

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA INGENIERÍA ELÉCTRICA - PROCESAMIENTO DIGITAL DE SEÑALES

"Caracterización del proceso de ablación láser a partir de sus señales fotoacústicas"

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRO EN INGENIERÍA

> PRESENTA: Alberto Fernández Bienes

TUTOR PRINCIPAL: Dr. Fernando Arámbula Cosío

MÉXICO, CDMX, junio 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Medina Gómez Lucía

Secretario: M. I. Escobar Salguero Larry

Vocal: Dr. Arámbula Cosío Fernando

1^{er.} Suplente: Dr. Pérez Alcázar Pablo Roberto

2^{do.} Suplente: Dr. Pérez Ruiz Santiago Jesús

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).

TUTOR DE TESIS:

Dr. Fernando Arámbula Cosío

FIRMA

Agradecimientos

Este trabajo de tesis fue posible, debido a la ayuda de distintas entidades y personas, por tal motivo expreso mi agradecimiento. Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por abrirme sus puertas, en especial al Posgrado de Ingeniería Eléctrica en el campo disciplinario de Procesamiento Digital de Señales y a todos sus profesores, por el conocimiento que me han brindado y la oportunidad de poder seguirme superando. Gracias al CONACYT por el apoyo monetario, que me posibilitó dedicarle mayor cantidad de tiempo al posgrado. Agradezco a mi tutor, el Dr. Fernando Arámbula Cosío, por guiarme en este proceso. Agradezco también al Dr. Tupak Ernesto García Fernández por el apoyo brindado. Muchas gracias al grupo de investigadores y alumnos del Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, por el ambiente sano y de cooperación que me ofrecieron. Gracias a los profesores del posgrado de instrumentación por las ideas aportadas y por la atención dedicada. Gracias al proyecto CONACyT-CNR 278094, apoyado por el FONCICYT y al proyecto PAPIIT-IG100415, por los recursos brindados.

De igual forma, me gustaría también agradecer a todos mis amigos mexicanos que me acogieron como uno más y por la ayuda sincera que recibí. Gracias a mi grupo de estudio Betty, Erika, Wendelín, Jeison, Luis Alberto y Miguel, por el apoyo incondicional, las madrugadas de trabajo y los ánimos para seguir. Gracias a mis amigos cubanos por la fuerza brindada y por entender mis decisiones. Muchas gracias al Centro Médico de la UNAM por la atención. Gracias Giannina Garlo por acompañarme y compartir tantos momentos juntos.

Agradezco a mi familia por la educación y el cariño.

Resumen

En el presente trabajo se empleó el procesamiento digital de señales fotoacústicas como herramienta para caracterizar el proceso de ablación láser de un blanco de plata (Ag), a presión atmosférica. La ablación se realizó a partir de emplear un láser pulsado y las señales del proceso se obtuvieron empleando un sensor piezoeléctrico, adherido al blanco de Ag. Debido a que, en dicho proceso de ablación existen distintos fenómenos físicos que aportan a las señales fotoacústicas obtenidas, se hace complejo interpretar la información contenida en ellas. Como parte del procesamiento, se determinaron descriptores de las señales como: RMS (valor medio cuadrático), pico a pico, máximo, desviación estándar, y tiempo de arribo de la señal. De igual forma se realizó el ajuste por el método de mínimos cuadrados, de la envolvente de los valores máximos de las señales fotoacústicas. Adicionalmente se realizó el filtrado de las señales, su representación en el dominio de las frecuencias y el análisis de la distribución de los datos teniendo en cuenta sus histogramas y los estadísticos de los mismos. El sistema para la ejecución de la ablación, la generación y captura de las señales, se automatizó de forma tal que los tiempos de ejecución para los experimentos se redujo y permitió una mejor precisión de ejecución.

Índice de contenido

Objetivos									
1	1 Introducción								
2	Siste	ma experimental para la obtención de las señales fotoacústicas y tipos de procesamien	tos						
apl	aplicados								
,	2.1	Sistema experimental para la ablación a presión atmosférica	5						
,	2.2	Señales fotoacústicas y procesamiento de las mismas	9						
	2.2.1	Adquisición de las señales fotoacústicas	9						
	2.2.2	Análisis del ruido	_10						
	2.2.3	Análisis de la señal del sensor piezoeléctrico y su carcasa	_12						
	2.2.4	Determinación del tiempo de arribo	_13						
	2.2.5	Análisis estadístico de las señales fotoacústicas	_14						
	2.2.6	Análisis de las señales fotoacústicas en el dominio de las frecuencias	_15						
	2.2.7	Amortiguamiento de la señal fotoacústica	_17						
3	Resu	ltados del procesamiento de señales fotoacústicas para la caracterización del proceso d	le						
abl	ación d	e plata (Ag) a presión atmosférica	_22						
í	3.1	Análisis variando la distancia entre la lente y la superficie del blanco (Z), manteniendo	С						
t	fija la p	osición de incidencia (X = $0, Y = 0$) y la energía de los pulsos del láser.	_22						
	3.1.1	Comportamiento del tiempo de arribo (profundidad de perforación)	_23						
	3.1.2	Análisis estadístico de las señales fotoacústicas	_24						
	3.1.3	Análisis en el dominio de las frecuencias (Transformada de Fourier)	_26						
	3.1.4	Análisis del amortiguamiento de la señal mediante ajuste por mínimos cuadrados _	_28						
ź	3.2	Análisis variando la posición de impacto (X,Y), manteniendo fija la energía y la dista	ncia						
t	focal (Z)	_30						
	3.2.1	Comportamiento del tiempo de arribo y modelo del experimento	_30						
	3.2.2	Análisis estadístico de las señales fotoacústicas	_35						
	3.2.3	Análisis en el dominio de las frecuencias (Transformada de Fourier)	_37						
	3.2.4	Análisis del amortiguamiento de la señal mediante ajuste por mínimos cuadrados _	_38						
í	3.3	Análisis variando la Energía del láser, manteniendo fija la posición (X,Y,Z).	_40						
	3.3.1	Comportamiento del tiempo de arribo (profundidad de ablación)	_40						
	3.3.2	Análisis estadístico de las señales fotoacústicas	_42						

3.3.3 Análisis en el domin	io de las frecuencias (Transformada de Fourier)4	44
3.3.4 Análisis del amortig	uamiento de la señal mediante ajuste por mínimos cuadrados	45
3.4 Resumen de resultados	4	48
4 Conclusiones	6	50
Referencias		52
Anexos		56
Anexo A. Estadísticos de int	erés (Medidas descriptivas)	56
Anexo B. Ajuste de curvas p	or regresión lineal (método de mínimos cuadrados)	57
Anexo C. Reconstrucción de se	eñales a partir del dominio de las frecuencias (criterio de	
solapamiento) y resolución en fre	cuencias	59
Anexo D. Distancia focal		50

Índice de figuras

Figura 1. Representación del sistema automatizado para la ablación de un blanco de Ag a presión atmosférica, empleando un láser pulsado. El blanco y el sensor piezoeléctrico se encuentran adheridos y sobre un sistema de motores que permite el desplazamiento en tres dimensiones (X,Y,Z). ______7

Figura 2. Efecto de posicionar una lente convergente en la trayectoria del láser, donde: L es la lente que se posiciona en la trayectoria del haz de luz láser con área circular de diámetro d = 7 mm, y el punto focal define la distancia a la que el haz converge en un área mínima. A partir del punto focal existe un proceso de divergencia donde vuelve a expandirse el haz láser. _____9

Figura 3. Segmentación del ruido inicial existente en el sistema de adquisición, el cual se encuentra al inicio de la señal y hasta el tiempo de inicio del disparo del láser (tiempo = 0.0). ______10

Figura 4. Ajuste de una Gaussiana a la distribución del ruido inicial registrado en una señal fotoacústica. _____11

Figura 5. Vector de ruido a) y su dominio de frecuencias b), el cual posee las características de ruido blanco observándose armónicos en todo el espectro de frecuencias. Tras haber restado el valor medio a toda la señal (incluido el vector de ruido), se observa que la componente de corriente directa de la señal se hace 0. ______12

Figura 6. Espectro en el dominio del t	iempo de la señal fotoacústica	obtenida al impactar	la carcasa
que contiene al sensor piezoeléctrico.			12

Figura 7. Espectro de frecuencias de la señal fotoacústica registrada al impactar directamente la carcasa que contiene en su interior al sensor piezoeléctrico, con su mayor amplitud a 32.5 KHz. _ 12

Figura 8. Determinación del tiempo del tiempo de arribo en, a) la señal original y b) la señal obtenida de aplicar el filtro Gaussiano. ______14

Figura 9. Determinación de los valores Máximo y Mínimo de la señal fotoacústica. _____14

Figura 10. Espectro en el dominio del tiempo de una señal obtenida durante el proceso de ablación. 16

Figura 11. Espectro de frecuencias de la señal fotoacústica obtenida en el proceso de ablación. __16

Figura 12. Señal fotoacústica típica, a la cual se le determinan sus valores máximo. _____ 18

Figura 13. Espectro en frecuencias de la señal original a) y espectro de frecuencias de la señal filtrada b), con frecuencia de corte igual a 350 KHz.______18

Figura 14. Ajuste por regresión lineal de la exponencial. Los puntos rojos representan los datos máximos de la señal en forma lineal y la recta de color negro, el ajuste realizado.______19

Figura 15. Ajuste de funciones exponenciales a los máximos la señal fotoacústica, la exponencial ajustada de color negro es el resultado de aplicar el juste por regresión lineal y la exponencial ajustada de color rojo es el ajuste realizado por la función de MATLAB. ______20

Figura 16. Cambio de la distancia focal, a partir de desplazar 24.5 mm, el blanco de Ag hacia el punto focal (0 mm). El diámetro "d" del área de impacto decrece conforme se avanza hacia el punto focal, debido al empleo de la lente convergente "L". ______23

Figura 17. Tiempo de arribo en dependencia de la posición al foco del pulso del láser. La posición Z = 0 mm corresponde con el punto focal. _____ 24

Figura 18. Comportamiento de distintos valores estadísticos: a) pico a pico, b) RMS, c) máximo, d) mínimo y e) desviación estándar. Estos valores se obtienen para cada señal a medida que se varía la posición de la superficie del blanco con relación a la lente. _____26

Figura 19. Representación de las intensidades de las señales fotoacústicas como función de la frecuencia y la distancia al foco (Z). La barra adjunta muestra la relación entre las intensidades y los colores. Donde a) es la representación en 3 dimensiones, b) la proyección donde cada horizontal de la figura corresponde a la representación en frecuencia de la respectiva señal fotoacústica y c) es la proyección de las frecuencias normalizadas. ______27

Figura 20. Coeficiente de amortiguamiento como función de la distancia al punto focal. El coeficiente de amortiguamiento fue calculado aplicando el método de regresión lineal por mínimos cuadrados (•) y utilizando la función "fit" de MATLAB (•). El recuadro muestra la ampliación de las curvas._____28

Figura 21. Ajuste de funciones exponenciales para la determinación del coeficiente de amortiguamiento. La primera señal a), fue la primera obtenida en el experimento, a 24.5 mm del punto focal. La segunda señal b) pertenece a la última señal obtenida perteneciente al punto focal. Los valores de voltaje resaltados en cada imagen fueron definidos para el mismo valor de tiempo.29

Figura 22. Tiempo de arribo de las señales fotoacústicas obtenidas variando la posición en el eje X a) y en el eje Y b), con respecto al centro del blanco. Donde el movimiento total fue de 10 mm para cada caso y los resultados obtenidos experimentalmente están representados por (■) y la modelación ajustada por (●). _______30 Figura 23. Esquema que representa la transmisión de la señal acústica, teniendo en cuenta las características del sistema de detección y el material. Este sistema se divide en 3 zonas, que determinan el camino que menos tiempo le toma a la señal acústica llegar desde el punto de incidencia del láser al sensor. En la "1^{ra} zona" este camino es la línea perpendicular a la superficie del blanco y del sensor. En la "2^{da} zona", el camino más rápido se obtiene de aplicar la ley de Snell (hasta $x_{crítico}$). En la 3^{ra} Zona, la existencia de la pared de la carcasa evita que se pueda aplicar la ley de Snell.

Figura 24. Comportamiento de valores estadísticos como: a) pico a pico, b) RMS, c) máximo, d) mínimo y e) desviación estándar. Estos valores se obtienen para cada señal a medida que se varía la posición de impacto en X (**n**) o en Y (**o**). ______36

Figura 25. Representación de las intensidades de las señales fotoacústicas como función de la frecuencia y la variación de la posición de impacto para: a) el eje X y b) el eje Y) La barra adjunta muestra la relación entre las intensidades y los colores. Donde a) es la proyección de los valores de intensidades, de manera que cada horizontal de la figura corresponde a la representación en frecuencia de la respectiva señal fotoacústica, para la ablación en el eje X y b) es la proyección de las intensidades para la ablación en el eje Y. _______37

Figura 26. Figura del comportamiento de algunas frecuencias (43 (♦), 44(o), 59(●) KHz) durante la ablación en el eje vertical (Y). _______38

Figura 27 Coeficiente de amortiguamiento calculado aplicando el método de regresión lineal por mínimos cuadrados (**■**) y utilizando la función "fit" de MATLAB (**●**), para las señales obtenidas desplazándose en, a) X y en b) Y. ______39

Figura 28. Ajuste para una señal cercana al centro a) y otra alejada del centro b). Se observa cómo la amplitud [1] de la señal es menor pero el tiempo de caída es más lento._____40

Figura 29: Comportamiento de los tiempos de arribo modificando la energía del láser._____41

Figura 30. Comportamiento de distintos valores estadísticos: a) pico a pico, b) RMS, c) máximo, d) mínimo y e) desviación estándar. Los valores correspondientes al número de pulso están asociados con la energía del mismo, del 1 al 10 corresponden a 10 mJ, de 11 a 20 para 20 mJ, y así sucesivamente hasta llegar al rango de 91 a 100 que corresponde a 100 mJ. ______43

Figura 31. Promedios de los valores de RMS para las diferentes energías (*, hasta 90 mJ) y la línea de ajuste calculada, que da la función RMS = 0.437 (V/J) * Energía + 0.007 (V). _____43

Figura 32. Representación de las intensidades de las señales fotoacústicas como función de la frecuencia y el número de pulsos: a) en 3 dimensiones, b) en 2 dimensiones y c) en 2 dimensiones, con valores normalizados para cada espectro. Para b) y c) cada línea horizontal corresponde a un espectro en frecuencia de una señal fotoacústica. Cada diez espectros existió un aumento en 10 mJ de la energía del pulso del láser (energía inicial 10mJ, energía final 100 mJ). La barra adjunta muestra la relación entre las intensidades y los colores. ______45

Figura 33: Coeficiente de amortiguamiento calculado aplicando el método de regresión lineal por mínimos cuadrados (•) y utilizando la función "fit" de MATLAB (•). Por cada diez pulsos se aumentó 10 mJ la energía, con una energía inicial de 10mJ y final de 100 mJ. ______46

Figura 34. Señales fotoacústicas empleando 10mJ de energía para a), que es el espectro de la primera señal obtenida con esta energía y b) es la última señal fotoacústica que se obtuvo para 90 mJ de energía._____47

Figura 35. Resumen de resultados del procesamiento de señales fotoacústicas. _____49

Objetivos

Objetivo general:

Demostrar que el procesamiento digital de señales fotoacústicas permite obtener información útil de procesos que ocurren durante la interacción de pulsos de láser sobre la superficie de un blanco de plata, a presión atmosférica.

Objetivos específicos:

- Procesar las señales fotoacústicas. Determinar los valores de tiempo de arribo, RMS, pico a pico, máximo, mínimo, promedio y desviación estándar. Determinar sus espectros de frecuencias. Determinar sus funciones envolventes o de amortiguamiento.
- Correlacionar las características obtenidas de los procesamientos de las señales fotoacústicas con la energía, el número, la posición y el área de enfoque de los pulsos del láser.

1

1 Introducción

El procesamiento digital de señales se ha convertido en una herramienta fundamental, presente en la mayoría de las actividades que el ser humano desarrolla en la actualidad, llegando al punto que la sociedad moderna depende en gran medida de ella [1, 2]. Debido al desarrollo de la tecnología digital y al conocimiento sobre los cuales ésta se basa, ha sido posible que las señales que viajan por un medio físico, puedan ser detectadas, procesadas, representadas, almacenadas, enviadas o reconstruidas empleando formato digital [1, 2]. Existe un número amplio de tipos de señales sobre las cuales se pueden realizar procesamientos digitales [1]. En específico el presente trabajo se centra en el estudio de señales acústicas producidas por la interacción de pulsos de láser con un blanco de plata. En la actualidad, la lista de aplicaciones de los láseres es amplia y continúa creciendo [3]. A pesar del amplio uso de los láseres que interactúan con distintos materiales, aún no se entienden claramente todos los procesos involucrados en estas interacciones, por lo que es un campo abierto a la investigación. De esta manera, resulta importante el avanzar en el conocimiento de estos procesos, lo cual incrementa la posibilidad de aplicación de los mismos. En general, las aplicaciones de los láseres dependen de sus características [3-6]. En el presente trabajo, se hace uso de láseres pulsados, con energías entre decenas y cientos de mJ, y con duraciones del orden de nanosegundos. Concentrando estos valores de energía en los tiempos mencionados, es posible barrer un espectro amplio de densidades de potencia. Se pueden alcanzar incluso valores superiores a los 10¹⁰ W/cm². Estas densidades de potencia suelen ser suficientes para producir la extracción de material del área impactada (como ocurre en este trabajo). En estos casos se dice que existe ablación láser del material [7-10]. El amplio rango de densidades de potencia que se pueden alcanzar con este tipo de láseres permite su uso en diferentes aplicaciones, que van desde la perforación y corte de materiales [11], la generación de plasma [11], hasta su uso en la formación de nanoestructuras por técnicas como la ablación láser en líquido (laser ablation in liquid, LAL) [12-15], el depósito con láser pulsado (pulsed laser deposition, PLD) [16, 17] y la nanoestructuración por tratamiento con láser pulsado de películas delgadas (TLPPD) [18-21]. El actual estudio partió de la necesidad de tener más información sobre los procesos que ocurren en estas últimas técnicas (LAL, PLD y TLPPD). Durante la ejecución de todo el estudio, se colaboró con el grupo de Fotofísica del CCADET-UNAM, donde se utilizan estas técnicas. A pesar de que este grupo tiene experiencia con el uso de las mismas [22-24], también

tienen la necesidad de resolver problemáticas como las que se plantean en los objetivos de este trabajo. En todas las mencionadas técnicas, cuando la radiación del láser incide sobre los materiales, parte de su energía puede ser absorbida por los mismos, produciendo ondas acústicas. Por las características de su generación, las ondas llevan información sobre sus procesos de formación. A estas ondas aportan distintos fenómenos que pueden estar presentes dependiendo de los parámetros empleados en los procesos de ablación. En orden de aparición, según se aumenta la fluencia (densidad de energía) de la radiación incidente, estos fenómenos son: presión radiativa, electrostricción, procesos termoelásticos, vaporización o ablación de material y ruptura dieléctrica [25-28]. Como la propagación de las ondas también depende del medio por el que se mueven, de igual forma llevan información sobre el mismo. En general, al fenómeno de generación de ondas mecánicas de sonido debido a la interacción de la luz con la materia, se le llama efecto fotoacústico (FA). El mismo fue descubierto y reportado en 1880 por Alexander Graham Bell, cuando experimentó transmitir el sonido empleando una señal de luz como fuente de excitación [29, 30]. El efecto fotoacústico puede producirse en gases, líquidos y sólidos. Usualmente, para producir y estudiar el efecto fotoacústico se utiliza radiación modulada o radiación pulsada [31]. Se suele llamar fotoacústica pulsada (FAP), cuando se utiliza radiación pulsada, como ocurre en este trabajo [32, 33]. Las ondas acústicas producidas pueden ser detectadas por diferentes tipos de sensores. En la técnica de FAP se han utilizado micrófonos [34-36], hidrófonos [32] y piezoeléctricos [34-40]. Cuando la acción del láser no cambia las propiedades del material, la técnica FAP resulta no destructiva y puede ser utilizada, por ejemplo, para medir la concentración de nanomateriales en líquido [24, 31]. En cambio, cuando se produce la ablación láser, se modifican las propiedades del material y por tanto en este caso la técnica ya no puede considerarse no destructiva. Como existen distintas aplicaciones donde se utiliza la ablación láser, el aplicar la FAP puede resultar útil para obtener información sobre lo que ocurre en las mismas.

Se ha mostrado que la señal fotoacústica obtenida al emplear láseres pulsados, depende de la energía del mismo, su área, y también depende de las características del material impactado [41]. Analizando las señales fotoacústicas se ha podido identificar las ondas de choque producidas por la ablación [32, 33, 42]. De igual forma se ha podido determinar la existencia de ondas de choque producidas por la implosión de la burbuja de cavitación, la cual se genera durante la ablación en líquidos y que aparece como un pico característico

en la señal fotoacústica [42, 43]. De igual forma, se ha utilizado el primer pico de la señal fotoacústica para estimar el umbral de ablación de diferentes materiales, a través de la medición de las amplitudes de los picos de las señal fotoacústica [37]. Otros autores, han mostrado que la amplitud del primer pico puede ser utilizado para monitorear la energía absorbida [44]. Así mismo, existen trabajos que exponen la relación proporcional, entre la cantidad de masa extraída y la intensidad de la señal fotoacústica o de su valor pico a pico [35, 45, 46]. Se ha encontrado también relación entre el valor cuadrático medio (RMS) de la señal fotoacústica (energía de la señal) y la cantidad de material extraído [46]. Valverde et al [23] mostraron que el análisis de RMS de las señales fotoacústicas puede ser empleado para estimar la eficiencia de ablación por pulso y la concentración de material extraído durante la formación de nanopartículas de plata por ablación láser en etanol. Aunque el espectro de la señal en el dominio de las frecuencias no ha sido comúnmente empleado, se ha reportado la relación de estos espectros con la energía del láser, la distancia a la que se realiza la medición y el tipo de material [34]. De igual manera, la representación en frecuencias se ha utilizado para analizar las señales fotoacústicas generadas por nanopartículas esféricas con diferentes composiciones de oro y plata [47]. Otro parámetro estudiado en la señal fotoacústica, es el tiempo de arribo, el cual corresponde al tiempo que le toma a la señal en llegar al sensor. Este se ha empleado para determinar la eficiencia de la ablación y la profundidad del orificio causado por la misma [46].

Mediante el empleo de dispositivos con convertidores digitales, las señales fotoacústicas se pueden obtener de manera digital, y por tanto, pueden ser procesadas digitalmente. No obstante, el procesamiento de señales obtenidas por FAP ha mostrado un desarrollo limitado. En parte, debido a la variedad de los fenómenos y parámetros involucrados en los proceso de interacción de los pulsos del láser con la materia, que hacen compleja la interpretación de las señales fotoacústicas. Este es un campo de estudio en pleno desarrollo. Así, el presente trabajo se centra en aplicar distintos procesamientos digitales a las señales fotoacústicas, de manera que se puedan correlacionar características físicas del proceso de ablación con los resultados de dichos procesamientos.

2 Sistema experimental para la obtención de las señales fotoacústicas y tipos de procesamientos aplicados

En la presente sección se describe el sistema experimental utilizado, que incluye la automatización de los experimentos. Así como también, se describen los tipos de procesamientos que se realizaron a las señales fotoacústicas.

2.1 Sistema experimental para la ablación a presión atmosférica

Para el desarrollo de los experimentos y la obtención de señales en los mismos, se automatizó el sistema experimental. En la Figura 1 se muestra una imagen representativa de los elementos básicos involucrados en el sistema automatizado.

Para la ablación se utilizó un láser pulsado Nd-YAG NL300, de la firma Ekspla, con energía del pulso de hasta 800 mJ, una frecuencia de disparo de hasta 10 Hz, 355 nm de longitud de onda, y 8 ns de duración del pulso. Los pulsos del láser fueron enfocados con una lente convergente de cuarzo, e incidieron sobre la superficie de un blanco de Ag. El blanco de la firma Sigma-Aldrich, tenía una pureza de 99.99% y unas dimensiones de 12 x 12 x 2 mm³. La radiación absorbida generaba ondas acústicas que viajaban hasta un detector piezoeléctrico contenido dentro de una carcasa metálica en forma de cilindro, con un diámetro de 7 mm. En la sección 2.2.3 se da una caracterización del detector utilizado. La superficie circular de la carcasa y la superficie del blanco fueron pegados entre sí utilizando pegamento epóxico, de manera que se trató que los centros de ambas superficies coincidieran. Las señales fotoacústicas detectadas por el piezoeléctrico eran transmitidas hasta un osciloscopio Tektronix TDS5054B. Como se muestra en la sección 3 de resultados, se realizaron análisis variando diferentes parámetros de la radiación láser. Específicamente se varió: a) El área de incidencia de los pulsos del láser (variando la distancia entre la lente y la superficie del blanco), b) La posición de incidencia de los pulsos del láser sobre la superficie del blanco, c) La energía de los pulsos del láser. Para enfocar los pulsos del láser, en el caso a) se utilizó una lente de cuarzo de 65 mm de distancia focal (ver Anexo D) y en los otros dos casos, b) y c), se utilizó una lente de cuarzo de 150 mm de distancia focal. En los dos primeros casos, a) y b), se realizaron desplazamientos del blanco. En el caso a) el movimiento fue en el eje de profundidad (Z) (Figura 2), alejando el blanco de la lente y en el caso b) el movimiento fue horizontal o vertical (eje X y eje Y). Para realizar estos desplazamientos, fue necesario controlar 3

desplazadores con servomotores Z825B. Cada desplazador, correspondiente a los ejes (X,Y, Z), tiene un desplazamiento máximo de 25 mm.

En la Figura 1 se muestra un esquema representativo de los equipos y dispositivos utilizados. Varios de estos equipos permiten la comunicación mediante distintas interfaces, las cuales poseen diferentes protocolos de comunicación. El estudio de dichos protocolos permitió controlar: el disparo de los pulsos del láser, la captura de las señales por parte del osciloscopio y el movimiento del blanco en 3D (X,Y,Z). Dicha automatización ayudó a minimizar los tiempos de ejecución de los experimentos. En este sistema automatizado (Figura 1) se cuenta con una computadora (elemento A) desde la cual se envían las instrucciones a cada uno de los dispositivos conectados, así como también se reciben las respuestas de estos. El proceso de control se realiza en dicha computadora haciendo uso del software MATLAB 13b. Las respuestas dadas por los dispositivos, permiten conocer si las instrucciones enviadas fueron correctamente recibidas y ejecutadas. Para la ejecución del experimento se deben definir inicialmente las características del proceso mediante la asignación de valores a un código (MATLAB) desarrollado. Una vez especificados de manera correcta dichos parámetros, se procede a verificar si se requiere un cambio de posición del blanco a impactar. De ser así, mediante una conexión USB, se envían las posiciones específicas a las cuales se debe realizar el movimiento. Las señales se envían a un dispositivo que posee dos controladores (TCH001 y TDC001) de la firma Thorlabs. Sobre el concentrador TCH001 (base alargada del elemento D en la Figura 1) se colocan 3 controladores TDC001 (dispositivos en forma de cubo del elemento D), que sirven como interfaz de comunicación y se encargan de mandar una señal a cada uno de los servomotores. La conexión entre los motores y los controladores TDC001 es de tipo RS 232, que permite una comunicación semiduplex con estos. Las instrucciones se envían mediante una serie de comandos que cumplen con el protocolo de comunicación entre la computadora empleada y la interfaz controladora. De esta manera es posible controlar los servomotores que desplazan al blanco y el detector piezoeléctrico (elementos H y K, respectivamente).



Figura 1. Representación del sistema automatizado para la ablación de un blanco de Ag a presión atmosférica, empleando un láser pulsado. El blanco y el sensor piezoeléctrico se encuentran adheridos y sobre un sistema de motores que permite el desplazamiento en tres dimensiones (X,Y,Z).

Una vez realizado el movimiento del blanco a la posición deseada (en caso de ser requerido), se realiza un disparo del láser. Para esto se emplea la conexión de tipo (USB - RS 232) que permite la comunicación con el generador de pulsos DG BNC-575 (elemento B), de la firma Berkeley Nucleonics Corporation. Las instrucciones que se envían a dicho dispositivo permiten definir las características de disparo del láser. El generador de pulsos envía al láser (Figura 1, elemento E) una señal rectangular, donde la subida indica al láser realizar disparo de su lámpara de excitación y la bajada le indica la apertura del Q-switch (disparo del láser). El tiempo entre la subida y la bajada permite al láser controlar la

energía de los pulsos que emite, obteniéndose un máximo de energía para un tiempo de 235 µs. Un incremento de este tiempo significa un decrecimiento de la energía. Para tiempos mayores a 510 µs ya no existe emisión de radiación láser. Controlar la energía de esta manera tiene el inconveniente de que puede provocar cambios en la duración de los pulsos del láser. Por esta razón, en los experimentos para variar la energía se utilizó un atenuador RC935, de la firma Newport. De esta manera, siempre se envió pulsos rectangulares a una frecuencia de 10 Hz, con el objetivo de mantener la estabilidad del láser (según las especificaciones del fabricante). Si se deseaba que hubiera disparo del láser este tiempo se modificaba superando los 510 µs. El rango de energías empleadas en los experimentos osciló entre 10 y 100 mJ.

Se utilizó un fotodiodo (Figura 1, elemento I) como disparador del osciloscopio, que se activa al recibir la radiación reflejada de los pulsos del láser. En ese momento comienza la captura de la señal fotoacústica por el osciloscopio (Figura 1, elemento C). La configuración del osciloscopio se logra mediante un conjunto de instrucciones que se envían desde la computadora, a través de MATLAB, empleando la conexión estándar de bus de datos digital (GPIB). Para estos fines se utilizó la interfaz NI GPIB-USB-HS de la firma National Instruments. Una de las instrucciones que fue común en cada configuración, fue dejar el 5% del tiempo total de registro de la señal para captar el ruido inmerso en el sistema de adquisición. Es decir, la posición del disparador se colocó al 5% inicial de la pantalla del osciloscopio. Además, el osciloscopio se colocó en modo de disparo simple ("single shot"), lo que permitió capturar una sola señal, una vez activado el disparador.

Debido a que el láser estaba ubicado en una posición que no le permitía impactar al blanco directamente, se empleó un espejo 100% reflejante a 45°, para redirigir el haz hacía la superficie del blanco (Figura 1, elemento F). Detrás de este espejo se posicionó la lente convergente (Figura 1, elemento L), que permitía la concentración de la energía en un área menor a medida que el blanco se movía hacia el punto focal de la misma. Este proceso puede representarse como un cono que tiene su base circular en la lente (Figura 2).



Figura 2. Efecto de posicionar una lente convergente en la trayectoria del láser, donde: L es la lente que se posiciona en la trayectoria del haz del láser con área circular de diámetro d = 7 mm, y el punto focal define la distancia a la que el haz converge en un área mínima. A partir del punto focal existe un proceso de divergencia donde vuelve a expandirse el haz láser.

2.2 Señales fotoacústicas y procesamiento de las mismas

Para el procesamiento de las señales fotoacústicas obtenidas, fue necesario aplicar distintos pasos y métodos, los cuales se exponen a continuación.

2.2.1 Adquisición de las señales fotoacústicas

Por cuanto las señales fotoacústicas tuvieron una duración de hasta cientos de µs, la pantalla total del osciloscopio permitió registrar un tiempo total de 1 ms. Para los experimentos donde se varió la distancia entre la lente y la superficie del blanco (Z, ver sección 3.1), cada señal contó con 2.5*10⁵ puntos y una resolución de 4 ns entre puntos. En el resto de los experimentos las señales tuvieron 1.25*10⁵ puntos y 8 ns de resolución en tiempo. Para ambas señales el valor de amplitud se representó con 8 bits. En general, las señales fueron adquiridas en los modos del osciloscopio de "disparo único" y "alta resolución". Solamente en el estudio de las señales del sensor piezoeléctrico y su carcasa, que se realizaron con energías menores a 10 mJ para evitar la ablación del material, se promediaron 50 espectros. Todas las señales fueron representadas en tiempo discreto y valores discretos. Además estas fueron aleatorias, debido a que no se conoce un modelo matemático, ni una regla bien definida que permita saber con exactitud los valores presentes, pasados y futuros. Esto conlleva a realizar el análisis de las señales empleando técnicas estadísticas por el desconocimiento de una fórmula explícita [2]. Todas las señales fueron representadas en tiempo discreto y valores discretos. Además estas fueron aleatorias, debido a que no se conoce un modelo matemático, ni una regla bien definida que permita conocer con exactitud los valores presentes, pasados y futuros. Lo que conlleva a realizar el análisis de las señales empleando técnicas estadísticas por el desconocimiento de una fórmula explícita.

2.2.2 Análisis del ruido

En la Figura 3 se muestra un ejemplo de una señal fotoacústica típica. En la inserción de esta figura se presenta de manera ampliada el intervalo correspondiente al 5 % inicial de la señal, que se encuentra entre las dos barras verticales de color verde. Este intervalo corresponde al ruido de la señal. Se puede ver que en este caso el offset es negativo, como lo muestra el histograma de la distribución de los datos de dicho intervalo de la señal (Figura 4). Esta distribución se ajusta a una Gaussiana, por lo que al calcular su valor medio y restarlo a toda la señal, permitió eliminar el *offset* de dicha señal. Este proceso se realizó para todas las señales teniendo en cuenta el ruido específico de cada una. La eliminación del *offset* también se comprueba al representar el espectro de frecuencias del vector de ruido (Figura 5).



Figura 3. Segmentación del ruido inicial existente en el sistema de adquisición, el cual se encuentra al inicio de la señal y hasta el tiempo de inicio del disparo del láser (tiempo = 0.0).



Figura 4. Ajuste de una Gaussiana a la distribución del ruido inicial registrado en una señal fotoacústica.

En la Figura 5 a), se muestra el ruido de la señal centrado en cero con respecto al eje de amplitud, una vez eliminado el offset de la señal. El pico que se observa en el recuadro de aumento de la Figura 5 b), a 20 KHz, es un artefacto inducido por la segmentación al aplicar una ventana cuadrada. El ancho de la ventana cuadrada para este caso es de 50 µs, que en frecuencia corresponde a 20 KHz (ver anexo Anexo C).



Figura 5. Vector de ruido a) y su dominio de frecuencias b), el cual posee las características de ruido blanco observándose armónicos en todo el espectro de frecuencias. Tras haber restado el valor medio a toda la señal (incluido el vector de ruido), se observa que la componente de corriente directa de la señal se hace 0.

2.2.3 Análisis de la señal del sensor piezoeléctrico y su carcasa

Las señales fotoacústicas no solo dependen de las características del material de estudio, sino también de las características del sistema de adquisición. Por esta razón, en la presente sección se muestra el análisis de las señales obtenidas impactando sobre la carcasa que contiene al sensor piezoeléctrico. Dicho sensor se encuentra dentro de una estructura metálica, que no fue posible abrir. Por tanto, las señales cuentan también con el aporte del material que compone la carcasa. En la Figura 6 se muestra una señal típica de este sistema de sensor y carcasa.





Figura 6. Espectro en el dominio del tiempo de la señal fotoacústica obtenida al impactar la carcasa que contiene al sensor piezoeléctrico.

Figura 7. Espectro de frecuencias de la señal fotoacústica registrada al impactar directamente la carcasa que contiene en su interior al sensor piezoeléctrico, con su mayor amplitud a 32.5 KHz.

El estudio de esta señal, permitió definir el tiempo que le toma al sonido viajar por el material de la carcasa y llegar al sensor, junto con el tiempo de respuesta del sensor. Para este estudio, la radiación del láser impactó en el centro de la carcasa, que se considera el punto más cercano al detector piezoeléctrico. Este tiempo, que se considera fijo para todo el experimento fue de ($t_{fijo_carcasa} = 84 \pm 4$ ns). Cabe señalar que no se conocen los datos de la carcasa, ni se conoce con precisión las características de acoplamiento del sensor piezoeléctrico a esta.

La Figura 7 presenta la respuesta en frecuencia de esta señal fotoacústica, que corresponde al sistema carcasa - sensor piezoeléctrico. Donde la componente principal se encuentra a 32.5 KHz y no se observan componentes luego de 640 KHz, lo que puede indicar la máxima frecuencia de respuesta del sensor.

2.2.4 Determinación del tiempo de arribo

La determinación del tiempo de arribo de la señal fotoacústica, puede aportar información sobre la distancia que recorre la onda acústica antes de llegar al sensor piezoeléctrico y sobre la velocidad del sonido del material de estudio. Con esto se puede estimar la posición de impacto de los pulsos del láser, por lo que resulta de importancia el determinar con la mejor precisión posible dicho tiempo de arribo.

El inicio de las señales muestra el ruido registrado (5% del total de la señal), que permitió el restado del offset (sección 2.2.2). Todas las señales obtenidas tuvieron su primer pico con valores positivos de voltaje. El tiempo correspondiente a la subida de este primer pico es lo que en este trabajo se considera el tiempo de arribo de la señal fotoacústica. Para tener una mejor precisión en la determinación de este tiempo es conveniente reducir los valores del ruido de la señal. Para esto, se aplicó un filtro Gaussiano de respuesta finita al impulso (FIR) que funciona como un filtro pasa-baja, creando un efecto de suavizado sobre la señal.

Comparando la Figura 8 a) que muestra la señal original, con la b) que muestra la señal luego de la aplicación del filtro gaussiano, se puede ver una reducción significativa de los valores de voltaje de la zona de ruido de la señal. Esto se puede observar mejor en las inserciones ampliadas en las figuras. Posterior a ello, se buscó el primer valor de voltaje en la señal que fuera igual al valor máximo de la zona de ruido (correspondiente al 5% inicial de la señal) más el valor de su desviación estándar. El tiempo correspondiente a este valor, se consideró que se encuentra en la zona de subida del primer pico y por tanto en la zona donde se encuentra el tiempo de arribo. Tomando este valor de tiempo, se regresó a la señal original Figura 8 a) y desplazándose en la dirección de reducción del tiempo de la señal, se llegó hasta el menor valor de voltaje en la caída de ese frente del pico. El tiempo correspondiente a ese valor mínimo de voltaje del pico, es el que se definió como tiempo de arribo de la señal fotoacústica.



Figura 8. Determinación del tiempo del tiempo de arribo en, a) la señal original y b) la señal obtenida de aplicar el filtro Gaussiano.

2.2.5 Análisis de los descriptores estadísticos de las señales fotoacústicas

Con el objetivo de relacionar los parámetros que se varían en los experimentos con las señales fotoacústicas, a estas se les determinaron los siguientes descriptores estadísticos: valor cuadrático medio (*RMS*), valor pico a pico (y_{pp}) valor máximo ($y_{máximo}$), valor mínimo ($y_{mínimo}$), valor medio (\bar{y}) y desviación estándar (s). En la Figura 9 se muestra un ejemplo de los valores máximo y mínimo de una señal fotoacústica.



Figura 9. Determinación de los valores Máximo y Mínimo de la señal fotoacústica.

Valor pico a pico
$$y_{p,p} = y_{m \acute{a}ximo} - y_{m \acute{n}imo}$$
 (1)

Media (promedio)
$$\overline{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} y_i$$
 (2)

Desviación estándar
$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (y_i - \overline{y})^2}$$
(3)

n

Valor cuadrático medio
$$RMS = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{N} y_i$$

2.2.6 Análisis de las señales fotoacústicas en el dominio de las frecuencias

Una señal puede deber su forma de onda al aporte en conjunto, de distintas componentes con diferentes frecuencias. Por esta razón se puede obtener información útil y complementaria, al realizar un cambio de la representación en el tiempo a la representación en frecuencias. Este cambio de dominio permite descomponer una señal en sus distintas componentes de frecuencias y conocer cómo es el aporte individual de cada una de estas sobre dicha señal. Se afirma que la representación en el dominio de las frecuencias es única para cada señal, lo que le permite a la señal ser diferenciada [2]. Por tal motivo es de interés representar las señales fotoacústicas obtenidas en dicho dominio. Así, puede ser posible conocer si existe información útil brindada por el análisis en frecuencias respecto a: la posición de impacto del láser, el área de impacto y la energía incidente.

Como fue mencionado en la sección 2.2.1 se captaron señales empleando dos tasas de muestreo diferentes (4 ns y 8 ns), pero en todos los casos el tiempo de duración total de las señales fue de 1ms. Con esto podemos conocer que la cantidad de muestras para la mayor tasa de muestreo (8 ns), fue de $1.25*10^5$, que es la mitad de la obtenida muestreando a 4ns. Basado en el anexo Anexo C, se tiene que la resolución en frecuencias es la misma para ambos registros. Cada 1 KHz se tiene una muestra en $X(\omega)$, como puede observarse a continuación:

(4)

Tiempo de muestreo
$$t_m = 8ns$$
 (5)

Frecuencias máxima de muestreo
$$f_m = \frac{1}{t_m} = 125 MHz$$
 (6)

Frecuencia máxima de la señal
real sin solapamiento.
$$F_s = \frac{f_m}{2} = 62.5 MHz$$

Resolución en frecuencias (distancia mínima entre dos puntos del espectro en frecuencias)

$$Res_{frecuencias} = \frac{f_m}{N} = 1 \text{ KHz}$$
 (8)

(7)

Para obtener la estimación espectral [2] se puede aplicar la Transformada Rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés), que permite el cálculo eficiente de la transformada cuando la señal es discreta en tiempo continuo. Para lo cual se puede hacer uso de la función "fft" de MATLAB. Esta recibe como parámetros un vector de datos (que representa la señal en tiempo discreto) y un número de "*zero padding*" (vector de valores iguales a cero) para agregar a la señal. El resultado de la transformada se almacena en un vector del cual se grafican sus valores absolutos (magnitudes de cada frecuencia), teniendo en cuenta la resolución empleada en frecuencias.



Figura 10. Espectro en el dominio del tiempo de una señal obtenida durante el proceso de ablación.



Figura 11. Espectro de frecuencias de la señal fotoacústica obtenida en el proceso de ablación.

2.2.7 Amortiguamiento de la señal fotoacústica

Con el objetivo de encontrar cómo las señales fotoacústicas pueden ser afectadas por los parámetros establecidos y observando que el decaimiento de la señal fotoacústica presenta un comportamiento similar a una caída exponencial, se ideó la posibilidad de aplicar este tipo de ajuste. Ello, debido a que el decaimiento exponencial, es un comportamiento típico del amortiguamiento. Este tipo de procesamiento puede ser indicativo del tiempo de vida útil de la señal. Dicha dependencia se puede expresar a través de la siguiente ecuación:

$$y = a_0 e^{-a_1(t - t_{a0})} \tag{9}$$

Donde "y" representa la función amortiguada, " a_0 " el valor máximo del primer pico de la señal, " a_1 " el factor de amortiguamiento, *t* es el vector de tiempo y t_{a_0} es el tiempo correspondiente al primer pico " a_0 ". Un mayor valor de " a_0 " indica una mayor magnitud de la señal fotoacústica. Un mayor valor de " a_1 " indica una caída más rápida de la señal. Esta función exponencial puede ser expresada de forma lineal, para así aplicar un ajuste de curva por el método de mínimos cuadrados [48-50]. La Ecuación (9) se expresa en forma lineal como:

$$\ln(y) = \ln(a_0) - a_1(t - t_{a_0})$$
(10)

Si se toma $t' = (t - t_{a_0})$, entonces:

$$\ln(y) = \ln(a_0) - a_1 t' \tag{11}$$

En la Figura 12 se muestra una señal fotoacústica típica. Para determinar los valores a ajustar en este tipo de señales y conocer el factor de amortiguamiento de la señal, se realizó un proceso donde se obtuvieron sus valores máximos (*). A la curva exponencial que se ajusta a este conjunto de valores máximos, se le denomina envolvente máxima de la señal.



Figura 12. Señal fotoacústica típica, a la cual se le determinan sus valores máximo.

La Figura 13 a) presenta la respectiva señal en el dominio de las frecuencias. Para determinar dichos puntos máximos se aplicó un filtro pasa-bajo de respuesta infinita al impulso, a la señal, con una frecuencia de corte de 350 KHz. Dicha frecuencia de corte fue definida experimentalmente al observar el espectro en frecuencias de diferentes señales obtenidas. A la señal resultante del filtrado, se le representó también en el dominio de las frecuencias Figura 13 b). Una vez realizado el cambio de dominio, se determinó la componente de frecuencia con mayor amplitud.



Figura 13. Espectro en frecuencias de la señal original a) y espectro de frecuencias de la señal filtrada b), con frecuencia de corte igual a 350 KHz.

A la máxima frecuencia de la señal filtrada se le calculó su correspondiente período, que fue establecido como la longitud de la ventana para buscar los máximos de la señal de la Figura 12. Posteriormente, para que dichos máximos fueran tomados en cuenta en el proceso de ajuste, los mismos debieron poseer un valor mayor o igual al 10% del máximo de la señal. Entre estos máximos, se realizó una nueva selección y se escogieron aquellos puntos, que avanzando en el tiempo, tuvieron mayores valores a sus posteriores. De esta manera se obtuvo un vector de los máximos, con valores consecutivos de forma decreciente. Una vez obtenido el vector con los máximos, que cumplen con las condiciones para ser tomados en cuenta y asumiendo que se pueden ajustar a una exponencial, se aplicaron dos métodos de ajuste: 1) ajuste por regresión lineal y 2) ajuste exponencial.

Para realizar el ajuste por regresión lineal 1), el primer paso fue aplicar la linealización (ecuación (10)) del vector de máximos. Esto permitió realizar el proceso de ajuste según lo explicado en el Anexo B, de donde se obtiene el ajuste a una recta. La (Figura 14) muestra este ajuste para el caso de nuestro ejemplo.



Figura 14. Ajuste por regresión lineal de la exponencial. Los puntos rojos representan los datos máximos de la señal en forma lineal y la recta de color negro, el ajuste realizado.

Del ajuste lineal se obtienen los coeficientes $\ln(a_0)$ y a_1 (ecuación (10)) de la recta con menor error de ajuste. A esta recta se le realiza la transformación para expresarla en forma exponencial de manera que a_0 corresponde a la amplitud máxima de la señal y a_1 al coeficiente de amortiguamiento. Con ambas magnitudes es posible representar la exponencial ajustada.

Para realizar el ajuste exponencial 2), se empleó la función "*fit*" de MATLAB, que permite ajustar una curva a un conjunto de datos. Esta función recibe como parámetros los datos a ajustar y se especifica a qué tipo de función se quiere ajustar, que en nuestro caso fue una función exponencial simple. Un ejemplo de su empleo sería:

ajuste = fit(vect tiempos, vect maximos, 'exp1')

Donde los parámetros que recibe la función son: vector para el eje de las abscisas (vect_tiempos) que corresponde con el vector de tiempos asociados a los máximos obtenidos de la señal; vector para el eje de las ordenadas (vect_maximos) que corresponde a los valores de los máximos obtenidos; y por último se expresa, mediante una cadena de caracteres, el tipo de función con la que se quiere hacer el ajuste, que en este caso es la exponencial. Una vez ejecutada esta función, da como resultado los parámetros de la función exponencial ajustada.



Figura 15. Ajuste de funciones exponenciales a los máximos la señal fotoacústica, la exponencial ajustada de color negro es el resultado de aplicar el juste por regresión lineal y la exponencial ajustada de color rojo es el ajuste realizado por la función "fit" de MATLAB.

En la Figura 15, se puede observar el resultado de aplicar ambos ajustes 1) y 2). En este ejemplo, ambos ajustes coinciden. No obstante, no siempre existe coincidencia entre los dos métodos. Es posible, que el método que aplica la función "fit" de MATLAB tenga

mejores resultados de ajuste, pero tiene el inconveniente de que no queda completamente claro cómo es que se realiza este ajuste.

3 Resultados del procesamiento de señales fotoacústicas para la caracterización del proceso de ablación de plata (Ag) a presión atmosférica

En el presente capítulo se muestran los resultados del procesamiento de las señales fotoacústicas y su relación con el proceso de interacción de los pulsos del láser con un blanco de Ag, a presión atmosférica. Para realizar este estudio se empleó el sistema mostrado en la Figura 1. Los procesamientos de las señales que se utilizaron se describen en la sección 2.2. Específicamente se llevaron a cabo 3 tipos diferentes de experimentos. En cada experimento se varió un parámetro manteniendo fijo el resto, donde los parámetros a variar fueron:

- Distancia entre la lente y la superficie del blanco (movimiento en profundidad, eje
 Z), que produce variación de la cantidad de energía por unidad de área, de los pulsos del láser que inciden sobre la superficie del blanco (sección 3.1).
- Posición de impacto sobre la superficie del blanco. Movimiento horizontal (X) y vertical (Y) (sección 3.2).
- Energía de los pulsos del láser (sección 3.3).

Los experimentos se llevaron a cabo exactamente en el orden que aquí se presenta, es decir, primero a), luego b) y finalmente c).

3.1 Análisis variando la distancia entre la lente y la superficie del blanco (Z), manteniendo fija la posición de incidencia (X = 0, Y = 0) y la energía de los pulsos del láser.

Para desarrollar el experimento cambiando la distancia al punto focal (Z), el valor de energía de los pulsos del láser fue de 100 mJ y para enfocar la radiación del láser, se utilizó una lente de 65 mm de distancia focal. Además, se hizo coincidir el centro del haz del láser con el centro del blanco (X = 0, Y = 0), posición que se mantuvo fija en el experimento. La superficie del blanco, con relación a la lente, fue desplazada en la dirección Z, con un desplazamiento total de 24.5 mm (Figura 16). Dicho movimiento se realizó desde el punto más desenfocado (mayor área del haz del láser), hasta el punto focal y se ejecutaron 100 pulsos del láser, equidistantes en este trayecto. Al alejar el blanco de la lente, hacia el punto focal, la energía se va concentrando en un área menor.

Por cuanto no se varió la posición (X = 0 y Y = 0), cada pulso subsecuente del láser actuó sobre la misma superficie donde incidieron los pulsos anteriores.



Figura 16. Cambio de la distancia focal, a partir de desplazar 24.5 mm, el blanco de Ag hacia el punto focal (0 mm). El diámetro "d" del área de impacto decrece conforme se avanza hacia el punto focal, debido al empleo de la lente convergente "L".

3.1.1 Comportamiento del tiempo de arribo (profundidad de perforación)

Conociendo el tiempo de respuesta del detector en su centro ($t_{fijo_carcasa} = 84 \pm 4 ns$, ver sección 2.2.3) y la velocidad del sonido de la plata ($v_{plata} = 3650 m/s$), fue posible estimar la profundidad la perforación producida en el blanco por los pulsos del láser. Para esto se determinó el tiempo que le tomó a la señal fotoacústica viajar a través del blanco, que se obtiene de restar el tiempo fijo ($t_{fijo_carcasa}$) al tiempo de arribo determinado de la señal fotoacústica (sección 2.2.4) $t_{plata} = t_{arribo} - t_{fijo_carcasa}$. De esta manera es posible calcular el espesor del blanco $d_{plata} = v_{plata} * t_{plata}$, que a su vez permite también determinar la profundidad del cráter producido por la radiación del láser [46, 51]. La Figura 17 muestra los tiempos de arribo determinados para las 100 señales obtenidas y sus correspondientes valores de espesor del blanco de plata. La distancia de paso entre cada pulso del láser fue de 247.5 μm, en la dirección de Z (Figura 1). Se puede apreciar en la Figura 17 que para los primeros 12.5 mm de recorrido los valores del tiempo de arribo no tienen variaciones significativas, lo que significa que no existe variación del espesor del blanco y por tanto que no ocurrió el proceso de ablación. En cambio, a partir de esta posición se observa un decrecimiento de los valores del tiempo de arribo, que a su vez significa una reducción del espesor del material debido a la ablación del mismo. En este experimento, cada pulso del láser actúa sobre la misma posición en el plano (X,Y), en la que actuaron los pulsos que le precedieron. A medida que la superficie del blanco se va acercando al punto focal se incrementa la fluencia incidente. Este tipo de estudios puede permitir determinar la fluencia umbral necesaria para producir ablación de una superficie.

Comentario [Af1]: Esta oración creo que ya es repetitiva porque se explicó anteriormente que cada pulso del láser actúa sobre la misma posición (X,Y)



Figura 17. Tiempo de arribo en dependencia de la posición al foco del pulso del láser. La posición Z = 0 mm corresponde con el punto focal.

3.1.2 Análisis estadístico de las señales fotoacústicas

En la Figura 18 se muestra cómo fue el comportamiento de los valores estadísticos de las señales fotoacústicas, que fueron calculados según lo expuesto en la sección 2.2.5. Los valores de a) pico a pico, b) RMS, c) máximo y d) mínimo, son proporcionales a la intensidad de la onda de presión que llega al detector piezoeléctrico. Dicha intensidad, a su vez, es proporcional a la energía absorbida por el material, que la convierte en onda mecánica. Se puede ver en la Figura 18 que todos estos valores estadísticos muestran comportamientos similares a medida que la radiación del láser va reduciendo el área en la que se enfoca sobre la superficie del blanco. Debe tenerse en cuenta que los mínimos tienen valores negativos, pero sus valores absolutos siguen el mismo comportamiento del resto de los descriptores. En todos estos casos se puede ver que las mayores magnitudes de los descriptores estadísticos corresponden a los valores de distancia al punto focal que se encuentran en el extremo izquierdo de las figuras. Es decir, a distancias al foco cercanas a los 24.5 mm, que corresponde a las mayores áreas de incidencia y menores valores de fluencia de los pulsos del láser. Luego hay un pequeño decaimiento de las magnitudes de los descriptores estadísticos, para mantenerse casi constantes hasta la distancia de 12.5 mm al punto focal, que es exactamente la posición de enfoque donde se considera que se alcanza la fluencia umbral de ablación. Cuando se alcanza este valor de fluencia, comienzan otros procesos físicos que también demandan energía. Esto tiene un impacto sobre la señal fotoacústica, por cuanto la energía en este experimento es constante, entonces hay menos energía aportando para la producción de las ondas acústicas. Por ejemplo, parte de la energía se convierte en energía cinética del material extraído, otra parte se puede ir a producir ruptura dieléctrica en la interface blanco-aire, así como a la formación y expansión de plasma, incluyendo la emisión de luz. De esta manera se puede explicar la reducción de las mencionadas magnitudes estadísticas a medida que la superficie del blanco se acerca al punto focal.

Complementaria a estos resultados, es la información que brinda los valores de desviación estándar (Figura 18 e)). Se observa un comportamiento similar al resto de los valores estadísticos, con una reducción a partir de la misma posición de 12.5 mm, lo que indica que las señales fotoacústicas tenían una distribución de valores más estrecha, es decir con menores amplitudes.

Los resultados muestran que los valores estadísticos de las señales fotoacústicas brindan información útil sobre los procesos físicos que ocurren durante la ablación de la plata en el aire.





Figura 18. Comportamiento de distintos valores estadísticos: a) pico a pico, b) RMS, c) máximo, d) mínimo y e) desviación estándar. Estos valores se obtienen para cada señal a medida que se varía la posición de la superficie del blanco con relación a la lente.

3.1.3 Análisis en el dominio de las frecuencias (Transformada de Fourier)

Para cada una de las señales obtenidas se aplicó un filtro pasa-baja a 320 KHz, esta frecuencia de corte fue elegida experimentalmente. Al aplicar la transformada de Fourier para cada señal y graficar el espectro de frecuencias, se obtuvo su comportamiento con respecto al cambio de la distancia al foco (Z). La Figura 19 a), muestra en 3 dimensiones, este comportamiento, que no permite ver claramente todos los valores. Por esta razón, en la Figura 19 b), se presenta la información como una proyección en el plano que incluye el eje correspondiente a la distancia al foco y el eje correspondiente a los valores de frecuencia, donde los colores indican las intensidades. La relación entre las intensidades y los colores se muestran en la barra adjunta a la figura. En la Figura 19 c), se presentan los mismos resultados, pero en este caso normalizados. Es decir, cada espectro correspondiente a los diferentes valores de Z se normalizó. La normalización permite la comparación relativa entre picos de un mismo espectro y ver como esta comparación varía con relación a los demás espectros.



Figura 19. Representación de las intensidades de las señales fotoacústicas como función de la frecuencia y la distancia al foco (Z). La barra adjunta muestra la relación entre las intensidades y los colores. Donde a) es la representación en 3 dimensiones, b) la proyección donde cada horizontal de la figura corresponde a la representación en frecuencia de la respectiva señal fotoacústica y c) es la proyección de las frecuencias normalizadas.

En estas figuras se puede observar que las frecuencias dominantes (de mayor magnitud) son las mismas para todas las señales (entre 16 y 48 KHz). En la Figura 19 a) y en la Figura 19 b), se puede notar que los cambios en las amplitudes son más significativos en el intervalo de Z entre 12.5 mm y 0, que entre 24.5 mm y 12.5 mm. Esto coincide con el resto de los resultados obtenidos en los análisis de tiempo de arribo y de los descriptores estadísticos.

Al analizar la figura normalizada (Figura 19 c)), se puede corroborar que al impactar en el mismo lugar y cambiar la distancia focal, no existe un cambio significativo en el dominio de las frecuencias, incluso aunque haya existido ablación.

3.1.4 Análisis del amortiguamiento de la señal mediante ajuste por mínimos cuadrados

Empleando la metodología descrita en la sección 2.2.7, a cada señal fotoacústica se ajustaron funciones exponenciales, que describen el decaimiento en el tiempo de la misma. Como se describe en la citada sección, la ecuación de estas funciones tiene la forma:

$$y = a_0 e^{-a_1 t} \tag{12}$$

Se debe tener en cuenta, que en esta ecuación el valor t = 0 corresponde al tiempo del valor máximo de la señal fotoacústica y no al tiempo de arribo, ni al momento de disparo del láser. El coeficiente " a_0 " corresponde al valor del citado máximo, que es uno de los descriptores estadísticos que se determinaron en este trabajo. Su comportamiento se presenta en la sección 3.1.2.

La Figura 20 muestra el comportamiento de los coeficientes de amortiguamiento (" a_1 "), en función de la distancia "Z", que existe entre la superficie del blanco y el punto focal. La posición Z = 0, significa la posición donde los pulsos del láser inciden sobre la superficie del blanco con mayor fluencia (menor área de enfoque).



Figura 20. Coeficiente de amortiguamiento como función de la distancia al punto focal. El coeficiente de amortiguamiento fue calculado aplicando el método de regresión lineal por mínimos cuadrados (**n**) y utilizando la función "fit" de MATLAB (•). El recuadro muestra la ampliación de las curvas.

La escala en la que se presentan estos resultados, es la misma que se utiliza para presentar los respectivos resultados de las otras dos secciones (3.2.4 y 3.3.4). Así es posible realizar de mejor manera la comparación entre ellos (ver sección 3.4). En este sentido, se puede apreciar que el coeficiente de amortiguamiento " a_1 " sufrió menor cambio en este experimento, que en los otros dos. Aquí, la variable fue la distancia entre la superficie del blanco y el punto focal de la lente, que se traduce en una variación del área de incidencia de los pulsos del láser y por tanto de la fluencia del láser (manteniendo fija su energía). Esto puede significar que el tiempo de vida de la señal fotoacústica depende menos de la variación de la fluencia por cambio de área, que del cambio de la fluencia por variación de la energía (manteniendo el área, sección 3.3.4) o del cambio de posición con relación al sensor (sección 3.2.4). Al menos esto se cumple para los rangos de valores utilizados en este trabajo.

En la Figura 21 se muestran dos ejemplos del ajuste exponencial para la primera señal y la última, obtenidas en este experimento. Donde se observa una similitud entre amabas señales, aunque en estas son diferentes los valores de máximos y para el mismo valor de tiempo su valor en la exponencial ajustada también es diferente, sus coeficientes de amortiguamiento son similares (Figura 20).



Figura 21. Ajuste de funciones exponenciales para la determinación del coeficiente de amortiguamiento. La primera señal a), fue la primera obtenida en el experimento, a 24.5 mm del punto focal. La segunda señal b) pertenece a la última señal obtenida perteneciente al punto focal. Los valores de voltaje resaltados en cada imagen fueron definidos para el mismo valor de tiempo.

3.2 Análisis variando la posición de impacto (X,Y), manteniendo fija la energía y la distancia focal (Z)

En este experimento se mantuvo fija la energía del láser (60 mJ). La distancia entre la superficie del blanco de Ag y la lente correspondió a la posición de máximo enfoque (Z = 0). Para el enfoque, aquí se utilizó una lente convergente de 150 mm de distancia focal. Se varió la posición de impacto (X,Y) de los pulsos del láser sobre la superficie del blanco. La distancia recorrida, en cada eje (X y Y), fue de 5 mm a la izquierda y 5 mm a la derecha con respecto al centro del blanco (10 mm de recorrido total).

3.2.1 Comportamiento del tiempo de arribo y modelo del experimento

En la Figura 22 se muestra el comportamiento (\blacksquare) del tiempo de arribo de las señales fotoacústicas obtenidas experimentalmente al variar la posición en el eje X a) y en el eje Y b). El desplazamiento total en cada eje fue de 10 mm. Los valores X = 0 y Y = 0 corresponden a la posición central del blanco y del detector. Se ve claramente que el tiempo de arribo varía significativamente, lo que indica que este parámetro depende de la posición (X,Y) en la que incide el láser sobre la superficie del blanco. A una mayor distancia entre la posición (X,Y) de incidencia del láser y el sensor, le toma más tiempo a la onda acústica viajar por el material hasta el sensor piezoeléctrico.



Figura 22. Tiempo de arribo de las señales fotoacústicas obtenidas variando la posición en el eje X a) y en el eje Y b), con respecto al centro del blanco. Donde el movimiento total fue de 10 mm para cada caso y los resultados obtenidos experimentalmente están representados por (**n**) y la modelación ajustada por (**o**).

Con la intención de tener un mejor entendimiento de esta dependencia del tiempo de arribo con la posición (X,Y), a continuación se presenta una propuesta de modelación que

se compara con los resultados experimentales. Para este experimento se considera conocido el espesor de la plata ($d_{plata} = 2 mm$) y su velocidad del sonido ($v_{plata} =$ 3650 m/s), así como el radio de la carcasa ($r_{carcasa} = 3.5 \text{ mm}$) y el tiempo de respuesta del sensor ($t_{fijo \ carcasa} = 84 \pm 4$ ns). Antes de llegar al sensor, la señal generada en la superficie del blanco debe viajar a través del espesor del mismo (d_{plata}) , para luego pasar por el espesor de la carcasa del detector $(d_{carcasa})$. Dado que ambos medios pueden tener diferentes velocidades del sonido, se debe aplicar la ley de Snell [52]. La Figura 23 muestra una representación que ayuda a entender la aplicación de este modelo. El sistema está compuesto del blanco de plata, de la carcasa del detector y el propio sensor piezoeléctrico. En la superficie superior del blanco es donde incide la radiación del láser. Los valores de la posición "x" (o "y", según sea el eje analizado) se toma desde el centro del blanco y del sensor. Los valores positivos se encuentran hacia la derecha y los negativos hacia la izquierda, en correspondencia con la Figura 22. El esquema de la Figura 23 representa la transmisión de la señal acústica, teniendo en cuenta las características del sistema de detección y el material. Este sistema se dividió en 3 zonas, que determinan el camino de menor tiempo para que la señal acústica llegue desde el punto de incidencia del láser, al sensor. En la "1^a zona" ($x \leq r_{sensor}$), donde r_{sensor} corresponde al radio de contacto del sensor, este camino es la línea perpendicular a la superficie del blanco y dicho sensor. De esta manera el $t_{arribo} = t_{plata} + t_{fijo_carcasa} =$ $\frac{v_{plata}}{d_{plata}} + t_{fijo _carcasa}$. Por cuanto todos los valores son conocidos, fue posible determinar el tiempo de arribo para esta "1ª zona". En la Figura 22 se puede ver que los tiempos de arribo determinados experimentalmente para x = 0 a) y para y = 0 b), resultaron inferior a los tiempos obtenidos en la modelación. Estas diferencias se pueden explicar, considerando que en la modelación se tomó como constante el espesor del blanco $(d_{vlata} = 2 mm)$, en cambio en la posición central (x = 0, y = 0) ya el blanco había sufrido la acción de los pulsos del láser, lo que provocó su perforación, tal y como se ve en la Figura 17.



Figura 23. Esquema que representa la transmisión de la señal acústica, teniendo en cuenta las características del sistema de detección y el material. Este sistema se divide en 3 zonas, que determinan el camino que menos tiempo le toma a la señal acústica llegar desde el punto de incidencia del láser al sensor. En la "1^{ra} zona" este camino es la línea perpendicular a la superficie del blanco y del sensor. En la "2^{da} zona", el camino más rápido se obtiene de aplicar la ley de Snell (hasta $x_{crítico}$). En la 3^{ra} Zona, la existencia de la pared de la carcasa evita que se pueda aplicar la ley de Snell.

En la "2^{da} zona" ($r_{sensor} < x \le x_{critico}$), el camino más rápido se obtiene de aplicar la ley de Snell [52]. Para ajustar esta modelación a los resultados experimentales fue necesario aplicar un análisis iterativo, debido a al desconocimiento de algunos parámetros del sistema del sensor, por no poder acceder a su interior. De esta manera se consideraron variables: el radio de contacto del sensor piezoeléctrico (r_{sensor}), la velocidad del sonido ($v_{carcasa}$) y el espesor de la carcasa ($d_{carcasa}$).

La velocidad del sonido de la carcasa ($v_{carcasa}$) se varió desde 3000 hasta 6000 m/s, que es un rango en el que entran varios materiales de los que pudiera estar compuesto la carcasa del sensor. Definiendo esta velocidad, automáticamente se conoce el espesor de la carcasa por cuanto $d_{carcasa} = v_{carcasa} * t_{fijo_carcasa}$.

Las siguientes ecuaciones, junto con la Figura 23, ayudan a entender los cálculos realizados para determinar los tiempos de arribo en esta 2^{da} zona:

Se aplica la Ley de Snell.
$$\frac{sen(\theta_{plata})}{v_{plata}} = \frac{sen(\theta_{carcasa})}{v_{carcasa}}$$
(13)

La aplicación de esta ley dificulta que se pueda utilizar directamente los valores experimentales de *x* en el modelo. Por esta razón se decidió utilizar $\theta_{carcasa}$ como variable para determinar la posición *x*.

Se calcula
$$\theta_{plata}$$
, variando
 $\theta_{carcasa}$, desde 0 hasta
 $\theta_{critico_carcasa}$
El salto del ángulo fue de
 $\Delta \theta = \theta_{critico_carcasa}$ /300, que
aseguró obtener valores de x
muy cercanos a los
experimentales.
Distancia en x recorrida por
la onda en la carcasa.
Distancia en x recorrida por
la onda en la plata.
Posición de incidencia de los
pulsos del láser, calculada
en el modelo.
Tiempo que viaja la onda por
la plata.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
posición de incidencia "x" del
pulso del láser.
Tiempo de arribo para la
pulso del

En cada iteración se buscaron los puntos de x más cercanos a las x experimentales. Para la selección de las mejores condiciones que permitieron el ajuste del modelo, se tomó el

caso con menor valor de la suma de los valores absolutos de todas las diferencias de sus respectivos tiempos de arribo ($\sum \Delta$).

 $\sum \Delta = \sum_{i=1}^{N} |t_{i \ arribo \ experimento} - t_{i \ arribo}|$, donde N es el número total de valores de x.

Los valores promedios que permitieron el mejor ajuste fueron:

- Radio de contacto del sensor piezoeléctrico ($r_{sensor} = 225 \, \mu m$).
- Velocidad del sonido ($v_{carcasa} = 4091 \pm 61 m/s$).
- Espesor de la carcasa ($d_{carcasa} = 344 \pm 17 \, \mu m$).

En la "3^{ra} zona" ($x_{crítico} < x$), la existencia de la pared de la carcasa evita que se pueda aplicar la ley de Snell. De esta manera, para hacer los cálculos es posible utilizar los mismos valores experimentales de *x*. Para determinar los valores de tiempo de arribo, se utilizaron las siguientes fórmulas, así como los valores determinados previamente en la 2^{da} zona.

$$\theta_{plata} = \arctan\left(\frac{x - r_{carcasa}}{d_{plata}}\right)$$
(22)

Tiempo que viaja la onda por la plata.

$$t_{plata} = \frac{d_{plata}}{\cos(\theta_{plata}) * v_{plata}}$$
(23)

Tiempo que viaja la onda por la carcasa.

$$t_{carcasa} = \frac{d_{carcasa}}{\cos[\theta_{critico_carcasa}] * v_{carcasa}}$$
(24)

 $t_{arribo} = t_{plata} + t_{carcasa} \tag{25}$

Tiempo de arribo para la posición de incidencia "x" del pulso del láser.

En la Figura 22 se puede ver que las curvas de tiempo de arribo calculadas para los dos ejes (X y Y) se ajustan adecuadamente a los valores experimentales.

Como era de esperar, el tiempo de arribo de las señales fotoacústicas se incrementa con el aumento de la distancia entre el punto de incidencia y el detector.

3.2.2 Análisis estadístico de las señales fotoacústicas

En la Figura 24 se presentan los valores pico a pico, RMS, máximo, mínimo y desviación estándar, obtenidos del análisis de las señales fotoacústicas cuando se varían las posiciones de impacto en X (•) o en Y (•). En general todos estos descriptores muestran comportamientos similares entre sí. Donde los valores máximos de dichos descriptores se obtuvieron para las señales producidas en el centro del blanco (posición más cercana al detector). A medida que existió un alejamiento del centro, también existió una reducción de las magnitudes máximas.





Figura 24. Comportamiento de valores estadísticos como: a) pico a pico, b) RMS, c) máximo, d) mínimo y e) desviación estándar. Estos valores se obtienen para cada señal a medida que se varía la posición de impacto en X (**n**) o en Y (**o**).

Es de esperar que la amplitud de las ondas acústicas disminuya a media que las mismas se alejan de la fuente donde se producen, lo que puede ayudar a explicar el decaimiento de los valores de los descriptores estudiados. Ahora bien, para un rango de radio entre 2 y 4 mm, partiendo del centro y para cada lado, se puede observar que se frena el decaimiento de las magnitudes de estos descriptores de las señales fotoacústicas. Incluso, para mayores distancias ocurre un incremento de dichas magnitudes. Realmente no se tiene una conclusión final de la causa de este fenómeno, pero se considera que al menos hay dos aspectos que pueden estar involucrados en la explicación. Por una parte, es notable que la zona donde ocurre el cambio de tendencia en el comportamiento de esos descriptores, es cercana a las dimensiones del radio de la carcasa del sensor piezoeléctrico. De manera, que es posible que esta característica pueda estar afectando. Será necesario en el futuro realizar un estudio para determinar si realmente la configuración y dimensiones entre la carcasa y el blanco, pueden influir en este comportamiento. Otro aspecto que puede aportar a una posible explicación, es que las ondas puedan sufrir procesos de interferencia constructiva o destructiva, consecuencia de los rebotes que ocurren en las diferentes paredes del sistema. Para demostrar la factibilidad o no de esta posible causas, también será necesario realizar un estudio más amplio.

Es posible notar que hasta la mencionada zona de cambio, el comportamiento de estos descriptores estadísticos de las señales fotoacústicas, presentan un comportamiento similar al del tiempo de arribo (ver Figura 22).

3.2.3 Análisis en el dominio de las frecuencias (Transformada de Fourier)

La Figura 25 muestra la representación de las intensidades de las señales fotoacústicas como función de la frecuencia y la variación de la posición de impacto para: a) el eje X y b) el eje Y. La relación entre las intensidades y los colores se muestran en la barra adjunta a la figura. En la Figura 25 c), se presentan los mismos resultados, pero en este caso, cada espectro (línea horizontal) está normalizado. A diferencia del caso anterior, donde no se observaron cambios tan significativos consecuencia de la variación de la posición (Z, cambio de la fluencia), aquí se puede ver que el cambio de posición de incidencia de los pulsos del láser en los ejes X y Y influye significativamente en los espectros de frecuencia.



Figura 25. Representación de las intensidades de las señales fotoacústicas como función de la frecuencia y la variación de la posición de impacto para: a) el eje X y b) el eje Y) La barra adjunta muestra la relación entre las intensidades y los colores. Donde a) es la proyección de los valores de intensidades, de manera que cada horizontal de la figura corresponde a la representación en frecuencia de la respectiva

señal fotoacústica, para la ablación en el eje X y b) es la proyección de las intensidades para la ablación en el eje Y.

Los cambios se pueden ver claramente en la Figura 26, que muestra los casos específicos de la dependencia de las intensidades correspondientes a 3 frecuencias (43 (♦), 44(o), 59(●) KHz) con la variación de la posición en el eje vertical (Y).

Estos resultados en el dominio de las frecuencias, pueden ser útiles en conjunto con el análisis de los tiempos de arribo y de los valores estadísticos. Ya que se puede conocer si el proceso de ablación fue en el mismo lugar o si existió un movimiento para impactar en otra zona de la superficie del blanco.



Figura 26. Figura del comportamiento de algunas frecuencias (43 (\bullet), 44(\circ), 59(\bullet) KHz) durante la ablación en el eje vertical (Y).

3.2.4 Análisis del amortiguamiento de la señal mediante ajuste por mínimos cuadrados

La Figura 27 muestra el comportamiento de los coeficientes de amortiguamiento (" a_1 "), en función de la distancia al centro del blanco, que a la vez coincide con la posición del centro del sensor. Resulta interesante que este comportamiento es similar al que presentaron los diferentes descriptores estadísticos. Se observa una disminución de la magnitud del coeficiente de amortiguamiento a medida que hay un alejamiento del centro, hasta llegar a un valor mínimo para nuevamente tener cierto incremento. Aquí, quizás con más claridad que en el caso de las figuras de los descriptores estadísticos, la posición del mínimo coincide con la posición del borde de la carcasa del sensor ($r_{carcasa} = 3.5 \text{ mm}$).

Por lo que es muy probable que la variación que se observa en este punto tenga que ver con esta frontera de la carcasa del sensor. La disminución del coeficiente de amortiguamiento con el incremento de la distancia al centro, que se observa para distancias menores que $r_{carcasa}$ puede explicarse por el hecho de que las ondas generadas a mayor distancia del sensor pueden sufrir más rebotes. Las superposiciones de los rebotes pueden provocar señales con caídas de las intensidades menos abruptas que en el caso cuando las ondas se generan en posiciones más cercanas al sensor.



Figura 27 Coeficiente de amortiguamiento calculado aplicando el método de regresión lineal por mínimos cuadrados (**n**) y utilizando la función "fit" de MATLAB (•), para las señales obtenidas desplazándose en, a) X y en b) Y.

En La Figura 28 se muestran dos ejemplos de señales fotoacústicas obtenidas en las posiciones a) X = 0 mm, b) X = 3.4 mm. Se puede ver que la señal más cercana al centro presenta una caída más abrupta entre las curvas exponenciales ajustadas para ambos casos. Por tanto, se concluye que la posición de incidencia de los pulsos del láser influye apreciablemente en como decae la amplitud de la señal fotoacústica en el tiempo.



Figura 28. Ajuste para una señal cercana al centro a) y otra alejada del centro b). Se observa cómo la amplitud [1] de la señal es menor pero el tiempo de caída es más lento.

3.3 Análisis variando la Energía del láser, manteniendo fija la posición (X,Y,Z).

En este experimento se realizó el disparo de 100 pulsos de láser. Los primeros 10 pulsos tenían una energía de 10 mJ. Los siguientes 10 pulsos tuvieron una energía de 20 mJ. Así sucesivamente se incrementó la energía de los pulsos del láser en 10 mJ y se disparó 10 pulsos del láser, hasta alcanzar los 100 mJ. Los pulsos del láser incidieron en la posición X = 0 y Y = 0 (centro del blanco). La superficie del blanco se colocó a la distancia focal de la lente (Z = 0). Se debe tener en cuenta que a medida que se incrementan los valores de energía, aumenta la probabilidad de ablación y por tanto de extracción del material. Por cuanto la radiación del láser incidió en la misma posición, cada subsiguiente pulso encontraba una superficie que ya había sido modificada por los pulsos anteriores.

3.3.1 Comportamiento del tiempo de arribo (profundidad de ablación)

Para cada pulso se capturó su respectiva señal fotoacústica. La Figura 29 muestra la dependencia con el número de pulso de los valores de los tiempos de arribo de cada señal fotoacústica. Los valores correspondientes al número de pulsos están asociados con la energía de impacto, por ejemplo: del 1 al 10 corresponden a 10 mJ de energía, de 11 a 20 para 20 mJ, y así sucesivamente hasta llegar al rango de 91 a 100 que corresponde a 100 mJ. La figura muestra claramente que en todo momento existe una disminución de los valores de tiempo de arribo a medida que se incrementa el número de

pulsos. Esto significa que para todos los valores de energía ocurrió la extracción de material, como se puede ver en los valores de profundidad de penetración en el blanco.

Como ya se había presentado anteriormente, el camino recorrido por la onda acústica (equivalente al espesor o profundidad del blanco en el punto de análisis), se puede calcular como $d_{plata} = v_{plata} * t_{plata}$, donde $t_{plata} = t_{arribo} - t_{fijo_carcasa}$.



Figura 29: Comportamiento de los tiempos de arribo modificando la energía del láser.

En la Figura 29, también se puede observar que la pendiente de la curva es más pronunciada para las primeras decenas de pulsos, que para los últimos pulsos. Lo anterior indica que fue extraído más material con los pulsos de bajas energías, que los pulsos de mayores energías. Esto podría resultar contradictorio, pero debe tenerse en cuenta que la acción repetida de los pulsos sobre una misma superficie provoca la formación de un orificio que modifica las condiciones. La simple existencia de un orificio incrementa el área superficial sobre la que incide el mismo pulso del láser, lo que reduce la fluencia de los pulsos del láser. Al ir extrayendo material y no variar la posición de la lente con relación a la superficie, la radiación ya no se deposita exactamente en el punto focal, sino más allá de este punto. Esto hace que el área del pulso del láser incidente sobre la superficie del blanco, sea mayor que si esta superficie estuviera exactamente en el punto focal. También al estar la superficie más allá del punto focal, se incrementa la posibilidad de pérdidas de energía por formación de plasma en el aire, y por tanto menos energía que

puede ser absorbida para continuar con la extracción. De esta manera, existen diferentes razones que ayudan a explicar la posible contradicción que se observa en la figura.

En resumen, el determinar y analizar el tiempo de arribo de la señal fotoacústica permitió conocer la cantidad y ritmo de extracción del material, por la acción de los pulsos del láser.

3.3.2 Análisis estadístico de las señales fotoacústicas

A cada señal fotoacústica se le realizó el procesamiento para determinar descriptores estadísticos. En la Figura 30 se muestran los resultados de dichos procesamientos, específicamente: a) pico a pico, b) RMS, c) máximo, d) mínimo, e) desviación estándar y f) valor medio. Es posible ver que en todos los casos existe un comportamiento de variación monótona de sus valores con el incremento de la energía. Este comportamiento se puede explicar por el hecho de que a mayor energía de los pulsos del láser, mayor cantidad de la misma puede ser absorbida por el material y transformada en ondas mecánicas con mayores intensidades.



42



Figura 30. Comportamiento de distintos valores estadísticos: a) pico a pico, b) RMS, c) máximo, d) mínimo y e) desviación estándar. Los valores correspondientes al número de pulso están asociados con la energía del mismo, del 1 al 10 corresponden a 10 mJ, de 11 a 20 para 20 mJ, y así sucesivamente hasta llegar al rango de 91 a 100 que corresponde a 100 mJ.

El comportamiento que siguen estos descriptores se acerca al de una línea recta, al menos hasta los 90 mJ. Para 100 mJ, esta linealidad se pierde. Como ejemplo, se tomó el caso de los valores de RMS, donde para cada valor de energía se determinó el promedio de sus 10 valores RMS. En la Figura 31 se presentan estos valores de RMS (*) promediado, así como el ajuste lineal que se obtiene con los mismos.



Figura 31. Promedios de los valores de RMS para las diferentes energías (*, hasta 90 mJ) y la línea de ajuste calculada, que da la función RMS = 0.437 (V/J) * Energía + 0.007 (V).

d)

Con el ajuste se obtuvo la función:

RMS =
$$0.437 \frac{V}{J} * Energía + 0.007 V$$
 (26)

Despejando podemos obtener la dependencia inversa, de Energía en función de los valores de RMS:

Energía =
$$2.288 \frac{J}{V} * (RMS - 0.007 V)$$
 (27)

De esta manera, conociendo los valores de RMS es posible conocer la energía incidente sobre la superficie del blanco. Es decir, puede ser utilizado este método para medir la energía de los pulsos del láser.

3.3.3 Análisis en el dominio de las frecuencias (Transformada de Fourier)

En la Figura 32, se observa el comportamiento en el dominio de las frecuencias de las señales fotoacústicas obtenidas al modificar la energía. Puede ser apreciado (Figura 32 a) y b)), cómo el aumento de energía afecta a las distintas componentes de frecuencia. Esto nos permite conocer en el proceso de ablación si existió mayor cantidad de energía que aporta a la señal o no. Aunque puede resultar confuso debido a que cuando existe un cambio de posición también existe variación en el espectro. Por lo que una manera de corroborar esto, fue normalizando los espectros (Figura 32 c)) y el resultado arrojado es que: impactando en el mismo punto, casi todas las componentes de frecuencia tienen el mismo aporte a la señal, lo que varía es su factor de amplificación según la energía incidente. Donde sí existe un cambio apreciable es en el rango desde 400 KHz hasta 435 KHz, registrándose un aumento en magnitud a medida que la energía también aumentó.



Figura 32. Representación de las intensidades de las señales fotoacústicas como función de la frecuencia y el número de pulsos: a) en 3 dimensiones, b) en 2 dimensiones y c) en 2 dimensiones, con valores normalizados para cada espectro. Para b) y c) cada línea horizontal corresponde a un espectro en frecuencia de una señal fotoacústica. Cada diez espectros existió un aumento en 10 mJ de la energía del pulso del láser (energía inicial 10mJ, energía final 100 mJ). La barra adjunta muestra la relación entre las intensidades y los colores.

3.3.4 Análisis del amortiguamiento de la señal mediante ajuste por mínimos cuadrados

Para el experimento en cuestión, también se calcularon los coeficientes de amortiguamiento, con el fin de conocer cómo afecta un aumento de la energía del pulso láser a la caída de la señal. En la Figura 33, se muestra el comportamiento de los resultados. Donde al emplear mayor energía, se obtiene un mayor coeficiente de

amortiguamiento. O sea que existe una caída más abrupta en la señal a medida que existe un aumento de la energía.



Figura 33: Coeficiente de amortiguamiento calculado aplicando el método de regresión lineal por mínimos cuadrados (n) y utilizando la función "fit" de MATLAB (•). Por cada diez pulsos se aumentó 10 mJ la energía, con una energía inicial de 10mJ y final de 100 mJ.

Como ejemplo, en la Figura 34, se muestran dos señales fotoacústicas obtenidas con 10 mJ a) y 90 mJ b). La a), pertenece a la primera señal obtenida en el experimento donde se empleó 10 mJ como energía inicial. La segunda b), corresponde con la última señal obtenida empleando 90 mJ. Se puede observar, cómo existe un cambio de amplitud pico a pico significativo. Esto permite conocer la dependencia que existe entre la caída de la señal y la energía del pulso del láser. Apreciándose que a mayor energía, mayor será el coeficiente de amortiguamiento que mostrará la señal.



Figura 34. Señales fotoacústicas empleando 10mJ de energía para a), que es el espectro de la primera señal obtenida con esta energía y b) es la última señal fotoacústica que se obtuvo para 90 mJ de energía.

3.4 Resumen de resultados

En esta sección se presenta un resumen de los resultados obtenidos en los experimentos (sección 3.1, sección 3.2 y sección 3.3) En la Figura 35 se muestran los resultados representativos de los experimentos, empleando la misma escala. De esta manera, es posible realizar la comparación entre ellos. Así, es posible conocer qué parámetro influyó más sobre la señal fotoacústica.

Los resultados muestran que, para los rangos de los diferentes parámetros utilizados en este trabajo (fluencia, energía y posición (X,Y)), el cambio de posición (X,Y) influye más en el cambio del tiempo de arribo de la señal (Figura 35, renglón 1). Este es un resultado lógico, tomando en consideración que las distancias de desplazamiento (X,Y) alcanzaron valores superiores al espesor de la muestra y el tiempo de arribo depende fundamentalmente de la distancia entre el punto de incidencia del pulso del láser y el detector piezoeléctrico.

En la misma Figura 35 (renglón 2), se muestran los valores pico a pico como representante de los análisis estadísticos, considerando que todos los descriptores estadísticos estudiados tuvieron similar comportamiento con la variación de los parámetros utilizados. Se puede ver que en orden de influencia sobre los valores estadísticos, se tiene la energía de los pulsos del láser, luego la variación de la posición (X,Y) y finalmente la variación del área de impacto (fluencia) de los pulsos del láser. Estos resultados pueden resultar muy útiles para considerar la posibilidad de utilizar este sistema como medidor de energía de los pulsos del láser, incluso durante el proceso de ablación (ecuación (27)). No conocemos que actualmente se utilicen medidores de energía que midan directamente en los regímenes de fluencia que aquí se utilizaron.

Otro resultado (Figura 35, renglón 3), es que el coeficiente de amortiguamiento tiene un comportamiento similar al del resto de los descriptores estadísticos (RMS, pico a pico, máximo, mínimo, media y desviación estándar). Debe tenerse en cuenta que en la literatura consultada no encontramos que se haya utilizado este parámetro para estudiar las señales fotoacústicas y menos que su análisis haya sido automatizado.

Finalmente, el análisis del comportamiento en frecuencias muestra que existe mayor variación en este dominio, al realizar una modificación de la posición (X,Y), que variando la energía o el área de los pulsos del láser (Figura 35, renglón 4).



Figura 35. Resumen de resultados del procesamiento de señales fotoacústicas.

4 Conclusiones

En el presente trabajo se logró comprobar, que el procesamiento de señales fotoacústicas aporta información útil de los procesos que ocurren durante la interacción de pulsos de láser con un blanco de plata a presión atmosférica. Cabe resaltar que las conclusiones de este trabajo presentadas a continuación fueron comprobadas bajo un rango de especificaciones, por lo que no están validadas para experimentos donde los parámetros varíen fuera de los aquí manejados (ver sección 2.1).

- El procesamiento de las señales fotoacústicas permite determinar su tiempo de arribo al sensor y a su vez puede determinar la posición donde incide la radiación del láser e incluso el nivel o cantidad de material extraído durante la ablación láser, así como su ritmo de extracción. Esto debido a que, una vez conocida la velocidad de propagación del sonido en el material, se puede determinar el espesor del blanco y determinar la cantidad de material extraído con respecto al pulso del láser anterior. Mientras más cercano es el punto de incidencia de los pulsos del láser con relación al sensor, menor es el tiempo de arribo de la señal fotoacústica.
- Los descriptores: pico a pico, RMS, máximo, mínimo y desviación estándar de las diferentes señales fotoacústicas presentaron comportamientos similares entre sí en los diferentes experimentos. La similitud en el comportamiento de estos descriptores estadísticos indica que los mismos pueden aportar similar tipo de información sobre los procesos que aquí se estudian, a partir de variar los parámetros (fluencia, energía y foco).
- El análisis en conjunto del tiempo de arribo, los descriptores estadísticos y el comportamiento en el dominio de las frecuencias de las señales fotoacústicas, permiten conocer si en el proceso de ablación se impactó en el mismo punto o si existió un cambio de posición.
- La reducción del área de enfoque de los pulsos del láser con 100 mJ de energía, para fluencias inferiores a la del umbral de ablación, produce variaciones de los descriptores estadísticos de las señales fotoacústicas (pico a pico, RMS, máximo, mínimo y desviación estándar) si la distancia al punto focal es mayor que 22.5 mm. Debido a que se mostró un crecimiento de dichos valores entre 22.5 mm y 24.5 mm. Posteriormente se mantiene en un rango constante de variaciones entre 22.5

mm y antes de 12.5 mm. Ya en 12.5mm y hasta el punto focal existe desprendimiento de material, debido a la mayor concentración de la energía. Por lo que este tipo de cambio puede permitir determinar el umbral de ablación, al menos para las condiciones experimentales que aquí se utilizaron (ablación láser de plata, a presión atmosférica).

- Para el área correspondiente a las dimensiones de la carcasa al sensor, el alejamiento del punto de incidencia de los pulsos del láser sobre la superficie del blanco, producen la reducción de las magnitudes de los descriptores estadísticos analizados.
- El incremento de la energía de los pulsos del láser, manteniendo fija el área de enfoque sobre la superficie del blanco, produjo el aumento de las magnitudes de estos descriptores estadísticos. En el rango entre 10 mJ y 90 mJ, el incremento fue lineal, lo que permitió encontrar una ecuación que describe el comportamiento (ecuación (27)). Así, es posible utilizar esta metodología para determinar la energía que está incidiendo sobre el blanco. Para energías mayores a 90 mJ se perdió la linealidad en la dependencia y las magnitudes estadísticas se incrementaron más rápidamente.
- Se comprobó que al impactar en el mismo lugar respecto al plano (X,Y) y cambiar la distancia al punto focal (Z), no existe un cambio significativo en el dominio de las frecuencias.
- El coeficiente de amortiguamiento de la señal, posee su mayor dependencia con la energía del pulso del láser que impacta el material. En menor medida depende de la posición de impacto con respecto al plano (X,Y) y posee menor dependencia aún de la densidad de energía.
- El espectro en el dominio de las frecuencias, mostró sus mayores variaciones al cambiar la posición de ablación con respecto al plano (X,Y). Mostró también variación al modificar la energía, pero esta fue menor cuando se normalizaron los resultados. Con respecto al cambio de densidad de energía, mostró un comportamiento bastante similar, con variaciones menores que al variar la energía de impacto y al cambiar la posición (X,Y).

Referencias

- [1] V. O. Alan, W. S. Ronald, and R. John, "Discrete-time signal processing," *New Jersey, Printice Hall Inc,* 1989.
- J. G. Proakis, "Digital signal processing: principles, algorithms, and application-3/E," 1996.
- [3] F. M. Dickey and T. E. Lizotte, *Laser beam shaping applications*: CRC Press, 2017.
- [4] M. Sommer, J.-P. Weberpals, S. Müller, P. Berger, and T. Graf, "Advantages of laser beam oscillation for remote welding of aluminum closely above the deeppenetration welding threshold," *Journal of Laser Applications*, vol. 29, p. 012001, 2017.
- [5] M.-H. Lai, K.-S. Lim, D. S. Gunawardena, Y.-S. Lee, and H. Ahmad, "CO2 Laser Applications in Optical Fiber Components Fabrication and Treatment: A Review," *IEEE Sensors Journal*, 2017.
- [6] C. Burns, A. Basnett, J. Valentine, and P. Shumaker, "Ablative fractional laser resurfacing: A powerful tool to help restore form and function during international medical exchange," *Lasers in Surgery and Medicine*, 2017.
- [7] X. Chen, R. Xu, Z. Shen, J. Lu, and X. Ni, "Optical investigation of cavitation erosion by laser-induced bubble collapse," *Optics & Laser Technology*, vol. 36, pp. 197-203, 2004.
- [8] P. Dyer, S. Farrar, and P. Key, "Investigation of excimer laser ablation of ceramic and thin film Y-Ba-Cu-O using nanosecond photoacoustic techniques," *Applied physics letters*, vol. 60, pp. 1890-1892, 1992.
- [9] E. Garza, "Pulsed Laser Deposition of Thin Film Heterostructures," 2011.
- [10] D. Hutchins, "Mechanisms of pulsed photoacoustic generation," *Canadian Journal of Physics,* vol. 64, pp. 1247-1264, 1986.
- [11] M. v. Allmen and A. Blatter, *Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications* vol. 2: Springer Science & Business Media, 2013.
- [12] N. Semaltianos, "Nanoparticles by laser ablation," Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., vol. 35, pp. 105-124, 2010.
- [13] Z. Yan and D. B. Chrisey, "Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation," *J. Photochem. Photobiol. C*, vol. 13, pp. 204-223, 2012.
- [14] V. Amendola and M. Meneghetti, "What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 3027-3046, 2013.
- [15] S. Barcikowski and G. Compagnini, "Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 3022-3026, 2013.
- [16] C. S. Casari and A. L. Bassi, "Pulsed laser deposition of nanostructured oxides: from clusters to functional films," *Advances in Laser and Optics Research*, vol. 7, pp. 65-100, 2012.

- [17] L. M. Kukreja, S. Verma, D. A. Pathrose, and B. T. Rao, "Pulsed laser deposition of plasmonic-metal nanostructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 034015, 2013.
- [18] S. J. Henley, M. J. Beliatis, V. Stolojan, and S. R. P. Silva, "Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 1054-1059, 2013.
- [19] R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, Y. Yoshida, S. Yatsu, *et al.*, "Effects of nanosecond-pulsed laser irradiation on nanostructureformation on the surface of thin Au films on SiO2 glass substrates," *Applied Surface Science*, vol. 289, pp. 274-280, 2014.
- [20] R. J. Peláez, T. Kuhn, C. E. Rodríguez, and C. N. Afonso, "Dynamics of laser induced metal nanoparticle and pattern formation," *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 061914, 2015.
- [21] P. Lorenz, F. Frost, M. Ehrhardt, and K. Zimmer, "Laser-induced fabrication of randomly distributed nanostructures in fused silica surfaces," *Applied Physics A*, vol. 111, pp. 1025-1030, 2013.
- [22] C. Sánchez-Aké, A. Canales-Ramos, T. García-Fernández, and M. Villagrán-Muniz, "Nanosecond pulsed laser nanostructuring of Au thin films: Comparison between irradiation at low and atmospheric pressure," *Applied Surface Science*, vol. 403, pp. 448-454, 2017.
- [23] M. Valverde-Alva, T. García-Fernández, E. Esparza-Alegría, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, et al., "Laser ablation efficiency during the production of Ag nanoparticles in ethanol at a low pulse repetition rate (1–10 Hz)," *Laser Physics Letters*, vol. 13, p. 106002, 2016.
- [24] M. Valverde-Alva, T. García-Fernández, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, E. Esparza-Alegría, et al., "Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: a pulsed photoacoustic study," *Applied Surface Science*, vol. 355, pp. 341-349, 2015.
- [25] E. Marín, "Escuchando la luz: breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico," Latin-American Journal of Physics Education, vol. 2, p. 17, 2008.
- [26] H. Vargas and L. Miranda, "Photoacoustic and related photothermal techniques," *Physics Reports*, vol. 161, pp. 43-101, 1988.
- [27] S. I. Kudryashov, K. Lyon, and S. D. Allen, "Photoacoustic study of relaxation dynamics in multibubble systems in laser-superheated water," *Physical Review E*, vol. 73, p. 055301, 2006.
- [28] Y. Lu, M. Hong, S. Chua, B. Teo, and T. Low, "Audible acoustic wave emission in excimer laser interaction with materials," *Journal of applied physics*, vol. 79, pp. 2186-2191, 1996.
- [29] A. G. Bell, "On the production and reproduction of sound by light," *American Journal of Science,* vol. 20, pp. 305-324, 1880.
- [30] A. G. Bell, "LXVIII. Upon the production of sound by radiant energy," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science,* vol. 11, pp. 510-528, 1881.

- [31] A. Domanowska and R. J. Bukowski, "Theoretical analysis of pulsed photoacoustic effect in solids," *International Journal of Thermophysics*, vol. 30, pp. 1536-1556, 2009.
- [32] K. Rink, G. Delacretaz, and R. Salathe, "Fragmentation process induced by nanosecond laser pulses," *Applied physics letters,* vol. 61, pp. 2644-2646, 1992.
- [33] S. J. Shaw, W. P. Schiffers, T. P. Gentry, and D. C. Emmony, "A study of the interaction of a laser-generated cavity with a nearby solid boundary," *Journal of Physics D*, vol. 32, pp. 1612-1617, 1999.
- [34] M. Burger and Z. Nikolić, "Frequency domain and wavelet analysis of the laserinduced plasma shock waves," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 110, pp. 70-78, 2015.
- [35] N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin, and A. M. Popov, "A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, pp. 642-657, 8// 2010.
- [36] M. Stafe, A. Marcu, and N. Puscas, *Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications* vol. 53: Springer Science & Business Media, 2013.
- [37] H. W. Kang and A. J. Welch, "Enhanced coupling of optical energy during liquidconfined metal ablation," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 153101, 2015.
- [38] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*. New York: Wiley, 1980.
- [39] A. C. Tam, "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy by Allan Rosencwaig," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 72, pp. 2045-2045, 1982.
- [40] T. W. Murray and J. W. Wagner, "Laser generation of acoustic waves in the ablative regime," *Journal of applied physics*, vol. 85, pp. 2031-2040, 1999.
- [41] Y. Cai and N. Cheung, "Photoacoustic monitoring of the mass removed in pulsed laser ablation," *Microchemical Journal*, vol. 97, pp. 109-112, 2011.
- [42] A. Vogel and W. Lauterborn, "Acoustic transient generation by laser-produced cavitation bubbles near solid boundaries," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 84, pp. 719-731, 1988.
- [43] A. Samokhin, N. Il'ichev, P. Pivovarov, and A. Sidorin, "Laser ablation of absorbing liquids under transparent cover: acoustical and optical monitoring," *Applied Physics A*, vol. 122, pp. 1-5, 2016.
- [44] H. Sobral, M. Villagrán-Muniz, and F. Bredice, "Energy balance in laser ablation of metal targets," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 083305, 2005.
- [45] C. Chaleard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J. Lacour, and C. Geertsen, "Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 12, pp. 183-188, 1997.
- [46] L. Grad and J. Možina, "Acoustic in situ monitoring of excimer laser ablation of different ceramics," *Applied surface science*, vol. 69, pp. 370-375, 1993.

- [47] A. Hatef, B. Darvish, A. Dagallier, Y. R. Davletshin, W. Johnston, J. C. Kumaradas, et al., "Analysis of photoacoustic response from Gold–Silver alloy nanoparticles irradiated by short pulsed laser in water," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 24075-24080, 2015.
- [48] J. L. Devore, *Probabilidad y Estadistica para Ingenierias y Ciencias*: Cengage Learning, 2008.
- [49] S. C. Chapra and R. P. Canale, *Métodos numéricos para ingenieros*: McGraw-Hill, 2007.
- [50] J. H. Mathews, K. D. Fink, and P. J. P. Escolano, *Métodos numéricos con MATLAB*: Pearson Educación, 1999.
- [51] S. Strgar and J. Možina, "An optodynamic determination of the depth of laserdrilled holes by the simultaneous detection of ultrasonic waves in the air and in the workpiece," *Ultrasonics*, vol. 40, pp. 791-795, 2002.
- [52] M. Schroeder, T. D. Rossing, F. Dunn, W. Hartmann, D. Campbell, and N. Fletcher, "Springer handbook of acoustics," 2007.

Anexos

Anexo A. Estadísticos de interés (Medidas descriptivas)

Existen medidas (valores) que permiten dar una descripción de los datos en cuanto a localización de los mismos, variabilidad y forma. Estas en conjunto, pueden dar una idea general de las características de la distribución que poseen los datos analizados.

Entre las medidas de localización están la mediana (\tilde{x}) y media aritmética (\bar{x}), también conocida como valor promedio, que permiten dar una idea de la ubicación central de la distribución. Asumiendo que las observaciones de una muestra de tamaño *n* son $x_1, x_2, ..., x_n$, estas medidas pueden ser definidas como:

$$\overline{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i \tag{28}$$

Una variante para calcular la media del histograma de una distribución, donde n_i es el valor de la frecuencia (cantidad) de x_i , está dada por:

$$\overline{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i n_i \tag{29}$$

Otro punto a analizar es la medida de concentración de los datos respecto al valor de centralización (media, mediana) calculado. Por ejemplo, una vez calculada la media aritmética puede ser de interés analizar cuán dispersos están los datos de la distribución con respecto a dicho valor. O sea se puede conocer cuánto varían o se desvían los datos con respecto al centro, lo que permite estimar cuán representativa es la media de la distribución en cuestión. Entre las medidas de dispersión se encuentran: varianza, desviación estándar, coeficiente de variación y rango.

El rango de la muestra o distribución es similar al valor pico a pico de una señal, ya que se calculan de igual forma. Sean los valores de la muestra (o señal digital) $x_1, x_2, ..., x_n$ de tamaño *n* el rango (*Rm*) de la muestra se define como:

$$Rm = x_{max} - x_{min} \tag{30}$$

La varianza (s^2) de la muestra permite definir, en promedio cuán distantes están los datos de la media muestral. Una manera de calcularla puede ser:

$$s^{2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_{i} - \overline{x})^{2}$$
(31)

La desviación estándar (s) es la raíz cuadrada positiva de la varianza, o sea:

$$s = \sqrt{s^2} \tag{32}$$

Por último si se calcula el cociente de la desviación estándar entre el valor absoluto de la media, se tiene como resultado otro valor que define cuántas veces está contenida la media en la desviación estándar. A este resultado se le denomina coeficiente de variación (CV, también *coeficiente de variación de Pearson*). Para expresarlo en términos de porcentaje, se multiplica el resultado por 100%, de forma que puede ser mejor entendido. De modo que a mayor valor de CV, mayor dispersión de los datos y menor representatividad de la media, quedando:

$$CV = \frac{s}{|\overline{x}|} * 100 \,(\%) \tag{33}$$

Anexo B. Ajuste de curvas por regresión lineal (método de mínimos cuadrados) Ajustar una línea recta a un conjunto de observaciones es el ejemplo más simple de realizar una aproximación por mínimos cuadrados. La expresión para una línea recta está dada por:

$$y = a_0 + a_1 t \tag{34}$$

Donde a_0 representa la intersección con el eje "y", y a_1 representan la pendiente. Si se asume que se tiene un conjunto de datos de una recta denominada y_{real} y a su vez se cuenta con un modelo de recta ajustada ($y_{ajustada}$). El valor *e* define el error (diferencia) entre las observaciones y el modelo ajustado. El cual puede ser calculado como:

$$e = y_{real} - y_{ajustada} \tag{35}$$

El ajuste por mínimos cuadrados se basa en minimizar la suma de los cuadrados residuales entre la función real (con *n* observaciones) y la función ajustada.

$$s_r = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i,real} - y_{i,ajustada})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 t_i)^2$$
(36)

Para determinar los valores de a_0 y a_1 se deriva s_r con respecto a cada uno de ellos.

$$\frac{dS_r}{da_0} = -2\sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 t_i)$$
(37)

$$\frac{dS_r}{da_1} = -2\sum_{i=1}^n ((y_i - a_0 - a_1 t_i)t_i)$$
(38)

Se pueden separar todas las sumatorias y asumiendo que todas abarcan un rango desde i=1 hasta n, es posible determinar un s_r mínimo al igualar dichas sumatorias a 0:

$$\mathbf{0} = \sum \mathbf{y}_i - \sum \mathbf{a}_0 - \sum \mathbf{a}_1 \mathbf{t}_i \tag{39}$$

$$\mathbf{0} = \sum y_i t_i - \sum a_0 t_i - \sum a_1 t_i^2 \tag{40}$$

De donde se puede observar que $\sum_{i=1}^n a_0 = na_0$ entonces:

$$na_0 + a_1 \sum t_i = \sum y_i \tag{41}$$

$$a_0 \sum t_i + a_1 \sum t_i^2 = \sum t_i y_i \tag{42}$$

Estas son llamadas ecuaciones normales y se resuelven en forma simultánea:

$$a_1 = \frac{n \sum t_i y_i - \sum t_i \sum y_i}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2}$$
(43)

$$a_0 = \overline{y} - a_1 \overline{t} \tag{44}$$

Donde \overline{y} y \overline{t} son las medias respectivas de y y t. Una vez obtenidos los coeficientes a_0 y a_1 , se tiene la recta que mejor se ajusta a los datos reales.

Anexo C. Reconstrucción de señales a partir del dominio de las frecuencias (criterio de solapamiento) y resolución en frecuencias

Para comprender la transformada de Fourier Discreta se puede partir de una señal y[n], aperiódica con energía finita. Donde *n* es el número de muestra en la señal para determinado tiempo discreto y y[n] su valor de amplitud. La transformada de Fourier para dicha señal está definida por:

$$Y(\omega) = \sum_{n = -\infty}^{\infty} y[n] e^{-j\omega n}$$
(45)

Al muestrear de forma periódica $Y(\omega)$, con una distancia de $\Delta \omega$ entre cada frecuencia, entonces $Y(\omega)$ será periódica de período 2π . Tomando *N* muestras espaciadas $\Delta \omega = \frac{2\pi}{N}$, dentro del período fundamental ($0 \le \omega \le 2\pi$), se puede evaluar la ecuación (45) para un número *k* de valores de ω . De forma tal que para $\omega = \frac{2\pi k}{N}$ la transformada de la señal puede ser expresada como:

$$Y\left(\frac{2\pi k}{N}\right) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} y[n]e^{-j\,2\pi kn\,/N} \quad para\ k = 0, 1, 2...N - 1$$
(46)

Esta sumatoria de la ecuación (46) puede plantearse como una suma infinita de sumatorias con N términos cada una, de forma que:

$$Y\left(\frac{2\pi k}{N}\right) = \sum_{n=0}^{N-1} \left[\sum_{l=-\infty}^{\infty} y[n-lN]\right] e^{-j2\pi kn/N} \qquad \text{para } k = 0, 1, 2 \dots N - 1 \tag{47}$$

Esto conocer que cada *N* muestras, la señal $y_2[n] = \sum_{l=-\infty}^{\infty} y[n-lN]$ se repite. Siendo t_s el tiempo de muestreo empleado, el período fundamental de $y_2[n]$, está definido como $N * t_s$. Así, se define a la señal $y_2[n]$ como la extensión periódica de y[n], pero se debe tener cuidado de que no exista solapamiento si se desea recuperar y[n] o $Y(\omega)$ a partir de $y_2[n]$. Por lo que la señal aperiódica y[n] debe tener un límite *L* de muestras en el tiempo, de forma tal que: $N \ge L$ para que no exista ambigüedad en la reconstrucción. Esto

permitirá, que la señal y[n] pueda obtenerse a partir de sus muestras en frecuencias, en un período de *N* muestras, siempre y cuando se cumpla el criterio para que no exista solapamiento (criterio de Nyquist).

La resolución en frecuencias permite definir, cada cuántos Hz se representa una muestra en $Y(\omega)$. Esto se puede calcular a partir de conocer la combinación de dos valores cualesquiera entre: el tiempo de muestreo (t_s) , el número de muestras adquiridas (N) y el tiempo total de la señal (T) que define el período fundamental de la señal. Por ejemplo para un $t_s = 4 ns$ y un $N = 2.5 * 10^5$, se tiene que el T de la señal es de 1ms. Con el inverso de t_s se obtiene la máxima frecuencia de muestreo $f_m = \frac{1}{t_s} = 250 MHz$. Donde, la señal real sin solapamiento que se puede reconstruir posee una frecuencia máxima $F_s = \frac{fm}{2} = 125 MHz$ y la resolución en frecuencias empleada es de $Res_{frecuencias} = \frac{fm}{N} =$ 1 KHz. De manera más fácil, se puede hallar el inverso de T, de modo que $Res_{frecuencias} = \frac{1}{T} = 1 KHz$.

Anexo D. Distancia focal

Cuando se emplea una lente convergente en la trayectoria del láser, se debe conocer su distancia focal. Esta corresponde con la distancia que existe entre la lente convergente (Figura 2) y el punto focal. En dicho punto focal es donde el haz converge completamente.

Al posicionar un blanco antes del punto focal, el área de impacto sobre el mismo va a depender de la distancia a la que se encuentre con respecto a dicho punto focal. A medida que disminuye esta distancia, el blanco se mueve en el sentido de convergencia del haz. Esto a su vez, causa que el área de impacto disminuya y la energía esté más concentrada, de forma que se tiene una densidad de energía mayor. Este proceso es válido hasta el punto focal y a partir de ahí (a una distancia mayor) el haz vuelve a expandir su área (Figura 2).