

## **CAPÍTULO I:**

### **ASPECTOS GENERALES DE LA OXIDACIÓN DEL TITANIO CON LÁSER.**

---

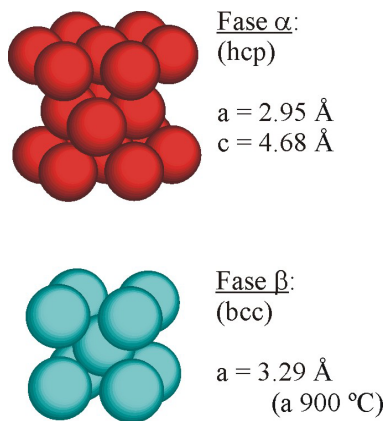
En este capítulo se realiza una breve descripción de algunos de los aspectos generales más importantes asociados al procesado del titanio con láser. En primer lugar se describen las principales propiedades del titanio y sus óxidos, así como sus aplicaciones tecnológicas más importantes. A continuación, se realiza una introducción a los procesos físicos y químicos que ocurren al interaccionar la radiación láser con la superficie de un sólido y se particulariza al caso del titanio y su oxidación. Finalmente, dado que en este trabajo se estudia el origen del color que adquieren las muestras tratadas con láser, se hace una breve descripción de las posibles causas de formación del color en materiales sintetizados en capa fina.

## **I.1 El titanio y los óxidos de titanio.**

### ***I.1.1 Titanio.***

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es  $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ . La capa d incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias +2, +3 y +4 y, además, formar soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. Este metal ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre (su concentración es del 0.8% en peso del total) y el cuarto entre los metales más empleados habitualmente, a continuación del Al, Fe y Mg. El titanio se encuentra muy diseminado en la Tierra en forma de dióxidos de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la pseudobrookita. Las menas que contienen minerales de titanio están ampliamente distribuidas y son muchos los países que poseen depósitos explotables [Albert]. Los minerales principales, la ilmenita ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) y el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) se encuentran en rocas y en ciertas arenas de playa. Así, la ilmenita, romboédrica, frecuentemente se haya asociada a la magnetita, mientras que el rutilo, tetragonal, aparece en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Otros minerales que aparecen junto al rutilo son la anatasa y la brookita, ambas  $\text{TiO}_2$  tetragonal y romboédrico, respectivamente, siendo el rutilo el más abundante de todos. Aunque todos estos minerales se encuentran muy dispersos, los depósitos de importancia comercial, es decir, con una gran concentración de titanio, son pocos y están limitados a ciertas localidades de Canadá, Estados Unidos, América del Sur, Noruega y sur de Australia. La transformación del mineral natural a titanio metálico puro consiste, en esencia, en la cloración de las menas de ilmenita o rutilo para formar tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) y, posteriormente, la reducción de éste mediante magnesio fundido en una atmósfera de argón para evitar la oxidación (método de Kroll) [Morrall]. Debido a las dificultades de extracción y transformación, el titanio metálico resulta caro comparado con otros metales de uso más extendido. Sin embargo, sus excelentes propiedades mecánicas lo convierten en uno de los metales más atractivos en un gran número de aplicaciones industriales.

El titanio en estado metálico es un material alotrópico, es decir, puede existir en más de una forma cristalográfica. A temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) cuya densidad es de  $4.5 \text{ g/cm}^3$ . Sin embargo, a temperaturas superiores a  $885 \text{ }^\circ\text{C}$  sufre una transformación reversible a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ) con una densidad de  $4.4 \text{ g/cm}^3$  (Fig. I.1). En estado puro, el titanio presenta una resistividad eléctrica en el rango  $0.4 - 0.6 \text{ } \mu\Omega\text{m}$ , un valor bajo comparado con el de otros metales. En cuanto a sus propiedades térmicas, el calor específico a presión constante es de  $0.528 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ , la conductividad térmica es de  $17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ , el calor latente de fusión es de  $435.4 \text{ J/g}$ , la temperatura de fusión, de  $1670^\circ\text{C}$  y, por último, la de ebullición, de  $3260^\circ\text{C}$  [Albert]. El titanio puro es un material rígido y dúctil, que presenta un gran módulo de elasticidad ( $108 \text{ GPa}$ ) y una elevada resistencia a la tracción ( $103 \text{ MPa}$ ), además de ser muy tenaz. Sin embargo, adolece de una baja resistencia al desgaste debido al bajo valor de la relación de los parámetros de red  $c/a$  ( $1.59$ ) típico de las estructuras hcp. Por este motivo, el titanio comercialmente puro (cp) consiste en titanio del  $98.635\text{-}99.500\%$  de pureza al que se le añaden impurezas intersticiales de C, H, O, N, Fe y otras que disminuyen su reactividad y, además, incrementan la relación  $c/a$ , mejorando así sus propiedades mecánicas. En función de las concentraciones de impurezas añadidas, el  $\alpha\text{-Ti}$  cp queda catalogado en grados (Tabla I.1) según la ASTM (American Society for Testing and Materials) [Lampman].



**Fig. I.1.** Estructuras cristalinas del titanio (fases  $\alpha\text{-Ti}$  y  $\beta\text{-Ti}$ ).

Es también muy frecuente alejar el titanio con impurezas tanto intersticiales como sustitucionales. Hay elementos como el Al, Ga, Ge, C, O y N que tienden a estabilizar la fase  $\alpha$ . Hay otros, en contra, que tienden a estabilizar la fase  $\beta$ , como son el Mo, V, Ta y

Capítulo I. Aspectos Generales de la Oxidación del Titanio con Láser

Nb. Por último, también existen aleantes eutectoides como el Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Si que son solubles tanto en la fase  $\alpha$  como en la  $\beta$ , no estabilizan ninguna de ellas, pero mejoran su dureza. Por consiguiente, dependiendo de las impurezas disueltas en el titanio y sus concentraciones relativas, se podrán obtener aleaciones tipo  $\alpha$ , tipo  $\beta$  o, incluso, tipo  $\alpha+\beta$  (respectivamente, si la fase  $\alpha$ , la  $\beta$ , o ambas fases coexisten a temperatura ambiente) que abarcan un gran espectro de propiedades mecánicas (Tabla I.2) [Boyer].

ASTM-Ti (cp)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Fe (%)	Otros (%)	T <sub>r</sub> (MPa)	T <sub>e</sub> (MPa)	$\epsilon$ (%)
<b>Grado 1</b>	0.010	0.015	0.18	0.03	0.20	---	240	170-310	24
<b>Grado 2</b>	0.010	0.015	0.25	0.03	0.30	---	343	275-410	20
<b>Grado 3</b>	0.010	0.015	0.35	0.05	0.30	---	440	377-520	18
<b>Grado 4</b>	0.010	0.015	0.40	0.05	0.50	---	550	480	20
<b>Grado 7</b>	0.010	0.015	0.25	0.03	0.30	0.12-0.25 Pd	343	275-410	20
<b>Grado 12</b>	0.010	0.015	0.25	0.03	0.30	0.2-0.4 Mo 0.6-0.9 Ni	480	380	12

**Tabla I.1.** Comparación de varias especificaciones para el titanio cp: concentración máxima de aleantes, tensión de ruptura (T<sub>r</sub>), límite elástico (T<sub>e</sub>) y elongación máxima ( $\epsilon$ ).

Aleación	Composición (%)	Estructura	R <sub>t</sub> (MPa)	T <sub>e</sub> (MPa)	$\epsilon$ (%)
<b>Ti cp</b>	99 Ti	$\alpha$	262-686	151-585	17-30
<b>Ti-Al-Sn</b>	5 Al, 2.5 Sn	$\alpha$	860	806	18
<b>Ti-Al-V</b>	6 Al, 4 V	$\alpha+\beta$	1171	1067	8
<b>Ti-Al-Zn-Mo</b>	6 Al, 2 Sn, 4 Zn, 6 Mo	$\alpha+\beta$	1098-1166	1029-1098	20
<b>Ti-V-Cr-Al</b>	13 V, 11 Cr, 3 Al	$\beta$	853-1166	804-1098	10-25

**Tabla I.2.** Varios tipos de aleaciones de titanio, así como sus respectivas composiciones, estructura cristalina, resistencia a tracción (R<sub>t</sub>), límite elástico (T<sub>e</sub>) y elongación máxima ( $\epsilon$ ).

Las excelentes propiedades mecánicas del titanio y sus aleaciones, así como su baja densidad (el 55% de la del acero) y su elevado punto de fusión lo convierten en un material de gran interés tecnológico [Eylon]. Pero, además, el titanio es biocompatible [Jones, Brunette] y presenta una elevada resistencia a la corrosión ante ambientes químicos muy reactivos [Koike, Schutz]. Pocas son las sustancias capaces de alterarlo, como pueden ser altas concentraciones de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH o HF en caliente. En conjunto, estas

propiedades han otorgado al titanio una situación preferente en muy diversas aplicaciones industriales [Destefani, Brunette]:

- *Ingeniería aeroespacial*: piezas de la estructura, de los reactores, de los tanques de combustible y del fuselaje de aviones, cohetes y satélites espaciales.
- *Industria química*: tanques de almacenamiento, válvulas, filtros, rotores e intercambiadores de calor.
- *Industria naval*: componentes de radar, equipos de bombeo, casco y estructura de submarinos y barcos.
- *Biomedicina*: prótesis óseas, tornillos y clavos, válvulas cardíacas, instrumentos, prótesis dentales, bombas de insulina.
- *Automoción*: diversos componentes del motor y de la carrocería.
- *Maquinaria industrial y de prospección geológica*: piezas estructurales y herramientas.
- *Productos de arte y consumo*: joyería, decoración.

### **1.1.2 Óxidos de titanio.**

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío [Vaquila1-3, Shanabarger, Mizuno, Azoulay, Carley, Tengvall]. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango 0 - 2. Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies [Wahlbeck, Predel, Afir], como se puede observar en el diagrama de fases Ti-O (Fig. I.2), que presentan una gran variedad de propiedades físicas [Predel, Martiessen, Meyer]. En general, los óxidos de titanio, que gozan de una gran estabilidad termodinámica, presentan energías libres de formación muy negativas al formarse en una gran variedad de medios

oxidantes, como el oxígeno, el agua o moléculas orgánicas que contengan oxígeno [Brunette, Lu, Koike]. Por tanto, para la mayoría de oxidantes, el proceso de oxidación del titanio es muy exotérmico. A continuación se describen brevemente algunos de los óxidos más relevantes.

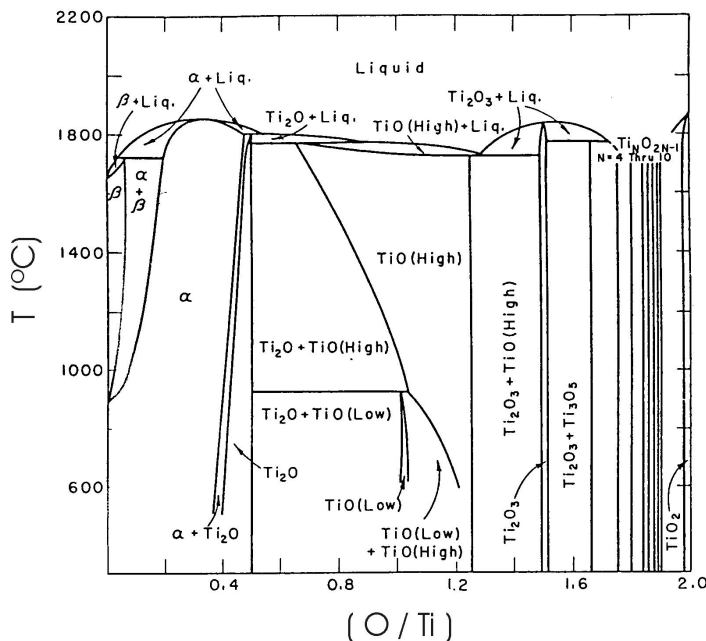


Fig. I.2. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O [Wahlbeck].

### I.1.2.a Disolución sólida de oxígeno en titanio.

En una fase inicial de oxidación, el titanio puede incorporar pequeñas cantidades de oxígeno a su estructura y formar una disolución sólida. Las impurezas de oxígeno se sitúan de forma aleatoria en los intersticios de la red hexagonal, siendo su concentración inferior al 40%. A este tipo de estructura pertenecen todas las fases  $TiO_x$  con  $x < 0.7$ , entre las que destacan el  $Ti_6O$ , el  $Ti_3O$ , el  $Ti_2O$  y el  $Ti_3O_2$ . La incorporación del oxígeno intersticial produce un aumento de los parámetros de red, siendo la variación mayor en el parámetro  $c$  ( $\sim 4\%$ ) que en el  $a$  ( $\sim 0.7\%$ ). En ciertos rangos de  $x$ , esto produce un aumento de la relación  $c/a$  que se traduce en una distorsión de la red cristalina del titanio, que ofrece una mayor resistencia ante la propagación de dislocaciones de los planos atómicos y, por tanto, da lugar a un aumento de la dureza y la fragilidad del titanio [Martienssen, Wiedemann, Bloycel].

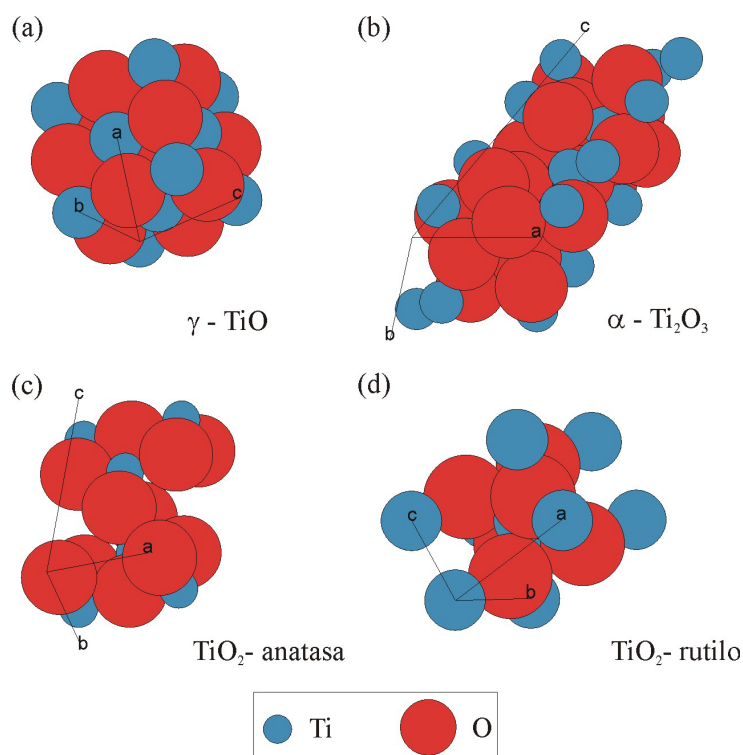
**I.1.2.b Monóxido de titanio (TiO).**

El monóxido de titanio corresponde a todas las formas  $TiO_x$  con  $0.7 \leq x \leq 1.3$ . Esta especie presenta varias formas alotrópicas, una monoclinica (fase  $\alpha$ ), otra cúbica (fase  $\beta$ ), otra cúbica centrada en las caras (fase  $\gamma$ ) y otras dos no estequiométricas ( $Ti_{1-\epsilon}O$ ), una tetragonal (fase  $\alpha$ ) y otra ortorrómbica (fase  $\beta$ ) [Fredriksson1-2]. La fase  $\gamma$ , que es la más interesante para fines prácticos, presenta una estructura de tipo NaCl con un parámetro de red de 4.17 Å (Fig. I.3a). Su densidad es de 4.9 g/cm<sup>3</sup> y se forma a partir de los 800 - 900°C, siendo, respectivamente, su temperatura de fusión y de vaporización de 1737°C y 3660°C, algo mayores que las del titanio [Othmer]. Su color es dorado y su naturaleza eléctrica es conductora, ya que tiene una resistividad eléctrica de 1.7 - 4.0  $\mu\Omega m$  [Bartkowski, Banakh, Bally]. Además presenta buenas propiedades como barrera de difusión del silicio, propiedades de especial interés en la industria microelectrónica [Grigorov, Banakh, Martev]. Su gran dureza a escala nanométrica (19.6 GPa) es muy próxima a la del TiN (20.5 GPa) [Bally]. Además, aunque es muy soluble en HF, ofrece una aceptable resistencia a la corrosión ante sustancias como el HCl, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el HNO<sub>3</sub> y el NaOH.

**I.1.2.c Sesquióxido de titanio (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).**

El Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta dos formas alotrópicas, una hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) y otra romboédrica (fase  $\beta$ ) (Fig. I.3b). El  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuyos parámetros de red son  $a = 5.15$  Å y  $c = 13.61$  Å, presenta un color púrpura, su densidad es de 4.49 g/cm<sup>3</sup> y su temperatura de fusión es de 2127°C [Othmer]. A temperatura ambiente presenta un carácter semiconductor con un gap de 0.2 eV. Su conductividad eléctrica aumenta con la temperatura, y sufre una transición a carácter conductor entorno a los 200°C. Este comportamiento anómalo es atribuido al cambio en las distancias Ti-Ti [Van, Mooradian]. La fase  $\beta$ , romboédrica, posee un parámetro de red de 5.43 Å y ángulo entre ejes de 56.7° [Afir], siendo su densidad

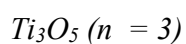
de  $4.6 \text{ g/cm}^3$  y su temperatura de fusión de  $1900^\circ\text{C}$ . Ésta, al igual que la fase  $\alpha$ , también presenta un color púrpura.



**Fig. I.3.** Estructura cristalina de varios óxidos de titanio: (a)  $\gamma$ -TiO, (b)  $\alpha$ - $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{TiO}_2$ -anatasa y (d)  $\text{TiO}_2$ -rutilo.

#### **I.1.2.d Series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ .**

Esta serie de óxidos de titanio, que abarca el rango  $n = 3 - 10$ , comprende una gran variedad de especies, cada una con sus propiedades características bien diferenciadas. Sin embargo, esta serie se puede dividir en dos grupos:



Esta especie se puede encontrar en tres formas cristalinas monoclinicas. La fase  $\alpha$ , llamada también anosovita ( $a = 9.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.78 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.99 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 91.00^\circ$ ), la fase  $\beta$  ( $a = 9.76 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.80 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.45 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 93.11^\circ$ ) y la fase  $\gamma$  ( $a = 10.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.07 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.97 \text{ \AA}$ ;



$\beta = 91.00^\circ$ ) [Predel, Afir]. La anosovita, además de presentar un color azul oscuro, se particulariza por mostrar una transición paramagnética-diamagnética entorno a los  $187^\circ\text{C}$  [Onoda]. Su temperatura de fusión es de  $1777^\circ\text{C}$ .

#### *Fases Magnéli ( $n = 4-10$ )*

Las fases Magnéli se corresponden con una serie homóloga de óxidos, desde el  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  hasta el  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ , de estructura triclinica [Afir, Predel, Sangaletti]. Estos materiales poseen un color azul oscuro en muestras volúmicas y exhiben un carácter semiconductor [Rohrer]. Recientemente han atraído el interés tecnológico por su dureza [Sonoda] y por su posible potencial como lubricantes en estado sólido [Langlade1].

#### **I.1.2.e Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).**

El  $\text{TiO}_2$ , debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales) (Fig. I.3c y d). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. A estas fases hay que añadir otras dos, el  $\text{TiO}_2$ -II (ortorrómbico) y el  $\text{TiO}_2$ -III (hexagonal), obtenidas sintéticamente en condiciones de muy alta presión, que presentan durezas extremadamente elevadas [Predel, Ma, Dubrovinsky]. La Tabla I.3 muestra los parámetros de red así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, la anatasa y el rutilo. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica [Tang], considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda prohibida entorno a 3 eV), birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos [Mardare1-2]. La brookita es muy difícil de obtener de forma artificial. Recientemente se ha conseguido sintetizarla en forma de capa fina [Moret]. Es también conocido que, entre los  $750^\circ\text{C}$  y los  $1000^\circ\text{C}$ , la anatasa sufre una transición de

## Capítulo I. Aspectos Generales de la Oxidación del Titanio con Láser

fase irreversible a rutilo [Shannon, Ha1, Won, Ma]. La anatasa y el rutilo merecen una mención aparte, dada la gran cantidad de propiedades físico-químicas que les confieren un enorme interés tecnológico:

El TiO<sub>2</sub> presenta en su forma volúmica un color gris. Debido al elevado valor de su índice de refracción, partículas sub-micrométricas de TiO<sub>2</sub> en dispersión proporcionan al material un color blanco mate que hacen que sea utilizado como pigmento en prácticamente todo tipo de pinturas [Tilley]. Igualmente, su uso es también muy extendido en la óptica de capas finas para realizar capas antirreflejantes, espejos dieléctricos para láseres y filtros interferenciales [MacLeod]. La elevada permitividad dieléctrica de este material ( $\epsilon_r = 110 - 117$ ) [Miyayama] permite que, en forma de capa de pocos nanómetros de espesor, sea uno de los mejores candidatos a reemplazar el SiO<sub>2</sub> en la puerta de los transistores MOSFET [Samara, Ha2]. A pesar de no ser materiales magnéticos, capas finas de anatasa y rutilo dopadas con una pequeña cantidad de Co son ópticamente transparentes, semiconductoras y ferromagnéticas a temperatura ambiente. Estas características las convierten en candidatas ideales para ser utilizadas en dispositivos electrónicos basados en el espín [Chambers]. Capas finas de TiO<sub>2</sub> nanocristalino son también utilizadas en dispositivos electrocrómicos, por ejemplo, en espejos y displays [Yoshimura, Cantao]. El rutilo es de gran importancia en el proceso de osteointegración de los implantes médicos de titanio [Bloyce1, Born]. De modo natural, al exponer el titanio al oxígeno, se forma una capa continua de rutilo nativo de pocos nanómetros de espesor que lo recubre completamente [MacCafferty]. Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible [Casaletto, Nan] y presenta buenas propiedades mecánicas [Borgioli, Anderson, Bloyce2].

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de fusión (°C)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
<b>Brookita</b>	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10 <sup>13</sup>	2.58
<b>Anatasa</b>	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10 <sup>13</sup>	2.55
<b>Rutilo</b>	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10 <sup>13</sup>	2.62

**Tabla I.3.** Algunas propiedades físicas del TiO<sub>2</sub>.

Además, ofrece una enorme resistencia a la acción de sustancias corrosivas [Long, Giardini, Shmidt] e impide la difusión de átomos metálicos (perjudiciales) desde el implante hacia el organismo que lo contiene [Casaletto]. Por otro lado, las propiedades fotoeléctricas y fotoquímicas del TiO<sub>2</sub> son otro foco activo de investigación. Es muy probable que el TiO<sub>2</sub> juegue un importante papel a medio o largo plazo en el ámbito de la energía solar, ya que se han realizado células solares electroquímicas de alto rendimiento basadas en este óxido [O'Regan, Durrant, Luzzati, Kron] e, incluso, se ha conseguido descomponer el H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> mediante luz ultravioleta [Fujishima1-2]. El dióxido de titanio con una pequeña deficiencia de oxígeno, TiO<sub>2-x</sub> ( $x \approx 10^{-2}$ ) es un semiconductor de tipo n de un color azul oscuro [Khomenko, Breckenridge, Knauth, LeMercier1-2, Breckenridge, Henrich]. El TiO<sub>2-x</sub> presenta un comportamiento muy reductor que es muy utilizado en la descomposición fotoasistida de moléculas orgánicas a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [Abou, Inoue, Miki, Linsebigler, Takeuchi] y se utiliza sobre todo en purificación de aguas residuales, como bactericida e, incluso, en el tratamiento del cáncer [Fujishima2]. Dado que la conductividad eléctrica del TiO<sub>2-x</sub> es modificada al absorber ciertos gases, también se estudia el uso de este material para fabricar sensores de humedad [Chow] y de gases (CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y etanol) [Savage1-2, Galatsis, Rothschild, Gao] que podrían trabajar a alta temperatura. También se han descubierto propiedades hidrofílicas y oleofílicas del TiO<sub>2</sub> irradiado con luz ultravioleta que permite utilizarlo en recubrimientos anti-humedad y auto-limpieza [Wang1, Sirghi, Fujishima2]. Por último, recientemente se ha descubierto la formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> los cuales, al aumentar considerablemente la superficie efectiva de dicho óxido, jugarían un importante papel en procesos fotocatalíticos [Du, Kasuga1-2].

## I.2. Interacción láser-materia.

### I.2.1 Absorción de la radiación.

Los procesos físico-químicos derivados de la interacción de la radiación electromagnética con un medio material dependen, fundamentalmente, de las propiedades ópticas y térmicas del material. Los materiales aislantes y semiconductores, en ausencia de excitaciones adicionales, poseen en su práctica totalidad electrones ligados y, para las radiaciones que no produzcan transiciones entre los distintos niveles de energía, son ópticamente transparentes. La respuesta óptica de los metales está dominada por los electrones de conducción. De éstos, sólo los electrones libres pueden contribuir a las propiedades ópticas interaccionando con la red atómica mediante colisiones inelásticas [VonAllmen]. La respuesta de la materia a la radiación electromagnética se caracteriza en términos del índice de refracción complejo,

$$N = n - i\kappa \quad (\text{I.1})$$

donde  $n$  (índice de refracción) y  $\kappa$  (coeficiente de extinción) dependen de la frecuencia de la radiación. Para un haz láser de intensidad  $I_0$  y longitud de onda  $\lambda$  que incide perpendicularmente sobre la superficie de un material, parte de esta radiación es reflejada ( $I_r$ ) según indica la expresión de la reflectancia,

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (\text{I.2})$$

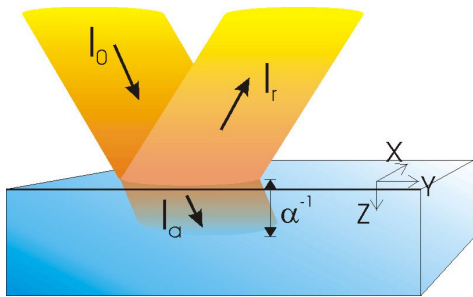
y el resto de la radiación penetra y es absorbida en el material, tal y como indica la conocida ley de Beer-Lambert,

$$I_a(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{I.3})$$

siendo  $I_a(z)$  la intensidad de radiación a una profundidad  $z$  en el medio y  $\alpha$  el coeficiente de absorción óptica, que viene dado por

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (\text{I.4})$$

Esta expresión será válida en condiciones donde los efectos no lineales no sean significativos. Sin embargo, si se dan procesos de absorción multifotónica, el coeficiente  $\alpha$  dependerá también de  $I_0$ . Por otro lado, se puede considerar que la penetración característica de la radiación en el medio es  $\alpha^{-1}$ , denominada longitud de absorción óptica (Fig. I.4). De aquí se deduce que la absorción de la radiación en el material será más superficial cuanto menor sea la longitud de onda [Duley]. Si el material posee mayor espesor que  $\alpha^{-1}$ , la totalidad de la radiación no reflejada será absorbida en su interior. En caso contrario, parte de la radiación será nuevamente transmitida al exterior.



**Fig. I. 4.** Esquema en el que se muestra el haz de radiación incidente ( $I_0$ ), el reflejado ( $I_r$ ) y el transmitido al material ( $I_a$ ), que es absorbido en la longitud de absorción óptica  $\alpha^{-1}$ .

La radiación láser absorbida en el material puede producir la excitación de una gran cantidad de electrones que, al colisionar con la red atómica, la hacen oscilar, lo que se traduce en un aumento de la temperatura. Este aumento de la temperatura puede provocar reacciones químicas. En este caso se denominan reacciones por activación fototérmica del material. En el caso que la termalización inducida por la radiación sea lenta en comparación con la reacción química, la activación se denomina fotoquímica, como sería, por ejemplo, la fotodescomposición de polímeros mediante radiación UV [Bäuerle, Duley].

### **1.2.2 Conducción térmica.**

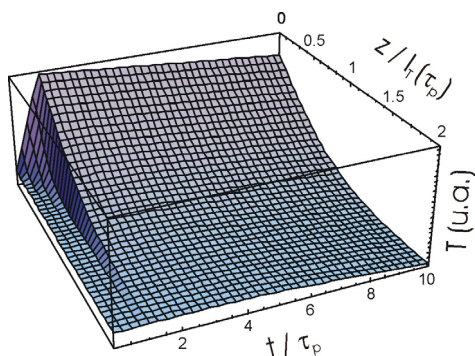
Al irradiar un material la energía térmica generada se propaga en su interior. Suponiendo que el medio sea homogéneo e isótropo, la distribución de la temperatura evoluciona según la ecuación del calor,

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + A_V I_0(x, y, z, t) \quad (I.5)$$

siendo  $\rho$  la densidad del material,  $c$  el calor específico,  $K$  la conductividad térmica y  $A_V$  la fracción de energía absorbida en el medio por unidad de tiempo y volumen. La resolución analítica de esta ecuación sólo es posible en casos ideales muy simplificados [VonAllmen], aunque en la práctica se suele resolver por métodos numéricos [Correra]. Se define la longitud de propagación térmica ( $l_T$ ), un parámetro muy útil a efectos prácticos, como la distancia de propagación del calor durante un tiempo  $\tau$  en el interior del material,

$$l_T(\tau) = 2\sqrt{\kappa_T \tau} \quad (I.6)$$

siendo  $\kappa_T = K/\rho c$  la difusividad térmica del material, que da cuenta de su capacidad para admitir y conducir la energía térmica. El parámetro  $l_T$  permite realizar estimaciones aproximadas de los procesos termodinámicos que intervienen en los tratamientos con láser. A modo de ejemplo, en la resolución de la ecuación del calor unidimensional para un pulso láser con una distribución espacial uniforme y cuya evolución temporal es rectangular con una duración  $\tau_p$ , se obtiene la evolución de la temperatura representada en la Fig. I.5. Como se puede observar, se produce un rápido aumento de la temperatura durante la acción del pulso y, posteriormente, un descenso más lento al disiparse la energía térmica en el medio. Además, los valores más elevados de temperatura se alcanzan en la superficie del material irradiado.



**Fig. I.5.** Distribución de la temperatura del material en función del tiempo normalizado a la duración del pulso ( $t/\tau_p$ ) y a la profundidad normalizada a la penetración térmica alcanzada durante el pulso ( $z/l_T(\tau_p)$ ).

Para finalizar, cabe indicar que la energía térmica que se propaga puede provocar distintos efectos en el material: la fusión, la vaporización, el cambio de su estructura cristalina e, incluso, la producción de reacciones químicas [Wang2, Hsu, Ortiz].

### 1.2.3 Fusión.

En caso que, bajo la acción de la radiación láser, se alcance la temperatura de fusión del material en la superficie, se formará una capa líquida superficial cuyo espesor y geometría dependerán, además de las propiedades ópticas y térmicas del material, de la potencia, tiempo de irradiación, distribución espacial y velocidad de barrido del haz láser sobre la superficie [Schvan, Kaplan, Farooq]. En el proceso de fusión con láser, debido a la distribución espacial del haz y a la conducción del calor en el medio, se producen importantes gradientes de temperatura que generan el desplazamiento del material fundido [Schüssler]. Estos movimientos se deben a los cambios de densidad del material con la temperatura (convección) y a la dependencia de la tensión superficial ( $\sigma$ ) del líquido con la temperatura (termocapilaridad), siendo este efecto determinante para el sentido del flujo convectivo: si la tensión superficial disminuye con la temperatura ( $d\sigma/dT < 0$ ), el fluido evolucionará desde las zonas de mayor temperatura a las de menor temperatura y viceversa [Chan, Fuhrich, Babu]. En el primer caso, al irradiar con un haz láser cuyo máximo de intensidad se encuentre en su centro geométrico o, incluso, cuya distribución espacial sea uniforme, el material líquido se desplazará desde el centro de la zona fundida hacia la periferia (Fig. I.6). La convección, unida al efecto termocapilar producido por los gradientes de temperatura superficiales, producen la deformación de la superficie [Ready, Tokarev]. Una vez finalizada la irradiación, la energía térmica se disipa prácticamente en su totalidad por conducción en el interior del material de modo que, al descender la temperatura a valores menores que la de fusión (o la correspondiente en el caso de subenfriamiento), comienza la solidificación del material. La velocidad de solidificación determina en gran medida la microestructura y la composición del material [Berjeza, Tosto, Sekhar, Bostanjoglo].

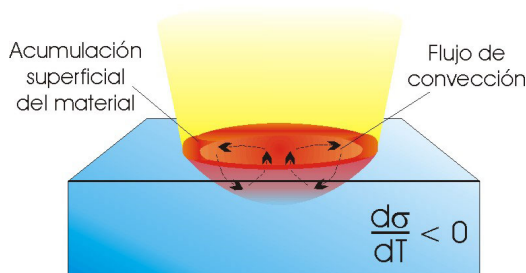


Fig. I.6. Fusión con láser en el caso  $d\sigma/dT < 0$ .

### 1.2.4 Vaporización. Formación de un plasma.

En condiciones de irradiación láser lo suficientemente intensa, se llega a inducir la vaporización significativa en la superficie del material, formándose un cráter. El vapor puede estar formado por aglomerados (clusters), moléculas, átomos neutros, iones y electrones que, debido a las altas temperaturas en superficie, adquieren una considerable energía cinética que provoca una gran expansión del vapor en la dirección axial [Hermann]. A intensidades láser más elevadas todavía, el vapor se ioniza. Este gas parcialmente ionizado absorbe parte de la radiación incidente ya sea por fotoexcitación atómica, fotoionización o por Bremsstrahlung inverso, ionizándose aun más [VonAllmen, Bäuerle]. Esta realimentación favorece la formación de un plasma, que puede llegar a absorber toda la radiación incidente y apantallar el sustrato [Cabalín]. Tal absorción de energía produce una gran presión en el interior del gas (del orden de las decenas de atmósferas) y la consiguiente expansión del plasma en todas las direcciones. Así, la presión de retroceso sobre el sustrato produce, además, la expulsión de parte del material fundido en dirección radial, muchas veces en forma de gotas (efecto pistón) (Fig. I.7) [Anisimov, Illgner, Mihailescu].

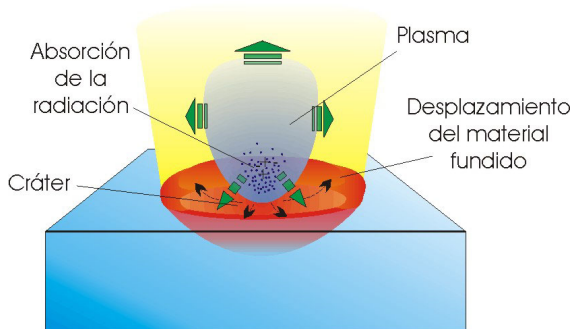


Fig. I.7. Formación y expansión de un plasma.

Si la irradiación del material se produce en el seno de un gas se puede producir la ruptura dieléctrica de dicho gas sin llegar a las condiciones de vaporización intensa del sustrato. En este caso, basta con la presencia de una pequeña concentración de electrones libres sobre la superficie que está siendo irradiada. Estos electrones, que pueden provenir de impurezas superficiales que se vaporizan más fácilmente que el sustrato, son acelerados por el campo electromagnético del haz láser y, mediante colisiones inelásticas, ionizan los



átomos del gas. Si la concentración de electrones es suficiente, se da un efecto de avalancha (Bremsstrahlung inverso) que puede provocar un plasma muy intenso [Bäuerle, Cabalín].

### ***1.2.5 Oxidación inducida por láser.***

Al irradiar un material determinado con láser en un ambiente de oxígeno se puede producir su oxidación. En particular, en el proceso de reacción de los metales con el oxígeno aparecen una serie de mecanismos elementales que, en el caso de ser un proceso en estado sólido, son: (i) transporte de oxígeno en fase de gas hasta la superficie, (ii) descomposición de las moléculas de O<sub>2</sub> en el gas o en la interfase sólido – gas, (iii) adsorción (fisi-, quimi-adsorción) y desorción, (iv) difusión de varias especies (átomos de oxígeno y de metal) a través del óxido y de las fronteras de grano, (v) reacción química, (vi) nucleación de los óxidos, (vii) crecimiento de los cristales de óxido, (viii) descomposición de algunos óxidos y, finalmente, (ix) formación de grietas y otros defectos [Wautelet]. Si durante el proceso se consigue la fusión superficial, se ha de tener en cuenta que los mecanismos descritos en (ii) – (iv) se producen con el material en estado líquido, siendo el proceso de difusión mucho más significativo. Los mecanismos de reacción química, nucleación y crecimiento de los óxidos tienen lugar durante el enfriamiento, en el proceso de solidificación del material. En este caso, al alcanzarse unos gradientes de temperatura más elevados, responsables de los gradientes de dilatación de los materiales, se origina una mayor cantidad de defectos estructurales y, por tanto, se inducen mayores tensiones en el material.

## **1.3 Origen del color en capas finas.**

En este trabajo se estudia la oxidación superficial del titanio con láser, donde los recubrimientos obtenidos presentan distintos colores y cuyo origen va a ser estudiado. Por este motivo, es conveniente describir las posibles causas que pueden originar el color en los sistemas formados por capas finas.

El color es la interpretación psicológica de la respuesta de la retina estimulada por una radiación electromagnética de composición espectral determinada. La absorción y/o reflexión selectiva de la luz incidente sobre un material dará lugar al cambio de la composición espectral de ésta, de manera que será identificada por el observador como un cambio del color. En gran medida, este cambio dependerá de la composición del material y de la morfología del mismo [Tilley].

### ***1.3.1 Color debido a la composición del material.***

#### **1.3.1.a Absorción selectiva.**

Los materiales en estado sólido poseen una estructura de bandas de energía cuya configuración depende de la composición y de la estructura cristalina. Al incidir radiación electromagnética, los fotones de energía igual o próxima a las de resonancia serán absorbidos originando, por substracción de éstos de la radiación inicial, un color característico en la luz reflejada o transmitida. En los metales, las transiciones las llevan a cabo los electrones libres de la banda de conducción que, posteriormente, se desexcitan mediante colisiones con la red cristalina. En los semiconductores y aislantes, las transiciones tienen lugar entre la banda de valencia y la de conducción, absorbiéndose radiación de una longitud de onda muy específica. Sin embargo, los defectos cristalinos pueden cambiar de forma determinante el espectro de absorción fotónica pues introducen nuevos estados energéticos o varían la distribución y energía de los orbitales atómicos del material que los contiene. Tales defectos cristalinos, como son impurezas, vacantes, átomos intersticiales y centros de color (electrones o huecos atrapados en vacantes iónicas), son los máximos responsables del color en una gran cantidad de minerales naturales y materiales sintéticos.

**I.3.1.b Dispersión.**

El fenómeno de la dispersión consiste en la dependencia del índice de refracción del medio con la longitud de onda de la radiación que se propaga en él. Así, la luz incidente sobre un material se refractará en distintas direcciones según su longitud de onda, dando lugar al desdoblamiento del haz transmitido en franjas de color.

**I.3.2 Color debido a la morfología del material.**

**I.3.2.a Rugosidad superficial.**

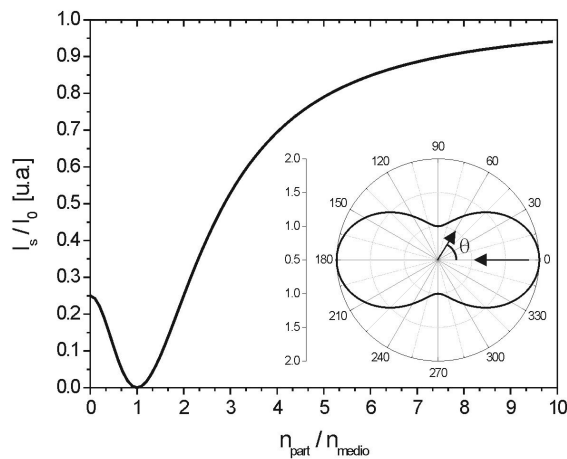
La apariencia de un sólido viene a menudo determinada por la reflexión de la luz en su superficie. Si dicha superficie es muy lisa la reflexión es especular, mientras que si la superficie es rugosa la reflexión es difusa. En la reflexión especular el haz de luz reflejado presenta el mismo ángulo respecto a la superficie que el haz incidente, sin embargo, en la reflexión difusa el haz incidente es reflejado en todas direcciones. La componente de reflexión difusa aumenta con la rugosidad a expensas de la componente especular que, para un observador, se traduce en una disminución del brillo.

**I.3.2.b Dispersión Rayleigh.**

Este fenómeno consiste en la desviación de un haz de luz producido por pequeños centros dispersores de tamaño similar a la longitud de onda de la radiación incidente y de distinto índice de refracción que el medio que los contiene. La fracción de intensidad dispersada es

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{9\pi^2 V^2}{2r^2 \lambda^4} \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (I.7)$$

donde  $r$  es la distancia al centro dispersor,  $V$  su volumen,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente,  $\theta$  el ángulo entre el haz incidente y el dispersado y  $m$  la relación de los índices de refracción de las partículas y el medio ( $m = n_{\text{part}} / n_{\text{medio}}$ ). En la Fig. I.8 se muestra la dependencia de la fracción de radiación dispersada con  $m$  y  $\theta$ . Cuanto mayor es la diferencia entre los índices de refracción, más intensidad de luz es dispersada, sobre todo en la dirección de incidencia ( $\theta = 0^\circ$  y  $180^\circ$ ). Por tanto, gran parte de la radiación dispersada saldrá del medio con distinta distribución angular, modificando la composición espectral de la radiación que llega al observador y, de ahí, del color que éste percibe. Como es bien sabido, este fenómeno es el responsable del color azul del cielo durante el día y su color rojizo en el ocaso.



**Fig. I.8.** Fracción de intensidad de luz dispersada en función de  $n_{\text{part}} / n_{\text{medio}}$  en incidencia normal. En el interior se muestra su dependencia con el ángulo entre el haz incidente y el dispersado.

### I.3.2.c Difracción.

El color en algunos materiales puede ser debido a la difracción producida en la luz incidente por estructuras periódicas en el seno del material cuya ordenación cumpla la ley de Bragg para la radiación incidente. Esto ocurre, por ejemplo, en el ópalo que está formado por pequeños paquetes ordenados de esferas de  $\text{SiO}_2$  inmersas en una matriz de Si amorfo. Estas esferitas difractan la luz blanca, confiriéndole el color lechoso característico a esta gema.

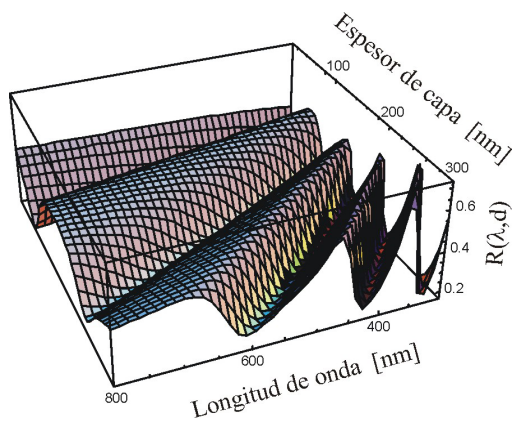
**I.3.2.d Interferencias.**

Una causa muy común en la formación del color en capas finas transparentes es por interferencias de la luz en su interior. En este caso, el color se produce cuando, al incidir radiación sobre una capa fina, la superposición de las ondas de luz reflejadas en su interior, que presentan un desfase relativo entre sí, originan un aumento o disminución de la intensidad reflejada o transmitida al exterior en función de la longitud de onda, cambiando el espectro de la radiación inicial.

En el caso de existir una lámina con índice de refracción  $n_1$  y espesor  $d$ , inmersa en un medio de índice  $n_0$  y sobre un substrato absorbente de espesor mucho mayor a la longitud de absorción óptica ( $\alpha^{-1}$ ), con índice de refracción  $n_2$  y coeficiente de extinción  $\kappa_2$ , el color se producirá por la interferencia entre los haces de luz reflejados en las intercaras que separan los distintos medios. En este caso, el cálculo de la reflectancia en incidencia normal da como resultado [MacLeod],

$$R(\lambda) = \frac{\left[ (n_0 - n_2) \cos\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) + \frac{n_0 \kappa_2}{n_1} \operatorname{Sen}\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) \right]^2 + \left[ \left(\frac{n_0 n_2}{n_1} - n_1\right) \operatorname{Sen}\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) + \kappa_2 \cos\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) \right]^2}{\left[ (n_0 + n_2) \cos\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) + \frac{n_0 \kappa_2}{n_1} \operatorname{Sen}\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) \right]^2 + \left[ \left(\frac{n_0 n_2}{n_1} + n_1\right) \operatorname{Sen}\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) - \kappa_2 \cos\left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda}\right) \right]^2} \quad (\text{I.8})$$

En la Fig. I.9 se ha representado la aplicación numérica de la ecuación anterior para el caso de una capa de rutilo ( $n_1 = 2.6$ ) sobre un substrato de titanio ( $n_2 = 1.78$ ,  $\kappa_2 = 2.4$ ) inmersos en aire ( $n_0 = 1$ ). Como se puede observar, la reflectancia presenta una serie de máximos y mínimos al variar la longitud de onda de la radiación o el espesor de la capa. En concreto, al variar el espesor se origina una variación continua del espectro de reflexión de la lámina que se traduce en una variación del color resultante de la capa.



**Fig. I.9.** Representación del coeficiente de reflexión de una capa fina transparente de rutilo sobre un sustrato de titanio, ambos inmersos en aire, con la longitud de onda y el espesor de la capa.