

ANNEX I: SAFETY STANDARDS

In most industrial situations, laser activity is conducted inside of the laser safety cabin. This cabin is designed to absorb the laser power by using a special walls and roof. For our study, experiments were carried out in the laser laboratory of Aragon Materials Science Institute (joint research centre of the CSIC and the University of Zaragoza). To ensure the safety of people who may be exposed to the photo-chemical effect of laser, a warning sign is placed on the door during laser working to inform that the use of goggles is compulsory.



Figure A- 1: Warning label that indicates laser is on and protective eyewear is required.

Thermal effects are the main cause of laser radiation injury, however photo-chemical effects can also be one of the concerns for specific wavelengths of laser radiation. Thermal effects cause damage to the retina while photochemical caused the laser light to trigger the chemical reaction in the biological tissues. Photochemical damage occurs mostly with Ultraviolet laser light while thermal damage mainly caused by Infrared laser light. Protective eyewear in the form of appropriately filtering optics can protect the eyes from visible and invisible wavelength of laser radiation. Eyewear must be selected for the specific type of laser, to block and filter the appropriate wavelength range. Normally, the protective eyewear is designed according to its particular wavelengths of laser and the details for the specific use are printed on the goggles. Figure A-2 shows the safety equipment that were used during laser experiments.

Additionally, during the engraving operation of laser, the ablation and melting processes causes the generation of smoke and nanoparticulate as the engraving material is being vaporized by the laser, therefore it is necessary to turn on the exhaust ventilation system for a safety precaution.



Figure A- 2: Example of goggles that were used throughout the experiment and the exhaust ventilation system used in the laser laboratory.

ANNEX II: CONTROL SOFTWARE OF LASER AND TABLE DISPLACEMENT

Both laser systems are coupled to an optical steering system, which allows user to sketch any types of drawing on the material surface. With the adequate software, it is possible to draw the design that wants to be transferred to the surface. Most of experiments performed in this work have been performed covering a square region $5 \times 5 \text{ mm}^2$ such shown in Figure A-3. Laser makes a line of 5mm that moves in the perpendicular direction with steps in the range between $2 \mu\text{m}$ to $15 \mu\text{m}$. The control software allows modifying the processing parameters of this laser treatment. They include the frequency, power, overlap, direction, hatching type (either by using unidirectional or bidirectional) etc.

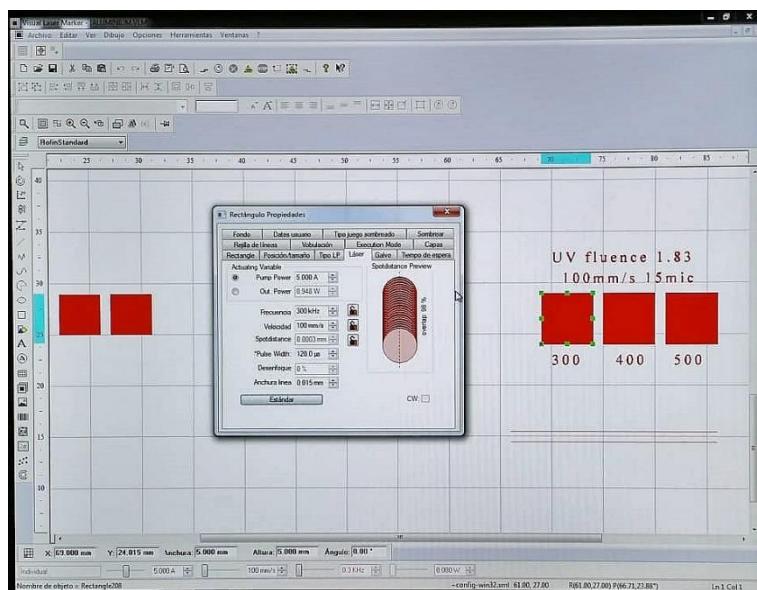


Figure A- 3: Control software application in both types of laser.

Experiments can be done with two different configurations: beam scanning or line scanning. In the first case, the sample is fixed and the laser moves along the surface of the sample. In the second configuration, laser making a line while the sample moves in the perpendicular direction. In this case, one of the incident angles is maintained during the full treatment, obtaining a more uniform laser treatment. In the case of the laser line configuration, a displacement table was used during the experiment to combine the sample movement with laser scanning. By controlling the speed of the sample and the speed of the laser, it is possible to control the laser overlapping during the treatment. Figure A-4 shows the software that has been used to control the displacement table. Symbol A in the figure show the range of motion of the table, B shows the distance moved by the table and C is the control parameters of the table displacement.

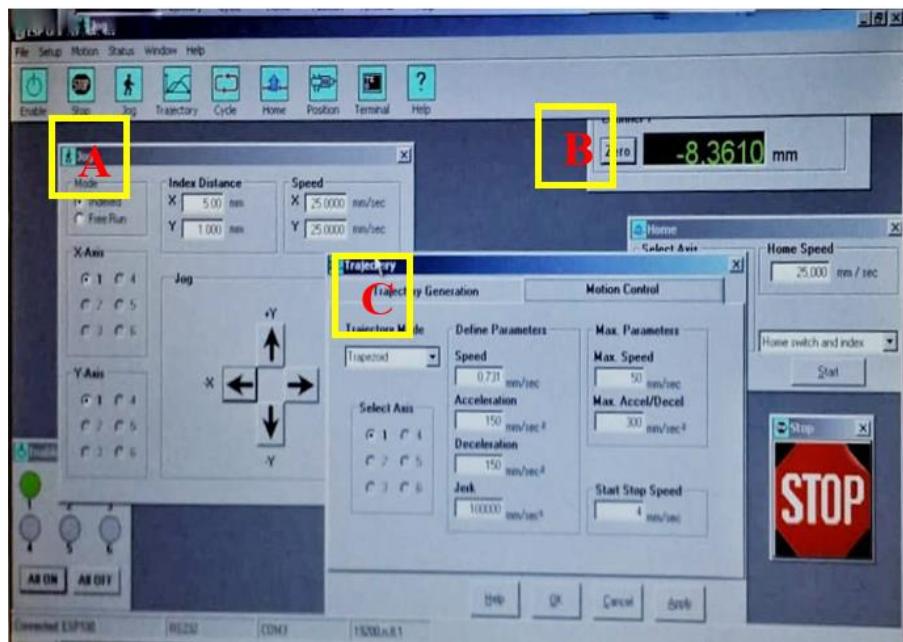


Figure A- 4: The control application for table displacement.

The difference between Infrared and Ultraviolet laser machine is that in the second case the height adjustment to focus the laser can be done automatically by software, while in the case of the n-IR laser it has to be done manually by the user. The automatic adjustment can increase the level of reproducibility of the different experiments.

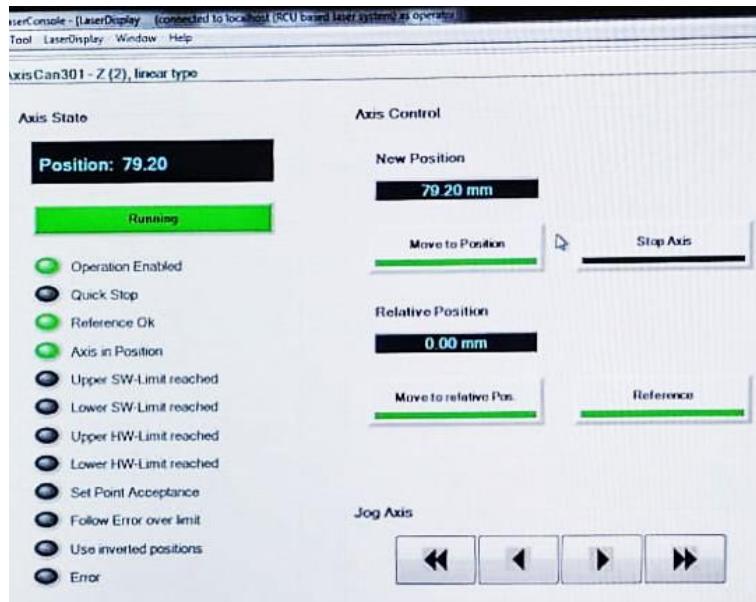


Figure A- 5: The adjustment of height of UV laser can be done by entering the total height in the new position above.

ANNEX III: TABLE OF PARAMETERS FOR LASER PROCESSING

In this annex III, we present the table of the laser parameters used in all the experiments that have been presented in this work.

3.1 Analysis of the influence of the laser wavelength on the structures formed on Aluminum surface.

3.11 Analysis of the changes induced by n-IR radiation.

Table 1 for Figure 17:

Figure 17: Sample	a	b	c	d
Ø beam (μm)	25	25	25	25
Pulse width (ps)	800	800	800	800
Power (W)	2.965	3.915	5.34	6.29
Current (A)	4.5	5.5	7	8
Frequency (kHz)	800	800	800	800
Scanning speed (mm/s)	100	100	100	100
Fluence (J/cm^2)	0.76	0.996	1.36	1.60
Irradiance (MW/cm^2)	943.8	1246.1	1699.8	2002.1
Incubation energy (J/mm)	0.0297	0.0391	0.0534	0.0629
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	3.70	4.89	6.67	7.86

Table 1: Laser parameters used to process the samples presented in Fig. 17.

Table 2 for Figure 18:

Figure 18: Sample	e	f	g	h
Ø beam (μm)	25	25	25	25
Pulse width (ps)	800	800	800	800
Power (W)	2.965	3.915	4.865	6.29
Current (A)	4.5	5.5	6.5	8
Frequency (kHz)	400	400	400	400
Scanning speed (mm/s)	100	100	100	100
Fluence (J/cm^2)	1.51	1.99	2.48	3.20
Irradiance (MW/cm^2)	1887.6	2492.3	3097.1	4004.3
Incubation energy (J/mm)	0.0297	0.0391	0.0486	0.0629
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	7.41	9.79	12.16	15.72

Table 2: Laser parameters used to process the samples presented in Fig. 18.

Table 3 for Figure 20:

Figure 20: Sample	i	j	k
Ø beam (μm)	25	25	25
Pulse width (ps)	800	800	800
Power (W)	3	5	6
Current (A)	4.5	6.6	7.7
Frequency (kHz)	300	500	600
Scanning speed (mm/s)	100	167	200
Fluence (J/cm^2)	2.04	2.04	2.04
Irradiance (MW/cm^2)	2549.0	2545.4	2544.5
Incubation energy (J/mm)	0.03	0.03	0.03
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	10	10	10

Table 3: Parameters used for experiments in the Figure 20.

3.2 Influence of fluence values on Aluminum surface

A. Influence of fluence values at low frequency. (300 kHz and 450 kHz)

Table 4 for Figure 25:

Figure 25: Sample	I	II	III
Ø beam (μm)	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300
Power (W)	1.58	1.12	0.8
Current (A)	7	6	5
Frequency (kHz)	400	400	400
Scanning speed (mm/s)	100	100	100
Fluence (J/cm^2)	1.74	1.23	0.88
Irradiance (MW/cm^2)	5800.8	4111.9	2937.1
Incubation energy (J/mm)	0.016	0.011	0.008
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	3.95	2.8	2

Table 4: Parameters used in the study of effects of fluence under UV irradiation at 400 kHz laser frequency.

Table 5 for Figure 26:

Figure 26: Sample	IV	V	VI	VII
Ø beam (μm)	17	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300	300
Power (W)	2.4	1.4	1	0.6
Current (A)	8	6	5	4
Frequency (kHz)	300	300	300	300
Scanning speed (mm/s)	100	100	100	100
Fluence (J/cm^2)	3.52	2.06	1.47	0.88
Irradiance (MW/cm^2)	11748.4	6853.3	4895.2	2937.1
Incubation energy (J/mm)	0.024	0.014	0.010	0.006
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	8	4.67	3.33	2

Table 5: Parameters used in the study of effects of fluence under UV irradiation at 300 kHz.

Table 6 for Figure 28:

Figure 28: Sample	1	2
Ø beam (μm)	17	17
Pulse width (ps)	300	300
Power (W)	0.4	0.8
Current (A)	4	5
Frequency (kHz)	400	400
Scanning speed (mm/s)	100	100
Fluence (J/cm²)	0.44	0.88
Irradiance (MW/cm ²)	1468.5	2937.1
Incubation energy (J/mm)	0.004	0.008
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	1	2

Table 6: Parameters used for experiments on samples 1 and 2 in Figure 28.

B. Influence of fluence values at high frequency. (800 kHz)

Table 7 for Figure 31:

Figure 31: Sample	1	2	3
Ø beam (μm)	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300
Power (W)	0.5	0.75	1.42
Current (A)	6	7	9
Frequency (kHz)	800	800	800
Scanning speed (mm/s)	100	100	100
Fluence (J/cm²)	0.27	0.41	0.78
Irradiance (MW/cm ²)	917.8	1376.8	2606.7
Incubation energy (J/mm)	0.0050	0.0075	0.0142
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	0.625	0.937	1.775

Table 7: Parameters used for the studies on samples 1,2 and 3 under the influence of UV irradiation.

Table 8 for Figure 33:

Figure 33: Sample	1	2
Ø beam (μm)	17	17
Pulse width (ps)	300	300
Power (W)	0.5	0.75
Current (A)	6	7
Frequency (kHz)	800	800
Scanning speed (mm/s)	100	100
Fluence (J/cm²)	0.27	0.41
Irradiance (MW/cm ²)	917.8	1376.8
Incubation energy (J/mm)	0.00067	0.00100
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	0.625	0.937

Table 8: Parameters used for experiment in the Fig 33.

3.3 Influence of incubation energy.

Table 9 Figure 34:

Figure 34: Sample	A	B	C
Ø beam (μm)	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300
Power (W)	0.97	0.97	0.97
Frequency (kHz)	300	300	300
Scanning speed (mm/s)	100	300	500
Fluence (J/cm^2)	1.42	1.42	1.42
Irradiance (MW/cm^2)	4748.3	4748.3	4748.3
Incubation energy (J/mm)	0.010	0.003	0.002
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	3.23	3.23	3.23

Table 9: Table of parameters used for the studies on samples A, B and C in Figure 34.

Table 10 for Figure 35:

Figure 35: Sample	D	E	F	G
Ø beam (μm)	17	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300	300
Power (W)	0.5	0.5	0.5	0.5
Current (A)	6	6	6	6
Frequency (kHz)	800	800	800	800
Scanning speed (mm/s)	750	1500	2000	2500
Fluence (J/cm^2)	0.27	0.27	0.27	0.27
Irradiance (MW/cm^2)	917.8	917.8	917.8	917.8
Incubation energy (J/mm)	0.00067	0.00033	0.00025	0.00020
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	0.625	0.625	0.625	0.625

Table 10: Table of parameters used for the experiments on samples D, E, F, and G in Figure 35.

Table 11 for Figure 36:

Figure 36: Sample	H	I	J	K
Ø beam (μm)	17	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300	300
Power (W)	0.75	0.75	0.75	0.75
Current (A)	7	7	7	7
Frequency (kHz)	800	800	800	800
Scanning speed (mm/s)	750	1500	2000	2500
Fluence (J/cm^2)	0.41	0.41	0.41	0.41
Irradiance (MW/cm^2)	1376.7	1376.7	1376.7	1376.7
Incubation energy (J/mm)	0.00100	0.00050	0.00038	0.00030
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	0.9375	0.9375	0.9375	0.9375

Table 11: Table of parameters used for the experiments on samples H, I, J, and K in Figure 36.

3.4 Influence of the laser angle between laser scanning and polarization direction.

Table 12 for Figure 39:

Figure 39: Sample	1 a&b	2 a&b	3 a&b
Ø beam (μm)	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300
Power (W)	0.75	0.75	0.75
Current (A)	7	7	7
Frequency (kHz)	800	800	800
Scanning speed (mm/s)	100	300	750
Fluence (J/cm^2)	0.413	0.413	0.413
Irradiance (MW/cm^2)	1376.7	1376.7	1376.7
Incubation energy (J/mm)	0.0075	0.0025	0.0010
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	0.9375	0.9375	0.9375
Speed table (mm/s)	0.094	0.271	0.589

Table 12: Table of parameters used for both scanning angle in the Figure 39.

3.5 Influence of atmosphere during laser treatment.

Table 13 for Figure 40:

Figure 40: Sample	I	II	III	IV	V	VI
Ø beam (μm)	17	17	17	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300	300	300	300
Power (W)	0.3	0.5	0.75	0.3	0.5	0.75
Current (A)	5	6	7	5	6	7
Frequency (kHz)	800	800	800	800	800	800
Scanning speed (mm/s)	1000	1000	1000	2500	2500	2500
Fluence (J/cm^2)	0.16	0.27	0.41	0.16	0.27	0.41
Irradiance (MW/cm^2)	550.7	917.8	1376.7	550.7	917.8	1376.7
Incubation energy (J/mm)	0.00030	0.00050	0.00075	0.00012	0.00020	0.00030
$E_{\text{pulse}} (\mu\text{J})$	0.375	0.625	0.9375	0.375	0.625	0.9375
Speed table (mm/s)	0.731	0.731	0.731	1.309	1.309	1.309

Table 13: Parameters used for the experiments in Air.

Table 14 for Figure 41:

Figure 41: Sample	1	2	3	4	5	6
Ø beam (μm)	17	17	17	17	17	17
Pulse width (ps)	300	300	300	300	300	300
Power (W)	0.75	1.05	1.4	0.75	1.05	1.4
Current (A)	7	8	9	7	8	9
Frequency (kHz)	800	800	800	800	800	800
Scanning speed (mm/s)	1000	1000	1000	2500	2500	2500
Fluence (J/cm²)	0.41	0.58	0.77	0.41	0.58	0.77
Irradiance (MW/cm ²)	1376.7	1927.4	2569.9	1376.7	1927.4	2569.9
Incubation energy (J/mm)	0.0008	0.0011	0.0014	0.0003	0.0004	0.0006
E_{pulse} (μJ)	0.9375	1.3125	1.75	0.9375	1.3125	1.75
Speed table (mm/s)	0.731	0.731	0.731	1.309	1.309	1.309

Table 14: Parameters used for the experiments in Argon.

ANNEX IV: RESUMEN EXTENDIDO EN ESPAÑOL.

A1. INTRODUCCIÓN

La formación de hielo en los puntos críticos del cuerpo de un avión es uno de los problemas que la industria de la aviación está estudiando. Esta formación de hielo modifica el flujo del aire, aumenta el arrastre y disminuye la capacidad del avión para crear sustentación. Además, el hielo también puede provocar que algunos sensores den una lectura incorrecta a los pilotos. Para ello, los fabricantes de la industria de la aviación han decidido investigar y crear diseños específicos para resolver este problema. Uno de ellos es mejorar la hielofobicidad del material utilizado en las alas de los aviones. Para llevar a cabo esta idea, el tratamiento con láseres de pulso corto es uno de los métodos más efectivos para modificar la superficie del material usado a escala nano- y microscópica. La tecnología láser se utiliza principalmente en la ingeniería de superficie gracias a la alta densidad de energía que genera un aumento de la temperatura superficial en poco tiempo y con la mínima alteración de las propiedades físicas y dimensiones en el interior del material. En los últimos años, ha habido una gran cantidad de trabajos teóricos y experimentales para comprender la interacción del láser en los materiales y, utilizando esta comprensión modificar el efecto de interacción para desarrollar aplicación específica. Sin embargo, una de las principales limitaciones en la aplicación de la tecnología de láser es cómo transferir los resultados obtenidos en áreas pequeñas (como se hace en la mayoría de los estudios académicos) a un área más extensa, tal como se requiere en estas aplicaciones aeronáuticas.

Las aleaciones de aluminio son frecuentemente utilizadas en aplicaciones aeronáuticas por su baja densidad y por esta razón es interesante analizar las posibilidades de la tecnología láser puede conseguir en la modificación de la superficie de estos materiales. En particular, es importante explorar el uso de los nuevos sistemas de láser de pulso corto.

A1.1 Fundamentos del láser.

El término LASER es un acrónimo que significa *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Básicamente, el láser es un dispositivo electró-optico que transforma la energía que se genera por las transiciones electrónicas de un medio activo en un haz de luz mono direccional, donde todas las ondas tienen la misma frecuencia (monocromática) y están en fase (luz coherente). La alta coherencia espacial lograda con los láseres permite un enfoque extremo y conseguir una alta densidad de energía. La monocromaticidad del láser permite controlar la profundidad del tratamiento térmico o la excitación selectiva dentro del material o de las moléculas simplemente cambiando su longitud de onda.

Un láser puede operar en modo continuo o en modo pulsado. Durante la operación en modo continuo la potencia es constante a lo largo del tiempo. Este láser se conoce como de onda continua (CW) y frecuentemente se inducen procesos de calentamiento o fusión. En el funcionamiento del láser en modo pulsado, la energía se emite en forma pulsos a una cierta frecuencia. La energía de cada pulso puede alcanzar valores de energía extremadamente altos y también es posible inducir procesos de ablación. En los últimos años, la tecnología ha evolucionado para producir láseres que emiten pulsos muy cortos, con anchuras de pulso

inferiores a nanosegundos. En este estudio, estábamos más interesados en la operación de modo pulsado donde la radiación de láser interactúa con la superficie en una corta duración con pulsos altamente energéticos. Los pulsos cortos maximizan la energía que actúa sobre la capa superficial, reduciendo el calor que se transfiere al sustrato. Además, la entrega de energía rápida y la reducción de las áreas afectadas por el calor son las ventajas más importantes de la técnica en comparación con los efectos inducidos por pulsos más largos. Por esta razón, este método es una herramienta potencial para la fabricación de estructuras superficiales en micro y nano escalas.

Para caracterizar los tratamientos de láser, se pueden definir varios parámetros. La tasa de repetición de los pulsos también llamada frecuencia del láser, describe la cantidad de los pulsos emitidos por segundo. La energía del pulso se puede calcular dividiendo el promedio de la potencia por el número de pulsos por segundo (frecuencia).

$$E_{pulse} = \frac{\text{power (watt)}}{\text{laser frequency (Hz)}}$$

En consecuencia, la energía de un pulso es una función de la tasa de repetición. Por lo tanto, una tasa de repetición más alta disminuye la energía de un pulso si se utiliza la misma potencia.

A parte de eso, también es necesario considerar la duración del pulso, también llamado anchura del pulso, porque cuanto más corta es la duración del pulso, más alta es la intensidad máxima de potencia que se aplica, y por lo tanto se produce una onda de choque más fuerte. Dependiendo del material tratado, los pulsos cortos pueden tener una potencia máxima que puede dañar el sustrato, aunque puede evitar la acumulación de calor en el sustrato. La duración del pulso del láser puede variar entre milisegundos (ms) y femtosegundos (fs). Para la duración de pulsos entre ms-ns, la cantidad de calor involucrado en el proceso es importante y los procesos de fusión son relevantes, incluso si se induce algún proceso de ablación. Por el contrario, al operar con pulsos ps-fs, no hay tiempo para que ocurra el proceso de calentamiento y el efecto principal está asociado a la ablación. Por lo tanto, es absolutamente necesario elegir la duración óptima del impulso para desarrollar el proceso de superficie deseado.

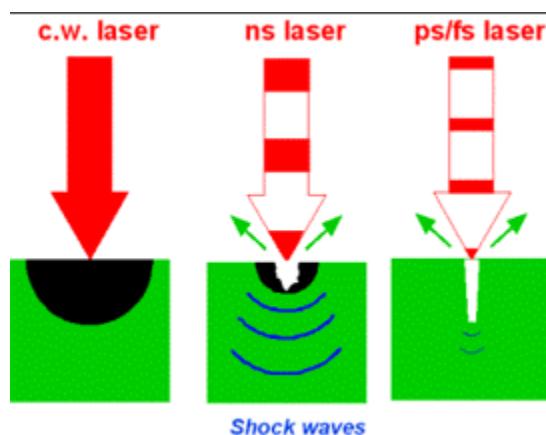


Figura 1: Se produce los efectos diferentes con el láser en la superficie del metal dependiendo de la duración del pulso.

Para definir otros parámetros característicos de un tratamiento de láser, debemos definir las siguientes variables. Primero, es necesario calcular el área que cubre el haz láser durante un pulso, que tiene dos contribuciones: el área del haz láser (mm^2) y el área que cubre debido al desplazamiento de láser durante el ancho del pulso (mm^2):

$$A_{pulse} = \left(\pi \frac{\text{Diameter of the beam}^2}{4} \right) + (\text{Diameter of the beam} \cdot \text{Pulse width} \cdot \text{Scanning speed})$$

Hay otros parámetros importantes que deben considerarse en este estudio y que también jugarán un papel importante en la interacción del material con el láser. Algunos de los parámetros más importantes son la irradiancia del pulso, I (kW/cm^2), la potencia máxima del láser por unidad de área y la fluencia del pulso, F (J/cm^2), la densidad de energía por unidad de área. Ambas magnitudes se pueden calcular como;

$$F = \frac{P}{fr \cdot A_{pulse}}$$

Donde P es la potencia de salida y fr es la frecuencia del láser. Mientras que la irradiancia es;

$$I = \frac{P}{(fr \cdot A_{pulse} \cdot t_p)} = \frac{F}{t_p}$$

Donde t_p es la anchura del pulso.

Otro parámetro que debe considerarse al analizar los efectos del tratamiento láser es la energía de incubación, S (J/mm), que mide la energía de salida dividida por la longitud que ha cubierto el pulso por segundo. (velocidad de escaneo de láser).

Cuando se usan láseres de pulsos cortos con altas frecuencias, la superposición entre diferentes pulsos a lo largo de la dirección del movimiento del láser es alta y, en consecuencia, los valores reales de irradiancia y fluencia son más altos que los valores que acabamos de calcular. Se puede considerar S como una medida de esta superposición, pero si el valor es demasiado alto, el análisis será más complicado.

A1.2 Influencia de las propiedades del material en la interacción de láser

Los mecanismos de interacción entre la radiación de láser con los materiales dependen no solo de los parámetros del láser sino también de las propiedades físicas y químicas del material. La combinación de los parámetros del láser y las propiedades del material inducirá diferentes mecanismos físico-químicos que son responsables de diferentes procesos como el calentamiento o la fusión del material, la evaporación o la formación de plasma.

El material se caracteriza por su composición química y microestructura que determina el tipo de excitaciones elementales y la interacción entre ellas. Ellos son responsables de las propiedades ópticas y térmicas del material que también son importantes para comprender las diferentes interacciones que tiene lugar entre los láseres y los materiales.

Un sólido consiste en un gran número de átomos, que se unen para formar una disposición atómica ordenada, y crear el material cristalino. Cuando los átomos están separados, cada uno de ellos es independiente, pero si los átomos se aproximan unos a otros, los electrones empiezan a interaccionar con los electrones de los núcleos adyacentes. Este fenómeno

provoca que el nivel de energía de los átomos individuales se divide en muchos estados de electrones con energía muy próximas, que es lo que se llama la banda de energía de electrones. Además, pueden existir intervalos prohibidos entre estas bandas, que normalmente no pueden ser ocupados por electrones.

A 0K, hay cuatro tipos de estructuras de bandas de energía como se muestra en la Figura 2. Las primeras dos estructuras representan algunos casos en materiales metálicos. La banda que contiene electrones de mayor energía se llama banda de valencia. La energía que corresponde al estado de energía más alta se llama energía de Fermi, E_f . En algunos casos, esta banda de valencia está parcialmente llena de electrones, mientras que, en otros casos, como la segunda estructura, la banda de valencia está llena, pero se solapa con la banda de conducción. La banda de conducción es la siguiente banda de mayor energía que en la mayoría de los casos, está desocupada por el electrón. Las dos estructuras finales corresponden a la situación en que la banda de valencia está completamente llena de electrones, pero hay un espacio de energía entre esta banda y la banda de conducción. Este es el caso para los aislantes y semiconductores.

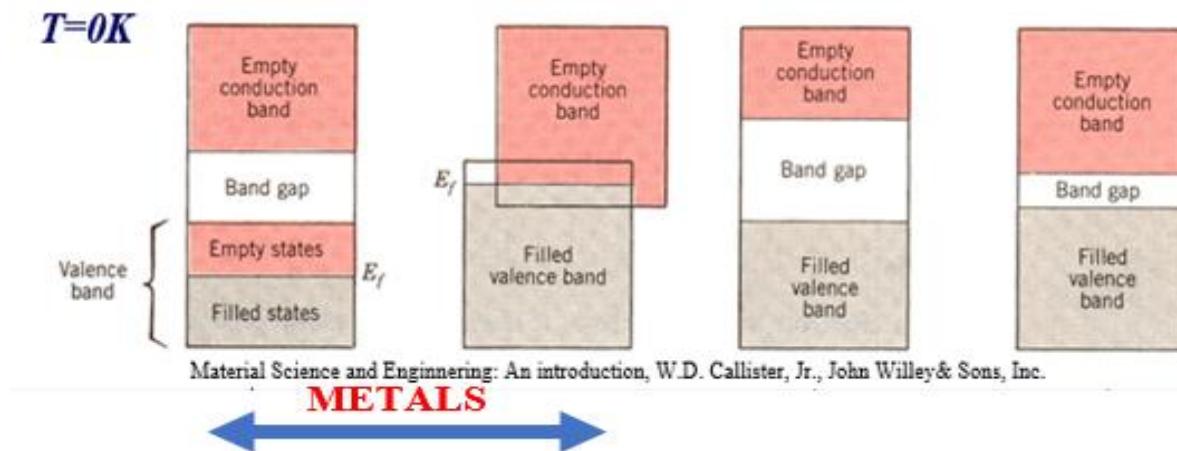


Figura 2: Cuatro tipos de la estructura de banda a $T = 0K$.

El láser se puede considerar como un conjunto de fotones con una energía dada asociada con su longitud de onda. Obviamente, dependiendo de la energía de los fotones las interacciones serán diferentes dependiendo del láser que se utilice. Durante esta interacción, las ondas electromagnéticas de la radiación causan la transición de un estado de energía a otro estado. Las transiciones más comunes que ocurren son transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales.

En la mayoría de los sólidos, el modo principal de absorber la energía térmica es mediante el aumento de la energía vibratoria de los átomos. Las ondas vibratorias también se llaman fonones. El calor se transporta por vibración de la red y por los electrones libres. En otras palabras, el calor se transfiere por conducción cuando los átomos adyacentes vibran uno contra el otro, o cuando los electrones se mueven de un átomo a otro. En metales, el mecanismo electrónico es el más importante, mientras que, en los aislantes, los fonones son los predominantes. Este es uno de los principales mecanismos de interacción cuando los láseres n-IR se utilizan en el procesado de materiales. Si se usa la radiación de UV, la energía de los fotones es más alta y se inducen nuevos procesos.

Otro punto a tener en cuenta es que cuando una radiación láser interactúa con el material, la radiación incidente se refleja, se absorbe, se dispersa o se transmite, respectivamente. En los

metales, la mayor parte de la radiación absorbida se reemite desde la superficie en forma de luz visible con la misma longitud de onda absorbida y aparece como luz reflejada. En el rango de los espectros electromagnéticos asociados con la luz visible, la mayoría de los metales tienen una reflectividad alrededor de 0.90 y 0.95 y una pequeña cantidad de energía se disipa en forma de calor. Como los metales son opacos y tienen una alta reflectividad, su color está determinado por la distribución de la radiación que se refleja y no por la absorbida.

En aluminio, según la Figura 3, su reflectividad es alrededor de 88% a 92% sobre el espectro visible y es casi constante en todas las longitudes de onda con ligeros cambios cuando aumenta la longitud de onda. Este hecho explica el típico color grisáceo que se observa cuando se ilumina con luz blanca. Este comportamiento es muy similar en los metales que tienen un color de gris (ver por ejemplo el espectro de la plata en la Figura 3). Una diferencia entre Ag y Al es que, en el caso de Al, la reflectividad es muy similar cuando se usan radiaciones de n-IR ($\lambda=1064\text{ nm}$) o UV ($\lambda=355\text{ nm}$).

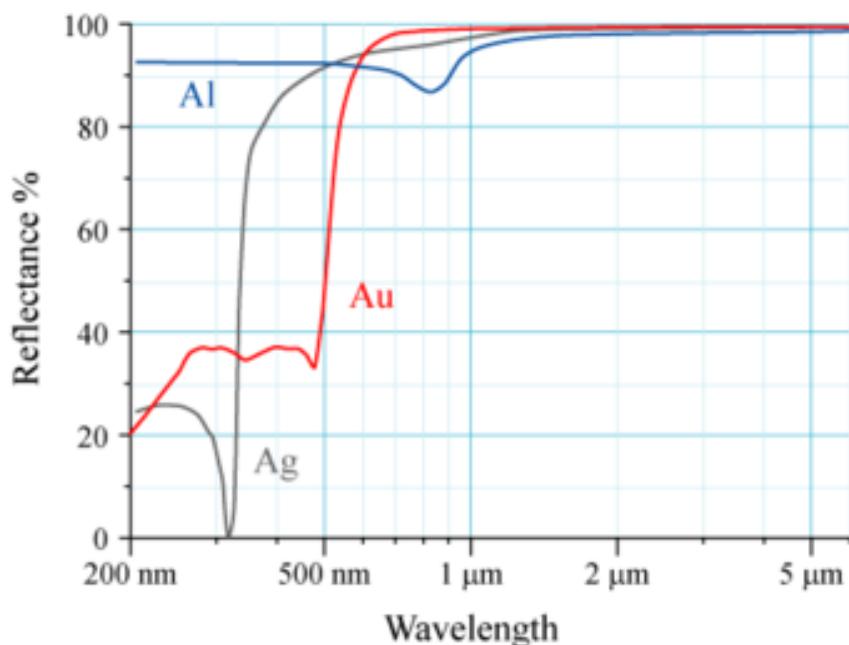


Figura 3: Reflectividad de algunos metales en el rango de longitud de onda asociada con algunos láseres más usado.

A1.3 Generación de las nanoestructuras en la superficie.

Debido a la aparición de los láseres de pulso corto, han surgido nuevos fenómenos. Uno de estos procesos inducidos durante los tratamientos con láser que despertaron el interés en muchos trabajos de investigación es la formación de las estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS, “Laser-induced periodic surface structures”). Las estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS) se generan cuando en una superficie se incide con radiación láser del pulso corto polarizada linealmente. Algunas investigaciones proponen que la formación de este mecanismo se debe a la interferencia de la onda incidente con una onda de plasmón superficial [3]. De acuerdo con el experimento llevado a cabo en Nickel [4], este patrón periódico también se puede producir mediante el uso de radiación radialmente polarizada que produce una menor periodicidad de las ondas en comparación con la obtenida por la radiación polarizada linealmente. La mayoría de las investigaciones

sobre la formación de LIPSS se han llevado a cabo usando láseres de femtosegundo, en una configuración en donde la muestra se irradia en un punto mientras se varía el número de pulsos o su duración.

Se puede generar LIPSS en casi cualquier superficie, incluidos metales, semiconductores y dieléctricos. Hay dos tipos de LIPSS que se forman cuando se aplica la radiación de laser ultra rápida a la superficie del material sólido. El primer tipo es el LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL, "low-spatial-frequency"), que muestra periodos cercanos o ligeramente más pequeños que la longitud de onda de irradiación. LSFL se puede clasificar en dos tipos de LIPSS, LSFL-I y LSFL-II. LSFL-I normalmente se orienta perpendicularmente a la polarización del haz láser y tiene una periodicidad muy cercana a la longitud de onda. Este mecanismo ocurre en materiales que absorben la radiación, como semiconductores y metales [\[6\]](#). En los dieléctricos se forman LSFL-II. Estas estructuras generalmente están orientadas en paralelo a la polarización del haz láser y tienen periodos espaciales de $\Lambda_{LSFL} = \lambda/n$. El segundo tipo de LIPSS es el de alta frecuencia espacial (HSFL, "high-spatial-frequency") con un periodo inferior a la mitad de la longitud de onda de la irradiación. Los HSFL están orientados en paralelos o perpendiculares a la polarización del haz láser dependiendo del material [\[6\]](#) y, se pueden observar en dos tipos de formas. El HSFL-I que se observa principalmente en dieléctricos y semiconductores y genera ranuras periódicas muy estrechas con anchuras de unas pocas decenas de nanómetros y la profundidad de la ranura puede alcanzar varios cientos de nanómetros, lo que da como resultado una relación de aspecto profundidad-periodo $A>1$. Por otro lado, HSFL-II presenta una profundidad de ranura de solo unas pocas decenas de nanómetros junto con periodos que se aproximan al rango de menos de 100 nm, lo que da como resultado una relación de aspecto de profundidad a periodo $A<<1$. Este tipo de HSFL se observa principalmente en metales.

Como hemos mencionado anteriormente, mejorar la hielofobicidad del material utilizado en las alas de avión puede reducir el problema de formación del hielo en la industria aeronáutica. Esto se puede lograr formando LIPSS en la superficie del material. Las investigaciones sobre LIPSS en el artículo [\[6\]](#), muestran que el comportamiento humectante del material puede modificarse formando LIPSS en su superficie con un aumento de la rugosidad superficial en escalas nanoscópicas logrando que el aire quede atrapado por debajo del líquido, por lo que la superficie se hace más hidrófoba. Otras aplicaciones tecnológicas basadas en la generación de LIPSS es la generación de color estructural, manipular el crecimiento de películas de células y bacterias, así como reducir la fricción en aplicaciones tribológicas [\[6\]](#). De acuerdo con las investigaciones previas, la formación de LIPSS obtenida puede variar enormemente dependiendo de varios parámetros.

A2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A2.1 Análisis de la influencia de la longitud de onda del láser sobre las estructuras formadas en la superficie del Aluminio.

En este trabajo se han utilizado dos sistemas láser emitiendo con pulsos en el rango de centenares de picosegundos; uno emitiendo pulsos de 800 ps con una longitud de onda de 1064 nm (n-IR) y otro que emite pulsos de 300 ps en el rango del UV (355 nm). La figura 4 muestra la superficie original de la muestra de Aluminio 6061 antes del tratamiento. Se puede ver que la superficie no es completamente lisa; algunas líneas del proceso de laminación se observan en la superficie. La muestra no se ha sometido al proceso de pulido adicional.

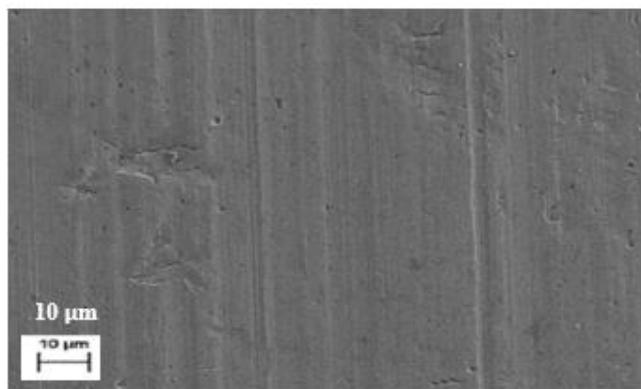


Figura 4: Imagen de FESEM de la superficie original de aluminio.

A2.1.1 Análisis de los cambios inducidos por la radiación n-IR.

Se realizó un conjunto inicial de experimentos para observar las diferentes microestructuras que se pueden obtener en la superficie de Al 6061. Los primeros resultados se han obtenido con una frecuencia 800 kHz, una velocidad del láser 100 mm/s y una distancia entre líneas de 15 micras. La Figura 5 muestra la superficie de estas muestras procesadas con los parámetros de láser detallados en la Tabla 1 del Anexo III. Estas micrografías de FESEM muestran que a bajos valores de corriente (2.5 A, 3 A, 3.5 A), las superficies casi no se ven afectadas por el láser, y se necesita una potencia mínima de 2.965 W para comenzar a modificarla. Se observa que la fluencia del pulso ha alcanzado valores entre 0.76 J/cm² y 1.60 J/cm² y que, en la mayoría de los experimentos, la superficie se ha fundido ligeramente. También se observa que el tratamiento no es uniforme en toda la superficie y es más eficaz en las regiones que se encuentran cerca de los defectos que están presentes en la superficie, lo que indica que, en estas áreas, la absorción del láser es mayor.

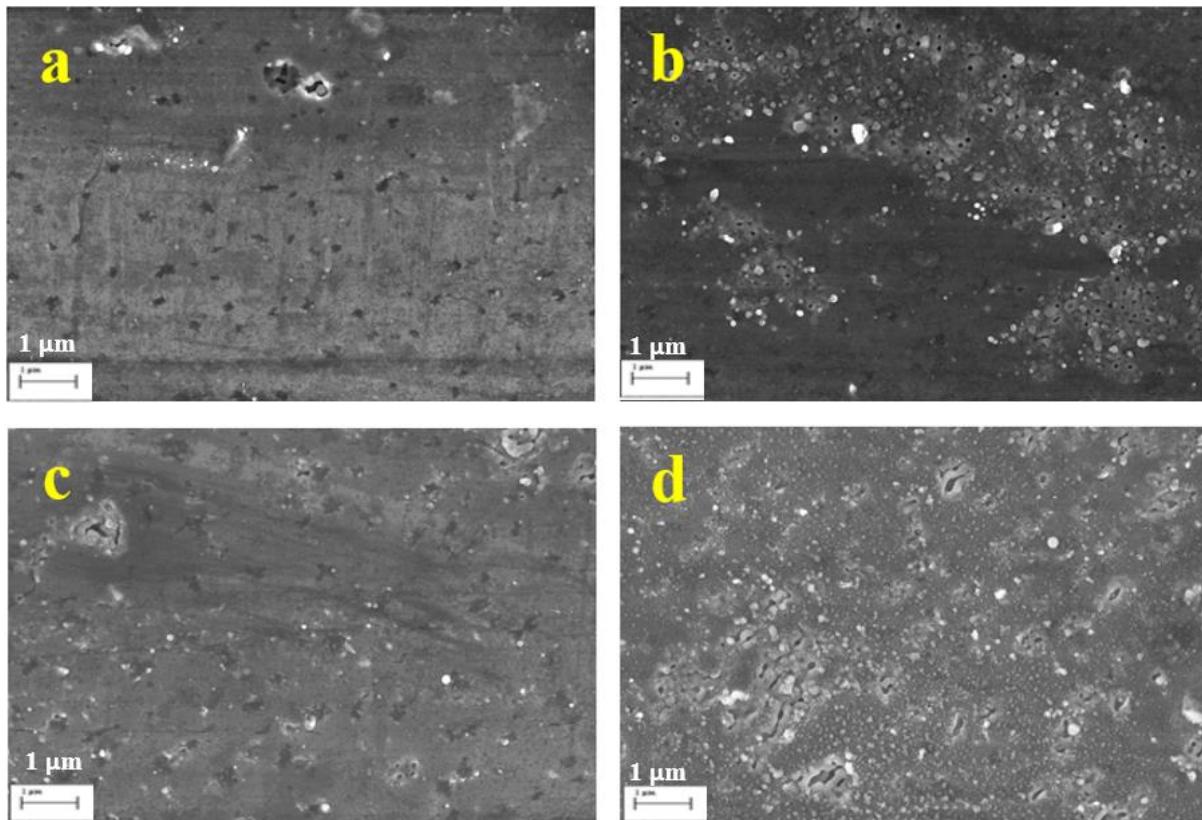


Figura 5: Las morfologías de las muestras después del tratamiento de n-IR láser en alta frecuencia (800 kHz). Se han usado diferentes niveles de potencia (a) 2.965 W, (b) 3.915 W, (c) 5.34 W and (d) 6.29 W.

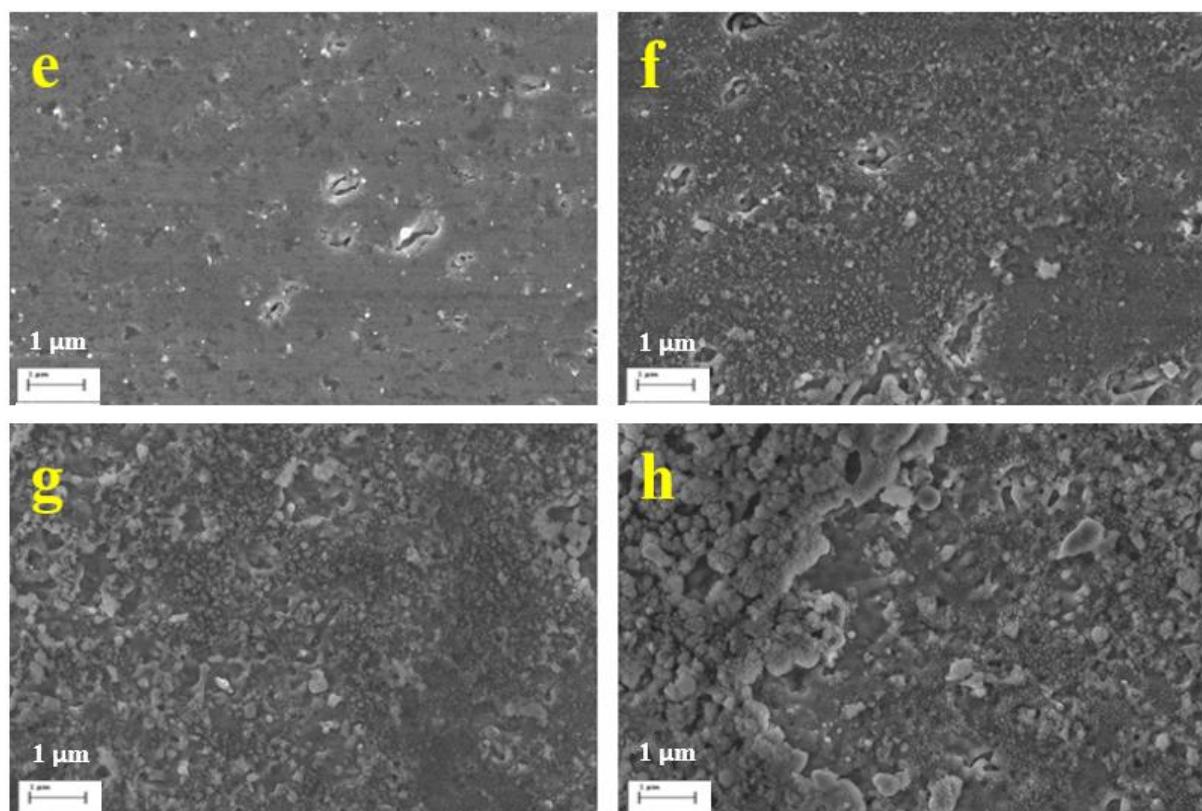


Figura 6: Las morfologías de las muestras después del tratamiento de n-IR láser en baja frecuencia (400 kHz). Se han usado diferentes niveles de potencia del láser: (e) 2.965 W, (f) 3.915 W, (g) 4.865 W and (h) 6.29 W.

Para aumentar los valores de fluencia, se han repetido nuevos experimentos con una frecuencia más baja (400 kHz) (véase la Figura 6). En estos casos, la cantidad de material fundido aumenta, y con los valores de fluencia más altos, el tratamiento llega a modificar toda la superficie. La figura 7 muestra una imagen detallada de la muestra h que muestra el material fundido con un aspecto de nube de algodón. Esta estructura cubre toda la superficie e impide la focalización de la observación de FESEM, indicando que se trata de una fase no conductora, que probablemente sea Al_2O_3 .

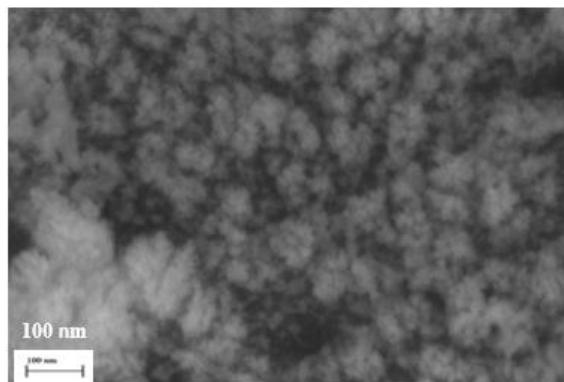


Figura 7: El detalle de la superficie de la muestra h con irradiancia de 4004.3 MW/cm².

Según a los resultados de todos los experimentos realizados utilizando el láser n-IR, se ha demostrado que la interacción del láser en la superficie Al 6061 es más térmica.

A2.1.2 Análisis de los cambios inducidos por la radiación de UV.

Se realizó un estudio similar usando el láser UV. La Figura 8 muestra las morfologías de superficie que se han obtenido con dos valores de fluencia diferentes: 1.74 J/cm² y 1.23 J/cm². Como se puede observar, el aspecto de la superficie es completamente diferente, induciendo modificaciones en la escala micro y nanométrica. Las micrografías con grandes aumentos, muestran la nanoestructura inducida en la superficie. Es importante mencionar que los valores de la fluencia usados en estos experimentos son más pequeños que los que se utilizan con el láser n-IR, y, en consecuencia, el efecto del láser UV sobre la superficie es mucho mayor.

Si se reduce el valor de fluencia, por ejemplo, al aumentar la frecuencia del láser hasta 800 kHz, el láser comienza a generar estructuras de fusión en la superficie. La figura 9 muestra las nanoestructuras que se pueden obtener en estas superficies. Se observa que con estas condiciones se obtiene la estructura de nano-puntos y que al controlar los parámetros del láser es posible modificar el orden de la nanoestructura. Hay un valor mínimo de energía para crear estas estructuras. Por ejemplo, la Figura 10 muestra la morfología de la superficie de una muestra que se ha procesado con 0.16 J/cm². Se obtiene una capa muy delgada de material fundido, pero no lo suficiente para inducir un cierto orden en la superficie del metal.

De acuerdo con los resultados obtenidos en estos experimentos, obviamente está demostrando que una gran modificación de los valores de fluencia dará una nanoestructura profundamente diferente. Por esta razón, el resto de trabajo se ha centrado en analizar el efecto de la radiación de UV en la superficie de Al6061.

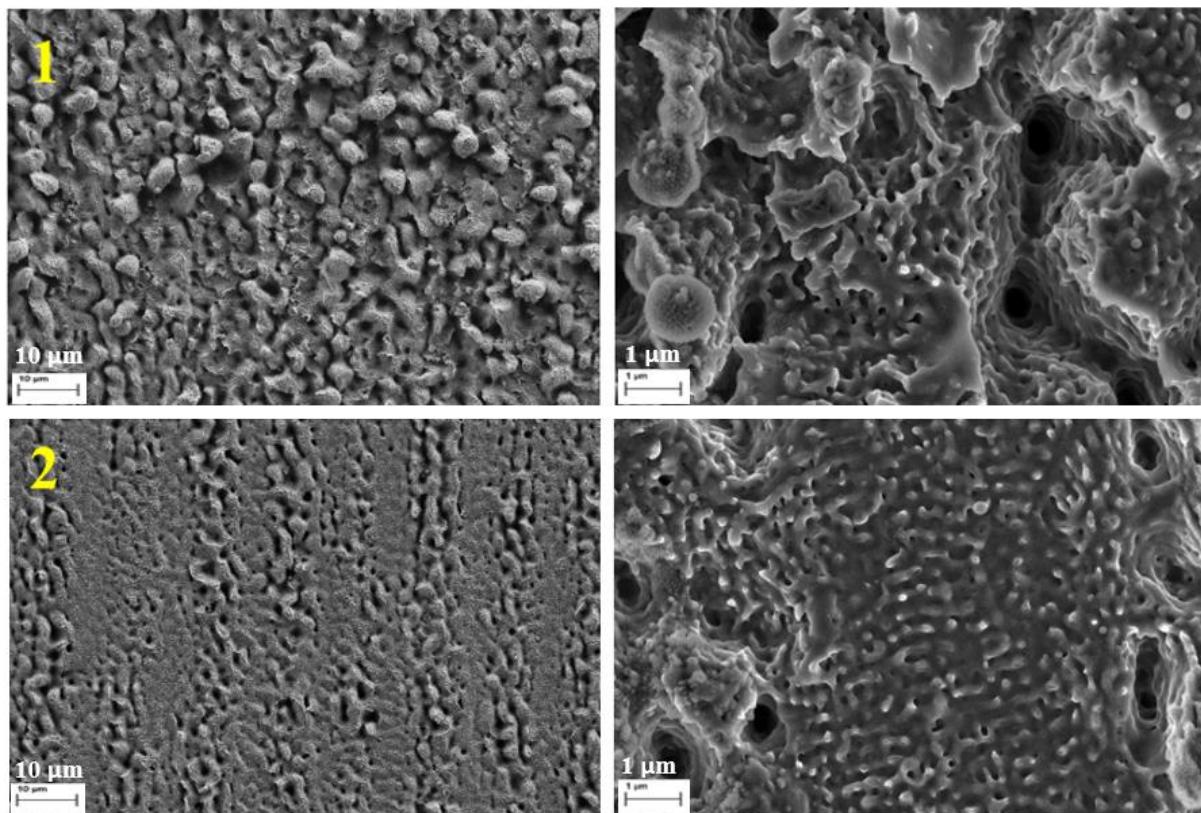


Figura 8: Imágenes de FESEM de las muestras tratadas a bajas tasas de repetición de láser, 400 kHz con velocidad de escaneo igual a 100 mm/s. Las imágenes de la izquierda se toman con un aumento de 1000 X mientras que en el lado derecho se toman con un aumento de 10000 X. Diferentes estructuras formadas a diferentes valores de irradiancia y fluencia; (1) 5800.8 MW/cm², 1.74 J/cm², (2) 4111.9 MW/cm², 1.23 J/cm².

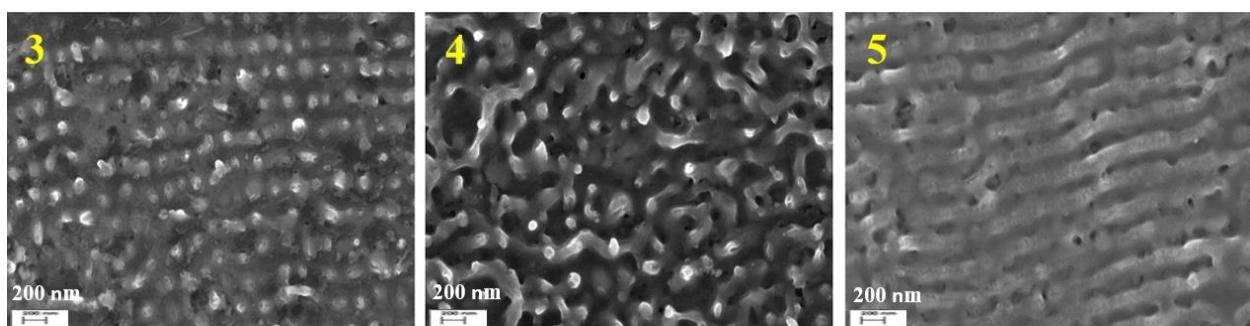


Figura 9: Las morfologías superficiales de las muestras tratadas con frecuencia de 800 kHz y diferentes niveles de irradiancia y fluencia; (3) 917.8 MW/cm², 0.275 J/cm², (4) 1376.7 MW/cm², 0.41 J/cm², (5) 2569.9 MW/cm², 0.77 J/cm².

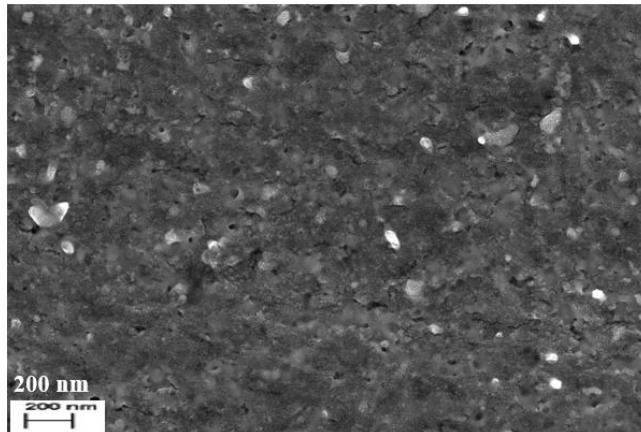


Figura 10: La morfología superficial de una muestra tratada con láser UV a 800 kHz con una irradiancia igual a 550.7 MW/cm^2 y un valor de fluencia de 0.16 J/cm^2 .

A2.2 La influencia de la fluencia en la superficie de Aluminio.

Como se ha presentado en la sección anterior, en algunas condiciones, el láser de sub-nano UV es capaz de generar estructuras LIPSS similares a las que se forman utilizando láseres de fs. Uno de los parámetros principales del láser que determina la formación de estructuras en la superficie del Aluminio 6061 es la fluencia del láser. Para analizar el efecto de los valores de fluencia en la interacción de laser con material, la fluencia se modificó cambiando la potencia de salida mientras se mantenía la frecuencia fija. El cambio en el valor de la fluencia también produce un cambio de irradiancia. Sin embargo, como la anchura de pulso que utilizamos en este estudio es fija, ambas magnitudes son proporcionales. Clasificamos los resultados obtenidos en dos tipos: primero, los resultados obtenidos usando bajas tasas de repetición de láser ($<400 \text{ kHz}$) y el segundo con altas frecuencias (800 kHz).

A. La influencia de los valores de fluencia a baja frecuencia (300 kHz y 400 kHz).

Cuando se usan valores de baja frecuencia, para una potencia de láser dada, la energía de cada pulso aumenta y se pueden alcanzar valores de fluencia más altos. Las imágenes FESEM de la Figura 11 muestran la evolución de las estructuras formadas en la superficie debido al proceso de ablación a medida que los valores de fluencia disminuyen. Estos experimentos se realizaron bajo la influencia de la radiación Ultravioleta con una frecuencia de 400 kHz . A partir de las morfologías de la superficie en la figura 11, observamos que las estructuras que se forman tienen una contribución importante de procesos de ablación, mucho más importantes en la muestra I. Otro aspecto que se observa es que cuando aumenta la fluencia, el efecto es más uniforme en toda la superficie (véase la muestra II). Cuando la fluencia disminuye, se observa que, debido a la distribución de energía del haz, se muestra claramente la distribución de energía en una línea barrida por el láser. En este experimento, la distancia entre líneas era 15 micras y el tamaño del haz es de 17 micras.

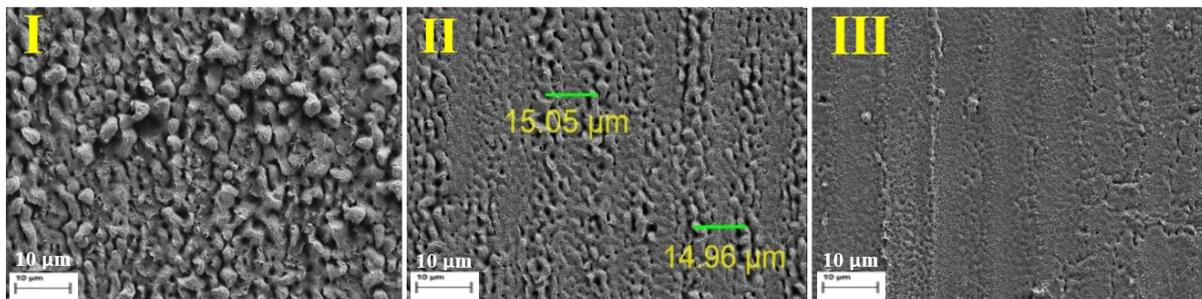


Figura 11: Imágenes FESEM de tres muestras tratadas con radiación UV a 400 kHz con velocidad de escaneo aproximadamente a 100 mm/s. Cada una de las muestras tiene diferentes niveles de potencia y valores de fluencia: (I) 1.58 W, 1.74 J/cm², (II) 1.12 W, 1.23 J/cm², and (III) 0.8 W, 0.88 J/cm².

Para poder conseguir valores de fluencia más altos, se han llevado a cabo nuevos experimentos con una frecuencia más baja (300 kHz). La Figura 12 muestra los resultados obtenidos después de los tratamientos de láser. Podemos observar claramente que el tamaño de las estructuras ablacionadas en la superficie aumenta cuando aumenta el valor de la fluencia. De acuerdo con la Tabla 5 del Anexo III, la muestra IV tiene la energía de pulso más alta en comparación con las otras muestras y, también exhibe el mayor tamaño de las estructuras ablacionadas.

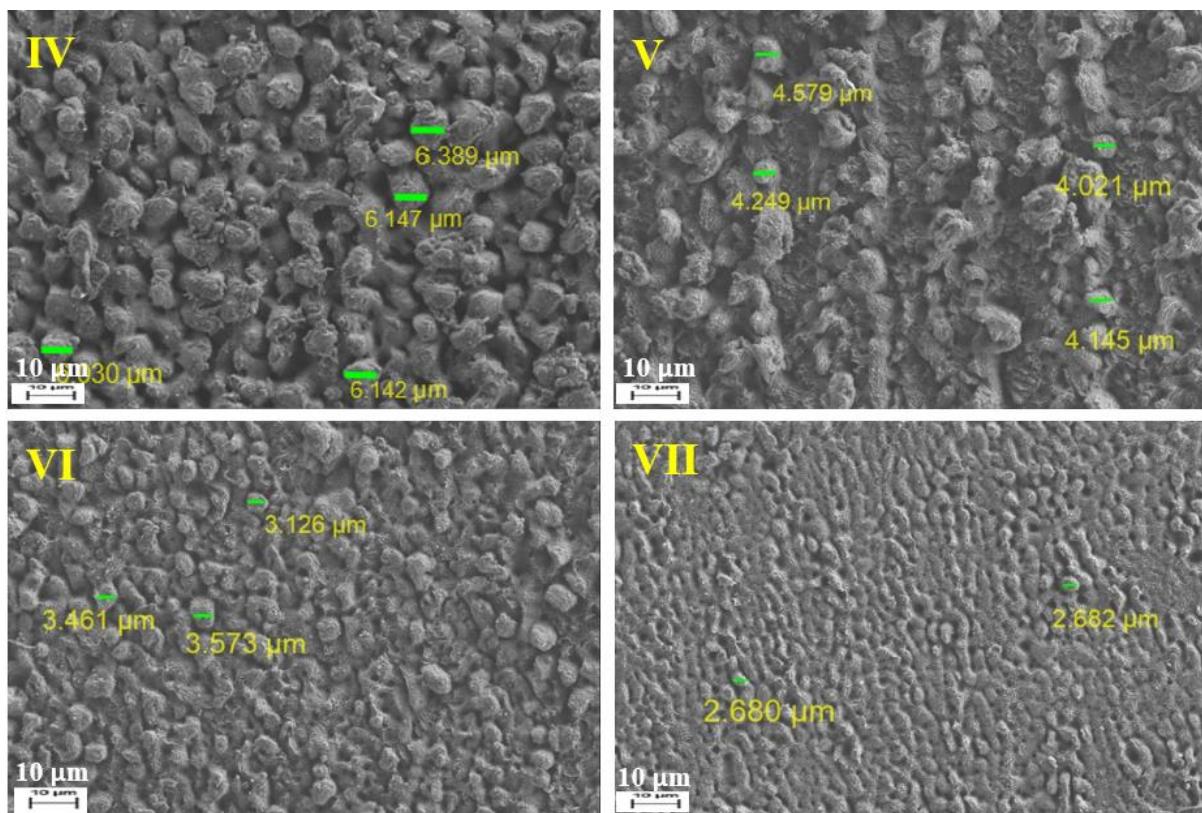


Figura 12: Las imágenes de muestras tratadas con radiación UV a 300 kHz y 100 mm/s muestran la evolución de las estructuras ablacionadas a medida que aumenta el valor de la fluencia. El valor de potencia y fluencia de cada muestra son: (IV) 2.4 W, 3.52 J/cm², (V) 1.4 W, 2.06 J/cm², (VI) 1 W, 1.47 J/cm² and (VII) 0.6 W, 0.88 J/cm².

Además de la fusión, estos parámetros del láser producen un importante proceso de ablación. La figura 13 muestra las mismas muestras que se presentaron en la Figura 12 con mayores aumentos. La profundidad y el tamaño de las estructuras ablacionadas son cada vez más grandes al aumentar la fluencia. También se observa que se generan nanoestructuras en la

superficie de las microestructuras con características similares a las obtenidas con bajos valores de fluencia.

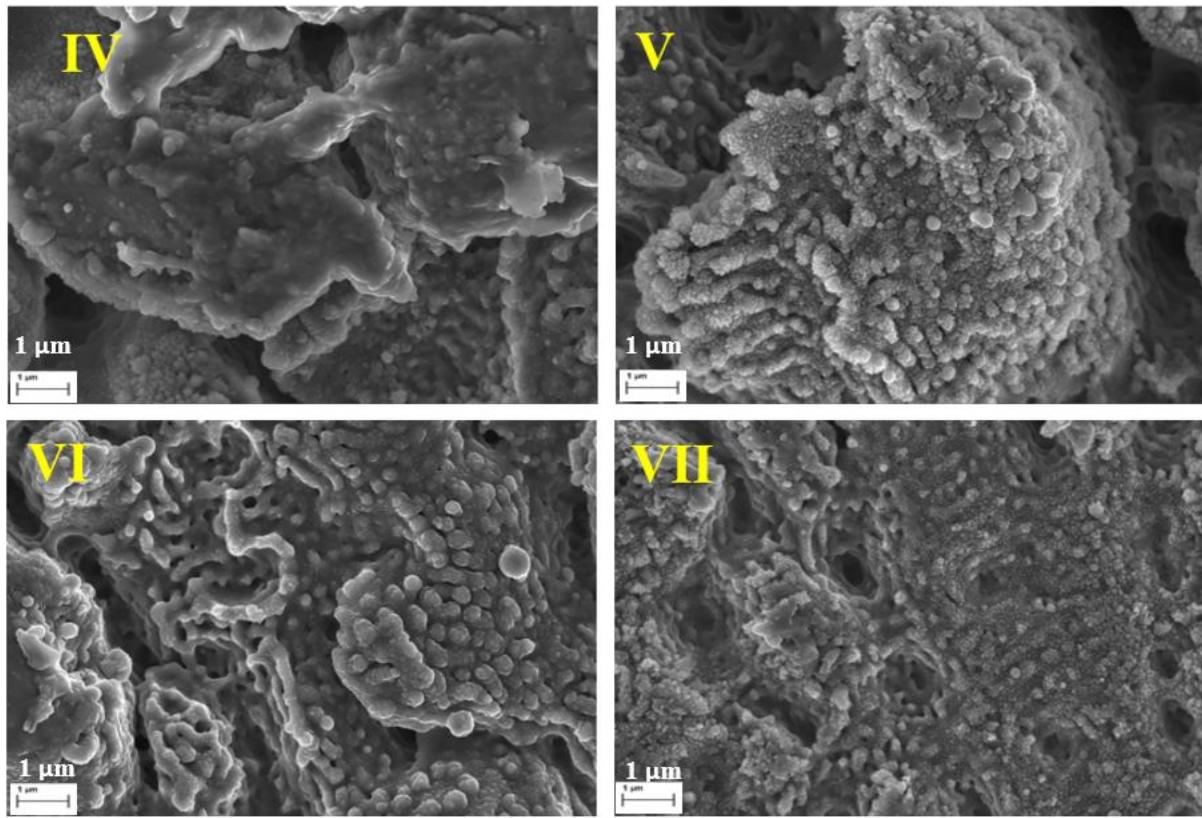


Figura 13: Las imágenes detalladas de los resultados en la Fig. 12 muestran un aspecto claro de las estructuras ablacionadas que se formaron en la superficie de la muestra.

Por otro lado, cuando el valor de la fluencia es menor, se generan procesos de fusión y se forman nanoestructuras con diferentes grados de ordenamiento. En la figura 14, se compara la nanoestructura obtenida usando un valor de fluencia de 0.44 J/cm^2 o un valor de 0.88 J/cm^2 .

En la muestra 1, procesada con una fluencia igual a 0.44 J/cm^2 (circulo A), la distancia entre nano-puntos es cercana a la longitud de onda de la radiación láser (355 nm) y en ambas muestras (1 y 2), la periodicidad de las ondas formadas (círculos B y D) también muestran una periodicidad similar. Por lo tanto, podemos concluir que las ondas se forman, y pueden inducir un cierto orden en la generación de nano-puntos y de acuerdo con la teoría, las ondas que se forman son probablemente LSFL-I. Si se desea una estructura más uniforme, la superposición entre las líneas de escaneo del láser debería ser mayor para reducir las diferencias en los valores de fluencia local entre las diferentes regiones de la superficie. Esto se confirmará más adelante.

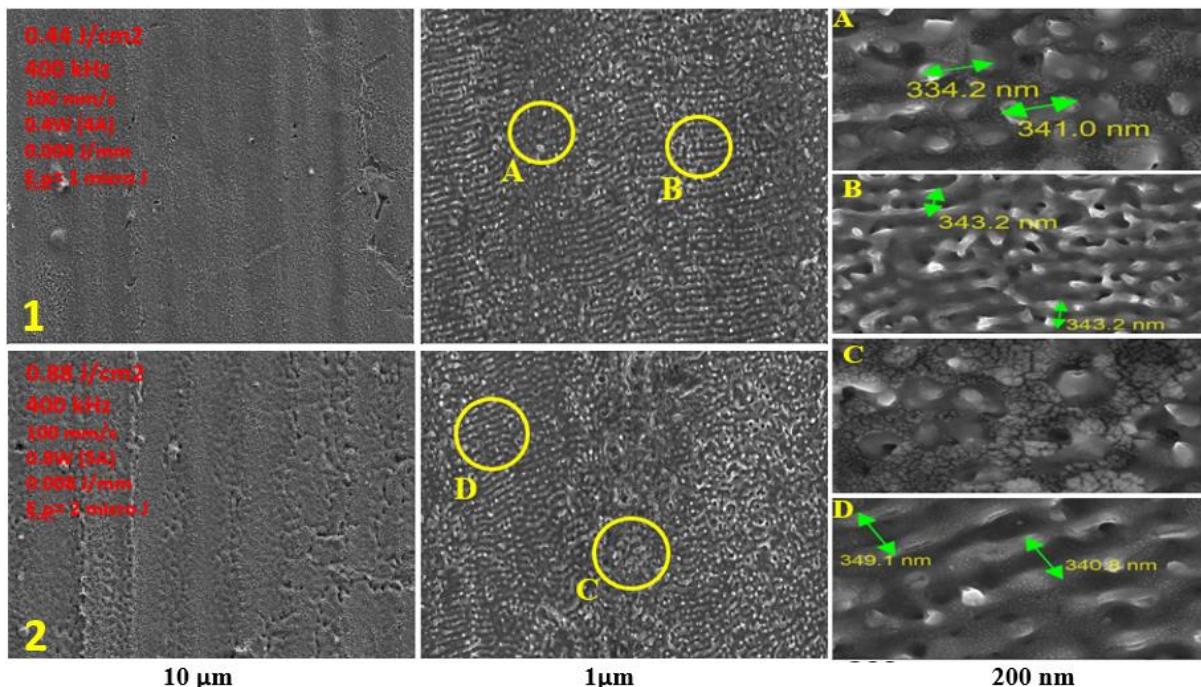


Figura 14: Imágenes FESEM de dos muestras después de ser tratadas con radiación UV. Ambas muestras se usan para comparar la formación de ondulaciones a bajas tasas de repetición del láser. El aumento del círculo A, B, C y D se puede observar en la tercera columna de esta figura donde las estructuras en el círculo B y D exhiben la formación de ondas y A y C muestran la formación de nano-puntos con fondo amorf.

La secuencia de estas estructuras formadas a medida que aumenta la fluencia del láser es: con los valores de fluencia más bajos, las nanoestructuras principales son nano-puntos, que se asocian al comienzo de la generación de ondas, como puede deducirse del orden que se ha detectado en algunas condiciones. La segunda estructura es la formación de ondulaciones bien definidas y finalmente las estructuras ablacionadas que son similares a las estructuras de picos que se obtuvieron con los láseres de fs [7].

B. La influencia de los valores de fluencia a alta frecuencia (800 kHz).

Teniendo en cuenta los parámetros de láser disponibles, los experimentos a alta frecuencia (800 kHz) proporcionan información adicional sobre el régimen de bajos valores de fluencia. El valor máximo de fluencia que se puede producir a 800 kHz es solo $0,78 \text{ J/cm}^2$. La Figura 15 muestra el aspecto de la superficie cuando se ha utilizado una fluencia de $0,16 \text{ J/cm}^2$. La estructura de las ondas no está claramente definida, solo se observa una pequeña cantidad de ondas y algunos nano-puntos.

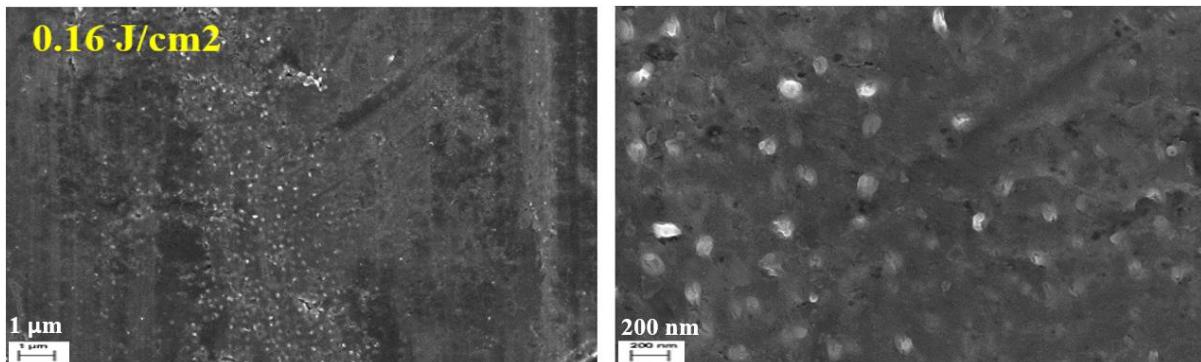


Figura 15: Una muestra tratada con el láser UV a 800 kHz y velocidad de escaneo de 100 mm/s y una fluencia de 0,16 J/cm².

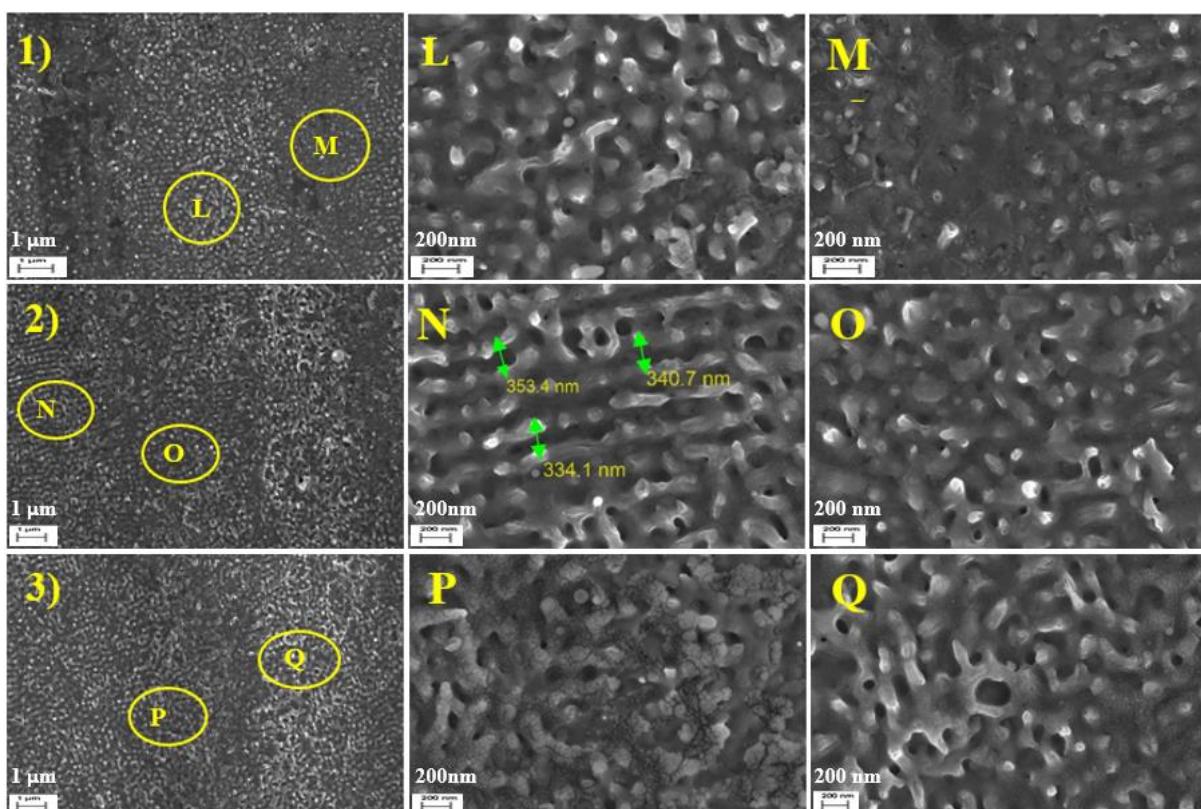


Figura 16: Tres muestras de los experimentos que se llevaron a cabo mediante el uso de la irradiación UV a altas tasas de repetición, 800 kHz. Se utilizan diferentes niveles de potencia y valores de fluencia: muestra (1) 0.5 W, 0.27 J/cm², (2) 0.75 W, 0.41 J/cm² and (3) 1.42 W, 0.78 J/cm².

La figura 16 muestra claramente la evolución de la nanoestructura cuando el valor de fluencia aumenta de 0,27 J/cm² a 0,78 J/cm². En este caso, la distancia entre las líneas de escaneo del láser es de 15 micras y el gradiente de energía en el haz láser también se refleja en distribución de nanoestructuras que se han creado en la superficie del metal. La Figura 16 muestra el aspecto de tres muestras procesadas con 0,27 J/cm², 0,41 J/cm² y 0,78 J/cm². En la segunda columna, se presentan detalles de las áreas más afectadas (centro del haz láser) y en la tercera columna se incluyen las regiones que se han visto menos afectadas por el láser (borde del haz láser). De acuerdo con la segunda columna, observamos que cuando los valores de fluencia aumentan, la disposición de las nanoestructuras comienza a formar ondulaciones antes de que las estructuras amorfas caóticas se formen con el valor de fluencia más alta (ver muestra 3). Se observa que las nanoestructuras generadas son ondas LSFL-1 ya que la periodicidad de las ondas formadas es cercana a la longitud de onda del láser UV.

Como se puede observar en estos experimentos, los gradientes de energía perpendiculares a la dirección de escaneo del láser producen una estructura no homogénea. Para tener una distribución de nanoestructuras más uniforme en toda el área, hemos realizado experimentos adicionales al reducir la distancia entre líneas de escaneo del láser hasta 5 micras. Con esta geometría, el valor de fluencia real aumenta, pero es más uniforme en toda la superficie.

Estos experimentos realizados con una distancia entre líneas de escaneo de 5 micras, han permitido la formación de nanoestructuras más uniformes en la superficie de la muestra. En la Figura 17 se muestran los resultados obtenidos con una fluencia de pulso de 0.27 J/cm^2 y 0.41 J/cm^2 y con una velocidad de escaneo de 750 mm/s. En la primera muestra, se forman estructuras uniformes de nano-puntos y ondas, mientras que, en la segunda muestra, la energía se ha incrementado excesivamente y el orden se ha perdido, lo que genera en nanoestructuras más irregulares en toda la superficie. Las imágenes de la derecha son la imagen de detalle de cada muestra.

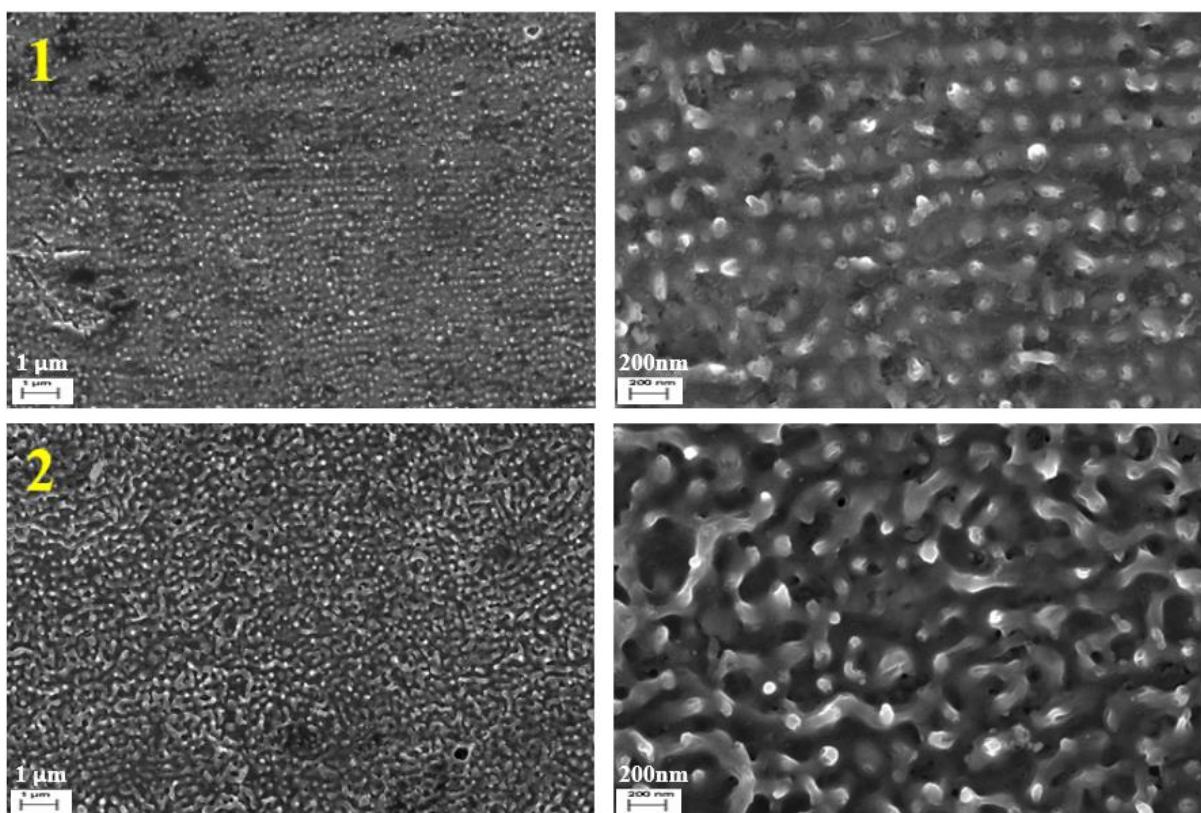


Figura 17: Dos muestras de Al 6061 tratadas con el láser UV a una frecuencia de 800 kHz y velocidad de barrido de 750 mm/s. Los nano-puntos se forman en la muestra 1 mientras que las estructuras irregulares se forman en la muestra 2. El valor de fluencia y la potencia para cada muestra son: (1) 0.27 J/cm^2 , 0.5W and (2) 0.41 J/cm^2 , 0.75 W.

A2.3 La influencia de la energía de incubación.

En la sección anterior, hemos analizado cómo el valor de fluencia puede influir en la micro- y nanoestructura inducida en la superficie. Es importante tener en cuenta que, debido a la alta frecuencia de los láseres usados, siempre hay una superposición en la dirección del movimiento del láser. Por ejemplo, cuando se usa una frecuencia de 800 kHz, la distancia entre dos puntos de láser es de 0,125 micras para una velocidad de láser de 100 mm/s, y de 2,5 micras si esta velocidad aumenta hasta 2000 mm/s. Estas distancias aumentan hasta 0,33 (100 mm/s) y 6,7 micras (2000 mm/s) si la frecuencia se reduce hasta 300 kHz. La magnitud que hemos llamado energía de incubación se puede considerar como una medida de este efecto.

Para evaluar qué magnitud es más importante (fluencia del haz láser o la energía de incubación), se han diseñado varios experimentos en los que se seleccionan los parámetros del láser para mantener una de las magnitudes mientras que la otra se modifica. Para modificar la energía de incubación mientras se mantienen los valores de fluencia, modificamos la velocidad de escaneo y manteniendo la frecuencia fija.

En el primer conjunto de muestras, el valor de fluencia se ha mantenido constante a 1,42 J/cm² con una frecuencia de 300 kHz, la velocidad del láser y su potencia se combinaron para explorar un régimen de valores de incubación más bajo, de 0,010 J/mm a 0,002 J/mm. Las microestructuras de las muestras se presentan en la Figura 18. Debido al alto valor de la fluencia, se forman estructuras ablacionadas en estas muestras. Se muestra claramente que todas las muestras (A, B y C) exhiben las mismas estructuras en su superficie. Sin embargo, es difícil a notar cualquier cambio en las muestras a medida que disminuye la energía de incubación. Estos resultados parecen indicar que el valor de la fluencia juega el papel más importante en la generación de microestructuras.

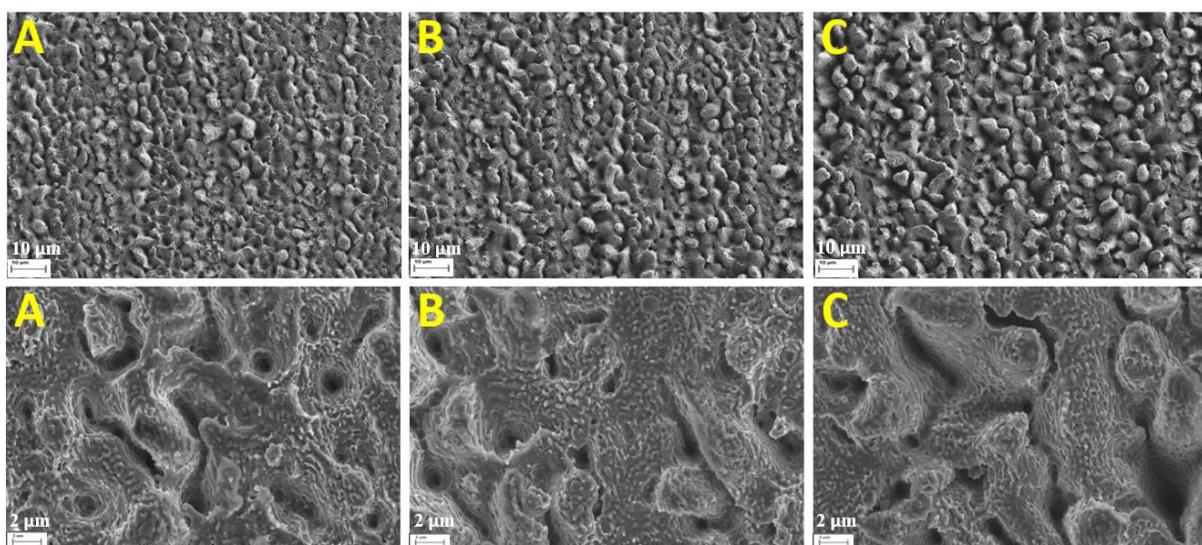


Figura 18: Imágenes FESEM tomadas con dos aumentos, las imágenes superiores a 1000 X e inferiores a 5000 X. Los experimentos se llevaron a cabo bajo la irradiación UV a la misma frecuencia y fluencia (300 kHz y 1,42 J/cm²). Cada una de las muestras tiene diferente energía de incubación; (A) 0.010 J/mm, (B) 0.003 J/mm, and (C) 0.002 J/mm.

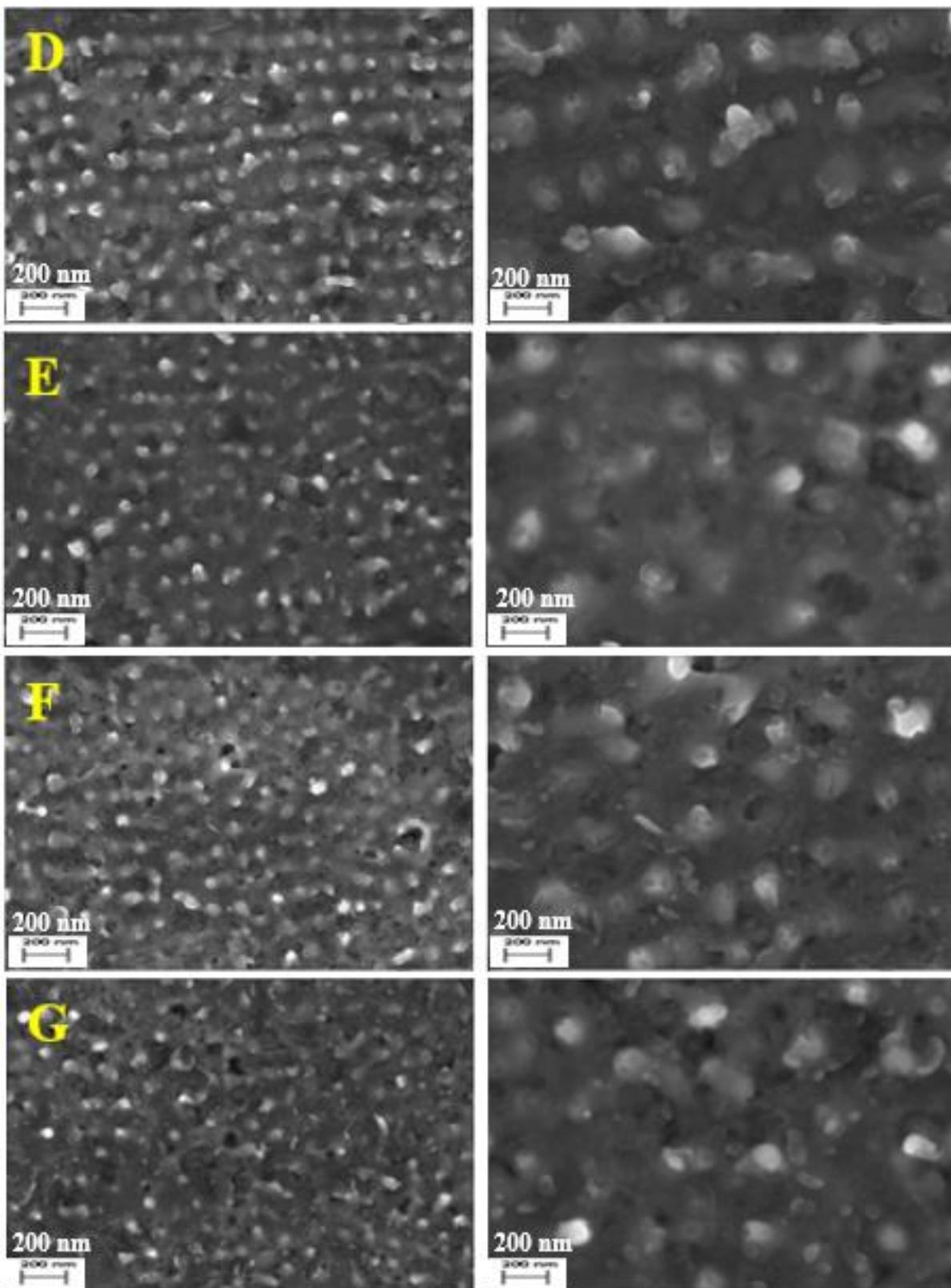


Figura 19: Morfologías superficiales de muestras tratadas con un valor de fluencia igual a 0.27 J/cm^2 a una frecuencia de 800 kHz . La energía de incubación de cada muestra es: (D) 0.00067 J/mm , (E) 0.00033 J/mm , (F) 0.00025 , and (G) 0.00020 J/mm .

Esta conclusión también se ha confirmado con un conjunto adicional de experimentos realizados a alta frecuencia, 800 kHz , con un valor determinado de fluencia, 0.27 J/cm^2 . Como

hemos observado en la sección anterior, con este nivel de fluencia, se forman nanoestructuras en la superficie debido al proceso de fusión. Las fotografías presentadas en la Figura 19 muestran las microestructuras obtenidas utilizando cuatro conjuntos de velocidades de láser (750 mm/s, 1500 mm/s, 2000 mm/s y 2500 mm/s) con los mismos valores de potencia y fluencia del láser. En estos experimentos, la distancia entre las líneas de escaneo es de 5 micras. Se puede observar que los nano-puntos se forman uniformemente en toda la superficie. La velocidad de escaneo utilizada para estas cuatro muestras es diferente y, en consecuencia, la energía de incubación se ha incrementado en más de tres veces.

A partir de los resultados de estos experimentos, podemos concluir que el cambio en la energía de incubación tiene menos efecto que la fluencia en la generación de micro- y nanoestructuras en ambos procesos: ablación y fusión.

A2.4 La influencia del ángulo entre la dirección de escaneo del láser y su dirección de polarización.

Para cualquier experimento llevado a cabo mediante el uso de láser, la polarización es uno de los parámetros más importantes que deben considerarse cuidadosamente. No tenemos ninguna información sobre la polarización del láser que se ha utilizado en este trabajo. Pero como hemos mencionado previamente, en las nanoestructuras inducidas por la radiación de láser, las ondulaciones tienden a ordenarse en la dirección perpendicular a la polarización del láser. Para estudiar este efecto, se realizaron varios experimentos en los que se modificó la dirección de polarización. La Figura 20 muestra las microestructuras observadas en la superficie usando el láser UV a 300 kHz con una velocidad de escaneo de 100 mm/s y un valor de fluencia igual a 1.47 J/cm². A este alto valor de fluencia, el proceso de ablación es relevante y, aparte de las nanoestructuras, también se crean microestructuras de picos. En este caso, se usa la configuración del escaneo de haz y la distancia entre cada línea de escaneo es de 15 micras. La Figura 20 muestra las imágenes de FESEM de las muestras tratadas en diferentes direcciones de escaneo: 0 °, 90 °, 180 ° y 270 °. El ángulo se midió tomando como referencia la línea horizontal en el papel. Se puede observar que las microestructuras que se forman en las muestras están orientadas verticalmente e independientemente con la dirección de escaneo. Estos resultados indican que el láser tiene una polarización lineal y teniendo en cuenta el orden que se obtiene en las nanoestructuras se puede deducir que la dirección de polarización es muy cercana a los 90°.

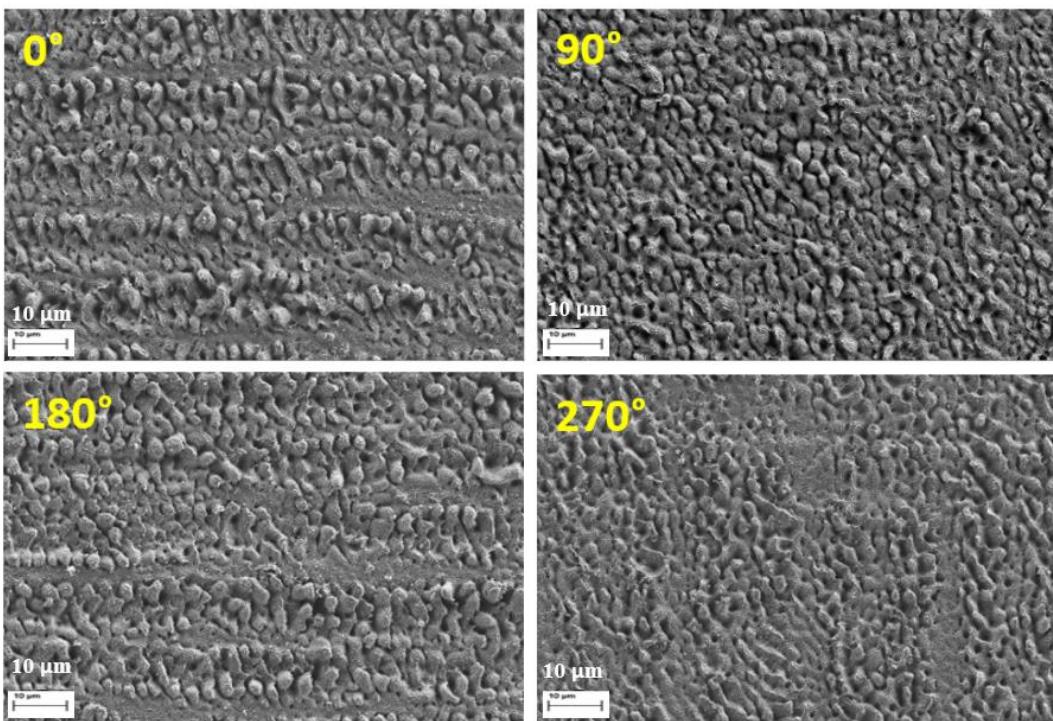


Figura 20: Imágenes FESEM de cuatro muestras que fueron tratadas bajo la influencia de la radiación UV (300 kHz, 100 mm/s) tomadas con un aumento de 1000 X. Las muestras fueron tratadas a diferentes direcciones de escaneo de 0 °, 90 °, 180 ° y 270 ° respectivamente.

Los resultados anteriores también parecen indicar que la interacción del láser con la superficie metálica es más fuerte cuando el haz láser realiza el escaneo en la dirección de la polarización y además de todo esto, también hemos identificado que la interacción es más fuerte en los defectos de la superficie de la muestra. Para separar ambas contribuciones, se realizaron nuevos conjuntos de experimentos con un conjunto de parámetros de láser completamente diferente y utilizando la configuración de escaneo en línea. En esta configuración, el láser se dibuja una línea y la muestra se mueve en la dirección perpendicular (ver Figura 21). En la primera configuración, el movimiento del láser tiene lugar en la configuración 0°, con el láser moviéndose en la dirección perpendicular con respecto a su dirección de polarización. Además, este movimiento del láser es paralelo a la dirección de laminación mecánica de la muestra. En la segunda configuración, el movimiento del láser se ha realizado en la configuración de 90° (paralelo a la dirección de polarización) pero la muestra también ha girado a 90° para mantener la orientación con respecto a la laminación mecánica y evitar las diferencias asociadas con los defectos de laminación mecánica. Las micrografías presentadas en la Figura 22 muestran el aspecto de las muestras después de ser irradiadas a 800 kHz y una fluencia de 0.413 J/cm². Las diferencias entre las muestras están asociadas a la velocidad del láser (100 mm/s, 300 mm/s y 750 mm/s) (ver Tabla 12 en el Anexo III). La velocidad de la mesa de desplazamiento que mueve la muestra también se ha adaptado para mantener la superposición entre líneas durante el procesado.

Se observa que en las muestras que se han procesado a 90° (paralelas a la dirección de polarización) el tratamiento ha sido más fuerte que en las que se procesaron a 0° (perpendicular a la dirección de polarización). Estos resultados confirman los resultados iniciales que se obtuvieron en los experimentos realizados con la configuración de barrido de haz, en los que la dirección de escaneo se modificó sin mover la muestra. Como conclusión de todos estos resultados, para analizar la influencia de los diferentes parámetros de

procesamiento del láser, se recomienda encarecidamente usar una configuración de 90°, con el láser moviéndose en paralelo a la dirección de la polarización del láser.

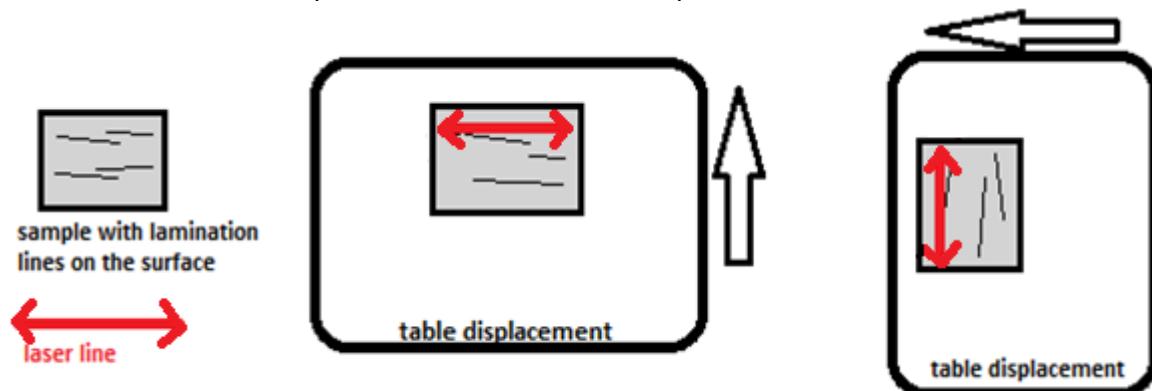


Figura 21: La primera imagen muestra que la línea roja de escaneo de láser está en la configuración de 0 °, mientras que la segunda imagen muestra que la línea roja de escaneo láser tiene una configuración de 90 °.

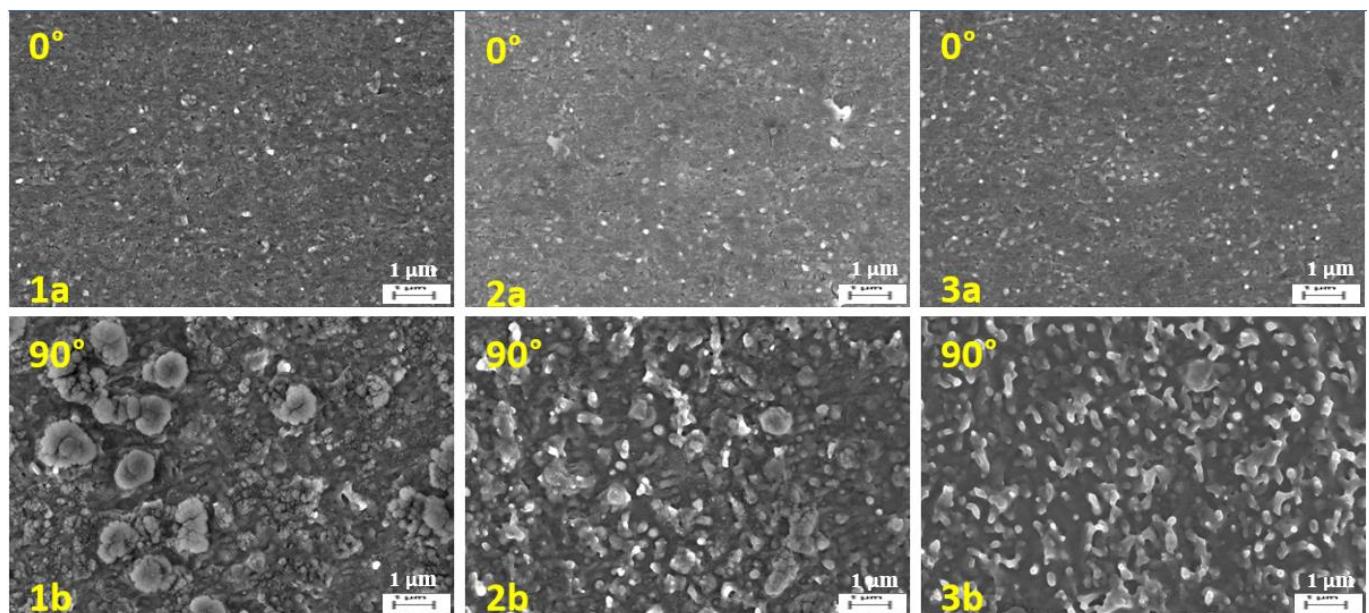


Figura 22: Morfologías de la superficie de las muestras tratadas a diferentes ángulos de escaneo y diferentes velocidades. Imágenes en la primera fila: muestra (1a) 0°, 100 mm/s, (2a) 0°, 300 mm/s, and (3a) 0°, 750 mm/s. Imágenes en la segunda fila: (1b) 90°, 100 mm/s, (2b) 90°, 300 mm/s, and (3b) 90°, 750 mm/s.

A2.5 La influencia de la atmósfera durante el tratamiento con láser.

La atmósfera que se usa durante el tratamiento con láser también puede modificar estas nanoestructuras. En este trabajo, hemos comprobado qué ocurre si estos experimentos se realizan en atmósfera de Argón. Se llevaron a cabo utilizando el láser UV con una frecuencia de 800 kHz y con la configuración de escaneo de línea. Las líneas de escaneo estaban separadas por una distancia de 5 μm y la velocidad de desplazamiento de la mesa de desplazamiento utilizada depende de la velocidad de escaneo del láser. Los experimentos en Argón se llevaron a cabo utilizando una cámara con un cristal de cuarzo adjunto en su tapa, la presión interna de la cámara se ajustó a 1,4 atm en atmósfera de Argón. Los valores reales de fluencia que actúan sobre la superficie de la muestra en estas condiciones son más bajos

que en el aire porque un porcentaje de la energía de láser se absorbe en la ventana de cuarzo. Para observar la interacción del láser en Al6061 en diferentes condiciones, hemos diseñado varios experimentos en los que los resultados obtenidos para cada condición se comparan de acuerdo con la energía de incubación y el valor de fluencia, respectivamente. Los valores de fluencia se modifican cambiando la potencia de salida, mientras que los valores de energía de incubación se modifican utilizando diferentes velocidades de escaneo.

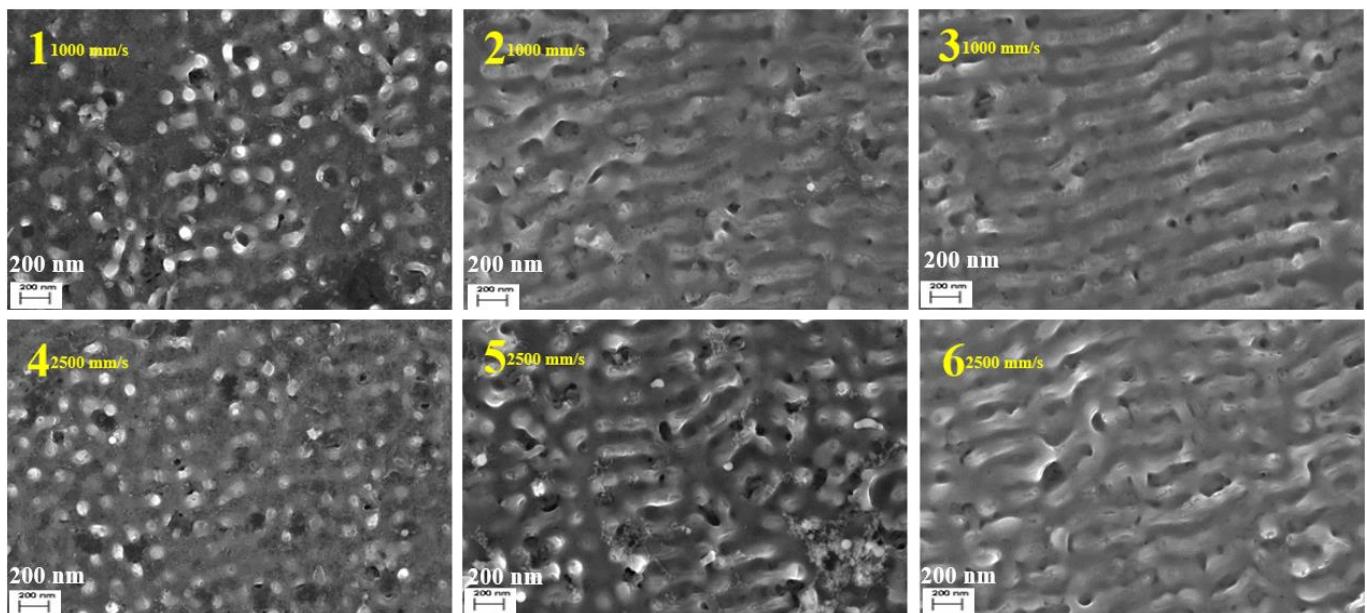


Figura 23: Imágenes FESEM de 6 muestras tratadas con láser en el Argón con frecuencia de 800 kHz. Se aplican diferentes velocidades y potencias por cada muestra: Muestra (1) 1000 mm/s, 0.75 W, (2) 1000 mm/s, 1.05 W, (3) 1000 mm/s, 1.4 W, (4) 2500 mm/s, 0.75 W, (5) 2500 mm/s, 1.05 W and (6) 2500 mm/s, 1.4 W.

En la figura 23 se muestran los resultados obtenidos en muestras procesadas en Ar con unos valores de fluencia nominal entre 0.41 J/cm^2 y 0.77 J/cm^2 . La primera fila corresponde a las muestras que se han procesado con la velocidad más baja, 1000 mm/s y la segunda fila con 2500 mm/s. Al igual que las muestras procesadas en aire, las condiciones de procesado conducen a la formación de nanoestructuras en la superficie, pero la principal diferencia es que, en el caso de las muestras tratadas en atmósfera de Ar, se ha alcanzado un nivel de orden superior.

También se ha comprobado que la periodicidad de la nanoestructura también es muy similar a la longitud de onda del láser. Y finalmente, otro hecho curioso es que las superficies de las muestras tratadas con Ar presentan algunos colores que se modifican cuando cambia el ángulo de iluminación. La Figura 25 muestra el ejemplo de colores que se han obtenido con cuatro ángulos de iluminación diferentes. Se propone que el alto grado de ordenamiento de la nanoestructura es capaz de crear una red de difracción que proporciona algunos colores a la muestra dependiendo del ángulo de iluminación.

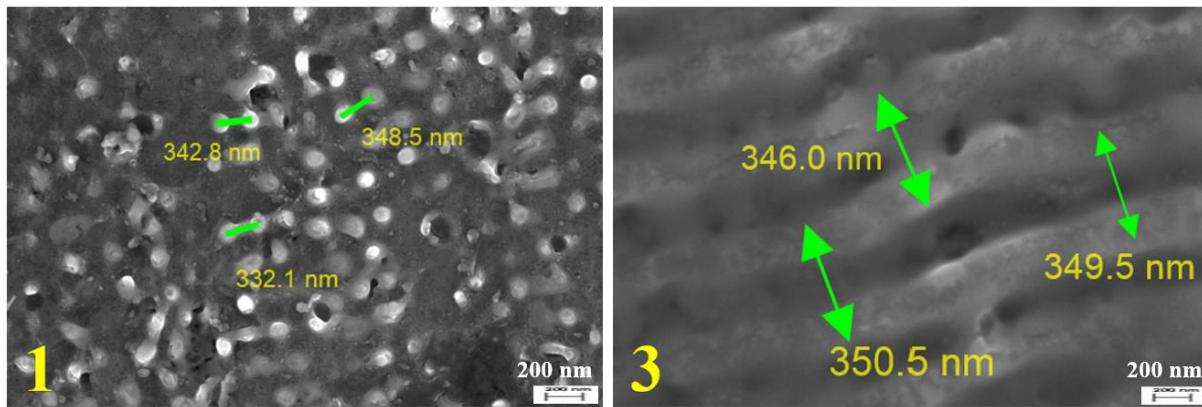


Figura 24: Imágenes FESEM de la muestra 1 y 3 en la Figura 23 en atmósferas de Argón a una distancia más cercana. Los nano-puntos y ondas muestran una distancia y periodicidad cerca de la longitud de onda del espectro ultravioleta, 355 nm.

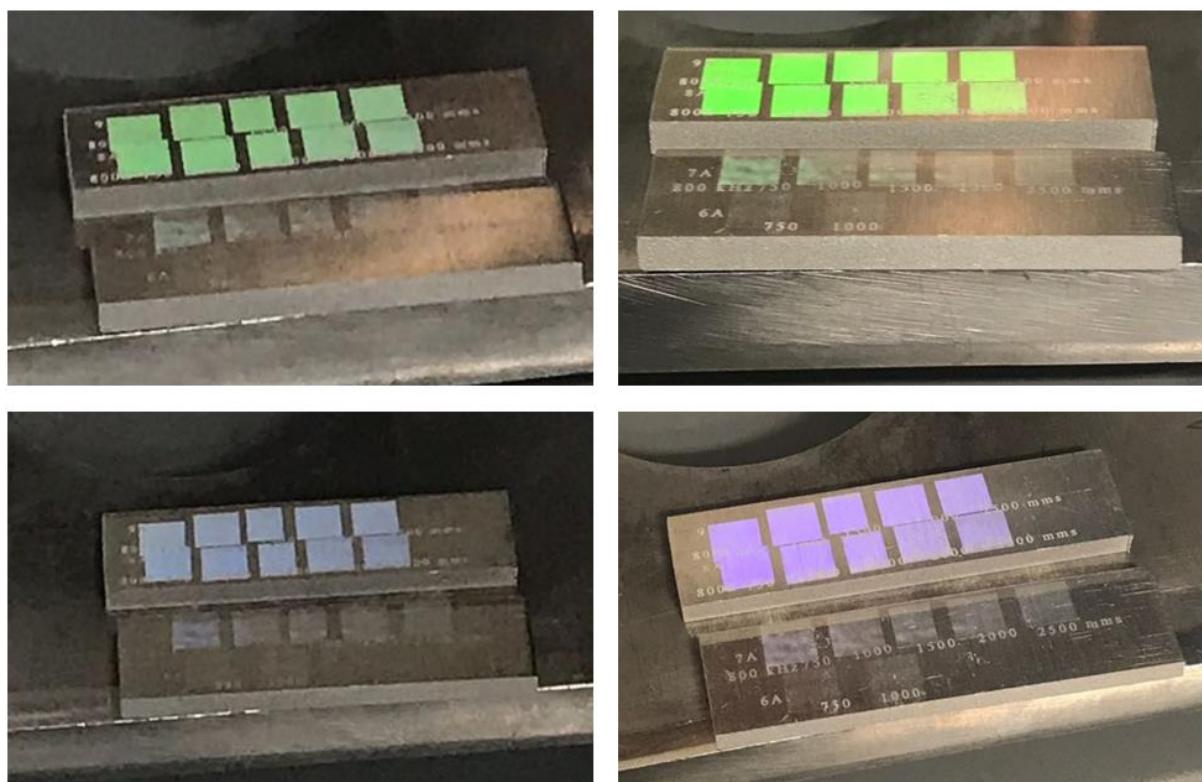


Figura 25: Las imágenes muestran cuatro posiciones diferentes de la muestra después de haber sido irradiadas con láser UV en atmósfera de Argón, donde ilumina colores como el verde, el azul y el violeta.

A3. CONCLUSIONES

En este estudio, se ha investigado experimentalmente la interacción de láseres de pulsos cortos (sub-nano) en Aluminio 6061 mediante el uso de radiación ultravioleta y radiación infrarroja. El objetivo principal es analizar la generación de nano y microestructuras en las estas superficies metálicas.

Los resultados obtenidos de todos los experimentos que se realizaron con el láser infrarrojo muestran que la interacción que se produce en el Al6061 es principalmente térmica. El único cambio que se observa en este estudio cuando modificamos los parámetros del láser es que la cantidad de material que funde aumenta a medida que aumenta el valor de la fluencia. Con una cantidad suficiente de fluencia, la fusión tiene lugar cubriendo toda la superficie.

En el caso de los experimentos que se llevaron a cabo utilizando el láser ultravioleta, se observa que se generan estructuras de fusión o de ablación dependiendo de las condiciones láser y es posible alcanzar alto grados de orden. Se ha observado que el valor de fluencia es el parámetro principal que determina las modificaciones inducidas en la superficie. Para un nivel suficiente de fluencia, se comienzan a formar micro y nanoestructuras en la muestra. Sin embargo, si el valor de fluencia es demasiado bajo, solo se obtiene una capa muy delgada de material fundido.

Se pueden obtener altos valores de fluencia utilizando baja frecuencia ya que la energía por pulso es mayor, mientras que los valores bajos de fluencia se pueden obtener al trabajar con alta frecuencia. Se encuentra que, con valores altos de fluencia, es más probable que ocurra el proceso de ablación. Mientras que, para los valores intermedios de fluencia se comienzan a formar en la superficie de la muestra nanoestructuras como ondulaciones y nano-puntos. La distancia entre los nano-puntos y la periodicidad de las ondas que se forman está cerca de la longitud de onda de la irradiación láser, lo que indica que las ondas generadas se pueden clasificar como una estructura LSFL-I. Además, se ha establecido que, controlando la superposición entre las líneas de exploración para homogeneizar la distribución de energía en la dirección perpendicular del movimiento del láser, es posible obtener algunas estructuras homogéneas en un amplio rango de áreas en la superficie. Esto se ha demostrado experimentalmente reduciendo la distancia de las líneas de escaneo hasta 5 micras.

También hemos estudiado la influencia de la energía de incubación en la superficie de Aluminio. El efecto de la energía de incubación se asocia con la distancia entre dos puntos de láser en función del escaneo de velocidad y la frecuencia utilizada. Los resultados de este estudio muestran que la energía de incubación tiene mucho menos efecto que la fluencia en la generación de micro y nanoestructuras en el proceso de ablación y fusión.

Otro aspecto importante a considerar en el tratamiento láser es la dirección de polarización del láser. Los resultados obtenidos indican que la interacción es más fuerte cuando el láser se mueve en paralelo a la dirección de polarización.

La influencia de la atmósfera durante los tratamientos con láser también juega un papel importante en la interacción del láser y el material. En atmósfera de Argón, las nanoestructuras formadas están más orientadas y bien ordenadas, creando una red de

difracción que proporciona colores a la muestra. Podemos observar diferentes colores en la muestra dependiendo del ángulo de iluminación.

En consecuencia, el uso de láseres UV emitiendo pulsos de varios centenares de picosegundos abre nuevas oportunidades en el desarrollo de nanoestructuras en metales superficiales y ello permite abrir nuevas líneas de investigación que pueden cubrir el análisis de su uso en diferentes aplicaciones: hidrofobicidad, hielofobicidad, decoración, aplicaciones antibacterianas, etc. Además, también se requieren esfuerzos de investigación para escalar estos tratamientos a muestras grandes con el fin de definir cómo transferir los parámetros de los tratamientos láser que se han permitido optimizar los resultados en muestras pequeñas a muestras de grandes dimensiones.

Los resultados de este proyecto se han presentado en el Congreso Nacional de Materiales que se ha celebrado del 4 al 6 de julio de 2018 en Salamanca. Fue una presentación oral titulada; Nanostructures in Al surfaces induced by interaction with UV ps-lasers, siendo los autores Z. Binti-Haron, J.A. Rojo, L.A. Angurel, G.F. de la Fuente, R. Navarro.