

## **Capítulo 4 Un estudio comparativo experimental sobre el efecto de longitud de onda láser en la reflectividad del niobio en el régimen de ablación**

### **Chapter 4 A comparative experimental study on the wavelength effect on the reflectivity of niobium in the ablation regime**

BENAVIDES, Olena†\*, DE LA CRUZ-MAY, Lelio, y FLORES-GIL, Aarón

*Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Camp., Mex.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Olena, Benavides* / **ORC ID:** 0000-0002-8124-0326, **CVU CONACYT ID:** 339830

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Lelio, De la Cruz-May* / **ORC ID:** 0000-0003-3918-0582, **CVU CONACYT ID:** 75160

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Aarón, Flores-Gil* / **ORC ID:** 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

**DOI:** 10.35429/H.2021.16.27.38

O. Benavides, L. De la Cruz y A. Flores

\*obenavides@pampano.unacar.mx

S. Figueroa (AA.). Aplicaciones Láser en la Ingeniería. Handbooks-TI-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Resumen

La información disponible sobre el efecto de la longitud de onda láser sobre la reflectividad del niobio es escasa. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es estudiar el efecto que tiene la longitud de onda láser sobre la reflectividad de las muestras de niobio. Para estudiar el efecto, se realizan mediciones en aire a presión atmosférica de la reflectividad total de una muestra de niobio pulida mecánicamente, irradiada por un láser de nanosegundos de alta intensidad ND: YAG. La fluencia láser varía de 0.1 a 100 J/cm<sup>2</sup>. Los resultados de las mediciones indican que, para longitudes de láser más largas, los valores de reflectividad son mayores que en el caso de las longitudes de láser más cortas. El efecto de la longitud de onda láser sobre la reflectividad de la muestra es más notable a fluencias de láser bajas. A medida que la fluencia aumenta, los valores de reflectividad caen a un cierto valor y se mantienen constantes con el incremento de la fluencia láser, este efecto se le atribuye a la formación de plasma. El plasma en formación empieza a absorber la luz láser, lo cual ocasiona un cambio drástico en los valores de reflectividad y absorción de la muestra. El cálculo computacional de la temperatura superficial del material en el umbral de fluencia de formación de plasma revela que su valor está significativamente por debajo del punto de fusión de la muestra; esto sugiere que los defectos nanoestructurales juegan un papel muy importante en las etapas tempranas de formación de plasma en las muestras reales. Esto es debido a que los defectos micro/nano estructurales reciben una mayor cantidad de calentamiento causado tanto por la absorción plasmónica como por el enfoque nano-estructural plasmónico.

## Ablación láser, Reflectividad, Efecto de la longitud de onda láser, Muestra de niobio

### Abstract

Our knowledge of the effect of laser wavelength on the reflectivity of niobium is largely based on very limited data. Thus, the aim of this research is to study the effect of laser wavelength on the reflectivity of the niobium samples. Total reflectivity of a mechanically polished niobium sample irradiated by high-intensity nanosecond Nd:YAG laser pulses was experimentally measured in air at atmospheric pressure. Laser fluence varies from 0.1 to 100 J/cm<sup>2</sup>. Experimentation suggests that for longer laser wavelengths reflectivity values are higher than for shorter wavelengths. The effect of laser wavelength on the reflectivity of the sample is more noticeable at low laser fluences. As the fluence increases, the values of reflectivity drop to a certain value and remain unchanged with further increase in laser fluence, this is attributed to plasma formation. The reflection and absorption of the laser light by the sample dramatically changes due to the absorption of the laser light by the forming plasma. Computation of the surface temperature at the plasma formation threshold fluence reveals that its values are significantly below the melting point of the sample; this suggests that nanostructural defects play an important role in early plasma formation on the real sample due to their enhanced heating caused by both plasmonic absorption and plasmonic nanofocusing.

## Láser Ablation, Reflectivity, Láser wavelength effect, Niobio sample

### 1. Introducción

La ablación láser de nanosegundos de los sólidos se utiliza en diferentes aplicaciones como materiales auto plegables (Lazarus, N. 2019), deposición de películas delgadas (Ashfold, M., 1994, Chrisey D.B., 1994), procesamiento de materiales con láser de nano/micro pulsos (György, E., 2004, Bulgakova, N. M., 2009, Pedraza, A. J., 2003, Wang, Z. B., 2004, Hendow, S. T., 2010), parametrización de propiedades ópticas [Zorba, V., 2008, Tang, G., 2012], fraccionamiento (Russo, R. E., 2000), espectroscopia de plasma inducido por láser (Gottfried JL, 2009), diseño de materiales hidrofóbicos (Ta, DV, 2015, Ocaña, J. L., 2016), micro fluidos (Cheng, J.-Y., 2005) y otros. A pesar de que existen varios estudios con respecto a la ablación láser por pulsos de nanosegundos de alta intensidad, el efecto de la longitud de onda del láser sobre la reflectividad de los metales es aún un tema de investigación en el área. El primero en estudiar la reflectividad de los metales irradiados por pulsos láser de alta intensidad fue Bonch-Bruevich et al. (A. M. Bonch-Bruevich, 1968). En su investigación Bonch registró una caída significativa de los valores de reflectividad total de los metales. Basov et al. (Basov N.G, 1969) estudió la reflectividad total de los metales Cu, Sn y Al irradiados por un láser Nd de pulsos de 15 ns, variando la fluencia láser de  $3 \times 10^7$  a  $3 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>, en condiciones de vacío. Los resultados muestran una rápida caída de los valores de reflectividad en el régimen de ablación.

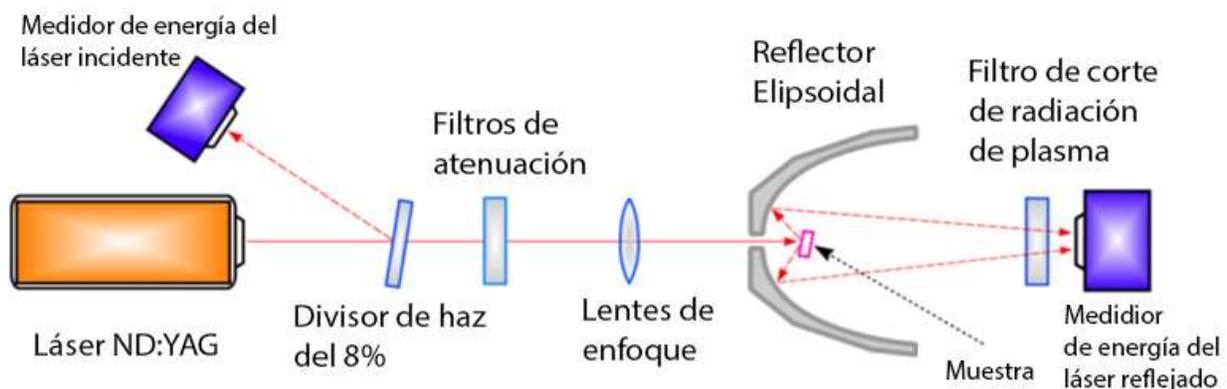
Experimentos previos (Benavides O., 2013, 2015, 2016), se concentran en el estudio de la reflectividad de los metales irradiados por pulsos láser en el régimen de ablación. El mismo efecto en relación con la caída de los valores de reflectividad asociados con la formación de plasma en la superficie de las muestras se puede observar. Nuestra investigación se lleva a cabo con el niobio, un metal de gran interés en la industria tecnológica (Nikishina, E. E., 2013). El niobio se utiliza para reforzar aleaciones, especialmente a bajas temperaturas (Grill, R., 2006). Las aleaciones que contienen niobio se utilizan en motores de jet y cohetes espaciales, vigas de construcción y plataformas petroleras, tuberías de crudo y gas natural y cables superconductores que utilizan los magnetos superconductores (Laverick, C., 1988). Los trabajos anteriores únicamente se han concentrado en el efecto de la fluencia láser sobre la reflectividad del material, sin considerar el efecto que tiene la longitud de onda sobre la misma. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es estudiar el efecto que tiene la longitud de onda del láser sobre la reflectividad hemisférica total del niobio en régimen de ablación utilizando un láser de pulsos de nanosegundos Nd:YAG en aire en condición atmosférica. Se proponen dos longitudes de onda  $\lambda_1=1.06$  y  $\lambda_2=0.69$   $\mu\text{m}$ . La reflectividad hemisférica total se estudia en función de la fluencia láser en el rango de 0.1 – 100 J/cm<sup>2</sup>. Todas las muestras fueron mecánicamente pulidas con polvo de óxido de aluminio con granos de 0.3-  $\mu\text{m}$ . No fue posible caracterizar experimentalmente las muestras (pureza), sin embargo, como es en el caso de muchas prácticas de procesamiento de materiales, las muestras a granel muestran defectos, impurezas, óxidos y adsorbatos. Las condiciones iniciales para cada experimento se mantienen constantes.

## 2. Materiales y Metodología

Un diagrama de flujo de la configuración experimental que se usó para estudiar la reflectividad de la luz en régimen de ablación se muestra en la Figura 1. Se utilizaron a) un láser Nd:YAG con longitud de onda  $\lambda_1 = 1.06 \mu\text{m}$  y b) un láser de rubí con una longitud de onda  $\lambda_2 = 0.69 \mu\text{m}$ . La duración del pulso láser para ambas configuraciones es de aproximadamente 50 ns a la anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés). Para controlar la fluencia láser incidente sobre la muestra se utiliza un atenuador calibrado de variable.

El haz láser se concentra en la muestra utilizando un lente con una longitud focal de 250 mm. Para estudiar la reflectividad, se utilizó un reflector de luz hemielipsoidal, cuyo propósito es recolectar los componentes especulares y difusos de la luz reflejada. La muestra se coloca en el punto focal interno del reflector hemielipsoidal, la muestra en cuestión tiene una inclinación de 19° con respecto al eje del haz láser incidente. La luz del láser que se refleja de la muestra se recolecta en el punto focal externo del reflector, y su energía  $E_{\text{refl}}$ , se mide con un medidor de *Joules*. Un filtro de corte se implementó para prevenir que se filtre la radiación de la plasma en el medidor de *Joules*. Para medir la energía del pulso láser incidente en la muestra  $E_{\text{inc}}$ , utilizamos un parte haz que redirecciona una fracción del haz láser hacia un segundo medidor de Joules, como se muestra en la Figura 1. Una vez medidos  $E_{\text{refl}}$  y  $E_{\text{inc}}$ , se calcula la reflectividad hemisférica total R (es una suma de los componentes especulares y difusos de la luz reflejada), de tal manera que  $R = E_{\text{refl}} / E_{\text{inc}}$ . La fluencia láser incidente F, se determina al dividir la energía del pulso láser incidente,  $E_{\text{inc}}$  entre el área de incidencia del láser en la muestra. La reflectividad total se estudia en un rango de fluencia láser de 0.06 – 100 J/cm<sup>2</sup>.

**Figura 1** Diagrama de la configuración experimental que se utilizó para estudiar la reflectividad del niobio en el régimen de ablación

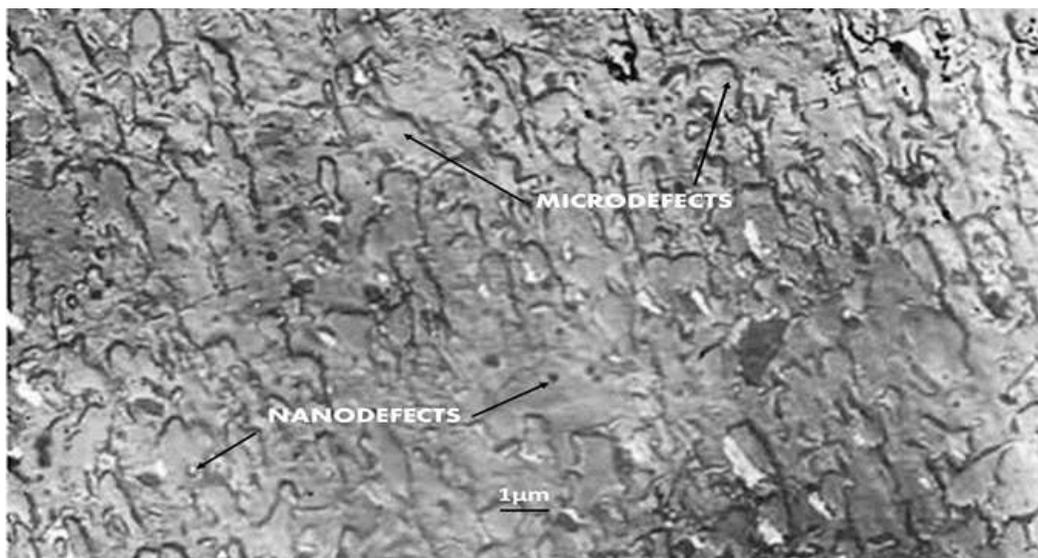


Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica. Después de cada pulso láser, la muestra se traslada con la ayuda de un controlador X-Y asistido por computadora para irradiar en una nueva parte de la superficie de la muestra con el siguiente disparo láser. Adicionalmente, se estimaron los umbrales de daño superficial y formación de plasma. El umbral de daño superficial de una muestra se determina como la fluencia mínima del pulso en la cual se puede notar con ayuda de un microscopio óptico que la superficie ha sido dañada.

El umbral de formación de plasma se determina a través de una técnica propuesta por (Vorobyev, A. Y., 2006), consiste en la detección de un brillante destello violeta muy particular que emana del punto irradiado. Para detectar el destello violeta, se utiliza un fotomultímetro (PMT, por sus siglas en inglés), con un filtro de corte de longitudes de onda mayores a  $0.45 \mu\text{m}$ .

La muestra de niobio se moldea en forma de placa con un grosor de  $1 - 1.5 \text{ mm}$ , se pulió mecánicamente para obtener una superficie simple plana. Es preferible tener muestras con superficies ópticamente planas (a nivel milimétrico). Sin embargo, esto requiere un proceso específico que usualmente es muy costoso. Un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se utilizó para caracterizar los defectos en la estructura superficial de las muestras mecánicamente pulidas (Figura 2). Posterior al proceso de pulido, se utiliza un espectrofotómetro Lambda 900 marca Perkin-Elmer con una esfera integradora, para medir la reflectividad de la muestra de niobio a temperatura ambiente considerando las longitudes de onda propuestas.

**Figura 2** Barrido del microscopio electrónico de la superficie de la muestra de niobio pulido, previo a radiación láser, donde se pueden observar tanto micro como nano defectos



*Fuente. Elaboración Propia*

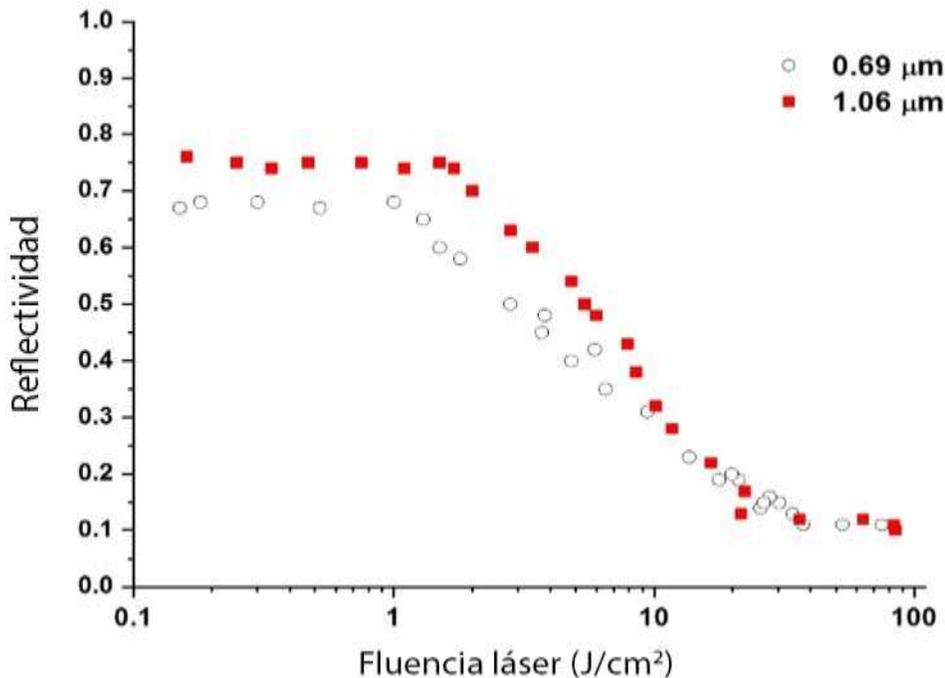
## Resultados

La reflectividad total en función de la fluencia láser en el régimen de ablación del niobio para ambas longitudes de onda se muestran en la Figura 3. Observe que los valores de reflectividad de  $\lambda_1=1.06\mu\text{m}$  son más altos que los de  $\lambda_2=0.69\mu\text{m}$ . A fluencias láser bajas, la superficie irradiada no sufre ningún daño superficial y los valores de reflectividad son en promedio 0.75 y 0.68, respectivamente, y se mantienen constantes desde que cruzan el umbral de formación de plasma.

Se determinó que los umbrales de formación de plasma promediados en diez mediciones eran  $2$  y  $1.3 \text{ J/cm}^2$ , respectivamente. Se encontró que los valores del umbral de daño eran solo ligeramente más bajos que los valores de fluencia de formación de plasma;  $1.7$  y  $1.2 \text{ J/cm}^2$  para longitudes de onda de  $1.06$  y  $0.69 \mu\text{m}$ , respectivamente. El efecto de la longitud de onda sobre la reflectividad del material se muestra en la Figura 3. Observe que los valores de reflectividad son muy diferentes para cada longitud de onda del láser, a medida que la fluencia del láser aumenta aún más, la reflectividad cae a aproximadamente  $0.1$  para ambas longitudes de onda y el efecto de la longitud de onda del láser se vuelve insignificante ya que los valores de reflectividad permanecen sin cambios a pesar de que se produzca un aumento de la fluencia del láser; esto se atribuye a la absorción plasmónica.

La absorción de luz láser en el plasma aumenta, mientras que la absorción en la capa superficial disminuye al aumentar la fluencia láser. Creemos que este hecho juega un papel importante en la reducción del efecto de la longitud de onda en la reflexión total a  $F > 10 \text{ J/cm}^2$ .

**Figura 3** Valores experimentales de reflectividad para el niobio a granel cuando se irradia con longitudes de onda láser 1.06 y 0.69  $\mu\text{m}$  a presión atmosférica



Fuente. Elaboración Propia

## Discusión

Observe que para la longitud de onda más larga ( $0.69 \mu\text{m}$ ) los valores de reflectividad caen antes que para  $1.06 \mu\text{m}$ . Esto podría deberse a que las longitudes de onda más cortas son absorbidas más eficientemente por los metales que las más largas (Winter, K. M., 2015). Esto concuerda con el hecho de que la formación de plasma se produce con una fluencia láser más baja para  $\lambda_2$  que para  $\lambda_1$ .

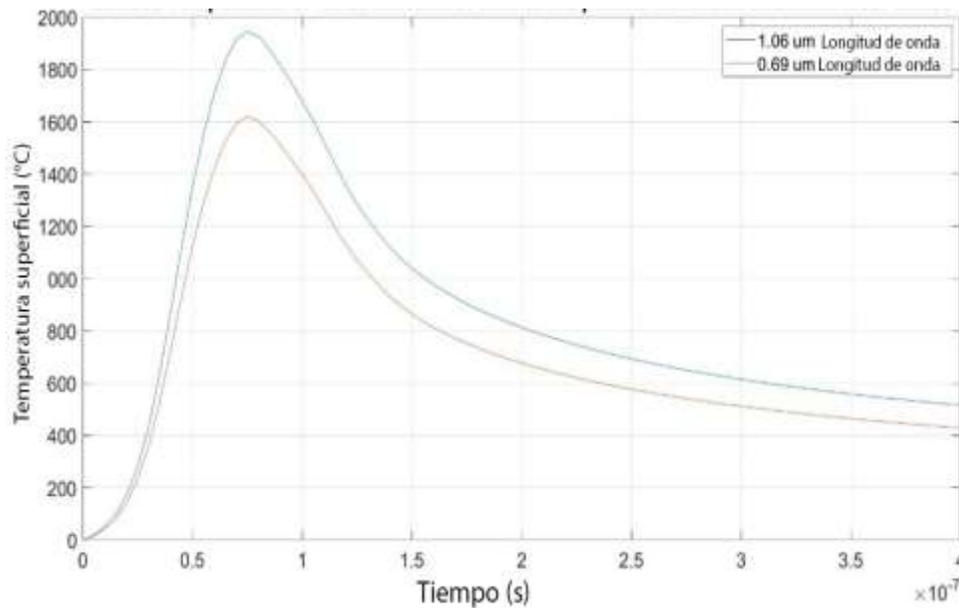
Se ha discutido previamente que la reducción de la reflectividad puede ser causada por la dependencia de la temperatura de las constantes ópticas (Libenson M N., 1969, Ujihara, K. 1972) y la absorción de la luz láser por el plasma inducido por láser (Basov N.G, 1969 Benavides O., 2013). Para explicar el papel de la dependencia de la temperatura de las constantes ópticas en la reflectividad, la temperatura de la superficie de las muestras en las fluencias del umbral de formación de plasma se ha calculado utilizando la ecuación de Drude derivada por Ready (Ready J.R, 1971).

$$T_{surf}(t) = \frac{(1-R)\sqrt{\alpha}}{k\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{I(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau + T_0 \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  es la difusividad térmica,  $k$  es la conductividad térmica,  $I$  es la intensidad de radiación del haz láser incidente,  $t$  es el tiempo en segundos,  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\tau$  es la variable de integración. La ecuación de temperatura de la superficie se calcula para cada longitud de onda utilizando los siguientes parámetros: Para  $\lambda_1 = 1.06 \mu\text{m}$ ,  $k = 53.7 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ,  $\alpha = 2.321 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.75$  y para  $\lambda_2 = 0.69 \mu\text{m}$ ,  $R = 0.68$ .

Las temperaturas calculadas se muestran en la figura 4. Observe que las temperaturas superficiales máximas son  $1945 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1618 \text{ }^\circ\text{C}$  para las longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , respectivamente.

**Figura 4** Temperatura de la superficie calculada de las muestras de Nb en función del tiempo en el umbral de formación de plasma de la fluencia del láser



Fuente. Elaboración Propia

Las temperaturas máximas de la superficie calculadas en las fluencias del umbral de formación de plasma son significativamente menores que el punto de fusión del metal estudiado (2477 °C). Los datos de temperatura de la superficie muestran que los valores de reflectividad de las muestras estudiadas no cambian al menos hasta el umbral de formación de plasma. La teoría clásica de los electrones libres de Drude predice una disminución de la reflectividad con un aumento de la temperatura (Sergei I. Anisimov., 1995). Para las ondas cercanas al infrarrojo, la dependencia de la temperatura de la reflectividad Drude de los metales viene dada por la siguiente aproximación (Libenson M N., 1969):

$$R(T) \approx 1 - \frac{\omega_p}{2\pi\sigma_0(T)} \quad (2)$$

donde T es la temperatura,  $\sigma_0$  es la conductividad eléctrica,  $\omega_p = \left(\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}$  es la frecuencia del plasma en el metal,  $n_e$  es la densidad de electrones libres en el metal,  $e$  es la carga del electrón,  $m_e$  es la masa efectiva del electrón. La teoría de Drude solo se aplica a las superficies metálicas que son idealmente lisas y limpias. Las superficies cercanas a las ideales solo se pueden producir mediante la deposición de películas delgadas en condiciones de vacío extremas. Se ha dicho anteriormente que las superficies metálicas reales comúnmente están oxidadas, contaminadas, cubiertas con adsorbatos y tienen defectos estructurales que pueden mejorar la capacidad de absorción  $A = (1 - R)$ . La absorptividad para una superficie lisa real viene dada por (Prokhorov A.M., 1990):

$$A = (1 - R) = A_{IN} + A_{IM} + A_{OX} + A_{AD} + A_{SD} \quad (3)$$

Donde  $A_{IN}$ , es la absorptancia intrínseca de la superficie ideal dada por la teoría de Drude,  $A_{IM}$ ,  $A_{OX}$ ,  $A_{AD}$  y  $A_{SD}$  son contribuciones de las impurezas de la superficie, óxidos, adsorbatos y defectos estructurales de la superficie, respectivamente. Estas contribuciones pueden ser dependientes de la temperatura, haciendo que la dependencia de la temperatura resultante de A o R difiera de la predicha por la teoría de Drude. Dado que los datos obtenidos muestran que la reflectividad no cambia desde la temperatura ambiente hasta el umbral de formación de plasma, donde la reflectividad comienza a disminuir, asumimos que la fuerte caída en los valores de reflectividad es causada por un efecto de protección del plasma.

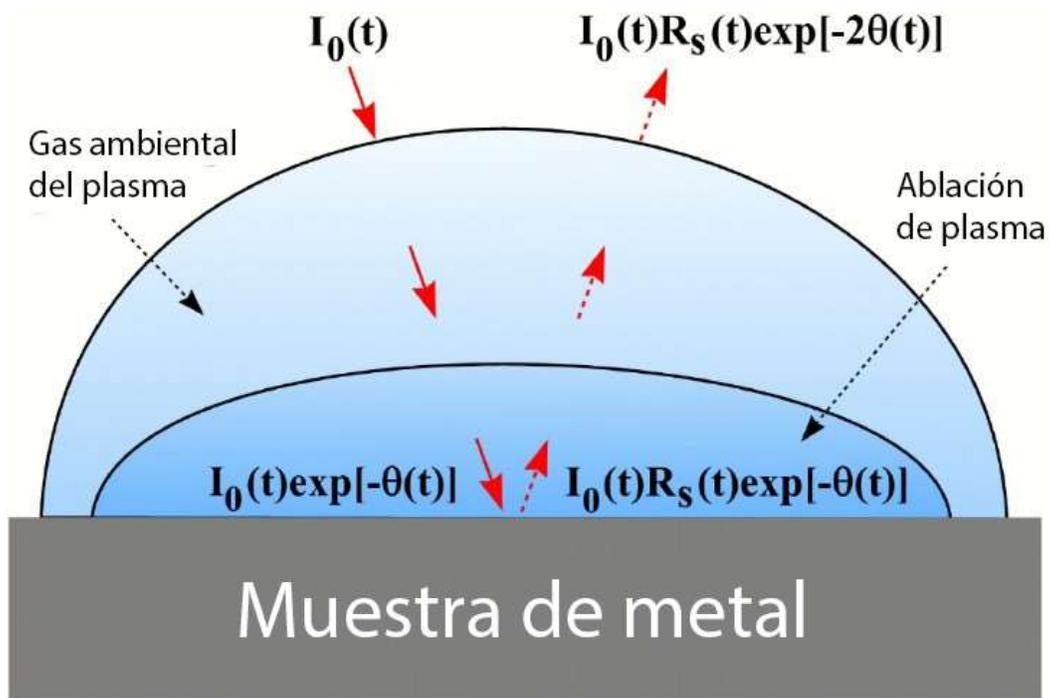
Por lo tanto, las caídas de reflectividad que ocurren en nuestro experimento a 1945 °C y 1618 °C, no pueden explicarse por la dependencia de la temperatura de las propiedades ópticas. Esto sugiere que los micro y nano defectos en la superficie de la muestra juegan un papel importante en la descomposición óptica temprana de la muestra. El calentamiento de la superficie por radiación láser de varios defectos microestructurales mediante pulsos de láser de nanosegundos y sus efectos sobre la formación de plasma en el aluminio a granel en el aire se han estudiado previamente (Walters, C. T., 1978).

Los autores encontraron que la laminación y los defectos de tipo hoyo son los sitios de iniciación potenciales más comunes en superficies metálicas prácticas. Además, demostraron que estos defectos se calientan más rápidamente a una temperatura significativamente más alta que la superficie de aluminio a granel. En otro estudio experimental (Vorobyev, A. Y., 1980), se midió la absorptividad de microcráteres de metal a granel irradiados por pulsos de láser de rubí gigantes. Los metales estudiados fueron Cu, Al, Mg, Cd y Sn. El autor encontró que la absorción de la radiación láser durante la etapa inicial de la evaporación avanzada ocurre principalmente en defectos de tipo pozo (microcráteres). La profundidad de los cráteres en los objetivos metálicos investigados fue de alrededor de 5-10  $\mu\text{m}$ . Los cambios abruptos en la absorptividad de los metales se atribuyeron a la ruptura óptica en la superficie del objetivo.

Por lo tanto, la discrepancia entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas puede explicarse por el hecho de que el cálculo teórico solo es válido para superficies metálicas pulidas y limpias idealmente. Para superficies prácticas, que comúnmente están contaminadas, oxidadas, cubiertas con adsorbentes y tienen defectos nano/microestructurales, el teorema de Drude puede no ser aplicable como se explica en (Vorobyev, A. Y., 2011).

Atribuimos la fuerte disminución en los valores de reflectividad al efecto de absorción de plasma, ya que el inicio de la disminución ocurre en la fluencia de un láser solo ligeramente por encima del umbral de daño y se correlaciona con el umbral de ignición del plasma. El reflejo de la luz láser en condiciones de generación de plasma ya se ha discutido ampliamente en (Benavides O., 2013) y más adelante en (Tokarev, V. N., 1995). La figura 5 muestra el proceso de reflexión en este caso. Se han definido dos tipos de plasmas inducidos por láser para ablación en aire, plasma de ablación de material y plasma de gas ambiental. Además, el plasma de gas ambiental puede tomar la forma de una onda de combustión o una onda de detonación apoyada por láser, dependiendo de la intensidad de la fluencia del láser (Wen, S.-B., 2007, Radziemski, L. J., 1989).

**Figura 5** Esquemas de plasmas inducidos por láser y reflexión del pulso láser del sistema muestra-plasma. Donde  $I_0(t)$  es la potencia del pulso del láser incidente,  $I_0(t)\exp[-\theta(t)]$  es la potencia del pulso del láser que llega a la superficie de la muestra,  $\theta(t)$  es el espesor óptico total del plasma,  $I_0(t)R_s(t)\exp[-\theta(t)]$  es la potencia del pulso láser reflejada desde la superficie de la muestra,  $R_s(t)$  es la reflectividad de la superficie de la muestra,  $I_0(t)R_s(t)\exp[-2\theta(t)]$  es la potencia del pulso láser que escapa del sistema de muestra-plasma



Fuente. Elaboración Propia

Considerando la absorción del haz láser en el plasma, la reflectancia integrada en el tiempo viene dada por (Benavides O., 2013).

$$R = \frac{\int_0^{\tau_L} I_0(t) R_s(t) \exp[-2\theta(t)] dt}{\int_0^{\tau_L} I_0(t) dt} \quad (4)$$

Donde  $I_0(t)$  es la potencia del pulso del láser incidente,  $t$  es el tiempo en segundos,  $R_s(t)$  es la reflectividad de la superficie de la muestra,  $\theta(t)$  es el espesor óptico total del plasma y  $\tau_L$  es la duración del pulso láser. La ecuación (4) muestra que  $R$  depende tanto del espesor óptico total del plasma  $\theta$  como de la reflectividad de la superficie  $R_s$ .

En general, el efecto de la longitud de onda total sobre la reflexión de la luz en la ablación depende tanto de la absorción de la luz láser en la capa superficial de la muestra como en el plasma. La dependencia de la longitud de onda de la reflectividad con respecto a la capa superficial se describe mediante las fórmulas de Fresnel y Drude (Ujihara, K., 1972). Para una superficie lisa, plana y limpia, la reflectividad viene dada por:

$$R = \left| \frac{\frac{1}{\varepsilon^2 - 1}}{\frac{1}{\varepsilon^2 + 1}} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5)$$

Donde  $\varepsilon$  es la función dieléctrica compleja,  $n$  es el índice de refracción y  $k$  es el coeficiente de extinción. Para los metales,  $\varepsilon$  viene dada por la relación (Born M., 1980, Kirkwood, S. E., 2009).

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\nu_{eff})} \quad (6)$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular de la luz láser,  $\nu_{eff} = \nu_{e-ph} + \nu_{e-e}$  es la frecuencia de colisión efectiva,  $\nu_{e-ph}$  y  $\nu_{e-e}$  son las contribuciones de las colisiones entre electrón-fonón y electrón-electrón, respectivamente. A diferencia de los pulsos de láser de femtosegundos [Kirkwood, S. E., 2009], la contribución de  $\nu_{e-e}$  es pequeña en el caso de los pulsos de láser de nanosegundos. Las relaciones (5) y (6) predicen el aumento de la reflectividad con el aumento de la longitud de onda de la luz. En este caso, la energía por fotón es 1.17 y 1.8 eV para 1.06  $\mu\text{m}$  y 0.69  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Utilizando los valores de la tabla de  $n$  y  $k$  para el niobio (A. I. Golovashkin, 1968), la ecuación (5) da  $R_1 = 0.82$  y  $R_2 = 0.60$  para  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , respectivamente. Estos valores de reflectancia calculados difieren de los medidos en este estudio ( $R_1 = 0.75$  y  $R_2 = 0.68$ ). Sin embargo, concuerdan bien con los valores de reflectancia mostrados en (Weaver, J. H., 1973).

Las discrepancias entre nuestros valores de reflectividad y los calculados mostrados se explican por el hecho de que los valores de las tablas  $n$  y  $k$  se obtuvieron para una película delgada, limpia y lisa de alta calidad óptica y pureza (99,9% de niobio) (A. I. Golovashkin, 1968). Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones prácticas, la superficie de la muestra real no es ideal y tiene defectos nano/microestructurales, una capa de óxido y contaminantes, que dan como resultado diferentes valores de reflectancia, tal es nuestro caso.

Se sabe muy poco acerca de la reflectividad de una superficie que se somete a ablación y es tamizada por plasma (términos  $R_s(t)$  en la ecuación (4)). Se ha demostrado que la ablación es impulsada predominantemente por mecanismos de vaporización y explosión de fase, dependiendo de la fluencia del láser (Bulgakova, N. M., 2009, Kelly, R., 1996, Porneala, C., 2006). El umbral de explosión de fase para metales está en el rango de 3.9-15 J/cm<sup>2</sup> (Marla, D., 2014, Porneala, C., 2006, Guillemot, F., 2004). En fluencias más altas, como en nuestro caso, las superficies sólidas de la muestra se vuelven líquidas y pueden cambiarse a un estado de fluido supercrítico.

En la bibliografía (Smith, N. V., 1967, Hodgson, J. N., 1962, Abeles F., 1966) hay varios ejemplos de estudios realizados sobre las propiedades ópticas de los metales líquidos. Se ha demostrado que la reflexión de la luz por metales líquidos está bien descrita por las ecuaciones de Fresnel y Drude. Sin embargo, la principal limitación cuando se trata de modelar la reflectividad de las capas líquidas producidas en la ablación láser es tener en cuenta las fluctuaciones geométricas transitorias del perfil de la superficie causadas durante la ablación pulsada por láser. Por ejemplo, las ondas transitorias a nano escala en la superficie de la capa fundida pueden afectar la reflectancia a través de la dependencia angular de Fresnel.

Hasta donde sabemos, las propiedades ópticas de las nano / microondas transitorias inducidas en una superficie metálica por un pulso de láser de nanosegundos siguen sin estudiarse. El efecto del mecanismo de explosión de fase entra en juego cuando la temperatura de la superficie de la capa excede  $0.9 T_c$ , donde  $T_c$  es la temperatura crítica. Kudryashov et al. (2011) informaron de una caída significativa de la reflectividad al estudiar la ablación del grafito por láser KrF de nanosegundos a fluencias láser intermedias y lo atribuyeron al efecto de explosión de fase. En un estudio realizado por Wu y Shin (2006), se ha calculado teóricamente el coeficiente de absorción del aluminio cerca del punto crítico a una longitud de onda de 532 nm y utilizando el modelo Drude. Se encontró que el valor del coeficiente de absorción era más pequeño en aproximadamente tres órdenes de magnitud en comparación con el valor de temperatura ambiente.

Adicionalmente, el efecto de la longitud de onda sobre el coeficiente de absorción del aluminio cerca del punto crítico se ha demostrado en (Cao, Y., 2013), donde se predice que el coeficiente de absorción disminuirá al aumentar la longitud de onda. Esto sugiere que la absorción de luz láser en el plasma aumenta, mientras que la absorción en la capa superficial disminuye con el aumento de la longitud de onda del láser.

## Conclusiones

Se sabe muy poco sobre el efecto que tiene la longitud de onda del láser sobre la reflectividad del niobio. En este trabajo se realizó un estudio experimental comparativo sobre el efecto de la longitud de onda del láser sobre la reflectividad del niobio irradiado por pulsos de láser de nanosegundos con dos longitudes de onda diferentes ( $1.06 \mu\text{m}$  y  $0.69 \mu\text{m}$ ). Nuestros experimentos son consistentes con resultados anteriores (O. Benavides, 2016) y muestran que, a bajas fluencias láser, el efecto de la longitud de onda del láser es más significativo, pero a medida que la fluencia del láser aumenta más allá del umbral de formación de plasma, el efecto de la longitud de onda del láser se vuelve insignificante y permanece constante con el incremento de fluencia láser. Un análisis adicional de la temperatura de la superficie en la fluencia de formación de plasma revela que la temperatura de la superficie calculada está significativamente por debajo del punto de fusión de la muestra de niobio, esto sugiere que los micro/nano defectos juegan un papel importante en la caída de la reflectividad debido a la absorción plasmónica.

Tomando en cuenta la absorción de la luz láser por el plasma revela que los valores de reflectividad para ambas longitudes de onda son un poco diferentes, pero estas discrepancias pueden pasarse por alto, ya que la muestra utilizada por los autores en la literatura [39] tiene una pureza del 99,9%, lo que en aplicaciones prácticas es muy raro de encontrar. Los nano / micro defectos, películas de óxido y contaminantes dan como resultado un efecto de longitud de onda más pronunciado sobre la reflectancia. Además, las ondas transitorias a nano escala en la superficie de la capa fundida pueden afectar la reflectancia a través de la dependencia angular de Fresnel. Creemos que la absorción de luz láser en plasma juega un papel importante en la reducción del efecto de la longitud de onda en la reflectividad total a  $F > 10 \text{ J/cm}^2$  en nuestros datos experimentales. A medida que aumenta la longitud de onda del láser, aumenta la absorción de luz láser en el plasma, mientras que la absorción en la capa superficial disminuye.

## Referencias

- A. I. Golovashkin, I.E. Leksina, G. P. Motulevich, and A. A. Shubin. *The Optical Properties of Niobium*. P. N. Lebedev Physics Institute, Academy of Sciences, U.S.S.R. 1968.
- A. M. Bonch-Bruевич, Y. A. Imas, G. S. Romanov, M. N. Libenson, and L. N. Mal'tsev, "Effect of a láser pulse on the reflecting power of a metal," *Sov. Phys. Tech. Phys.* 13(5), 640–643 (1968).
- Abeles F (ed) 1966. *Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys* (Amsterdam: North-Holland).
- Ashfold, M., Claeysens, F., Fuge, G., & Henley, S. (2004). *Pulser Láser Ablation and Deposition of Thin Films*. *Chemical Society Reviews*, 33, 23-31. doi:10.1039/b207644f

- Basov N.G, Boiko V.A, Krokhin O.N, Semenov O.G, Sklizkov G.V., Reduction of reflection coefficient for intense laser radiation of solid surfaces, *Sov. Phys. – Tech. Phys.* 13 (1969) 1581-1582.
- Benavides O., L. de la Cruz May, Flores Gil A., A comparative study on reflection of nanosecond Nd-YAG laser pulses in ablation of metals in air and in vacuum. *Opt.Express* 21 (2013) 13068-13073.
- Benavides O., L. de la Cruz May, Flores Gil A., Lugo J.A. Jimenez, Experimental study on reflection of high-intensity nanosecond Nd:YAG laser pulses in ablation of metals, *Opt. Lasers Eng.* 68 (2015) 83–86.
- Born M., Wolf E., *Principles of Optics.* Pergamon Press, Oxford, 1980.
- Bulgakova, N. M., Panchenko, A. N., Tel'minov, A. E., & Shulepov, M. A. (2009). Formation of microtower structures on nanosecond laser ablation of liquid metals. *Applied Physics A*, 98(2), 393. doi:10.1007/s00339-009-5395-8
- Cao, Y., Zhao, X., & Shin, Y. C. (2013). Analysis of nanosecond laser ablation of aluminum with and without phase explosion in air and water. *Journal of Laser Applications*, 25(3), 032002. doi:10.2351/1.4794032
- Cheng, J.-Y., Yen, M.-H., Wei, C.-W., Chuang, Y.-C., & Young, T.-H. (2005). Crack-free direct-writing on glass using a low-power UV laser in the manufacture of a microfluidic chip. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(6), 1147-1156. doi:10.1088/0960-1317/15/6/005
- Chrissey D.B., Hubler G.K., editors, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- Gottfried JL, De Lucia FC Jr, Munson CA, Miziolek AW. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects. *Anal Bioanal Chem.* 2009 Sep;395(2):283-300. doi: 10.1007/s00216-009-2802-0. Epub 2009 May 6. PMID: 19418042.
- Grill, R., & Gnadenberger, A. (2006). Niobium as mint metal: Production properties processing. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24, 275-282.
- Guillemot, F., Prima, F., Tokarev, V. N., Belin, C., Porté-Durrieu, M. C., Gloriant, T., Lazare, S. (2004). Single-pulse KrF laser ablation and nanopatterning in vacuum of  $\beta$ -titanium alloys used in biomedical applications. *Applied Physics A*, 79(4), 811-813. doi:10.1007/s00339-004-2688-9
- György, E., Pérez, A., Pérez Del Pino, A., Serra, P., & Morenza, J. (2004). Influence of the ambient gas in laser structuring of the titanium surface. *Surface and Coatings Technology*, 187, 245-249. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.03.015
- Hendow, S. T., & Shakir, S. A. (2010). Structuring materials with nanosecond laser pulses. *Optics Express*, 18(10), 10188-10199. doi:10.1364/OE.18.010188
- Hodgson, J. N. (1962). The optical properties of liquid indium, cadmium, bismuth and antimony. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 7(74), 229-236. doi:10.1080/14786436208211857
- Kelly, R., & Miotello, A. (1996). Comments on explosive mechanisms of laser sputtering. *Applied Surface Science*, 96-98, 205-215. doi:https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00481-5
- Kirkwood, S. E., Tsui, Y. Y., Fedosejevs, R., Brantov, A. V., & Bychenkov, V. Y. (2009). Experimental and theoretical study of absorption of femtosecond laser pulses in interaction with solid copper targets. *Physical Review B*, 79(14), 144120. doi:10.1103/PhysRevB.79.144120

- Kudryashov, S. I., Tikhov, A. A., & Zvorykin, V. D. (2011). Near-critical nanosecond laser-induced phase explosion on graphite surface. *Applied Physics A*, 102(2), 493-499. doi:10.1007/s00339-010-5954-z
- Laverick, C. (1988). Niobium demand and superconductor applications: An overview. *Journal of The Less Common Metals*, 139, 107-122.
- Lazarus, N., Smith, G. L., & Dickey, M. D. (2019). Self-Folding Metal Origami. *Advanced Intelligent Systems*, 1(7), 1900059. doi: <https://doi.org/10.1002/aisy.201900059>
- Libenson M N, Romanov G. S. and Imas Y A 1969 Temperature dependence of the optical constants of a metal in heating by laser radiation *Sov. Phys.—Tech. Phys.* 13 925–7.
- Marla, D., Bhandarkar, U. V., & Joshi, S. S. (2014). A model of laser ablation with temperature-dependent material properties, vaporization, phase explosion and plasma shielding. *Applied Physics A*, 116(1), 273-285. doi:10.1007/s00339-013-8118-0
- Nikishina, E. E., Drobot, D. V., & Lebedeva, E. N. (2013). Niobium and tantalum: State of the world market, fields of application, and raw sources. Part I. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 54(6), 446-452. doi:10.3103/S1067821213060187
- O Benavides, L de la Cruz May, E B Mejia, J A Ruz Hernandez and A Flores Gil, Laser wavelength effect on nanosecond laser light reflection in ablation of metals, *Laser Physics*, 26 (2016) 126101 (6pp) doi:10.1088/1054-660X/26/12/126101.
- Ocaña, J. L., R, J., & García-Ballesteros, J. J. (2016). Direct generation of superhydrophobic microstructures in metals by UV laser sources in the nanosecond regime. *Advanced Optical Technologies*, 5. doi: 10.1515/aot-2016-0002
- Pedraza, A. J., Fowlkes, J. D., & Guan, Y. F. (2003). Surface nanostructuring of silicon. *Applied Physics A*, 77(2), 277-284. doi: 10.1007/s00339-003-2113-9
- Porneala, C., & Willis, D. (2006). Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminum. *Applied Physics Letters*, 89, 211121-211121. doi:10.1063/1.2393158
- Prokhorov A.M., Konov V.I., Ursu I., & Mihailescu I.N., (1990). Laser heating of metals. Briston: Adam Hilger.
- Radziemski, L. J., & Cremers, D. A. (1989). Laser-induced plasmas and applications. United States: Marcel Dekker Inc.
- Ready J.R, *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York, 1971.
- Russo, R. E., Mao, X. L., Borisov, O. V., & Liu, H. (2000). Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(9), 1115-1120. doi: 10.1039/B004243I
- Sergei I. Anisimov & Viktor A. Khokhlov. (1995) *Instabilities in Laser-Matter Interaction*. L.D. Landau Institute for Theoretical Physics. Russian Academy for Science. ISBN: 0-8493-8660-8.
- Smith, N. V. (1967). The optical properties of liquid metals. *Advances in Physics*, 16(64), 629-636. doi: 10.1080/00018736700101735
- Ta, DV, Dunn, A, Wasley, TJ et al. (5 more authors) (2015) Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications. *Applied Surface Science*, 357. pp. 248-254. ISSN 0169-4332
- Tang, G., Hourd, A. C., & Abdolvand, A. (2012). Nanosecond pulsed laser blackening of copper. *Applied Physics Letters*, 101(23), 231902. doi:10.1063/1.4769215

- Tokarev, V. N., Lunney, J. G., Marine, W., & Sentis, M. (1995). Analytical thermal model of ultraviolet láser ablation with single-photon absorption in the plume. *Journal of Applied Physics*, 78(2), 1241-1246. doi:10.1063/1.360365
- Ujihara, K. (1972). Reflectivity of Metals at High Temperatures. *Journal of Applied Physics*, 43(5), 2376-2383. doi:10.1063/1.1661506
- Vorobyev, A. Y., & Guo, C. (2011). Reflection of femtosecond láser light in multipulse ablation of metals. *Journal of Applied Physics*, 110(4), 043102. doi:10.1063/1.3620898
- Vorobyev, A. Y., & Kuz'michev. (1980). Absorption of láser radiation in craters on metal targets. *Soviet Journal Quantum Electronics*, Vol. 7, 183-186.
- Vorobyev, A. Y., Kuzmichev, V. M., Kokody, N. G., Kohns, P., Dai, J., & Guo, C. (2006). Residual thermal effects in Al following single ns- and fs-láser pulse ablation. *Applied Physics A*, 82(2), 357-362. doi:10.1007/s00339-005-3412-0
- Walters, C. T., Barnes, R. H., & Beverly Iii, R. E. (1978). Initiation of láser-supported-detonation (LSD) waves. *Journal of Applied Physics*, 49(5), 2937-2949. doi:10.1063/1.325181
- Wang, Z. B., Hong, M. H., Luk'yanchuk, B. S., Huang, S. M., Wang, Q. F., Shi, L. P., & Chong, T. C. (2004). Parallel nanostructuring of GeSbTe film with particle mask. *Applied Physics A*, 79(4), 1603-1606. doi:10.1007/s00339-004-2860-2
- Weaver, J. H., Lynch, D. W., & Olson, C. G. (1973). Optical Properties of Niobium from 0.1 to 36.4 eV. *Physical Review B*, 7(10), 4311-4318. doi:10.1103/PhysRevB.7.4311
- Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R. E. (2007). Láser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis. *Journal of Applied Physics*, 101(2), 023115. doi:10.1063/1.2431085
- Winter, K. M., Kalucki, J., & Koshel, D. (2015). 3 - Process technologies for thermochemical surface engineering. In E. J. Mittemeijer & M. A. J. Somers (Eds.), *Thermochemical Surface Engineering of Steels* (pp. 141-206). Oxford: Woodhead Publishing.
- Wu, B., & Shin, Y. C. (2006). Absorption coefficient of aluminum near the critical point and the consequences on high-power nanosecond láser ablation. *Applied Physics Letters*, 89(11), 111902. doi:10.1063/1.2352804
- Zorba, V., Boukos, N., Zergioti, I., & Fotakis, C. (2008). Ultraviolet femtosecond, picosecond and nanosecond láser microstructuring of silicon: structural and optical properties. *Applied Optics*, 47(11), 1846-1850. doi:10.1364/AO.47.001846