

CAPÍTULO III:

TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL TITANIO CON LÁSER: EFECTO DE UN PULSO LÁSER, ACUMULACIÓN DE PULSOS Y REALIZACIÓN DE TRAZAS.

La oxidación de áreas extensas de titanio, con la que se provoca su cambio de color, suele realizarse mediante el barrido traza a traza del haz láser sobre la superficie de la muestra. Sin embargo, el estudio de la fenomenología implicada en el tratamiento de áreas es complejo debido a la gran cantidad de mecanismos que intervienen. Por este motivo, es más conveniente comenzar el estudio de la oxidación del titanio con láser en situaciones más simples e ir aumentando progresivamente la complejidad, lo que permite simplificar su análisis. Siguiendo esta estrategia, en primer lugar se realiza un estudio de la superficie del titanio irradiado en aire en modo pulsado con un solo pulso láser, analizando los fenómenos físicos que influyen en el proceso. En segundo lugar se estudian los efectos producidos en el titanio al acumular pulsos láser en una misma posición, lo que constituye una primera aproximación al procesado con trazas. Para finalizar este capítulo se aborda el siguiente paso lógico, que es la realización de trazas mediante el desplazamiento unidimensional del haz láser sobre la superficie del titanio, tanto en modo continuo como en modo pulsado. Este estudio es especialmente interesante ya que es el paso previo al tratamiento de áreas, que se realiza mediante el solapamiento de trazas y que se estudiará en el Capítulo IV.

III.1 Irradiación del titanio con un pulso láser.

En los tratamientos multipulso el microrrelieve producido en la superficie del titanio por el primer pulso láser modifica la absorción de la radiación para los siguientes pulsos, lo cual es determinante en los procesos que tendrán lugar durante el tratamiento. Por este motivo, en este primer apartado se presenta el estudio de la topografía superficial del titanio al ser irradiado en aire por un único pulso láser. En este estudio, para poder obtener los pulsos separados espacialmente entre sí, éstos se han efectuado a una frecuencia de repetición de 1 kHz (Fig. III.1), a pesar de que los tratamientos multipulso que se presentarán en las siguientes secciones se han efectuado a 30 kHz. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto sobre la superficie del titanio de pulsos láser con intensidades diferentes, irradiando con valores similares y superiores a los que se utilizan en los tratamientos multipulso. Este trabajo debe simplificar en gran medida el estudio de la acumulación de pulsos, que se describe posteriormente.

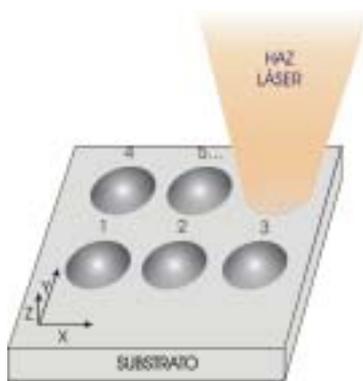


Fig. III.1. Representación del experimento. Los ejes coordenados de referencia serán los mismos en todos los experimentos que se lleven a cabo. El eje X coincide con la dirección del semieje mayor de la zona elíptica del haz.

III.1.1 Procedimiento experimental.

Las muestras utilizadas consisten en láminas de titanio cp (grado 4) de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de área, 1 mm de espesor y una rugosidad inferior a $1 \text{ }\mu\text{m}$, limpiadas en un baño ultrasónico de acetona y etanol. El haz láser se enfoca mediante la lente de 100 mm de distancia focal. Se realizan tres series de experimentos en las que la intensidad de los pulsos láser se varía cambiando la distancia lente-substrato, manteniendo constante la energía de los pulsos. En la primera serie la energía total de los pulsos es de 7.8 mJ, en la segunda serie 5.7 mJ y en

la tercera 9.0 mJ. La duración de los pulsos es, respectivamente, 170, 220 y 130 ns. Las distancias lente-substrato se han fijado entre 89 mm y 100 mm (plano focal de la lente). Así, el diámetro del haz sobre la superficie de las láminas de titanio, medido a partir de las huellas dejadas por el láser sobre celuloide, varía entre 980 μm (a una distancia de 89 mm) y 170 μm (en el plano focal), siendo su valor en la zona central del haz (más intensa) cuatro veces menor, por lo que éste varía con la distancia lente-substrato entre 240 μm y 40 μm respectivamente (*Sección II.1.1.b*). Por consiguiente, en la primera serie se ha estimado que la intensidad en el centro del haz varía desde 47 MW/cm^2 a 2.1 GW/cm^2 , en la segunda serie desde 27 MW/cm^2 a 1.2 GW/cm^2 y en la tercera, desde 71 MW/cm^2 a 3.1 GW/cm^2 . La intensidad en la zona elíptica y en el resto del haz es aproximadamente tres veces y más de un orden de magnitud inferior que en el centro, respectivamente. Las características básicas de los pulsos láser se presentan en la Tabla III.1.

E_p [mJ]	E_c [mJ]	τ [ns]	89	91	94	96	98	100	z [mm]
			980	820	550	360	200	170	D [μm]
5.7	3.2	220	0.27	0.47	1.0	1.8	5.8	12	I_c [$\times 10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$]
7.8	4.3	170	0.47	0.80	1.7	3.2	10	21	
9.0	4.9	130	0.71	1.2	2.5	4.7	15	31	

Tabla III.1. Valores de energía por pulso (E_p), energía en la zona central aproximadamente Gaussiana (E_c), duración de los pulsos (τ), distancia entre la lente y la superficie de las muestras (z), diámetro total del haz láser en la superficie irradiada (D) e intensidad en la zona central del haz (I_c).

III.1.2 Resultados y discusión.

La primera serie de experimentos, en la que se ha fijado la energía de los pulsos en 7.8 mJ se muestra en la Fig. III.2. A distancias lente-substrato menores que 89 mm no se ha observado la modificación de la superficie. A 89 mm de distancia ($I_c = 47 \text{ MW}/\text{cm}^2$), se observa un ligero cambio en la morfología de la superficie en el centro de la zona irradiada (Fig. III.2a), lo que indica una fusión muy superficial. A distancias mayores se ha podido

apreciar de forma más clara una capa superficial de titanio fundida y posteriormente resolidificada en las zonas irradiadas por el centro de los pulsos láser, donde la intensidad I_c es mayor que 47 MW/cm^2 . Hay que notar que en experimentos realizados con láser de excímero ($\lambda = 308 \text{ nm}$) la fusión superficial del titanio se ha observado a intensidades mayores que 20 MW/cm^2 [D'Anna]. La diferencia entre ambos valores se puede atribuir al incremento de la reflectividad del metal con la longitud de onda de la radiación.

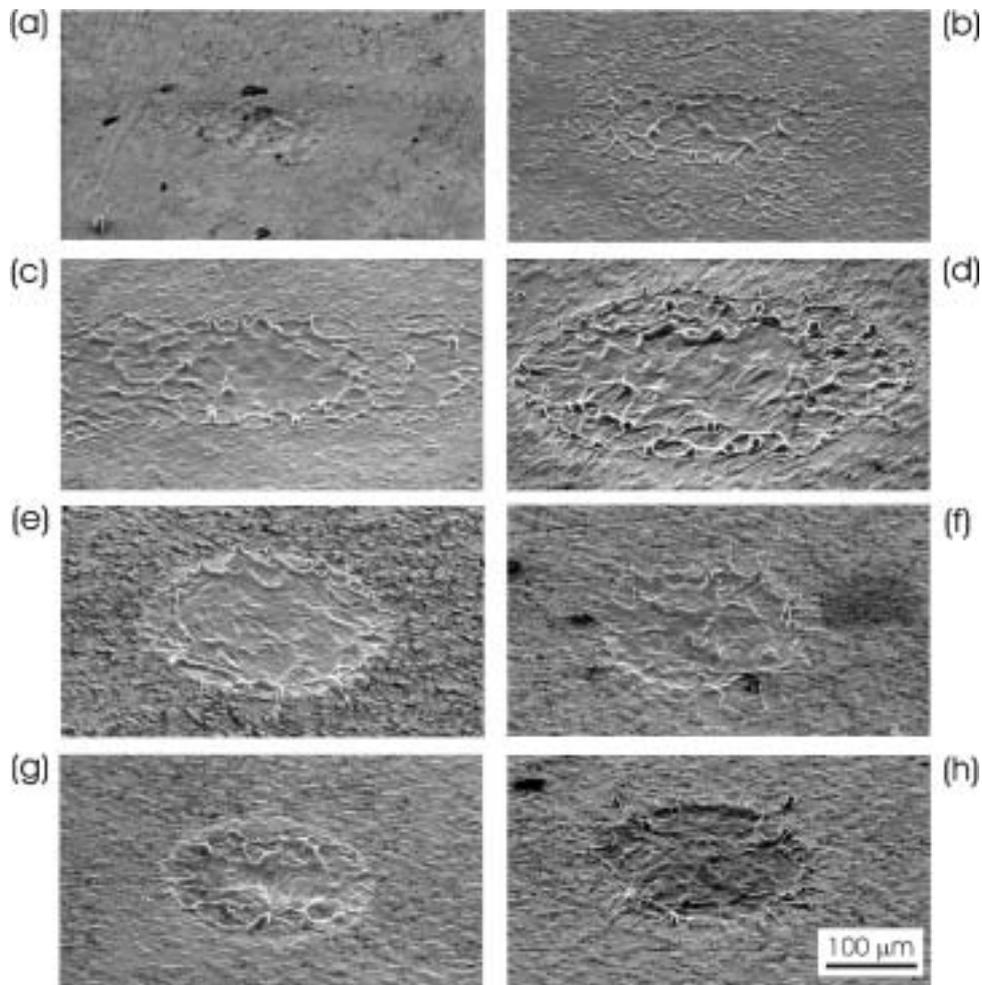


Fig. III.2. Imágenes SEM de la huella impresa por el láser con un pulso de 7.8 mJ y una distancia entre lente y sustrato de (a) 89, (b) 91, (c) 94, (d) 96, (e) 98, (f) 100 mm y, a esta última distancia pero con un pulso de (g) 5.7 mJ y (h) 9.0 mJ de energía. Todas las imágenes han sido tomadas con una inclinación de 50° y están a la misma escala.

A una distancia de 91 mm ($I_c = 80 \text{ MW/cm}^2$), la huella dejada en la superficie del titanio presenta una zona circular algo mayor que $300 \mu\text{m}$, con ondulaciones espaciadas una distancia de $15 - 20 \mu\text{m}$ que sugieren un movimiento en la dirección radial del material fundido durante el tiempo en que se encontraba en estado líquido (Figs. III.2b y III.3a). A esta distancia lente-substrato el diámetro de la parte central del haz es aproximadamente de unas $220 \mu\text{m}$. Alrededor de la zona central fundida se puede apreciar una zona modificada con cambios poco significativos en su morfología. La amplitud de las ondulaciones decrece desde el centro de la huella hacia su periferia, siendo su altura máxima entorno a $3 \mu\text{m}$ (Fig. III.4a). La aparición de ondulaciones se puede atribuir a la perturbación de la superficie fundida por esfuerzos termocapilares inducidos por la dependencia de la tensión superficial con la temperatura [Aruyunyan, Bäuerle, Bostanjoglo]. Puesto que la distribución de la intensidad láser en la parte central es aproximadamente Gaussiana, ésta genera un gradiente de temperatura en la superficie que causa el movimiento del material líquido principalmente en la dirección radial, del centro de la huella hacia la periferia. La velocidad del fluido en la superficie debido a la convección termocapilar se puede estimar a partir del balance entre las fuerzas de convección y de fricción [Aruyunyan, Bäuerle, Illgner]. El cálculo de esta velocidad ofrece unos valores que se encuentran en el rango $10 - 100 \text{ cm/s}$. Suponiendo que el tiempo que tarda el material fundido en solidificar es

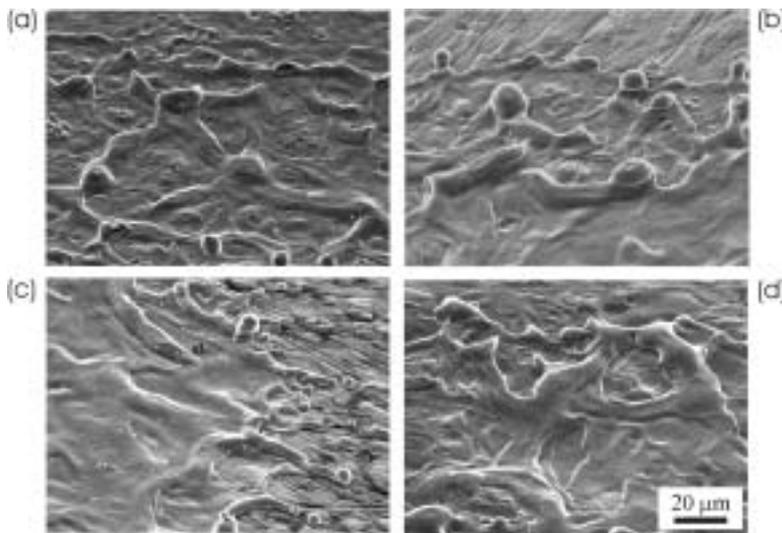


Fig. III.3. Imágenes SEM en las que se muestran detalles de las huellas obtenidas con un pulso de 7.8 mJ y una distancia entre lente y substrato de (a) 91, (b) 96 y (c) 98 mm, y (d) 100 mm pero con un pulso de energía de 5.7 mJ. Todas las imágenes han sido tomadas con una inclinación de 50° y están a la misma escala.

aproximadamente diez veces la duración del pulso láser [Brailovsky], la distancia de desplazamiento de las ondas termocapilares sería del orden de las pocas micras, lo que coincide con el espaciado entre ondulaciones observado en la Fig. III.2b y la Fig. III.3a.

Al aumentar la distancia hasta 94 mm ($I_c = 170 \text{ MW/cm}^2$) se puede apreciar una zona central circular bastante lisa rodeada por unas ondulaciones (Fig. III.2c) cuyas alturas alcanzan hasta 4 μm . La intensidad láser en la zona elíptica del haz alcanza los 50 MW/cm^2 , excediendo la intensidad umbral para producir la fusión y, por tanto, aumentando la extensión de la zona fundida.

A 96 mm ($I_c = 320 \text{ MW/cm}^2$), el centro de las zonas fundidas muestra un aspecto algo más rugoso que en los casos anteriores y en el borde también se pueden observar ondulaciones, además de una gran cantidad de gotitas (Figs. III.2d y III.3b). El perfil superficial de estas huellas revela la formación de un cráter de 1.5 – 2 μm de profundidad (Fig. III.4b). El borde de 3 – 4 μm de altura que se aprecia alrededor consiste en material fundido que, posteriormente, ha resolidificado. Se observa que, debido al efecto de focalización, la extensión de la zona fundida decrece a lo largo del eje mayor del haz respecto al caso anterior. Sin embargo, a lo largo del eje menor la zona fundida aparece más extensa, con una cantidad significativa de material acumulado en los bordes. Esto indica, además de una mayor fusión con las zonas menos intensas del haz, un rebosamiento del material líquido fuera de la zona irradiada con el centro del haz, que es más intenso. La presencia del cráter y el rebosamiento del material se pueden atribuir al ‘efecto pistón’ causado por la presión de retroceso de un plasma que se ha observado durante la irradiación. Este plasma puede estar formado por material vaporizado o por aire ionizado. Dado que la intensidad láser en el centro del haz es mayor que el umbral de ruptura dieléctrica del aire, estimado en unos 100 MW/cm^2 , se podría considerar este último fenómeno el responsable principal del plasma [Arunyanyan, Bäuerle, VonAllmen]. Se ha de notar que otros autores han estimado el umbral de vaporización del titanio en vacío con un láser excímero ($\lambda = 248 \text{ nm}$) entorno a 140 MW/cm^2 [Timm]. Sin embargo, es lógico que la intensidad umbral de vaporización sea mayor para la radiación infrarroja, como en nuestro caso, puesto que la absorción de la

radiación es mayor y más superficial en el caso del ultravioleta y, por tanto, el material alcanza mayores temperaturas.

A una distancia de 98 mm ($I_c = 1.0 \text{ GW/cm}^2$), la zona fundida es prácticamente circular, lo que indica que en estas condiciones se consigue la fusión del titanio con la totalidad del haz láser. Las gotas desprendidas de la zona fundida o las que aun se encuentran conectadas con el borde del cráter tienen la apariencia de haber sido solidificadas muy rápidamente, justo después de haber sido emitidas (Figs. III.2e y III.3c). La disposición radial de estas gotas indica el movimiento preferencial del material líquido en esta dirección. El perfil del cráter, cuyo borde presenta una altura máxima de 4 –5 μm , reproduce hasta cierto punto la distribución de intensidad del haz láser, siendo más profundo en el centro que en los bordes (Fig. III.4c). El hecho que el cráter, con una profundidad apreciable de entorno a 2.5 – 3 μm , muestre la distribución del haz láser sugiere que éste podría ser el resultado de una considerable vaporización, además de la expulsión de partículas líquidas y del movimiento radial del material fundido hacia el borde, siendo los dos últimos efectos producidos por la presión de retroceso del plasma formado por especies vaporizadas. Debe indicarse que el umbral para la formación de un plasma de vapor de titanio en una atmósfera de nitrógeno se

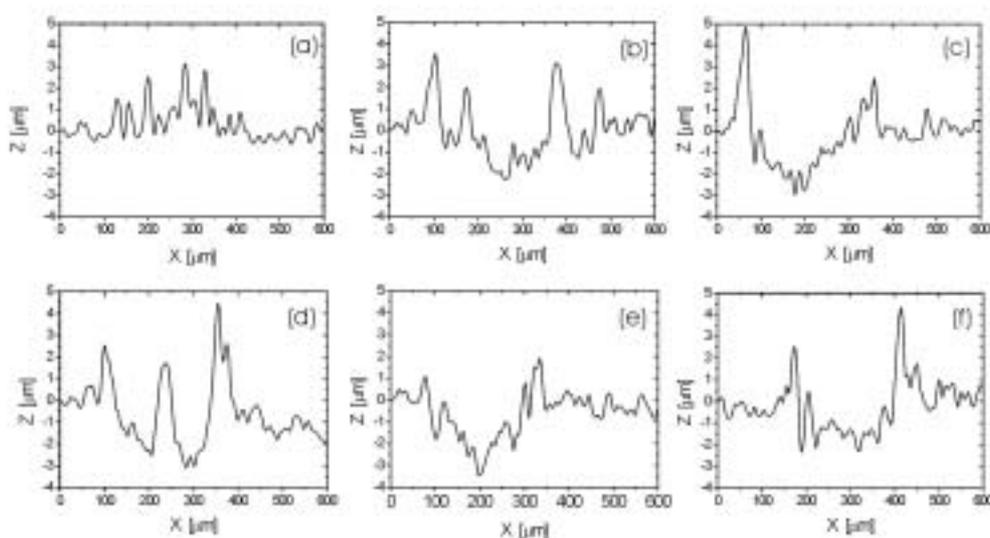


Fig. III.4. Perfiles superficiales en la dirección del eje mayor (X) de las huellas obtenidas con un pulso de energía de 7.8 mJ a una distancia lente-substrato de (a) 91, (b) 96, (c) 98, (d) 100 mm y a esta última distancia pero con un pulso láser de (e) 5.7 mJ y (f) 9.0 mJ.

ha reportado en 360 MW/cm^2 cuando es irradiado con un láser que emite a 532 nm [Petzoldt]. Este valor umbral debería ser superior al irradiar con radiación infrarroja, como ocurre en nuestro caso.

A una distancia de 100 mm , es decir, en el plano focal de la lente ($I_c = 2.1 \text{ GW/cm}^2$), se puede apreciar un cráter cuya topografía revela movimientos significativos del material fundido. Las gotas, con diámetros entorno a $6 - 10 \mu\text{m}$, se encuentran bastante cercanas al borde de la zona fundida (Fig. III.2f). Estas gotas sólo se observan fuera del cráter, separadas o aún conectadas al borde del mismo, cuya altura es del orden de $4 - 5 \mu\text{m}$. Inesperadamente, los perfiles realizados a las zonas irradiadas en estas condiciones presentan en la zona central del cráter una acumulación de material en forma de montículo con una altura que excede el nivel inicial del sustrato de titanio (Fig. III.4d). La profundidad del cráter en las zonas cercanas a este montículo es aproximadamente de $3 \mu\text{m}$. Se ha verificado este resultado en repetidas ocasiones para descartar posibles errores experimentales. La explicación de este fenómeno podría ser que, en estas condiciones, la intensidad láser en la zona central fuera suficiente no sólo para vaporizar el material fundido, sino también para formar un plasma tan denso que absorbiera parte de la radiación incidente y apantallara el sustrato de la última parte del pulso láser. Así, la transferencia de energía hacia la superficie del material en la parte central del haz quedaría disminuida o, incluso, interrumpida y el material fundido de alrededor, por efecto de la presión de retroceso del plasma, se desplazaría hacia los bordes y el centro de la huella, formando el montículo central. Está reportado que en acero inoxidable irradiado con un pulso láser de Nd:YAG ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) de intensidad superior a 440 MW/cm^2 , más del 80% de la energía láser incidente es absorbida por el plasma formado [Sankaranayanan].

Para poder verificar la hipótesis del apantallamiento del sustrato por parte del plasma, se han llevado a cabo las otras dos series de experimentos, la primera disminuyendo la energía de los pulsos láser a 5.7 mJ . A distancias entre 89 y 98 mm la morfología de las huellas impresas en la superficie del titanio revelan efectos análogos a los de la primera serie con valores similares de la intensidad láser. A una distancia lente-sustrato de 100 mm , la intensidad en la zona central del haz disminuye a 1.2 GW/cm^2 . En estas condiciones se

forma un cráter (Figs. III.2g y III.3d) en el que se evidencia también la presencia de movimientos de material líquido pero que no revela (Fig. III.4e) la formación del montículo central observado a 7.8 mJ (Fig. III.4d). La profundidad del cráter en el centro es de 3.5 μm , que es un valor comparable al obtenido en los alrededores del montículo central a 7.8 mJ. Sin embargo, la altura del material resolidificado alrededor del cráter es de 2 μm , inferior a las 4 – 5 μm obtenidas con 7.8 mJ, lo que da cuenta del menor desplazamiento de material hacia los bordes. Estos resultados sugieren que la disminución de la intensidad láser da lugar a la formación de un plasma menos denso en el cual se reduce la absorción de la radiación durante la última parte del pulso, incrementándose así la intensidad efectiva que llega a la superficie del material en el centro del haz y, por tanto, también la vaporización. Puesto que el plasma se calienta menos, su presión de retroceso es inferior y se reduce el movimiento de material fundido respecto al caso anterior. Por consiguiente, la disminución del apantallamiento del sustrato por el plasma no da lugar a la formación del montículo central. Por el contrario, al aumentar la energía de los pulsos láser a 9.0 mJ ($I_c = 3.1 \text{ GW/cm}^2$), el cráter se extiende a la práctica totalidad de la huella, éste aparece prácticamente plano en todo su diámetro, no hay montículo central y su profundidad es sólo de 1 μm (Figs. III.2h y III.4f). Sin embargo, la altura del material resolidificado en el borde alcanza las 4 – 5 μm . Notemos que este valor es próximo al medido a 7.8 mJ, lo que indica un desplazamiento del material líquido en los bordes de la zona fundida similar. Esto sugiere que con pulsos láser de elevada energía el plasma es lo suficientemente denso como para apantallar el sustrato de la última parte de los pulsos en toda el área irradiada. Es decir, se produce el apantallamiento total del sustrato. En estas condiciones no tiene lugar la formación del montículo central.

III.1.3 Conclusión.

El estudio morfológico de la superficie del titanio irradiado con un sólo pulso láser permite identificar los distintos fenómenos físicos que tienen lugar durante la irradiación. Así, se puede concluir que:

Capítulo III. Tratamiento Superficial del Titanio con Láser: Efecto de un Pulso Láser...

- La fusión superficial del titanio se obtiene a partir de 47 MW/cm^2 . Al incrementar la intensidad láser, el conjunto de ondulaciones del material resolidificado aumenta debido a los movimientos termocapilares del material en estado líquido.
- A intensidades mayores que 320 MW/cm^2 se observa la formación de un plasma posiblemente producido por la ruptura dieléctrica del aire, cuya presión de retroceso desplaza el material líquido desde el centro de la huella fundida en dirección radial hacia la periferia.
- A partir de 1.0 GW/cm^2 se aprecia la formación de un cráter provocado por una vaporización significativa. La expulsión de gotas y el movimiento de material fundido es considerable.
- Al aumentar la intensidad hasta 2.1 GW/cm^2 se produce una gran vaporización que da lugar a la formación de un plasma muy denso en la zona más intensa del haz. Este plasma absorbe parte de la radiación incidente llegando sólo una parte de ésta sobre el sustrato. A intensidades mayores, el efecto de atenuación se extiende a toda la zona irradiada, es decir, se produce un apantallamiento total, reduciéndose la vaporización del material.

III.2 Irradiación del titanio mediante la acumulación de pulsos láser.

En la sección anterior se han estudiado los mecanismos físicos que aparecen al irradiar el titanio con un pulso láser. Como se ha comprobado, un único pulso modifica la morfología superficial del titanio y, por consiguiente, varía los efectos de la absorción de la radiación láser en pulsos sucesivos. Para estudiar los mecanismos que pueden tener lugar durante los tratamientos multipulso, a continuación se investigan los efectos producidos al acumular un número determinado de pulsos sobre una misma posición. Este análisis representa una aproximación al siguiente estudio, de complejidad superior, que será la irradiación del titanio desplazando el haz láser. Los tratamientos se realizan en las mismas condiciones experimentales con las que se trabajará para obtener áreas de colores.

III.2.1 Procedimiento experimental.

Una lámina de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ de titanio cp (grado 4), posicionada en el plano focal de la lente de 160 mm de distancia focal, es irradiada en aire con pulsos láser de 1.9 mJ de energía y de 300 ns de duración a una frecuencia de repetición de 30 kHz. En estas condiciones el diámetro total del haz láser sobre el substrato es aproximadamente de 350 μm . Las dimensiones de las distintas zonas que constituyen el haz láser se presentan en la Tabla III.2. Como se puede observar en dicha tabla y teniendo en cuenta el estudio realizado en la Sección III.1, en la zona central del haz (aproximadamente Gaussiana) la intensidad láser supera el valor umbral necesario para fundir una capa superficial de titanio (estimada en torno a 47 MW/cm^2). Sin embargo, la intensidad en el resto del haz es como máximo de un orden de magnitud menor que dicho valor umbral por lo que un único pulso láser no conseguirá fundir la superficie del titanio con estas zonas menos intensas. Se ha de recordar que en estas condiciones la longitud de penetración térmica alcanzada con cada pulso láser se estima en aproximadamente 3 μm (Sección I.2.2, ecuación I.6).

	D [μm]	E [mJ]	I [MW/cm^2]
Total	350	1.90	7.0
Zona central	85	0.95	56
Zona elíptica	350 / 200	0.76	3.6
Zona circular	350	0.19	0.7

Tabla III.2. Diámetro (D), energía (E) e intensidad (I) de las distintas zonas del haz láser sobre la superficie de la muestra.

El procedimiento llevado a cabo en este estudio consiste en irradiar el material en aire mediante la acumulación de pulsos láser en las condiciones descritas anteriormente sin modificar la posición del haz. De esta forma, se efectúan varios tratamientos en los que se acumula un número determinado de pulsos (Tabla III.3). Estos tratamientos se realizan separados entre sí para evitar la influencia térmica de zonas que ya hayan sido tratadas. Para comprobar la existencia de vaporización durante los tratamientos, se coloca un vidrio

paralelo al titanio, separado 200 μm de éste último. En caso de haber vaporización significativa, parte del material vaporizado quedará depositado en el vidrio.

N	27	48	87	129	207	426	555
F_a [J/cm^2]	51	97	173	252	406	839	1093
D_x [μm]	356	353	342	348	350	350	358
D_y [μm]	198	275	302	348	350	350	358

Tabla III.3. Número de pulsos acumulados (N), su correspondiente fluencia acumulada (F_a) y el diámetro de las huellas en la dirección del eje mayor (D_x) y en la del eje menor (D_y) del haz.

Por otro lado, para poder describir en términos físicos la influencia del número de pulsos acumulados sobre el material se utiliza el parámetro *fluencia acumulada* (F_a), definida como la energía incidente acumulada por unidad de área durante el tratamiento y que viene descrita por la expresión

$$F_a = N \cdot F \quad (\text{III.1})$$

donde N es el número de pulsos acumulados y $F = 1.97 \text{ J}/\text{cm}^2$ es la fluencia de un sólo pulso (*Sección II.1.1.b, ecuación II.5 y Apéndice B*). El rango de N se escoge de forma que la fluencia acumulada coincida con los valores que en el posterior tratamiento de áreas permiten obtener colores. En la Tabla III.3 se presentan los valores de fluencia acumulada correspondientes a los tratamientos.

III.2.2 Resultados y discusión.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica de las zonas irradiadas con láser se muestran en la Fig. III.5. Como se puede apreciar, el aspecto de las zonas modificadas evoluciona progresivamente con la fluencia acumulada desde una forma elíptica hasta una circular de unas 360 μm de diámetro. La inspección del interior de las superficies irradiadas revela la formación de zonas coloreadas cuyas dimensiones son del orden de las decenas de micras. Así, a 51 J/cm^2 las superficies presentan un color dorado en el que se aprecian algunas zonas rojizas. La extensión de estas zonas rojizas, así como su cantidad, aumentan

con la fluencia acumulada. Sin embargo, a partir de 839 J/cm^2 , aparecen además zonas de color púrpura y azul alrededor de la zona central y gris en el borde de las huellas impresas por el láser, presentando la zona central colores dorados y rojos. En el Capítulo I se indicó que los óxidos de titanio presentan distintos colores y, por tanto, se puede sugerir que el color observado en las zonas irradiadas es originado por la oxidación del titanio.

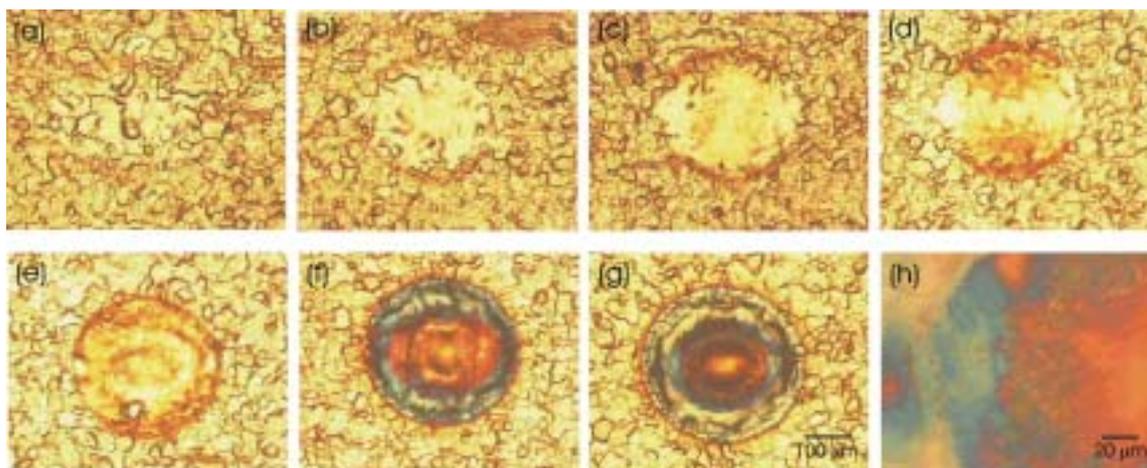


Fig. III.5. Imágenes de microscopía óptica de las huellas impresas por el haz láser al irradiar con (a) 51, (b) 97, (c) 173, (d) 252, (e) 406, (f) 839 y (g) 1093 J/cm^2 . Todas estas imágenes se han realizado con los mismos aumentos. La imagen (h) es una zona ampliada de la frontera entre el centro y la periferia de la huella obtenida con 1093 J/cm^2 .

El análisis mediante SEM de las zonas irradiadas revela en todos los casos la fusión superficial del titanio. Se ha comprobado que las dimensiones de las zonas fundidas prácticamente coinciden con las zonas coloreadas observadas mediante microscopía óptica. A 51 J/cm^2 se observa una zona fundida con forma elíptica de alrededor de $360 \times 200 \mu\text{m}^2$ que se corresponde con la zona elíptica de energía intermedia del haz láser (Fig. III.6a). Prácticamente toda la zona fundida presenta una topografía similar a la del sustrato aunque algo más suavizada, lo que indica una fusión muy superficial. Sin embargo, la superficie irradiada por la zona central más intensa del haz muestra un aspecto más liso, aunque con algunas ondulaciones, lo que da cuenta de la fusión a una mayor profundidad (Fig. III.6h). La Tabla III.3 muestra las dimensiones de la zona fundida en todas las condiciones experimentales. Como se puede apreciar, al acumular un mayor número de

pulsos y, por tanto, al aumentar la fluencia acumulada, la zona fundida se hace más extensa, ya que evoluciona aproximadamente desde unos $360 \times 200 \mu\text{m}^2$ a 51 J/cm^2 hasta unos $360 \times 360 \mu\text{m}^2$ a 1093 J/cm^2 y, además, va adoptando la forma circular propia del haz láser (Fig. III.5a-g). Esta evolución con la fluencia acumulada va también acompañada del alisamiento gradual de la superficie irradiada lo que indica una mayor profundidad de fusión (Fig. III.6h e i). El incremento de la extensión de la zona fundida, así como su profundidad, con la fluencia acumulada se deben principalmente a que, al ser la frecuencia de repetición tan elevada, al acumular un mayor número de pulsos láser se produce un aumento progresivo de la temperatura media del material y, por tanto, de la máxima alcanzada con cada pulso incidente [Haba]. En un estudio dedicado al procesado de materiales con láseres operando con elevada frecuencia de repetición, Gamaly et al. estimaron la temperatura media del substrato después de ser irradiado con N pulsos láser en [Gamaly]:

$$\langle T_N \rangle = 2\alpha \frac{\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right)}{(1 + \alpha^2)} \frac{T_m}{(1 - \alpha)} \left(1 - \frac{\alpha^N - \alpha}{N(1 - \alpha)}\right) \quad (\text{III.2})$$

siendo T_m la temperatura máxima alcanzada con el primer pulso láser, N el número de pulsos acumulados, $\alpha = (\tau\nu)^{1/2}$, τ la duración de los pulsos y ν la frecuencia de repetición. Según esta expresión y suponiendo que con el primer pulso láser se alcanzaran 2500°C , temperatura suficiente para fundir el titanio y todos sus óxidos, la temperatura media del material irradiado entre un pulso (N) y el siguiente (N+1) aumentaría rápidamente en 237°C con $N = 1$ y en 485°C con $N = 30$, valor a partir del cual queda prácticamente estabilizada la temperatura media ($\langle T_N \rangle$). Asimismo, suponer que el material quedara fundido entre pulsos, es decir, que $\langle T_N \rangle \approx 2000^\circ\text{C}$ implicaría que T_m fuera mayor que 10000°C , valor que no se alcanza, ya que implicaría una vaporización masiva que no es observada. Este resultado indica que en el tiempo que transcurre entre dos pulsos consecutivos el material resolidifica. Por otro lado, la acumulación de pulsos láser en aire da lugar a la oxidación superficial del titanio que, al ser un proceso exotérmico, aporta energía calorífica al material. A su vez, los óxidos reflejan una menor cantidad de radiación que, añadido al aumento de la temperatura, produce un incremento de la absorción óptica en la superficie.

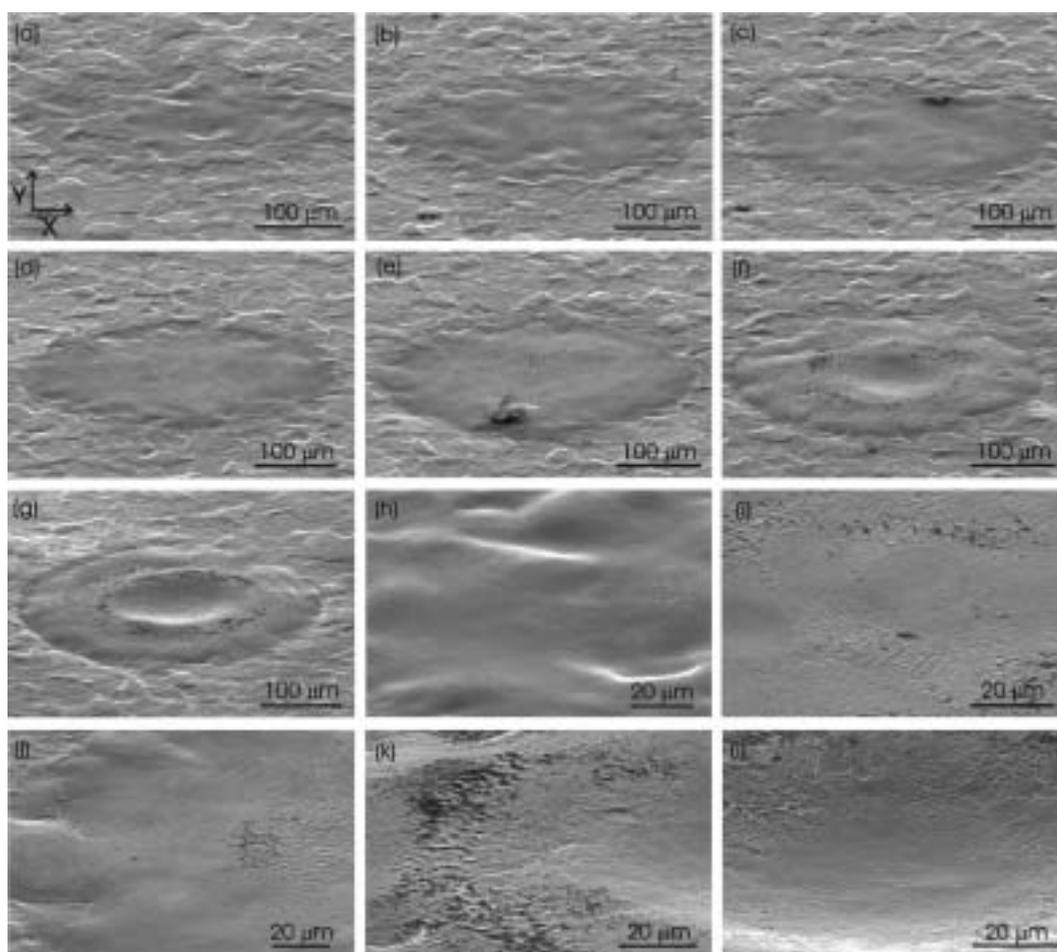


Fig. III.6. Imágenes SEM de las huellas impresas por el láser al irradiar con una fluencia acumulada de (a) 51, (b) 97, (c) 173, (d) 252, (e) 406, (f) 839 y (g) 1093 J/cm². El resto de las imágenes son detalles (h) del centro de la huella obtenida con 51 J/cm², (i) de la obtenida con 252 J/cm², (j) de la periferia del cráter en la huella obtenida con 406 J/cm², (k) del cono del cráter de la huella realizada con 839 J/cm² y, por último, (l) del cráter formado en el centro de la huella obtenida con 1093 J/cm². Todas estas imágenes se han realizado con una inclinación de 65°.

De esta forma el material absorbe una mayor proporción de la energía incidente con cada nuevo pulso. Estos fenómenos provocan un proceso de realimentación positiva que contribuye aún más al aumento escalonado de la temperatura [Bäuerle, Bonse, Lenzer, Prokhorov]. Por consiguiente, al acumular pulsos y, de esta forma, depositar una mayor cantidad de energía, aumentar la temperatura local del material y oxidarlo, se llega a provocar la fusión con las zonas del haz cuya intensidad es inferior a la del umbral de

fusión con un pulso, esto es, con la zona elíptica del haz, lo que da lugar a una huella con esta forma. A partir de 252 J/cm^2 la energía aportada al material es suficiente para fundir incluso con la zona menos intensa del haz, dando lugar a una región fundida de forma circular. Por otro lado, en la Sección III.1 se observó que las superficies irradiadas con un único pulso láser de intensidad similar a la de este estudio presentan ondulaciones causadas por los elevados gradientes de temperatura que, a su vez, generan movimientos de material fundido (Fig. III.2b). Sin embargo, al acumular pulsos las superficies irradiadas son más lisas (Fig. III.6). Este efecto de alisamiento se puede atribuir en primer lugar a la disminución de los gradientes de temperatura, ya que la temperatura media aumenta al acumular pulsos. En segundo lugar, la profundidad de material fundido aumenta lenta pero progresivamente con cada nuevo pulso y, por otra parte, las ondulaciones producidas por un pulso determinado pueden ser refundidas por los siguientes. Los perfiles topográficos de las huellas multipulso, mostrados en la Fig. III.7, revelan la presencia de ondulaciones del orden de $1 - 2 \text{ }\mu\text{m}$ con los valores más bajos de fluencia acumulada y un aumento progresivo del volumen del material irradiado con el aumento de ésta (Fig. III.7a-d). Este incremento del volumen se debe posiblemente a la formación de óxidos y a la incorporación de gases del aire en el interior del material fundido.

Aunque no se observe muy claramente en las figuras presentadas, en la huella realizada con 406 J/cm^2 se puede apreciar la formación de un cráter de entorno a $1 \text{ }\mu\text{m}$ de profundidad rodeado de cierta rugosidad (Figs. III.6e, j y III.7e). Este cráter podría evidenciar el comienzo de la vaporización o la formación de un plasma de aire poco intenso en el centro de las zonas irradiadas. La rugosidad que se aprecia a su alrededor podría estar causada por inestabilidades hidrodinámicas provocadas en el material fundido por el vapor / gas a alta presión. Por otro lado, el borde de las zonas irradiadas presenta grietas básicamente orientadas en la dirección radial del haz que probablemente sean consecuencia de los elevados gradientes de temperatura que aparecen en los repetidos ciclos de calentamiento – enfriamiento que se llevan a cabo con cada pulso láser incidente en el transcurso del tratamiento (Fig. III.6j) [Kokini, Kulkarni].

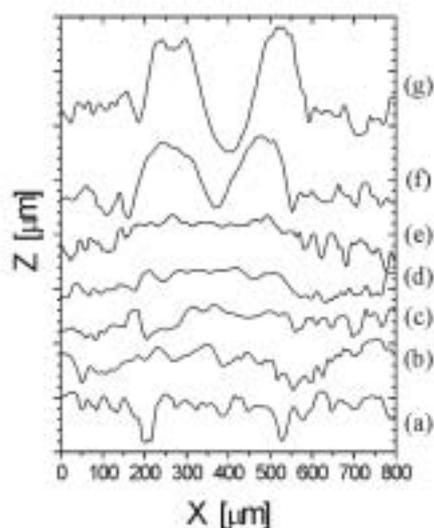


Fig. III.7. Perfiles obtenidos a lo largo de la dirección X de las huellas realizadas con (a) 51, (b) 97, (c) 173, (d) 252, (e) 406, (f) 839 y (g) 1093 J/cm². La escala en la dirección Z corresponde a 1 μm entre marcas consecutivas.

A partir de 839 J/cm² se observa la formación de un gran cráter cuya profundidad excede las 6 μm (Figs. III.6f y III.7f). Así, en el tratamiento realizado a 1093 J/cm² el fondo del cráter, de 11 μm de profundidad, se encuentra incluso 2 μm por debajo del nivel del sustrato (Figs. III.6g y III.7g). A estos valores de fluencia acumulada el interior del cráter presenta un fondo liso y unas estructuras onduladas en sus paredes que sugieren el desplazamiento radial de material fundido desde el interior del cráter hacia su periferia (Fig. III.6l). El cono del cráter, más rugoso que el centro, y que se eleva hasta 9 μm sobre la línea de base del sustrato a 1093 J/cm², presenta una rugosidad que podría ser provocada por la acumulación del material desplazado desde el interior del cráter e, incluso, por material vaporizado y posteriormente redepositado (Fig. III.6k). Hay que notar que, al realizar los tratamientos en estas condiciones, se ha observado la formación de un plasma intenso pero no se han obtenido evidencias de una vaporización extensiva. Por tanto, se puede sugerir que en el centro de la huella se llega a temperaturas tan elevadas que se produce la ionización del material evaporado o, incluso, del aire colindante formando un plasma intenso. Éste, por efecto pistón desplazaría gran cantidad de material fundido en dirección radial formando un cráter y acumulando, a su vez, dicho material a su alrededor.

III.2.3 Conclusión.

Los resultados obtenidos en el estudio de las zonas irradiadas mediante la acumulación de pulsos se pueden resumir en lo siguiente:

- Las superficies irradiadas, al ser inspeccionadas en el microscopio óptico, muestran zonas cuyo tamaño es del orden de las decenas de micras y que presentan distintos colores: dorado, rojo, púrpura, azul y gris. El color de estas zonas probablemente sea debido a la oxidación superficial inducida por la radiación láser.
- En todos los tratamientos realizados se ha producido la fusión superficial del titanio. El aumento de la fluencia acumulada da lugar a la fusión de una mayor cantidad de material incluso con las zonas del haz cuya intensidad láser es inferior al valor umbral de fusión con un sólo pulso debido, básicamente, al aumento de la temperatura media y de la absorción del material irradiado con la acumulación de pulsos.
- Con los valores más elevados de fluencia acumulada se forma un plasma intenso en el centro del haz láser debido principalmente a la ruptura dieléctrica del aire que provoca, con su alta presión, un gran desplazamiento radial de material desde el centro del haz hacia su periferia. Este material es acumulado con cada pulso y, al resolidificar, va formando un cráter que puede llegar a tener dimensiones considerables en las condiciones de mayor fluencia acumulada.

III.3 Realización de trazas mediante el desplazamiento del haz láser en modo continuo y pulsado.

Los estudios de las secciones anteriores se han dedicado exclusivamente al análisis morfológico de las superficies irradiadas con un sólo pulso láser o acumulando un número determinado de ellos en una misma posición. Sin embargo, el procesado de áreas se realiza normalmente mediante el barrido del haz láser a una velocidad controlada sobre la

superficie a tratar, esto es, realizando trazas láser que se solapan. Por este motivo y como paso previo al procesado de áreas, a continuación se realiza un estudio preliminar de la oxidación del titanio llevada a cabo mediante la ejecución de trazas tanto en modo de operación continuo como en modo pulsado con distintos valores de la velocidad de barrido del haz sobre el substrato. Este estudio, que comprende el análisis de la morfología y la composición de las trazas realizadas, debe facilitar la comprensión del proceso de oxidación al tratar áreas extensas con ambos modos de operación (Capítulo IV). El análisis de la composición no se ha llevado a cabo hasta esta sección debido a las limitaciones que presentaba trabajar con huellas de dimensiones tan pequeñas como las producidas por pulsos láser aislados. Además, en el caso de las trazas, se puede realizar la comparación entre la oxidación inducida en modo continuo y en modo pulsado.

III.3.1 Procedimiento experimental.

Los tratamientos se han realizado en modo continuo y en modo pulsado a 30 kHz de frecuencia de repetición. El haz láser, que es enfocado sobre la superficie de los substratos a través de la lente de 160 mm de distancia focal, presenta las mismas características y dimensiones que las descritas en la Sección III.2: un haz circular poco intenso que contiene una zona central aproximadamente Gaussiana muy intensa rodeada de una zona elíptica de intensidad intermedia (*Sección III.2.1, Tabla III.2*). La potencia media suministrada por el láser en los tratamientos realizados en modo continuo es de 53 W. En modo pulsado, la energía total de los pulsos y su duración es 1.9 mJ y 300 ns, lo que da lugar a una potencia media de 57 W y una potencia por pulso de 6.3 kW. De esta forma, se establecen las mismas condiciones que en los estudios anteriores y, a la vez, similares entre modo continuo y modo pulsado. Los valores de la intensidad láser en cada una de las zonas que integran el haz están contenidos en la Tabla III.2. Como ya se ha explicado anteriormente, la intensidad total de los pulsos así como su valor en el centro del haz son, respectivamente, inferior y superior al valor umbral de fusión con un sólo pulso láser.

Los substratos de titanio, cortados en piezas de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$, han sido pulidos mecánicamente con un papel de pulir de SiC hasta conseguir una rugosidad final de

alrededor de 1.5 – 2 μm y, a continuación, limpiados en un baño ultrasónico de etanol. Posteriormente, los substratos han sido irradiados en aire realizando trazas de 8 mm de longitud separadas 1 mm entre sí. Se han efectuado siete trazas en modo continuo y otras siete en modo pulsado, cada una de ellas con distinta velocidad de barrido. La Tabla III.4 presenta los valores utilizados en el experimento.

v_c [mm/s]	350	260	240	140	100	80	25
$F_{a,c}$ [J/cm ²]	43	58	63	108	151	189	606
v_p [mm/s]	300	180	120	88	55	30	25
$F_{a,p}$ [J/cm ²]	54	90	135	184	294	540	648

Tabla III.4. Velocidad de barrido del haz láser (v) y su correspondiente fluencia acumulada (F_a) en modo de operación continuo (C) y pulsado (P).

Diferentes valores de la velocidad de barrido del haz láser producen efectos diferentes sobre el material irradiado. Estos efectos pueden ser descritos en términos de energía láser incidente acumulada por unidad de área cuando se realiza una traza por extensión del concepto presentado en la sección anterior (*Sección III.2.1, ecuación III.1*). Este parámetro, que es una estimación de la energía radiativa total que incide sobre la muestra por unidad de área, lo denominamos *fluencia acumulada* (F_a) y viene descrito por la expresión:

$$F_a = \frac{P}{vD} \quad (\text{III.3})$$

donde P es la potencia media suministrada por el haz láser, D el diámetro total del haz y v su velocidad de barrido sobre la muestra. El desarrollo de esta expresión se encuentra en el Apéndice B. Los valores de fluencia acumulada utilizados en los tratamientos se encuentran en la Tabla III.4. Como se puede apreciar, ambos tipos de tratamientos (modo continuo y pulsado) presentan un rango similar de fluencias acumuladas.

Los análisis morfológicos de las superficies irradiadas se han realizado mediante microscopía óptica, SEM y perfilometría. El estudio de la cantidad de oxígeno presente en las trazas se ha llevado a cabo mediante WDS (15 kV y 100 nA para el haz de excitación y 2 s de tiempo de integración por dato adquirido). Además, la composición y la estructura

cristalina se ha analizado mediante espectroscopia Raman enfocando el haz láser de excitación ($\lambda = 514.5$ nm) con una potencia de 10 mW en un área de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de diámetro e integrando 60 s por espectro.

III.3.2 Resultados y discusión.

III.3.2.a Estudio de la morfología.

Una primera inspección a través del microscopio óptico de las trazas efectuadas en modo continuo revela la alteración superficial del substrato dado que cambia de color al ser irradiado (Fig. III.8Aa-g). Así, hasta 58 J/cm^2 las trazas presentan una tonalidad rojiza uniforme, pero al aumentar la fluencia acumulada aparecen progresivamente bandas longitudinales de colores. La presencia de las bandas de colores permite diferenciar distintas zonas en las trazas: el centro, los bordes y, entre ellos, las zonas intermedias (Fig. III.8C). A partir de 63 J/cm^2 aparecen, además, zonas de color púrpura y azul en el centro de las trazas, aumentando su cantidad y su extensión con la fluencia acumulada. Sin embargo, a 108 J/cm^2 se puede advertir la presencia de más zonas rojizas en el centro que en las zonas intermedias. A partir de 151 J/cm^2 se aprecian bandas de color azul en el centro y azul claro en la zona intermedia de las trazas y, finalmente, a 606 J/cm^2 se observa una mezcla de todos estos colores en prácticamente toda la extensión de la traza. En todos los casos, los bordes de las trazas presentan un color rojizo. La Fig. III.9 muestra la evolución de la anchura de las trazas medida a partir de estas imágenes. Como se puede apreciar, la anchura aumenta con la fluencia acumulada desde unos $180 \mu\text{m}$ hasta unas $460 \mu\text{m}$, valor más de $100 \mu\text{m}$ mayor que el diámetro total del haz láser. El análisis mediante SEM de las trazas revela que en ningún caso se consigue la fusión superficial del substrato ya que sólo son visibles las rayas superficiales provocadas por el pulido de los substratos previo a su tratamiento (Fig. III.10a-c y k).

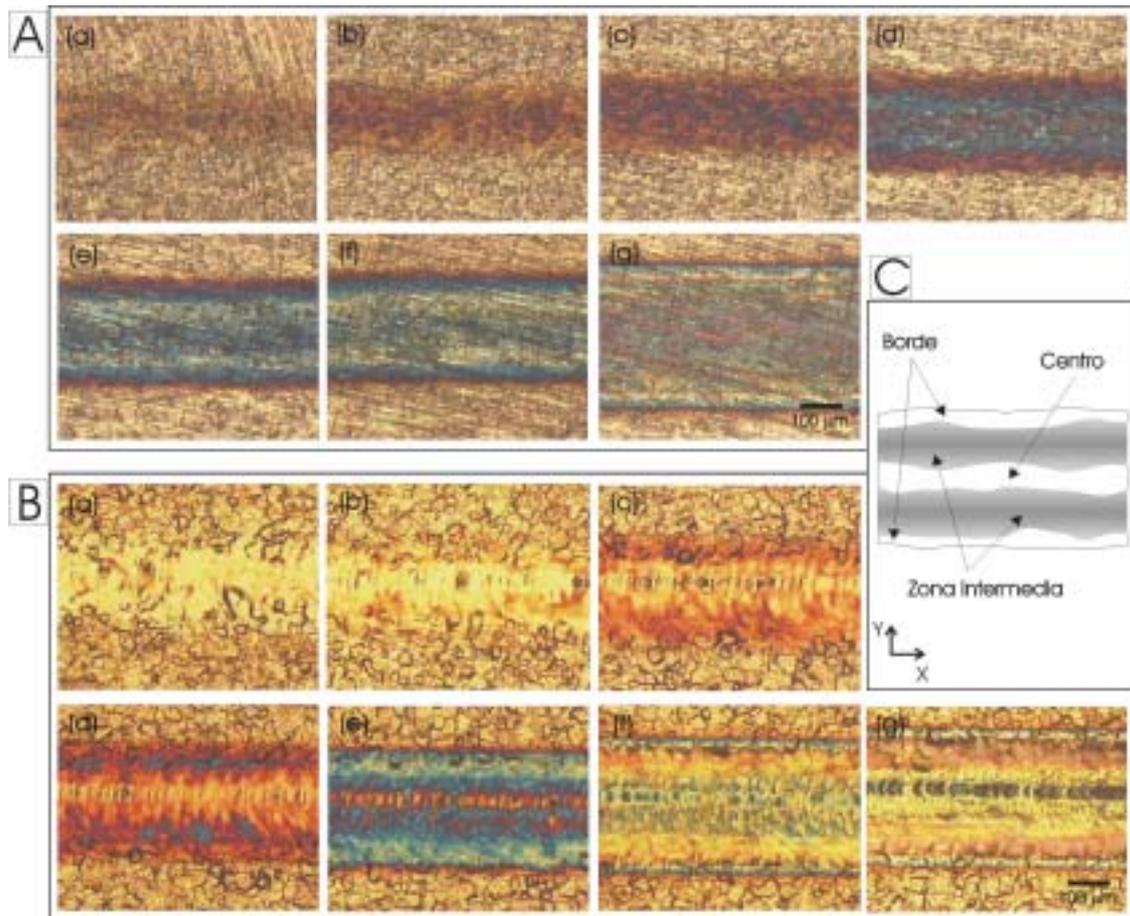


Fig. III.8. Imágenes de microscopía óptica de las trazas realizadas (A) en modo continuo con una fluencia acumulada de (a) 43, (b) 58, (c) 63, (d) 108, (e) 151, (f) 189 y (g) 606 J/cm^2 , y de las trazas obtenidas (B) en modo pulsado con (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm^2 . Todas las imágenes presentan la misma escala. (C) Esquema en el que se identifican distintas zonas de las trazas láser.

Los perfiles topográficos de las trazas se presentan en la Fig. III.11A. Como se puede apreciar, las trazas realizadas con los valores más bajos de fluencia acumulada presentan la rugosidad característica de la superficie del sustrato (Fig. III.11Aa y b). Sin embargo, a partir de 63 J/cm^2 el centro de las trazas se eleva sobre el resto del sustrato aumentando su altura respecto al nivel del sustrato con la fluencia acumulada hasta alcanzar unas 5 μm a 606 J/cm^2 (Fig. III.11Ac-g).

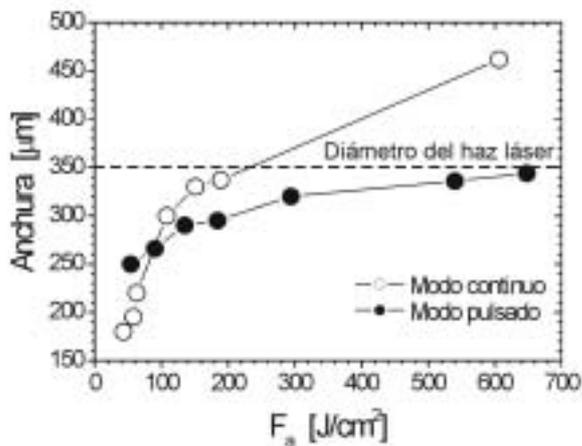


Fig. III.9. Dependencia con la fluencia acumulada de la anchura de las trazas realizadas con láser en modo continuo y en modo pulsado.

Las trazas realizadas en modo pulsado, a pesar de haberse realizado con valores de potencia media y fluencia acumulada similares, presentan grandes diferencias respecto a aquellas llevadas a cabo en modo continuo. En primer lugar, la inspección al microscopio óptico revela la formación de una serie de bandas de colores diferente a la que se observa en el modo continuo (Fig. III.8Ba-g). La traza obtenida con $54 J/cm^2$ presenta color dorado en toda su extensión. Al aumentar la fluencia acumulada aparecen zonas rojas en los bordes y en las zonas intermedias de las trazas, permaneciendo el centro con color dorado. A partir de $184 J/cm^2$, además, el color en los bordes y en las zonas intermedias evoluciona con la fluencia acumulada al púrpura, azul, azul claro y, finalmente, amarillo pálido. A partir de $540 J/cm^2$ el centro de las trazas presenta un color azul y amarillo y, además, aparecen también colores verdosos y rosados cerca de los bordes. Una característica de las trazas realizadas en modo pulsado es que, a fluencias acumuladas bajas, presentan una banda central de color dorado que no muestran las series efectuadas en modo continuo.

Al contrario que en el modo continuo, las imágenes de SEM revelan la fusión superficial del sustrato en todas las trazas efectuadas en modo pulsado (Fig. III.10d-j). En general y de forma similar a los tratamientos realizados con acumulación de pulsos (*Sección III.2*), la superficie fundida presenta un aspecto liso, con algunas ondulaciones debidas a los movimientos hidrodinámicos del material en estado líquido y con algunas grietas debidas a

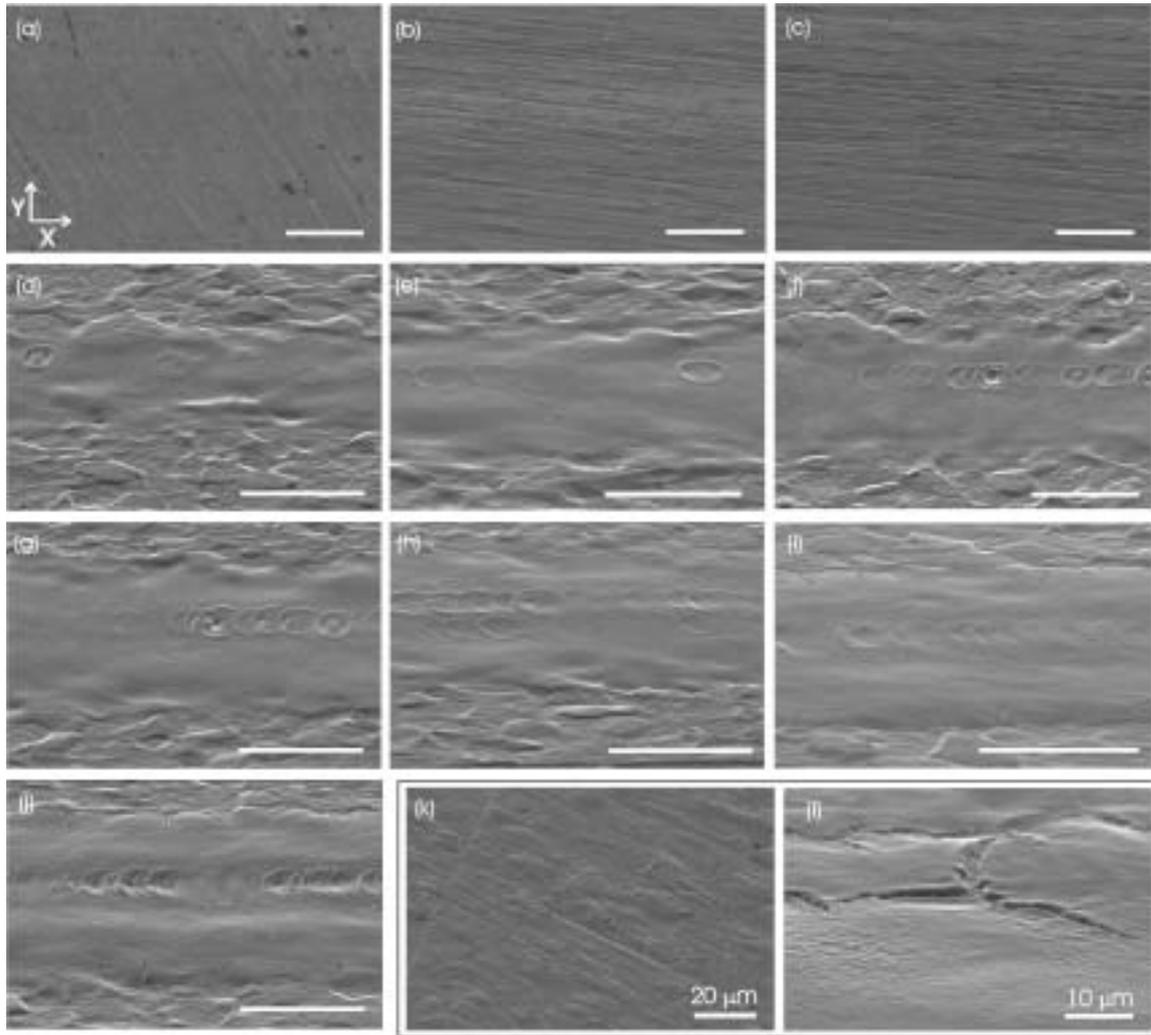


Fig. III.10. Imágenes SEM de las trazas obtenidas en modo continuo con (a) 58, (b) 189 y (c) 606 J/cm², así como en modo pulsado con (d) 54, (e) 90, (f) 135, (g) 184, (h) 294, (i) 540 y (j) 648 J/cm². La escala corresponde a 100 µm en todas estas imágenes. Detalle de las muestras obtenidas en modo continuo con (k) 606 J/cm² y en modo pulsado con (l) 648 J/cm². Todas las imágenes se han tomado con una inclinación de 65°.

los gradientes de temperatura aparecidos en los bordes de las trazas durante el enfriamiento (Fig. III.10l). El tamaño de las grietas aumenta con la fluencia acumulada ya que éste debe estar relacionado con el espesor de la capa fundida, el cual también aumenta con este parámetro. También se puede apreciar una serie de pequeñas estructuras parecidas a anillos cerca del centro de las trazas que probablemente sean debidas a picos muy intensos que

aparecen de forma aleatoria en el interior del haz láser. La anchura de las trazas aumenta con la fluencia acumulada hasta valores muy cercanos al diámetro del haz láser. Además, la zona afectada visible por microscopia óptica es sólo unas pocas micras mayor que la zona fundida medida mediante SEM (Fig. III.9).

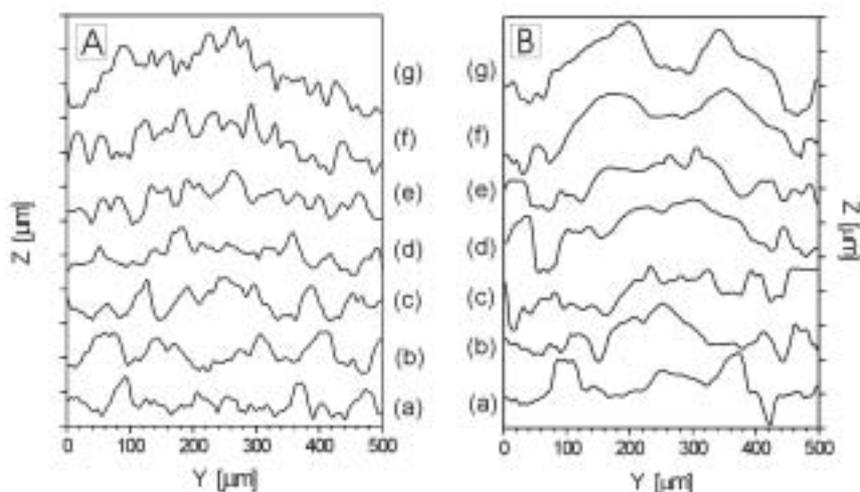


Fig. III.11. Perfiles de las trazas láser obtenidas en modo continuo (A) con (a) 43, (b) 58, (c) 63, (d) 108, (e) 151, (f) 189 y (g) 606 J/cm², y en modo pulsado (B) con (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm². Los intervalos en el eje Z corresponden a una altura de 2 µm.

Las medidas perfilométricas revelan que hasta 135 J/cm² las trazas presentan una morfología irregular con una rugosidad similar a la del sustrato (Fig. III.11Ba-c). De forma análoga a los tratamientos en modo continuo, a fluencias acumuladas superiores el centro de las trazas se eleva hasta alcanzar entorno a las 4 µm a 294 J/cm² sobre el nivel del sustrato (Fig. III.11Bd-e). Sin embargo, a partir de 540 J/cm² se aprecia un cráter en el centro (Fig. III.11Bf y g). En estas condiciones, la altura de las trazas aumenta con la fluencia acumulada hasta aproximadamente 5 µm. Aunque no se ha observado una vaporización significativa, se ha advertido la formación de un plasma mientras se realizaban las trazas.

En conjunto, el análisis morfológico de las trazas láser manifiesta que los tratamientos efectuados en modo continuo y en modo pulsado, a pesar de haberse realizado en condiciones de fluencia acumulada similares, producen efectos muy diferentes sobre el

material irradiado. Así, las imágenes SEM de las trazas realizadas en modo continuo revelan que el proceso de oxidación se lleva a cabo en estado sólido. Cuando la superficie del sustrato es irradiada su temperatura aumenta y la energía calorífica se propaga a mayor distancia cuanto mayor es la fluencia acumulada. Así, en estas condiciones el tiempo de irradiación por unidad de área, del orden de los milisegundos, se traduce en una longitud de propagación térmica de hasta varios centenares de micras. Este hecho da cuenta del aumento de la anchura de las trazas observado por microscopía óptica hasta valores incluso mayores que el diámetro del haz (Fig. III.9), ya que cuando la longitud de propagación térmica es comparable al diámetro del haz, la conducción térmica lateral es significativa [Prokhorov]. Sin embargo, en los tratamientos realizados en modo pulsado la longitud de propagación térmica con cada pulso se ha estimado del orden de 3 μm . Por tanto, la energía absorbida en el material con cada pulso se confina en un volumen mucho más reducido en relación con el caso continuo y, de este modo, la temperatura del material irradiado aumenta hasta valores en los que se produce la fusión en el centro de las trazas, irradiadas por la zona más intensa del haz. Al igual que en los tratamientos multipulso (*Sección III.2*), el incremento de la fluencia acumulada provoca el aumento de la temperatura del material, lo que, a su vez, produce la oxidación incluso con las zonas menos intensas del haz láser y da lugar a la extensión progresiva de la anchura de las trazas, aunque siempre a valores inferiores a los del diámetro del haz (Fig. III.9). Con los valores más elevados de fluencia acumulada la temperatura del material irradiado con el centro del haz láser llega a ser tan elevada que se provoca la formación de un plasma intenso como consecuencia de la ruptura dieléctrica del aire colindante, ya que no se ha observado una vaporización extensiva [VonAllmen]. En estas condiciones y, tal y como se ha observado anteriormente, la presión de retroceso del plasma provoca el desplazamiento y acumulación del material fundido desde el centro de las trazas hacia su periferia dando lugar a la formación del cráter central [Bäuerle]. Como se puede comprobar, la evolución con la fluencia acumulada de la morfología superficial que muestran las trazas realizadas en modo pulsado es similar a la que presentan los tratamientos multipulso, teniendo en cuenta las diferencias obvias debidas a que en un caso se irradia en una misma posición y, en el otro caso, el haz láser se desplaza.

III.3.2.b Estudio de la composición.

Como se ha expuesto en el Capítulo I, el titanio se oxida muy fácilmente en presencia de oxígeno y puede formar una gran cantidad de óxidos. En relación a los análisis de composición, en primer lugar se han realizado medidas WDS de la cantidad de oxígeno contenido en la dirección transversal de las trazas efectuadas en modo continuo y los resultados se muestran en la Fig. III.12A. En general se puede observar que tanto la cantidad total de oxígeno como la amplitud total de la zona oxidada aumentan con la fluencia acumulada. Hasta 63 J/cm^2 la intensidad de oxígeno medida en el centro de las trazas es mayor que en sus bordes. Sin embargo, a partir de 108 J/cm^2 los perfiles revelan una disminución de la cantidad de oxígeno en el centro en comparación con las zonas intermedias (*Sección III.3.2.a*). Además, la amplitud de esta zona central con menor cantidad relativa de oxígeno aumenta con la fluencia acumulada en relación con la amplitud total de la traza oxidada. Como se puede apreciar, la señal de oxígeno medida en el centro de las trazas es en todos los casos mayor que la del exterior de la traza (substrato). De forma semejante, los perfiles de oxígeno medidos en las trazas efectuadas en modo pulsado se muestran en la Fig. III.12B. El perfil de la traza obtenida con 54 J/cm^2 revela una cantidad de oxígeno casi constante a lo ancho de la traza. Sin embargo, desde 90 J/cm^2 la presencia de un mínimo relativo de contenido de oxígeno en el centro de las trazas es evidente. Análogamente al caso continuo, la cantidad total de oxígeno y la amplitud de la zona oxidada aumenta con la fluencia acumulada, siendo la caída de la señal de oxígeno en el borde más abrupta en modo pulsado. No obstante, la cantidad de oxígeno en el centro de algunas trazas realizadas en modo pulsado disminuye prácticamente hasta el mismo nivel que la del substrato (Fig. III.12Bb, c y e).

El estudio de las fases cristalinas presentes en las zonas irradiadas se ha realizado mediante la exploración por micro-Raman de diversas zonas de las trazas. Los espectros Raman adquiridos en distintas zonas de las trazas realizadas en modo continuo se muestran en la Fig. III.13A. Como se puede apreciar, los espectros presentan distintas bandas centradas entorno a $180, 250, 340$ y 550 cm^{-1} que son atribuidas a $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ cristalino [Shin, Nemanich] además de otras bandas centradas entorno a $240, 440$ y 610 cm^{-1} pertenecientes

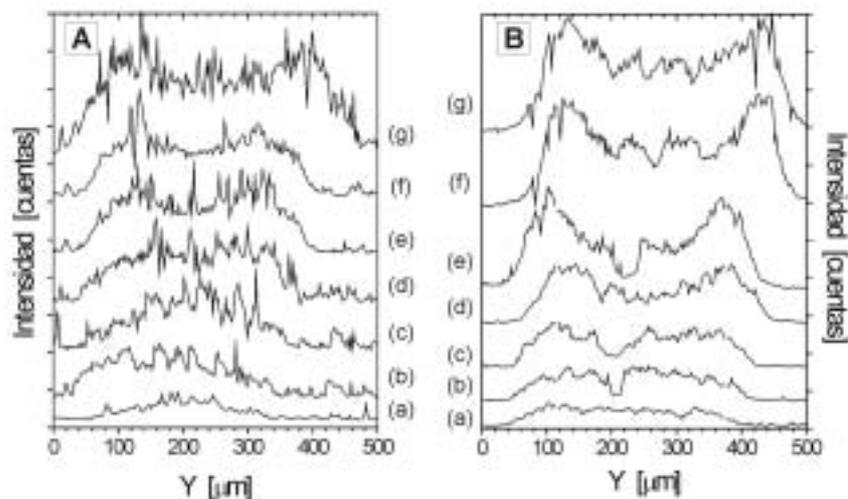


Fig. III.12. Perfiles de oxígeno obtenidos mediante WDS en las trazas láser realizadas en modo continuo (A) con (a) 43, (b) 58, (c) 63, (d) 108, (e) 151, (f) 189 y (g) 606 J/cm², y en modo pulsado (B) con (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm². Los intervalos en el eje de ordenadas corresponden a 2000 cuentas.

a la fase TiO₂ rutilo [Balachandran]. En general, para valores menores o iguales que 63 J/cm² la intensidad de las bandas y el estado de oxidación que representan disminuyen desde el centro de las trazas hacia su periferia y aumentan con la fluencia acumulada en toda la extensión de las trazas. Es decir, el centro está más oxidado que los bordes de las trazas y el grado de oxidación aumenta con la fluencia acumulada. En particular, los espectros obtenidos presentan bandas de Ti₂O₃ cristalino y de rutilo más débiles disminuyendo la intensidad de las bandas desde el centro hacia los bordes de las trazas (Fig. III.13Aa-c). Desde 108 J/cm², valor a partir del cual aparece la disminución de oxígeno medido por WDS en el centro de las trazas, los espectros tomados en los bordes de las trazas están formados por bandas de Ti₂O₃ y rutilo cristalinos (Fig. III.14a). Sin embargo, en las zonas intermedias y el centro de las trazas las bandas de Ti₂O₃ son débiles y anchas lo que indica la menor cantidad y grado de cristalinidad de este óxido. Además, al contrario que el Ti₂O₃, las bandas de rutilo aumentan con la fluencia acumulada siendo similares en el centro y las zonas intermedias de las trazas y éstas, a su vez, más intensas que en los bordes.

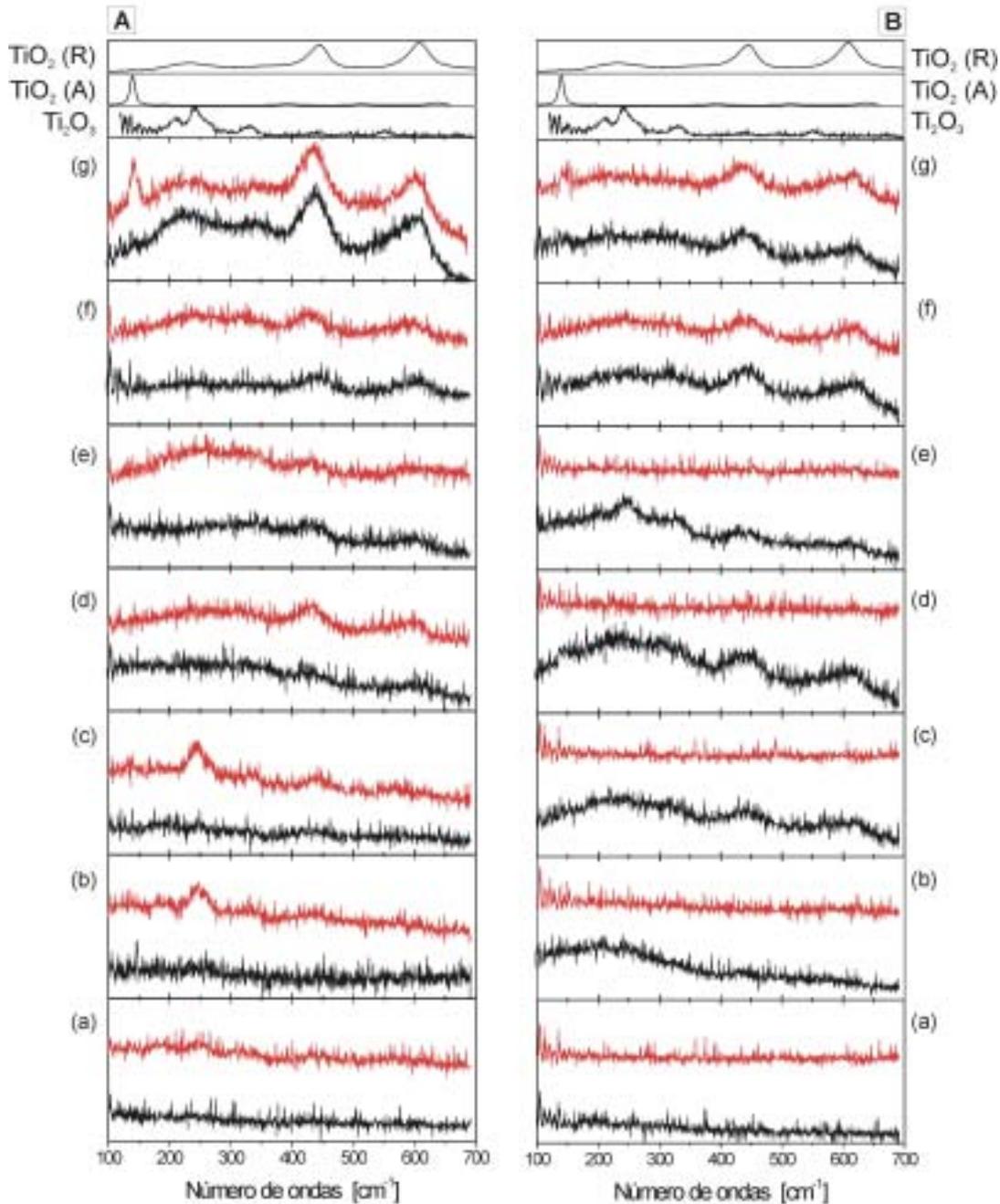


Fig. III.13. Espectros Raman adquiridos en el centro (línea roja) y en la zona intermedia (línea negra) de las trazas láser obtenidas en modo continuo (A) con (a) 43, (b) 58, (c) 63, (d) 108, (e) 151, (f) 189 y (g) 606 J/cm^2 , y en modo pulsado (B) con (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm^2 . Además, se muestran los espectros Raman registrados de patrones de Ti_2O_3 , de TiO_2 rutilo (R) y de TiO_2 anatasa (A).

Finalmente, en el espectro del centro de la traza efectuada con 606 J/cm^2 se puede observar la presencia de la banda más intensa de anatasa situada entorno a 140 cm^{-1} y de bandas intensas de rutilo centradas en 240 , 440 y 610 cm^{-1} aproximadamente (Fig. III.13Ag). Se ha de apuntar que, al variar la posición de la zona estudiada en el rango de las pocas micras, la posición y la intensidad de las bandas que aparecen en los espectros puede fluctuar de forma apreciable. Por este motivo se ha realizado la exploración en diversas zonas. En relación con las medidas Raman realizadas en las trazas obtenidas en modo pulsado, los espectros se muestran en la Fig. III.13B, revelando importantes diferencias en comparación con aquellos del caso continuo. Así, en ninguno de los espectros obtenidos en la traza realizada con 54 J/cm^2 se observa banda alguna (Fig. III.13Ba). De forma similar, los espectros registrados en el centro de la traza efectuada con 90 J/cm^2 tampoco presentan bandas. Sin embargo, en el resto de la traza los espectros muestran una banda muy ancha que comprende el rango desde 100 hasta 360 cm^{-1} que puede ser atribuida a Ti_2O_3 amorfo (Fig. III.13Bb) [Nemanich, Merlín]. A partir de 135 J/cm^2 se observan, además, bandas menos intensas centradas entorno a 440 y 610 cm^{-1} , características del rutilo (Fig. III.13Bc-e). Eventualmente, se observan bandas características de Ti_2O_3 cristalino solapadas a la banda ancha situada entre 100 y 360 cm^{-1} (Fig. III.13Be). Además, se puede apreciar que en las zonas intermedias la intensidad de las bandas aumenta con la fluencia acumulada. Desde 540 J/cm^2 , los espectros tomados en los bordes de las trazas presentan bandas de Ti_2O_3 cristalino y TiO_2 (rutilo y, eventualmente, anatasa). En el centro de las trazas y en las zonas intermedias, se observan bandas anchas de Ti_2O_3 (poco cristalino) y TiO_2 (básicamente rutilo) (Fig. III.14b). No se aprecia una diferencia significativa de la intensidad de estas bandas entre el centro de las trazas y sus zonas intermedias. Se ha de mencionar que en todos los espectros las bandas están desplazadas de las posiciones correspondientes a los óxidos estequiométricos y cristalinos, debido a la posible no-estequiometría de los óxidos presentes [Parker]. Por otro lado, conviene recordar que el Ti_2O y el $\gamma\text{-TiO}$ no son detectables con esta técnica.

El estudio de estos resultados muestra que, efectivamente, el modo de irradiación influye apreciablemente en la oxidación del titanio. Los análisis llevados a cabo mediante WDS de las trazas efectuadas en modo continuo muestran que, hasta 63 J/cm^2 , el contenido de

oxígeno aumenta desde los bordes hacia el centro. Como es sabido, el oxígeno presenta una gran movilidad en el interior del titanio y difunde muy fácilmente, siendo el proceso de difusión activado térmicamente [Bloyce1]. Además, el efecto protector del rutilo, que evita la difusión del oxígeno hacia el interior del titanio, se ve fuertemente reducido al aumentar la temperatura [Passeggi, Vergara]. Dado que la intensidad del haz láser es mucho mayor en el centro que en el borde, la temperatura alcanzada en el centro de las trazas es también muy superior a la de los bordes. Por tanto, esta distribución de temperaturas provoca una mayor incorporación de oxígeno en el centro de las trazas, tal y como se observa por WDS (Figs. III.12A y III.15A).

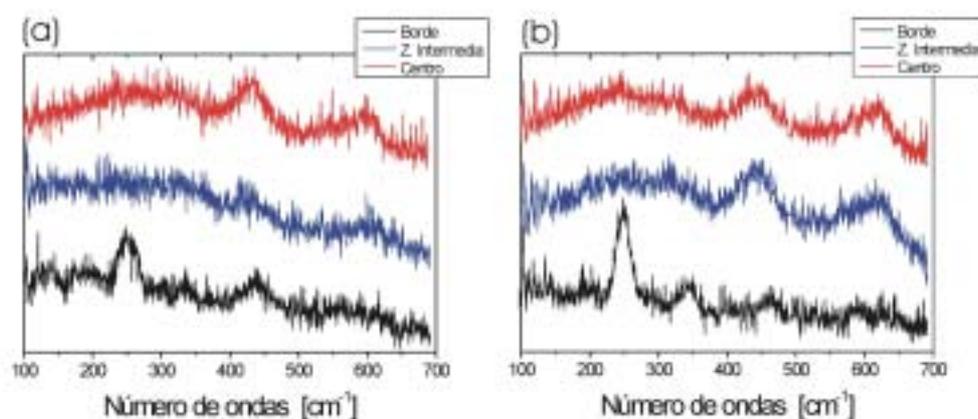


Fig. III.14. Espectros Raman adquiridos en las trazas realizadas (a) en modo continuo con 108 J/cm^2 y (b) en modo pulsado con 540 J/cm^2 .

A fluencias acumuladas superiores a 63 J/cm^2 se aprecia una disminución del contenido de oxígeno en el centro de las trazas que plantea una aparente contradicción con la interpretación anterior. Existirían dos posibilidades para explicar este fenómeno. Recientemente han aparecido algunos trabajos que atribuyen la obtención de concentraciones de oxígeno inferiores en las zonas más intensas de haz láser al consumo del oxígeno colindante al centro del haz por el efecto de un plasma [Riemers, Zeng]. Sin embargo, en nuestro caso esta hipótesis es descartada ya que en los tratamientos realizados en modo continuo no se consigue la fusión superficial y, mucho menos, la formación de un plasma. La otra posibilidad es que, en realidad, la cantidad total de oxígeno aumente monótonamente desde los bordes hasta el centro de las trazas, pero que su distribución en profundidad sea tal que haga que la concentración superficial de oxígeno sea inferior en el

centro que en las zonas intermedias, tal y como se ha confirmado en estudios realizados a fluencias acumuladas muy superiores [György]. Al aumentar la fluencia acumulada se alcanzan valores de temperatura superiores que provocan una mayor incorporación del oxígeno en el titanio, sobre todo en el centro de las trazas (tal y como se confirma con el aumento de la cantidad total de oxígeno detectado por WDS) pero también una mayor difusión hacia el interior del sustrato. Esto, a su vez, produce el aumento del volumen del material rico en oxígeno que es observado mediante perfilometría (Fig. III.11). Considerando que mediante WDS sólo se puede analizar el contenido de oxígeno hasta una profundidad cercana a $1\ \mu\text{m}$, el oxígeno que se encuentre debajo de esta cota no será detectado. Por tanto, la menor cantidad de oxígeno en el centro de las trazas respecto a las zonas intermedias en este rango de fluencias acumuladas ha de ser debida a la difusión hacia el interior (mayor en el centro que en las zonas intermedias), aun cuando la cantidad total de oxígeno incorporado en el centro sea, efectivamente, mayor (Fig.III.15B).

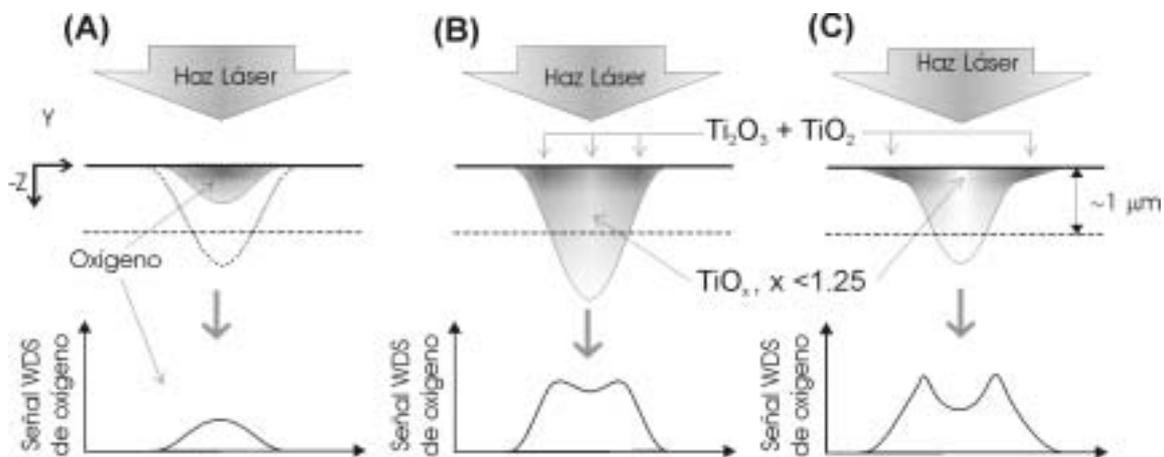


Fig. III.15. Representación de la distribución espacial del oxígeno en profundidad visto en un corte transversal de las trazas. (A) y (B) corresponden a las trazas obtenidas en modo continuo y (C) a las obtenidas en modo pulsado. El nivel de gris representa la concentración de oxígeno.

La espectroscopia Raman revela una evolución del estado de oxidación consistente con los resultados de WDS. En modo continuo, hasta $63\ \text{J}/\text{cm}^2$ el mayor estado de oxidación y la mayor cantidad de estos óxidos se encuentran en el centro de las trazas y aumentan con la fluencia acumulada. Dado que la velocidad de reacción química aumenta con la

temperatura según la Ley de Arrhenius [VonAllmen], estos resultados ciertamente apuntan a un mayor ritmo de oxidación con la temperatura. Sin embargo, a partir de 108 J/cm^2 , la temperatura en el centro de las trazas sería suficiente para que el efecto de la difusión del oxígeno dominara sobre el de la oxidación de manera que la concentración de oxígeno en las zonas intermedias alcanzara y llegara a superar, a medida que la fluencia acumulada creciera, la concentración en el centro. De esta forma, el centro dejaría de presentar estados de oxidación mayores que la zona intermedia en los espectros Raman, tal caso efectivamente se observa (Fig. III.13d-g). De todas formas, en ningún momento se observa en los espectros que las zonas intermedias lleguen a presentar estados de mayor oxidación que el centro, a pesar de que la cantidad de oxígeno en superficie en aquellas sea mayor que en éste (Fig. III.12). Esto es probablemente debido a que la diferencia de concentración no es suficiente para que se observe este fenómeno, al contrario de lo que ocurre en el caso de irradiación en modo pulsado, donde las diferencias en concentración de oxígeno entre el centro y las zonas intermedias son considerablemente mayores. Finalmente, hay que mencionar que en el espectro correspondiente a 606 J/cm^2 , donde la señal de TiO_2 es muy intensa y comparable en el centro y en las zonas intermedias, la profundidad de análisis con espectroscopia Raman es probablemente inferior al espesor total de la capa de TiO_2 y Ti_2O_3 .

Mediante la irradiación en modo pulsado, con la que se consiguen mayores temperaturas que en modo continuo hasta llegar a la fusión del titanio, el proceso de difusión del oxígeno sería considerablemente mayor, formándose principalmente fases TiO_x ($x < 1.25$) en el centro de las trazas (Fig. III.15C). Esto explicaría la ausencia de bandas en los espectros Raman en el centro, mientras en las zonas intermedias, donde la difusión es menor, se formarían óxidos de mayor estequiometría, como el Ti_2O_3 y el TiO_2 (Fig. III.13B). Por otro lado, se ha de tener en cuenta que la gran diferencia de intensidad entre el centro del haz láser y su periferia genera elevados gradientes de temperatura entre el centro y los bordes de las zonas fundidas. Éstos, a su vez, producen movimientos de convección que pueden transportar y acumular oxígeno disuelto en el titanio líquido desde el centro hacia los bordes de la zona fundida, contribuyendo también a la formación de Ti_2O_3 amorfo y TiO_2 en los bordes de las trazas. Este mecanismo adicional también provocaría una mayor

mezcla del oxígeno disuelto en el centro de las trazas, donde la profundidad de material fundido es mayor y presenta, por tanto, una mayor velocidad de convección, contribuyendo así a la formación de fases de menor grado de oxidación [Bäuerle, Liu, Smurov]. Dado que la longitud de propagación térmica es de unas 3 μm con cada pulso y la acumulación de éstos en una misma zona no es excesivamente elevada, la difusión del oxígeno está limitada a unas pocas micras de profundidad y, a medida que la fluencia acumulada aumenta, la concentración de oxígeno en el material modificado también aumenta y de ahí que, con los mayores valores de fluencia acumulada, la concentración de oxígeno en el centro de las trazas sea suficiente para llegar a formar, finalmente, Ti_2O_3 y TiO_2 (Fig. III.13Bf y g). Sin embargo, considerando que las bandas Raman de estos óxidos no aumentan notablemente con la fluencia acumulada en comparación con el caso continuo, se podría apuntar que mediante la irradiación láser en pulsado esencialmente se forman fases TiO_x ($x < 1.25$) y una menor cantidad de Ti_2O_3 y TiO_2 .

Para finalizar, hay que mencionar que las bandas de colores observadas mediante microscopía óptica en las trazas efectuadas tanto en modo continuo como en modo pulsado, parecen mostrar una cierta correlación entre el color y la distribución del oxígeno y de los óxidos obtenida mediante WDS y espectroscopia Raman. Estas relaciones serán estudiadas en detalle en el Capítulo IV.

III.3.3 Conclusión.

Los análisis de la morfología y la composición de las trazas realizadas revelan procesos de oxidación diferentes para los modos de operación continuo y pulsado:

- En modo continuo el proceso de oxidación se efectúa en estado sólido mientras que en modo pulsado se produce la fusión superficial del sustrato y, para los valores más elevados de fluencia acumulada, se genera la formación de un plasma, el cual produce un cráter en el centro de las trazas.

- Los perfiles de oxígeno obtenidos mediante WDS en la dirección transversal de las trazas realizadas a fluencias acumuladas bajas revelan un aumento de la cantidad de oxígeno desde los bordes hacia el centro. Tanto en modo continuo como en modo pulsado, al aumentar la fluencia acumulada se observa una disminución de la concentración de oxígeno en el centro de las trazas como consecuencia del gran aumento de la difusión de oxígeno hacia el interior del sustrato.
- Los análisis realizados mediante espectroscopia Raman revelan que los tratamientos llevados a cabo en modo continuo y en pulsado dan lugar a la formación de Ti_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, a fluencias acumuladas bajas y medias, en el centro de las trazas realizadas en modo pulsado no aparecen bandas de óxidos, a pesar de haber una cantidad apreciable de oxígeno.
- La disminución de la concentración de oxígeno con el aumento de la fluencia acumulada medido por WDS en el centro de las trazas y la ausencia de bandas Raman en los espectros efectuados en el centro de las trazas realizadas en modo pulsado sugieren la formación de fases TiO_x ($x < 1.25$) en las condiciones más energéticas, además de Ti_2O_3 amorfo y TiO_2 (rutilo y anatasa).

