

Universidad Autónoma de Baja California
Instituto de Ingeniería
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



**Método para la generación de fotocorriente inducida mediante irradiación láser
en la cerámica policristalina YSZ y sus posibles aplicaciones.**

Tesis para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

PRESENTA

David Orlando Reyes Valdez

Director de Tesis

Dr. Oleg Sergiyenko

Co-Director

Dr. Santiago Camacho López

Mexicali B.C. Abril 2023

Mexicali, Baja California, México
2023

Resumen de la tesis que presenta **David Orlando Reyes Valdez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en optoelectrónica.

Método para la generación de fotocorriente inducida mediante irradiación láser en la cerámica policristalina YSZ y sus posibles aplicaciones.

El mecanismo típico de formación de guías de onda en materiales transparentes utilizando láseres de pulsos ultracortos, se debe a un cambio en la densidad del material causado por el rompimiento dieléctrico local dada la alta intensidad del pulso, lo cual se ve reflejado en el cambio del índice de refracción.

En el caso de la cerámica nanopolicristalina transparente de Zirconia estabilizada con Itrio (YSZ), debido a la dureza del material, este no presenta compresión, sin embargo, es posible la escritura de guías de onda utilizando láseres de femtosegundos con una irradiancia mucho menor que la habitual.

En un trabajo previo de Castillo et al (2012), se ha planteado la posibilidad de que la formación de guías de onda en cerámicas transparentes de YSZ, utilizando láseres de pulsos ultra-cortos, se deba a la modificación en la densidad de vacancias de oxígeno en el material; lo cual modifica la permitividad eléctrica y por lo tanto induce un cambio en el índice de refracción.

En este trabajo, se estudia la modificación en la densidad de vacancias de oxígeno y su relación con el cambio de índice de refracción en el material, a través de la medición de fotocorriente inducida en la cerámica mediante irradiación láser de pulsos ultracortos, así como sus posibles aplicaciones.

Palabras clave: Fotocorriente, ultra-cortos, YSZ, vacancias, oxígeno, índice, refracción.

Abstract of the thesis presented by **David Orlando Reyes Valdez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in optics with orientation in optoelectronics.

Method for the generation of photocurrent induced by laser irradiation in YSZ polycrystalline ceramics and its possible applications.

The typical mechanism for the formation of waveguides in transparent materials using ultrashort lasers pulse is due to a change in the density of the material caused by local dielectric breakdown given the high intensity of the pulse, which is reflected in the change in refractive index.

In the case of transparent Yttrium-stabilized Zirconia (YSZ) nanopolycrystalline ceramic, due to the hardness of the material, it does not present compression, however, it is possible to write waveguides using femtosecond lasers with an irradiance much lower than the usual.

In a previous work by Castillo et al (2012), the possibility has been raised that the formation of waveguides in transparent YSZ ceramics, using ultrashort pulsed lasers, is due to the modification in the density of oxygen vacancies in the material; which modifies the electric permittivity and therefore induces a change in the refractive index.

In this work, the modification in the density of oxygen vacancies and its relationship with the change in the refractive index in the material is studied, through the measurement of photocurrent induced in ceramics by means of ultrashort pulse laser irradiation, as well as its possible applications.

Keywords: Photocurrent, ultra-short, YSZ, vacancies, oxygen, index, refraction.

Dedicatoria

Dedico el resultado de este trabajo a mi familia, en especial a mis padres, Jaime Alonso Reyes López y Rosa Elvira Valdez Beltrán, sin ustedes nada de lo que hago sería posible, muchas gracias por apoyarme en todo momento y sobre todo por nunca dejarme desistir.

Agradecimientos

A mi esposa Diana, por su paciencia, apoyo y calma incondicional, sobre todo en los más difíciles.

A mi familia, por animarme y apoyarme en todo momento.

A mis directores de tesis: Dr. Oleg Sergiyenko y Dr. Santiago Camacho, por sus consejos y saber guiarme durante esta investigación.

A los miembros de mi comité evaluador los Dres. Julio César Rodríguez Quiñones, Vira Tyrsa, Daniel Hernandez Balbuena y Wendy Flores Fuentes por sus comentarios y sugerencias.

Al Dr. Luis Davila por su valiosa ayuda al realizar los experimentos.

Al Dr. Javier Garay por proporcionar las muestras utilizadas en este estudio y sus observaciones y comentarios para la interpretación de los resultados.

Al CONACYT y proyecto de investigación por su apoyo económico.

Tabla de contenido

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	x
Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.3 Hipótesis	5
1.4 Objetivos	6
1.4.1 Objetivo general	6
1.4.2. Objetivos específicos.....	6
Capítulo 2.	7
Cerámica policristalina YSZ.....	7
2.1 Método de sintetizado	8
2.2 Sintetizado de la cerámica YSZ	11
2.3 Propiedades ópticas del material	12
2.4 Propiedades eléctricas del material	15
Capítulo 3.	20
Procesamiento láser de materiales	20
3.1. Pulsos láser.....	21
3.1.1. Duración del pulso.....	21
3.1.2. Intensidad (Irradiancia).....	22
3.1.3. Potencia.....	24
3.1.4. Energía	24
3.1.5. Fluencia.....	25
3.2. Frecuencia de repetición.....	25
3.3. Ablación	26
Capítulo 4	27
Sensor de intensidad láser para aplicaciones biomédicas	27

Capítulo 5	30
Metodología	30
5.1. Preparación de las cerámicas para el experimento	30
5.2. Descripción del experimento	32
5.3. Ajuste exponencial de las mediciones experimentales	35
5.4. Circuito amplificador transimpedancia	36
5.5. Prototipo del sensor de intensidad láser	38
5.5. Sistema de captura de información.....	42
Capítulo 6	44
Resultados y discusión	44
6.1 Irradiaciones sin enfocar el haz incidente	44
6.2 Irradiaciones con el haz incidente enfocado	46
6.3 Irradiaciones disminuyendo la distancia entre los electrodos	56
6.4 Cerámica sometida a recocido.....	62
6.5. Implementación de la montura diseñada	62
6.6. Replica de las mediciones	63
Capítulo 7	68
Conclusiones	68
Trabajo futuro	70
Literatura citada.....	71

Lista de figuras

Figura		Página
1	(a) Transmisión, (b) reflexión y (c) coeficiente de absorción contra el tiempo de recocido, las mediciones se realizaron usando luz a 633 nm. Y un recocido a 750 °C en aire (Alaniz et al. 2009).....	2
2	Mediciones del coeficiente de absorción para Tb:ZrO ₂ comparadas con el modelo de difusión de oxígeno (Hardin et al. 2013).....	4
3	(a) Diagrama esquemático de los principales componentes de un sistema CAPAD. (b) Fotografía de un aparato CAPAD durante un experimento. Sistema construido en la Universidad de California, Riverside (Garay 2010).....	8
4	(a) Diagrama esquemático de la conglomeración de cristales y la formación de poros en el proceso de densificación de polvos. (b) Diferentes mecanismos de transporte de material (Garay 2010)	9
5	Transmisión (a) , reflexión (b) , y coeficiente de absorción (c) , para varios tiempos de procesado (10, 11 y 12 min). Para las longitudes de onda del espectro visible (Alaniz et al. 2009).....	12
6	Fotografía de la cerámica 8YSZ sobre texto en una mesa luminosa, las muestras muestran variación en su color y cada una fue sometida a diferentes tiempos de procesado: (a) 10 min; (b) 11 min; (c) 12 min (Casolco, Xu, and Garay 2008).....	13
7	Difusión de Oxígeno en la Circona en función de la cantidad de dopante (Oishi y Ando 1985).....	14
8	Diversos procedimientos aplicables a la medicina pueden ser aplicados, aprovechando las propiedades de la luz láser, como lo son cirugías, estudio del cerebro mediante microscopia o utilizar fibra óptica para transmitir señales de diversas partes del cuerpo (Donaldson et al., 2013; Park et al., 2013; Doronina et al., 2011).....	28
9	Acabado de la superficie de la cerámica durante las diferentes etapas de pulido, imágenes tomadas en reflexión con un objetivo de 4x.....	31
10	(a) Emparedado de la cerámica para aumentar rigidez. (b) Corte de la cerámica. (c) Electrodo de cobre para la medición de fotocorriente inducida.....	31
11	Arreglo experimental.....	33
12	Señales medidas en el osciloscopio: En amarillo se muestra la señal de un fotodiodo colocado después de la cerámica, cual nos indica los ciclos de exposición láser. En morado se muestra la señal de medición de fotocorriente sin utilizar el circuito amplificador. Y en cian se muestra la señal de fotocorriente después de ser amplificada.....	34

13	Configuración del circuito transimpedancia.....	37
	Imágenes de microscopia óptica de la muestra irradiada. (a) Imagen en reflexión; (b) imagen en transmisión donde se observa el esclarecimiento de la muestra en la zona irradiada.....	32
14	Configuración recomendada por el fabricante de los circuitos LTC6268 y LT1008 para medir la fotocorriente inducida en la cerámica YSZ.....	37
15	Circuitos impresos para la medición de fotocorriente inducida en la cerámica YSZ, empleando los integrados LT1008, LTC6268 y LTC6244 de izquierda a derecha (medidas en mm).....	38
16	Imagen de la unión entre la cerámica y el electrodo de cobre unidos con pintura de plata, se puede apreciar una clara separación entre ambos.....	39
17	Diseño de la primera alternativa para montura de la cerámica.....	40
18	Segundo diseño de montura con electrodos móviles.....	41
19	Diseño final de la montura.....	42
20	Programa de LabView para la adquisición de datos de un sensor de temperatura de 5V con Arduino como adquirente.....	43
21	Imágenes de microscopia óptica de la muestra irradiada. (a) Imagen en reflexión; (b) imagen en transmisión donde se observa el esclarecimiento de la muestra en la zona irradiada.....	44
22	Medición de voltaje asociado a la fotocorriente inducida a la salida del amplificador transimpedancia (azul) y ciclos de exposición láser (rojo).....	45
23	Irradiaciones realizadas a 1 kHz, imágenes de microscopia utilizando un microscopio óptico. (a) Imagen tomada en reflexión con el fin de observar la referencia generada por ablación láser. (b) Imagen obtenida en transmisión inmediatamente después de realizar las irradiaciones. (c) Imagen tomada en transmisión 24 horas después de realizar las irradiaciones.....	46
24	Imágenes de microscopia óptica que muestran la cerámica en zona irradiada con pulsos láser de 270 fs a 250 kHz. (a) Imagen obtenida en transmisión; (b) imagen obtenida en reflexión.....	48
25	(a) Señal obtenida irradiando la cara de la muestra y (b) el procesamiento de la misma utilizando Matlab.....	49
26	Curvas experimentales de generación fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma Ce^{At} (rojo). (a) Curva de generación durante el tercer ciclo de irradiación. (b) Curva de generación durante el cuarto ciclo de irradiación.....	50

27	Curvas experimentales de generación fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma De^{Bt} (rojo). (a) Curva de relajación durante el tercer ciclo de irradiación. (b) Curva de relajación durante el cuarto ciclo de irradiación.....	51
28	(a) Comparación del logaritmo natural de las curvas de generación de fotocorriente y sus tiempos de difusión característicos para diferentes ciclos consecutivos de irradiación. (b) Comparación del logaritmo natural de las curvas de relajación de fotocorriente y sus tiempos de relajación característicos, para diferentes ciclos consecutivos de irradiación.....	52
29	Comparación de los tiempos de generación (a) y relajación (b) de fotocorriente inducida como función del número de ciclos de exposición láser, para diferentes fluencias por pulso.....	55
30	Señal obtenida irradiando la muestra con una separación entre electrodos de 1 mm utilizando una fluencia de irradiación de 1.83mJ/cm ²	56
31	Curvas experimentales de generación fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma Ce^{At} (rojo). (a) Curva de generación durante el tercer ciclo de irradiación. (b) Curva de generación durante el cuarto ciclo de irradiación.....	57
32	Curvas experimentales de generación fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma De^{Bt} (rojo). (a) Curva de relajación durante el tercer ciclo de irradiación. (b) Curva de relajación durante el cuarto ciclo de irradiación.....	58
33	Comparación del logaritmo de las curvas de generación y relajación de fotocorriente de las diferentes exposiciones.....	59
34	Comparación de los tiempos de generación (a) y relajación (b) de fotocorriente inducida como función del número de ciclos de exposición láser, para diferentes fluencias por pulso.....	61
35	Montura seleccionada para realizar las irradiaciones y adecuación para los electrodos.....	63
36	Montura y circuito de medición montado al arreglo óptico para las irradiaciones.....	64
37	Medición de la transmisión de luz láser en la cerámica durante las irradiaciones realizadas a frecuencias de repetición de 100 kHz y 150 kHz a una fluencia $F=158m J/cm^2$. Podemos observar que en ambos casos hay una disminución de la transmisión que aumenta con el tiempo durante los periodos de irradiación.....	65
38	Medición de la transmisión de luz láser en la cerámica durante las irradiaciones realizadas a frecuencias de repetición de 100kHz (izquierda) y 150kHz (derecha) a una fluencia $F=158mJ/cm^2$	65
39	Medición de la transmisión de luz láser en la cerámica durante las irradiaciones realizadas a frecuencias de repetición de 150 kHz a una fluencia $F=174m J/cm^2$, se	66

puede apreciar una disminución abrupta de la transmisión de la luz, posiblemente por la presencia de fracturas en la muestra.....

40 Imagen de microscopio que muestran la cerámica antes (izquierda) y después (derecha) de la irradiación. La muestra presenta daño catastrófico después de las irradiaciones..... 67

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Tiempos de generación y relajación de fotocorriente para diferentes fluencias de irradiación, los diferentes tiempos corresponden a cada una de las exposiciones realizadas. Las mediciones se realizaron colocando los electrodos a 4 mm de distancia entre sí.....	40
2	Tiempos de generación y relajación de fotocorriente para diferentes fluencias de irradiación, los diferentes tiempos corresponden a cada una de las exposiciones realizadas. Las mediciones se realizaron colocando los electrodos a 1 mm de distancia entre sí.....	42

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

Debido a sus propiedades las cerámicas han sido ampliamente estudiadas para muy diversas aplicaciones. Una cerámica que tiene mucha importancia desde hace tiempo en múltiples áreas de aplicación tecnológica, como la elaboración de dispositivos biocompatibles, fotocerámicos, aislantes térmicos, celdas de combustible, joyería, entre otras, es la cerámica de Zirconia estabilizada con Itrio (YSZ por sus siglas en inglés).

Desde el 2015, como parte de un trabajo de investigación binacional liderado por el Dr. Guillermo Aguilar en la Universidad de California Riversaid y el Dr. Santiago Camacho López del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada; se estudia la cerámica transparente YSZ como implante craneal, cuyo objetivo es el desarrollo de una plataforma para el diagnóstico y tratamiento terapéutico no invasivo del tejido cerebral mediante técnicas primordialmente ópticas. Se planea que el implante reemplace una región del cráneo y permita la incidencia y recolección de luz en el cerebro; uno de los objetivos de este proyecto es incluir fibra óptica acoplada a este implante para llevar la luz a diferentes regiones del cerebro, para esto, es necesario escribir guías de onda en el implante con la finalidad de acoplar la luz en las fibras.

En un estudio realizado por Castillo et al. (2012) se reportó por primera vez la escritura de guías de onda en la cerámica policristalina YSZ, esto utilizando energías por pulso de unos cuantos nanojoules, muy por debajo de las energías utilizadas usualmente en materiales de uso común en la escritura láser de guías de onda (Borca et al., 2007; Torchia et al., 2007; Torchia et al., 2008a, 2008b). Usualmente el mecanismo de escritura de guías de onda utilizando láseres de pulsos ultracortos, se debe a una compactación del material, causada por el rompimiento dieléctrico local seguido de la formación y expansión del plasma, dada la alta irradiancia del haz incidente, esto se ve reflejado en un cambio en la densidad del material en la vecindad de la zona irradiada, lo cual ocasiona un cambio positivo en el índice de refracción y por lo tanto da lugar a la creación de una guía de onda.

Sin embargo, en la cerámica policristalina YSZ, el mecanismo de escritura de guías de onda se desconoce, ya que debido a la baja fluencia utilizada y a la dureza del material, el mecanismo descrito anteriormente no puede ser el causante del cambio de índice de refracción en la cerámica.

La cerámica policristalina utilizada en el proyecto de ventanas al cerebro, es sintetizada mediante el método CAPAD (Current Activated Pressure Assisted Densification), una de las características inherentes a este método de sintetizado, es la generación de vacancias de oxígeno en el material, como defecto; esto se debe a que las altas presiones y temperaturas a las que es sometido el material precursor (polvo constituido de nanocristales de ZrO_2) en vacío, ocasionan que el oxígeno dentro de la estructura de la cerámica, se difunda al ambiente (Casolco et al., 2008). En la cerámica las vacancias de oxígeno se comportan como centros de color (Alaniz et al., 2009), esto se debe a que para conservar el equilibrio de cargas en la estructura de la cerámica, las vacancias, que tienen carga positiva, atrapan uno o dos electrones. Esto se puede expresar en notación Kroger-Vink (Kröger y Vink, 1956) de la siguiente manera:



dónde:

$V_{\ddot{O}}$: Vacancias de oxígeno con dos cargas positivas

e' : Un electrón

$V_{\dot{O}}$: Vacancias de oxígeno con una carga positiva

En estudios de recocido en la cerámica policristalina YSZ (Alaniz et al., 2009) se ha observado una relación directa entre las propiedades ópticas de la cerámica y la concentración de vacancias de oxígeno del material; al someter la cerámica a altas temperaturas en atmósfera de oxígeno se observa cómo se incrementan la transmisión y la reflexión del material, de igual manera se reporta una disminución en el coeficiente de absorción del material (figura 1). Esto nos sugiere un cambio en el índice de refracción del material.

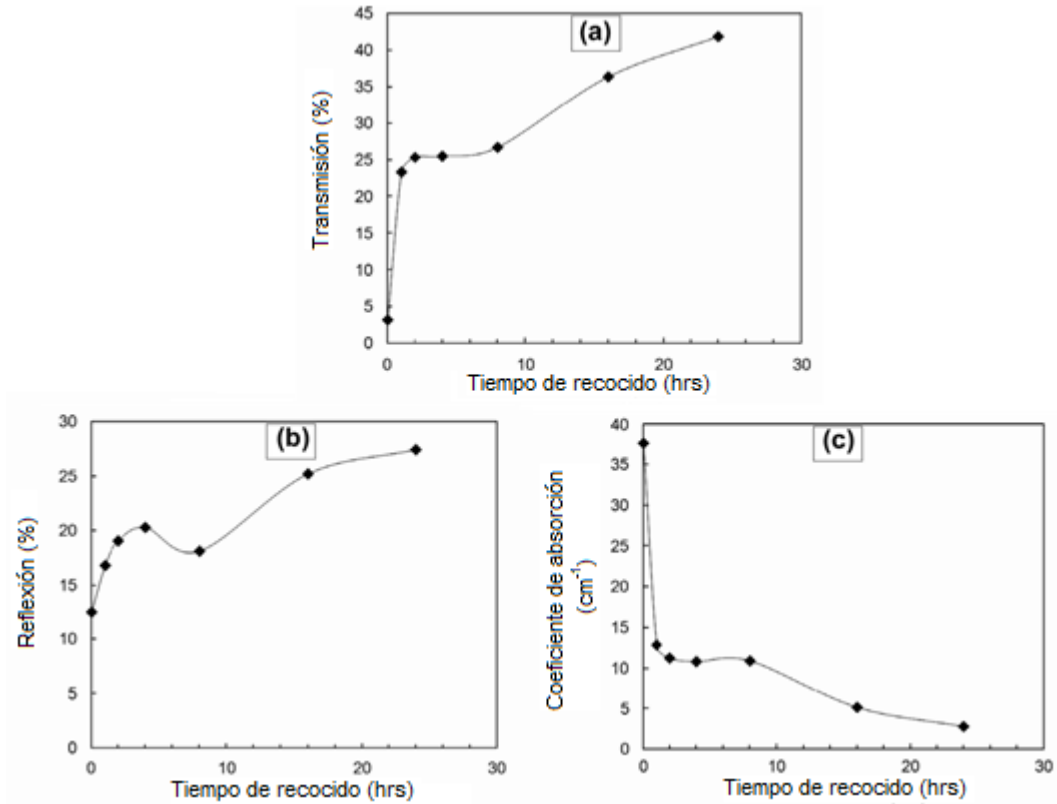


Figura 1. (a) Transmisión, (b) reflexión y (c) coeficiente de absorción en función del tiempo de recocido, las mediciones se realizaron usando luz a 633 nm. Y un recocido a 750 °C en aire (Alaniz et al., 2009).

Se ha reportado que modificar la densidad de vacancias de oxígeno afecta la permitividad del cristal de YSZ (Henn et al., 1995). Como se sabe, un cambio en la permitividad representa un cambio en el índice de refracción del material (Castillo et al., 2012) (Ecuación 2).

$$\epsilon(YSZ) \propto \frac{1}{[V_0]} ; n(YSZ) \propto \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \therefore n(YSZ) \propto \sqrt{\frac{1}{[V_0]}} \quad (2)$$

dónde:

$\epsilon(YSZ)$: Permitividad eléctrica del material

$n(YSZ)$: Índice de refracción del material

V_0 : Vacancias de oxígeno con una carga positiva

Como se mencionó anteriormente de acuerdo a (Alaniz et al., 2009) el coeficiente de absorción disminuye conforme se somete la cerámica YSZ a un proceso de recocido; basado en esto (Hardin et al. 2013) han determinado experimentalmente los tiempos de difusión de oxígeno en la cerámica YSZ, los cuales son acordes a los obtenidos teóricamente. Esto se realizó

suponiendo que el decremento del coeficiente de absorción β de la cerámica, se debe a la disminución en la concentración de vacancias de oxígeno con electrones atrapados $[V_{\dot{o}}]$. Suponiendo que existe una relación proporcional entre el coeficiente de absorción y la concentración de las vacancias se puede escribir (Hardin et al., 2013):

$$\beta \propto [V_{\dot{o}}] \quad (3)$$

Existe además, un modelo para la difusión de oxígeno en el material, el cual se obtiene partiendo de la segunda ley de Fick, que predice el cambio de vacancias de oxígeno, en este caso, como función del tiempo, para condiciones no estacionarias. Considerando la geometría de la oblea (Hardin et al., 2013):

$$[\overline{V_{\dot{o}}}] (t) = \frac{1}{h} \int_0^h [V_{\dot{o}}](x, t) dx = \frac{8[V_{\dot{o}}]_0}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \exp\left(-\left[\frac{(2j+1)\pi}{h}\right]^2 Dt\right) \quad (4)$$

El cual se puede aproximar muy bien a la siguiente expresión:

$$\frac{[\overline{V_{\dot{o}}}]}{[V_{\dot{o}}]_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5)$$

dónde:

$[\overline{V_{\dot{o}}}]$ es la concentración de vacancias de oxígeno promedio dependiente del tiempo.

$[V_{\dot{o}}]_0$ es la concentración inicial de vacancias de oxígeno.

τ es el tiempo de difusión, dado por $\tau = \frac{h^2}{\pi^2 D}$.

h es el espesor de la oblea.

D es la difusividad del material.

El tiempo de difusión se encuentra en función del espesor de la oblea h y de la difusividad D , de la especie difusora; entre más grande la difusividad menor será el tiempo de difusión.

Debido al comportamiento exponencial en el decremento del coeficiente de absorción, al aumentar el tiempo de recocido, y dado que el modelo de difusión del oxígeno presenta este mismo comportamiento, se puede determinar experimentalmente el tiempo de difusión, y compararlo con el tiempo de difusión obtenido a partir de la expresión 5, utilizando la constante de difusividad D , para el oxígeno a la temperatura de recocido (Manning, 1997). Comparando estos resultados se observa que el tiempo de difusión experimental y teórico son muy similares entre sí, por lo que se puede concluir que efectivamente, es la supresión de vacancias de oxígeno lo que modifica el coeficiente de absorción del material.

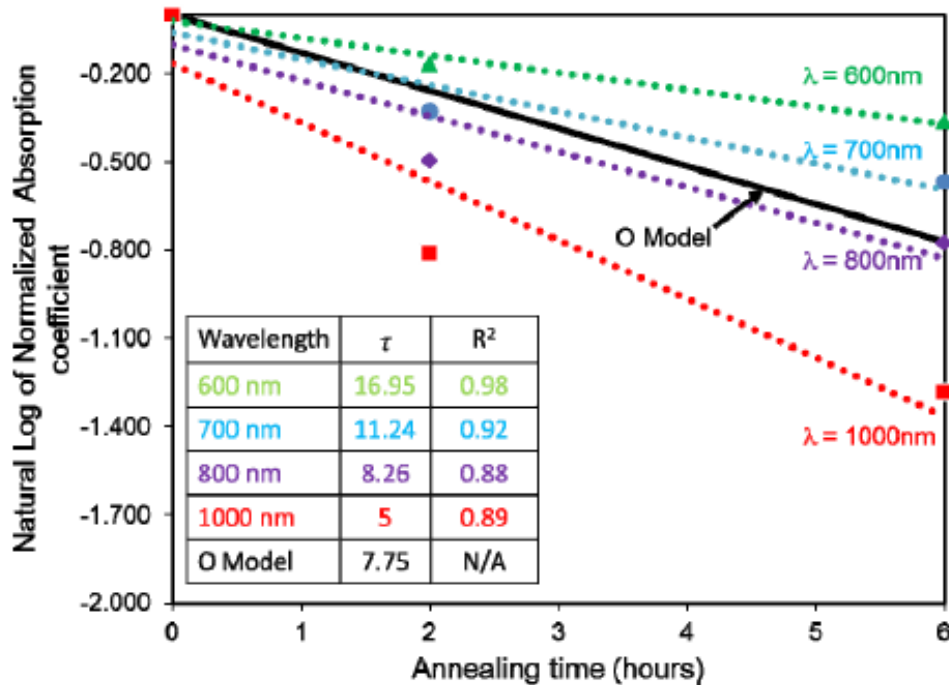


Figura 2. Mediciones del cambio en el coeficiente de absorción para Tb:ZrO₂ comparadas con el modelo de difusión de oxígeno (Hardin et al. 2013).

1.3 Hipótesis

Si observamos la ecuación 1, está sugiere que hay dos posibilidades para controlar las vacancias de oxígeno producidas en el material, la primera es cambiar la concentración de vacancias de oxígeno con dos electrones $V_{\dot{O}}$, o bien desacoplar un electrón de $V_{\dot{O}}$ para producir vacancias de oxígeno con un solo electrón $V_{\dot{O}}$ (Casolco et al. 2008).

Tomando lo anterior en consideración podemos sugerir dos hipótesis para el mecanismo causante del cambio de índice de refracción en la cerámica policristalina YSZ, durante la irradiación láser con pulsos ultracortos:

- a) La densidad de vacancias de oxígeno en la cerámica se ve modificada por la difusión del oxígeno del ambiente de vuelta a la cerámica, ocupando dichas vacancias, esto ocasionado por los efectos térmicos que produce el haz incidente.
- b) La densidad de carga en las vacancias de oxígeno de la cerámica se modifica dado que los electrones, atrapados en las vacancias, se desacoplan debido a que un pulso láser ultracorto implica un campo electromagnético muy intenso.

Podemos suponer que, si el segundo de estos dos mecanismos propuestos es el responsable del cambio del índice de refracción del material, será posible medir una corriente eléctrica ocasionada por los electrones desacoplados de las vacancias de oxígeno. Por lo tanto, durante la irradiación láser de la cerámica, al producirse la modificación de las propiedades ópticas del material, debe ser posible medir una corriente eléctrica.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es estudiar el mecanismo físico que da lugar al cambio de índice de refracción de la cerámica policristalina YSZ, durante la irradiación de la cerámica con pulsos láser ultracortos (fs), con el propósito de comprender la escritura láser de guías de onda en este material.

1.4.2. Objetivos específicos

Confirmar la existencia de fotocorriente inducida en la cerámica durante la irradiación con pulsos láser de femtosegundos.

Correlacionar la fotocorriente inducida con el cambio en las propiedades ópticas de la cerámica YSZ y, por lo tanto, con la modificación de vacancias de oxígeno en el material.

Determinar si existe un umbral de irradiación que dé lugar a cambios permanentes o transitorios en las propiedades ópticas de la cerámica.

Capítulo 2.

Cerámica policristalina YSZ

Carter y Norton 2013 definen a las cerámicas como materiales que tienen enlaces covalentes, iónicos y en algunos casos metálicos, mezclados en su estructura; los cuales consisten en arreglos de átomos interconectados. Las cerámicas también se pueden definir como un sólido, no metálico e inorgánico (Richerson, 2012), aunque existen sus excepciones como es el caso del diamante (el cual es una cerámica orgánica). Las cerámicas en general tienen entre sus características el ser frágiles, tener una pobre conducción de calor y electricidad, ser fuertes contra la compresión, ser químicamente inertes y en algunos casos son transparentes. En el caso específico de las cerámicas policristalinas, las cuales tienen una estructura que consiste en una gran cantidad de granos, los cuales, dependiendo de su tamaño, forma y orientación, juegan un papel clave en las propiedades macroscópicas de la cerámica; éstas presentan una o más fases en su constitución, con su propia estructura, composición y propiedades. El controlar el tipo, tamaño, distribución y cantidad de estas fases, permite controlar las propiedades de la cerámica. La microestructura de estas cerámicas a menudo es resultado de la forma en la que fueron procesadas, por lo que podemos decir, que las propiedades de las cerámicas policristalinas dependen de su estructura y procesado. Una de las propiedades de las cerámicas policristalinas, que le da ventaja sobre las cerámicas comunes es su alta dureza, la cual depende del tamaño del grano y de la frontera de grano. A menor tamaño de grano mayor será la dureza de la cerámica.

Una cerámica policristalina que ha sido ampliamente estudiada, es la cerámica YSZ, esto se debe a sus diversas aplicaciones basadas en sus propiedades mecánicas como su alta dureza, su estabilidad química y térmica, así como su biocompatibilidad; actualmente la posibilidad de sintetizar esta cerámica de tal forma que ésta resulte transparente, ha hecho que el estudio de sus propiedades ópticas cobre mucha importancia.

2.1 Método de sintetizado

La cerámica policristalina YSZ puede ser sintetizada por varios métodos, aquí describiremos el método por el cual fueron elaboradas las muestras utilizadas en este trabajo, las cuales fueron sintetizadas en el grupo del Dr. Javier Garay en la Universidad de California en San Diego (UCSD) utilizando el método CAPAD (Current Activated, Pressure Assisted Densification). Existen métodos similares de síntesis como SPS (Spark Plasma Sintering), FAST (Field-Assisted Sintering Technique) y PECS (Pulsed Electric-Current Sintering). Sin embargo, con CAPAD se pueden densificar polvos totalmente, en tiempos y a temperaturas menores en comparación con los métodos tradicionales. Los tiempos habituales de este método se encuentran alrededor de los 20 minutos, comparados con los tiempos usuales de otros métodos lo cuales toman horas (Garay, 2010).

El aparato utilizado por el método CAPAD consiste típicamente por una cámara de vacío, electrodos capaces de entregar la corriente y presionar los polvos, y una fuente de poder que pueda entregar altas corrientes eléctricas a voltajes relativamente bajos, en la figura 3 se muestra un sistema CAPAD construido en la Universidad de California en Riverside (Garay, 2010), el cual fue utilizado para sintetizar las muestras utilizadas en este trabajo.

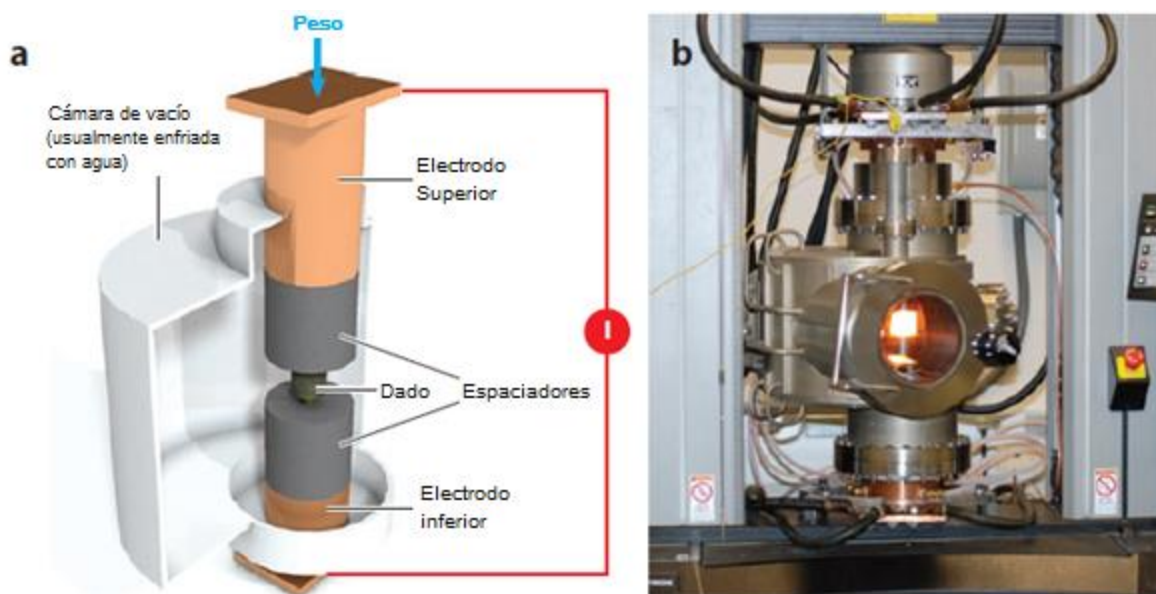


Figura 3. (a) Diagrama esquemático de los principales componentes de un sistema CAPAD. (b) Fotografía de un aparato CAPAD durante un experimento. Sistema construido en la Universidad de California en Riverside (Garay, 2010).

El proceso de síntesis de la cerámica YSZ consiste en colocar los polvos precursores, de los materiales a procesar, en un dado (usualmente de carbono, debido a su capacidad de conducción térmica y eléctrica), el cual se coloca entre los electrodos; se aplica una corriente que va desde los 1,000 A hasta los 10,000 A con un voltaje de 10 V a 15 V, máximo. Al mismo tiempo los precursores se someten a una fuerza en un rango que va desde los 50 kN hasta los 250 kN. Una de las ventajas de este proceso es que es extremadamente versátil debido a que se pueden controlar los parámetros de procesamiento, como son la velocidad de calentamiento y enfriamiento, la temperatura máxima alcanzada, la velocidad de aplicación y suspensión de fuerza, y la máxima fuerza aplicada, en un rango muy amplio.

La densificación o consolidación, se refiere a remover la porosidad de un polvo que es compactado para formar un material robusto, un material libre de poros (usualmente 95-98%; Garay, 2010). Los polvos a compactar normalmente tienen dos formas distintas de porosidades, interpartículas e intrapartículas, como se muestra esquemáticamente en la figura 4a. Además de los poros en la densificación de polvos se pueden formar conglomerados de cristales simples, por lo que en muchos casos no se puede considerar el tamaño de dichos cristales como el tamaño de grano en las cerámicas.

Existen tres mecanismos principales que puede ocasionar la densificación de polvos: sinterizado, reacomodo de partículas o cristales y deformación plástica

El término sinterizado es comúnmente utilizado para describir la consolidación de un polvo. Aunque esto es un mal uso de la palabra, estrictamente el sinterizado es un mecanismo que ocasiona la densificación, el cual consiste en la solidificación de polvos aplicando altas temperaturas y presión, sin llegar a la fundición del material. De esta forma durante el sinterizado las superficies de las partículas en contacto se unen, formando caminos por los que se puede transportar el material, los cuales tienen forma de cuellos entre dichas partículas. Los diferentes mecanismos por los que se puede transportar el material se muestran esquemáticamente en la figura 4b.

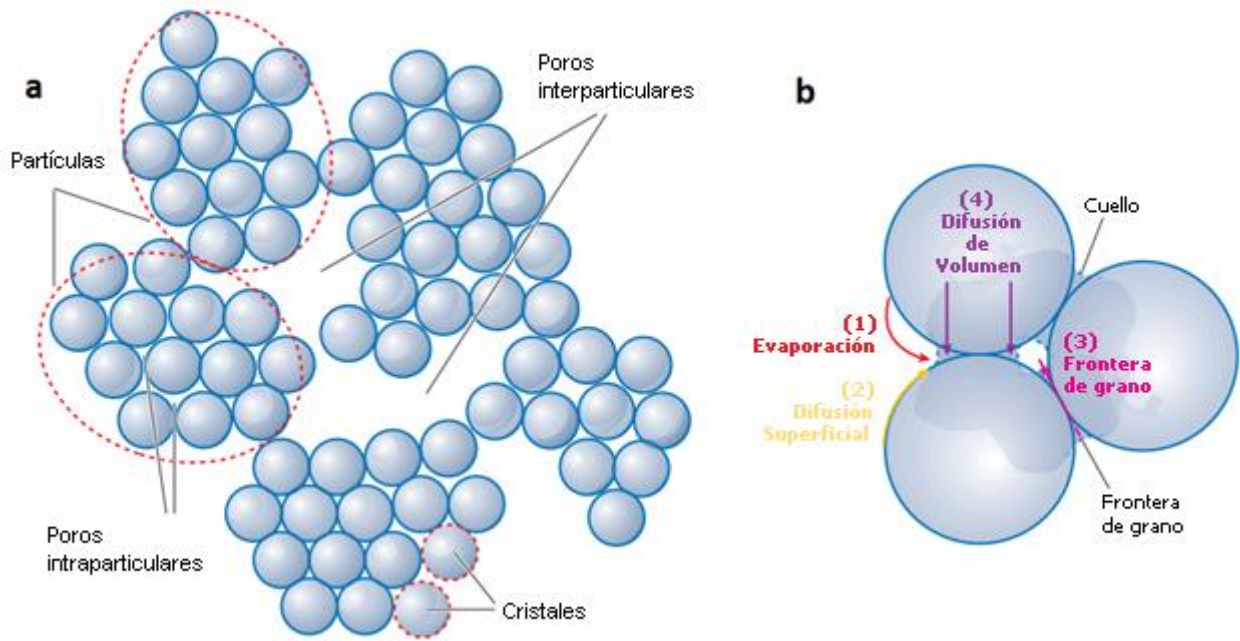


Figura 4. (a) Diagrama esquemático de la conglomeración de cristales y la formación de poros en el proceso de densificación de polvos. (b) Diferentes mecanismos de transporte de material (Garay 2010).

Otro mecanismo para la densificación del material es el reacomodo de partículas, el cual es causado directamente por la presión aplicada sobre los polvos, aunque siguen siendo activadas por el aumento de temperatura y es facilitado por la difusión superficial y/o la difusión de las fronteras de grano. El último mecanismo para la densificación de los polvos es la deformación plástica, la cual ocurre al exceder el límite elástico de compresión de los materiales al aplicar el esfuerzo, lo cual se espera ocurra instantáneamente.

Adicionalmente en el método CAPAD se tienen efectos causados por corriente eléctrica y no solo aquellos ocasionados por la presión aplicada, uno de ellos es la electromigración o transporte de masa mejorado por corriente, el cual es un efecto muy conocido y estudiado debido a su aplicación en la elaboración de circuitos integrados (Ho, 1989).

El rol de la densidad de corriente en la formación de fases y difusividad de material independientemente de la temperatura, se ha examinado en diversos estudios (Anselmi-Tamburini et al., 2005; Garay et al., 2004; Garay et al., 2003; Zhao et al., 2007). En estos estudios se sugiere que los efectos ocasionados por la electromigración se pueden dar a las densidades de corriente observadas en el método CAPAD. De tal manera que si la corriente aumenta, la difusividad de todos los mecanismos de densificación, se ve mejorada.

Una de las características de este método la cual permite la fabricación de cerámicas transparentes, es su alta capacidad de sintetizar materiales nanocristalinos. Como se verá más adelante, el tamaño de los cristales en la estructura del material juega un papel fundamental en la transparencia óptica del material. Tomando en cuenta que disminuir el tiempo y la temperatura de procesado es crucial para retener la estructura nanocristalina, el método CAPAD resulta ideal para fabricar estos materiales.

Otra de las características de interés de este método es que, durante la síntesis de la cerámica YSZ, se forman como defecto, vacancias de oxígeno en el material; esto es debido a que el polvo es sometido a altas presiones y temperaturas, lo que ocasiona que el oxígeno salga de la estructura de la cerámica y se difunda en el dado. Las vacancias de oxígeno toman un papel importante en las propiedades ópticas del material lo cual se verá a detalle más adelante.

2.2 Sintetizado de la cerámica YSZ

Para las muestras estudiadas en este trabajo se utilizaron polvos nanocristalinos 8YSZ comerciales (Tosoh Corporation, Tokyo Japan), con un tamaño de grano reportado de 50 nm, densificados utilizando el método CAPAD. Las muestras fueron preparadas utilizando un dado de grafito con un diámetro interno de 19 mm. La temperatura durante el proceso de síntesis es medida utilizando un par termopar eléctrico tipo k, colocado en un orificio en el dado con una profundidad de la mitad del espesor del dado. El proceso se llevó a cabo en una cámara de vacío ($< < 4 \times 10^4$ Torr) con un sistema de enfriamiento de agua. La corriente directa utilizada para la sinterización provino de una fuente de alimentación programable (Xantrex Inc., Canadá) mientras que la corriente fue suministrada por electrodos de cobre.

En cada muestra se utilizó 1.5 g de polvo. Aplicando una presión de 106 MPa antes de suministrar la corriente eléctrica. Después de llegar a esta presión se calentó la muestra hasta 1200 °C para posteriormente elevar la presión gradualmente a 141 MPa. Las muestras fueron sometidas a estas condiciones durante un tiempo de 10 min. El motivo de utilizar los dos pasos mencionados se ha expuesto anteriormente por Casolco et al. (2008).

2.3 Propiedades ópticas del material

Las propiedades como lo son la alta dureza, tenacidad, alta difusión de oxígeno y su baja conductividad térmica han sido bien documentadas y la han hecho una cerámica muy atractiva por sus diversas aplicaciones. Lo cual ha motivado el estudio de sus propiedades ópticas. Una de las características que se busca estudiar es la transparencia de la cerámica YSZ. En cerámicas se ha reportado por Savoini et al. (1998) que la opacidad se debe principalmente al esparcimiento inherente a la porosidad y tamaño de grano. En Anselmi-Tamburini et al. (2007) demostraron que la densidad (porosidad) es un factor importante en la transparencia de la cerámica YSZ, donde los poros mayores de 50 nm causan esparcimiento significativo y por lo tanto una reducción de la transmisión. En Alaniz et al. (2009) realizaron una serie de experimentos para determinar las propiedades ópticas de las cerámicas nanocristalinas YSZ, utilizando cerámicas fabricadas mediante el método CAPAD, las cuales tenían una densidad del 99.9% y un tamaño de grano promedio de 55 nm, por lo que se pueden descartar estos factores (densidad y tamaño de poro) como causantes del esparcimiento, considerando que usualmente los poros son significativamente menores al tamaño promedio de los granos. En dicho estudio, se reportó que el coeficiente de absorción es altamente dependiente del tiempo de procesado, también se reportaron los centros de absorción primarios para las longitudes de onda en el visible, y se demostró la baja contribución de las fronteras de granos y sus defectos asociados a la absorción de la luz en el visible. Esto lo lograron mediante experimentos a diversos tiempos de procesado y recocido. El primer experimento realizado consistía en medir la luz reflejada y transmitida por la cerámica al irradiar con luz en el rango del visible y calcular la absorción a partir de estos valores, esto para muestras con 10, 11 y 12 min de procesado, en los cuales notaron que a mayor tiempo de procesado, existía un decremento en la transmisión y reflexión de la luz, y un incremento en el coeficiente de absorción (figura 5). Adicionalmente se reportó que conforme mayor el tiempo de procesado se podía observar un oscurecimiento en la cerámica, la cual tenía diferentes tonos rojizos (figura 6) al transmitir luz blanca. Para caracterizar los efectos del recocido en las propiedades ópticas de la YSZ densificada, introdujeron en un horno una muestra, con 10 min de procesado, a 750 °C. La transmitancia y la reflectancia se midieron antes del experimento y se volvieron a medir después de 2, 4, 8, 16 y 24 horas de recocido, para comparar estos datos con los iniciales. Todas las mediciones fueron tomadas para luz a una longitud de onda de 630 nm.

Pudiendo observar que al aumentar el tiempo de recocido de la cerámica, se apreciaba un incremento en la transmisión y reflexión de la luz, y una disminución en el coeficiente de absorción del material (figura 1).

En dicho estudio, al observar el coeficiente de absorción para diferentes longitudes de onda, se notó que la absorción de la cerámica nanocristalina YSZ es dominante a 470 nm (2.64 eV). Mientras que la banda de absorción más prominente para la cerámica YSZ monocristalina se encuentra a la misma longitud de onda, la cual fue reportada por Savoini et al. (1998), junto con otras dos a 375 nm y 700 nm. En el estudio realizado para la YSZ monocristalina, se sugiere que la banda de absorción a 470 nm puede ser causada por defectos puntuales o bien por la formación de conglomerados de metal coloidal (zirconio) causados por la reducción térmica o electromecánica. Incluyendo también la posibilidad de que en la cerámica policristalina la banda de absorción sea causada por un defecto relacionado con las fronteras de grano. Wright et al. (1973) propusieron que la formación de conglomerados de metales coloidales causa oscurecimiento y eventualmente opacidad en cerámicas monocristalinas YSZ altamente reducidas.

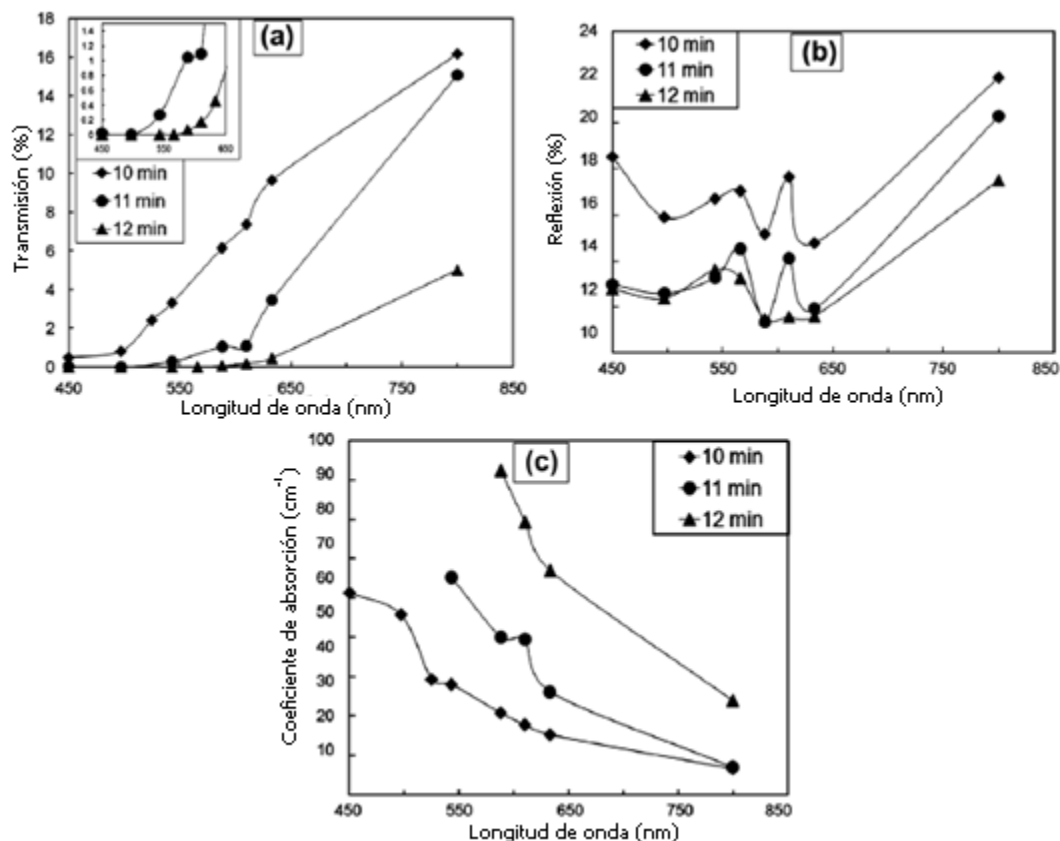


Figura 5. Transmisión (a), reflexión (b), y coeficiente de absorción (c), para varios tiempos de procesado (10, 11 y 12 min). Para las longitudes de onda del espectro visible (Alaniz et al. 2009).



Figura 6. Fotografía de la cerámica 8YSZ sobre texto en una mesa luminosa, las muestras muestran variación en su color y cada una fue sometida a diferentes tiempos de procesado: (a) 10 min; (b) 11 min; (c) 12 min (Casolco et al. 2008).

Alaniz et al. (2009) rechazan esto por los mismos motivos que los poros de gran tamaño (debido al tamaño de grano, de los polvos utilizados para el sintetizado del material); haciendo notar que no se obtuvo una disminución en la resolución de imágenes tomadas a través de la cerámica, lo que se esperaría si existieran grandes conglomerados de metales. Por lo tanto, es

más alta la probabilidad de que los defectos puntuales sean responsables de la banda de absorción en 470 nm, como en el caso reportado para la YSZ monocristalina. Alaniz et al. (2009) afirman que el vacío, en combinación con el dado de grafito, a las altas temperaturas del proceso de densificación crean una atmosfera altamente reducida, lo que ocasiona vacancias de oxígeno en la cerámica YSZ. Por lo que se cree que el centro de absorción dominante en la cerámica policristalina YSZ, son las vacancias de oxígeno asociadas con un electrón libre (Ecuación 1).

2.4 Propiedades eléctricas del material

Los dopantes estabilizadores deben tener una valencia menor a la del Zr^{+4} , así como un radio iónico menor, estas son algunas de las condiciones que se tienen que cumplir para que un material pueda ser utilizado como dopante estabilizador. En el caso de los dopantes que tienen una valencia menor a Zr^{+4} (tal es el caso de Y^{+3}) introducen vacancias de oxígeno de forma natural en el material, esto para mantener la neutralidad eléctrica. Estas vacancias de oxígeno en el material permiten que exista la posibilidad de movimiento de oxígeno en el material, que al ser sometido a alguna fuerza conductora externa, pueden generar un flujo de iones de oxígeno, lo que permitiría la medición de su conductividad. Se ha reportado que dicha conductividad es proporcional a los aniones de oxígeno disponibles para migrar (Vasile et al., 2013). Para el caso de la YSZ, la máxima conductividad iónica de oxígeno se encuentra en torno del 8-10 % molar de Y_2O_3 , que es cuando se obtiene la mínima concentración de catión estabilizador, cumpliendo con la condición de que la zirconia se encuentre completamente estabilizada en la estructura cúbica. Esto también fue discutido por Vasile et al. (2013).

Considerando lo anteriormente mencionado, al agregar cationes estabilizadores, el número de vacancia de oxígeno aumentaría, lo que facilitaría el movimiento de iones de oxígeno, reduciendo la energía de activación y aumentando la conductividad iónica. Esto es lo que se pensaría que sucedería, sin embargo, al realizar mediciones de conductividad contra la concentración de cationes estabilizadores, se puede observar que la energía de activación del oxígeno alcanza un mínimo entre el 8% y 9% molar de Y_2O_3 , alcanzando a estas concentraciones un máximo en la conductividad de alrededor 0.1 S/cm a 1000 °C (Etsell y Flengas, 1970; Mahato et al., 2015). Si se analizan las diferentes líneas de investigación reportadas al momento, se puede concluir que al alcanzar los porcentajes de concentración mínima para la estabilización de la estructura cubica de la YSZ, se alcanzan los máximos niveles de conductividad, y al aumentar la

concentración se disminuye la conductividad iónica. En un estudio realizado por Oishi y Ando (1985), se analizó la influencia del dopante en la conductividad iónica del oxígeno en la circonita cúbica; los resultados de dicho estudio se muestran en la figura 7, en la que podemos apreciar que para un 12% molar de Y_2O_3 la difusión del oxígeno es mayor que en el caso de la zirconita estabilizada con un 30% molar, por lo que también la conductividad iónica será mayor en ese caso.

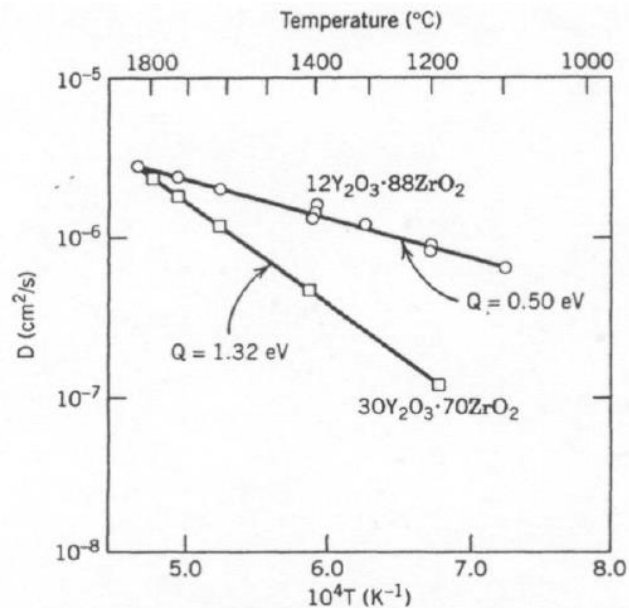


Figura 7. Difusión de Oxígeno en la Circona en función de la cantidad de dopante (Oishi y Ando, 1985).

Se puede explicar este comportamiento si consideramos la estabilidad eléctrica del material, Bogicevic y Wolverton (2003) realizaron un análisis estudiando el máximo de conductividad iónica concluyendo que tanto las fuerzas elásticas como las electrostáticas de la red cristalina contribuían a la estabilidad eléctrica del material y llegaban a un equilibrio en torno a los porcentajes mencionados. Aunque podemos considerar que el oxígeno tiene un movimiento libre dependiente estrictamente de la difusión, la concentración de iones estabilizadores debe tener una resultante de carga nula, no solo en el bulto del material, sino que también en todos los puntos del material de forma local, de lo contrario las tensiones causadas por esfuerzos eléctricos colapsarían el material. Por lo que se puede decir que la conductividad iónica se encuentra limitada por la estabilidad eléctrica interna. Tomando esto en cuenta, se pensaría que las vacancias de oxígeno se colocarían en las cercanías de los átomos del catión estabilizador. El fijar las vacancias de oxígeno a los cationes, para estabilizar la carga eléctrica, se reflejaría en una disminución de la movilidad de los iones de oxígeno. Esto se ve demostrado en estudios realizados

por Yamamura et al. (1999) y González-Romero et al. (2012). Esta disminución en la movilidad del oxígeno se debe a la formación de pares de itrio que retienen una vacancia de oxígeno (Arima et al., 2004; Li and Hafskjold, 1995; Yamamura et al., 1999), por lo que está vacante perderá la posibilidad de ocupar un ion de oxígeno, ya que requerirá una mayor energía de activación para poder mover un ion de oxígeno.

En otros estudios, sin embargo, se mostró que para la circona estabilizada con itria las vacantes de oxígeno se posicionan cercanas a los iones de Zr^{+4} . Esto en el interior de los granos, lo cual ha sido concluido en diversos trabajos (Bogicevic et al., 2001; Catlow et al., 1986; Veal et al., 1988). Ambas configuraciones pueden existir en la cerámica YSZ, debido que al ser una estructura policristalina existen fronteras de grano, así en el interior del grano se tendrá una distribución de las vacancias cercana a los iones de Zr^{+4} , mientras que en las fronteras la distribución será en la cercanía del catión estabilizador Y^{+3} . Estas distribuciones causarán que en los cristales la difusión de oxígeno y por lo tanto la conductividad sea mayor, mientras que se verá reducida en las fronteras de grano (Villavieja, 2015).

En el 2015 como parte de su tesis doctoral Villavieja realizó una comparación de las energías de activación del oxígeno para diferentes temperaturas y concentraciones de dopante estabilizador. Existiendo un valor de energía de activación para los procesos de alta temperatura y otro para los de baja temperatura, que varían entre 10 kJ/mol hasta 40 kJ/mol, para los estudios realizados. A partir de estas variaciones se concluye que existe un cambio de comportamiento en la energía de activación en torno a los 400 – 450 °C, suponiendo que por debajo de los 400 °C se produce la formación del defecto complejo ($Y'_{Zr}V_O$), y por arriba de esta temperatura la difusión sea dominada por el movimiento de las vacantes de oxígeno (V_O) (Solmon et al., 1991). La existencia de una temperatura de transición se debe a que para las temperaturas mayores a esta, las vacancias de oxígeno están libres en el material y por debajo de esta temperatura parte de estas vacancias, están formando una unión asociada a átomos de itrio (tipo de defecto complejo).

Los valores más aceptados de energía de activación son los que se encuentran entre los 80 y 100 kJ/mol, ya que han sido medidos experimentalmente y corroborados con cálculos teóricos por (Kilo et al., 2003).

En cuanto a la dependencia de la energía de activación con la variación en la concentración del dopante estabilizador, se puede notar que para un 8% molar, que corresponde a los valores mínimos para estabilizar la cerámica en su fase cubica, las energías de activación varían

levemente entre 70-80 kJ/mol y llega hasta los 100 KJ/mol para porcentajes mayores como el 18% molar de Itria. En 1992 Shimojo observó que al existir dos iones Y^{3+} en posiciones adyacentes formando el par Y-Y, este imposibilita el salto del ión de oxígeno, es decir, que el par Y-Y captura una vacancia de oxígeno ($V_{\dot{O}}$) produciendo una asociación $Y-V_{\dot{O}}-Y$ con una energía de enlace negativa muy grande, haciendo que esta configuración tenga una gran estabilidad e impida el libre movimiento de la vacante capturada. Por su parte Kilo et al. (2003), utilizando cálculos de dinámica molecular, determinan que la probabilidad de salto del oxígeno, aumenta si los cationes adyacentes a la posición de la vacante son Zr^{4+} , es decir, si los dos átomos más cercanos son un par Zr-Zr, en lugar de un par Zr-Y y la probabilidad de salto es mucho menor si es un par Y-Y. En resumen si tenemos una mayor concentración de dopante estabilizador obtendremos más vacancias de oxígeno, pero al mismo tiempo tendremos una mayor probabilidad de crear pares Y-Y, lo que disminuye los caminos de difusión del oxígeno, haciendo que la conductividad eléctrica disminuya.

En la superficie del material, una alta densidad de fronteras de grano, así como una gran segregación de cationes estabilizadores, inducen un mayor número de vacantes de oxígeno en dicha zona. Por lo que aumenta la cinética de las reacciones de reducción del oxígeno.

En el interior de los granos de la circonita la conductividad iónica del oxígeno tiene valores altos. Sin embargo en las fronteras de grano esta conductividad disminuye debido a la falta del ordenamiento de la subred del oxígeno. Ralentizando la difusión del oxígeno y aumentando considerablemente la resistividad. Caso contrario los cationes estabilizadores aumentan su conductividad en los bordes de grano. Siendo la conductividad de los iones de oxígeno en el borde del grano de dos a tres órdenes de magnitud menor a la del interior del grano (Badwal, 1995; Verkerk, 1982). Lo que puede ser crucial al trabajar en escala nanoscópica.

Básicamente se piensa que se crea una gran concentración de vacantes de oxígeno en las proximidades a las fronteras de grano, sin embargo estas pueden quedar atrapadas en la frontera de grano debido a la gran concentración de catión estabilizador que se encuentra en estas zonas. Reduciendo el número de vacancias de oxígeno móviles y por lo tanto la conductividad, sin embargo se ha concluido por González-Romero et al. (2013), que la segregación de itrio en las propias fronteras de grano no afecta a la difusión de oxígeno a través de ellas.

La diferencia de orientación entre los granos hace que la frontera que se forma entre ellos produzca un desajuste en la red cristalina, lo cual facilita la migración de iones de oxígeno hacia

la frontera, aumentando la difusión entre las fronteras de grano. Sin embargo, la conductividad iónica del oxígeno no experimenta una mejora ya que dicho desajuste facilita a su vez la segregación de iones de itrio que como se mencionó antes pueden atrapar vacantes de oxígeno. Una manera de controlar este efecto es a través de la densidad de la cerámica, ya que se puede reducir el número de fronteras de grano existentes mejorando la conductividad iónica.

El tamaño de grano es importante para tener una buena conductividad ya que a mayor tamaño de grano menor número de fronteras, y por lo tanto mayor conductividad, para nuestro caso esto es importante debido a que se utilizan granos muy pequeños para la fabricación de las cerámicas. Aunque el proceso de fabricación bien puede influir en las propiedades eléctricas del material, y no se han estudiado a detalle las propiedades eléctricas del material en su forma transparente.

Capítulo 3.

Procesamiento láser de materiales

Desde la invención del primer láser funcional en 1960 en los laboratorios Hughes, el cual estaba basado en un medio de ganancia de rubí y emitía luz a una longitud de onda de 694 nm (Maiman 1960), esta tecnología ha cobrado gran importancia en muchas áreas, en la industria, por ejemplo, es importante debido a sus aplicaciones de corte y soldadura, tiene aplicaciones modernas en la microscopia avanzada, o bien en comunicaciones ópticas, y también en la medicina, entre otras. El procesamiento de materiales para transformar las propiedades de estos no es la excepción.

El procesamiento láser de materiales ha cobrado gran importancia debido a que utilizando luz láser, se pueden obtener muy altas densidades de energía, confinada en espacios muy pequeños, con una enorme precisión, lo cual es imposible o muy difícil de alcanzar con otros métodos. Otro factor de gran importancia es la velocidad con la que se pueden procesar los materiales mediante este método, ya que la velocidad a la que se puede mover un haz láser es mucho mayor a la de cualquier herramienta mecánica, o cualquier fuente de calor utilizada para el procesamiento de materiales. Además el láser tiene la ventaja de ser una herramienta sin masa, lo que hace que la contaminación del material al ser procesado sea prácticamente nula, esto significa también que es una herramienta prácticamente estéril, lo que le permite ser una herramienta de gran utilidad para aplicaciones biomédicas. Cabe mencionar que el láser ofrece la ventaja de permitir la modificación química del material, o bien la activación de reacciones químicas en el mismo, esto permite modificar las propiedades iniciales del material y encuentra aplicaciones en el desarrollo de tecnología. Por otro lado, los láseres pulsados permiten el estudio de fenómenos fundamentales que tienen una duración muy corta, como lo es el movimiento de electrones o el tiempo de vida de transiciones electrónicas.

El procesamiento de materiales depende de varios parámetros del haz láser utilizado, estos se describen en seguida.

3.1. Pulsos láser

A diferencia de los láseres continuos, en los cuales la emisión de luz mantiene una potencia de salida constante con el tiempo, en los láseres pulsados no se tiene una onda continua, por lo que la potencia óptica se emite en forma de pulsos de cierta duración. Una definición dada por Silfvast (2004) describe a los láseres pulsados como “Cualquier láser no clasificado como de onda continua, de forma tal que la potencia óptica se distribuye en pulsos de cierta duración a cierta frecuencia de repetición.”. Las características de estos láseres los hacen adecuados cuando se requieren altas potencias o velocidades de calentamiento, durante el procesado del material, o cuando se requiere estudiar fenómenos de muy corta duración.

Debido a la naturaleza de los láseres pulsados su potencia de salida se expresa mejor en términos de fluencia o irradiancia pico, debido a que la potencia promedio del haz no es suficientemente descriptiva para este tipo de irradiaciones láser. Para alcanzar irradiancias (en W/cm^2), o fluencias (en J/cm^2), muy altas es necesario utilizar arreglos ópticos adecuados como complemento a los láseres pulsados, debido a que en la mayoría de los casos se requiere enfocar el haz láser con lentes de apertura numérica grande.

El término láser pulsado comúnmente se utiliza para hacer referencia a los pulsos emitidos por láseres que operan en base al proceso conocido como Q-switching (Siegman 1986), para pulsos en el rango de nanosegundos (ns); o bien mediante el proceso de amarrado de modos (Haus 2000) para pulsos ultracortos en el rango de picosegundos (ps) a femtosegundos (fs).

3.1.1. Duración del pulso

La necesidad de láseres de pulsos cortos ha fomentado el desarrollo de diversas técnicas para su generación, la más usada es la que se conoce como Q-switching, la cual consiste en limitar la emisión estimulada en la cavidad, por medio de un supresor y de esta manera la inversión de población en el medio llega a un estado de saturación; para que esto ocurra el tiempo de vida del estado superior del medio debe ser relativamente largo. Una vez alcanzada la saturación de inversión de población, el supresor es retirado y la energía acumulada es emitida en forma de un pulso con una potencia pico muy alta. Esta supresión se logra controlando el factor de calidad Q de la cavidad, motivo por el cual el método lleva este nombre. Los pulsos generados por este

método generalmente tienen duraciones del orden de los nanosegundos y tienen potencias pico del orden de MW.

Otro método para la generación de pulsos aún más cortos o conocidos como pulsos ultracortos es el amarre de modos, el cual consiste en una modulación cuidadosa de la fase de los modos longitudinales que oscilan en la cavidad láser. La longitud de la cavidad selecciona los modos que sobreviven mediante la interferencia constructiva de una serie de modos longitudinales. Los pulsos generados mediante este proceso generalmente tienen duraciones que van desde unos cuantos ps hasta decenas de fs. Con frecuencia de repetición que va desde los 10 MHz hasta unos cuantos GHz, lo cual está determinado por la longitud de la cavidad láser.

La duración de los pulsos en el rango de los nanosegundos y picosegundos, es mayor que el tiempo de relajación electrónica en los materiales, por lo que la energía óptica aplicada durante el procesamiento de los materiales se difunde en forma de calor fuera del volumen de irradiación, esto provoca daños en la vecindad del área irradiada. Este tipo de pulsos usualmente se usa en materiales que requieren un procesamiento basado en efectos térmicos.

Para obtener pulsos ultracortos se utilizan métodos como el anteriormente mencionado de amarrado de modos. Una diferencia con respecto al caso de la generación de pulsos de nanosegundos es que mientras en este se usan medios con ganancia de ancho espectral muy estrecho (< 1 nm) como el Nd:YAG, en el caso de la generación de pulsos de picosegundos y femtosegundos se utilizan materiales con ganancia en un ancho espectral amplio (> 100 nm) como el Ti:zafiro. En general, se cumple que el producto de la duración del pulso y el ancho espectral del mismo satisfacen la siguiente relación:

$$\Delta t \Delta \nu = \text{const.} \quad (7)$$

valores típicos para esta constante para láseres ultrarápidos de estado sólido es de 0.33 (Schaaf 2010).

3.1.2. Intensidad (Irradiancia)

La intensidad óptica, o irradiancia, es la potencia óptica por unidad de área $\left(\frac{W}{cm^2}\right)$ que se deposita sobre la superficie de un material, generalmente a incidencia normal.

La intensidad dependiente del tiempo y del espacio se expresa de la siguiente manera (Vega, 2011):

$$I_{rr}(r, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} E(r, t) E^*(r, t) \quad (8)$$

si tomamos la expresión para un campo eléctrico con distribución gaussiana para un pulso láser en un punto en el espacio

$$E(r, t) = E_0 e^{i\omega t} e^{-\frac{r^2}{w^2}} e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \quad (9)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, ω es la frecuencia de oscilación del campo, r y t son las componentes espacial y temporal respectivamente, w es el radio del haz, y τ es la duración temporal del pulso (Full Width at Half Maximum, FWHM). Sustituyéndola en la expresión 9 en la expresión 8 obtenemos que

$$I_{rr}(r, t) = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} = I_0 e^{-\frac{2r^2}{w^2}} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} \quad (10)$$

dónde:

$$I_0 = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \quad (11)$$

que es la expresión para la irradiación de un pulso láser gaussiano.

En materiales las irradiancias muy altas pueden inducir daño catastrófico si se supera el umbral de daño, el cual es a su vez dependiente de la duración del pulso (Du et al., 1994). Siendo el umbral de daño cada vez más bajo conforme la duración del pulso es más corta en el rango de ns a 10 ps y siendo el umbral de daño cada vez más alto mientras el pulso es más corto para pulsos < 10 ps.

3.1.3. Potencia

Se define a la potencia óptica como a la energía por unidad de tiempo, entregada por un láser, en el sistema internacional de unidad (SI) es expresada en Watts o Joules sobre segundo (W ó J/s).

En el caso de pulsos gaussianos podemos obtener la expresión para la potencia instantánea por pulso si integramos, con respecto al espacio, la expresión de la irradiancia para pulsos gaussianos (expresión 10)

$$P_t = \int_0^{\infty} I_{rr}(r, t) 2\pi r dr = \frac{E_0^2 \pi w^2}{4} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} = I_0 \frac{\pi w^2}{2} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} \quad (12)$$

Experimentalmente se puede obtener la potencia promedio sobre un cierto número de pulsos utilizando medidores de energía o directamente medidores de potencia óptica; en el caso específico de láseres de pulsos ultracortos es más conveniente utilizar un medidor de potencia promedio, ya que los medidores de energía son de respuesta muy lenta comparado con la frecuencia de repetición (MHz) y la duración de los pulsos (ps-fs).

3.1.4. Energía

De la forma más general se define energía como la capacidad de generar trabajo y es expresada en Joules (J). En el caso de un láser en procesamiento de materiales se puede decir que es la capacidad del haz incidente de generar calor o vibración en el área irradiada. Para láseres pulsados, el término de energía del pulso E_p , se refiere a la energía óptica contenida en el pulso láser. Se puede expresar como la integral de la potencia óptica con respecto al tiempo.

Para el caso de pulsos gaussianos podemos obtener la energía total del pulso, si realizamos la doble integral con respecto al tiempo y el espacio en la expresión de irradiancia (expresión 12)

$$E_t = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I_{rr}(r, t) 2\pi r dr dt = \frac{E_0^2 \pi w^2 \tau}{4} \sqrt{\frac{\pi \epsilon}{2 \mu}} = I_0 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} w^2 \tau \quad (13)$$

Experimentalmente la energía por pulso se puede calcular al dividir la potencia promedio entre la frecuencia de repetición.

3.1.5. Fluencia

En física la fluencia es definida como el flujo de alguna forma de radiación o transmisión de partículas a través de cierta sección transversal, integrado en el tiempo. Específicamente en óptica la fluencia por pulso está definida como la energía óptica contenida en un pulso distribuida en la sección transversal asociada al haz láser que se deposita sobre una superficie; por lo tanto, se puede obtener la expresión para la fluencia asociada a un pulso gaussiano si integramos la expresión que obtuvimos para la irradiancia (expresión 10) con respecto al tiempo.

$$F_p(r) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{rr}(r, t) dt = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} dt \quad (14)$$

$$F_p(r) = \frac{E_0^2 \tau}{2} \sqrt{\frac{\pi \epsilon}{2 \mu}} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} = I_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \tau e^{-\frac{2r^2}{w^2}}$$

La fluencia es un valor dependiente de la posición radial en el haz láser, esta es mayor en el eje del haz (en el máximo de la distribución) y menor a medida se aleja del eje.

En el contexto del daño inducido por un pulso láser, el umbral de daño en el material usualmente se especifica en términos de fluencia (Du et al., 1994).

3.2. Frecuencia de repetición

La frecuencia de repetición se define como el número de pulsos emitidos por segundo o el inverso del tiempo entre pulsos consecutivos. Si el tren de pulsos es regular y los pulsos son coherentes entre sí, el espectro óptico del tren de pulsos es un peine de frecuencias donde el espaciado de las líneas está determinado por la frecuencia de repetición del pulso.

Utilizar frecuencias de repetición altas o bajas en el procesado de materiales con pulsos láser, nos pueden ayudar a favorecer o evitar las contribuciones de efectos térmicos acumulativos, o efectos de incubación no necesariamente térmicos. Por ejemplo, si utilizamos una frecuencia de repetición tal, que el tiempo característico de difusión de calor sea menor que el tiempo entre

pulsos, podremos descartar efectos térmicos acumulativos en el material. El tiempo característico de difusión de calor en un material después de ser irradiado con un pulso láser, con un perfil de intensidad gaussiano, está dado por la expresión (Germert y Welch, 1995):

$$t_c = \frac{\omega_o}{4D} \quad (10)$$

donde ω_o es el radio del haz incidente y D es la difusividad del material.

3.3. Ablación

En este trabajo se trabajará por debajo del umbral de ablación, por lo que es importante conocer lo que ablación significa. Peter Schaaf (2010) define a la ablación como: la conversión instantánea de un volumen sólido a su fase de vapor, utilizando un haz láser de pulsos cortos con una muy alta potencia, el vapor está constituido de iones y electrones. Subsecuentemente, el vapor se aleja de la zona del material irradiado a una gran velocidad, por lo que existe remoción de material.

Existe un umbral en términos de la fluencia por pulso, el cual se conoce como umbral de ablación, este determina a partir de qué fluencia se puede obtener la remoción del material utilizando un pulso láser. Este valor de fluencia, a partir del cual se puede generar ablación en un material específico, depende principalmente de la absorción óptica del material, y por ende de la longitud de onda del láser utilizado, además de la duración del pulso. Entre menor sea la duración de los pulsos utilizados para el procesamiento del material, se obtendrán un umbral de ablación menor, es decir la fluencia necesaria para causar ablación en el material será menor, que para pulsos con duraciones más largas. Esto es debido a que se tiene una mayor densidad de fotones en los pulsos a medida que su duración disminuye. De esta forma para irradiaciones realizadas con pulsos de femtosegundos la fluencia necesaria para causar ablación en el material, es relativamente baja y debido a que la alta densidad de fotones, nos permite alcanzar temperaturas y obtener presiones mayores que con otro tipo de pulsos. Una ventaja importante al utilizar pulsos con duración de femtosegundos es que debido a la corta duración no existen interacciones entre el pulso y el material ablacionado (absorción de parte del pulso en el plasma), haciendo que el proceso sea muy eficiente.

Capítulo 4

Sensor de intensidad láser para aplicaciones biomédicas

En la actualidad existen diversas técnicas y tratamientos médicos que involucran el uso de luz láser (Berlien, 2003), usándose para el diagnósticos, tratamientos o terapias de diversas problemáticas que puedan presentarse en el cuerpo humano. Algunos ejemplos son: detección de hierro, tratamiento de glioblastoma multiforme en neurocirugía, diagnóstico y tratamiento del cáncer de mama, tratamiento de cornetes nasales hiperplásicos, tratamiento láser endovenoso de varices, entre otras aplicaciones (Sroka et al., 2015).

El uso del láser cobra más sentido al considerar que es una herramienta la cual no requiere contacto directo con el tejido a tratar, lo que previene el riesgo de infecciones. En zonas como el cerebro esto es de vital importancia en los procedimientos. En el caso del cerebro se trabaja en diferentes técnicas medicas que involucran luz láser, ejemplo de esto son; el uso de luz láser para detectar y estimular la actividad neuronal (Cohen et al., 1968; Fork et al., 1971); el estudio de regiones más profundas del cerebro mediante el uso de microscopia multifotón (Denk et al., 1990; Helmchen et al., 2005); el estudio morfológico del cerebro utilizando generación de tercer y segundo armónico (Debarre et al., 2006; Campagnola et al., 2003); el uso de microscopía ramman no lineal para observar regiones del cerebro (Doronina et al., 2011; Freudiger et al., 2008; Voronin et al., 2011).

En este trabajo se tratará de probar que al irradiar con luz láser la cerámica YSZ, se genera una fotocorriente, en caso de demostrarse la existencia de esta fotocorriente durante las irradiaciones, se abre la posibilidad de desarrollar un sensor de intensidad láser con este material, el cual al ser transparente nos permitiría utilizarlo en diversas aplicaciones. Por ejemplo se podría utilizar para monitorear la intensidad láser durante cirugías que utilicen luz láser, o bien como se menciona en capítulos pasados, una de las líneas de investigación del proyecto ventanas al cerebro el cual es precursor de este trabajo, explora la posibilidad de generar canales ópticos (guías de onda) para acoplar fibra óptica en la cerámica YSZ, y así poder monitorear regiones más

profundas del cerebro, si el material genera una corriente al ser irradiada, se podría monitorear la intensidad de la luz acoplada en las fibras directamente midiendo esta corriente en la cerámica.

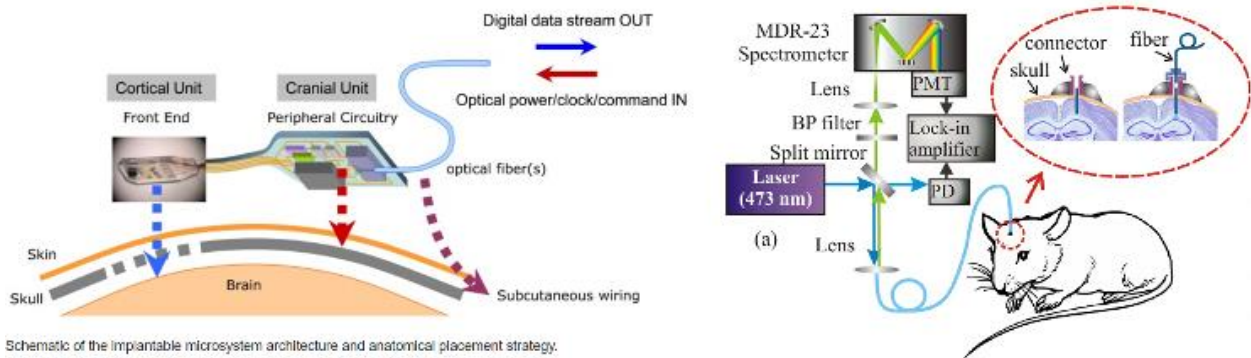


Figura 8. Diversos procedimientos aplicables a la medicina pueden ser aplicados, aprovechando las propiedades de la luz láser, como lo son cirugías, estudio del cerebro mediante microscopía o utilizar fibra óptica para transmitir señales de diversas partes del cuerpo (Donaldson et al., 2013; Park et al., 2013; Doronina et al., 2011).

Sabemos que la luz láser es una herramienta muy versátil y utilizada en muchos procesos de diferentes indoles, por lo que las aplicaciones de este material en caso de poder generar corriente al ser irradiado por luz láser no se limitan al campo de la medicina, debido a que como se menciona con anterioridad la circonia se utiliza no solo para aplicaciones biomédicas por sus

características si no que es un material con excelentes propiedades mecánicas y químicas, lo que lo vuelven un material muy utilizado. Agregando ahora la posibilidad de generar corriente eléctrica al ser irradiado con luz láser.

Capítulo 5

Metodología

Con la finalidad de explorar la generación de fotocorriente inducida mediante pulsos láser ultracortos en la cerámica policristalina YSZ, ocasionada por el desacoplamiento de electrones de las vacancias de oxígeno en el material, se diseñó el experimento que se describirá en esta sección. Este consiste en irradiar la cerámica policristalina YSZ con un tren de pulsos láser de femtosegundos, utilizando fluencias por pulso en el orden de las reportadas durante la escritura de guías de onda en YSZ (Castillo et al. 2012), y medir la fotocorriente que se induce en la cerámica. Se miden el incremento de corriente eléctrica en función del tiempo de irradiación láser y el decaimiento de la corriente al suspender la irradiación.

5.1. Preparación de las cerámicas para el experimento

Las muestras utilizadas en este trabajo de tesis fueron obleas de 1 mm de espesor y 16 mm de diámetro de 8YSZ (8% de yttria), las cuales fueron sintetizadas mediante el método CAPAD. La superficie de las muestras obtenidas mediante este método es rugosa y de color negro opaco (para el caso de las muestras que no son sometidas a recocido). Por lo que el primer paso para realizar nuestro experimento, fue preparar la superficie de la cerámica para la irradiación láser. Para esto se realizó un pulido de grado óptico sobre la superficie a irradiar.

El pulido consistió en tres etapas (figura 9); devastado, pre-pulido y pulido de las muestras, las cuales se realizaron de manera manual, para la etapa de devastado, se utilizó un pad Dace technologies CERMESH Metal Mesh Cloth (CMESH-2008) y un abrasivo de 30 μm , para el pre-pulido se utilizó un pad Dace technologies TEXPAN polishing (TP-5008) y un abrasivo de 6 μm , para la etapa final de pulido se utilizó un pad Dace technologies GOLDPAD polishing (GP-4008) y un abrasivo de 1 μm .

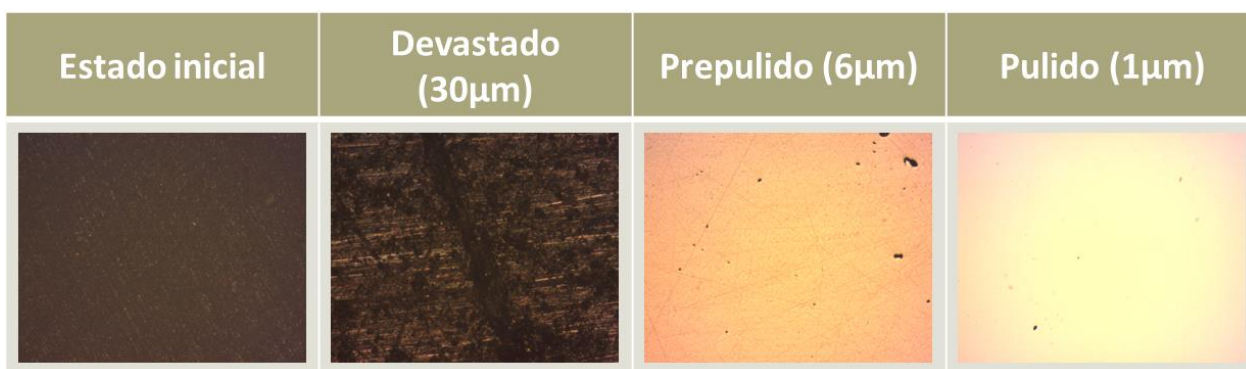


Figura 9. Acabado de la superficie de la cerámica durante las diferentes etapas de pulido, imágenes tomadas en reflexión con un objetivo de 4x.

Una vez pulidas las muestras, éstas se prepararon para su corte, se emparedaron en vidrio para evitar que la cerámica se despostillara al entrar en contacto con la cortadora; y se cortaron en tiras de 4 mm de ancho como se muestra en la figura 10.

Para poder medir la fotocorriente inducida en la cerámica, se colocaron electrodos de cobre sobre las caras perpendiculares al área de irradiación, para esto se emplearon cables de cobre calibre 14, pegados a la cerámica con pintura de plata.

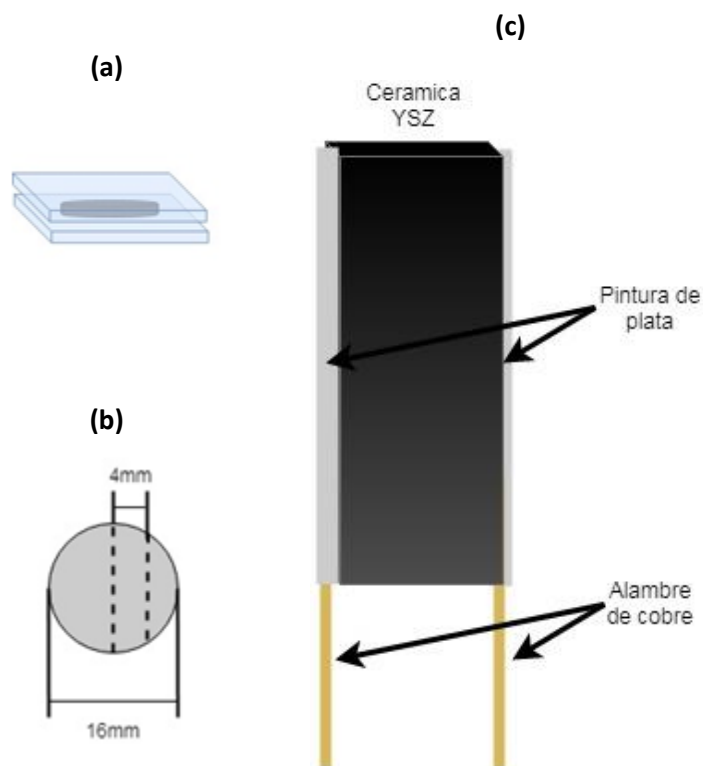


Figura 10. (a) Emparedado de la cerámica para realizar corte. (b) Corte de la cerámica. (c) Electrodo de cobre para la medición de fotocorriente inducida.

Adicionalmente se utilizaron muestras de la cerámica 8YSZ, sometidas a 10 minutos de recocido, estas muestras tenían la misma forma y dimensiones que las cerámicas que no han sido sometidas a recocido con una notoria diferencia en la coloración que en el caso de estas muestras es grisácea opaca, estas muestras se prepararon de la forma descrita anteriormente.

5.2. Descripción del experimento

Se llevó a cabo el experimento de irradiación de la cerámica YSZ con un láser Satsuma HP II (Amplitude Systems) el cual emite luz a una longitud de onda de 1030 nm y genera pulsos de duración que va desde 250 fs a 10 ps; con una frecuencia de repetición de hasta 2 MHz, pudiendo emitir en modo de un solo pulso o bien en modo de tren de pulsos de longitud pre-establecida. Se trabajó con una duración del pulso de 270 fs y con energía por pulso de hasta 40 μ J, lo cual permite alcanzar fluencias en el material cercanas a las que se reportan en los experimentos de escritura de guías de onda en YSZ (Castillo et al. 2012).

A la salida del láser se colocó un atenuador constituido por una placa retardadora de media onda y un polarizador lineal de cubo, para controlar la energía de la irradiación. Además del atenuador se utilizó un obturador en el camino óptico, con la finalidad de obtener varios ciclos de irradiación láser consecutivos y controlar la duración de la exposición y el tiempo de no exposición de la cerámica entre estos ciclos de exposición-obturación.

Se realizaron experimentos en dos configuraciones, uno sin enfocar el haz (área transversal circular con diámetro de 2.29 mm) sobre la muestra y otro enfocando el haz con una lente de 50 mm (área transversal circular con diámetro de 32 μ m) para alcanzar mayores fluencias durante las irradiaciones. Se trabajó además con dos separaciones entre los electrodos, en un caso con una separación de 4 mm entre ellos, y en el segundo caso con una separación de 1 mm entre electrodos. En el primer caso se colocan los electrodos en los cantos de la muestra y la irradiación se lleva a cabo en la cara de la misma; mientras que en el segundo caso se colocan los electrodos sobre las caras de la muestra, y se pule el canto, para irradiar sobre él.

En el arreglo óptico se colocó un divisor de haz de forma tal que el haz reflejado en la superficie de la cerámica se enviara a una cámara CCD, esto con la finalidad de cerciorarnos del

perfil de intensidad del haz, que en este caso es gaussiano, y de que el haz se encontraba enfocado en la superficie de la cerámica YSZ (figura 11).

La energía utilizada durante las irradiaciones se calculó a partir de la potencia promedio a la salida del láser y tomando las pérdidas del arreglo experimental. Las cuales se determinaron antes de iniciar los experimentos midiendo la potencia a la salida del sistema y la potencia al llegar a la lente de procesado.

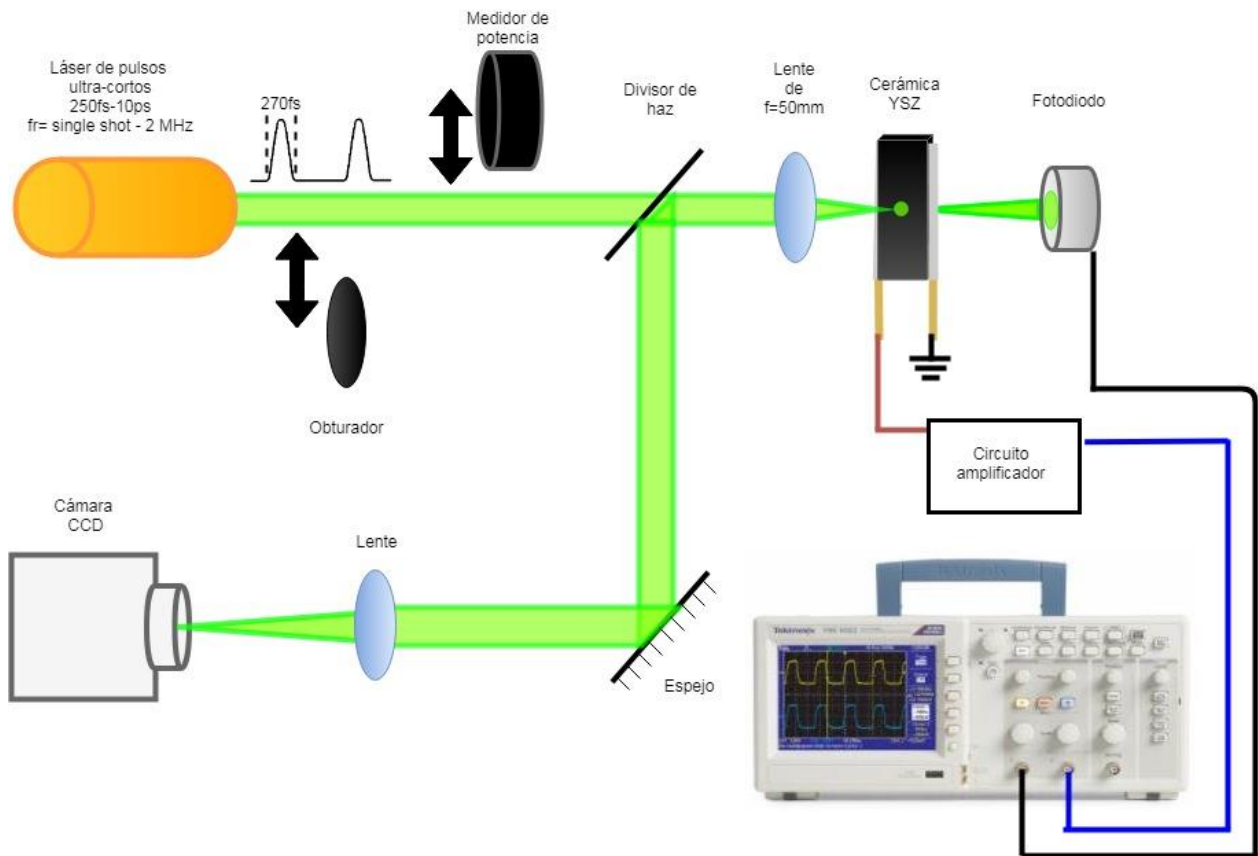


Figura 11. Arreglo experimental.

Para medir la fotocorriente inducida en la cerámica YSZ se utilizó un circuito transimpedancia conectado a los electrodos de la cerámica, el cual también es útil como circuito amplificador de señales. A la salida del circuito amplificador se midió la señal utilizando un osciloscopio como se muestra en la figura 12. Al finalizar las irradiaciones en la muestra, ésta se exploraba utilizando un microscopio óptico para documentar cualquier cambio en la apariencia óptica del material. Se obtuvieron imágenes de la cerámica tanto en reflexión como en transmisión, utilizando un objetivo 4x.

Todos los experimentos se realizaron variando la frecuencia de repetición, empezando desde 1 kHz hasta los 250 kHz, variando la fluencia por pulso en el rango de $0.5 - 5 J/cm^2$ hasta

notar un cambio en el color de la cerámica en el área irradiada, la cual se volvía más clara (aumentaba la transmisión de luz en el área irradiada), o bien obtener mediciones de fotocorriente inducida en el osciloscopio.

Se determinó realizar varios ciclos de exposición láser durante cada irradiación, de tal forma que se expone la muestra cinco ocasiones consecutivas, con una duración de cuatro segundos para la exposición de la muestra al tren de pulsos, y cuatro segundos de obturación del haz, entre cada periodo de exposición. Estos parámetros se determinaron en función de evitar daño catastrófico en la muestra.

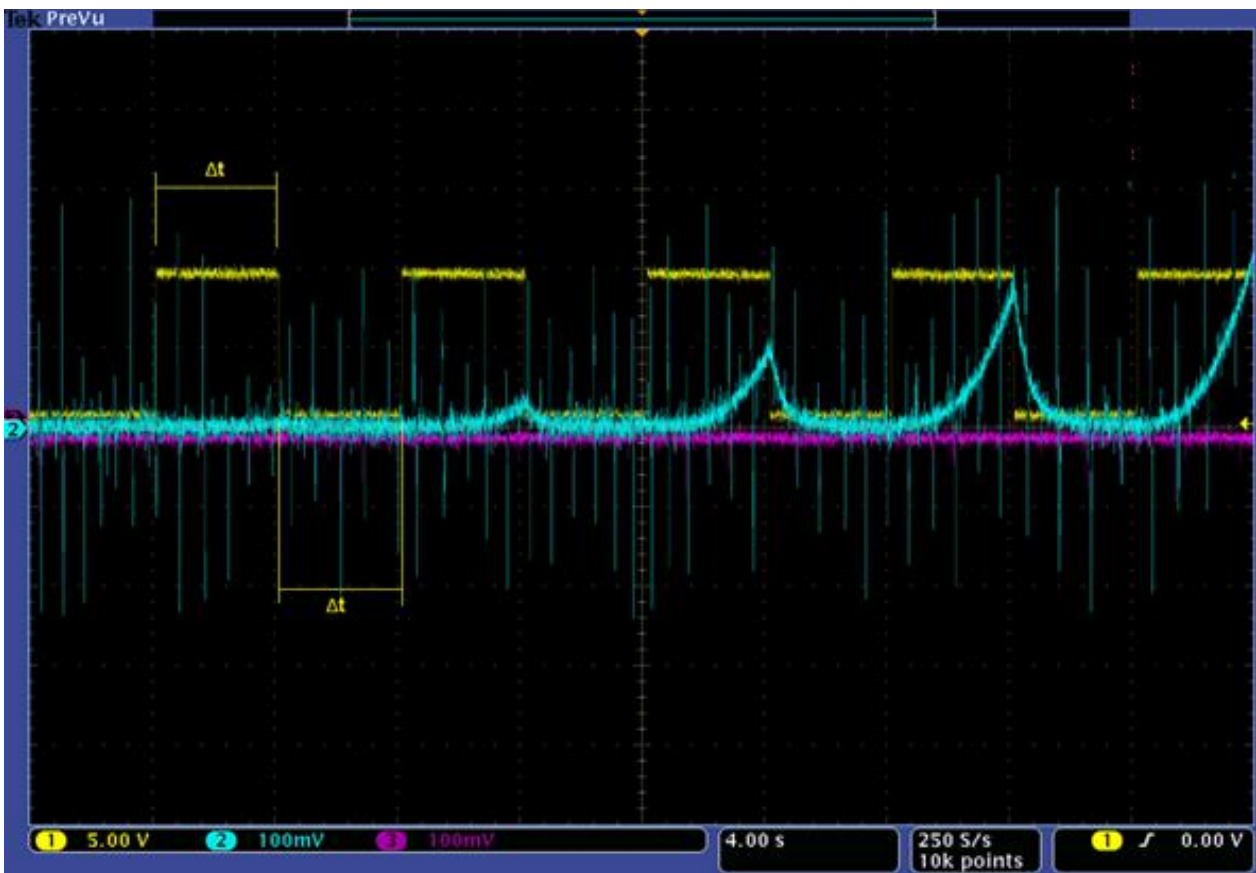


Figura 12. Señales medidas en el osciloscopio: En amarillo se muestra la señal de un fotodiodo que monitorea los ciclos de exposición-obturación, cual nos indica los ciclos de exposición láser. En morado se muestra la señal de medición de fotocorriente sin utilizar el circuito amplificador. Y en cian se muestra la señal de fotocorriente cuando es amplificada.

Las mediciones de corriente obtenidas en el osciloscopio se grabaron en hojas de cálculo para su posterior análisis utilizando un programa en Matlab. Las señales obtenidas fueron filtradas para eliminar el ruido y la corriente de oscuridad de la medición. Una vez filtradas se separaron las señales correspondientes a cada exposición. En cada ciclo de exposición-obturación

se obtuvieron el tiempo característico de subida y bajada de la fotocorriente (correspondientes a los estados de exposición y obturación. Se observó que las señales mostraban un comportamiento de tipo exponencial, por lo cual las curvas de subida y de bajada de fotocorriente inducida se ajustaron a funciones de la forma Ce^{kt} . Una vez obtenidos los ajustes a las curvas experimentales, se siguió el análisis que se discute en el artículo (Manning 1997) citado anteriormente, en el cual se estudian los tiempos de difusión de oxígeno en YSZ policristalino durante experimentos de recocido. Se puede observar en dicho artículo las curvas de difusión presentan un comportamiento exponencial, por lo cual graficando en escala logarítmica se puede determinar fácilmente el tiempo característico de difusión τ .

5.3. Ajuste exponencial de las mediciones experimentales

Como se discute en la siguiente sección, los resultados de las mediciones de generación y relajación de fotocorriente inducida, tienen un comportamiento del tipo exponencial, por lo que pueden ajustarse a curvas del tipo:

$$y=c \cdot e^{k \cdot t} \quad (11)$$

donde “y” representa los valores que puede tomar la fotocorriente inducida en función del tiempo de irradiación, y “k” y “c” son constantes que se deben determinar en base a la optimización del ajuste con las mediciones experimentales.

Si aplicamos logaritmo natural a ambos lados de la expresión (11) esta se puede escribir como:

$$\ln(y) = kt + \ln(c) \quad (12)$$

después de realiza un cambio de variables podemos escribir la expresión anterior como:

$$v = kt + L \quad \begin{cases} v = \ln(y) \\ L = \ln(c) \end{cases} \quad (13)$$

utilizando el método de mínimos cuadrados (u otro método para resolver sistemas de ecuaciones) podemos obtener los valores de k y L, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\sum v = k \sum t + NL \quad (14)$$

$$\sum tv = k \sum t^2 + L \sum t \quad (15)$$

para obtener los valores de k y L solo es necesario despejar estos valores de alguna de las ecuaciones y sustituir los valores para t y v con los datos experimentales, una vez obtenido el valor de L, es muy sencillo obtener el valor de c al volver a realizar el cambio de variable de la expresión 3. Estos cálculos se realizaron utilizando código de Matlab, el cual puede ser consultado en la sección de anexos.

Utilizando el logaritmo natural de expresiones exponenciales es fácil calcular la pendiente de la recta resultante, que en este caso, representa los tiempos de generación o relajación de la fotocorriente inducida.

El cálculo de las constantes utilizadas en los ajustes de las curvas experimentales, se realizaron para cada una de las curvas de generación y relajación de fotocorriente correspondiente a los diferentes ciclos de irradiación de manera independiente.

5.4. Circuito amplificador transimpedancia

De acuerdo a la hipótesis la fotocorriente esperada en la cerámica, es generada por los electrones que son desacoplados de las vacancias de oxígeno en la cerámica policristalina YSZ, por acción de la irradiación con pulsos láser ultracortos, femtosegundos en este caso: por lo que se espera que su magnitud fuera del orden de nanoampers; además se planeó utilizar un osciloscopio para realizar la medición de esta corriente, el cual solo mide diferencias de potencial. Por este motivo fue necesario utilizar un dispositivo el cual nos permitiera amplificar la corriente eléctrica, por encima de la señal de ruido, para que esta pudiera ser medida por el osciloscopio, y que además transformara la señal de corriente eléctrica a diferencia de potencial. Se optó por utilizar un circuito amplificador transimpedancia, el cual cumple con ambas funciones. El circuito que se utilizó fue el Op-Amp LINEAR TECHNOLOGY LYC6244, el cual puede detectar señales de entrada desde 1 pA y está diseñado para aportar bajo ruido a la salida. La configuración que se utilizó para que el circuito se comportara como circuito transimpedancia se muestra en la figura 13, usualmente esta configuración se utiliza para fotodiodos de área grande y tiene una señal de

salida de $V_{out} = 1M \cdot I_{in}$, donde 1 M es el valor de la resistencia utilizada en el circuito, la cual multiplica a la corriente de entrada.

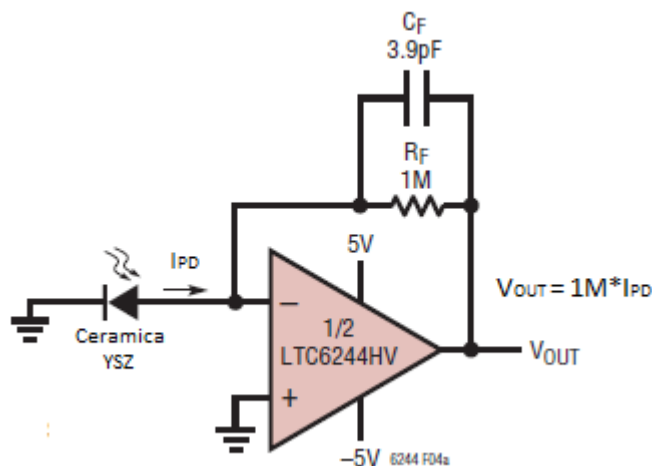


Figura 13. Configuración del circuito transimpedancia (Linear Technology, 2006).

Otras alternativas para estas mediciones fueron consideradas y se utilizaron para realizar las mediciones eléctricas, se tratan de integrados de la misma familia que el LTC6244 como lo son el LTC6268 y el LT1008 lo cuales también pueden ser utilizados como amplificadores transimpedancia. Ambos cuentan con características similares al circuito LTC6244 por lo que cumplen con los requerimientos necesarios para los experimentos realizados. Las conexiones necesarias para utilizar ambos dispositivos.

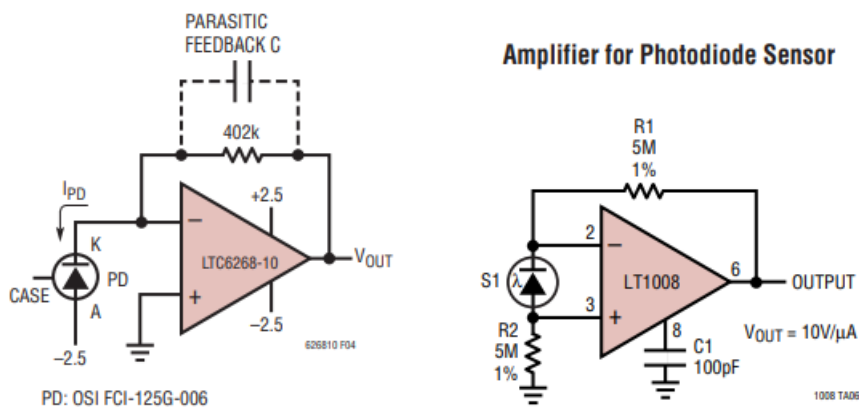


Figura 14. Configuración recomendada por el fabricante de los circuitos LTC6268 y LT1008 para medir la fotocorriente inducida en la cerámica YSZ.

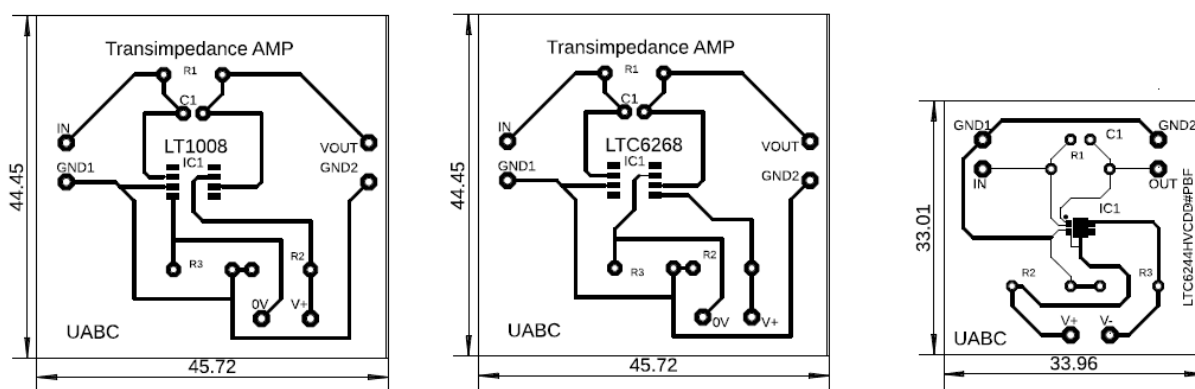


Figura 15. Circuitos impresos para la medición de fotocorriente inducida en la cerámica YSZ, empleando los integrados LT1008, LTC6268 y LTC6244 de izquierda a derecha (medidas en mm).

5.5. Prototipo del sensor de intensidad láser

Además del diseño del circuito para la medición de fotocorriente inducida se diseñaron varias monturas para colocar las cerámicas a irradiar, esto con la finalidad de mejorar las mediciones de fotocorriente inducida, mejorando la estabilidad de la cerámica al momento de realizar las mediciones, evitando que la cerámica se mueva por el calentamiento ocasionado por el láser, las vibraciones u otros factores externos.

Otro de los aspectos que se buscó mejorar en los experimentos, mediante el diseño de las monturas fue la unión entre la cerámica y los electrodos, para tratar de disminuir el ruido que esto puede ocasionar en la medición de fotocorriente, y evitar que no se registren las mediciones por la separación de los electrodos. Este aspecto se consideró al observar con microscopio la unión de los electrodos unidos con pintura de plata a la cerámica, los cuales no se encontraban unidos a la perfección y presentaban regiones completamente separada de la cerámica (figura 16), lo cual puede ocasionar errores en la medición por la falta de contacto.

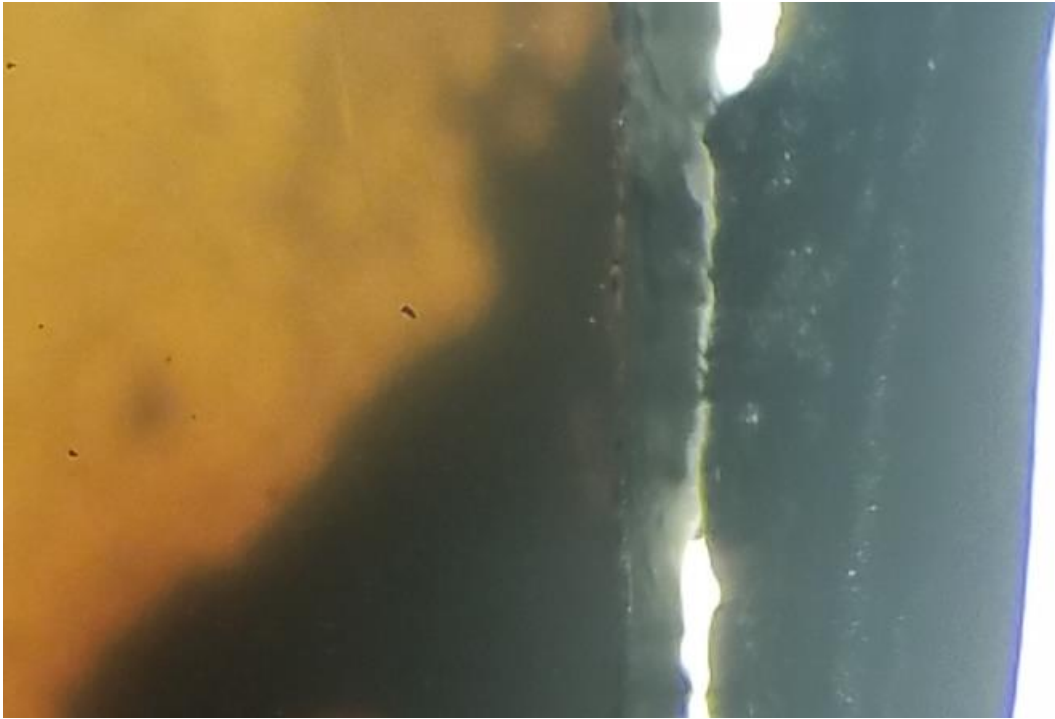


Figura 16. Imagen de la unión entre la cerámica y el electrodo de cobre unidos con pintura de plata, se puede apreciar una clara separación entre ambos.

Se diseñaron tres alternativas para la montura de la cerámica, buscando mejorar los aspectos anteriormente mencionados (estabilidad de la cerámica y unión de los electrodos), el primer diseño consta de una parte fija y una parte móvil la cual actúa a modo de prensa sobre la cerámica YSZ, en la superficie que hace contacto con el canto de la cerámica cuenta con electrodos, los cuales hacen contacto con el canto de la muestra por presión. Al sujetar la cerámica con la superficie con electrodos se garantiza la unión con la cerámica mediante presión. Sin embargo, al realizar las pruebas la estabilidad de la cerámica se comprometía al estar montada en una parte móvil, lo que dificultaba ubicar el área de irradiación en la cintura del haz, por este motivo se descartó esta montura, su diseño se muestra en la figura 17. Este diseño podría implementarse si se maquinara con materiales más rígidos, ya que la elasticidad del plástico (se empleó PLA y una impresora 3D) no permitía una sujeción lo suficientemente estable para la cerámica.

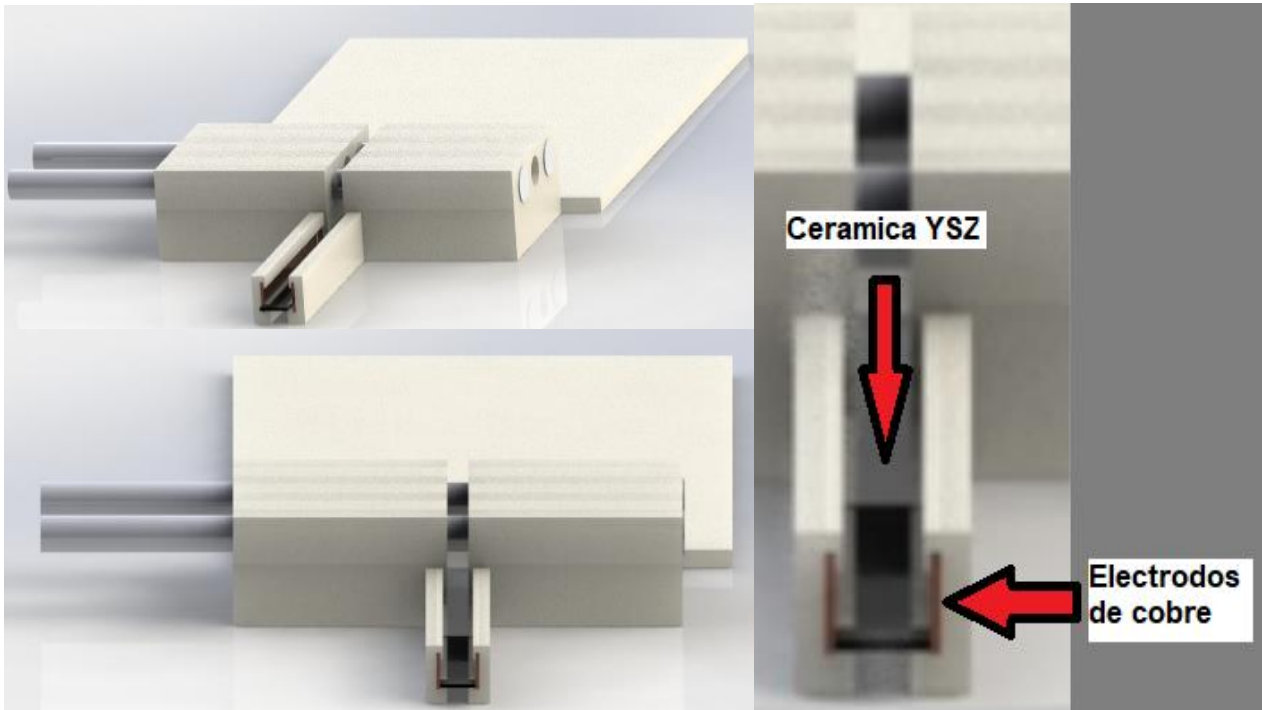


Figura 17. Diseño de la primera alternativa para montura de la cerámica.

La segunda alternativa para la montura tiene como objetivo garantizar la estabilidad de la cerámica y la unión de los electrodos, evitando cualquier movimiento que pueda entorpecer la irradiación láser debido a la inclinación de la cerámica, lo que se vería reflejado en un aumento del tamaño del haz proyectado en la cerámica disminuyendo la fluencia o bien que la cerámica no se encuentre ubicada en la cintura del haz enfocado. Mediante esta alternativa no se apoya sobre partes móviles como en la primera alternativa, lo que le brinda una mayor estabilidad durante las irradiaciones, en cuanto a los electrodos de igual manera se ajustan para que realicen presión sobre la muestra para garantizar la unión entre los electrodos (figura 18).

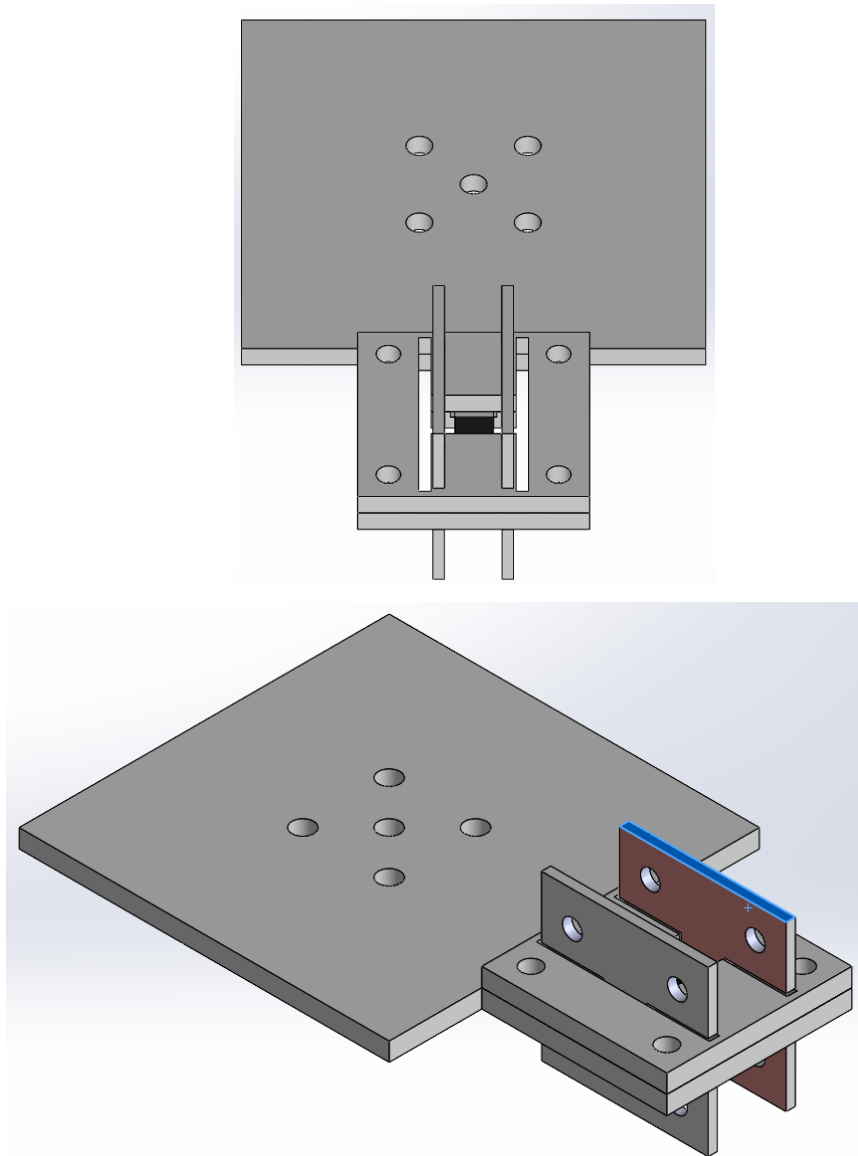


Figura 18. Segundo diseño de montura con electrodos móviles.

La tercera alternativa es una variación del diseño anterior eliminando los electrodos móviles, esto nos garantiza la estabilidad de la cerámica sin comprometer la posición de la cerámica al ajustar los electrodos. Sin embargo, presenta la desventaja de que los electrodos no se pueden ajustar al ancho de la muestra para variar la distancia entre los electrodos, dificultando estudiar la relación entre esta distancia y la intensidad de la corriente. Esta desventaja se puede eliminar colocando electrodos sobre los cantos de la cerámica, para los últimos experimentos, se utilizó esta montura y se colocaron electrodos de cinta de cobre en el canto de la cerámica ver figura 19.

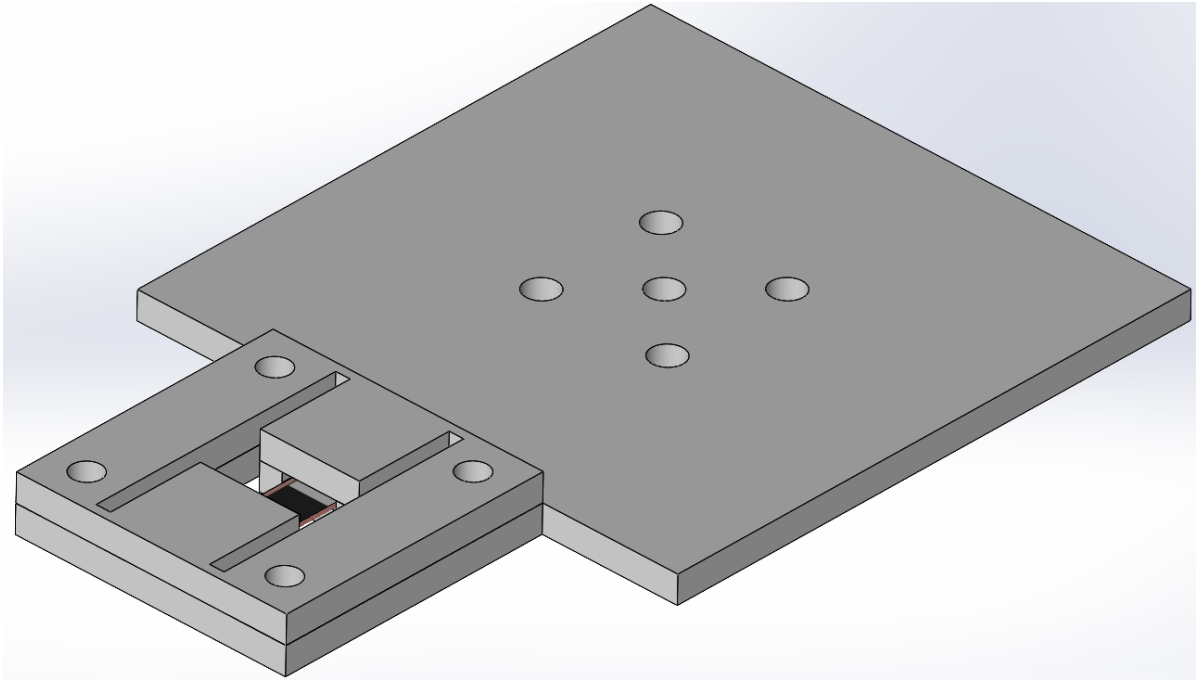


Figura 19. Diseño final de la montura.

La montura para la cerámica, tendrá el espacio necesario para colocar el circuito para la medición de fotocorriente, el cual estará conectado a los electrodos en la montura, al contar con conexiones fijas, el ruido eléctrico que podría ocasionarse por uniones sin soldar, o por utilizar tableros de prueba en lugar de un circuito impreso se eliminará. Al contar con el circuito para la medición, la montura funcionara a manera de un prototipo de un sensor de intensidad, el cual se podría reducir de tamaño y ser utilizado para cualquier aplicación que se desee.

5.5. Sistema de captura de información

Teniendo en cuenta que los circuitos de medición de corriente a utilizar trabajan con una señal de salida que varía entre los cero y cinco voltios, podemos considerar el uso de las entradas analógicas de un microcontrolador para mostrar los resultados en tiempo real y capturar los datos en un archivo con la ayuda de una computadora. Para esto se utiliza un Arduino Uno y se desarrolló la interfaz en una computadora utilizando LabView.

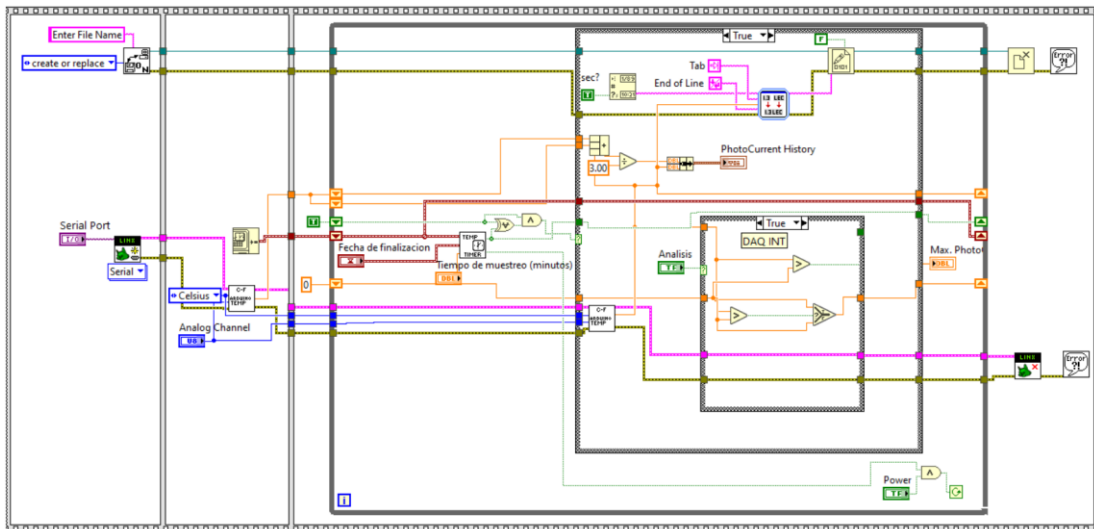
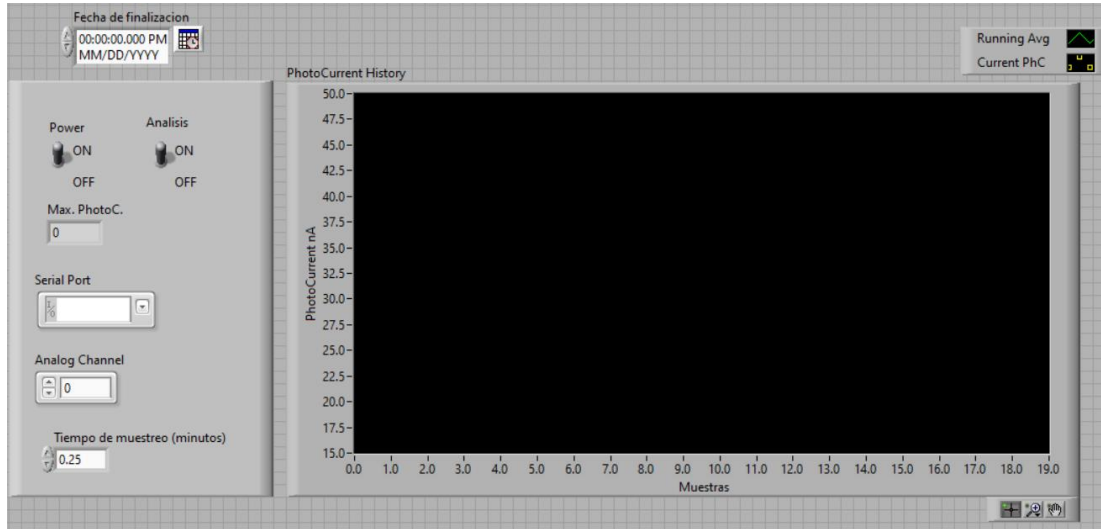


Figura 20. Programa de LabView para la adquisición de datos de un sensor de temperatura de 5V con Arduino como adquiredor.

Las mediciones se muestran en tiempo real y se mostrarán a manera de gráfica durante las irradiaciones, además el programa genera una tabla de datos la cual se guarda en la computadora para su posterior análisis.

Capítulo 6

Resultados y discusión

6.1 Irradiaciones sin enfocar el haz incidente

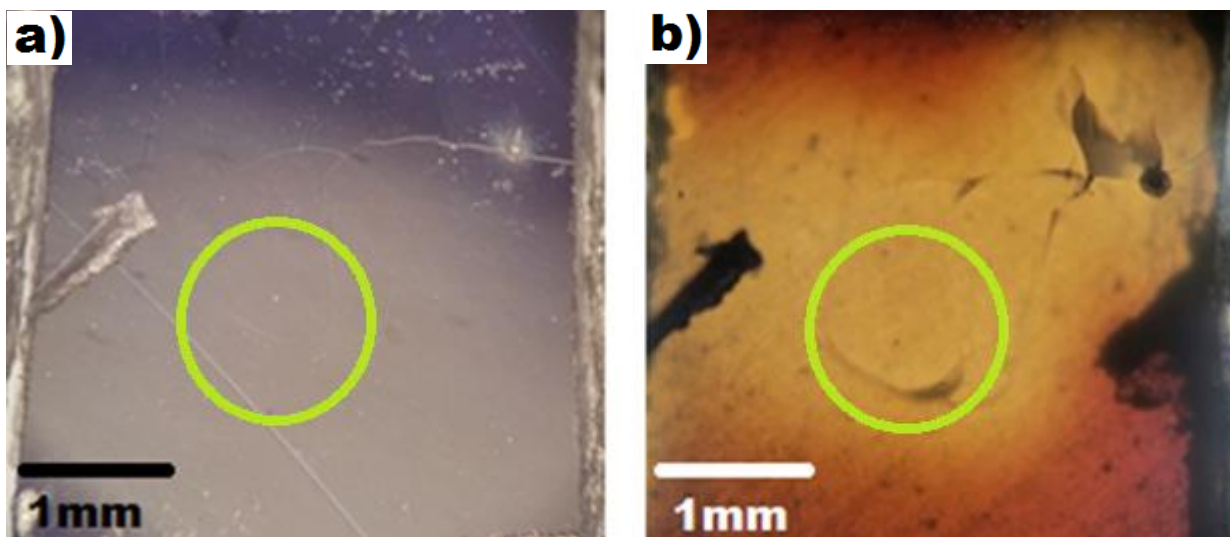


Figura 21. Imágenes de microscopía óptica de la muestra irradiada. **(a)** Imagen en reflexión; **(b)** imagen en transmisión donde se observa el esclarecimiento de la muestra en la zona irradiada.

El primer experimento realizado fue la medición de fotocorriente inducida, sin enfocar el haz láser de pulsos ultracortos en la cerámica nanocrystalina YSZ, teniendo un haz circular con un área de sección transversal de 5.26 mm^2 . Las mediciones se realizaron variando la potencia del haz incidente y la frecuencia de repetición de los pulsos. En este experimento no se detectó fotocorriente inducida para frecuencias de repetición menores a 250 kHz, tampoco se observaron cambios en las propiedades ópticas de la cerámica.

Al alcanzar una potencia promedio incidente de 6.02 W (una fluencia por pulso $F=5.81 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) a una frecuencia de repetición de 250 kHz, se pudo observar el cambio de color de la cerámica, pasando de color negro a gris a simple vista, al analizar la muestra en la zona irradiada mediante pruebas de microscopía se observó un claro aumento en la transmisión de la luz en el área de irradiación y el área circundante a la irradiación (figura 21.b). Por otro lado, se detectó la generación de fotocorriente inducida, la cual aumenta de forma exponencial con el tiempo de

exposición (es decir, con el número de pulsos depositados); se observó además que la amplitud máxima de la fotocorriente generada se incrementa conforme se aumenta el número de ciclos de irradiación (figura 22). Se debe hacer notar aquí que bajo estas condiciones de irradiación se causó un daño catastrófico en la cerámica.

La detección de fotocorriente inducida, bajo las condiciones de irradiación que llevan a los cambios en las propiedades ópticas del material, sugiere que la hipótesis sobre el cambio en el índice de refracción del material, asociado al desacoplamiento de electrones atrapados en las vacancias de oxígeno, es viable.

Si se desacoplan los electrones de las vacancias de oxígeno en la cerámica YSZ, las cuales funcionan como centros de color, cabe esperar que la cerámica tome una coloración clara en las áreas irradiadas, confirmándose esto como una prueba de la modificación de las vacancias de oxígeno por efectos de la irradiación láser. Además, como se sabe al modificar el coeficiente de absorción de un material, se obtiene una modificación en el índice de refracción del material.

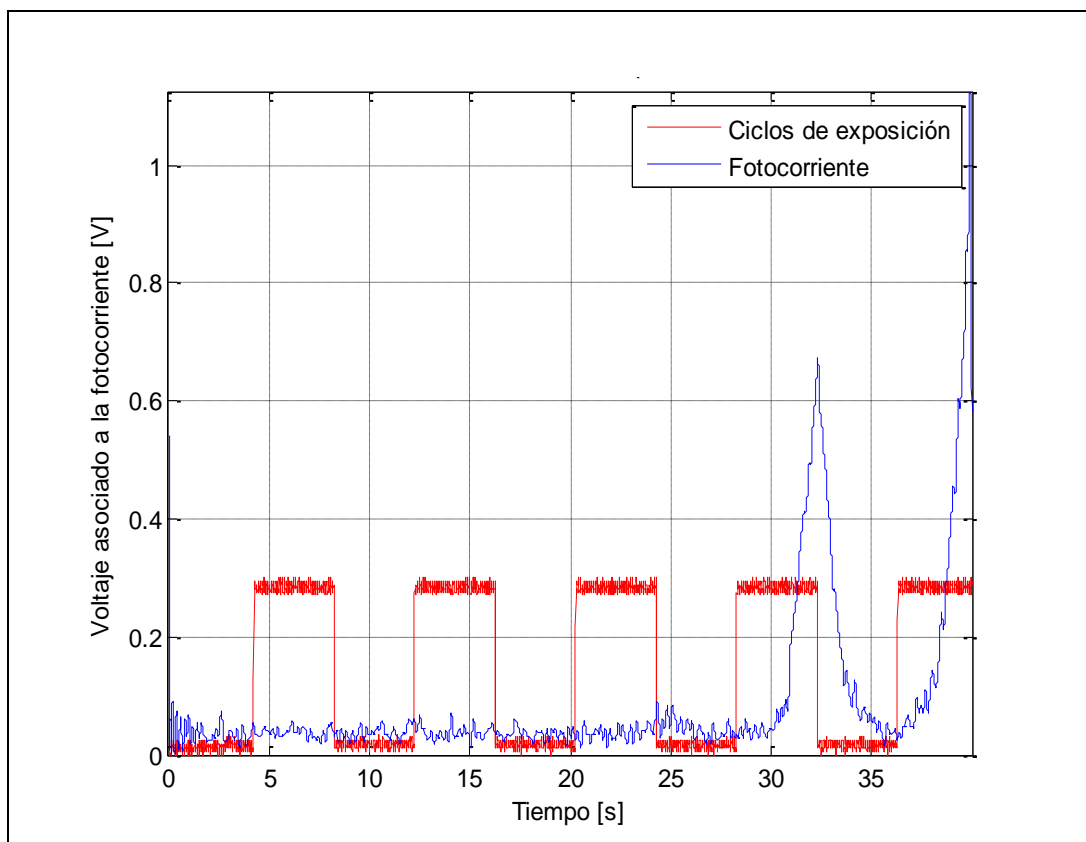


Figura 22. Medición de voltaje asociado a la fotocorriente inducida a la salida del amplificador transimpedancia (azul) y ciclos de exposición láser (rojo).

6.2 Irradiaciones con el haz incidente enfocado

Con el objetivo de alcanzar la fluencia necesaria para inducir un cambio significativo en las propiedades ópticas del material, y a su vez generar una fotocorriente inducida fácil de detectar, se optó por reducir la sección transversal del haz enfocándolo con una lente de $f=50$ mm. El diámetro en la cintura del haz que se obtuvo al enfocar con dicha lente fue de $32\ \mu\text{m}$. De igual manera que en el experimento anterior se realizaron irradiaciones variando la fluencia por pulso y usando diferentes frecuencias de repetición (1, 10, 100 y 250KHz).

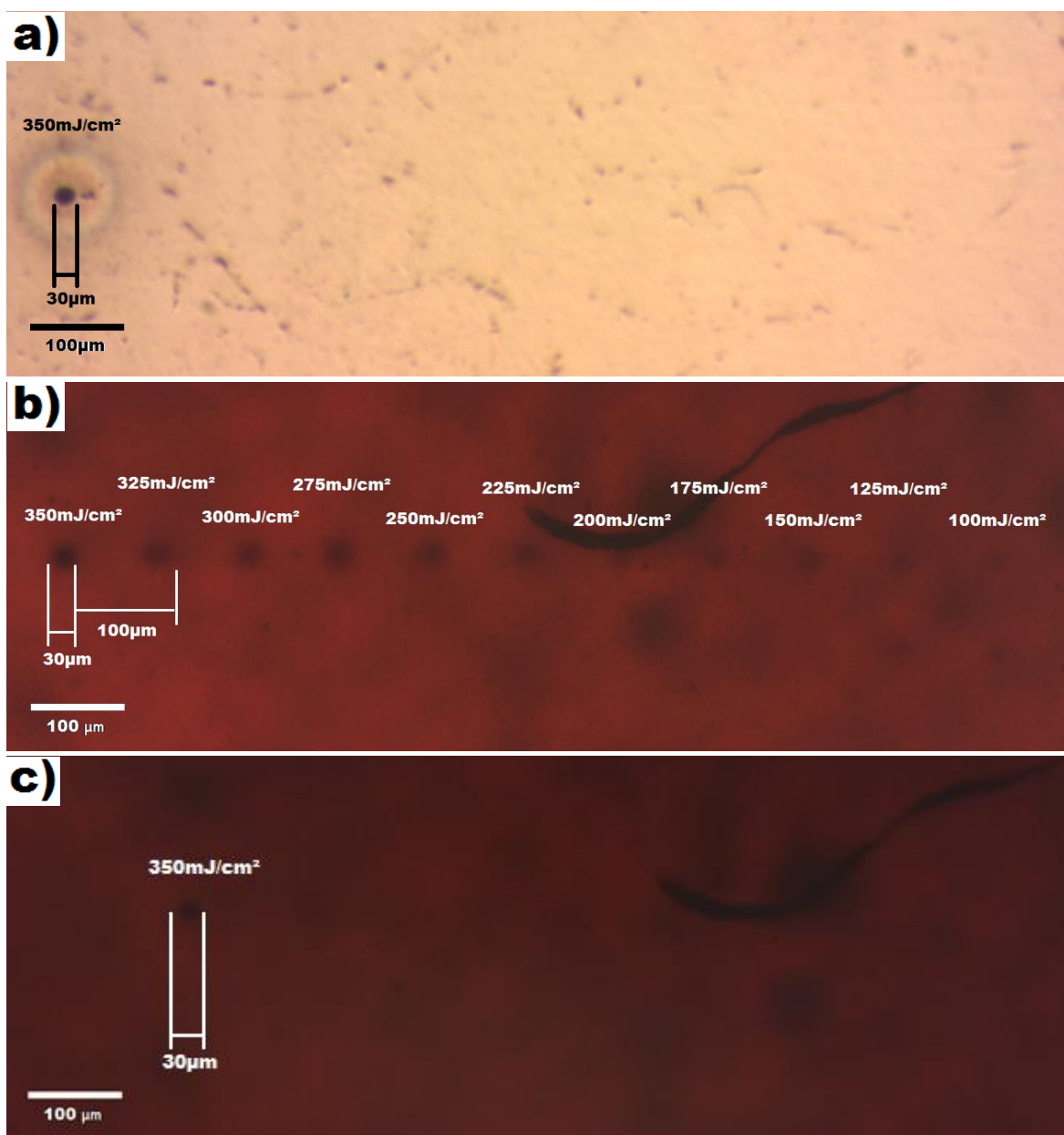


Figura 23. Irradiaciones realizadas a 1 kHz, imágenes de microscopía utilizando un microscopio óptico. **(a)** Imagen tomada en reflexión con el fin de observar la referencia generada por ablación láser. **(b)** Imagen obtenida en transmisión inmediatamente después de realizar las irradiaciones. **(c)** Imagen tomada en transmisión 24 horas después de realizar las irradiaciones.

Para una frecuencia de repetición 1 kHz y fluencias por pulso desde 100 mJ/cm^2 hasta 350 mJ/cm^2 , no se logró generar fotocorriente inducida, sin embargo, al tomar imágenes de la muestra con un microscopio óptico, se pudo apreciar el foto-oscurcimiento de la cerámica en las áreas irradiadas, a diferentes fluencias (figura 23).

Debemos hacer notar que este foto-oscurcimiento no es permanente, la muestra recupera su apariencia óptica original después de aproximadamente 24 horas de haberse realizado la irradiación láser. Para las frecuencias de repetición de 10 y 100 kHz, no se observó generación de fotocorriente o cambios en las propiedades ópticas de la cerámica, estas irradiaciones se realizaron en un rango de fluencias por pulso que van desde 500 mJ/cm^2 hasta 4 J/cm^2 . Estos resultados indican la existencia de cambios transitorios en las propiedades ópticas de la cerámica, los cuales dependen de la frecuencia de repetición, el número de pulsos utilizados durante la irradiación y la fluencia por pulso utilizada.

En irradiaciones realizadas con una frecuencia de repetición de 250 KHz a fluencias por pulso mayores de 3.18 J/cm^2 , se volvió a observar el cambio de color de la cerámica, que pasó de color negro a tener un color grisáceo en la vecindad a la zona de irradiación. Las imágenes de microscopia de la cerámica muestran un aumento en la transmitancia de la muestra en dicha zona (figura 24). Bajo estas condiciones de irradiación, junto a los cambios en las propiedades ópticas del material, se obtuvo la generación de fotocorriente inducida. Para este caso, las mediciones obtenidas arrojaron datos más fáciles de analizar debido a que la fotocorriente detectada, alcanzó amplitudes mayores, haciendo más sencillo el filtrar el ruido de la señal; las mediciones se separaron por ciclos de irradiación como se muestra en la figura 25. Las curvas de generación de fotocorriente inducida presentan un incremento exponencial con respecto al tiempo de exposición (figura 26), de igual manera este comportamiento exponencial, en este caso exponencial negativo, se observa en las curvas de relajación de fotocorriente inducida (figura 27). Como se señaló antes, es posible determinar el tiempo característico de difusión, asociado al desacoplamiento de los electrones de las vacancias de oxígeno para cada ciclo de irradiación; esto mediante una gráfica semilogarítmica de la corriente fotoinducida en función del tiempo de exposición láser (figura 28).

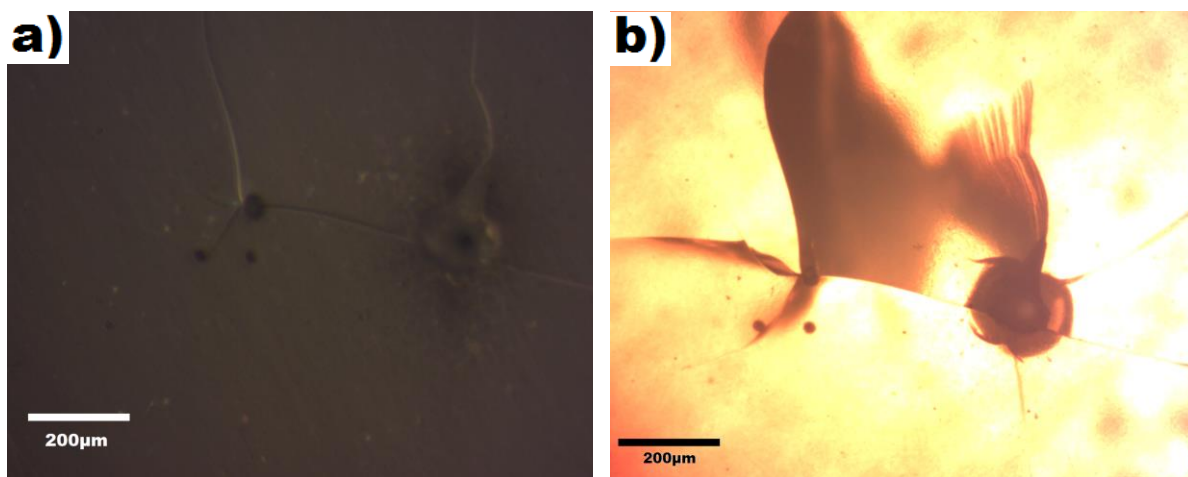


Figura 24. Imágenes de microscopía óptica que muestran la cerámica en zona irradiada con pulsos láser de 270 fs a 250 kHz. **(a)** Imagen obtenida en reflexión; **(b)** imagen obtenida en transmisión.

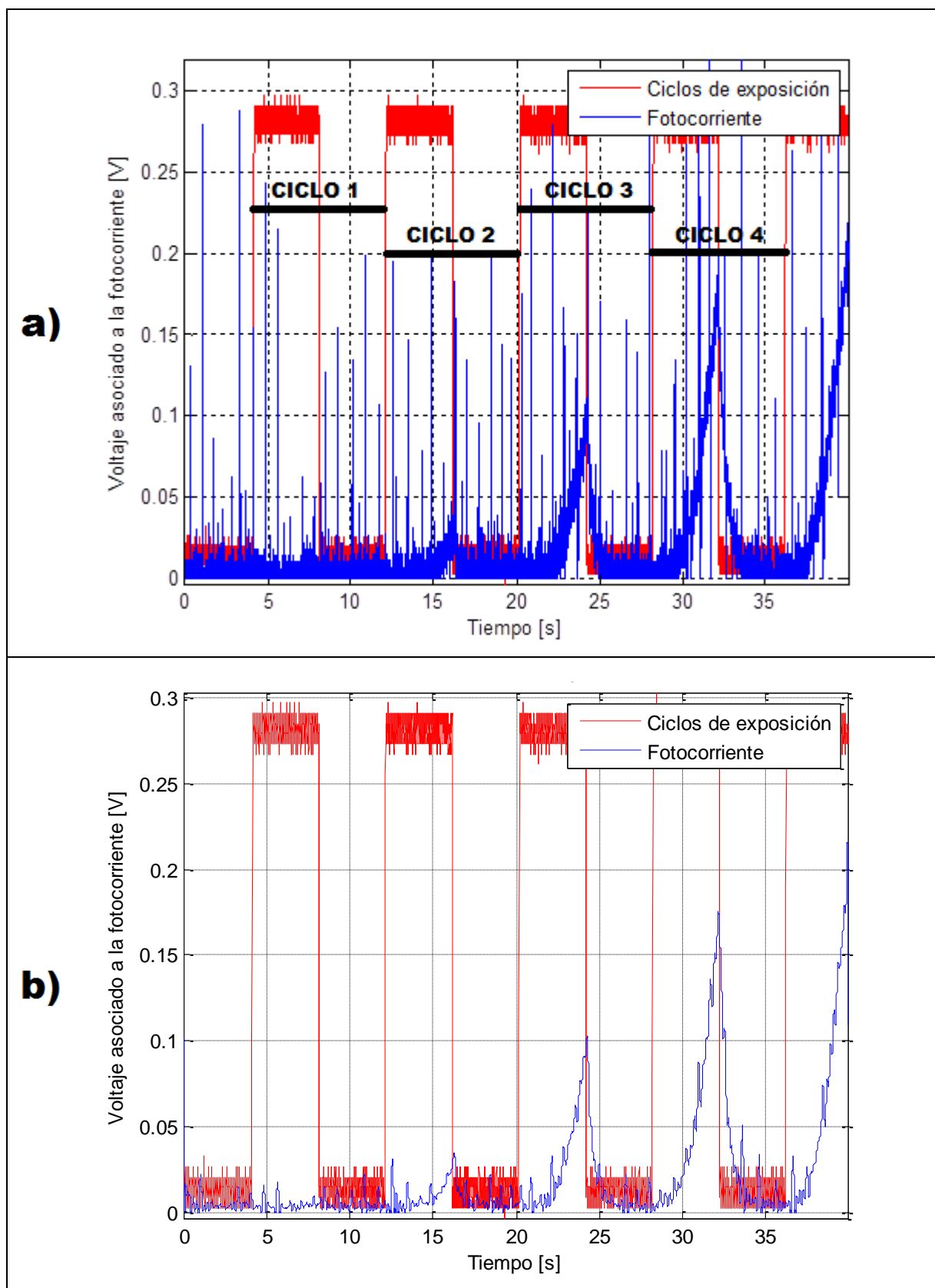


Figura 25. (a) Señal obtenida irradiando la muestra con una separación entre electrodos de 4mm y (b) la señal filtrada para eliminar ruido.

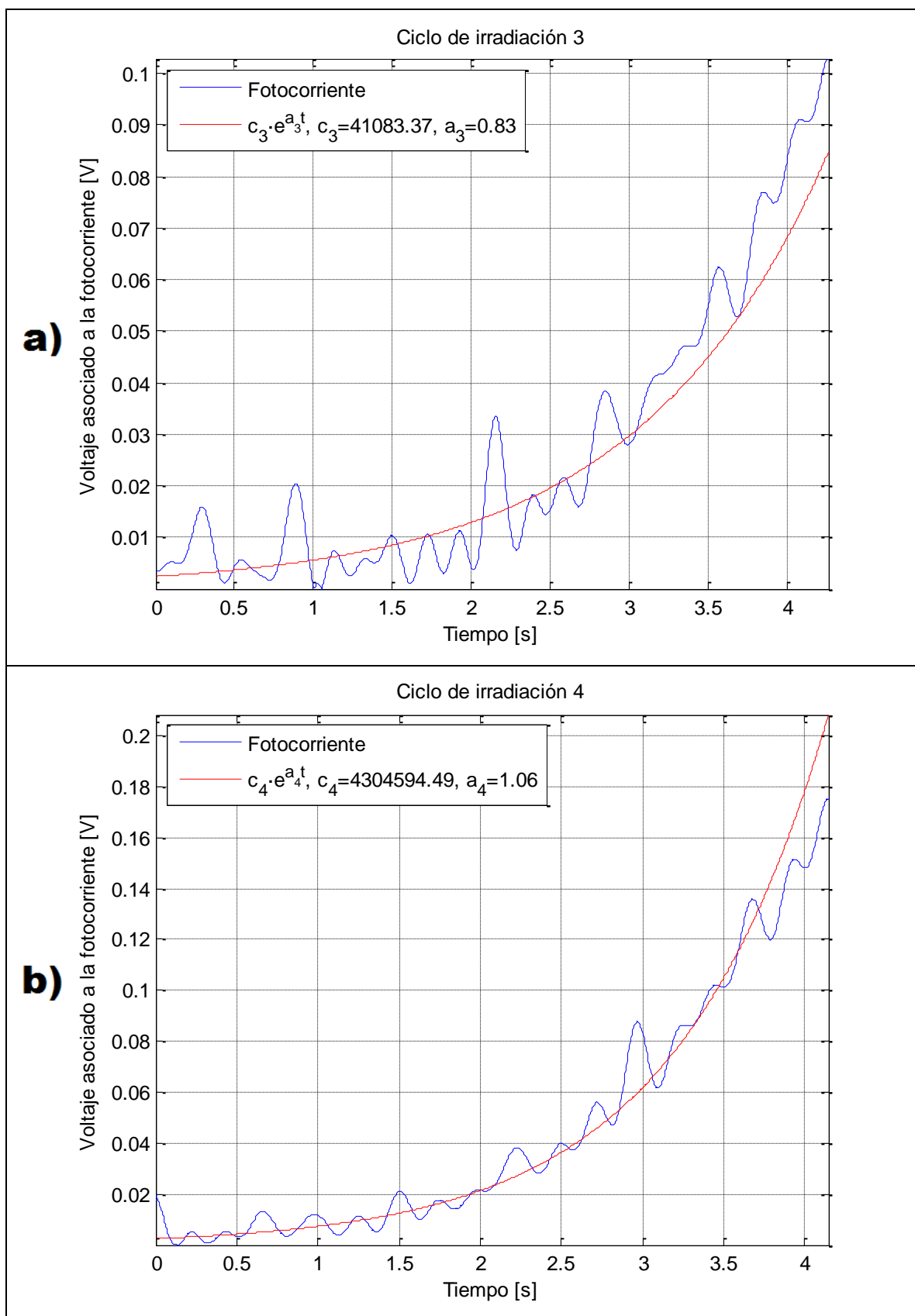


Figura 26. Curvas experimentales de generación de fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma Ce^{At} (rojo). **(a)** Curva de generación durante el tercer ciclo de irradiación. **(b)** Curva de generación durante el cuarto ciclo de irradiación.

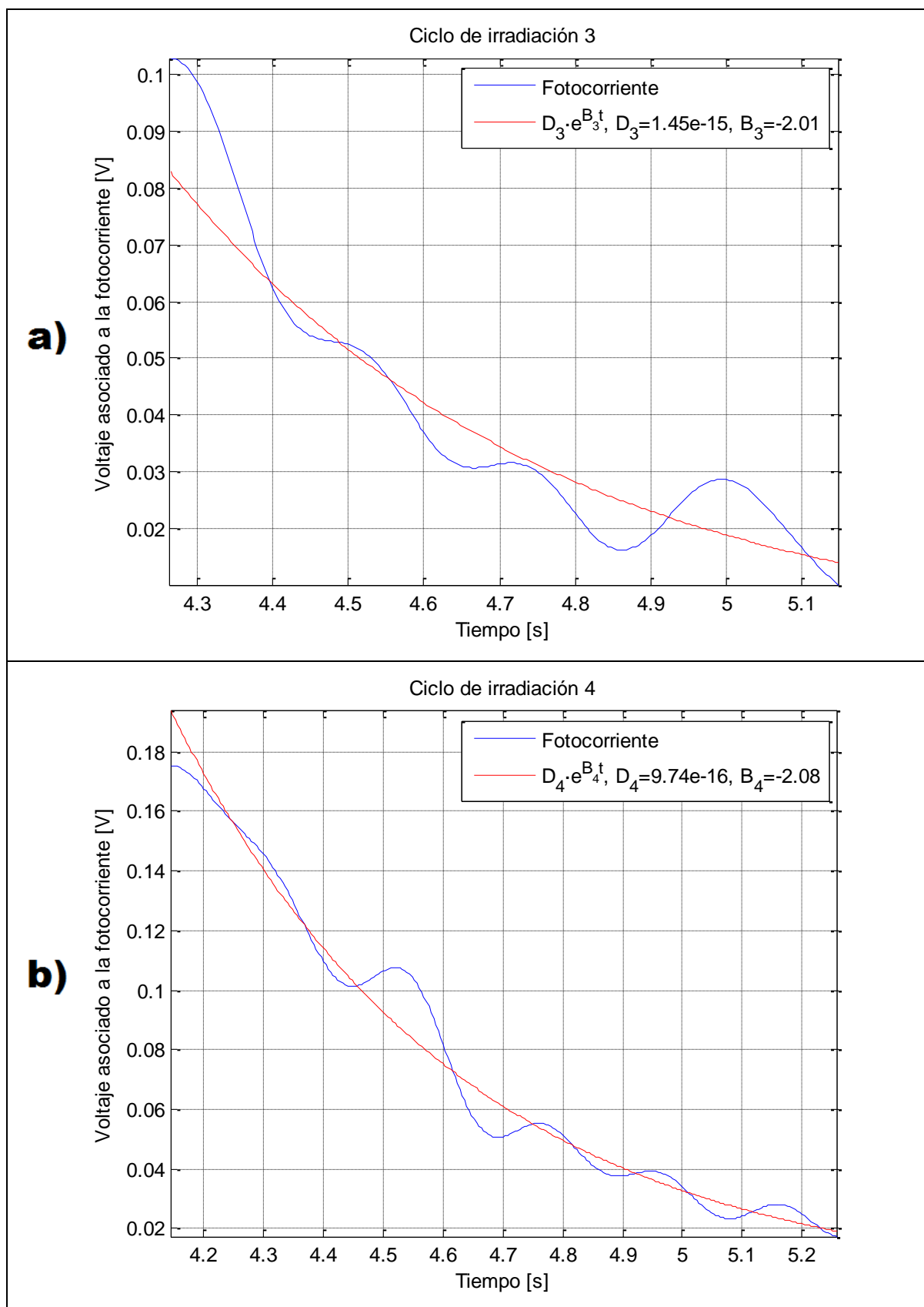


Figura 27. Curvas experimentales de relajación fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma De^{Bt} (rojo). **(a)** Curva de relajación durante el tercer ciclo de irradiación. **(b)** Curva de relajación durante el cuarto ciclo de irradiación.

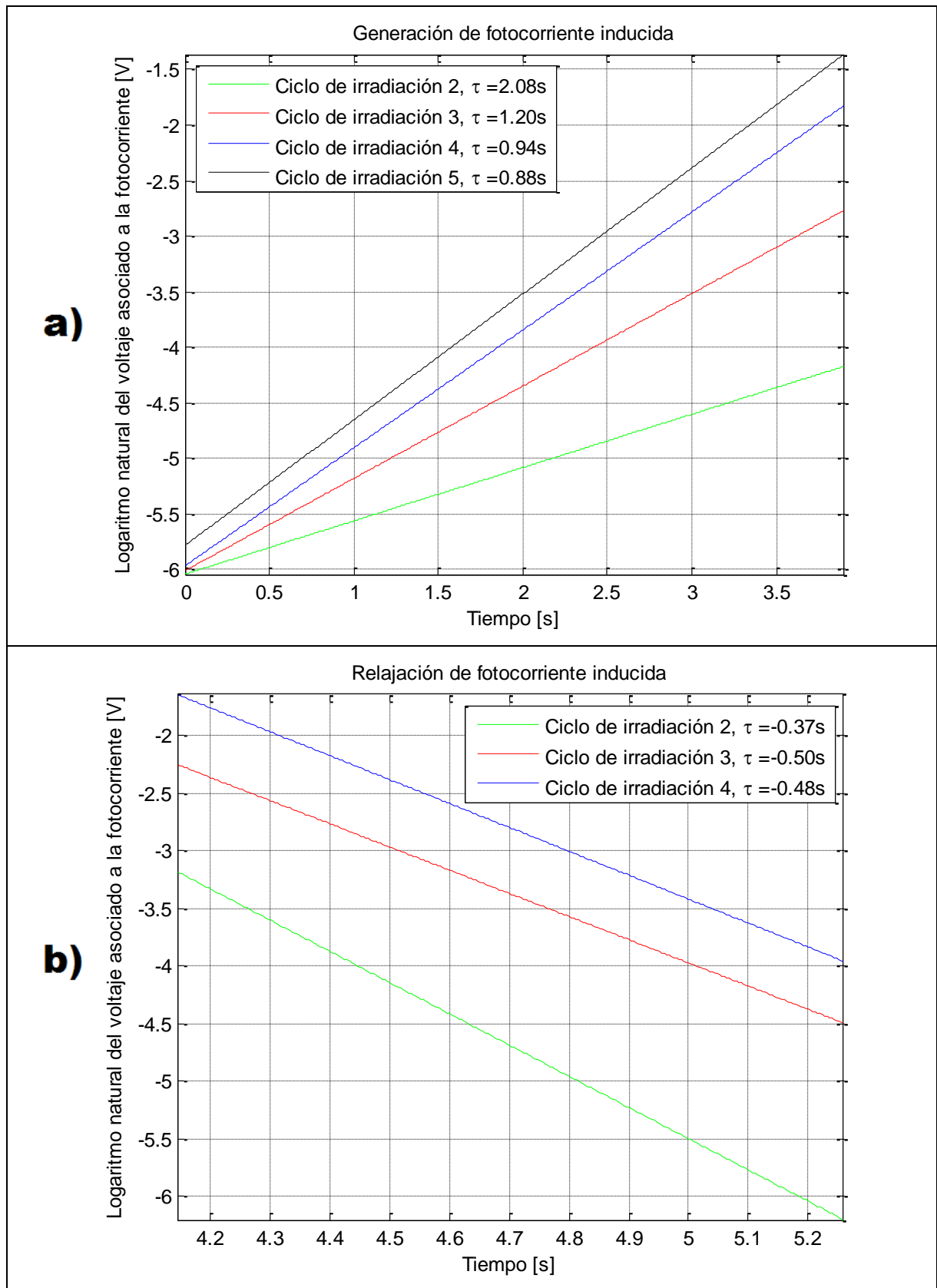


Figura 28. (a) Comparación del logaritmo natural de las curvas de generación de fotocorriente y sus tiempos característicos de subida para diferentes ciclos consecutivos de irradiación. **(b)** Comparación del logaritmo natural de las curvas de relajación de fotocorriente y sus tiempos característicos de relajación, para diferentes ciclos consecutivos de irradiación.

El análisis del tiempo característico de generación y relajación de la fotocorriente, a diferentes fluencias de irradiación, permite observar que existe una tendencia clara donde se cumple que los tiempos característicos, tanto en la generación de corriente, como en la relajación de la misma, son cada vez más cortos como función del ciclo de exposición. Así mismo, ambos tiempos característicos se acortan para fluencias por pulso mayores (tabla 1).

Fluencia (J/cm^2)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	τ_4 (s)	τ_5 (s)
Tiempos de generación de corriente					
3.18	-	-	1.53	1.12	0.91
3.24	-	2.08	1.20	0.94	0.88
Tiempos de relajación de corriente					
3.18	-	-	0.54	0.44	-
3.24	-	-	0.50	0.48	-

Tabla 1. Tiempos de generación y relajación de fotocorriente para diferentes fluencias de irradiación, los diferentes tiempos corresponden a cada uno de los ciclos de exposición realizados. Las mediciones se realizaron colocando los electrodos con una separación de 4 mm entre sí.

Como se observa en la tabla 1, con el incremento en la fluencia por pulso, los tiempos característicos de generación y relajación de fotocorriente son más cortos, así mismo conforme aumenta el número de ciclos consecutivos de exposición láser los tiempos característicos de generación y relajación de fotocorriente inducida se acortan. Esto se puede apreciar claramente en la figura 29, donde se grafican los tiempos de generación y relajación de corriente, obtenidos para diferentes fluencias de irradiación, durante varios ciclos de exposición láser. Estos resultados sugieren la existencia de un fenómeno de tipo acumulativo o de incubación, o bien un proceso de excitación sucesivo entre distintos estados energéticos. Esto provoca la reducción en la energía de activación necesaria para desacoplar electrones de las vacancias de oxígeno en la cerámica YSZ, causando de esta manera que la generación de fotocorriente inducida se lleve a cabo en menor tiempo, y se alcancen mayores amplitudes de corriente conforme se incrementa el número de ciclos de exposición láser en la cerámica (ver figura 25).

Otro factor a considerar es el tiempo característico de difusión térmica del material, el cual se puede obtener mediante la expresión 10, mencionada en la sección 3.2, el cual depende del radio del haz incidente en este caso de 16 μm y del coeficiente de difusión térmica del material, que para el caso de la cerámica YSZ es de $0.011 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Esto nos permite estimar un tiempo característico de difusión de calor de 58 μs , es decir, este es el tiempo que le toma al calor generado dentro del área irradiada propagarse más allá de dicha zona con radio igual al radio del haz láser. Por otro lado, el tiempo entre dos pulsos consecutivos para una frecuencia de repetición de 1 kHz es de 1 ms y para una frecuencia de repetición de 250 kHz es de 4 μs . Esto indicaría que el proceso de generación de fotocorriente tiene una contribución térmica, debido que para frecuencias de repetición menores a 250 kHz no fue posible generarla.

En la figura 29, se observa de manera gráfica que los tiempos de generación y relajación de fotocorriente tienden a ser más cortos conforme se aumenta el número de ciclos de exposición láser, lo cual sugiere la existencia de un fenómeno acumulativo o de incubación, o bien un proceso de excitación sucesivo entre distintos estados de energía.

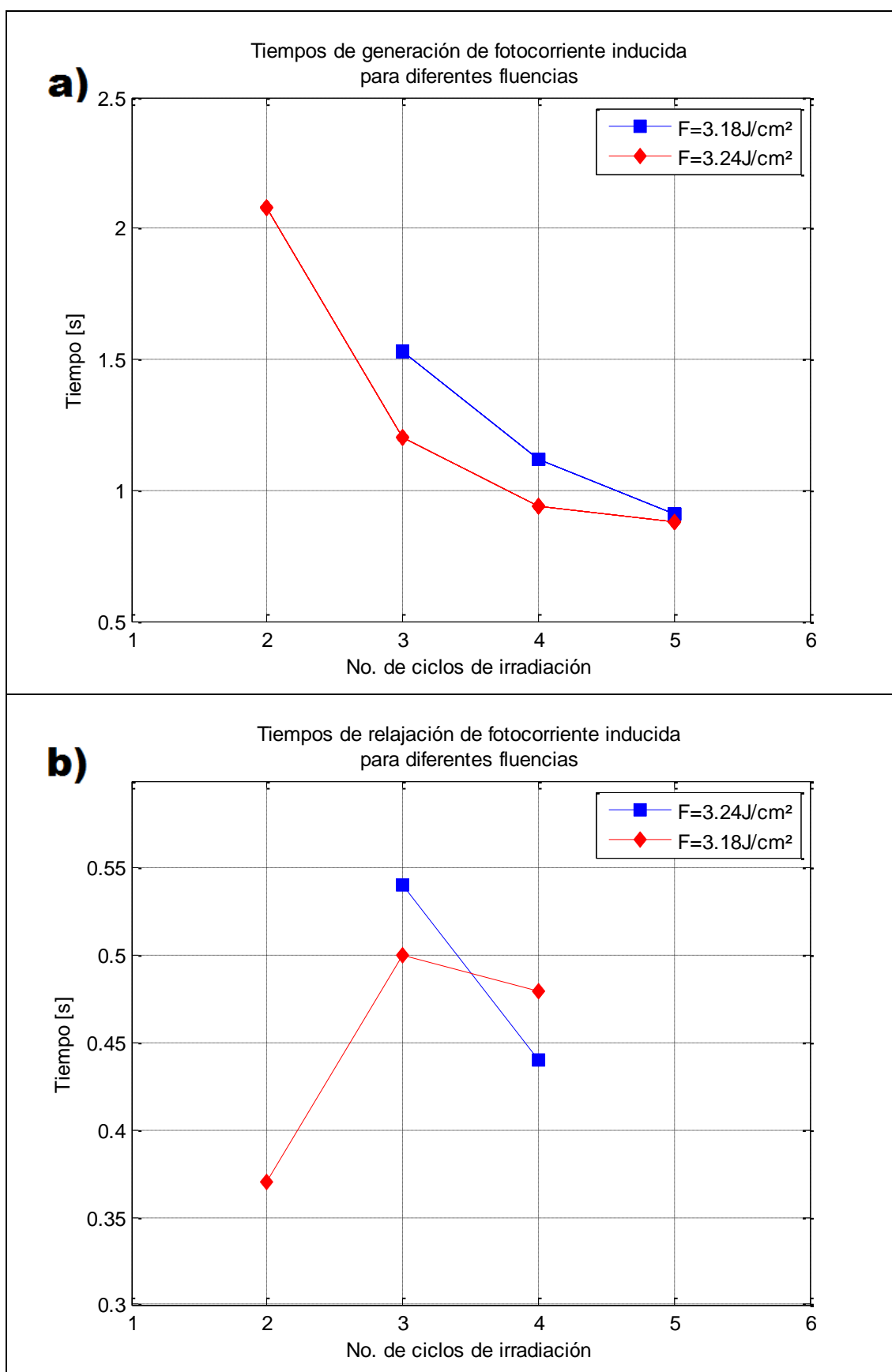


Figura 29. Comparación de los tiempos de generación **(a)** y relajación **(b)** de fotocorriente inducida como función del número de ciclos de exposición láser, para diferentes fluencias por pulso.

6.3 Irradiaciones disminuyendo la distancia entre los electrodos

Como una forma para disminuir la distancia entre los electrodos se decidió realizar las irradiaciones sobre el canto de la muestra, colocando los electrodos en las superficies perpendiculares al canto. Haciendo este cambio en la configuración de los electrodos, la distancia entre ellos se redujo de 4 mm a 1 mm. Los resultados obtenidos fueron muy similares a los obtenidos para las irradiaciones sobre la cara de la muestra, donde la distancia entre electrodos era mayor (4 mm), con la única diferencia de que se obtuvieron mediciones de fotocorriente a fluencias menores a las obtenidas anteriormente (en la figura 30 se muestran los tiempos de generación y relajación de corriente obtenidos para irradiaciones a una fluencia de $1.53 J/cm^2$) y una frecuencia de repetición de 250 kHz. Para el caso de las irradiaciones con los electrodos a una distancia de 4mm, las mediciones de fotocorriente se pudieron obtener para fluencias que iban de 3 a $5 J/cm^2$, y en el caso en el que se redujo la distancia entre los electrodos a 1 mm, la fotocorriente inducida se obtuvo a partir de $1 J/cm^2$.

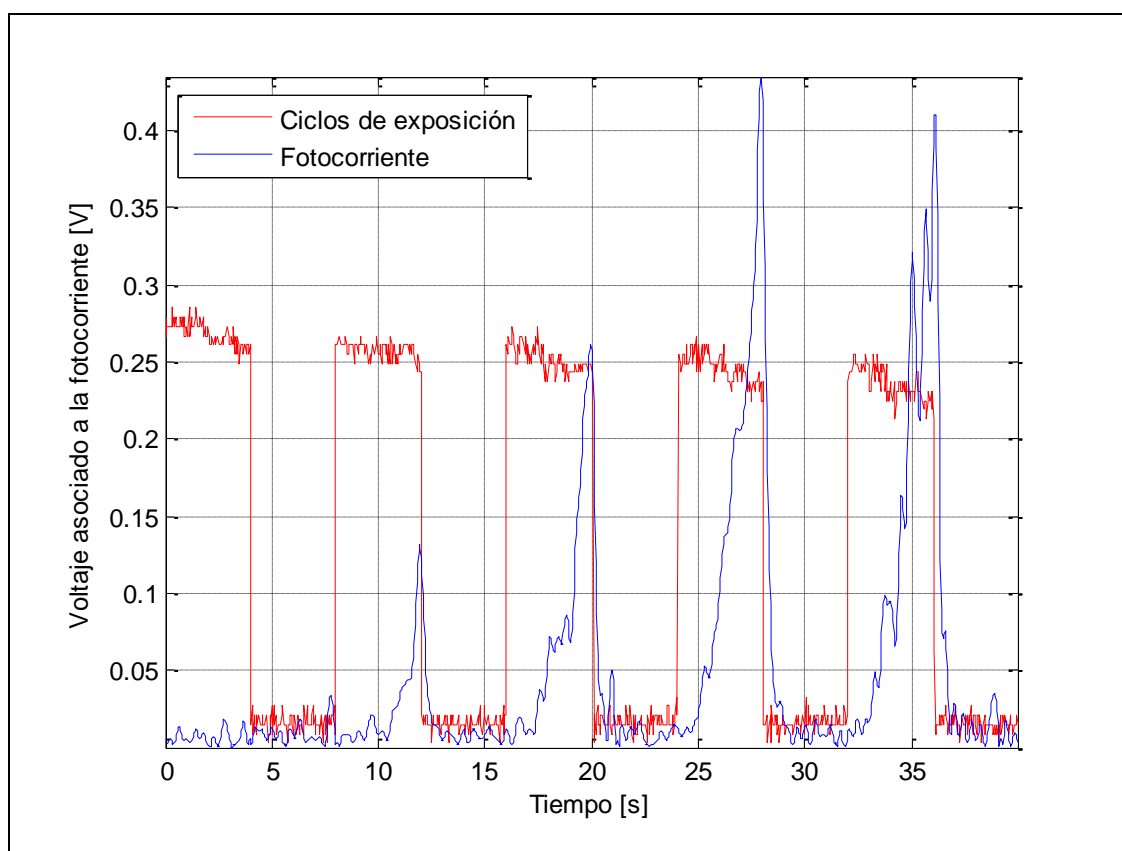


Figura 30. Señal obtenida irradiando la muestra con una separación entre electrodos de 1 mm utilizando una fluencia de irradiación de $1.83 mJ/cm^2$.

Cabe mencionar que el límite superior de fluencia ($5 J/cm^2$) por pulso en la irradiación se eligió así para evitar los daños catastróficos en la muestra. En la tabla 2 se muestran los tiempos de generación de fotocorriente y de relajación, para diferentes fluencias y en la figura 31 y 32 se muestran de manera gráfica ambos tiempos característicos, pudiéndose apreciar que muestran un comportamiento exponencial ajustable a las expresiones Ce^{At} y De^{Bt} .

Al obtener los tiempos de crecimiento y decrecimiento de dichas curvas de generación y relajación de fotocorriente (mediante el logaritmo de ambas curvas), podemos notar que los tiempos en cada ciclo de irradiación son similares y cortos en comparación de los tiempos esperados por efectos de fotocorriente (aproximadamente 3 órdenes de magnitud menores). Podemos apreciar también que dichos tiempos de generación y relajación disminuyen al aumentar la fluencia de irradiación (figura 32).

Tabla 2. Tiempos de generación y relajación de fotocorriente para diferentes fluencias de irradiación. Los diferentes tiempos corresponden a cada uno de los ciclos de exposición. Las mediciones se realizaron colocando los electrodos a 1mm de distancia entre sí.

Fluencia (J/cm^2)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	τ_4 (s)	τ_5 (s)
Tiempos de generación de corriente					
1.53	-	-	2.03	1.45	1.14
1.68	-	1.46	1.11	1.15	1.15
1.83	-	1.36	1.03	0.95	0.98
Tiempos de relajación de corriente					
1.53	-	-	0.83	0.40	0.31
1.68	-	0.34	0.65	0.25	0.31
1.83	-	0.33	0.22	0.24	0.25

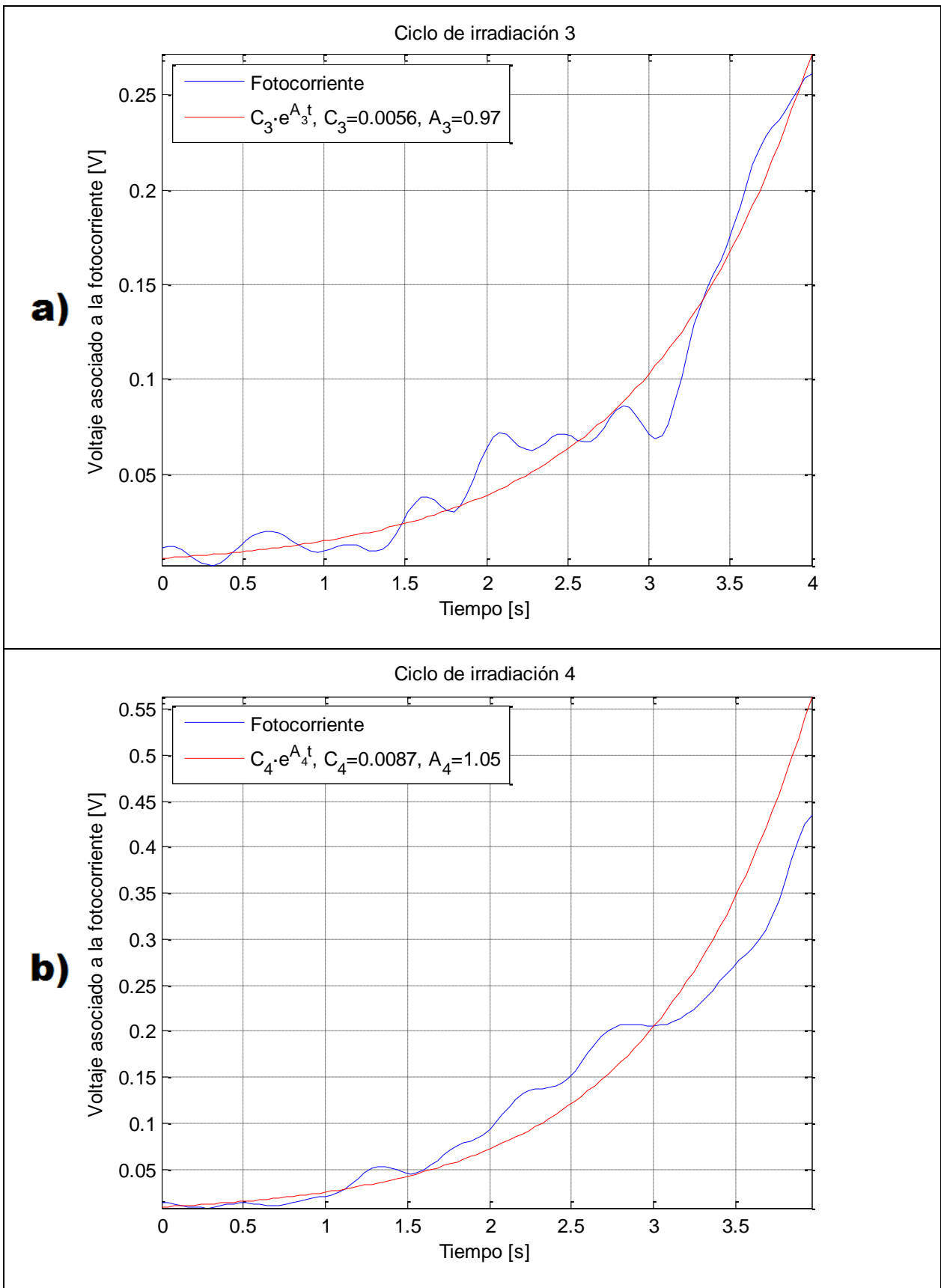


Figura 31. Curvas experimentales de generación de fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma Ce^{At} (rojo). **(a)** Curva de generación durante el tercer ciclo de irradiación. **(b)** Curva de generación durante el cuarto ciclo de irradiación.

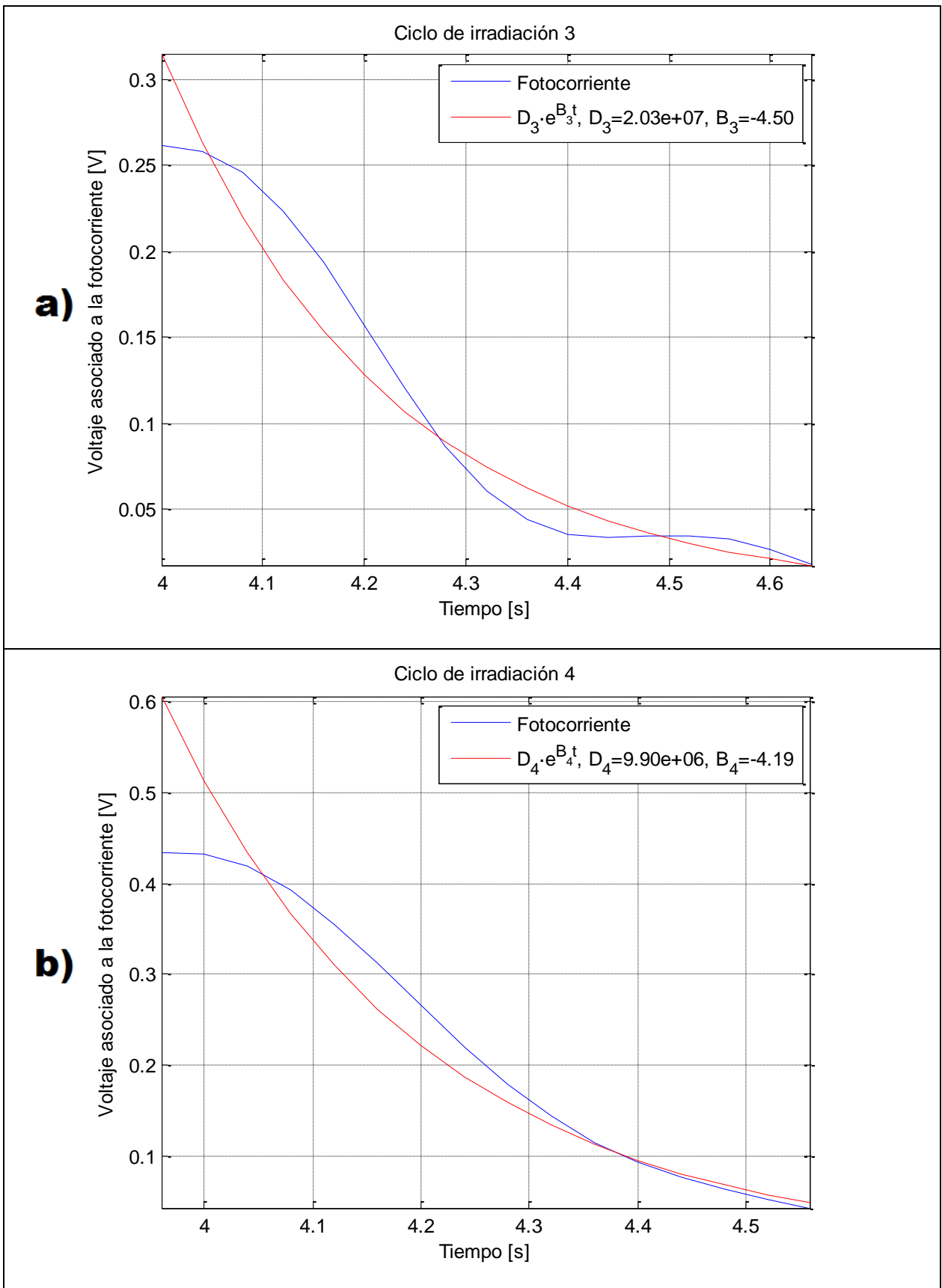


Figura 32. Curvas experimentales de relajación fotocorriente (azul) y su ajuste exponencial de la forma De^{Bt} (rojo). **(a)** Curva de relajación durante el tercer ciclo de irradiación. **(b)** Curva de relajación durante el cuarto ciclo de irradiación.

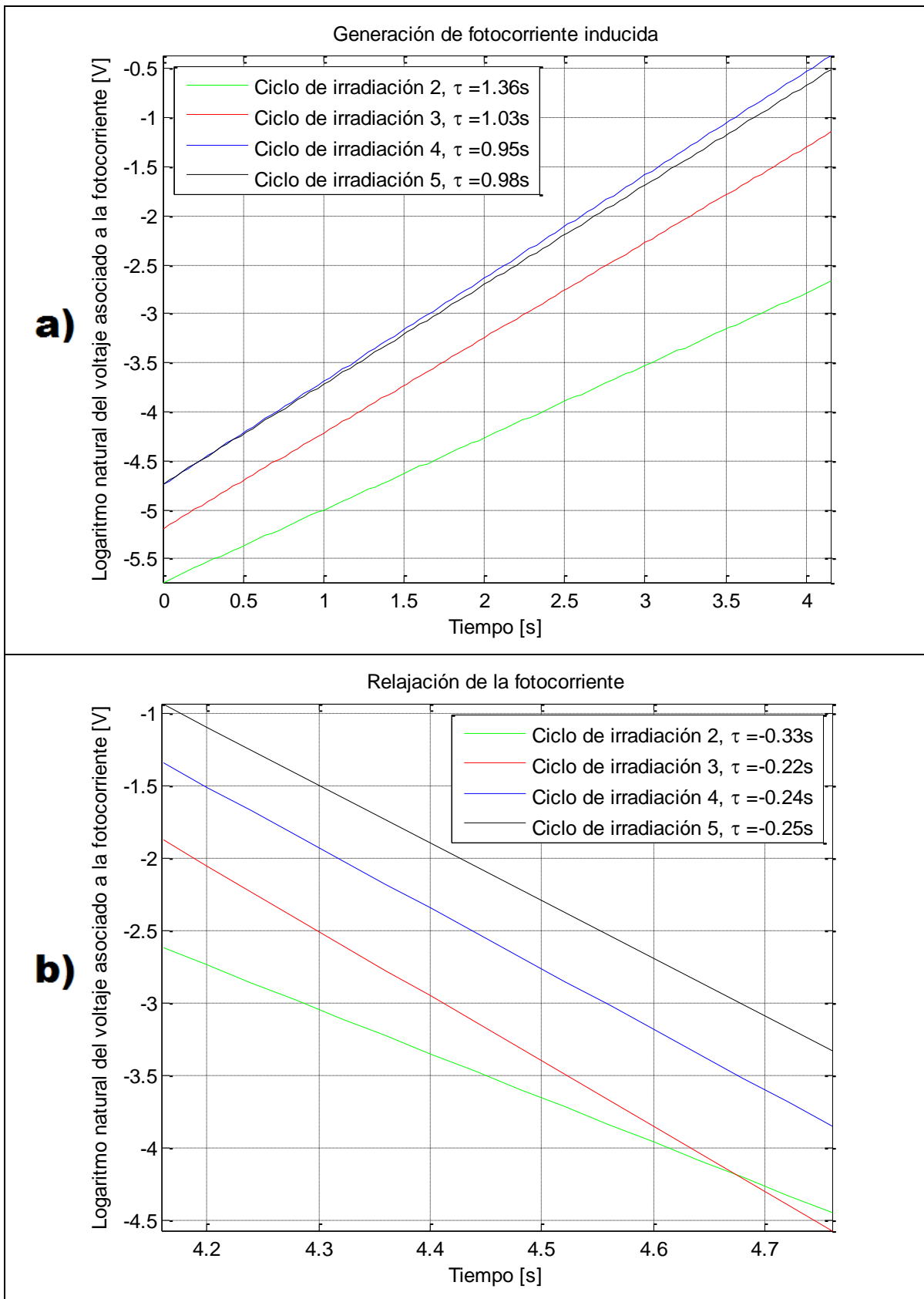


Figura 33. Comparación del logaritmo de las curvas de **(a)** generación y **(b)** relajación de fotocorriente de las diferentes exposiciones.

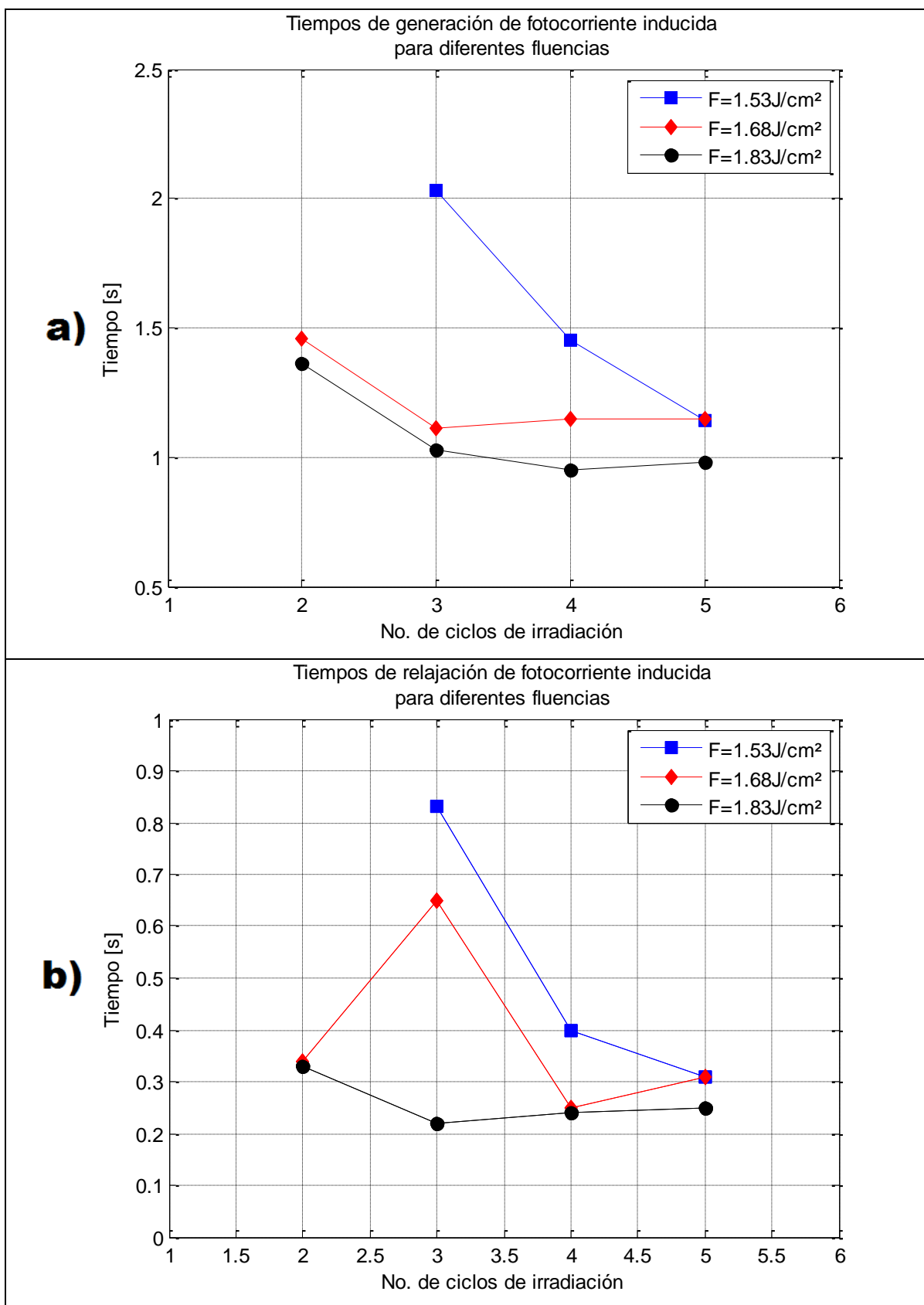


Figura 34. Comparación de los tiempos de generación **(a)** y relajación **(b)** de fotocorriente inducida como función del número de ciclos de exposición láser, para diferentes fluencias por pulso.

6.4 Cerámica sometida a recocido

También se realizaron experimentos sobre la cerámica YSZ sometida a 10 minutos de recocido, dicha cerámica presenta una coloración blanquizca, a diferencia de las cerámicas que no ha sido sometida a tiempos de recocido, las cuales presentan una coloración muy oscura, como se menciona en el capítulo 5.1. Para estos experimentos se utilizaron las mismas fluencias y frecuencias de repetición previamente mencionadas (apartado 6.3); no se observaron cambios en las propiedades ópticas del material, ni se obtuvieron mediciones de fotocorriente inducida. Estos resultados son los esperados, debido a que la densidad de vacancias de oxígeno en estas cerámicas debe ser menor, debido a su modificación durante los experimentos de recocido.

6.5. Implementación de la montura diseñada

Como se menciona en el apartado 5.5 se diseñaron tres alternativas para montar la cerámica durante las irradiaciones con la finalidad de mejorar varios aspectos de los experimentos. Estos aspectos son la estabilidad de la cerámica YSZ en el arreglo óptico y el contacto de los electrodos al canto de la cerámica. Experimentalmente se probaron las tres opciones de montura preparadas, hasta llegar a la montura final elegida.

Al probar la primera alternativa de montura (figura 35) no se pudo enfocar el haz láser en la cerámica, debido a que, al montar la cerámica sobre una parte móvil, la posición se volvía inestable, ya que la montura ocasionaba una ligera inclinación en la muestra. Esta inclinación dificultaba proyectar el haz enfocado en la superficie de la cerámica para determinar si se encontraba en la cintura del láser enfocado con la lente de 150mm.

Como se menciona anteriormente (apartado 5.5), se decidió evitar montar la cerámica sobre partes móviles para mejorar la estabilidad, ya que el colocar los electrodos móviles disminuía el área de irradiación. Sin embargo, no se utilizó la alternativa dos la cual contaba con electrodos móviles, debido que al ajustar los electrodos se movía la muestra. Por este motivo, se optó por utilizar una tercera alternativa basada en la anterior, eliminando los electrodos móviles y montándolos sobre los costados de la cerámica utilizando cinta de cobre. Estos electrodos hacían contacto mediante presión a la montura de la cerámica la cual contaba con conexiones para el circuito amplificador transimpedancia (TIA por sus siglas en inglés). En la figura 36 se puede apreciar la cerámica con los electrodos conectados al circuito para la medición de fotocorriente inducida.

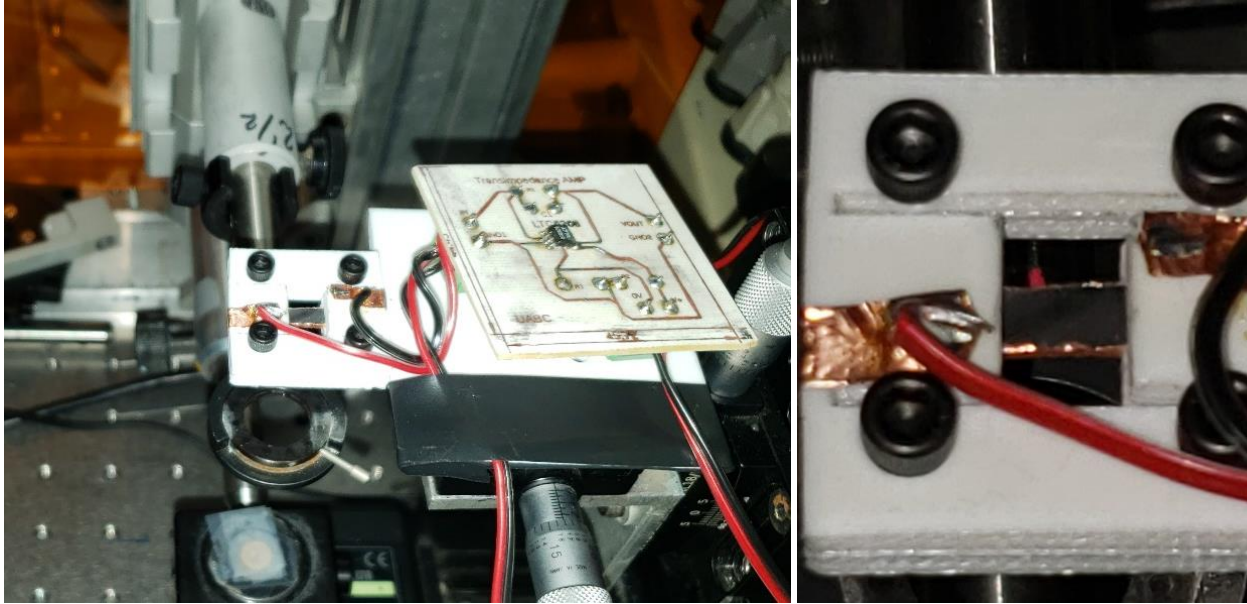


Figura 35. Montura seleccionada para realizar las irradiaciones y adecuación para los electrodos.

6.6. Replica de las mediciones

Como parte de la experimentación se replicaron las mediciones antes realizadas (apartado 6.2) implementando la montura y circuitos diseñados como parte del prototipo de sensor. En la figura 36 se puede apreciar la montura con el circuito y la muestra montados sobre el arreglo óptico, conectados a un osciloscopio para registrar las mediciones.

Estas mediciones se realizaron variando la frecuencia entre pulsos ultracortos desde 1kHz hasta 350kHz aumentando 50kHz entre cada set de irradiaciones y se varió la intensidad del láser desde el mínimo hasta el máximo entregado para cada frecuencia. Para estas mediciones se colocó un fotodiodo THOR LABS DET10A, para registrar los cambios en la transmisión de la luz láser a través de la cerámica. Cabe resaltar que el fotodiodo colocado en las primeras mediciones, se saturó durante las irradiaciones, por lo que solo funcionó para detectar los periodos en los que la cerámica estaba siendo irradiada.

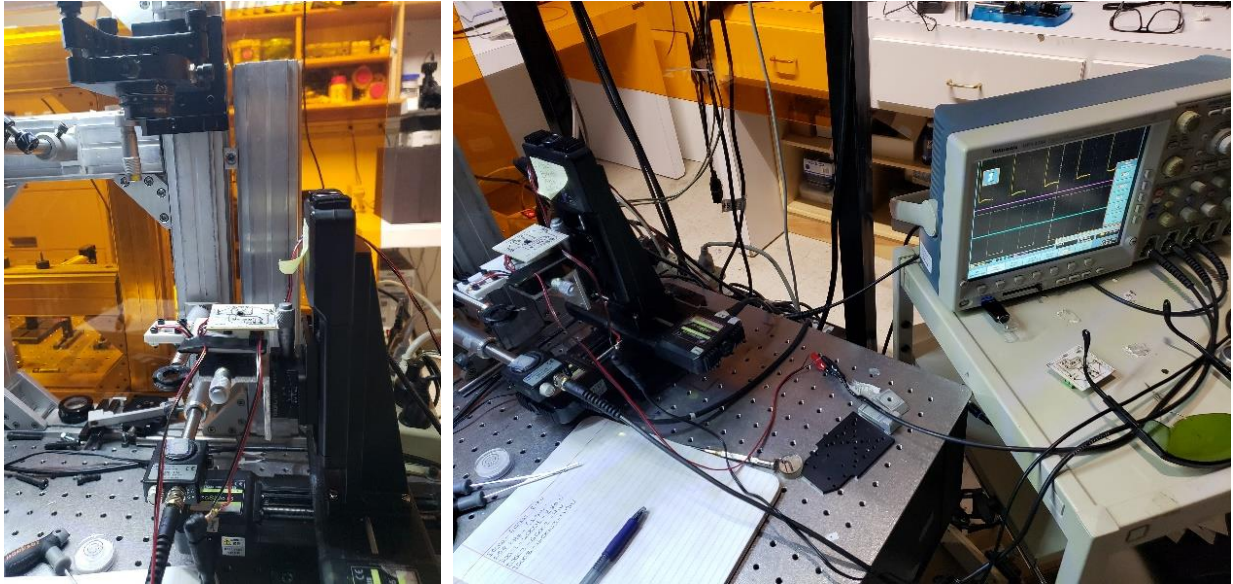


Figura 36. Montura y circuito de medición montado al arreglo óptico para las irradiaciones.

Las primeras irradiaciones se realizaron a frecuencias de repetición de 1kHz y 50kHz, durante estas irradiaciones no se apreció ningún tipo de efecto o cambio en la cerámica. Para esta frecuencia se irradió con fluencias que iban desde $1.3 J/cm^2$ hasta $9.22 J/cm^2$ para 1 kHz y desde $26.3 mJ/cm^2$ hasta $184 mJ/cm^2$ para 50 kHz.

Se continuo el experimento aumentando la frecuencia de repetición del láser pulsado a 100 kHz y 150 kHz, durante estas irradiaciones, a partir del fotodiodo, se observó la disminución de la transmisión en la cerámica (fig. 37). Como se menciona anteriormente (apartado 6.2), en las primeras irradiaciones se observó un oscurecimiento de la cerámica en las regiones irradiadas a baja frecuencia, este fenómeno desapareció con el tiempo, por lo que se podría pensar en cambios transitorios en la cerámica a irradiarse a bajas frecuencias.

Durante las irradiaciones para las frecuencias de repetición de 100 kHz y 150 kHz, se puede notar que al aumentar la frecuencia de repetición a 150 kHz hay una mayor disminución de la transmisión de la luz en la cerámica y que el ruido en la señal transmitida aumenta de igual manera. Esta disminución de transmisión es de 7.5 % para las irradiaciones de 100 kHz y de 14.8 % para las irradiaciones de 150 kHz (ver figura 38). Esta disminución es con respecto al máximo transmitido durante las irradiaciones.

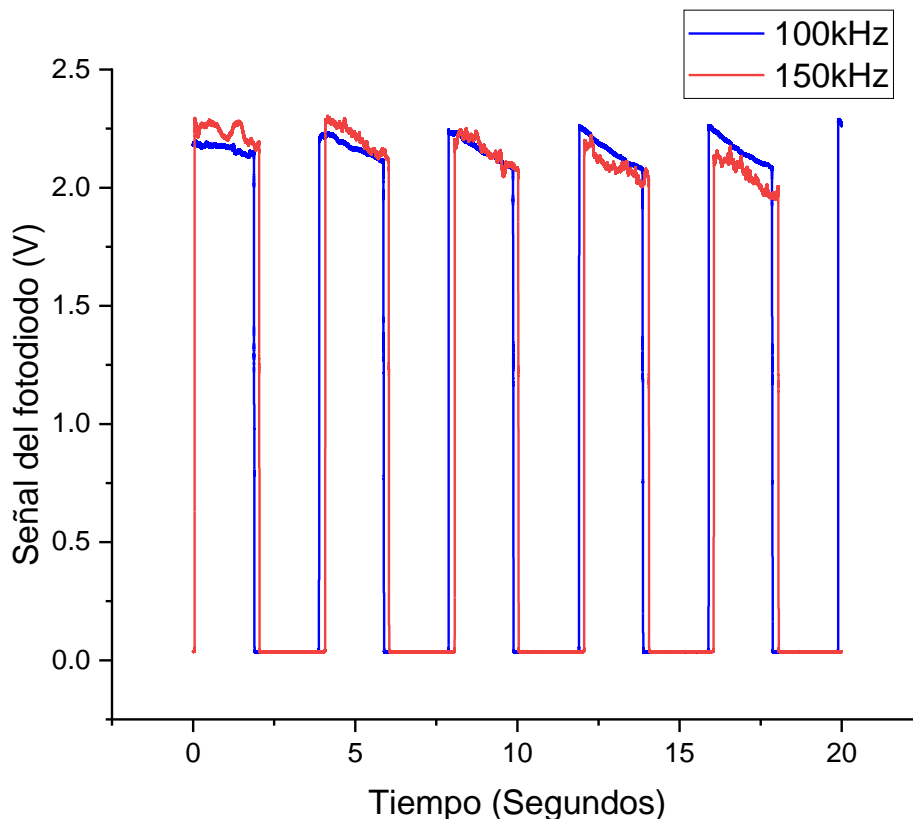


Figura 37. Medición de la transmisión de luz láser en la cerámica durante las irradiaciones realizadas a frecuencias de repetición de 100 kHz y 150 kHz a una fluencia $F=158 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Podemos observar que en ambos casos hay una disminución de la transmisión que aumenta con el tiempo durante los periodos de irradiación.

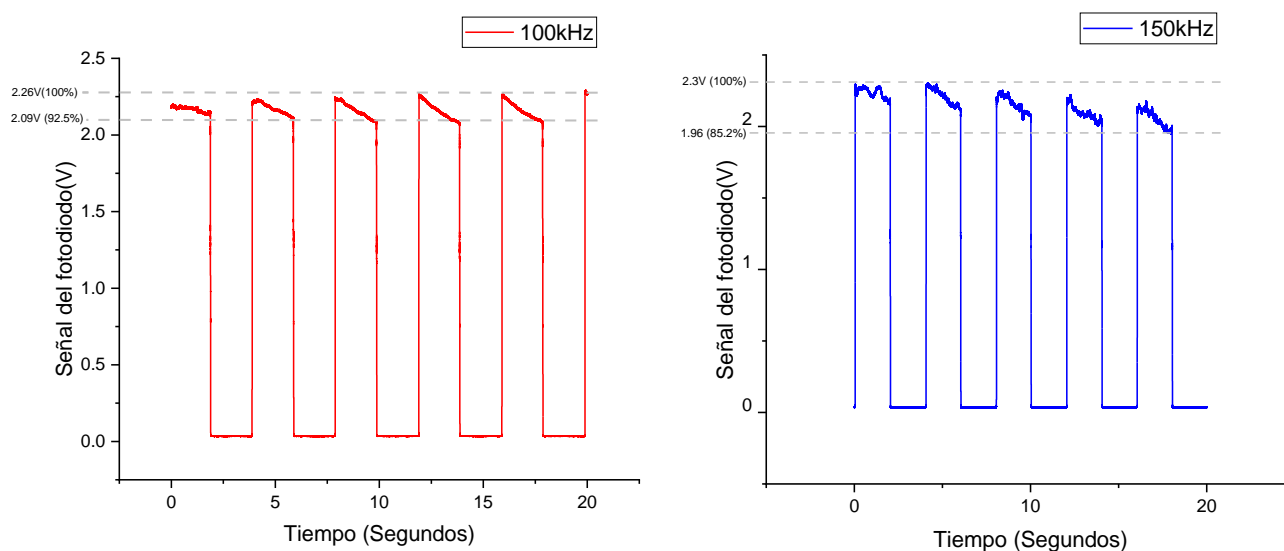


Figura 38. Medición de la transmisión de luz láser en la cerámica durante las irradiaciones realizadas a frecuencias de repetición de 100 kHz (izquierda) y 150 kHz (derecha) a una fluencia $F=158 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Al aumentar la fluencia a partir de los $174 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ para la frecuencia de repetición de 150 kHz se presentó una disminución abrupta de la transmisión de la luz láser en la cerámica. Al analizar la muestra utilizando microscopio se observó que la cerámica se encontraba fracturada, lo que probablemente ocasionó la disminución de la transmisión de la luz (fig. 39).

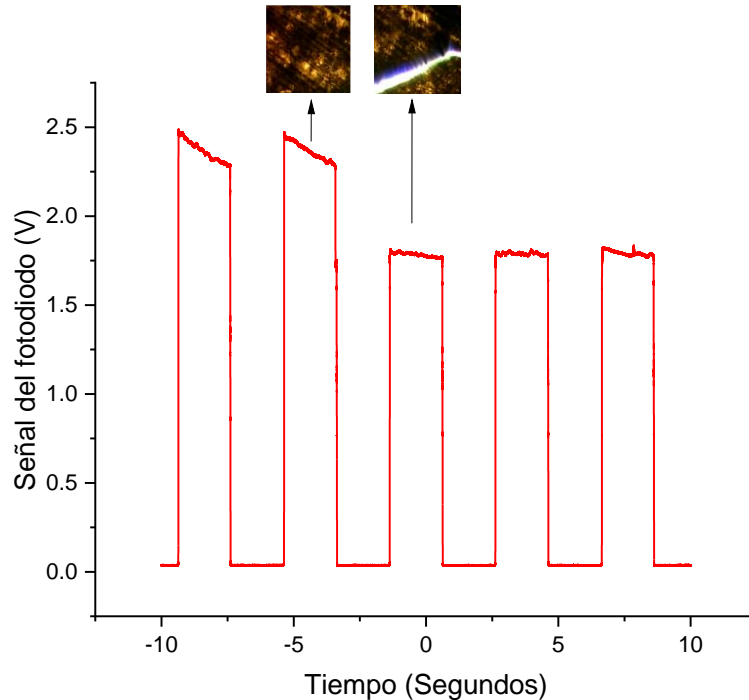


Figura 39. Medición de la transmisión de luz láser en la cerámica durante las irradiaciones realizadas a frecuencias de repetición de 150 kHz a una fluencia $F=174 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Se puede apreciar una disminución abrupta de la transmisión de la luz, posiblemente por la presencia de fracturas en la muestra.

Para mediciones a partir de los 200 kHz, no se observaron cambios evidentes en la cerámica y se produjeron ligeros daños en la cerámica, no se pudo medir fotocorriente inducida. Durante las mediciones de 300 kHz y 350 kHz se produjeron cambios en las propiedades ópticas del material, las regiones irradiadas mostraron un aumento en la transmisión de la luz; sin embargo, el daño en la cerámica fue catastrófico y no se logró la medición y fotocorriente (figura 40).

Para estas irradiaciones, las cerámicas a las que se pudieron acceder no fueron pulidas (ya que se entregaron de esta manera) y ya cortadas. Esto probablemente se vió reflejado en un mayor esparcimiento de la luz debido a las imperfecciones de la superficie, lo que a su vez pudo ocasionar que las fluencias necesarias para ocasionar los cambios en la cerámica fueran mayores y que provocó finalmente un mayor daño en la cerámica. También a esta superficie no pulida se puede atribuir que los cambios provocados en las propiedades ópticas no fueran tan rápidos y generarán una corriente menor, la cual no pudo ser percibida por los circuitos implementados.

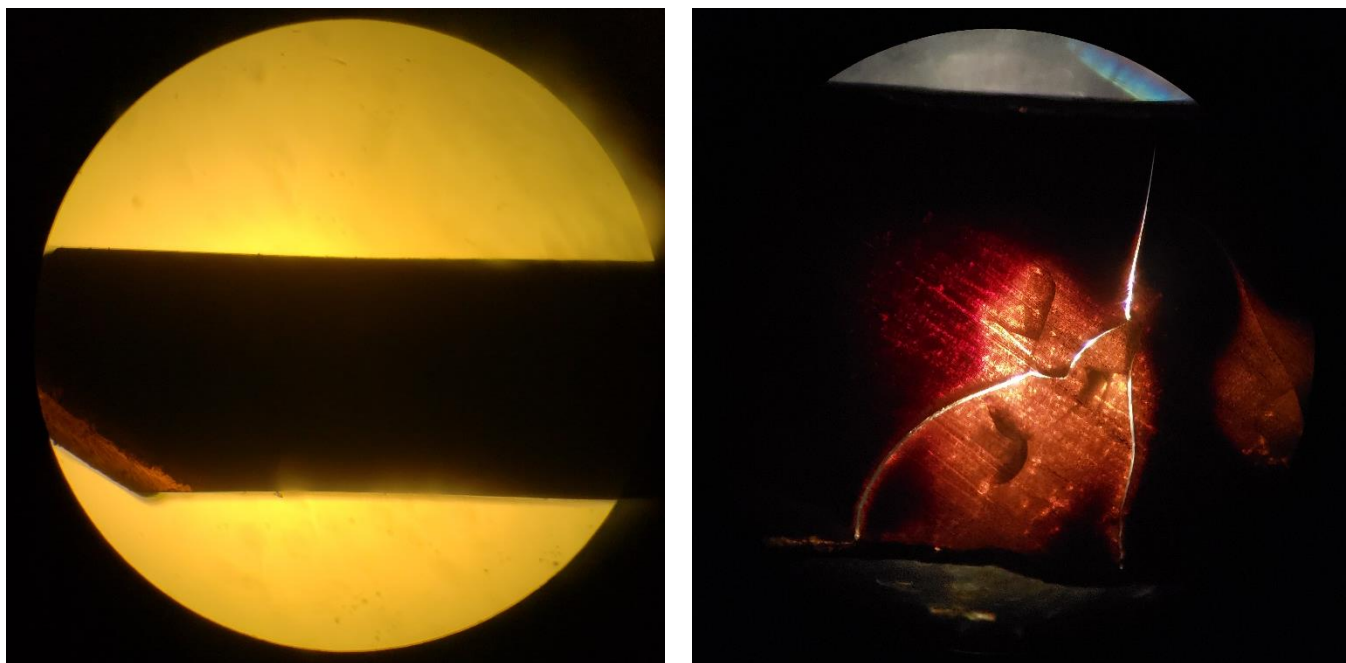


Figura 40. Imagen de microscopio que muestran la cerámica antes (izquierda) y después (derecha) de la irradiación a 300 kHz. La muestra presenta daño catastrófico después de las irradiaciones.

Capítulo 7

Conclusiones

La detección de fotocorriente inducida mediante irradiación láser de la cerámica YSZ, utilizando pulsos ultracortos, acompañada de cambios en la transmitancia y en el color de la cerámica en las zonas irradiadas, indica un cambio en el índice de refracción del material debido al desacoplamiento y transporte de electrones de las vacancias de oxígeno. El índice de refracción está directamente relacionado con la permitividad eléctrica del material y ésta a su vez es función de la densidad de vacancias de oxígeno, la cual se modifica al desacoplar electrones de éstas por acción de la irradiación láser.

Como se menciona en el capítulo 2 de esta tesis, en donde se describen las propiedades ópticas de la cerámica YSZ, las vacancias de oxígeno en la cerámica se comportan como centros de color en el material. Un efecto de la irradiación láser es el cambio de color de la cerámica, lo cual se explica como una modificación en la naturaleza de las vacancias de oxígeno ya que estas pierden al menos uno de sus dos electrones atrapados (cada vacancia de oxígeno atrapa dos electrones para que exista equilibrio de carga). Esta modificación en los centros de color tiene como consecuencia el cambio en la coloración de la cerámica, dado que se modifica el espectro de absorción de la misma.

El hecho de que al utilizar frecuencias de repetición de 1 y 10 kHz no se lograra la generación de fotocorriente inducida, aún utilizando fluencias por encima del umbral de ablación, es un indicio de que los efectos térmicos acumulativos tienen un papel importante en la generación de la corriente. Para estas frecuencias de repetición, el tiempo entre pulsos consecutivos es mayor al tiempo característico de difusión de calor en la cerámica. La generación de fotocorriente inducida se logra para frecuencias de repetición mayores a los 250 kHz, donde la separación entre pulsos consecutivos es menor que el tiempo característico de difusión térmica en la cerámica YSZ.

Al comparar los tiempos de generación de fotocorriente y contrastarlos con los tiempos de difusión del oxígeno en la cerámica policristalina YSZ, debido a efectos térmicos (Hardin et al. 2013), observamos una diferencia muy grande. El tiempo característico de difusión de oxígeno

promovido térmicamente es del orden de horas, a diferencia del tiempo característico de generación de fotocorriente, el cual es del orden de segundos e incluso milisegundos. Esto significa que el fenómeno observado de generación de fotocorriente inducida, utilizando luz láser de pulsos ultracortos, no puede ser ocasionado únicamente por efectos térmicos, y muy probablemente se deba a un efecto combinado del fuerte campo eléctrico inherente al pulso láser ultracorto y al efecto térmico acumulativo resultado del tren de pulsos ultracortos de alta frecuencia de repetición.

Al acortar la distancia entre los electrodos se observó una notoria disminución de la fluencia necesaria para la generación de fotocorriente; esto es un comportamiento esperado, debido a que, al disminuir la distancia entre los electrodos, disminuye la cantidad de trabajo necesario para el desplazamiento de los electrones dentro de la cerámica YSZ, por lo tanto, la energía requerida para generar una fotocorriente detectable es menor.

Otra prueba de que las vacancias de oxígeno están relacionadas con la generación de la fotocorriente y por ende del cambio de índice de refracción del material, es el hecho de que al realizar irradiaciones con los mismos parámetros en cerámica previamente sometida a recocido, no se logró la generación de fotocorriente inducida. En las cerámicas sometidas a recocido se tiene una menor concentración de vacancias de oxígeno, como se ha mencionado en los estudios realizados por Alaniz et al. 2009, y debido a esto, menor cantidad de electrones podrían ser desacoplados de la red cristalina.

Trabajo futuro

Determinar una constante de difusión D a partir de los tiempos de difusión obtenidos experimentalmente en este trabajo y relacionarla con una constante de difusión teórica que se podría obtener a partir del modelo de Fick para obleas, el cual corresponda a la difusión de los electrones en las vacancias de oxígeno del material debido a los efectos de la irradiación láser utilizando pulsos ultracortos.

Realizar los experimentos mencionados, acoplando al arreglo experimental un sistema de captación de imágenes, que funcione de manera simultánea a las irradiaciones, para observar los cambios en las propiedades ópticas en función del número de pulsos y la evolución de los efectos. Ayudando a comprender mejor el mecanismo de modificación de las vacancias de oxígeno, permitiendo diseñar futuros experimentos.

Reducir la distancia entre los electrodos cortando las obleas en tiras más delgadas y depositando los electrodos mediante películas delgadas, facilitando así la medición de fotocorriente inducida, permitiendo medir corrientes mucho más pequeñas. De igual manera al depositar los electrodos mediante deposición de películas delgadas, nos da la posibilidad de utilizar electrodos transparentes, lo que nos permitirá observar más fácilmente los cambios en las propiedades ópticas del material. Esto a su vez se puede complementar utilizando un sistema de detección de fotocorriente más potente, que los amplificadores utilizados en este trabajo. Lo que ayudaría aún más a la detección de corrientes pequeñas permitiéndonos así utilizar menores fluencias durante la irradiación y un menor número de pulsos láser.

En este trabajo se realizaron las pruebas en muestras de la cerámica policristalina de circonia estabilizada con itrio para comprender el fenómeno de cambio de fotocorriente inducida, lo que implica la contribución de varios factores difíciles de considerar para la interpretación de los resultados, como lo es la separación entre cristales individuales o el cambio de un cristal individual a otro. Para evitar contribuciones de estos factores, la solución más sencilla es realizar los experimentos mencionados en este trabajo, utilizando la versión monocristalina de este material.

Literatura citada

- Alaniz, J. E., F. G. Perez-Gutierrez, G. Aguilar, and J. E. Garay. 2009. "Optical Properties of Transparent Nanocrystalline Yttria Stabilized Zirconia." *Optical Materials* 32(1):62–68.
- Anselmi-Tamburini, U., J. E. Garay, and Z. A. Munir. 2005. "Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering/Synthesis Process." *Materials Science and Engineering A* 407(1–2):24–30.
- Anselmi-Tamburini, Umberto, Joseph N. Woolman, and Zuhair A. Munir. 2007. "Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering." *Advanced Functional Materials* 17(16):3267–73.
- Arima, T., K. Fukuyo, K. Idemitsu, and Y. Inagaki. 2004. "Molecular Dynamics Simulation of Yttria-Stabilized Zirconia between 300 and 2000 K." in *Journal of Molecular Liquids*.
- Berlien, H. P. (2003). *Applied laser medicine*. Springer Science & Business Media
- Badwal, S. P. S. 1995. "Grain Boundary Resistivity in Zirconia-Based Materials: Effect of Sintering Temperatures and Impurities." *Solid State Ionics*.
- Bogicevic, A. and C. Wolverton. 2003. "Nature and Strength of Defect Interactions in Cubic Stabilized Zirconia." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*.
- Bogicevic, A., C. Wolverton, G. M. Crosbie, and E. B. Stechel. 2001. "Defect Ordering in Aliovalently Doped Cubic Zirconia from First Principles." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*.
- Borca, C. N., V. Apostolopoulos, F. Gardillou, H. G. Limberger, M. Pollnau, and R. P. Salathé. 2007. "Buried Channel Waveguides in Yb-Doped KY(WO₄)₂ Crystals Fabricated by Femtosecond Laser Irradiation." *Applied Surface Science*.
- Campagnola, P. J. & Loew, L. M. Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms. *Nat. Biotechnol.* 21, 1356–1360 (2003).
- Carter, C. Barry and M. Grant Norton. 2013. *Ceramic Materials Science and Engineering*. Vol. 56.
- Casolco, S. R., J. Xu, and J. E. Garay. 2008. "Transparent/Translucent Polycrystalline Nanostructured Yttria Stabilized Zirconia with Varying Colors." *Scripta Materialia* 58(6):516–19.
- Castillo, Gabriel R., Elías H. Penilla, Santiago Camacho-López, Guillermo Aguilar, and J. E. Garay. 2012. "Waveguide-like Structures Written in Transparent Polycrystalline Ceramics with an Ultra-Low Fluence Femtosecond Laser." *Optical Materials Express* 2(10):1416–24.
- Catlow, C. R. A., A. V Chadwick, G. N. Greaves, and L. M. Moroney. 1986. "EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia." *J. Am. Ceram. SOC* 69(131):272–77.
- Chiang, Yet-Ming, Dunbar P. Birnie, and W. David Kingery. 1997. *Physical Ceramics*.
- Cohen, L. B., Keynes, R. D. & Hille, B. Light scattering and birefringence changes during nerve activity. *Nature* 218, 438–441 (1968).
- Debarre, D. et al. Imaging lipid bodies in cells and tissues using third-harmonic generation microscopy. *Nat. Methods* 3, 47–53 (2006).
- Denk, W., Strickler, J. & Webb, W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science* 248, 73–76 (1990).

- Donaldson, K. E., Braga-Mele, R., Cabot, F., Davidson, R., Dhaliwal, D. K., Hamilton, R., ... & Subcommittee, A. R. C. S. (2013). Femtosecond laser–assisted cataract surgery. *Journal of Cataract & Refractive Surgery*, 39(11), 1753-1763.
- Doronina-Amitonova, L. V. et al. Nonlinear-optical brain anatomy by harmonic generation and coherent Raman microscopy on a compact femtosecond laser platform. *Appl. Phys. Lett.* 99, 231109 (2011).
- Du, D., X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou. 1994. "Laser-Induced Breakdown by Impact Ionization in SiO₂ with Pulse Widths from 7 Ns to 150 Fs." *Applied Physics Letters* 64(23):3071–73.
- Etsell, T. H. and S. N. Flengas. 1970. "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes." *Chemical Reviews*.
- Fork, R. L. Laser stimulation of nerve cells in *Aplysia*. *Science* 171, 907–908 (1971).
- Freudiger, C. W. et al. Label-free biomedical imaging with high sensitivity by stimulated raman scattering microscopy. *Science* 322, 1857–1861 (2008).
- Garay, J. E. 2010. "Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials." *Annual Review of Materials Research* 40(1):445–68.
- Garay, J. E., U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir. 2003. "Enhanced Growth of Intermetallic Phases in the Ni-Ti System by Current Effects." *Acta Materialia*.
- Garay, Javier E., Stephen C. Glade, Umberto Anselmi-Tamburini, Palakkal Asoka-Kumar, and Zuhair A. Munir. 2004. "Electric Current Enhanced Defect Mobility in Ni₃Ti Intermetallics." *Applied Physics Letters*.
- Germert, Martin J. C. van and A. J. Welch. 1995. "Approximate Solutions for Heat Conduction: Time Constants." Pp. 411–43 in *Optical-Thermal Response of Laser-Irradiated Tissue*.
- González-Romero, Robert L., Juan J. Meléndez, D. Gómez-García, F. L. Cumbreira, and A. Domínguez-Rodríguez. 2013. "Segregation to the Grain Boundaries in YSZ Bicrystals: A Molecular Dynamics Study." *Solid State Ionics*.
- González-Romero, Robert L., Juan J. Meléndez, Diego Gómez-García, Francisco L. Cumbreira, and Arturo Domínguez-Rodríguez. 2012. "A Molecular Dynamics Study of Grain Boundaries in YSZ: Structure, Energetics and Diffusion of Oxygen." *Solid State Ionics*.
- Hardin, C. L., Y. Kodera, S. A. Basun, D. R. Evans, and J. E. Garay. 2013. "Transparent, Luminescent Terbium Doped Zirconia: Development of Optical-Structural Ceramics with Integrated Temperature Measurement Functionalities." *Optical Materials Express* 3(6):893.
- Haus, H. A. 2000. "Mode-Locking of Lasers." *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 6(6):1173–85.
- Helmchen, F. & Denk, W. Deep tissue two-photon microscopy. *Nat. Methods* 2, 932–940 (2005).
- Henn, F. E. G., R. M. Buchanan, N. Jiang, and D. A. Stevenson. 1995. "Permittivity and AC Conductivity in Yttria-Stabilized Zirconia." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 60(5):515–19.
- Kilo, Martin, Christos Argirusis, Günter Borchardt, and Robert A. Jackson. 2003. "Oxygen Diffusion in Yttria Stabilised Zirconia - Experimental Results and Molecular Dynamics Calculations." in *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- Kröger, F. A. and H. J. Vink. 1956. "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids." Pp. 307–435 in.

- Linear Technology, LT1008 datasheet, 1991
- Linear Technology, LTC6244 datasheet, 2006
- Linear Technology, LTC6268/LTC6269 datasheet, 2014
- Li, Xiaoyun and B. Hafskjold. 1995. "Molecular Dynamics Simulations of Yttrium-Stabilized Zirconia." *Journal of Physics: Condensed Matter*.
- Mahato, Neelima, Amitava Banerjee, Alka Gupta, Shobit Omar, and Kantesh Balani. 2015. "Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review." *Progress in Materials Science*.
- Maiman, T. H. 1960. "Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby." *Physical Review Letters*.
- Manning, P. 1997. "The Kinetics of Oxygen Transport in 9.5 Mol % Single Crystal Yttria Stabilised Zirconia." *Solid State Ionics* 100(1-2):1-10.
- Richerson, D. W. 2012. *The Magic of Ceramics*. edited by J. W. & Sons. John Wiley & Sons.
- S., Ho P. and Kwok T. 1989. "Electromigration in Metals." *Prog. Phys.* 52(3):301-98.
- Savoini, B., C. Ballesteros, J. Muñoz Santiuste, R. González, and Y. Chen. 1998. "Thermochemical Reduction of Yttria-Stabilized-Zirconia Crystals: Optical and Electron Microscopy." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*.
- Schaaf, P. 2010. *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*.
- Shimojo, Fuyuki and Hideo Okazaki. 1992. "Molecular Dynamics Studies of Yttria Stabilized Zirconia. II. Microscopic Mechanism of Oxygen Diffusion." *Journal of the Physical Society of Japan*.
- Siegman, A. E. 1986. *Lasers*. University Science Books.
- Silfvast, WT. 2004. "Laser Fundamentals."
- Solmon, H., J. Chaumont, C. Dolin, and C. Monty. 1991. "Zr, Y AND O SELF DIFFUSION IN Zr 1-XYxO 2-x/2(X= O. 17)." *Ceramic Transactions* 24:175-84.
- Torchia, G. A., A. Rodenas, A. Benayas, E. Cantelar, L. Roso, and D. Jaque. 2008. "Highly Efficient Laser Action in Femtosecond-Written Nd:Yttrium Aluminum Garnet Ceramic Waveguides." *Applied Physics Letters* 92(11):2-5.
- Torchia, Gustavo A., Pablo F. Meilán, Airán Ródenas, Daniel Jaque, Cruz Mendez, and Luis Roso. 2007. "Femtosecond Laser Written Surface Waveguides Fabricated in Nd:YAG Ceramics." *Optics Express* 15(20):13266-71.
- Vasile, Bogdan Stefan, Ecaterina Andronescu, Cristina Ghitulica, Otilia Ruxandra Vasile, Lavinia Curechiu, Rares Scurtu, Eugeniu Vasile, Roxana Trusca, Livia Pall, and Virgil Aldica. 2013. "Microstructure and Electrical Properties of Zirconia and Composite Nanostructured Ceramics Sintered by Different Methods." *Ceramics International*.
- Veal, B. W., A. G. McKale, A. P. Paulikas, S. J. Rothman, and L. J. Nowicki. 1988. "EXAFS Study of Yttria Stabilized Cubic Zirconia." *Physica B+C*.
- Vega, Gabriel Roberto Castillo. 2011. "Gabriel Roberto Castillo Vega '."
- Verkerk, M. J., B. J. Middelhuis, and A. J. Burggraaf. 1982. "Effect of Grain Boundaries on the Conductivity of High-Purity ZrO₂Y₂O₃ceramics." *Solid State Ionics*.
- Villavieja Urzainqui, Angel Javier. 2015. "Circona Estabilizada Con Itria: Obtención y Caracterización."

- Wright, D. A., J. S. Thorp, A. Aypar, and H. P. Buckley. 1973. "Optical Absorption in Current-Blackened Yttria-Stabilized Zirconia." *Journal of Materials Science*.
- Yamamura, Yoshihiko, Shinji Kawasaki, and Hiroaki Sakai. 1999. "Molecular Dynamics Analysis of Ionic Conduction Mechanism in Yttria-Stabilized Zirconia." *Solid State Ionics*.
- Yasumichi, Ken Oishi and Ando. 1985. "Oxygen Self-Diffusion in Cubic ZrO₂ Solid Solutions." Pp. 189–202 in *Transport in nonstoichiometric compounds*, edited by Springer.
- Zhao, Jinfeng, Javier E. Garay, Umberto Anselmi-Tamburini, and Zuhair A. Munir. 2007. "Directional Electromigration-Enhanced Interdiffusion in the Cu-Ni System." *Journal of Applied Physics*.