

CAPÍTULO II:

EQUIPO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En este capítulo se presenta una descripción del sistema de procesado de materiales con láser utilizado para realizar los tratamientos superficiales del titanio. Además del equipo láser, se ha puesto a punto también una cámara de alto vacío para poder realizar tratamientos en atmósferas controladas. Parte muy importante del trabajo llevado a cabo durante el desarrollo del trabajo ha sido la caracterización de las propiedades físicas del sistema, como son la energía y la potencia suministrada por el láser, la distribución espacial del haz y la duración de los pulsos. Por este motivo también se realiza una breve descripción de estas caracterizaciones. Por otro lado, como ya se ha explicado en el capítulo anterior, el procesado con láser da lugar a la transformación físico-química de la superficie del material tratado. Gran parte del trabajo experimental desarrollado está dedicado al análisis e interpretación de las transformaciones producidas en el titanio al ser irradiado en aire. Por consiguiente, en este capítulo también se presentan las técnicas de caracterización morfológicas, composicionales, estructurales y funcionales empleadas en el análisis de las muestras, haciendo especial énfasis en el método desarrollado para obtener la caracterización objetiva del color de las muestras obtenidas.

II.1 Equipo experimental.

El sistema de procesamiento de materiales con láser consta de un sistema de marcado con láser de Nd:YAG y una cámara de alto vacío. En el diseño del sistema se ha contemplado la posibilidad de realizar los tratamientos tanto en aire como en atmósferas reactivas controladas o en vacío. Por este motivo, ambos equipos se hallan dispuestos sobre una mesa especialmente diseñada que permite desplazar el láser sobre unos raíles para, de esta manera, poder irradiar dentro y fuera de la cámara de vacío (Fig. II.1). Las muestras que han de ser tratadas en aire se colocan sobre un posicionador vertical que, a su vez, se introduce en un cubículo de PVC opaco que protege de las reflexiones y/o emisiones perjudiciales. Este cubículo, además de una tapa corredera que hace de puerta, dispone de dos aperturas circulares, una en la parte superior para permitir la entrada del haz láser y otra lateral conectada a un sistema de extracción para eliminar los vapores indeseables que puedan ser producidos durante los tratamientos. Sobre la mesa también se hallan dispuestos una serie de aparatos de medida y un ordenador personal utilizados en la caracterización del

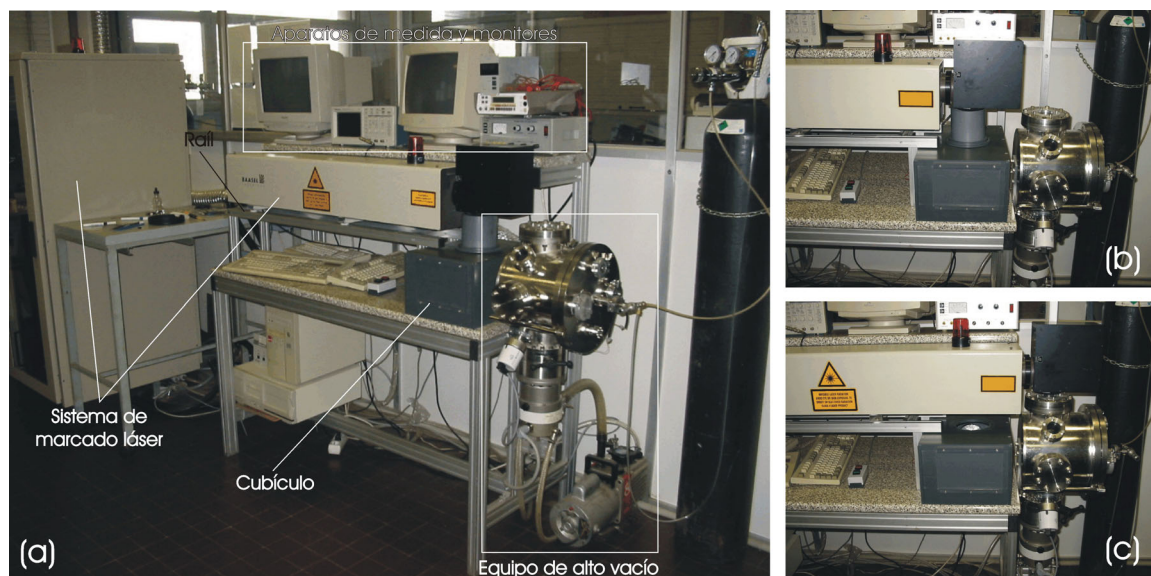


Fig. II.1. (a) Sistema experimental de procesamiento de materiales con láser. Detalle del láser en posición de marcado en (b) el interior del cubículo y en (c) la cámara de alto vacío.

sistema. Adosado a uno de los laterales de la mesa se encuentra el equipo de vacío. Éste consta de una cámara de alto vacío y dos bombas: una mecánica (primaria) y otra turbomolecular (secundaria). A continuación se describen con más detalle el sistema láser y el equipo de vacío.

II.1.1 Láser de marcado de Nd:YAG.

II.1.1.a Sistema.

El elemento principal del sistema de procesado con láser está constituido por un sistema de marcado con láser comercial de Nd:YAG multimodo (Baasel Lasertech, LBI-6000) que emite radiación a una longitud de onda de $1.064 \mu\text{m}$ y puede operar tanto en modo continuo como en modo pulsado. El sistema consta básicamente de tres elementos:

- Láser de Nd:YAG.
- Cabina de control.
- Terminal informático.

A continuación se describen brevemente las funciones y los elementos que constituyen cada una de estas partes (Fig. II.2).

II.1.1.a.1 Láser de Nd:YAG.

El láser consta de una cavidad resonante acoplada a un conjunto de elementos accesorios, entre los cuales destaca un cabezal de espejos móviles galvanométricos. La cavidad resonante está delimitada por dos espejos cóncavos (Fig. II.2-A). El anterior tiene una reflectancia del 80% mientras que la del posterior es del 99%. Entre ambos se encuentran todos los elementos que forman la cavidad láser. El medio activo es un cristal de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

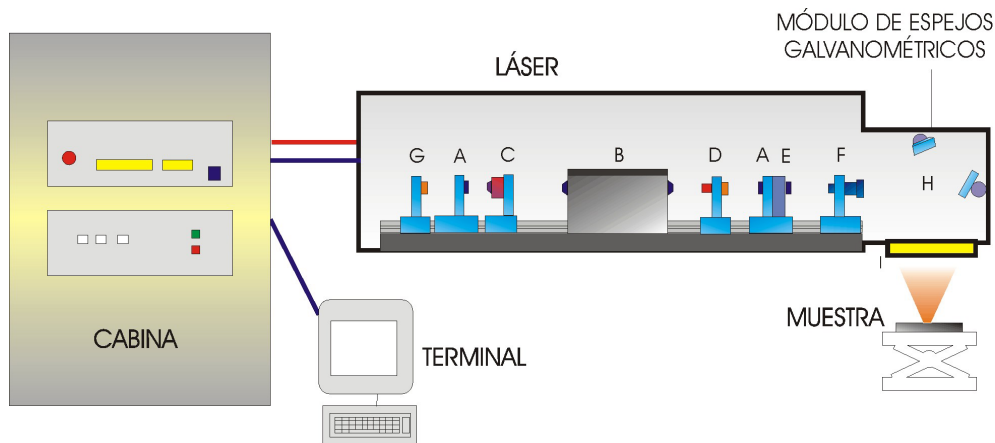


Fig. II.2. Esquema del sistema de procesamiento con láser. (A) espejos, (B) unidad de excitación óptica, (C) Q-Switch acusto-óptico, (D) soporte de las aperturas, (E) obturador de seguridad, (F) expansor de haz, (G) fotodiodo, (H) espejos móviles galvanométricos, (I) lente de focalización.

dopado con impurezas de Nd^{3+} donde se produce el efecto láser. El cristal es excitado por una lámpara de arco de Kr continua de 3.5 kW, cuya intensidad eléctrica de suministro puede variar entre 10 y 22 A. Ambos elementos se encuentran en la unidad de excitación (Fig. II.2-B). La cavidad contiene además un obturador del tipo *Q-switch* acusto-óptico (Fig. II.2-C) que permite operar tanto en modo continuo como en modo pulsado. En este último, la frecuencia de repetición de disparo puede variar entre 1 y 30 kHz. También existe la posibilidad de cambiar la distribución espacial del haz y, por tanto, su forma y dimensiones, introduciendo aperturas cilíndricas de diámetro variable en el interior de la cavidad (Fig. II.2-D). Fuera de ésta se disponen el resto de los elementos del sistema, como el obturador de seguridad (Fig. II.2-E) y el expansor de haz (Fig. II.2-F), que permite aumentar el grado de focalización sobre la muestra. A continuación se encuentra el cabezal con dos espejos galvanométricos móviles (Fig. II.2-H), que permiten el desplazamiento del haz sobre el blanco a velocidad constante y de forma controlada, siguiendo una trayectoria previamente programada. La velocidad de desplazamiento puede variar entre 1 y 1200 mm/s. Integrado en este módulo se encuentra también el último elemento del sistema láser, que es una lente (Fig. II.2-I) que enfoca el haz en el punto del blanco deseado. Se dispone de dos lentes intercambiables con distinta distancia focal (100 y 160 mm) que permiten obtener distintos diámetros de haz en el plano de focalización. Además de los elementos

específicos del sistema, se ha añadido un fotodiodo rápido sensible a la radiación infrarroja (Fig. II.2-G) detrás del espejo posterior, que permite visualizar el perfil temporal de los impulsos láser en el modo de operación pulsado.

Este sistema tiene un campo de irradiación circular de 16 cm de diámetro con un desplazamiento mínimo del haz de 20 μm en el plano focal de la lente. Además, la inercia de los espejos galvanométricos y, por tanto, la precisión en el posicionamiento del haz puede ser controlada mediante la introducción de tiempos de espera en el comienzo y el final del marcado de las trazas.

II.1.1.a.2 Cabina de control.

Esta unidad se encarga del funcionamiento de los distintos elementos del sistema. Sus componentes se pueden dividir en tres grupos según su funcionalidad:

- Suministro eléctrico de los componentes del equipo.
- Sistema de refrigeración de los equipos electrónicos de potencia, así como la unidad de excitación, Q-switch (QS) y espejos móviles mediante un circuito de agua desionizada y un intercambiador de calor con suministro de agua exterior.
- Sistemas electrónicos de control del láser, tanto en el ámbito físico (QS, lámpara de Kr, control del movimiento de los espejos), como en el lógico (comunicaciones E/S, control informático, detección de averías).

II.1.1.a.3 Terminal informático.

Es el elemento de enlace entre el usuario y la máquina. Consta de un monitor VGA, un teclado y una mini-torre en la que se integran las conexiones de ambos y se envían los datos a la cabina de control. El terminal muestra la interficie con la que el operario puede programar las tareas a realizar. Así, aparte de un entorno de menús para organizar trabajos,

existe la opción de programar mediante una serie de comandos el proceso a realizar (programas forma, FPT). El lenguaje de programación permite, entre otras cosas, asignar la frecuencia de disparo, la intensidad eléctrica de la lámpara de excitación, la velocidad de barrido de los espejos móviles y la trayectoria del haz sobre el blanco.

II.1.1.b Características del haz láser.

El análisis de los resultados que se obtengan al realizar los tratamientos y su correlación con los parámetros del proceso requiere un conocimiento detallado de las características físicas del haz láser, como son la potencia radiante suministrada tanto en modo continuo como en pulsado, la energía y duración de los pulsos, así como la distribución espacial del haz. Por este motivo se ha realizado su caracterización exhaustiva. Como ya se ha comentado en la Sección II.1.1.a.1, este sistema láser puede trabajar en dos modos de operación: en modo continuo y en modo pulsado. El modo continuo consiste en la emisión de radiación manteniendo la potencia del haz constante durante un tiempo determinado. Considerando que $P(t)$ es la potencia instantánea del haz láser, la potencia media suministrada en un tiempo t será,

$$P_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} P(t') dt' \quad (\text{II.1})$$

donde t_0 es el instante inicial. En el modo pulsado la potencia varía con el tiempo en forma de pulsos de duración determinada y frecuencia de repetición establecida (Fig. II.3). En este caso, el cálculo de la potencia media se efectúa en un intervalo de tiempo $t = T$, que es el periodo entre pulsos (inverso de la frecuencia de repetición, $1/\nu$). Si τ representa la duración del pulso, forzosamente menor que el periodo entre pulsos, el cálculo de la energía total emitida por un pulso se limita a la integración temporal de su potencia instantánea a lo largo de un periodo (Fig. II.3),

$$E_p = \int_0^T P(t) dt = \int_0^{\tau} P(t) dt \quad (\text{II.2})$$

Por tanto, se deduce que, en modo pulsado, la potencia media es

$$P_m = \frac{1}{T} E_p = \nu E_p \quad (\text{II.3})$$

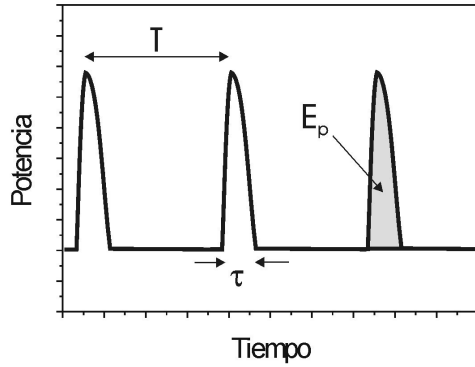


Fig. II.3. Representación de la potencia instantánea en modo pulsado. T es el periodo entre pulsos, τ la duración y E_p la energía de los pulsos.

A efectos prácticos se define la potencia de pulso como,

$$P_p = \frac{E_p}{\tau} \quad (\text{II.4})$$

Los efectos producidos al irradiar un material cualquiera dependen en gran medida del área en el que se concentra el flujo de radiación. Por este motivo se definen dos magnitudes físicas muy importantes: la fluencia de los pulsos láser (F), que es la energía por unidad de área irradiada con cada pulso; y la intensidad (o densidad de potencia) de los pulsos (I), que es la energía por unidad de área y tiempo suministrada con cada pulso,

$$F = \frac{E_p}{S} \quad (\text{II.5})$$

$$I = \frac{E_p}{\tau \cdot S} = \frac{P_p}{S} = \frac{F}{\tau} \quad (\text{II.6})$$

en donde S es el área irradiada por el haz.

A continuación se describen las técnicas que se han desarrollado para la medida de estas magnitudes y algunos de los resultados más relevantes.

II.1.1.b.1 Medida de la duración de los pulsos.

La medida de la duración de los pulsos emitidos por el láser presenta una cierta dificultad experimental, ya que involucra tiempos muy rápidos, del orden de la centena de nanosegundos. Para realizar la medida, se enfoca la pequeña fracción de radiación láser que escapa por el espejo posterior de la cavidad mediante una pequeña lente sobre un fotodiodo rápido (Hamamatsu S4753), polarizado en inversa mediante un circuito electrónico de alta velocidad (Fig. II.4a). La señal resultante se puede visualizar en un osciloscopio y así se puede conocer la evolución temporal del pulso y determinar su duración; para ello, se mide la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) (Fig. II.4b). La duración de los pulsos medida en varias condiciones experimentales se presenta en la Tabla II.1. Como se puede apreciar y a pesar de la dispersión de valores a los que se puede llegar en algunos casos, la duración de los pulsos, siempre en el rango de los centenares de nanosegundos, aumenta con la frecuencia y disminuye con la intensidad. El origen de este comportamiento reside en que el efecto láser consiste básicamente en una desexcitación en avalancha. Por tanto, si el tiempo disponible para la inversión de población (que se corresponde al tiempo existente entre el final de un pulso y el comienzo del siguiente) o la intensidad de bombeo óptico se reducen, la cantidad de estados excitados también disminuyen y, en consecuencia, la progresión del fenómeno en avalancha resulta más lento, dando lugar a un pulso más prolongado.

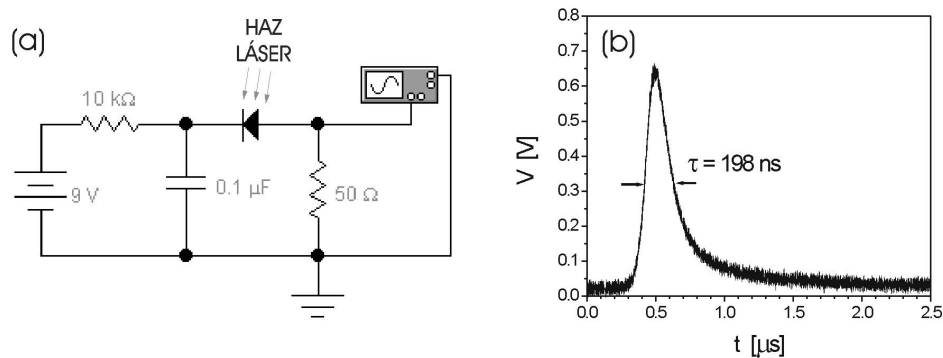


Fig. II.4. (a) Circuito eléctrico de medida del perfil temporal de los pulsos del láser. (b) Ejemplo de la evolución temporal de uno de los pulsos a 10 kHz y 18 A.

Además de la medida de la duración temporal de los pulsos, el dispositivo descrito anteriormente es también usado para medir la cantidad de éstos (N) que aparecen en el tren de pulsos láser utilizado en la medida de la energía.

I [A]	v [kHz]			
	1	10	20	30
14	184	574	674	671
16	151	213	411	638
18	132	198	316	506
20	90	173	259	369

Tabla II.1. Duración en nanosegundos de los pulsos láser para distintos valores de la intensidad aplicada a la lámpara de excitación (I) y de la frecuencia de repetición (v).

II.1.1.b.2 Medida de la potencia media y de la energía del haz.

La potencia media del haz en modo continuo está determinada por la intensidad eléctrica suministrada a la lámpara de excitación. La medida de esta potencia se realiza mediante la irradiación con el haz desenfocado de la superficie de una termopila (Gentec PS-150) durante 3 minutos. Este tiempo es suficiente para que se establezca la temperatura en el medidor y, así, ofrezca un valor correcto de la magnitud. La termopila proporciona una tensión continua proporcional a la potencia absorbida. Esta señal es adquirida por un voltímetro y, posteriormente, transformada a valores de potencia. Para conocer los valores reales de la potencia media suministrada por el láser, se ha realizado la calibración de esta magnitud. Así, en la Fig. II.5a se puede observar la dependencia lineal creciente de la potencia media frente a la intensidad eléctrica aplicada a la lámpara de excitación. El aumento de la potencia media con la intensidad suministrada a la lámpara es debido a que cuanto mayor es la intensidad eléctrica aplicada a la lámpara de excitación, mayor es también el bombeo óptico del medio activo, es decir, la inversión de población de los estados energéticos y, por tanto, mayor es el número de emisiones fotónicas estimuladas por unidad de tiempo. Como se puede observar, el rango de potencia que puede suministrar

el sistema comprende aproximadamente desde los 8 W (a 10 A) hasta los 66 W (a 22 A). A pesar de todo, es conveniente trabajar por debajo de 20 A, pues a partir de este valor la distribución temporal deja de ser un único pico como el presentado en la Fig. II.6.

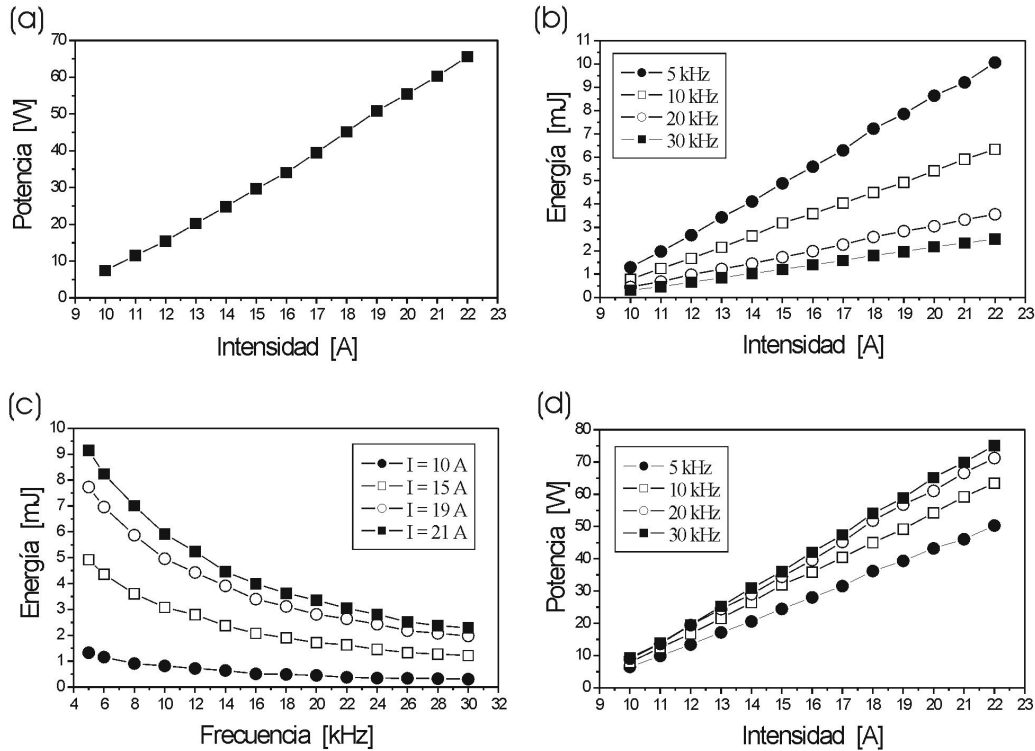


Fig. II.5. Medidas de (a) la potencia media en modo continuo y, en modo pulsado, de la energía de los pulsos láser (b) en función de la intensidad suministrada a la unidad de excitación para distintas frecuencias de repetición y (c) en función de la frecuencia de repetición para distintos valores de la intensidad en la unidad de excitación, y (d) la potencia media en función de la intensidad.

En el modo pulsado, la energía de un pulso láser viene determinada por la intensidad de la lámpara de excitación y por la frecuencia de disparo. El proceso de medición de la energía en este caso se realiza con un medidor piroeléctrico (Gentec ED-200 LA) que intercepta la totalidad del haz láser desenfocado. El medidor responde a un pulso de radiación con un pulso eléctrico que es registrado por un osciloscopio. El nivel de tensión del pico de esta señal es proporcional a la energía del pulso. Un requisito para obtener una respuesta correcta del medidor es que la duración del pulso láser sea inferior a 0.5 ms, la mitad del tiempo de respuesta del medidor. La duración de los pulsos es del orden del centenar de

nanosegundos, lo que asegura el cumplimiento del requisito, pero existe el problema del primer pulso gigante característico de los láseres de Nd:YAG que repercutiría en una medida falsa por exceso si se midiera sólo la energía de éste. Para minimizar este efecto conviene promediar sobre un tren de pulsos láser de duración total inferior a 0.5 ms. Por tanto, enviando N pulsos y midiendo una energía E_N , la energía de un pulso se estima como $E_p = E_N / N$ (Fig. II.6). El número de pulsos que se envían se puede contar con el dispositivo de medida de la distribución temporal del pulso que se describe en la Sección II.1.1.b.1. Las Figs. II.5b y c representan, respectivamente, la dependencia de la energía de los pulsos láser frente a la intensidad de la lámpara de excitación y la frecuencia de disparo. De estas figuras se puede deducir que la energía de los pulsos aumenta proporcionalmente con la intensidad y, además, decrece con la frecuencia de repetición. El aumento de la energía con la intensidad y con el periodo entre pulsos es lógico si se considera que, cuanto mayor sea la potencia de bombeo óptico (proporcional a la intensidad de excitación de la lámpara) y cuanto más tiempo disponga el medio activo para recargarse (inversamente proporcional a la frecuencia), mayor será la energía almacenada en el cristal de Nd:YAG que, posteriormente, será descargada en cada pulso láser. Sin embargo, tal y como muestra la Fig. II.5d, la potencia media calculada según la expresión II.3, además de aumentar proporcionalmente con la intensidad de la lámpara, también aumenta con la frecuencia de repetición, al contrario que la energía por pulso. Esto es debido a que, al aumentar dicha frecuencia, el número de pulsos emitidos por unidad de tiempo también resulta incrementado, la energía por pulso disminuye a menor ritmo y, por consiguiente, aumenta el valor medio de la potencia emitida durante un tiempo mayor al período de disparo.

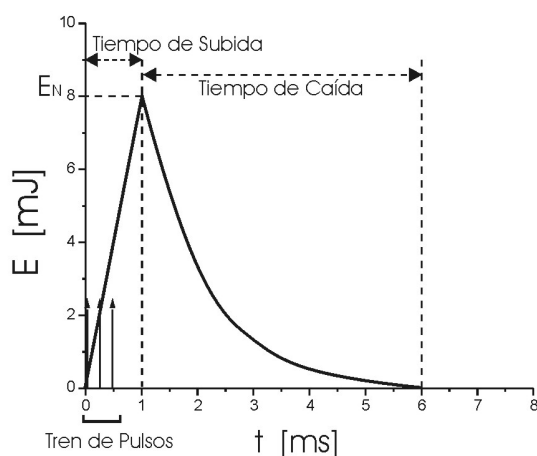


Fig. II.6. Representación esquemática de la respuesta del medidor piroeléctrico a un tren de pulsos de duración inferior a 0.5 ms.

II.1.1.b.3 Determinación de la distribución espacial del haz.

La determinación de las dimensiones y la distribución espacial del haz láser sobre la muestra a irradiar es una tarea muy difícil y aún no está completamente solucionada, ya que no se dispone de un analizador de haz que opere a tan altas frecuencias de repetición. Una imagen bastante aproximada se puede obtener a partir de la mancha que deja el haz al irradiar con un pulso una superficie de celuloide. Se han realizado varias pruebas consistentes en el marcado de trazas sobre películas de celuloide a 1 kHz y 1200 mm/s (la menor frecuencia y mayor velocidad de barrido posible) para obtener manchas del haz separadas entre sí que permitan analizar la repetibilidad de los pulsos del láser. Si este proceso se realiza a distintas distancias de la lente, se obtiene una colección de manchas correspondientes a las distintas focalizaciones a partir de la cual es posible reconstruir la distribución espacial del haz (Fig. II.7). Las imágenes de las manchas obtenidas indican que el haz es aproximadamente circular con un pico muy intenso en el centro rodeado de una zona elíptica de intensidad intermedia entre la central y la periferia (Fig. II.7h). La zona central contiene en torno al 50% de la energía total del haz, la zona elíptica alrededor del 40% y, el resto de la energía (10%) esta contenida en la zona circular que delimita el haz.

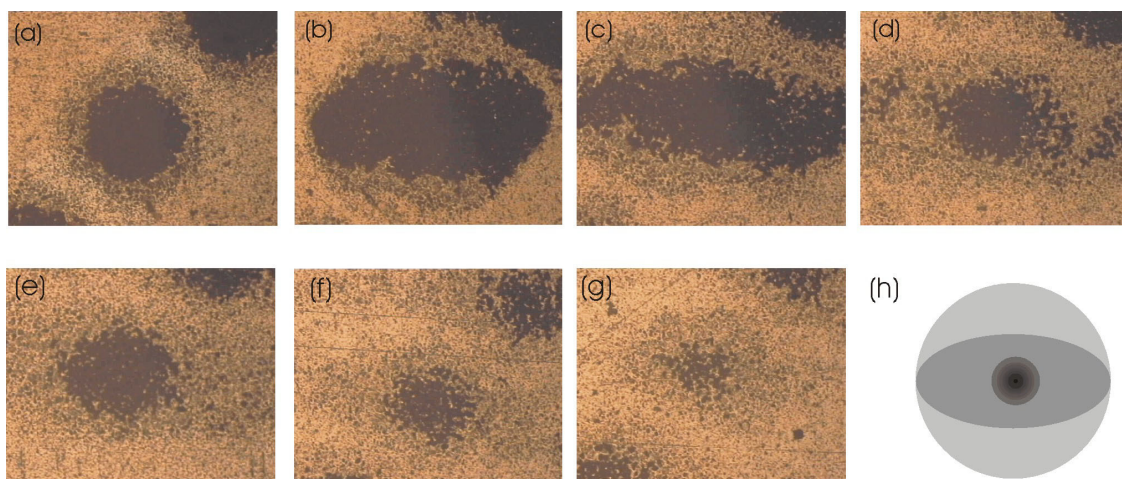


Fig. II.7. Mancha dejada por el haz sobre celuloide situado a (a) 4 mm, (b) 14 mm, (c) 19 mm, (d) 21 mm, (e) 24 mm, (f) 29 mm, (g) 34 mm del plano focal y (h) distribución espacial del haz deducida del experimento realizado con el celuloide. La lente utilizada es de 100 mm de distancia focal y la intensidad de excitación de la lámpara es de 17 A.

II.1.2 Equipo de alto vacío.

Con este equipo existe la posibilidad de realizar tratamientos superficiales en atmósferas reactivas controladas. En la Fig. II.8 se muestran dos imágenes del equipo. Éste consiste en una cámara de vacío cilíndrica (interior de 25 cm de diámetro y 21.5 cm de profundidad), mecanizada en los talleres de la Universitat de Barcelona en acero inoxidable y provista de un total de trece bocas: ocho de ellas en la pared cilíndrica y cinco en la tapa circular que, provista de dos guías, hace de puerta. La apertura superior posee una ventana de cuarzo transparente a la radiación láser, a través de la cual el haz es dirigido hacia el interior de la cámara. En una de las bocas laterales se ha acoplado un medidor de presión Pirani-Penning (Balzers TPG 251) que permite medir la presión en el interior de la cámara. Además, ésta se ha provisto de dos ventanas de metacrilato transparente que permiten la inspección del interior. Conectado a la puerta se ha dispuesto una válvula que permite introducir de manera controlada gases reactivos en el interior, los cuales provienen de una botella de gas a alta presión. Unida a la puerta y hacia el interior de la cámara, se dispone

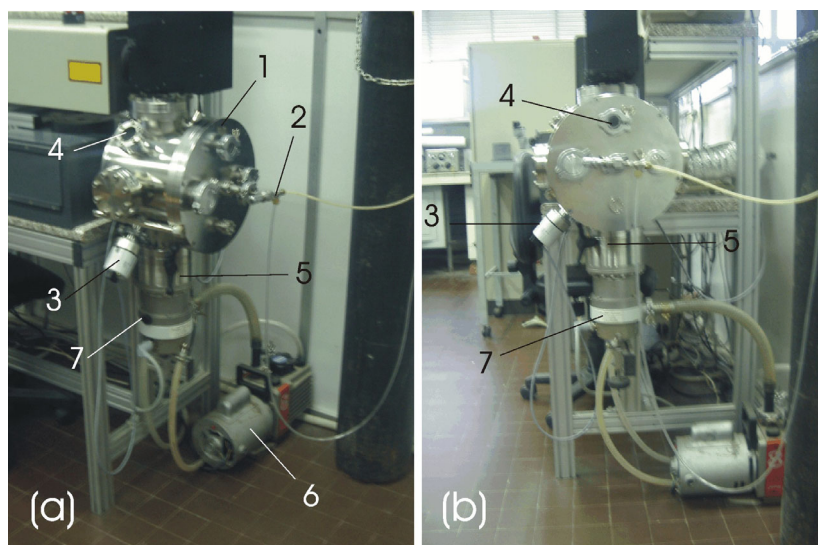


Fig. II.8. Vistas (a) lateral y (b) frontal del equipo de alto vacío. En ambas se pueden apreciar: (1) La cámara de alto vacío, (2) válvula de paso conectada a la botella de gas, (3) medidor de presión, (4) ventanas de metacrilato transparentes, (5) válvula de mariposa y conexión a las bombas de vacío (6) mecánica y (7) turbomolecular.

una plataforma metálica sobre la que se coloca un posicionador de altura regulable que sostiene las muestras a tratar. El sistema de bombeo está formado por una bomba primaria de paletas (Edwards 2511/12) y una bomba secundaria turbomolecular (Pfeiffer-Balzers TPU 240). Esta última está conectada directamente a la cámara de vacío a través de una brida que contiene una válvula de mariposa con la que es posible, cerrándola en mayor o menor medida, controlar el flujo volumétrico de gas que se extrae. La bomba mecánica, conectada a continuación de la turbomolecular, expulsa los gases al exterior mediante un tubo. La presión límite es de aproximadamente 2×10^{-8} Pa, siendo la relación de compresión del sistema de bombeo de 5×10^8 .

II.2 Técnicas de caracterización.

Para el análisis de la morfología y de la composición de las muestras obtenidas mediante el tratamiento superficial con láser, se han utilizado distintas técnicas de caracterización que permiten conocer el material resultante y analizar sus propiedades para la comprensión de los procesos que tienen lugar durante el tratamiento.

II.2.1 Perfilometría.

Esta técnica permite analizar la topografía de una muestra mediante el desplazamiento a velocidad constante de una punta de diamante a lo largo de una trayectoria rectilínea sobre su superficie. El equipo utilizado es un perfilómetro Dektak 3030, cuya punta tiene un diámetro de $25 \mu\text{m}$ y está unida a un transductor LVDT que convierte los desplazamientos verticales en señales eléctricas analógicas que, posteriormente, son transformadas a valores de altura. La fuerza aplicada sobre la punta es, en todos los casos, de 20 mg.

II.2.2 Microscopia óptica.

La caracterización mediante microscopia óptica de las muestras se lleva a cabo mediante un microscopio óptico Zeiss Jenatech-Inspection, que posee un cabezal rotatorio con 5 objetivos de diferente distancia focal que permiten obtener 5, 10, 20, 50 y 100 aumentos. Además, el microscopio tiene acoplada una cámara CCD en color conectada a un ordenador personal que permite, mediante un programa informático, capturar imágenes en color de las muestras observadas.

II.2.3 Microscopia electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) consiste en la generación de una imagen de electrones secundarios o retrodispersados de la muestra a observar mediante el barrido de un haz de electrones acelerados y enfocados sobre su superficie. Los electrones reemitidos son colectados por un detector de estado sólido cuya señal eléctrica es informatizada. Esta técnica permite observar, además de la topografía, cambios en la densidad y composición superficial de la muestra hasta profundidades máximas del orden de 1 μm . En nuestros estudios se obtienen imágenes de electrones secundarios para el análisis de la morfología superficial y de las secciones transversales de las muestras. En todos los estudios se utiliza un microscopio Cambridge S120 con un potencial de aceleración de 10 kV, una intensidad de filamento de 2.85 A y una intensidad electrónica sobre la muestra de 75 pA. Con este equipo se consigue resolver detalles topográficos del orden de 1 μm .

II.2.4 Microscopia electrónica de transmisión.

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) analiza los electrones primarios que atraviesan la muestra y permite la inspección topográfica hasta escalas de decenas de nanómetros. En el modo de alta resolución (HRTEM) es posible, incluso, llegar a

resoluciones de pocos Å, permitiendo la visualización de los planos atómicos que forman el material. En este análisis es de gran ayuda el empleo del tratamiento digital de las imágenes para así, tras la optimización señal / ruido, obtener resultados mucho más precisos. Uno de los grandes inconvenientes de esta técnica es la gran dificultad que presenta la preparación de las muestras ya que, para poder ser analizadas, es imprescindible prepararlas en finas láminas de pocos nanómetros de espesor.

La microscopía electrónica de transmisión, además de realizar imágenes de la morfología de las muestras, permite adquirir el patrón de difracción resultante de la interacción entre el haz electrónico y el material analizado en zonas de hasta pocos cientos de nanómetros de diámetro. Este tipo de análisis es denominado *difracción de electrones en área seleccionada* (SAED). Este patrón de difracción permite determinar las distancias y los ángulos entre planos atómicos de las especies en la muestra y, por tanto, identificar la estructura cristalina del material. Mediante el uso de máscaras sobre el plano de difracción, se pueden seleccionar uno o varios tipos de familias cristalinas, de forma que en la imagen directa es posible observar la distribución espacial de éstas fases en la muestra. Esta variante de la técnica se denomina *campo oscuro*. En las investigaciones se han utilizado los equipos de microscopía electrónica de transmisión Philips CM30 y el Jeol JEM 2010F.

II.2.5 Difractometría de rayos X.

La difractometría de rayos X (XRD) permite identificar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras analizadas mediante la difracción que experimenta la radiación X al interaccionar con la red cristalina del material de la muestra. El equipo utilizado en todos los análisis es un difractómetro Siemens D500 de geometría Bragg-Brentano, que trabaja a una longitud de onda de 1.54 Å (línea $K\alpha$ del Cu). En los estudios genéricos de composición se realizan barridos θ - 2θ entre 10 y 100°. También se llevan a cabo análisis más superficiales mediante la geometría de incidencia rasante, como se describirá en su momento.

II.2.6 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman permite identificar determinadas especies que contienen las muestras. Para ello se irradia el material con un haz láser que produce colisiones entre los fotones incidentes y las moléculas del material (dispersión Rayleigh). En este proceso, una pequeña fracción de los fotones puede sufrir una pérdida (o ganancia) de energía que se invierte en generar oscilaciones de la estructura cristalina características para cada compuesto (fonones). Éste es el llamado efecto Raman [Colthup] y esta variación de energía en el haz reflejado es posteriormente analizada mediante un espectrómetro. El equipo utilizado es un espectrómetro Jobin-Yvon T64000, que utiliza como fuente de radiación un láser de Ar⁺ ($\lambda = 514.5$ nm). Este sistema permite dos modos de análisis, el llamado macro, que consiste en irradiar un área relativamente extensa (del orden de 1 mm de diámetro); y el micro, que permite, mediante un microscopio, enfocar el haz láser sobre la muestra en un área de aproximadamente 2 μm de diámetro (con un objetivo de 50X) o 1 μm (con otro objetivo de 100X). El equipo posee, además, una cámara CCD conectada a un monitor que muestra la zona donde se realiza el análisis.

II.2.7 Espectroscopia de electrones Auger.

La espectroscopia de electrones Auger (AES) se basa en el bombardeo del material con electrones que provocan transiciones electrónicas en los átomos excitados. Estas transiciones dependen de los niveles energéticos propios de cada tipo de átomo, emitiendo electrones secundarios (Auger) cuya energía es característica de cada transición. De estos electrones, los originados en transiciones de tipo $XY\bar{Y}$ y que no sufren dispersión inelástica con la estructura del material y, por tanto, pérdida de energía, son recolectados y analizados, permitiendo la identificación de los átomos presentes en el material. Por este motivo, la profundidad de análisis de esta técnica es muy limitada, entorno a las decenas de Å. Para realizar el examen de la composición superficial de las muestras se ha utilizado el espectroscopio Phi SAM-670.

II.2.8 Espectroscopia de rayos X por dispersión en energía y en longitud de ondas.

La espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDS) y en longitudes de onda (WDS) se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$. Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente. Según el sistema de detección de esta radiación, ya sea en energía (mediante un detector de estado sólido) o en longitud de onda (mediante una red de difracción), la técnica se denomina, respectivamente, EDS o WDS. En nuestro caso, los análisis EDS se realizan con el equipo Cambridge S120, mientras que en las medidas de WDS se utiliza el sistema Cameca Camebax SX-50.

II.2.9 Espectrometría de masas de iones secundarios.

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) consiste en el ataque de la superficie del material a estudiar mediante el bombardeo con iones, como pueden ser Ar^+ y O^{2-} . De las especies emitidas (monoatómicas o poliatómicas, neutras o cargadas, con simple o múltiple ionización), un espectrómetro de masas detecta los iones con un valor prefijado de la relación carga/masa, presentando las cuentas por unidad de tiempo de dichas especies. Esta técnica presenta una sensibilidad muy elevada. El equipo utilizado en los análisis es un espectrómetro Atomika A-DIDA 3000-30.

II.2.10 Espectrofotometría visible.

Esta técnica permite obtener el espectro de reflexión de una muestra mediante la comparación de la intensidad de luz reflejada por su superficie con la de un patrón. El equipo utilizado (Shimadzu UV-2101PC) se configura para adquirir el espectro entre 300 y 800 nm utilizando una esfera integradora como colector, que permite recolectar la totalidad de la luz reflejada en modo especular, así como gran parte de la componente difusa. Dicho espectro de reflexión se compara con el de un patrón de BaSO₄ que refleja prácticamente el 100% de la radiación incidente en el rango especificado.

Parte importante de este trabajo es el estudio del color de las muestras obtenidas mediante tratamiento con láser. La medida del color se describe en el Apéndice A. A partir de los espectros de reflexión de las muestras y para poder ofrecer una valoración objetiva del color, se ha realizado un programa informático (Cromat) que calcula los valores triestímulos y las coordenadas de cromaticidad según el patrón CIE 1931, así como las coordenadas del espacio CIELAB. El funcionamiento de este programa se describe en el Apéndice D.3.

