



Escuela  
Universitaria  
Ingeniería  
Técnica  
Industrial  
**ZARAGOZA**

PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

ESPECIALIDAD QUÍMICA INDUSTRIAL

# **MARCADO SUPERFICIAL DE PLACAS VITROCERÁMICAS CON ELEMENTOS LUMINISCENTES**

Autora: Carmen Castro Gálvez

Con la colaboración de

Director: Andrés Escartín Barduzal

**B/S/H/**

Ponente: Hippolyte Amaveda



## Agradecimientos

A B/S/H por su facilidad para aportar el material necesario y en concreto a Miguel Buñuel por sus consejos y apoyo.

A José Ignacio Peña y Daniel Sola por compartir su experiencia y ser una referencia.

A Rafael Cases por su dedicación y entusiasmo, y por la realización de las medidas ópticas.

A mi director de proyecto, Andrés Escartín por su dedicación y por compartir sus conocimientos para la mejora de este proyecto.

Al departamento de Servicios de la Universidad del Centro Politécnico Superior por su amabilidad y profesionalidad.

A Juan José Piles por su apoyo y ayuda para encontrar siempre nuevos puntos de vista.

A mi familia por su lucha por conseguir hacer de mí una mujer de provecho.

## **Índice**

**INDICE DE CONTENIDOS**

Introducción .....	10
Objetivo y planteamiento	
Objetivo .....	12
Planteamiento .....	12
1. Aplicación de los iones .....	13
2. Fusión.....	15
3. Análisis .....	17
Experimentación	
1. Aplicación de los iones .....	21
2. Fusión.....	28
3. Análisis .....	51
Resumen de resultados .....	59
Conclusiones.....	64
Bibliografía.....	65

## ÍNDICE DE FIGURAS DE LA MEMORIA

Figura 1. Representación del duty cycle.....	16
Figura 2. Muestra cortada donde se observa la profundidad del tratamiento. ....	19
Figura 3. Muestra Ceran Supreme lisa y mecanizada. ....	22
Figura 4. Muestra con numerosos cristales vitrocerámicos sobre la superficie.....	28
Figura 5. Modo de afectación del haz láser sobre las muestras. ....	29
Figura 6. La figura de la izquierda contiene un 0,995% Er <sup>3+</sup> y la de la derecha un 1,069% Er <sup>3+</sup> .....	30
Figura 7. Muestra con distitno espesor de capa de polvo vitrocerámico depositado...	31
Figura 8. Muestra con 4,503% Er <sup>3+</sup> .....	32
Figura 9. Muestra con 3,628% Er <sup>3+</sup> .....	33
Figura 10. Muestra tratada con horno tras la deposición. Se observan burbujas en la superficie. ....	34
Figura 11. Muestra con tratamiento superficial realizado con el software del laser de CO <sub>2</sub> .....	35
Figura 12. Representación del modo de tratar las muestras. ....	35
Figura 13. Dos muestras con las nueve combinaciones de parámetros. ....	36
Figura 14. Muestra de 8% de óxido de boro y 92% de polvo vitrocerámico .....	36
Figura 15. Muestra con óxido de erbio .....	37
Figura 16. Cristal vitrocerámico tratado con velocidades elevadas.....	39
Figura 17. Cristal vitrocerámico agrietado. ....	40
Figura 18. Muestra con 3,306% Er <sup>3+</sup> .....	40
Figura 19. Muestra con 1,069% Er <sup>3+</sup> .....	42
Figura 20. Variación de la frecuencia sobre muestras con polvo vitrocerámico depositado.....	43
Figura 21. Muestra con polvo vitrocerámico depositado sobre la superficie del cristal. ....	43
Figura 22. Muestra con polvo vitrocerámico depositado en la superficie del cristal....	44
Figura 23. Muestras con 3,306% Er <sup>3+</sup> , en las que se varía la distancia focal y la velocidad.....	45
Figura 24. Representación del paso del haz sobre las guías mecanizadas .....	45

Figura 25. Muestra mecanizada de 0,995% Er <sup>3+</sup> .....	46
Figura 26. Probeta mecanizada con 0,995% Er <sup>3+</sup> ).....	46
Figura 27. Probeta mecanizada con 0,995% Er <sup>3+</sup> .....	47
Figura 28. Muestra con 3,318% Er <sup>3+</sup> .....	48
Figura 29. Muestras con 4,503% Er <sup>3+</sup> .....	49
Figura 30. Muestras con 1,069% Er <sup>3+</sup> .....	50
Figura 31. Muestra con 1,069% Er <sup>3+</sup> .....	50
Figura 32. Muestra con 3,306% Er <sup>3+</sup> .....	51
Figura 33. Muestra con 3,306% Er <sup>3+</sup> .....	51
Figura 34. Gráfica de emisión de las muestras analizadas.....	53
Figura 35. Muestra “1g”: 0,995% Er <sup>3+</sup> , duty cycle 20% y velocidad 0,0366 m/s.....	55
Figura 36. Muestra 3mb21: 3,318% Er <sup>3+</sup> , duty cycle 20% y velocidad 0,0183 m/s.....	56
Figura 37. Muestra 3mb: 3,318% Er <sup>3+</sup> , duty cycle 20% y velocidad 0,0183 m/s.....	56
Figura 38. Muestra 3mb22: : 3,318% Er <sup>3+</sup> , duty cycle 25 % y velocidad 0,0183 m/s.....	57
Figura 39. Muestra “1p”: 0,995% Er <sup>3+</sup> , duty cycle 15% y velocidad 0,0183 m/s.....	57
Figura 40. Gráfica del análisis de difracción de rayos X de la muestra analizada.....	58

## ÍNDICE DE TABLAS DE LA MEMORIA

Tabla 1. Cálculos relacionados con la vitrocerámica.....	14
Tabla 2. Composición de las mezclas de polvo vitrocerámico y óxido de erbio.....	25
Tabla 3. Parámetros óptimos de fusión.....	60
Tabla 4. Parámetros de fusión de las muestras que presentaban luminiscencia.....	61
Tabla 5. Datos obtenidos del análisis realizado con el microscopio electrónico de barrido.....	62



# **Memoria**

# Introducción

Vivimos en una sociedad tecnológica donde uno de los retos es la innovación. El concepto de la innovación afecta a los procesos, la organización y la comercialización en una empresa, donde esto puede suponer un gran capital. A las empresas les interesa innovar por diversos factores como son por ejemplo, ahorrar costos por optimización de un proceso, mejora de logística comercial, ofrecer ventajas respecto la competencia, aumentar ventas...

Sin embargo hoy en día, la innovación también es una característica que el cliente percibe de la empresa y la forma de acercársela es a través del producto. Se puede transmitir a través de mejoras tecnológicas pero éstas no siempre son apreciadas por el consumidor; sin embargo una mejora estética es mucho más directa y llamativa.

En el terreno de las placas vitrocerámicas tanto radiantes como de inducción, la estética se centra únicamente en la superficie. Al tratarse de una superficie funcional, se cocina sobre ella, los cambios que se pueden plantear son limitados. Dadas sus características, la iluminación es uno de los factores clave.

Actualmente existen muchas formas de abordar esta opción, pero centrándonos en este producto, esta superficie tiene unas condiciones de trabajo muy concretas.

El uso de LEDs implican bajo coste y son una tecnología muy desarrollada, pero tienen el inconveniente de que se trata de elementos muy rígidos en cuanto a colocación para iluminar las superficies de cocción. Los OLEDs, son más manejables que los LEDs, pero no están tan desarrollados y son más delicados, lo cual da problemas a la hora de colocarlos.

En cuanto a la catodoluminiscencia, ofrece buenos resultados en cuanto a emisión, pero requiere una tecnología difícil de integrar en la estructura vitrocerámica.

Por estas razones se estudia como método la luminiscencia mediante la inserción de iones, que aunque presenta dificultades importantes a la hora de su integración, el hecho de que la superficie de cocción sea homogénea y con buenas propiedades aporta mucha flexibilidad a la hora de insertar esos iones selectivamente.

En relación a este tema se han llevado a cabo estudios sobre la selección de posibles elementos dopantes. En este documento se continua el proyecto “Dopado de materiales vitrocerámicos con iones luminiscentes de tierras raras” dando un paso más allá. Se parte de la selección que plantea para estudiar el método de introducción de esos elementos en el producto final.

El objetivo final de esta inserción es añadir a la placa vitrocerámica características luminiscentes lo cual es algo innovador en este mercado, de modo que el usuario perciba dicha luz a modo decorativo.

# Objetivo y planteamiento

## Objetivo

El objetivo de este proyecto es estudiar métodos de inserción de iones en la superficie vitrocerámica comercial.

Los iones seleccionados para ser insertados poseerán propiedades luminiscentes y de este modo se estudiará si estos iones mantienen el comportamiento luminiscente en el seno de la vitrocerámica.

En el proyecto “Dopado de materiales vitrocerámicos con iones luminiscentes de tierras raras” elaborado por Andrés Escartín se estudió el comportamiento de los iones de holmio, yterbio y de erbio siendo este último con el que mejores resultados se obtuvieron. De este modo, el estudio que se realiza en este proyecto es una continuación del proyecto mencionado y se centra en el erbio y concretamente en el óxido de erbio  $Er_2O_3$ . El Erbio presenta absorción en el rango del ultravioleta y emisión dentro del rango visible.

Se procede a estudiar la inclusión del erbio (3+) para ser fundido con la vitrocerámica en forma de óxido de erbio  $Er_2O_3$ .

## Planteamiento

El estudio realizado puede clasificarse en tres fases. Primero se aplicarán los iones luminiscentes, formando parte de una mezcla, sobre la superficie de las probetas preparadas de cristal vitrocerámico. Seguidamente se fundirá esta mezcla con la placa y finalmente se analizarán los resultados.

Se procede a desglosar las tres fases del proceso seguido en el estudio.

## 1. Aplicación de los iones

B/S/H proporciona las placas vitrocerámicas comerciales. El primer paso es cortarlas a un tamaño adecuado para facilitar el trabajo. En los ensayos se utilizarán dos tipos de sustrato. Uno de ellos con la placa vitrocerámica Ceran Supreme y el otro sobre placa vitrocerámica Clear Trans.

El material seleccionado que contiene el ión luminiscente es el óxido de erbio. De este modo se realizarán distintas mezclas con dicho óxido y con polvo vitrocerámico en distintas proporciones para depositarlos sobre la superficie de las probetas.

Para intentar mejorar las condiciones de deposición y posterior fusión, se realizaron ensayos adicionales con otros tipos de mezclas y se hizo uso de hornos tras la deposición.

Puesto que se trabaja con el porcentaje catiónico que debe de contener una mezcla para que el erbio emita, es necesario calcular el porcentaje catiónico de la vitrocerámica comercial. La composición de ésta es  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ , donde  $n$  tiene valor entre 2 y 10. A continuación se detallan los valores en porcentaje molar de los iones presentes en el cristal y se realizan los cálculos necesarios para determinar la relación entre el óxido de erbio y el polvo vitrocerámico que debe de contener la mezcla para conseguir el porcentaje catiónico de erbio deseado.

Iones presentes en la vitrocerámica	Cationes					Anión
	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
Pesos atómicos	24,305	26,9815	28,0855	47,867	65,409	15,999
% Atómicos	0,7	7,8	25	0,8	0,4	65,5
Gramos (moles*Peso atómico)	0,7 * 24,305	7,8 * 26,981	25 * 28,085	0,8 * 47,867	0,4 * 65,409	65,5 * 15,999
Peso de 100 moles de vitrocerámica	$\Sigma (\text{moles} * \text{Peso atómico}) = 2041,998 \text{ gr totales de vitrocerámica}$					
Cationes en 100 moles de vitrocerámica	$0,7 + 7,8 + 25 + 0,8 + 0,4 = 34,7 \text{ cationes en 100moles.}$					

Tabla 1. Cálculos relacionados con la vitrocerámica.

**Peso molecular del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 382,515 u.a.**

Se realizan los cálculos para el caso un porcentaje en erbio catiónico X %.:

$$(1) \ X = \% \text{ erbio catiónico} (\text{Er}^{3+}) = \frac{\text{cationes Er}_2\text{O}_3}{\text{cationes totales}}$$

$$(2) \ \text{Cationes Er}_2\text{O}_3 = 2 * \text{moles Er}_2\text{O}_3$$

$$(3) \ \text{moles Er}_2\text{O}_3 = \frac{\% \text{Peso Er}_2\text{O}_3}{\text{Peso molecular Er}_2\text{O}_3}$$

$$(4) \ \text{Cationes vitrocerámicos} = \frac{\text{moles de vitro*cationes en 100 moles}}{100} = \text{moles de vitro} * 0,347$$

$$(5) \text{ Moles vitrocerámicos} = \frac{\% \text{ Peso vitrocerámica} * 100}{\text{gramos vitrocerámica}} = \frac{\% \text{ Peso vitrocerámica} * 100}{2041,998}$$

$$(6) \% \text{ Peso } Er_2O_3 \text{ en la mezcla} = y; \quad \% \text{ Peso vitrocerámico en la mezcla} = 100 - y$$

Partiendo de la ecuación (1) se va sustituyendo en esta el resto de ecuaciones que aparecen hasta que las únicas incógnitas que quedan en la ecuación son el porcentaje de erbio catiónico y el porcentaje de óxido de erbio en la mezcla.

$$(7) X \% Er^{3+} = \frac{\text{cationes } Er_2O_3}{\text{cationes totales}} = \frac{2 * \text{moles } Er_2O_3}{\text{cationes } Er_2O_3 + \text{cationes vitrocerámicos}} =$$

$$\frac{2 * \% \text{ Peso } Er_2O_3}{\text{Peso molecular } Er_2O_3} * \frac{1}{\left( \frac{\% \text{ Peso vitro} * 100 * 0,347}{2041,998} \right) + \left( \frac{2 * \% \text{ Peso } Er_2O_3}{\text{Peso molecular } Er_2O_3} \right)} =$$

$$\frac{2 * y}{382,515 * \left[ \frac{2 * y}{382,515} + \left( \frac{0,347 * (100 - y) * 100}{2041,998} \right) \right]}$$

Se resuelve:

$$(8) 1327327,05 * X - 9189,2745 * X * y = 4083,996 * y$$

Despejando:

$$(9) \frac{1327327,05 * X}{4083,996 + 9189,2745 * X} = y$$

Una vez calculada la ecuación basta sustituir el porcentaje de erbio catiónico deseado (X) y se obtiene el porcentaje de óxido de erbio (y) que debe de contener la mezcla con los polvo vitrocerámico.

## 2. Fusión

Una vez que ya se dispone de las probetas con la mezcla depositada en la superficie, se procede a la fusión de la mezcla.

El equipo utilizado es un láser pulsado de  $\text{CO}_2$  ubicado en el departamento de Física de la Materia Condesada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. [Anexo III “Equipos láseres”].

Los parámetros que intervienen en el comportamiento del láser y afectan a las muestras preparadas en función de los valores con los que trabajemos son: el duty cycle, la distancia focal, la frecuencia, y la velocidad.

### Duty Cycle

El duty cycle es el cociente entre el tiempo del pulso y el periodo (el periodo es la inversa de la frecuencia), por tanto, a mayor duty cycle mayor es la duración del pulso. Con un mayor duty cycle se libera energía más tiempo y no se reparte la energía en el tiempo como sucede en otros láseres.

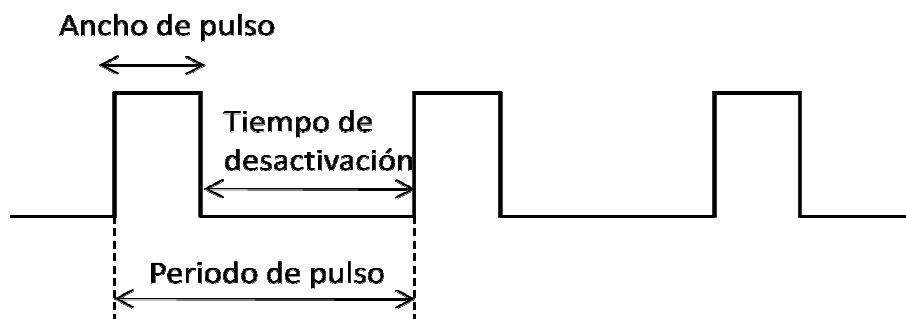


Figura 1. Representación del duty cycle.

### Distancia focal

La distancia focal de una lente es la distancia existente desde el punto donde el haz se focaliza hasta la lente. El equipo se considera focalizado cuando ese punto se encuentra sobre la superficie de la muestra. El desfocalizar permite perder densidad de potencia del haz láser.

### Frecuencia de trabajo del láser

Es el número de pulsos que el láser emite por segundo. Una baja frecuencia implica un número menor de pulsos. A menor frecuencia, mayor es la energía que le corresponde a cada pulso.

### Velocidad de marcaje

Velocidad con que el haz láser recorre la muestra. A menor velocidad, mayor tiempo de exposición del láser sobre el material, por lo que mayor es la interacción con la pieza.

## 3. Análisis

Se dispone de una serie de análisis que se realizarán a las muestras que mejor comportamiento presenten ante la fusión, como son caracterización óptica, microscopio electrónico de barrido y difracción de rayos X que se explican brevemente a continuación.

### **Medidas ópticas**

Se realizaron medidas de absorción y emisión óptica de las muestras tratadas para determinar la existencia o inexistencia de emisión luminiscente por parte del erbio.

Debido a la diferencia de energía entre los orbitales de un elemento, en este caso del erbio, presentará líneas de absorción a determinadas longitudes de onda y podrán ser observadas en un espectrofotómetro (equipo expuesto en el anexo “Espectroscopia de Emisión, Excitación y Absorción” del proyecto madre “Dopado de materiales vitrocerámicos con iones luminiscentes de tierras raras”).

Los iones de Erbio 3+ presentan una absorción en el rango del ultravioleta (371 nm) a la que le corresponde una emisión visible a 549 nm.

### **Microscopio electrónico de barrido (SEM)**

Uno de los posteriores análisis fue la observación con microscopio electrónico de barrido para obtener datos como:

- Profundidad de la capa afectada.
- Composición final de la vitrocerámica tras la fusión.

- Estudiar la morfología, es decir, qué está ocurriendo exactamente en una escala micrométrica.

Es decir, se determinará si tras el tratado con el láser de CO<sub>2</sub> se consigue depositar parte de Erbio o si por el contrario ha desaparecido todo nuestro ión luminiscente.

La preparación de las muestras tiene lugar en tres fases:

**i. Embutir la muestra en un portamuestras:**

Para poder observar en el SEM las muestras, hay que embutirlas en un portamuestras cilíndrico con una mezcla de resina y endurecedor. De modo que uno de los requerimientos es su tamaño.

Lo primero que hay que hacer es cortar las muestras al tamaño adecuado siendo el tamaño máximo de 32 mm.

Para realizar este paso es necesario hacer uso de dos cortadoras, una manual y otra electrónica que se explican en el anexo I “Equipos”. La elección de los discos lo determina el material a cortar. Por cuestión del tamaño de las muestras, se usaron una u otra cortadora indistintamente.

Seguidamente se preparó la mezcla de resina y endurecedor en proporción 4 a 10. Es importante realizar la mezcla con cuidado para que no aparezcan burbujas y consiguiendo la mayor homogeneidad posible. Una vez listo se vierte despacio en el portamuestras preparado ya con las muestras. Tras 24 horas, se seca y endurece por completo quedando perfectamente embutido.

**ii. Pulido:**

El pulido es una fase muy importante a la hora de visualizar la muestra en el microscopio. Es preciso obtener una superficie lisa para que cuando incidan los electrones en la superficie se reflejen correctamente, ya que si hay irregularidades la observación de las fases y análisis químico no serán válidos.

Puesto que la zona tratada de las muestras corresponde al borde de las mismas, es importante no deteriorarlo para posibilitar su observación en el microscopio.

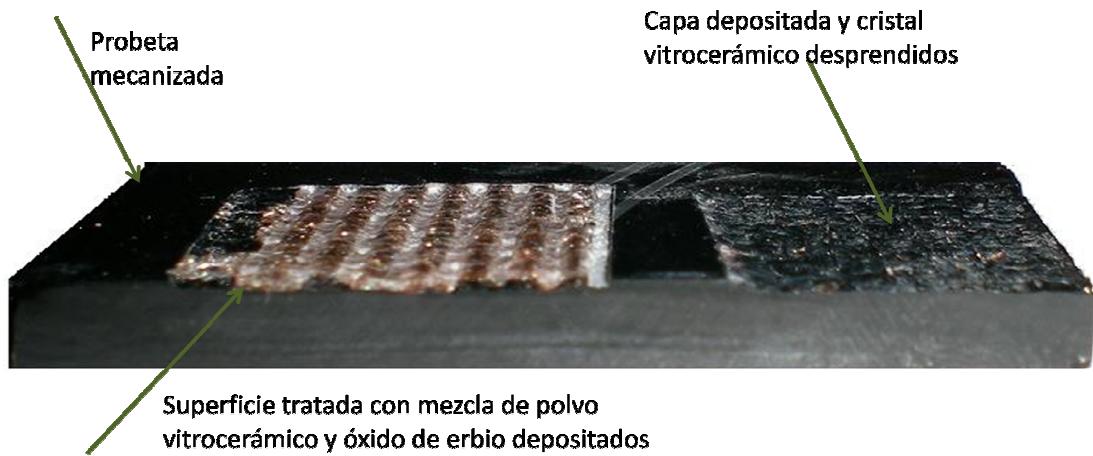


Figura 2. Muestra cortada donde se observa la profundidad del tratamiento.

El pulido se realiza en dos fases.

Inicialmente se utilizan lijas de carburo de silicio en tamaño decreciente de grano. Los números de grano utilizados fueron 180, 320, 600, 800, 1200, 2500. Cuanto menor es el número de grano, mayor es éste, y por tanto más baste será el lijado. De este modo al final de la fase se consigue eliminar los picos más pequeños de la superficie. Durante el lijado se humedecen constantemente las lijas con agua evitando que las lijas se deterioren rápidamente, permitiendo una mejor eliminación del polvo ocasionado y disminuyendo el calentamiento de la muestra.

La segunda fase es el pulido con paños para conseguir un pulido mucho más fino que una lija no puede proporcionar. Los paños están fabricados con un material suave que aguanta bien el roce y el desgaste. Se humedecen con un spray que contiene partículas de diamante en suspensión. Se usaron 3 tamaños de partículas: 3, 1 y 0,5  $\mu\text{m}$ .

Para avanzar en el pulido, se observaron las muestras con lupa para comprobar que el pulido se realiza adecuadamente. El modo de pulir correctamente es realizar el mismo lijado cada vez en una dirección perpendicular al anterior. De este modo, al observarlo con la lupa en cada fase es preciso que no aparezcan líneas sobre la superficie de la muestra del tratamiento anterior.

### **iii. Recubrimiento**

Esta fase la realizan los responsables del microscopio y su procedimiento se explica en el anexo V “Microscopio electrónico de barrido (SEM)”.

### **Difracción de rayos X**

La difracción por rayos X es un método capaz de identificar las fases cristalinas presentes en la muestra a analizar.

El Instituto de Carboquímica del CSIC en Aragón, dispone de un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. El equipo está formado por una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo.

Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. Normalmente se utilizan radiaciones de Cu, Co, Fe y Cr, cada uno de ellos tiene diferente poder de difracción al poseer longitudes de onda características. El análisis se realiza en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado.

# Experimentación

Una vez planteado de forma general cómo abordar las partes de este proyecto, a continuación se desarrolla detalladamente el trabajo realizado.

## 1. Aplicación de los iones

### Preparación de las probetas

B/S/H proporcionó para el desarrollo del proyecto el cristal vitrocerámico Clear- Trans y Ceran-Supreme que ofrecen a sus clientes. Todos los ensayos se realizaron sobre estos cristales comerciales.

#### **Corte**

Dentro de los distintos formatos con los que trabaja B/S/H, fue seleccionado el tipo dominó por ser sus dimensiones más reducidas.

El primer paso es reducir el cristal a probetas con un tamaño aproximado de 5x5 cm ya que este tamaño facilita el posterior tratado con el láser.

Para realizar el corte, se utilizó un cortador manual cerámico que se detalla en el anexo I "Equipos".

#### **Mecanizado**

Para facilitar la inclusión de la mezcla depositada en las probetas, se realizó un mecanizado en la superficie de algunas.

Se hizo uso de un láser de Nd:YAG situado en el departamento de materiales del Centro Politécnico Superior. Se realizó una ablación del material a modo de guías a lo largo de las probetas.

Se valoró que una profundidad de medio milímetro sería suficiente para que el polvo permaneciera en la guía. Los parámetros seleccionados en el láser

para todas las muestras a las que se le realizó el mecanizado se comentan a continuación.

Se ajustó la distancia focal a la superficie ya que la vitrocerámica es parcialmente transparente a la radiación del láser de la longitud de onda emitida por el equipo y si es ajustada por debajo de la superficie se realizaría un marcado interior.

Se determinó realizar las vías con unas medidas de 3,5 cm de largo y de 0,8 mm de ancho. Se seleccionó una separación entre cada pasada de haz láser de 25  $\mu\text{m}$ , lo que implica un total de 32 pasadas para cubrir la anchura total. En cada probeta se mecanizaron 16 vías.

La velocidad seleccionada fue de 5 mm/s. Se realizó dos veces toda la operación con el fin de conseguir la profundidad deseada. Finalmente se consiguió una profundidad aproximada de 250  $\mu\text{m}$  y aun siendo menor que lo planteado, se consideró adecuada.

El mecanizado es un proceso lento. Para hacer las 16 vías en una placa se necesitaron alrededor de dos horas.

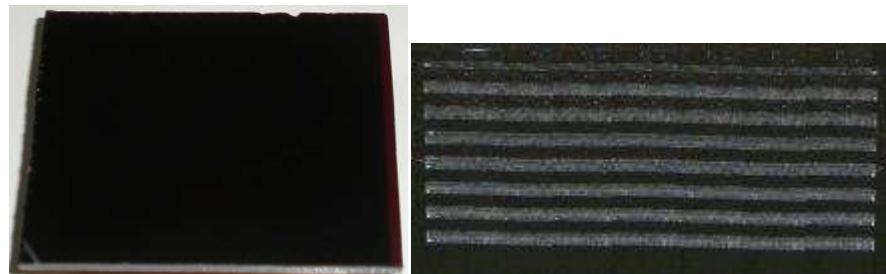


Figura 3. Muestra Ceran Supreme lisa y mecanizada.

## Deposición del material luminiscente

### **Mezclas de trabajo:**

En el laboratorio de materiales ubicado en el Centro Politécnico Superior de la universidad de Zaragoza, se dispone de distintos compuestos con los que fue posible trabajar, así como distintos utensilios de trabajo.

Se prepararon distintos grupos de mezclas para que fueran depositadas sobre las probetas.

Mezcla 1: Polvo vitrocerámico del vidrio comercial Clear Trans.

Fue necesario moler el polvo vitrocerámico para conseguir un diámetro de grano menor de 40 micras. Es un factor importante que no aparezcan cristales depositados sobre las muestras. La molienda se realizó en tres fases:

- Una primera fase manual con un mortero de alúmina para reducir los cristales de mayor tamaño.
- La segunda fase consistió en el uso de un moledor automático Restch MM 2000 donde se colocaron los polvos durante una hora y media y con una amplitud de movimiento entre 65-70. Puede consultarse información del moledor en el anexo I “Equipos”.
- Finalmente se molió de nuevo manualmente para dispersar los aglomerantes.

Mezcla 2: polvo vitrocerámico y óxido de boro.

El cristal vitrocerámico funde a una temperatura de unos 1300 oC. Se propuso realizar ensayos con óxido de boro para disminuir el punto de fusión de la mezcla. El cambio de fase para este material es sensiblemente inferior, situándose sobre los 450 oC.

En el laboratorio se disponía de mezcla de polvo vitrocerámico y óxido de boro en proporciones 8% y 15% del óxido y se hizo uso de ellas para intentar conseguir disminuir la temperatura de fusión.

### Mezcla 3: Óxido de erbio.

Puesto que el ión luminiscente es el erbio, se propuso realizar ensayos sobre el óxido de erbio y tener así un 100% catiónico de  $\text{Er}^{3+}$ .

En el laboratorio se dispone de óxido de erbio de fórmula  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y de pureza 99,99% de los laboratorios Sigma-Aldrich.

### Mezcla 4: mezcla de polvo vitrocerámico y óxido de erbio.

Se prepararon varios grupos de mezclas con distintos porcentajes en óxido de erbio. Se decidió preparar distintos porcentajes de erbio catiónico desde 1%, a 4,5%. A continuación se explican los cálculos realizados y el porcentaje experimental con el que se trabajó.

### Cálculos

En estudios anteriores se determinó que la cantidad mínima para obtener luminiscencia del erbio era un 1% catiónico.

En base a estos estudios se prepararon mezclas de polvo vitrocerámico y óxido de erbio con distintas proporciones, desde un 1% hasta un 4,5% de  $\text{Er}^{3+}$  para observar el comportamiento de la placa vitrocerámica en los distintos ensayos.

Como se ha calculado antes, la siguiente ecuación permite sustituir el porcentaje de erbio catiónico que se desea preparar (X) y se obtiene el porcentaje de óxido de erbio (y) que debe de contener la mezcla con el polvo vitrocerámico.

$$y = \frac{1327327,05 * X}{4083,996 + 9189,2745 * X}$$

El siguiente paso es fijar los gramos totales de mezcla que deseamos y utilizando el cálculo hecho del porcentaje de óxido de erbio, calcularemos los gramos exactos que debemos pesar tanto del óxido como de la vitrocerámica en la balanza analítica electrónica Gram ST-210.

A continuación se muestra una tabla con las cantidades pesadas de polvo vitrocerámico y óxido de erbio indicando a su vez el porcentaje de erbio catiónico de trabajo.

Cantidades pesadas de polvo vitrocerámico y de óxido de erbio para realizar la deposición con el porcentaje catiónico de $\text{Er}^{3+}$ deseado.				
% $\text{Er}^{3+}$ Teórico	Gramos totales a depositar	Gramos de polvo vitrocerámico	Gramos de óxido de erbio	% $\text{Er}^{3+}$ Experimental
1	2,593	2,511	0,082	0,995
	4,008	3,872	0,136	1,069
2	2,086	1,901	0,185	2,907
3	2,018	1,798	0,22	3,306
	2,023	1,820	0,203	3,318
	2,018	1,798	0,220	3,628
4,5	1,994	1,729	0,265	4,503

Tabla 2. Composición de las mezclas de polvo vitrocerámico y óxido de erbio.

## Deposición

Se valoraron distintas técnicas para realizar la deposición.

La deposición mediante proyección térmica podría resultar adecuada en algunos aspectos, pero existe un gran inconveniente, el equipo sólo puede utilizarse con mezclas comerciales y no con la disolución de trabajo.

Se pensó entonces en la utilización de un aerógrafo. Se realizaron unos ensayos con el aerógrafo ubicado en el departamento de materiales del centro politécnico superior de la universidad de Zaragoza, pero se perdía gran parte de la mezcla utilizada y las capas homogéneas resultantes no tenían el espesor suficiente, de modo que se desechó la utilización del aerógrafo.

Se optó por realizar la deposición manualmente. De esta forma se condiciona la característica final de la deposición, así que se intentó conseguir la mayor homogeneidad posible de la mezcla depositada sobre la superficie siguiendo las mismas pautas con todas las muestras.

#### Utensilios del laboratorio

Para poder llevar a cabo la preparación de las mezclas se hizo uso de distintos elementos, como vasos de precipitado, vidrios de reloj, pipetas, espátula, mortero, etc.

#### Método de trabajo.

Para evitar factores que pudieran modificar el resultado final de las distintas mezclas depositadas sobre el cristal, se siguió el mismo procedimiento para todas las muestras.

- Inicialmente se prepararon las mezclas antes mencionadas pesando en una balanza analítica las cantidades correspondientes de cada sustancia como se ha expuesto en una tabla anteriormente.
- Se diluyó la mezcla con etanol de 96<sup>0</sup>. Puesto que ni los polvo vitrocerámico ni el óxido de erbio se disuelven con facilidad, lo que se obtiene al intentar disolverlos con etanol es una suspensión. Teniendo esto en cuenta se controló la cantidad de etanol que se añadía a las mezclas para que no fuera en exceso ya que eso no ayudaría a la mejora de la disolución.

- Se sometió la suspensión a agitación con el fin de homogeneizarla al máximo ya que en las soluciones las partículas se sedimentan al dejarlo en reposo.
- Se depositó la suspensión mediante pipeta sobre la superficie de la placa vitrocerámica.
- Se dejó secar y se repitió el proceso hasta obtener el espesor de capa deseado.
- Por último, se hizo uso del horno. El resultado esperado en las muestras que llevaban tratamiento con horno, era una mejor fijación de la mezcla sobre la superficie del vidrio vitrocerámico.

Si la deposición no era realizada con rapidez la mezcla se separaba del etanol y al depositarlo había partes de la muestra con concentración heterogéneas.

Tras realizar la primera deposición de material, quedaba sobre la superficie de las probetas una ligera capa blanca o rosácea en el caso de que la mezcla contuviera óxido de erbio. Se comprobó que al aumentar la cantidad de material depositado realizando sucesivas deposiciones, la capa antes depositada se desprendía o agrietaba si se realizaba la deposición con la capa anterior seca. Por el contrario, si las siguientes deposiciones se realizaban sobre la capa mojada, la mezcla depositada no se desprendía de la superficie.

#### Calidad de la deposición

Si en la deposición no se evita que aparezcan pequeños cristales en las muestras, los datos obtenidos no son fiables. Los resultados varían desde la fusión de la placa hasta la fusión únicamente de la capa superficial e incluso a la limpieza de la capa depositada.



Figura 4. Muestra con numerosos cristales vitrocerámicos sobre la superficie.

## 2. Fusión

El tratamiento dado a las distintas muestras y los resultados se exponen en el anexo IV “Muestras procesadas”.

Se procede a exponer los resultados más representativos y la evolución en el tratamiento con el láser de CO<sub>2</sub>.

Los parámetros del láser que se ajustaron a las necesidades de los ensayos y sus unidades son las siguientes:

- La distancia focal de la lente utilizada es de 1650 mm.
- Duty cycle: expresado como porcentaje (%) es la razón entre el tiempo de pulso y el periodo (el periodo es la inversa de la frecuencia).
- Frecuencia: medida en kHz refleja el número de pulsos que tienen lugar en la unidad de tiempo.
- Velocidad: medida en m/s. El usuario introduce un valor y el software del láser asigna por defecto el valor de trabajo de los que dispone más próximo al solicitado.

Es necesario encontrar el equilibrio entre la potencia aplicada y la velocidad de recorrido del haz. Si la velocidad es muy elevada y no se aplica

energía suficiente, tan solo la capa superficial se verá afectada (zona A). Hay que conseguir que haya fusión entre la capa depositada y el cristal vitrocerámico de modo que la fusión de la interfase sea homogénea (zona C) y las muestras no se vean dañadas por unos parámetros demasiado agresivos (zona B).

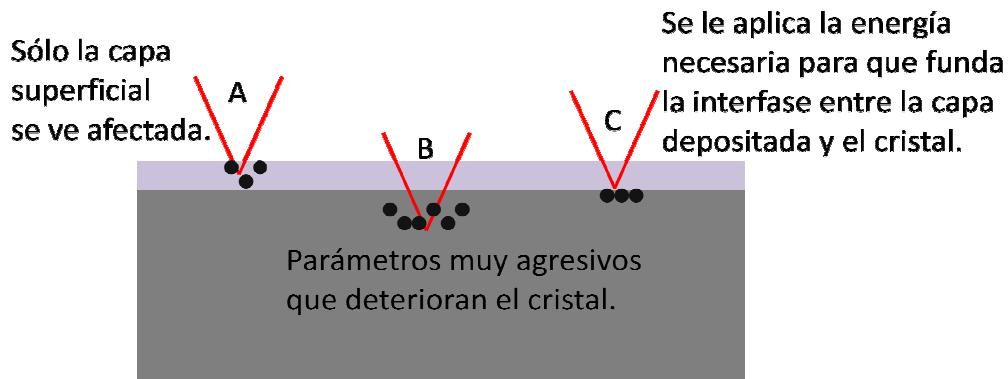


Figura 5. Modo de afectación del haz láser sobre las muestras.

El ideal sería trabajar con velocidades muy bajas y que la energía se aportara poco a poco, pero el láser no puede trabajar con velocidades menores a las utilizadas (0,0183 m/s). Al tener que tratar las muestras con velocidades muy superiores a lo deseado, es necesario trabajar con potencias mayores para evitar la situación señalada en la imagen como A ( fusión muy superficial). Por tanto hay que compensar las variaciones entre potencia y velocidad para equilibrarlas. El duty cycle acorde con el rango mínimo de velocidades se encuentra, según las experiencias realizadas, entre un 10 y un 20 %.

Sin embargo altas velocidades y energías conllevan un choque térmico mayor ya que la energía es depositada rápidamente en la muestra provocando altos gradientes de temperatura entre la zona afectada y la adyacente.

## Condiciones de la capa

A continuación se comentan las condiciones que debe de tener la capa depositada sobre el cristal vitrocerámico.

### Cantidad de mezcla depositada

Se realizaron ensayos sobre muestras con distinto espesor de capa y el resultado es que a mayor espesor no hay fusión de la interfase, tan solo se funde la capa superficial o aparecen gotas en la superficie. Si por el contrario la capa es demasiado fina, al paso del haz láser el material se dispersa de la superficie del cristal. De este modo hay que controlar la capa depositada en la superficie de las probetas.

En la siguiente imagen se muestran dos muestras se tratadas con los mismos parámetros y con distinto espesor de capa. Se fijan la distancia focal en 1450 mm y la frecuencia en 20 kHz. Se combinan las velocidades 0,0549, 0,0366 y 0,0183 m/s con duty cycle 10, 15 y 20% como se indica en la figura.



Figura 6. La figura de la izquierda contiene un  $0,995\% \text{ Er}^{3+}$  y la de la derecha un  $1,069\% \text{ Er}^{3+}$ .

La figura de la izquierda contiene un espesor de capa adecuado y se observa que hay fusión de la interfase para los tres casos. Sin embargo, para la muestra de la derecha, que ha sido tratada con los mismos parámetros pero contiene un espesor de capa elevado, se observa como para la velocidad mayor prácticamente todo el material se ha perdido al paso del haz y el cristal no se ha visto prácticamente afectado. Para la velocidad intermedia y mayor duty cycle ha

quedado algo de material retenido y en el caso intermedio el cristal se ha visto un poco afectado. Para la menor velocidad la muestra se ha visto más expuesta y sí se observa fusión, pero es únicamente del cristal vitrocerámico y queda un poco del material depositado entre las zonas fundidas del cristal.

Otro ensayo realizado se hizo sobre el cristal vitrocerámico con polvo vitrocerámico y óxido de boro en un porcentaje del 15% sin horno. Como se muestra en la siguiente figura, la misma muestra contenía cuatro espesores de capa distintos.

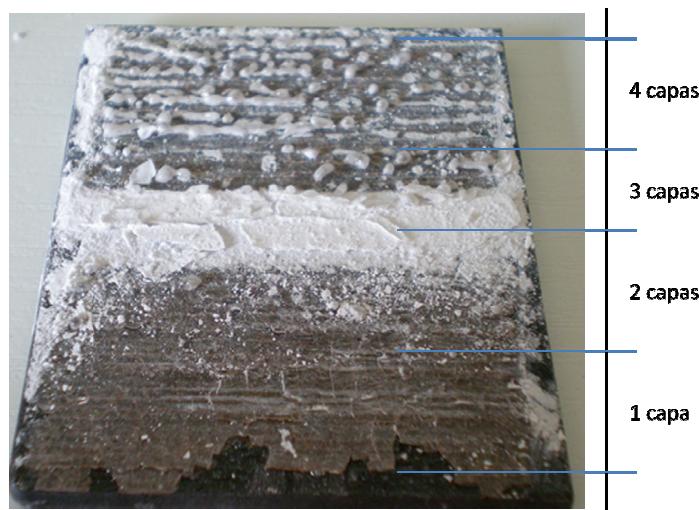


Figura 7. Muestra con distinto espesor de capa de polvo vitrocerámico depositado.

Los parámetros utilizados son en toda la muestra de distancia focal 1685 mm, duty cycle 20%, frecuencia 10 kHz y velocidad 0,0366 m/s. En este caso la fusión entre la capa depositada y el cristal no tuvo lugar. Pero se puede observar como para la zona con mayor espesor de capa aparecen un gran número de gotas sobre la superficie.

#### Cantidad de erbio catiónico depositado

Se observa en los distintos ensayos realizados que a medida que se aumenta el porcentaje catiónico la fusión es más difícil de conseguir. Al fundir la vitrocerámica a una temperatura mucho menor que el óxido de erbio, al

aumentar el contenido de óxido de erbio en la mezcla éste se integra peor en la fusión del polvo vitrocerámico y no se obtienen buenos resultados.

El resultado general es la pérdida del material y el cristal vitrocerámico en ocasiones se ve afectado por el paso del haz, dependiendo en este caso de la cantidad de material depositado en la superficie.

La fusión conseguida para un porcentaje del 1% catiónico en erbio resultó ser bastante buena para los parámetros aplicados (dentro de los rango óptimos).



Figura 8. Muestra con 4,503%  $\text{Er}^{3+}$

Parámetros utilizados en la muestra de la figura 8: distancia focal 1650 mm, duty cycle 10%, frecuencia 25 kHz y velocidades de 0,0183, 0,0366, 0,0549 y 0,0915 m/s.

En esta otra muestra se observa que la fusión es únicamente del cristal y en los bordes del paso del haz queda polvo retenido y en algunos casos fundido. El resto del material se ha desprendido de la superficie.



Figura 9. Muestra con 3,628% Er<sup>3+</sup>

Parámetros utilizados sobre la muestra de la figura 9: distancia focal 1650 mm y frecuencia 20 kHz. Las series de datos de izquierda a derecha: duty cycle 10, 15 y 20% y velocidades de arriba a abajo de 0,549, 0,0366 y 0,0183 m/s.

## Óxido de boro

Dado que las temperaturas de fusión tanto de la vitrocerámica como del óxido de erbio son tan elevadas, 1300°C y 2500°C aproximadamente, se valora la posibilidad de añadir a la mezcla un elemento que disminuya el punto de fusión como es el óxido de boro. Se realizaron unas pruebas para valorar el comportamiento del cristal vitrocerámico con polvo vitrocerámico y óxido de boro en un 8% y un 15%.

No se apreció diferencia con las muestras que no contenían óxido de boro.

Puesto que los resultados son similares con y sin óxido de boro, se decide no hacer uso de él en más ensayos.

## Muestras tratadas con horno

Para mejorar la adherencia de la capa depositada sobre el cristal vitrocerámico se introdujeron parte de las muestras en el horno. En unas se utilizó una rampa de 5°C/min hasta 800°C y tras 24 horas se descendió la temperatura a 10°C/min. Y en otros casos las muestras se introdujeron a temperatura constante

de 800°C en el horno entre 4 y 5 horas. Se calienta hasta 800°C ya que a 900°C ocurre la recristalización de la vitrocerámica.

En ambos casos se observa que la vitrocerámica no se ve afectada, por lo que no es necesario usar el horno con rampa.

Los resultados obtenidos para el tratamiento con horno desvelaron que no mejoraba la adherencia sino que además, la capa depositada se agrietaba y rompía despegándose de la superficie del cristal. En otras ocasiones aparecían una gran cantidad de poros que en la deposición no se habían apreciado ya que las burbujas debían quedar bajo el polvo depositado.



Figura 10. Muestra tratada con horno tras la deposición. Se observan burbujas en la superficie.

## Tratamiento superficial

**Se determinó el movimiento del haz sobre la superficie de las muestras como se indica a continuación con el fin de determinar un patrón.**

### Figuras con relleno.

Se realizaron figuras con el software proporcionado por el láser. Los cabezales realizan en primer lugar el perímetro del rectángulo y posteriormente realizan el relleno. Este tratado superficial se utilizó en las muestras mecanizadas como más adelante se verá.



Figura 11. Muestra con tratamiento superficial realizado con el software del láser de CO<sub>2</sub>.

Líneas ligeramente solapadas.

Se realizaron líneas a lo largo de las muestras y se consideró la mejor opción. Conforme avanzaron los ensayos se aproximaban más o menos unas a otras. Es importante solapar las líneas lo suficiente para evitar tensiones y que se deteriore el cristal ya que la fusión podría resultar demasiado agresiva si no se controla.

Conforme avanzaban los ensayos, se creó un dibujo con el software del láser de CO<sub>2</sub> para poder utilizar los 9 parámetros que más adelante se exponen en una misma placa vitrocerámica. De este modo es posible comparar en la misma muestra todos los resultados en un golpe de vista. Una forma de optimizar tanto el tiempo invertido en el marcado, como la obtención de conclusiones, es ejecutar el láser en modo de capas.

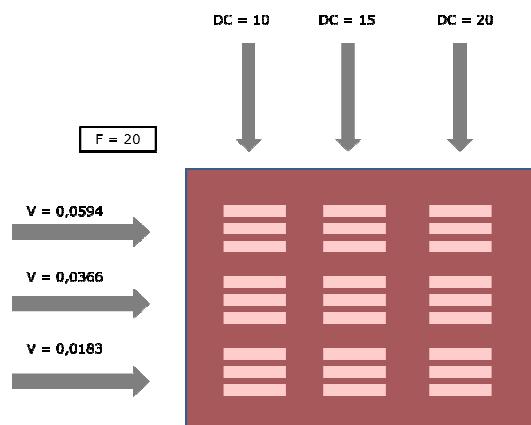


Figura 12. Representación del modo de tratar las muestras.

Este método de trabajo ofrece la posibilidad de asignar a las distintas partes del dibujo distintos parámetros.

Esta resulta una recreación más real de lo que está sucediendo, ya que aunque el tratamiento seguido para todas las muestras en la deposición ha sido el mismo, al realizar la deposición manualmente las capas pueden variar de una muestra a otra y de este modo visualizamos las nueve combinaciones de parámetros sobre la misma muestra y los resultados son más fiables.

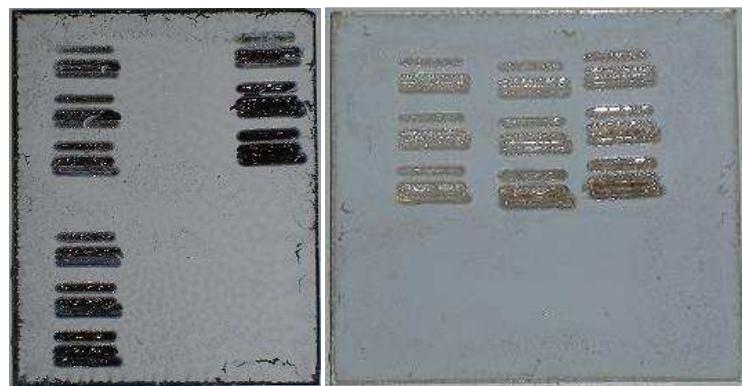


Figura 13. Dos muestras con las nueve combinaciones de parámetros.

#### **Se limitó el recorrido del haz.**

Se observó que al incidir el haz en el borde de las muestras la capa de polvo vitrocerámico depositada una vez fundida salta con parte del cristal vitrocerámico. Si no se llega al borde de las muestras se evitan tensiones y la fusión mejora.



Figura 14. Muestra de 8% de óxido de boro y 92% de polvo vitrocerámico

Parámetros de fusión utilizados en la muestra de la figura 14: distancia focal 1685 mm, duty cycle 40%, frecuencia 1 kHz y velocidad 0,0366 m/s. Se consigue que fundan la interfase, pero al enfriarse se despega parte del sustrato una capa de la placa vitrocerámica junto con el material fundido. Aparecen gotas en la superficie

## Comportamiento de recubrimiento de óxido de erbio

Se realizaron ensayos sobre el cristal vitrocerámico con polvo de óxido de erbio depositado.

El objetivo de este ensayo es ver el comportamiento de la muestra, ya que es necesario evitar el quenching del erbio catiónico y para ello el erbio debe de estar en una concentración adecuada.

El quenching es una disminución de la intensidad de fluorescencia debido a un proceso de reabsorción al estar muy próximos unos cationes de  $\text{Er}^{3+}$  de otros.

La fusión del óxido de erbio con el cristal vitrocerámico es deficiente. Esto es debido a la gran diferencia entre la temperatura de fusión del cristal y del óxido.



Figura 15. Muestra con óxido de erbio

Parámetros de fusión para la muestra de la figura 15: distancia focal 1685 mm, duty cycle 20%, frecuencia 10 kHz y velocidad 0,0366 m/s.

Cuando la energía aportada es suficiente para la correcta fusión del recubrimiento, el sustrato vitrocerámico sufre demasiados daños, y si no es suficiente el recubrimiento presenta una fusión heterogénea en forma de gotas, y sin adherencia con la muestra.

## Búsqueda de parámetros

### **Choque térmico / influencia de la temperatura**

Con el láser se alcanzan temperaturas muy elevadas en unos segundos (más de 1300°C) y el enfriamiento es muy brusco al pasar a temperatura ambiente. Esto ocasiona en las muestras un choque térmico que se traduce en el agrietamiento de las muestras y desprendimiento de la capa superficial que se ha visto afectada por el láser.

Con velocidades elevadas el tiempo que está en contacto la energía aportada con las muestras es menor que para velocidades bajas y por lo tanto la afectación es mayor. Mientras tiene lugar el pulso, la zona afectada se calienta y se dilata y la zona donde no ha incidido el láser no lo hace y se fractura, siendo este efecto mayor para velocidades altas. Con velocidades bajas la energía está mejor distribuida y se le supone un menor choque térmico.

Se hace un ensayo sobre el cristal para estudiar su comportamiento frente a velocidades elevadas al variar el duty cycle y se observa que las líneas realizadas por el haz son muy finas y muy superficiales, pero dañan mucho la probeta agrietándola debido al choque térmico.

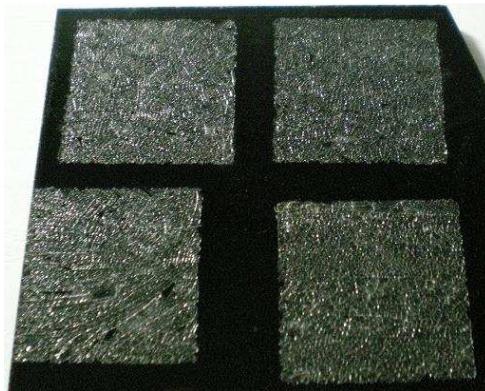


Figura 16. Cristal vitrocerámico tratado con velocidades elevadas.

Parámetros de fusión utilizados en la figura 16: se fijó la distancia focal en 1685 mm y la frecuencia en 10 KHz. El resto de parámetros utilizados fueron: duty cycle 10% y velocidad 0,9150 m/s, duty cycle 10% y velocidad 0,8972 m/s, duty cycle 25% y velocidad 0,8972 m/s, duty cycle 50% y velocidad 0,8972 m/s

Para evitar el choque térmico, una posibilidad sería calentar las muestras (por debajo del punto de fusión a una temperatura elevada) durante del uso del láser, pero las instalaciones no permiten realizar este tratamiento.

Se optó por realizar un calentamiento progresivo de las muestras realizando varias pasadas con el láser seleccionando una baja potencia y con velocidades elevadas. Con las sucesivas repeticiones se espera un calentamiento lento de las muestras disminuyendo el choque térmico. Con velocidades elevadas las muestras no se ven tan afectadas como a velocidades lentes y consecuentemente el choque térmico es mayor pero al realizar varias pasadas no debería ser tan grande.

Pero este tratamiento no subsanó el problema sino que acentuó los efectos anteriores. Las muestras se agrietaban y se desprendía parte de la superficie.



Figura 17. Cristal vitrocerámico agrietado.

Parámetros de fusión utilizados sobre la muestra de la figura 17: distancia focal 1800 mm, duty cycle 10%, frecuencia 10 kHz y velocidad 0,0183 m/s. Inicialmente parece que hay fusión superficial del cristal, pero al cabo de unos segundos comienza a agrietarse la muestra.



Figura 18. Muestra con 3,306%  $\text{Er}^{3+}$ .

Parámetros de fusión utilizados sobre la muestra de la figura 18: distancia focal 1405 mm, duty cycle 10%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0549 m/s. Se realizan dos pasadas con el láser y el material depositado se desprende de la superficie.

## Parámetros

El software del que dispone el equipo está preparado para el marcado de tejidos y los parámetros del láser van en consonancia para su uso por lo que no fue posible trabajar con los parámetros deseados.

El primer paso es realizar ensayos para encontrar el equilibrio entre la velocidad de recorrido del haz y el duty cycle. Una vez encontradas estas parejas de valores se observa su comportamiento al variar tanto la frecuencia como la distancia focal.

#### Duty cycle y velocidad

El duty cycle representa a efectos prácticos la potencia de salida del haz láser. En este equipo una mayor duración del pulso láser implica una mayor emisión de energía, a diferencia de otros equipos, como el usado para el marcado, donde la duración de los pulsos no varía tanto. En esos equipos la potencia se controla a través del bombeo.

Al aumentar este parámetro se aumenta la duración del pulso y casi proporcionalmente su energía. Además la escala de duración de los pulsos es de microsegundos, provocando básicamente un calentamiento. Es necesario llegar a tiempos de interacción láser - materia de nanosegundos para producir otros efectos como los buscados en el marcado.

Acorde con esta energía liberada es necesaria una velocidad adecuada que permita que el tiempo interacción sea suficiente para que la energía alcance la profundidad adecuada.

Se realizaron ensayos con velocidad de 0,0183 m/s y se varió el duty cycle de 25 a 35%. El resultado fue la completa retirada de la mezcla depositada por evaporación afectando en exceso el sustrato. Así que se determinó que sería mejor trabajar con duty cycle menores de 25% para esta velocidad.



Figura 19. Muestra con 1,069%  $\text{Er}^{3+}$ .

Parámetros utilizados sobre la muestra de la figura 19: distancia focal 1450 mm, duty cycle 25, 30 y 35%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0183 m/s. En esta muestra se depositaron cuatro capas sobre la superficie. La mayor parte del material depositado se evapora y una pequeña parte del polvo se fusiona con el cristal.

Sin embargo si se aumenta la velocidad, el duty cycle debe aumentar también. De este modo se trabaja con tres velocidades bajas, 0,0183 m/s, 0,0366 m/s y 0,0549 m/s y un duty cycle de 10%, 15% y 20% respectivamente. Se trabajó con una combinación de estas series de parámetros para comparar resultados.

Se observa que para velocidades mayores de 0,0549 m/s con la adecuada potencia aplicada, sólo funde la capa superficial sin afectar al cristal vitrocerámico. El desplazamiento del haz es demasiado rápido y resulta complejo llegar a afectar la suficiente cantidad de material sin que la capa depositada se vea dañada.

### Frecuencia

El duty cycle con el que se trabaja es demasiado bajo para trabajar con frecuencias mayores de 30 kHz. A partir de la información técnica disponible para este equipo es de esperar que una variación de frecuencia no presente grandes cambios en la muestra, por lo que se ha experimentado con este parámetro en la fase final del estudio (el rango de los pulsos, del orden de microsegundos, implica interacciones similares y además se esperan potencias medias poco variables). Estos estudios se muestran a continuación:

Se realizaron ensayos fijando la velocidad (0,0366 m/s) y la distancia focal (1650 mm) y variando la frecuencia para unos duty cycle de 15, 20 y 25%. Se comprueba que para el mayor duty cycle la muestra se ve afectada en todos los casos ya que se le aporta demasiada energía.

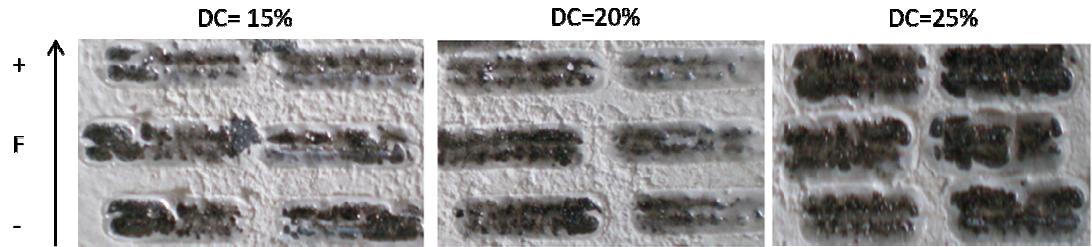


Figura 20. Variación de la frecuencia sobre muestras con polvo vitrocerámico depositado.

Las frecuencias para las tres muestras de la figura 19 son las mismas. El valor inferior de la izquierda para cada muestra es 1 kHz y ascendiendo 2 y 5 kHz. En la zona de la derecha en el mismo orden son 10, 20 y 30 kHz.

En otro ensayo realizado se observa el comportamiento para unas frecuencias elevadas, para lo que es preciso aumentar el duty cycle y la velocidad para mantener el equilibrio e intentar así que la fusión sea homogénea. El resultado es que a mayor frecuencia más drástico es el cambio de duty cycle.

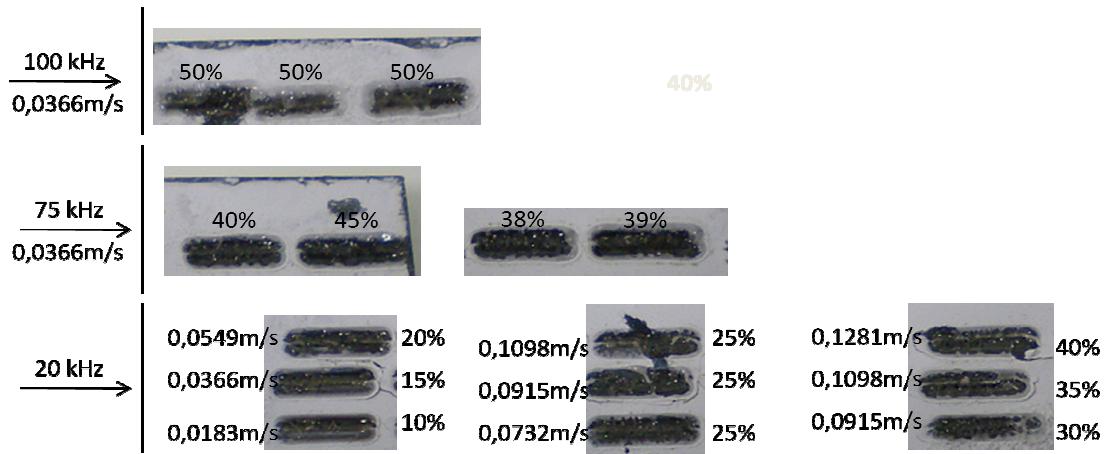


Figura 21. Muestra con polvo vitrocerámico depositado sobre la superficie del cristal.

Al aplicar las potencias más elevadas se pierde la capa depositada y sólo se obtiene la fusión de la placa vitrocerámica.

### Distancia focal

La distancia focal de la lente utilizada es de 1650 mm. Esta distancia es suficientemente elevada para que variaciones moderadas no provoquen una gran dispersión en la distribución de potencia sobre la muestra. Para que realmente afectara la desfocalización en el tratado de las muestras habría que salir del foco una distancia razonable y esto no tiene sentido puesto que se perderían muchas propiedades del haz. Se realizaron ensayos para comprobar este efecto sobre sobre muestras recubiertas con polvo vitrocerámico.

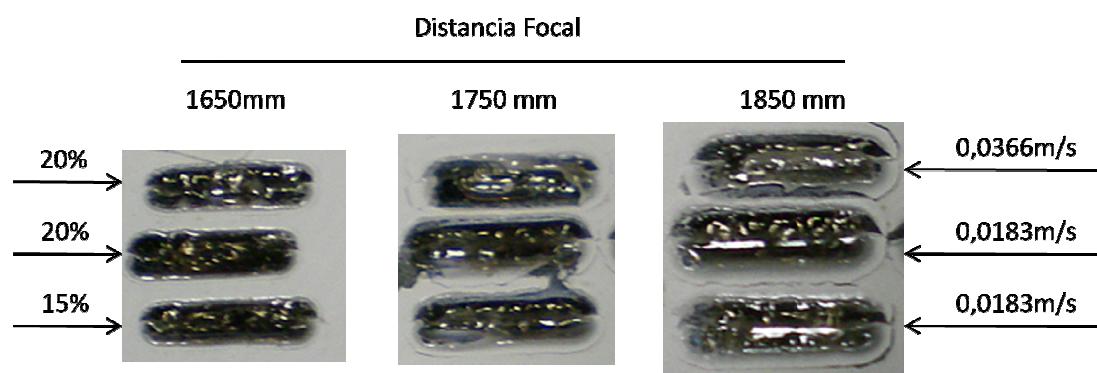


Figura 22. Muestra con polvo vitrocerámico depositado en la superficie del cristal.

Como se puede observar en la figura, al variar la distancia focal no se aprecia cambio en la distribución de la energía más allá de una ligera afectación rodeando la zona tratada.

También se observó la influencia de la distancia focal en una muestra con polvo vitrocerámico y óxido de erbio depositado con un porcentaje catiónico de 3,306% de erbio. Como se observa en la figura los resultados son muy parecidos. Para las velocidades mayor y media no hay fusión, tan solo se funde la capa superficial y se desprende de la superficie sin afectar el cristal. Para la velocidad menor la fusión no es muy buena pero hay zonas en las que ha pasado el haz y sí hay una ligera fusión de la interfase.

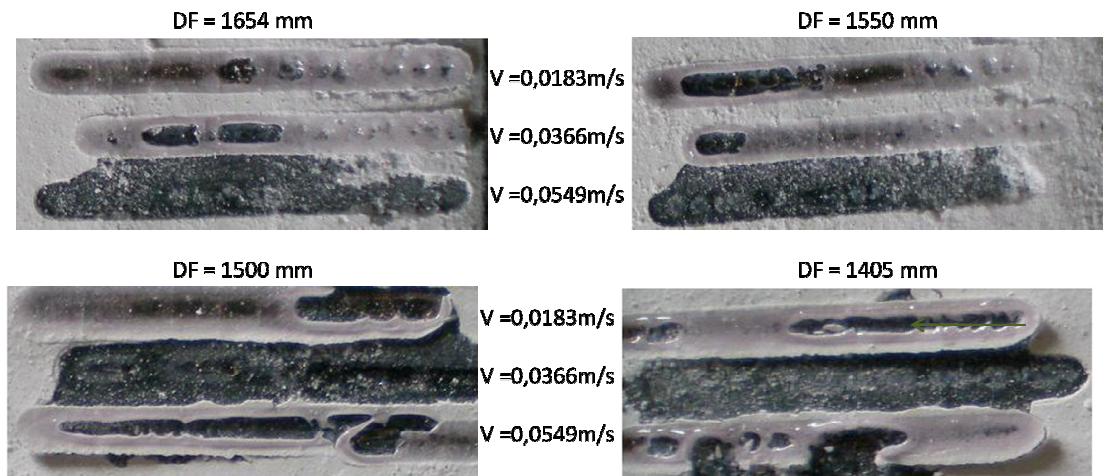


Figura 23. Muestras con 3,306%  $\text{Er}^{3+}$ , en las que se varía la distancia focal y la velocidad.

Parámetros utilizados sobre la muestra de la figura 23: se varía la distancia focal desde 1654 a 1405 mm para duty cycle 10% y frecuencia 20 kHz y velocidades 0,0183, 0,0366 y 0,0549 m/s tal y como se indica en la figura.

## Mecanizado

Los resultados hasta el momento no resultan completamente satisfactorios. El problema recurrente al tratar las muestras es la pérdida de material con el paso del haz láser. Se opta por cambiar el método de trabajo y realizar sobre la superficie de las muestras un mecanizado donde depositar la mezcla. De este modo la fusión de la vitro debería encerrar el polvo vitrocerámico evitando que éste escapara.

Se comprobó que la dirección del haz láser tiene una gran influencia en función de la dirección de las guías mecanizadas en las placas.

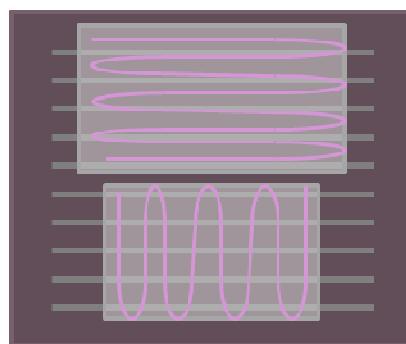


Figura 24. Representación del paso del haz sobre las guías mecanizadas

Al pasar el haz láser en la misma dirección del mecanizado el material depositado escapaba o si fundía se desprendía, mientras que al hacerlo perpendicularmente se controla que la mezcla fundida quede adherida e incluso queda material encerrado dentro de la guía bajo la fusión.

Se muestra en la siguiente figura como salta toda la capa fundida con el cristal al realizar la fusión en la misma dirección que el mecanizado.



Figura 25. Muestra mecanizada de 0,995%  $\text{Er}^{3+}$ .

La muestra de la figura 25 fue tratada con los siguientes parámetros: distancia focal 1650 mm, duty cycle 20%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0183 m/s.

Los dos rectángulos de la izquierda están hechos en la dirección del mecanizado y se observa como se ha desprendido el primero de ellos. Para los dos de la derecha se observa una buena adherencia.

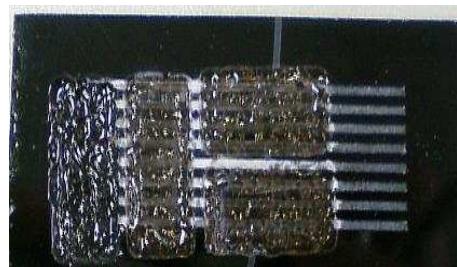


Figura 26. Probeta mecanizada con 0,995%  $\text{Er}^{3+}$ .

La muestra de la figura 25 fue tratada con los siguientes parámetros: distancia focal 1650 mm, duty cycle 20%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0183 m/s.

Con el mecanizado se subsanó el problema de la pérdida de material con el paso del haz. En pocos ensayos se consiguieron muy buenos resultados y se utilizaron estas muestras para ser analizadas con el microscopio electrónico de barrido como más adelante se explicará.

Sin embargo este método implica una mayor fusión del sustrato alrededor de las guías practicadas, aumentando las posibilidades de dañar el material, además de requerir un tiempo de procesado previo considerable.

Se realizaron ensayos para 0,995% y 3,318% de erbio catiónico. La distancia focal se fijó en 1650 mm y la frecuencia en 20 kHz y se variaron tanto velocidad como duty cycle. Los resultados obtenidos son muy satisfactorios.

Se seleccionaron para el microscopio aquellas muestras que mejor fusión presentaban y se realizó una detección óptica de luminiscencia, que más adelante se explicará, que influyó en la selección de las muestras a observar.

Como puede observarse en la siguiente imagen, la capa superficial del cristal funde con la mezcla depositada y encerrando parte del polvo dentro de la guía. Al estar la pieza mecanizada el material no escapa tan fácilmente como en los ensayos sobre las probetas lisas.



Parámetros de la zona superior: distancia focal 1650 mm, duty cycle 15%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0183 m/s. Se observa un ligero color rosáceo

Parámetros de la zona inferior: distancia focal 1650 mm, duty cycle 20%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0366 m/s. Esta zona presenta una mejor emisión.

Figura 27. Probeta mecanizada con 0,995%  $\text{Er}^{3+}$ .

Se observa que para un porcentaje catiónico mayor, (3,318%  $\text{Er}^{3+}$ ). para una frecuencia de 20 kHz al aumentar el duty cycle a 20%, unas velocidades superiores a 0,0183 m/s resultan inadecuadas.

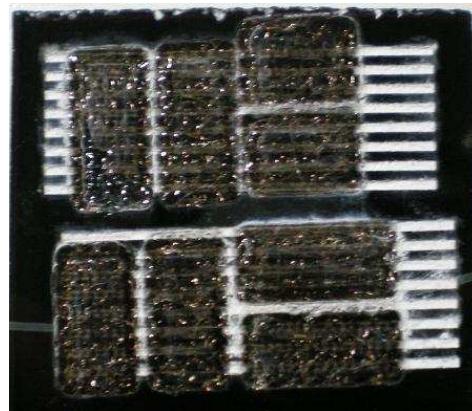


Figura 28. Muestra con 3,318%  $\text{Er}^{3+}$ .

Parámetros de la zona superior:  
distancia focal 1650 mm, duty cycle 20%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0183 m/s.

Hay fusión del material depositado. No se ve tanto polvo encerrado bajo la fusión como en otras muestras de menor porcentaje de  $\text{Er}^{3+}$ . Hay emisión en la zona superior

Parámetros de la zona inferior:  
distancia focal 1650 mm, duty cycle 25%, frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0183 m/s.

La fusión de la interfase es mejor en esta zona, no se aprecian tantas grietas en la fusión. Pero ópticamente en esta zona no se apreciaba emisión.

Al combinar una frecuencia de 20 Khz con un duty cycle del 20%, al utilizar una velocidad de 0,0366 m/s, el material depositado en las guías sale de ellas y sólo se parecía una fusión heterogénea de la zona superficial de la vitrocerámica y el respectivo hueco de las guías. Se aprecian surcos de fusión en las guías.

### Cambio de sustrato: tratamiento sobre placa vitrocerámica transparente lisa

Dentro de la vitrocerámica comercial, conjuntamente con la Ceran Supreme se encuentra la vitrocerámica transparente Clear Trans, la cual tiene propiedades similares a la negra. En el estudio realizado se opta por utilizar este sustrato esperando que se comporte de forma similar al utilizado inicialmente, pero debido que tras la fusión la vitrocerámica se ve afectada, se espera que para la vitrocerámica transparente los daños sean más visuales.

La experiencia muestra resultados diferentes a lo esperado. En estas muestras no se llegó a conseguir una buena fusión entre la capa depositada y la probeta. De modo que se probó a variar algunos parámetros.

Se realizan ensayos con distintos porcentajes catiónico, 1,069, 3,306, 4,503 y 100% de  $\text{Er}^{3+}$ . El comportamiento general para todas las muestras es una pérdida del material depositado sobre el cristal, siendo más acentuado en los casos de mayor porcentaje. Los mejores resultados se obtienen para las muestras con el menor porcentaje catiónico.

Se varió la frecuencia para la muestras de la fotografía para una distancia focal de 1650 mm. Tan solo se consigue una mínima fusión para frecuencias y velocidades bajas o bien para duty cycle altos.

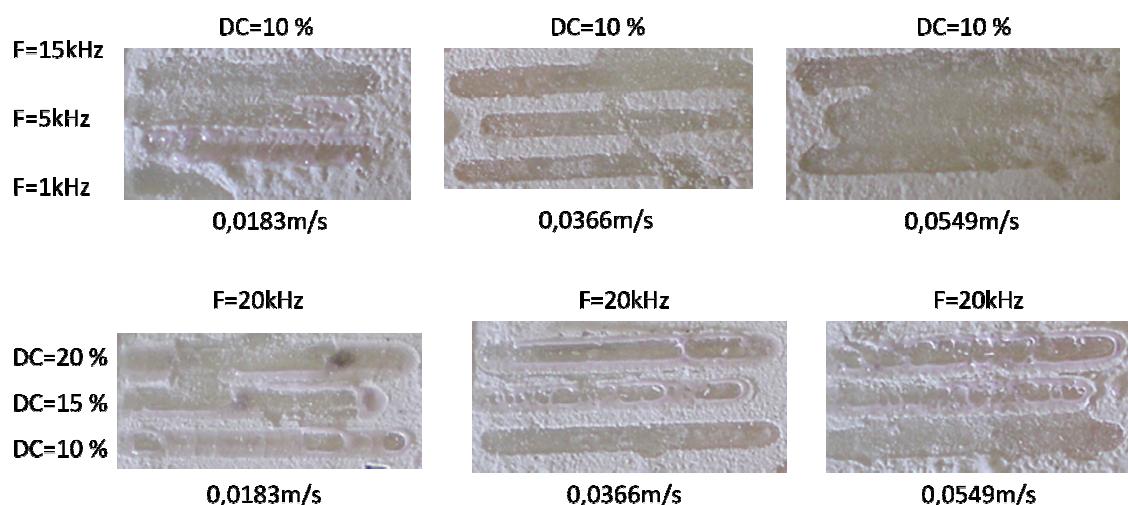


Figura 29. Muestras con 4,503%  $\text{Er}^{3+}$ .

Se comprueba que para unos parámetros de frecuencia 20 kHz y velocidad 0,0183 m/s el uso de duty cycle comprendido entre 25 y 35% el sustrato se oscurece como se puede apreciar en la imagen.



Figura 30. Muestras con 1,069%  $\text{Er}^{3+}$ .

Se combinan los nueve parámetros habituales para un bajo porcentaje catiónico. Para este sustrato, el mejor resultado se obtiene para la combinación de los valores intermedios. Para el menor duty cycle, se funde sólo el cristal vitrocerámico y para el mayor valor, no hay fusión de la interfase y el cristal se ve muy afectado.

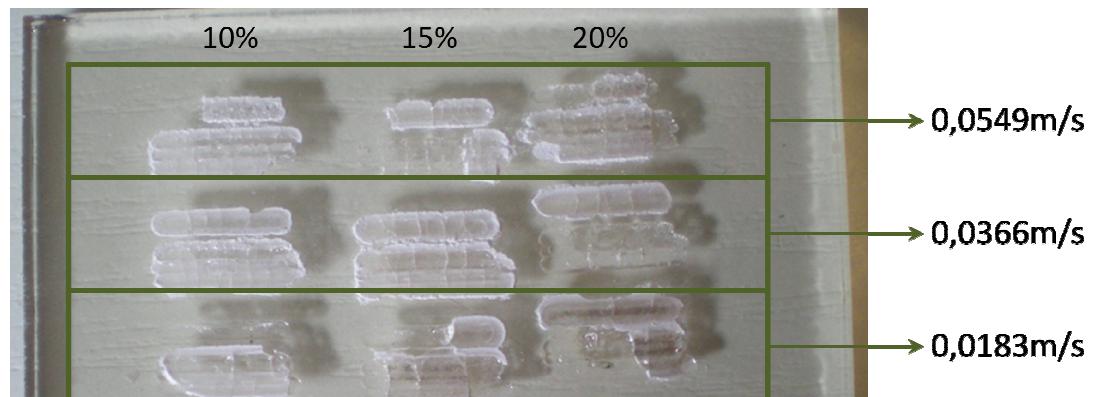


Figura 31. Muestra con 1,069%  $\text{Er}^{3+}$ .

La muestra de la figura 31 fue tratada con los siguientes parámetros: se ajusta la distancia focal a 1650 mm y la frecuencia a 20 KHz y se varía el duty cycle y las velocidades como se indica en la figura.

Para un mayor porcentaje catiónico (3,306%  $\text{Er}^{3+}$ ) se aprecia únicamente fusión de la capa depositada pero no de la interfase. Se repitió el ensayo solapando ligeramente las líneas de fusión y el resultado es que tanto en la capa superficial como en el borde del paso del haz hay fusión pero finalmente el material fundido se desprende y el cristal vitrocerámico se ve afectado.



Figura 32. Muestra con 3,306%  $\text{Er}^{3+}$ .

Parámetros utilizados sobre la muestra de la figura 32: distancia focal 1650 mm duty cycle 10% y la frecuencia a 20 KHz. y velocidad 0,0183 m/s.



Figura 33. Muestra con 3,306%  $\text{Er}^{3+}$ .

Parámetros utilizados sobre la muestra de la figura 33: se ajusta la distancia focal a 1650 mm, el duty cycle a 10% y la frecuencia a 20 kHz. La velocidad de la zona superior es 0,0183 m/s y de la zona inferior 0,0366 m/s.

Puesto que conseguir la fusión de la interfase resulta tan costoso, se centraron los ensayos en la vitrocerámica negra. Además, con el tratamiento con el láser el cristal deja a la vista pequeños defectos que con la vitrocerámica transparente es imposible de disimular.

### 3. Análisis

Se procede a explicar los análisis realizados a determinadas muestras para obtener información adicional.

#### Medidas ópticas

Una vez conseguidas muestras con buenas condiciones de fusión, se procede a observar realizar un análisis espectrofotométrico sobre algunas de esas muestras seleccionadas.

Este análisis se realiza con carácter cualitativo para complementar el estudio sobre una correcta fusión ya que por muy buena que esta sea si no presenta luminiscencia no se consigue el objetivo buscado.

La detección de la emisión del erbio no resulta fácil en general, ya bien debido a que se pierde parte de la capa en la fusión o a que los átomos de erbio pueden cambiar de estado o estructura.

Según unos estudios realizados al excitar con una lámpara a 383 nm el erbio se observa una emisión a unos 549 nm siendo visible para el ojo humano (el rango visible de 400 a 750 nm).

Se realizó una prueba para averiguar si el polvo de óxido de erbio emite como tal y el resultado es que no con una gran intensidad, pero emite. Así que el hecho de que quede polvo encerrado en las guías bajo sin llegar a fundir no evitará que aparezca emisión.

No se dispone del equipo adecuado para excitar a la longitud de onda concreta las muestras, ya que con solo podemos excitar al erbio parcialmente por lo que la excitación no tiene lugar en el máximo de absorción del erbio sino en las cercanías y de este modo podemos estar perdiendo información. Se necesitaría un equipo láser concreto cuya emisión correspondiese exactamente con la de la absorción del erbio.

Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la siguiente figura:

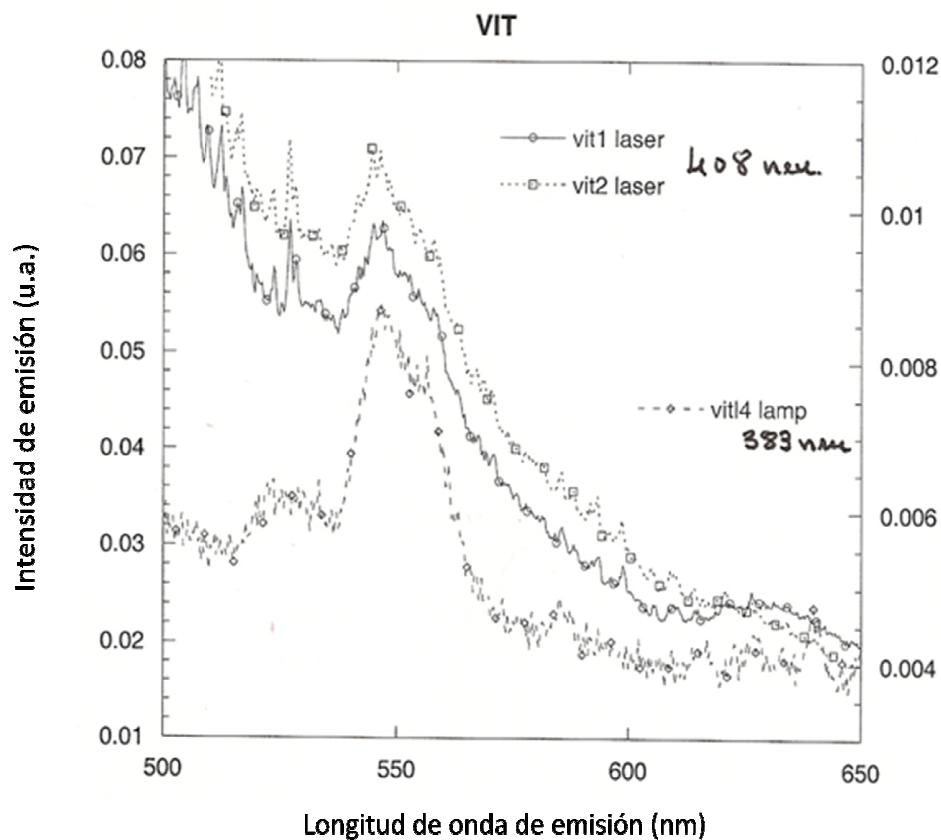


Figura 34. Gráfica de emisión de las muestras analizadas.

Se excitaron tres muestras, dos de ellas con un pequeño láser de diodos de 408 nm y una tercera con una lámpara que excitaba a 383 nm. Como puede observarse en la gráfica en las tres muestras se observa emisión a los 549 nm pero la calidad de esta emisión varía. En el caso del uso del láser, cercano a la emisión se observa un ruido de fondo que modifica la señal, mientras que en la representación de la lámpara no existe este tipo de ruido debido a la red de monocromadores que se utiliza. También se observa que para la lámpara el pico de emisión es más estrecho gracias al monocromador que filtra la radiación. Otra diferencia apreciable es la intensidad de emisión, debido probablemente a la existencia de ese ruido de fondo no identificado completamente.

## Microscopio electrónico de barrido

El siguiente paso es preparar las muestras seleccionadas para observarlas con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Las muestras que se cortaron contenían un 3,318% y un 0,995% de erbio catiónico y habían sido tratadas con diferentes parámetros de fusión como se detalla a continuación.

### **Muestra 1**

El primer porta muestra contiene tres trozos de muestras, todas ellas con un 3,318% de erbio catiónico y con las distintas condiciones de fusión como ahora se indica.

Condiciones 1: duty cycle 15% y velocidad 0,0183 m/s. Nomenclatura utilizada en el anexo VI "Informe del microscopio electrónico de barrido": 3ma.

Condiciones 2: duty cycle 20% y velocidad 0,0183 m/s. Nomenclatura utilizada en el anexo VI "Informe del microscopio electrónico de barrido": 3mb2.

Condiciones 3: en una misma tira de cristal hay dos grupos de parámetros las condiciones 2 ("Informe del microscopio electrónico de barrido": 3mb21), y además duty cycle 25% y velocidad 0,0183 m/s. Nomenclatura utilizada en el anexo VI "Informe del microscopio electrónico de barrido": 3mb22.

### **Muestra 2**

Se prepara otro portamuestras con dos trozos de cristal vitrocerámico con un porcentaje de erbio catiónico de 0,995%, siendo estos los que mejor comportamiento óptico presentaron. Los parámetros de fusión se detallan a continuación.

Condiciones 4: duty cycle 15% y velocidad 0,0183 m/s. Hay capa rosácea en las vías. Nomenclatura utilizada en el anexo VI "Informe del microscopio electrónico de barrido": 1p.

Condiciones 5: duty cycle 20% y velocidad 0,0366 m/s. Trozo grande. Parece que ha fundido mejor aunque se sigue apreciando polvo bajo la capa superficial fundida. Esta parte emite mejor. Nomenclatura utilizada en el anexo VI "Informe del microscopio electrónico de barrido": 1g.

Con el análisis del microscopio electrónico de barrido se obtuvieron los resultados que se muestran en las tablas y gráficas del anexo VI "Informe del Microscopio Electrónico de Barrido". A continuación se explica lo observado en la sesión y los datos extraídos del informe.

- Aparecen fracturas a lo largo de las muestras debido al choque térmico. Estas grietas son muy rectas y todas similares. Al incidir el láser de CO<sub>2</sub>, las muestras se calientan rápidamente y se vuelven a enfriar provocando la fractura. Esto podría evitarse si se mantuvieran las muestras calientes a unos 800°C durante la fusión.



Figura 35. Muestra "1g": 0,995% Er<sup>3+</sup>, duty cycle 20% y velocidad 0,0366 m/s.

- El Erbio escapa de la muestra difundiendo al exterior ya que se encontró erbio a 108 micras de espesor y más internamente no se detectó.

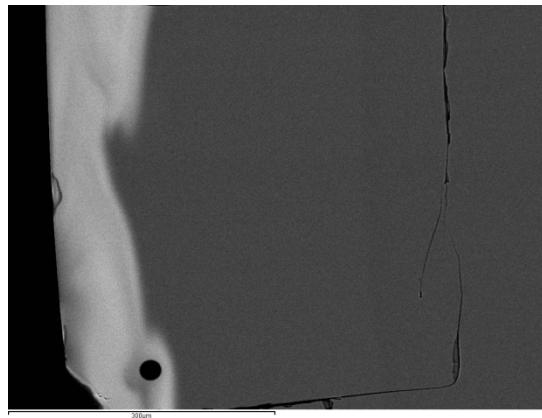


Figura 36. Muestra 3mb21: 3,318% Er<sup>3+</sup>, duty cycle 20% y velocidad 0,0183 m/s.

- La muestra con más cantidad de erbio catiónico depositado es la que mayor porcentaje de erbio alberga pero la menos profunda, alcanzando sólo 42,9 µm. Contiene un 76% del erbio depositado. (las condiciones de ese trozo fueron duty cycle 15% y velocidad = 0,0183 m/s).
- Se observan muchas burbujas en las muestras que han podido producirse en la deposición.

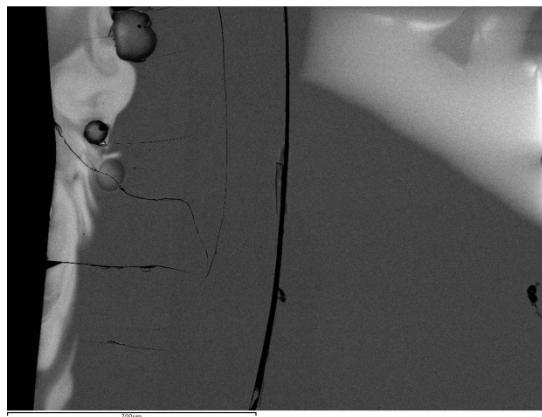
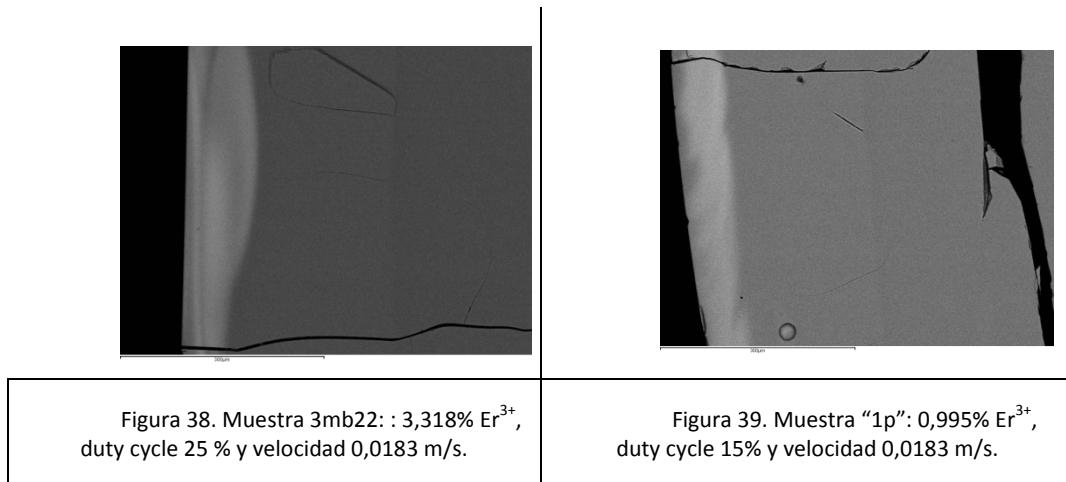


Figura 37. Muestra 3mb: 3,318% Er<sup>3+</sup>, duty cycle 20% y velocidad 0,0183 m/s

- Se observan grietas en la parte más interna de la muestra, pudiendo ser el reflejo de la creación de cristales o bien la fractura de la capa de carbono que se le pone a las muestras antes de meterlas en el microscopio.
- Además de la zona blanca donde se detecta el erbio, se aprecian dos escalas de grises en algunas muestras. Esta diferencia entre las dos fases no refleja en análisis químico un cambio de composición.



Se planteó la posibilidad de que las muestras no produjeran la emisión deseada por la formación de un policristal, pero en el análisis posterior de difracción de rayos X no se detectaron nuevas fases.

## Difracción de rayos X

Puesto que no se obtuvieron resultados concluyentes, se consideró necesario realizar una caracterización estructural de las muestras con el fin de identificar las nuevas fases cristalinas creadas al fusionar el óxido de erbio con la vitrocerámica respecto a la vitrocerámica pura. Para ello se optó por realizar una difracción de rayos X a las muestras ya que la señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina y cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico.

Se seleccionó para el análisis la capa fusionada entre el cristal vitrocerámico y la mezcla con óxido de erbio con un porcentaje de 0,995% de erbio catiónico y que presentaba un color rosáceo en la fusión de la interfase. Los parámetros del láser utilizados sobre la muestra fueron distancia focal 1650 mm, frecuencia 20 kHz, duty cycle 15% y velocidad 0,0183 m/s.

Los resultados se representan en forma de bandas o líneas específicas de la estructura cristalina de la muestra. El técnico identifica los picos del difractograma, la variación de la posición de los picos con respecto a identificación de fases cristalinas.

En la muestra llevada el erbio no forma ninguna fase nueva en la vitrocerámica. Solo se aprecia una fase, el aluminosilicato de magnesio. El tamaño de cristal (35 nm) se ha calculado con el pico mayoritario.

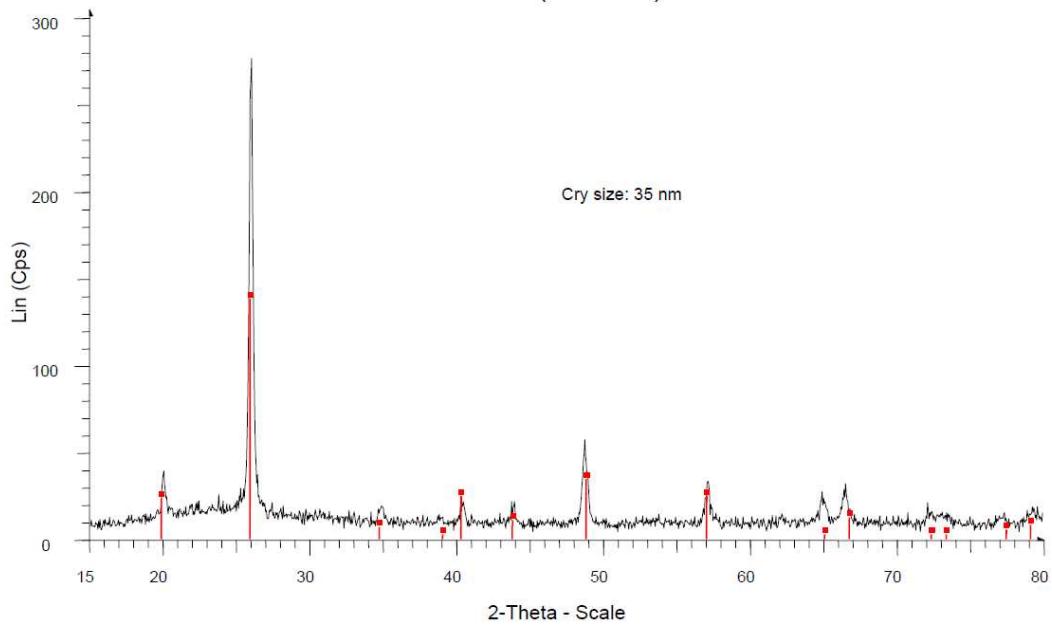


Figura 40. Gráfica del análisis de difracción de rayos X de la muestra analizada.

## Resumen de resultados

### Corte y deposición

Las muestras deben ser cortadas con unas dimensiones adecuadas para el posterior análisis con el láser de CO<sub>2</sub> ya que como se ha visto, es preferible barrer los distintos conjuntos de parámetros sobre la misma muestra para evitar la influencia los resultados con variaciones en la deposición.

Estas son las características deseables de la capa depositada sobre las probetas:

- La capa debe de ser homogénea.
- El tamaño de las partículas de la vitrocerámica deben de ser lo menores posibles para evitar la aparición de cristales en la superficie.
- Es preciso controlar el espesor de la capa para evitar que se desprenda de la superficie con facilidad o bien que sólo se fusione in interaccionar con el cristal vitrocerámico.
- La cantidad de erbio catiónico presente en la capa debe de ser lo menor posible para facilitar la fusión (mínimo 1% Er<sup>3+</sup>).

### Fusión

Es difícil determinar a simple vista si la fusión que se aprecia en las muestras es entre el polvo depositado y la muestra, o si por el contrario la mezcla depositada ha sido arrastrada por el láser y lo que se ve es únicamente la fusión de la placa vitrocerámica. Es necesario realizar análisis posteriores para confirmar los resultados.

El equipo utilizado presenta desventajas en cuanto al tratado que se necesita dar a las muestras. Se necesitaría trabajar con velocidades inferiores a las utilizadas y con una baja potencia aplicada, para obtener mejores resultados.

Las mejores condiciones para la fusión y los parámetros más adecuados para el equipo láser utilizado se exponen en la siguiente tabla.

Parámetros óptimos para el láser de CO <sub>2</sub> utilizado:			
Distancia focal (mm)	Duty cycle (%)	Frecuencia (kHz)	Velocidad (m/s)
1650	10	20	0,0183
1650	15	20	0,0366
1650	20	20	0,0549

Tabla 3. Parámetros óptimos de fusión.

Los mejores resultados se obtuvieron para aquellos porcentajes de erbio catiónico cercanos a 1% y para un máximo de un 3% resultaron aceptables.

Las muestras mecanizadas permiten un tratamiento más agresivo y por tanto la fusión en el cristal fue más completa. La ventaja del mecanizado es que retiene el material depositado en la superficie y de este modo se puede aplicar más energía sin perder gran parte de la capa. Al aplicar más energía se favorece la fusión, pero el problema se encuentra en que el cristal vitrocerámico se ve más afectado debido a que la fusión no resulta tan superficial como en las muestras sin mecanizado.

## Medidas ópticas

Destaca la emisión detectada en las muestras preparadas con un 0,995% de erbio catiónico. El tratamiento que se dio a estas muestras se detalla en la tabla siguiente:

Distancia focal	Duty cycle (%)	Frecuencia (kHz)	Velocidad (m/s)
1650	20	20	0,0183
1650	20	20	0,0366

Tabla 4. Parámetros de fusión de las muestras que presentaban luminiscencia.

Se encuentra en las muestras analizadas lo esperado, picos de emisión a 549 nm. El único inconveniente es no poder realizar la detección de luminiscencia con la excitación adecuada debido a la falta de un láser cuya emisión coincide con la longitud de onda de absorción del erbio.

La luminiscencia observada es muy inferior a lo esperado si se tiene en cuenta la cantidad de erbio retenido encontrado en las muestras analizadas con el microscopio electrónico de barrido. Esto puede deberse a que se pierde una parte importante del material depositado o bien a que los iones luminiscentes sufren una transformación que reduce su emisión.

## Microscopio electrónico de barrido

Las muestras que fueron analizadas corresponden a las muestras mecanizadas que presentaron una mejor calidad en la fusión entre la capa depositada y el cristal vitrocerámico.

Del análisis realizado con el microscopio electrónico de barrido se extrae información valiosa. En la siguiente tabla se muestra la concentración final de erbio catiónico que permanece en estas cinco muestras tras la fusión:

Nomenclatura utilizada en el informe del SEM	% Er <sup>3</sup> inicial	Duty cycle %	Velocidad m/s	Máximo Er <sup>3+</sup> tras la fusión	Mínimo Er <sup>3+</sup> tras la fusión	% Er <sup>3+</sup> máximo retenido	% Er <sup>3+</sup> mínimo retenido
3mb22	3,318	25	0,0183	1,26	0,71	37,97	21,40
3mb21	3,318	20	0,0183	2,03	1,80	61,18	54,25
3ma	3,318	15	0,0183	2,52	-	75,95	-
1g	0,995	20	0,0366	0,79	0,37	79,40	37,19
1p	0,995	15	0,0183	0,53	-	53,27	-

Tabla 5. Datos obtenidos del análisis realizado con el microscopio electrónico de barrido.

Es evidente que se consigue retener erbio en la vitrocerámica en las muestras mecanizadas. Y puesto que se encuentra erbio a una profundidad mayor que la de las guías, se concluye que el erbio difunde en la vitrocerámica.

### Difracción de rayos X

El análisis realizado a la muestra de un 0,995% de erbio catiónico cuyo tratamiento con el láser fue de una distancia focal de 1650 mm, una frecuencia de 20 kHz, un duty cycle del 15% y una velocidad de 0,0183 m/s, no presentó ninguna fase nueva en la estructura de la vitrocerámica.

De este resultado se concluye que la muestra que fue analizada no se detectaron estructuras cristalinas formadas a partir del erbio añadido. El espectro obtenido no presentaba diferencias respecto al de la vitrocerámica comercial sin modificar.

## Ensayos futuros

Este proyecto continúa una línea de trabajo de investigación donde el principal reto es suplir las faltas de conocimiento en el tema. La falta de información del material vitrocerámico comercial y la carencia de experiencia en esta línea impulsa un gran número de vías a través de las cuales obtener mejoras e información adicional.

Sería interesante trabajar con la mezcla depositada en la superficie vitrocerámica para cambiar su composición y con ello mejorar tanto las condiciones de deposición como de posterior fusión.

Para que tenga lugar la fusión es importante controlar la velocidad y la potencia aplicadas a las muestras. Es imprescindible disponer de un equipo que permita trabajar con velocidades inferiores a las utilizadas en este proyecto y que permita trabajar con unas potencias acordes con las velocidades de trabajo. El departamento dispone de un equipo láser CO<sub>2</sub> continuo con una mesa de movimiento, pero durante la realización del proyecto no estuvo disponible.

También sería recomendable llevar a cabo estudios más concretos para obtener información sobre si la luminiscencia se pierde porque el erbio adquiere estructuras que no favorecen la luminiscencia.

## Conclusiones

Se determinaron las condiciones adecuadas en cuanto a cantidad y calidad del material depositado.

La fusión de la mezcla depositada depende en alto grado de las condiciones de deposición. Se encuentra que el polvo es muy difícil de fijar como capa en la superficie del cristal vitrocerámico.

Se trató de mejorar la adherencia de la capa depositada sobre el sustrato mediante el presinterizado en horno.

Se modificó la composición del polvo depositado para disminuir su temperatura de fusión y facilitar el proceso de unión con el sustrato.

Se realizó un mecanizado a las muestras para favorecer la permanencia del polvo añadido durante el procesado por láser.

Se determinaron unos parámetros óptimos de trabajo con el láser de CO<sub>2</sub> utilizado, y se concluyeron posibles condiciones alternativas más adecuadas para la fusión.

Se comprobó que las condiciones de fusión son más difíciles de obtener para el cristal vitrocerámico transparente.

Se realizaron análisis adicionales para corroborar la existencia de erbio en las muestras tras la fusión.

A pesar de optimizar el proceso de preparación se observa una luminiscencia menor a la esperada para un dopante como el erbio. En esta línea se han planteado también una serie de posibles estudios posteriores para mejorar este resultado.

## **Bibliografía**

## Patentes

- ✓ EP 00810019 Composición de revestimiento, preferiblemente tinta de impresión para aplicaciones de seguridad,
- ✓ ES 2 294 919 A1 Horno continuo con láser acoplado para el tratamiento superficial de materiales (calentar durante fusión)
- ✓ Método para producir una composición de revestimiento y uso de vidrios cerámicos 2 204 748 C09D 11/00 B41M 3/14

## Material bibliográfico

- ✓ La tecnología láser: fundamentos, aplicaciones y tendencias. Miguel Dorronsoro Mendiguren. McGraw-Hill

## Artículos científicos

- ✓ Visible luminescence of erbium oxide layers grown on crystalline and amorphous silicon. (Institute of physics publishing: journal of physics d: applied physics; PII: S0022-3727(02)28616-7; J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 295–298) [E Nogales, B Mendez, J Piqueras, R Plugaru, A Coraci and J A García]
- ✓ Luminescence from Erbium Oxide Grown on Silicon (Defense Technical Information Center Compilation Part Notice ADP012647) ) [E Nogales, B Mendez, J Piqueras, R Plugaru, T. J. Tate and J A García]
- ✓ Cathodo- and photo-luminescence of erbium ions in nano-crystalline silicon: mechanism of excitation energy transfer (journal of optoelectronics and Advanced Materials) [E Nogales, B Mendez, J Piqueras, R Plugaru, T. J. Tate and J A García]
- ✓ Luminescence properties from erbium oxide nanocrystals dispersed in titania/organically modified silane composite sol–gel thin films (Applied Physics A Materials Science & Processing) [Que W.; Zhou Y.; Lam Y. L.; Pita K. (1) ; CHAN Y. C.; Kam C. H. ]

- ✓ Synthesis and Photophysical Properties of Luminescent Lanthanide Complexes Based on Coumarin-3-carboxylic Acid for Advanced Photonic Applications (Center for Smart Light-Harvesting Materials and Department of Polymer Science & Engineering)

## Documentación web

<https://lasers.llnl.gov/>

<http://cabierta.uchile.cl/>

<http://www.itma.es/esp/01/index.html>

<http://www.mse.iastate.edu/>

<http://www.sciencedirect.com>

<http://www.struers.com/>

<http://www.easy-laser.biz/es/easy-laser-industrial-division-easy-mark.html>

<http://www.rofin.es/>