duración de pulso. Caracterizándose por alcanzar valores entre el -2 % y el -3 %, pero mostrando una variación suave entre diferentes duraciones de pulso de 625 nm y una variación más amplia para 460 nm. En la figura 7.28 b) se observa como el grosor de la capa de material modificada decrece conforme incrementa la duración de pulso.

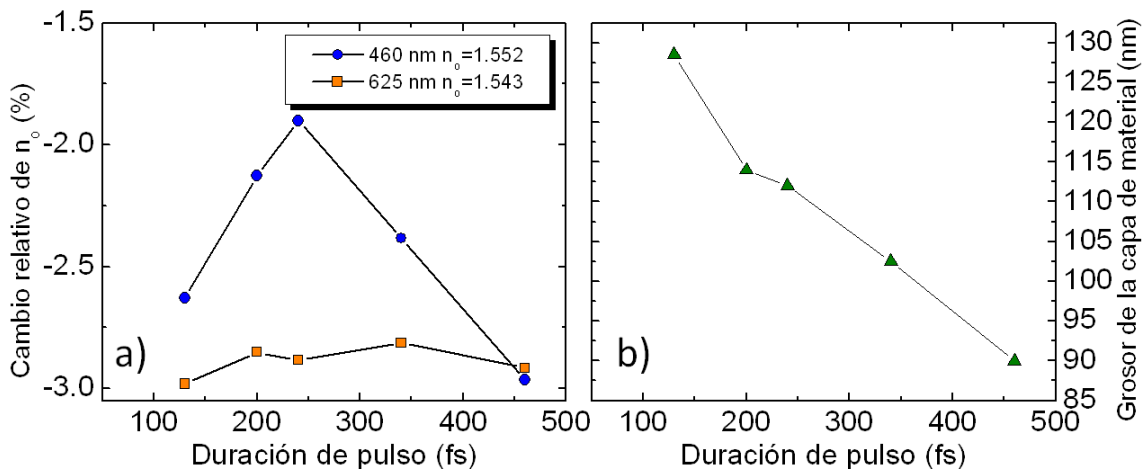


Figura 7.28: (a) variación relativa del índice de refracción y (b) grosor de la capa de material modificada por la acción del láser en cuarzo en función de la duración de pulso.

7.5 Conclusiones

Se puede resumir que los resultados indican visiblemente que la modulación de la reflectividad en materiales dieléctricos irradiados con pulsos láser de femtosegundos es efecto de común para dichos materiales. El cambio en las propiedades ópticas influye en el tipo de patrón resultante a través de las modificaciones en las componentes del índice de refracción complejo. La amplitud de la modulación en la reflectividad depende de la modificación en el índice de refracción mientras que el número de anillos depende del grosor de la capa de material modificado. Se han estudiado cuatro tipos de materiales observándose diferentes comportamientos para cada uno. Se han estudiado los cambios de índice a través del modelo basado en un interferómetro de Fabry-Perot. El grosor de la capa de material modificado se ha estimado a través del modelo interferométrico así como simulando la evolución de la capa de material fundido utilizando la ecuación unidimensional de difusión de calor.

Capítulo 8

Conclusiones

En esta tesis se ha investigado la interacción de pulsos láser ultracortos conformados temporalmente con materiales dieléctricos. Se han llevado a cabo estudios activos, a través de microscopía con resolución temporal para investigar la dinámica de ablación o la integración temporal de emisión de plasma, y pasivos, como son la caracterización de la topografía y de las propiedades ópticas del área irradiada. Asimismo se han estudiado diferentes dieléctricos: sílice vítrea, zafiro, vidrio de fosfato dopado y cuarzo. Las principales conclusiones asociadas a los resultados expuestos en se ordenan a continuación en cuatro bloques temáticos.

Resultados asociados a la topografía de irradiaciones en sílice vítrea y zafiro utilizando pulsos conformados temporalmente.

A partir del estudio de la topografía de los cráteres de irradiación producidos en sílice vítrea y zafiro se han extraído los puntos que se enumeran en las próximas líneas:

- La topografía del área irradiada presenta diferentes regímenes de ablación y diferentes umbrales de modificación en función de la estructura temporal del pulso láser.
- La eficiencia del acoplo de la energía del láser en el material y el balance entre los diferentes mecanismos de ionización se ven afectados por la forma temporal del pulso láser. Concretamente se observa mayor acoplo energético por ionización multifotónica para pulsos cortos en un rango de fluencias moderadas ($<15 \text{ J/cm}^2$) y un acoplo más eficiente por ionización por avalancha para formas de pulso más largas a fluencias elevadas ($>20 \text{ J/cm}^2$).
- El balance de acoplo de energía en el material se ha estimado a través de modelos sencillos que simulan la profundidad de cráter en función de la fluencia, incluyendo términos para los dos procesos de ionización dominantes. Para pulsos cortos (100-200 fs) el modelo se ajusta eficientemente utilizando únicamente un término de ionización multifotónica, pero para pulsos largos (500 fs) es necesaria la inclusión de un término lineal que considere la ionización por avalancha.
- Para irradiaciones en la superficie de zafiro, utilizando trenes de pulsos, se ha observado un perfil de cráter donde una reducción del diámetro conservándose la profundidad. Este efecto topográfico se ha explicado a través de una explosión violenta del material bajo la zona ablacionada, tras ser fundido y sobrecalentado hasta una temperatura crítica.

Dinámica de ablación utilizando pulsos ultracortos conformados temporalmente.

- A través de medidas de microscopía óptica con resolución temporal y medidas de intensidad de plasma integrado temporalmente, se ha observado una correlación directa entre la máxima densidad electrónica generada y la profundidad de ablación.
- Las medidas de emisión de plasma integrado temporalmente y de topografía muestran que los pulsos de 500 fs de duración a fluencias por encima de 30 J/cm^2 son extremadamente eficientes en términos de acoplo energético.
- Se han observado un retardo temporal asociado a la máxima generación de portadores libres para trenes de pulsos en comparación con pulsos por transformada. Este efecto se ha estudiado tanto en zafiro como en sílice vítrea.

Irradiación de dieléctricos con pulsos láser conformados temporalmente con enfoque a cinturas de haz del orden de la micra.

Al irradiar dieléctricos en el régimen de procesamiento de enfoque fuerte, utilizando pulsos afectados de dispersión de tercer orden, es posible obtener cráteres cuya dimensión vertical y lateral es comparable así como modificar dicha relación.

- Es posible reducir la dimensión lateral conservando la profundidad del cráter de ablación modulando el perfil temporal de intensidades del pulso láser. Concretamente se ha comprobado este efecto con trenes de pulsos producidos por diferentes valores de dispersión de tercer orden (del inglés TOD).
- Utilizando pulsos de fs conformados temporalmente, incluyendo pulsos por transformada, se han generado elevaciones en la topografía de la zona irradiada en vidrio de fosfato dopado. A fluencias por debajo 7.5 J/cm^2 , este efecto es aún más singular debido a la ausencia de cráter de ablación, ello confirma el carácter subablato del proceso.
- Se puede modular la altura y la anchura de las elevaciones fotogeneradas en vidrio de fosfato a través de la sintonización del parámetro de TOD, que determina las características de los trenes de pulsos empleados para irradiar la superficie.

Modificación de las propiedades ópticas de materiales dieléctricos irradiados con pulsos láser ultracortos.

Se han observado cambios en las propiedades ópticas de dieléctricos irradiados con pulsos láser de fs conformados temporalmente. Dichas modificaciones han sido investigadas a través del patrón de interferencia en forma de anillos de Newton presente en el área irradiada.

- Los patrones de interferencia han sido observados en todos los dieléctricos estudiados. El origen del efecto está relacionado con una capa de material fundida y resolidificada que yace en la zona ablacionada y cuyas propiedades estructurales han sido modificadas por la acción del láser.
- Los cambios en el índice de refracción complejo se pueden determinar simulando los perfiles de reflectividad utilizando un modelo basado en un interferómetro de Fabry-Perot.
- Es posible controlar los cambios en las componentes del índice de refracción complejo de la capa de material modificada por el láser cambiando la duración del pulso láser utilizado para irradiar.
- En sílice vítrea se produce una modulación del coeficiente de absorción del material remanente debido a la formación de defectos inducidos por la acción del láser a través de la generación y decaimiento de excitones autoatrapados. La variación máxima del coeficiente de absorción ha sido observada para pulsos de 0.5 ps, alcanzando un valor de $\Delta\kappa=+0.026$.
- Los resultados en zafiro, vidrio de fosfato y cuarzo son consistentes con un descenso máximo de la parte real del índice de refracción de un -3 %.
 - En zafiro se ha observado un descenso máximo del $\Delta n_o=-3.6$ %, cuyo origen se puede atribuir a la amorfización del material inicialmente cristalino.
 - En cuarzo al igual que en zafiro, y basándonos en otros estudios, el descenso de índice de refracción se puede atribuir a un cambio de fase cristalina a amorfa inducido por el láser, con una variación de: $\Delta n_o=-3.0$ %.
 - En vidrio de fosfato el descenso se atribuye a un descenso de densidad debido a un aumento de volumen del área irradiada, alcanzando variaciones de índice de refracción máximas de $\Delta n_o=-1.6$ %, para pulsos de 460 fs.

Appendix

Thesis summary and conclusions

A.1 Summary

The interaction of ultrashort laser pulses with dielectrics has been intensively studied over the last decades due to the complexity of its underlying physical mechanisms and its practical applications for laser structuring. Particular attention has been paid to the laser-material energy coupling and relaxation mechanisms, which have been in many cases analyzed by studying the ablation dynamics. Special emphasis has been placed on the study of the temporal evolution of laser-induced plasmas, which can be studied by time-resolved, pump-probe reflectivity, transmission or interferometry measurements. Similarly, several theoretical and modeling studies have been devoted to elucidate the dominant carrier generation mechanisms as a function the relevant material and laser pulse parameters. The comprehension of the role of these parameters is of vital importance for maximizing the laser energy coupling and to favor material structuring with minimal collateral damage. More recently, the use of temporally shaped ultrashort laser pulses has emerged as a powerful tool in laser material processing, enabling to selectively the control different ionization processes as shown by Englert and coworkers. They performed experiments using shaped pulses in the form of intensity decreasing/increasing pulse trains generated by introducing third order dispersion in the spectral phase of an initially transform-limited pulse.

The aim of this thesis is to investigate the interaction of temporally shaped ultrashort laser pulses with dielectric materials. To this end we have studied the topography, the ablation dynamics and the permanent changes in the complex refractive index of the irradiations in a variety of dielectric materials.

The next paragraphs address a concise description of the methodology and content included in each chapter.

Theoretical background and experimental methods.

Chapter 2 provides a brief description of the physical mechanisms involved in laser-dielectric interaction, as well as it describes the mathematical formalism of the laser electric field temporal dependence. Firstly the excitation and relaxation mechanisms of the material upon irradiation using fs-laser pulses are explained, including a detailed discussion of their associated temporal range. The most relevant excitation and redistribution mechanisms are presented: multiphoton

ionization (MPI) and avalanche ionization (AI), and exciton pair creation. On the other hand different types of ablation processes are introduced, gentle and strong ablation. The second part describes the temporal evolution of the fs-laser's electric field and its relation to the spectral phase expansion, in order to set the basis of the temporal pulse shaping technique. Finally, the last section introduces concepts of nonlinear optics (Kerr effect, second harmonic generation, optical Kerr gating) and its relation to temporal characterization techniques of ultrashort laser pulses (autocorrelation and frequency resolved optical gating).

The experimental arrangements employed throughout the thesis are explained in chapter 3. The ultrashort temporal pulse shaper system is described in detail. Special consideration has been taken explaining the 4f-system optical design and its implementation, as well as describing the operation and calibration of the spatial light modulator (SLM). The frequency resolved optical gating system for pulse characterization is described showing an example of the temporal profile retrieved for a pulse burst. The last section of the chapter is devoted to the description of the fs-time resolved pump and probe microscopy system, which includes the upgrades carried out for optimizing (prism compressor) and measuring (cross-correlation arrangement) the temporal resolution.

Results and discussion.

Chapter 4 presents the study of the material topography and plasma dynamics resulting from the interaction of temporally shaped ultrashort laser pulses with fused silica. First the effect of pulse duration is investigated by monitoring topography changes in the irradiated area and the temporally integrated plasma signal. Based on the results the balance of the laser energy coupling via multiphoton ionization and avalanche ionization is discussed. In order to quantify the relative weight of the mechanisms in terms of energy coupling, we have employed a simplified physical model based on single rate equation. Besides, an adaptation of a graph elaborated by B. Rethfeld, where the carrier density ratio is assessed for MPI and AI mechanisms, has been exploited for the same goal. Moreover, we have investigated the energy coupling efficiency of pulse trains to fused silica, exploiting the information of the electron plasma dynamics for the temporal design. Finally, we investigate the ablation dynamics by studying the evolution of the transient reflectivity upon irradiation with transform-limited pulses, stretched pulses and double pulses with positive and negative envelopes.

Chapter 5 presents a systematic study of irradiation of sapphire with different temporal laser pulse forms. The main purpose of the study is inducing topography modifications on the sample surface with a controllable lateral/vertical aspect ratio. For this particular goal we have employed temporal pulse shapes of potential interest to alter the energy coupling and consequently the features of the topography, by tuning the coefficients of the spectral phase series expansion. In a second step the topography irradiations were characterized by optical interferometry, discarding and preserving the election of different temporal pulse shapes. We found that using trains of pulses with negative envelope, generated by adding third order dispersion, is possible to reduce the crater diameter while preserving the depth. In the last part of this chapter the study of the ablation dynamics upon irradiation using transform-limited pulses and the optimal train of pulses is presented. In addition we performed SEM measurements of the sample surface in order to elucidate the formation mechanism for this type of crater profiles in sapphire.

Chapter 6 investigates the interaction of ultrashort laser pulse bursts with sapphire and phosphate glass by focusing the laser beam near the diffraction limit. This work was carried out at Kassel University in the group of Prof. Thomas Baumert. Specifically, we investigate the features of the topography of the irradiated area by performing AFM measurements. The AFM measurements were made in collaboration with T. Ezquerra's group from Instituto de Estructura de la Materia (CSIC). In sapphire, we have observed the presence of two ablation regimes featuring a reduction of the lateral size while it preserves the crater depth. For phosphate glass sample, we have observed the formation of an elevated rim surrounding the crater. Moreover, here we have found that the surface swelling is produced below the ablation threshold fluence. For the experiment in phosphate glass, we performed a set of irradiations by modulating the TOD.

Chapter 7 summarized the study of the optical changes induced at the surface of dielectric materials upon femtosecond laser irradiation. The changes are attributed to a sub-micrometric layer of molten and re-solidified material underneath the laser-ablated area featuring optical constants. The layer acts as a micro Fabry-Perot etalon, which has been confirmed through optical microscopy measurements performed with different illumination wavelengths, revealing interference patterns in form of wavelength-dependent Newton rings. While this behavior has been recently reported for phosphate glass, we find that it is a

general phenomena in dielectrics and also occurs at fluences above the ablation threshold. In this study we have investigated four different dielectric materials, namely fused silica, sapphire, phosphate glass and quartz, at fluences above and below the ablation threshold. We show that from an analysis of the Newton rings the changes in the complex refractive index ($\Delta\kappa$, Δn_o) as well as the thickness of the laser modified layer can be determined. In addition we compare our results for the thickness of the modified layer to calculations based on a one dimensional heat conduction equation.

A.2 Conclusions

In this thesis manuscript we have investigated the interaction of temporally shaped ultrashort laser pulses with dielectric materials. As active measurements time-resolved microscopy to investigate the dynamics of temporal integration ablation or plasma emission have been carried out. As post-processing measurements, the topography and the optical properties of the irradiated area were characterized in different dielectrics. Key findings related to the results are presented below in four thematic blocks.

Irradiations topography generated using temporally shaped fs-laser pulses in fused silica and sapphire

The main conclusions extracted from the irradiation topography in fused silica and sapphire samples are pointed out in the next lines:

- The topography of the irradiated area illustrates different ablation regimes and different modification thresholds depending on the temporal shape of the laser pulse.
- The laser temporal shape has a direct influence on the energy coupling in the material and the weight of different ionization mechanisms. Specifically it has been found that for moderate fluences ($<15 \text{ J/cm}^2$) shorter pulses are efficiently coupled via MPI and for longer pulses at higher fluences ($>20 \text{ J/cm}^2$) are efficiently coupled through AI.
- The energy coupling in the material through different mechanisms is estimated by using a simple model which simulates the depth of crater as a function of the fluence, including terms for the two dominant ionization

processes. For short pulses (100-200 fs) the model fits using only a MPI term, but for long pulses (500 fs) it requires the addition of a linear term in order to consider avalanche ionization.

- For irradiations on sapphire surface using pulse trains, it has been observed a reduction of lateral size of the ablation crater while the depth is preserved. This effect is explained in terms of violent explosion of the material under the ablated area after being melted and superheated to a critical temperature.

Ablation dynamics of dielectrics upon irradiation using temporally shaped fs-laser pulses

- The studies using fs-time resolved microscopy and temporally integrated intensity plasma measurements have revealed a direct correlation between the highest electron density generated and the ablation depth.
- The topography profiles and the temporally integrated intensity plasma measurements have shown that 500 fs laser pulses at a fluence range over 30 J/cm² are extremely efficient in terms of energy coupling.
- The plasma dynamics shows that there is a temporal delay linked to the maximum density carrier generation upon irradiating the material using trains of pulses compared with the results provided using transform-limited pulses. This effect has been observed both in fused silica and sapphire samples.

Irradiation of dielectric materials using bursts of pulses and focusing the laser beam to tight beam waists

- It is possible to reduce the lateral dimension while preserving the ablation crater depth by modulating the laser temporal profile. Specifically, it has been addressed the effect of trains of pulses induced by introducing different values of TOD.
- It is feasible to generate surface swelling in the topography of irradiation using temporally shaped laser pulses, even using transform-limited ones. For fluences below 7.5 J/cm², the fact that there is no ablation crater makes the effect more remarkable, probing the sub-ablative character of the process.
- It is possible to shape the photo-induced rim and height in phosphate glass by

tuning the TOD parameter, which determines the features of the pulse trains used to irradiate the sample surface.

Modification of the optical properties of dielectric materials irradiated using ultrashort laser pulses

The results have revealed that it is possible to induce changes in the optical properties by irradiating dielectric surface. Such modifications have been investigated using the interference pattern in form of Newton rings present over the ablated area.

- The interference patterns have been observed for every dielectric sample studied. The origin of this effect has been linked to a molten and re-solidified layer underneath the ablated region, whose optical properties have been modified by the laser.
- The changes induced in the complex refractive index can be quantified by simulating the reflectivity profiles using a model based on a Fabry-Perot interferometer.
- It is possible to control the changes in the refractive index changes of the modified layer by changing the laser pulse duration.
- In fused silica a modulation of the absorption coefficient has been observed, which has been explained through the formation of defects induced by the laser through the generation and decay of excitons.
- The results in sapphire, phosphate glass and quartz are consistent with a maximum decrease of the real part of the refractive index of -3 %.

Bibliografía

- [Akt03] S. Akturk, M. Kimmel, P. O'Shea, R. Trebino, "Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulses using GRENOUILLE", *Optics Express* **11** (5) , pp. 491-501, (2003).
- [Art99] R. Artigas, A. Pintó, y F. Laguarda, SPIE 3824, 93 (1999).
- [Art01] R. Artigas, Estudio y desarrollo de sistemas perfilométricos sin contacto basados en el concepto de la microscopia confocal, (Tesis Doctoral, UPC, 2001).
- [Art04] R. Artigas, F. Laguarda, C. Cadevall, M. L. Novella, F. Rominsky, y A. Wójt, 3D shape and texture on the micro and nano-scales using a new dual-technology optical sensor head, VDI-Berichte 1844, 121 Ed. VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, (2004).
- [Asi98] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfred, M. Strehle, G. Gerber, "Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses", *Science*, **282**, 919-22 (1998).
- [Ash97] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wahmer, and E. E. B. Campbell, "Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses", *Appl. Surf. Sci.* **120**, 65 (1997).
- [Bar96] L. P. Barry, P. G. Bollond, J. M. Dudley, J. D. Harvey, R. Leonhardt, "Autocorrelation of ultrashort pulses at 1.5 μ m based on nonlinear response of silicon photodiodes", *Electronics Letters* **32** (20) , pp. 1922-1923 (1996).
- [Bad88] P. Bado, M. Pessot, J. Squier, G. Mourou y D. Harter. "Regenerative amplification in alexandrite of pulses from specialized oscillators". *IEEE J. Quantum Elect.* 24, (1988) pág. 1167.
- [Ball13] P. Balling y J. Schou, "Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics: Basics and applications for thin films", *Reports on Progress in Physics* 76 (3) , art. no. 036502, (2013).

- [Bau97] T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, "Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback," *Appl. Phys. B* 65, 779–782 (1997).
- [Ben07] A. Ben-Yakar, A. Harkin, J. Ashmore, R. L. Buer, H. A. Stone, "Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 1447-1459, (2007).
- [Blo74] N. Bloembergen, "Laser-induced electric breakdown in solids", *IEEE J. Quantum Electron.* QE10 375–86, (1974).
- [Boy92] Robert W. Boyd *"Nonlinear Optics"*, Academic Press (1992).
- [Bra90] J. L. Brand and A. C. Tam, "Mechanism of picosecond ultraviolet laser sputtering of sapphire at 266 nm", *Appl. Phys. Lett.* 56, 883 (1990).
- [Bri01] Brixner T., Gerber G., "Femtosecond polarization pulse shaping" *Opt. Lett.* 26 557–9 (2001).
- [Bul04] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel y E. E. B. Campbell, "Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials", *Phys. Rev. B* **69**, 054102, (2004).
- [BW80] M. Born y E. Wolf, *Principles of Optics* (Oxford Pergamon, 1980).
- [Chri09] B. H. Christensen, P. Balling, "Modeling ultrashort-pulse laser ablation of dielectric materials", *Phys. Rev. B* **79** (15), (2009).
- [Chow05] I. H. Chowdhury, A. Q. Wu, X. Xu, A. M. Weiner, "Ultra-fast laser absorption and ablation dynamics in wide-band-gap dielectrics", *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 81, 1627 (2005).
- [Del94] K.W. DeLong, R. Trebino, "Improved ultrashort pulse retrieval algorithm for Frequency-Resolved Optical Gating", *J. Opt. Soc. Am.*, **A11** 2429 (1994)
- [Del96] K.W. DeLong, D. N. Fittinghoff , R. Trebino, "Practical Issues in

- Ultrashort Laser-Pulse Measurement Using Frequency-Resolved Optical Gating”, *IEEE J. of Quantum Electron.*, **32** 1253 (1996).
- [Du94] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier y G. Mourou. “Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs”. *Appl. Phys. Lett.* **64**, (1994).
- [Dud02] N. Dudovich, D. Oron, Y. Silberberg, “Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy”, *Nature* **418** (6897), 512-514
- [Dug97] M. A. Dugan, J. X. Tull, and W. S. Warren, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2348 (1997).
- [Ein05] Einstein, Albert "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". *Annalen der Physik* **17** (6): 132–148 (1905).
- [Eng08] L. Englert, M. Wollenhaupt, L. Haag, C. Sarpe-Tudoran, B. Rethfeld, T. Baumert, "Material processing of dielectrics with temporally asymmetric shaped femtosecond laser pulses on the nanometer scale", *Appl. Phys. A*, **92**, 749 – 753, (2008).
- [Eng12] L. Englert, M. Wollenhaupt, C. Sarpe, D. Otto and T. Baumert, "Morphology of nanoscale structures on fused silica surfaces from interaction with temporally tailored femtosecond pulses", *J. Laser Appl.* **24**, (2012).
- [EPS86] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa y E. Hanamura, *Excitronic Processes in Solids* (Springer, Berlin-Heidelberg-Mew York) (1986).
- [Fer07] A. Ferrer, V. Diez-Blanco, A. Ruiz, J. Siegel y J. Solis, “Deep subsurface optical waveguides produced by direct writing with femtosecond laser pulses in fused silica and phosphate glass”, *Applied Surface Science* **254**, 1121 (2007).

- [Fie08] H. Fielding, M. Shapiro, T. Baumert, "Coherent Control", J. Phys. B., Special Issue on Coherent Control, **41**, 070201 (2008).
- [Fra61] P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics". Physical Review Letters **7** (4): 118, (1961).
- [Fro83] Froehly C., Colombeau B., Vampouille M., "Shaping and analysis of picosecond light pulses" Prog. opt. **20** 65–153, (1983).
- [Fru04] E. Frumker, D. Oron, D. Mandelik, Y. Silberberg, "Femtosecond pulse-shape modulation at KHz rates", Opt. Lett. **29**, 890-92, (2004).
- [Gae00] A. L. Gaeta, Phys. Rev. Lett. **84**, 3582 (2000).
- [Gaw08] W. Gawelda, D. Puerto, J. Siegel, A. Ferrer, A. Ruiz de la Cruz, H. Fernandez, and J. Solis "Ultrafast imaging of transient electronic plasmas produced in conditions of femtosecond waveguide writing in dielectrics", Applied Physics Letters **93**, 121109 (2008).
- [Ger71] R. Gerchberg, W. O. Saxton, "A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures", Optik **35**, 237 (1971).
- [Goe31] M. Goepfert-Mayer, "Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen". Ann Phys **9** (3): 273–95. Bibcode 1931AnP...401..273G. doi:10.1002/andp.19314010303. (1931).
- [Gor03] T. Gorelik, M. Will, S. Nolte, A. Tuennermann, U. Glatzel, "Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz", Appl. Phys. A **76** 309 (2003).
- [Gui02] S. Guizard, A. Semerok, J. Gaudin, M. Hashida, P. Martin, F. Quéré, "Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics: Measurement and modelisation of crater profiles", Applied Surface Science **186** (1-4), pags. 364-368, (2002).
- [Gui10] S. Guizard, N. Fedorov, A. Mouskeftaras, S. Klimentov, "Femtosecond

laser ablation of dielectrics: Experimental studies of fundamental processes”, AIP Conference Proceedings 1278 , pags. 336-346, (2010).

- [Hac01] M. Hacker, et al., “Iterative Fourier algorithm for phase only pulse shaping”, *Opt. Express* **9**, 191-199 (2001).
- [Han76] E. G. Hanson, Y. R. Shen, G.K.L. Wong, *Phys. Rev.* **A14** 1281 (1976).
- [HEC02] E. Hecht, “Optics”, Addison-Wesley, (2002).
- [Hel63] J.L. Helfrich, G.F. Blizard Jr., “Streak camera for laser emission studies”, *Rev. Sci. Inst.* **34** (11), (1963).
- [Her12] J. Hernandez-Rueda, D. Puerto, J. Siegel, M. Galvan-Sosa y J. Solis, *Applied Surface Science*, **258**, 9389–9393 (2012).
- [Her91] J. P. Heritage, E. W. Chase, R. N. Thurston, and M. Stern, presented at the Conference on Lasers and Electro-optics, Baltimore, (1991).
- [Hna05] C. Hnatkovska, R. S. Taylor, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, “High-resolution study of photoinduced modification in fused silica produced by a tightly focused femtosecond laser beam in the presence of aberrations” *J.Appl.Phys.* **98**, 013517 (2005).
- [HPQ96] Handbook of Physical Quantities, edited by I. S. Grigoryev, E. Z. Meilkhov y A. A. Radzig, CRC Press, Boca Raton, FL, (1996).
- [Huo07] N. Huot, R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, C. Mauclair and E. Audouard, “Analysis of the effects of spherical aberration on ultrafast laser-induced refractive index variation in glass”, *Opt. Express* **15**, 12395 (2007).
- [Iac99] C. Iaconis, I. A. Walmsley, “Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **35** (4) , pp. 501-509, (1999).

- [Ihl92] J. Ihlemann, B. Wolff y P. Simon. "Nanosecond and femtosecond excimer laser ablation of fused silica". *Appl. Phys. A* **54**, (1992).
- [Ita02] J. Itatani, F. Quéré, G. L. Yudin, M. Yu. Ivanov, F. Krausz, P. B. Corkum, "Attosecond streak camera", *Phys. Rev. Lett.* **88** (17), (2002).
- [Jah06] S. Jahn, P. A. Madden, y M. Wilson, *Phys. Rev. B* **74**, 024112 (2006).
- [Jia08] L. Jiang, H.L. Tsai, "A plasma model combined with an improved two-temperature equation for ultrafast laser ablation of dielectrics", *Journal of Applied Physics* 104 (9), (2008).
- [Kai 61] W. Kaiser and C.G.B. Garrett, "Two-photon excitation in CaF₂:Eu²⁺," *Physical Review Letters* **7**, 229–232 (1961).
- [Kai00] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon, *Phys. Rev. B* **61**, 11437 (2000).
- [Kan94] D. J. Kane, G. Rodriguez, A.J. Taylor, "Simultaneous Measurement of two ultrashort laser pulses from a single spectrogram in a single shot", *J. Opt. Soc. Am.*, **A11** 935 (1994).
- [Ker1975] John Kerr, "XL. A new relation between electricity and light: Dielectrified media birefringent", *Philosophical Magazine Series 4*, Volume 50, Issue 332, 1875, DOI: 10.1080/14786447508641302.
- [Kig] Kigre Inc., <http://www.kigre.com/files/mm2data.pdf>
- [Köh11] J. Köhler, M. Wollenhaupt, T. Bayer, C. Sarpe, T. Baumert, "Zeptosecond precision pulse shaping", *Opt. Express*, 2011, 19 (12), 11638 – 11653, (2011).
- [Kud05] V. Kudriagov, E. Gaizauskas, V. Sirutkaitis, "Beam transformation and permanent modification in fused silica induced by femtosecond filaments", *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 2619 (2005).
- [Lev01] R. J. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, "Selective bond dissociation and

rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses", *Science* **292** (5517), 709-713, (2001).

- [Lin96] D. von der Linde y H. Schueler, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2216 (1996)
- [LPM10] R. Stoian, M. Wollenhaupt, T. Baumert and I. V. Hertel "Laser Precision Microfabrication ("Temporal Pulse Tailoring in Ultrafast Laser Manufacturing Technologies")", *Springer Series in Materials Science Vol. 135*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, Capítulo 5, 121 -144, (2010).
- [Lu95] Y. L. Lu, y N. B. Ming, *J. Mater. Res. Sci.* **30**, 5705 (1995).
- [Mai60] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature* **187** 4736, 493-494 (1960).
- [Mao04] S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite y P. Martin, "Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics", *Appl. Phys. A* **79**, 1695 (2004).
- [Mar97] P. Martin, S. Guizard, Ph. Daguzan, G. Petite, P. D'Oliveira, P. Meynadier, M. Perdix, *Phys. Rev. B* **55**, 5799 (1997).
- [Mar75] J. Marburger. "Self-focusing: theory". *Prog. Quantum Elect.* **4**, (1975).
- [Maj04] A. Major, F. Yoshino, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison y P. W. E. Smith, *Opt. Lett.* **29**, 602 (2004).
- [New67] G. H. C. New and J. F. Ward, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 556 (1967).
- [New1] Appl. Note No. 33, Technology and Applications Center Newport Corporation (www.newport.com).
- [New2] Appl. Note No. 27, Technology and Applications Center Newport Corporation (www.newport.com) .
- [Ond05] S. Onda, W. Watanabe, K. Yamada, K. Itoh, "Study of filamentary damage in synthesized silica induced by chirped femtosecond laser

pulses”, *J. Opt. Soc. Am. B* **22** (11), (2005).

- [Owy71] A. Owyong, R. W. Hellwarth, N. George, *Phys. Rev.*, **A4** 2342 (1971).
- [Pra03] A. Prakelt, M. Wollenhaupt, A. Assion, Ch. Horn, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, T. Baumert, "Compact, robust, and flexible setup for femtosecond pulse shaping", *Rev. Sci. Instr.* **74**, 4950 (2003).
- [Pue10] D. Puerto, J. Siegel, W. Gawelda, M. Galvan-Sosa, L. Eherentraut, J. Bonse y J. Solis, *J. Opt. Soc. of Am. B* **27**, 1065- 1076 (2010).
- [Pue12] D. Puerto, J. Siegel, A. Ferrer, J. Hernandez-Rueda, J. Solis, "Correlation of the refractive index change at the surface and inside phosphate glass upon femtosecond laser irradiation", *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 2665 (2012).
- [Quo00] C. Quoix, G. Hamoniaux, A. Antonetti, J.-C. Gauthier, J.-P. Geindre, P. Audebert, "Ultrafast plasma studies by phase and amplitude measurements with femtosecond spectral interferometry", *J. Quant. Spect. Rad. Transf.* **65** 455. (2000).
- [Ret04a] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, S.I. Anisimov, "Excitation-melting-ablation: Theoretical investigations of key processes during ultrashort pulsed laser machining", *Appl. Phys. A* **79**, 767 (2004).
- [Ret04b] B. Rethfeld, "Unified Model for the Free-Electron Avalanche in Laser-Irradiated Dielectrics", *Phys. Rev. Lett.* , **92**, 187401, (2004).
- [Ret06] B. Rethfeld, "Free electron generation in laser-irradiated Dielectrics", *Phys. Rev. B* **73**, 035101, (2006).
- [Ric12] S. Richter, F. Jia, M. Heinrich, S. Döring, U. Peschel, A. Tünnermann, S. Nolte, "The role of self-trapped excitons and defects in the formation of nanogratings in fused silica", *Opt. Lett.* **37** (4) (2012).
- [Rich59] B. Richards, E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical systems II," *Proc. R. Soc. London Ser. A* **253**, 358–379 (1959).

- [Run02] A. Rundquist, A. Efimov, D. H. Reitze, "Pulse shaping with the Gerchberg-Saxton algorithm", *J. Opt. Soc. Am.*, **B19** 2468 (2002).
- [Sar98] H. P. Sardesai, C. Chang, A. M. Weiner, "A femtosecond code division multiple-access communication system test bed", *J. Lightwave Technol.* **16** 1953 (1998).
- [Sar12] C. Sarpe, J. Köhler, T. Winkler, M. Wollenhaupt, T. Baumert, "Real-time observation of transient electron density in water irradiated with tailored femtosecond laser pulses", *New Journal of Physics* **14**, art. no. 075021, (2012).
- [Sen05] K. Seneschal, F. Smektala, B. Bureau, M. L. Floch, S. Jiang, T. Luo, J. Lucas, N. Peyghambarian, *Mater. Res. Bull.* **40**, 1433 (2005).
- [Sch03] Schott Glass Catalogue (2003)
- [Sha83a] C. V. Shank, *Science* **219**, 1027 (1983).
- [Sha83b] C. V. Shank, R. Yen, y C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 900 (1983).
- [She75] Y. Shen. "Self focusing: experimental". *Prog. Quantum Elect.* **4**, (1975)
- [She84] Y. R. Shen *"The Principles of Nonlinear Optics"*, Wiley Interscience (1984).
- [Sie90] Anthony E. Siegman, "New developments in laser resonators", *Proc. SPIE* **1224**, Optical Resonators, 2-14, (1990).
- [Sie07] J. Siegel, D. Puerto, W. Gawelda, G. Bachelier, J. Solis, L. Ehrentraut y J. Bonse. "Plasma formation and structural modification below the visible ablation threshold in fused silica upon femtosecond laser irradiation". *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007).
- [Son93] K.S. Song, R.T. Williams, "Self-Trapped Excitons", Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1993).

- [Stj06] Stojanovic, N. , Von Der Linde, D., Sokolowski-Tinten, K. , Zastra, U., Perner, F., Förster, E., Sobierajski, R., Nietubyc, R., Jurek, M., Klinger, D., Pelka, J., Krzywinski, J., Juha, L., Cihelka, J., Velyhan, A., Koptyaev, S., Hajkova, V., Chalupsky, J., Kuba, J., Tschentscher, T., Toleikis, S., Düsterer, S., Redlin, H., “Ablation of solids using a femtosecond extreme ultraviolet free electron laser”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89 (24), (2006).
- [Sto00] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, y E. E. B. Campbell, “Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3 ”, *Phys. Rev. B* **62**, 13167 (2000).
- [Sto05] R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, S. W. Winkler, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, C. Fotakis, I. M. Burakov, N. M. Bulgakova, “Temporal pulse manipulation and consequences for ultrafast laser processing of materials”, *Opt. Eng.* **44**, 5 (2005).
- [Stre02] A. M. Streltsov, N. F. Borrelli, “Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses”, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (10), (2002).
- [Stri85] D. Strickland and G. Mourou, “Compression of amplified chirped optical pulses”, *Opt. Commun.* **56**, 219 (1985).
- [Stu95] B. Stuart, M. Feit, A. Rubenchik, B. Shore y M. Perry. “Laser induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses”. *Phys. Rev. Lett.* **74**, (1995).
- [Stu96] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore y M. D. Perry. “Nanosecond-to-femtosecond laserinduced breakdown in dielectrics”. *Phys. Rev. B* 53, (1996).
- [Sut03] R. L. Sutherland “*Handbook of Nonlinear Optics*”, Marcel Dekker (2003).

- [Sud02] L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz, “Femtosecond Laser-Induced Damage and Filamentary Propagation in Fused Silica”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186601 (2002).
- [Sun05] Q. Sun, H. Jiang, Y. Li, Z. Wu, H. Yang, y Q. Gong, *Opt. Lett.* **30**, 320 (2005).
- [Tul97] J. X. Tull, et al., High resolution ultrafast laser pulse shaping and its applications, *Adv. Magn. Opt. Reson.* 20, 1-56 (1997).
- [Tre71] E. B. Treacy, “Measurement and Interpretation of Dynamic Spectrograms of Picosecond Light Pulses”, *J. Appl. Phys.*, **42** 3848 (1971).
- [Tre93] R. Trebino, D. J. Kane, “Using Phase Retrieval to measure the intensity and phase of Ultrashort-pulses: Frequency-Resolved Optical Gating”, *J. Opt. Soc. Am.*, **A10** 1101 (1993).
- [Tre94] R. Trebino, K.W. DeLong, D. J. Kane, “*Comparison of Ultrashort-pulse Frequency-Resolved Optical Gating Traces for Three Common Beam Geometries*”, *J. Opt. Soc. Am.*, **B11** 1595 (1994).
- [Tre97] R. Trebino, K.W. DeLong, D. J. Kane, “Measuring Ultrashort Laser Pulses in the Time-Frequency Domain Using Frequency-Resolved Optical Gating” *Rev. Sci. Instrum.*, **68** 3277 (1997).
- [Urb82] G. Urbain, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract. Fr.* **19**, 55 (1982).
- [Vas99] A. N. Vasil’ev, Y. Fang y V.V. Mukhailin, *Phys. Rev. B* **60**, 5340 (1999).
- [Wal09] I. A. Walmsle, C. Dorrer, “Characterization of ultrashort electromagnetic pulses”, *Adv. Opt. Photon.* 1, 308–437 (2009).
- [War93] W. S. Warren, H. Rabitz, M. Dahleh, “Coherent control of quantum dynamics: the dream is alive”, *Science* **259**, 1581-89 (1993).

- [Wei92] A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, J. R. Wullert, "Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element liquid crystal phase modulator", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28 (4), pp. 908-920, (1992).
- [Wei00] A. M. Weiner, "Femtosecond pulse shapping using spatial light modulators", *Rev. Sci. Instr.* **71**, 1929 (2000).
- [Wei08] P. Weinberger, "John Kerr and his effects found in 1877 and 1878", *Philosophical Magazine Letters* **88** (12), 897-907 (2008).
- [Wol09] M. Wollenhaupt, L. Englert, A. Horn and T. Baumert, "Control of Ionization Processes in High Band Gap Materials", *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, , **4**, 144 - 151, (2009).
- [Wol10] M. Wollenhaupt, L. Englert, A. Horn and T. Baumert, "Temporal femtosecond pulse tailoring for nanoscale laser processing of wide-bandgap materials", *Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XIV, Proc. of SPIE*, (2010).
- [Wolf59] E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical systems I," *Proc. R. Soc. London Ser. A* 253, 349-357 (1959).
- [Wu05] A. Q. Wu, I. H. Chowdhury, y X. Xu, *Phys. Rev. B* **72**, 085128 (2005).
- [Yab72] E. Yablonovitch y N. Bloembergen. "Avalanche ionization and limiting diameter of filaments induced by light-pulses in transparent media". *Phys. Rev. Lett.* **29**, 907 (1972).
- [Yar97] A. Yariv "*Optical Electronics in Modern Communications*", Oxford (1997).
- [Zew88] Zewail, A.H. "Laser femtochemistry", *Science* **242** (4886), pags. 1645-1653, (1988).
- [Zew89] T. S. Rose, M. J. Rosker, A. H. Zewail, "Femtosecond real-time probing

of reactions. IV. The reactions of alkali halides”, *The Journal of Chemical Physics* **91** (12), pags. 7415-7436 (1989).

- [Zew96] P. Y. Cheng, D. Zhong, A. H. Zewail, “Femtosecond real-time probing of reactions. XXI. Direct observation of transition-state dynamics and structure in charge-transfer reactions”, *Journal of Chemical Physics* **105** (15), pags. 6216-6248 (1996).

Lista de publicaciones

Publicaciones relacionadas con el trabajo de tesis:

[2013] J. Hernandez-Rueda, J. Siegel, M. Galvan-Sosa, A. Ruiz de la Cruz, and J. Solis, "Surface structuring of fused silica with asymmetric femtosecond laser pulse bursts", *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 30, No. 5, 1352-1356

[2012] D. Puerto, J. Siegel, A. Ferrer, J. Hernandez-Rueda, and J. Solis, "Correlation of the refractive index change at the surface and inside phosphate glass upon fs laser irradiation", *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 29, No. 10, 2665-2668.

[2012] J. Hernandez-Rueda, J. Siegel, D. Puerto, M. Galvan-Sosa, W. Gawelda, and J. Solis, "Ad-hoc design of temporally shaped fs laser pulses based on plasma dynamics for deep ablation in fused silica", *Applied Physics A* DOI: 10.1007/s00339-012-7238-2.

[2011] J. Hernandez-Rueda, D. Puerto, J. Siegel, M. Galvan-Sosa, J. Solis, "Plasma dynamics and structural modifications induced by femtosecond laser pulses in quartz", *Applied Surface Science* 258 (23) DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.12.020

Otras publicaciones:

[2013] M. Galvan-Sosa, J. Portilla, J. Hernandez-Rueda, J. Solis, "Optimization of ultra-fast interactions using laser pulse temporal shaping controlled by a deterministic algorithm", *Applied Physics A*, DOI: 10.1007/s00339-013-7696-1.

[2011] J. Hernandez-Rueda, A. Savoia, W. Gawelda, J. Solis, B. Mansart, D. Boschetto, J. Siegel, "Coherent optical phonons in different phases of Ge₂Sb₂Te₅ upon strong laser excitation", *Applied Physics Letters* 98, 251906 También publicada en: *Virtual Journal of Ultrafast Science*, 10 (7), July 2011.

Publicaciones en preparación o enviadas a revistas:

[2013] J. Doster, G. Baraldi, J. Gonzalo, J. Solis, J. Hernandez-Rueda, J. Siegel, "Tailoring the optical response of an embedded silver nanoparticle layer using nano- and femtosecond laser pulses", Enviada a Optics Letters.

[2013] J. Hernandez-Rueda, J. Siegel, M. Galvan-Sosa, A. Ruiz de la Cruz, J. Solis , "Surface structuring of sapphire upon irradiation using temporally shaped femtosecond laser pulses", En preparación.

[2013] M. Galvan-Sosa, J. Portilla, J. Hernandez-Rueda, J. Siegel, L. Moreno, J. Solis, "Pre-determined step search versus Evolutionary algorithms in optimal control of fs-laser pulse shaping: searching with a waltz", Physical Review A.

[2013] J. Hernandez-Rueda, J. Siegel, M. Garcia-Lechuga, J. Solís, "Femtosecond laser-induced refractive index change in dielectrics: study of the Newton rings pattern", Journal of the Optical Society of America B.

[2013] J. Hernandez-Rueda, N. Götte, B. Zielinski, M. Soccio, J. Siegel, C. Sarpe, M. Wollenhaupt, T. A. Ezquerro, J. Solís, T. Baumert, "Fabrication of tailored nanopits and nanobumps with temporally shaped ultrashort laser pulses in wide and moderate bandgap dielectrics".