

Universidad Central de Venezuela

Contribución al estudio de la  
ablación láser en la modalidad de  
doble pulso.

Vincent Piscitelli

19/06/2008

## TABLA DE CONTENIDO

---

---

Capitulo I.....	4
La ablación láser y libs en escala de micro-cráteres.....	4
Ablación Láser.....	4
Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS):.....	17
Procedimiento Experimental:.....	26
Montaje Experimental:.....	26
Muestras y condiciones empleadas:.....	29
Procedimiento Experimental:.....	30
Resultados y Discusiones:.....	31
Optimización de Parámetros experimentales:.....	31
Estudio de las figuras de merito analíticas.....	52
Conclusiones.....	60
Capitulo ii.....	62
Espectroscopia de plasma inducido por un doble pulso de láser (DP-LIBS):.....	62

procedimiento experimental.....	70
Montaje Experimental.....	70
Procedimiento Experimental.....	72
Resultados y discusiones.....	75
Curvas de calibracion en el modo de un solo pulso.....	75
Efecto del Tiempo de retraso entre los pulsos en la configuracion de doble pulso. .....	76
Efecto de la energía.....	79
Curvas de Calibración en la configuracion de doble pulso.....	85
Conclusiones.....	89

## CAPITULO I

### LA ABLACIÓN LÁSER Y LIBS EN ESCALA DE MICRO- CRÁTERES.

---

---

#### ABLACIÓN LÁSER.

---

La palabra ablación proviene del latín “Ablatus” que significa remover, por lo tanto estrictamente hablando el término ablación láser, significa remoción de material por medio de una interacción láser.

La ablación láser ocurre cuando un pulso o secuencia de pulsos de un láser de alta energía es focalizado sobre una muestra (en cualquier estado físico de la materia). Como resultado de esta interacción, en el lugar de impacto del láser, ocurre una explosión instantánea de la materia convirtiendo un volumen finito del material en una fase de vapor conformado por sus constituyentes y pequeñas partículas sólidas y líquidas del material. Esta fase vapor conlleva posteriormente a la formación de un plasma debido a las altas temperaturas y presiones existentes en la región de interacción.

Este fenómeno, se ha aprovechado en distintos campos de la ciencia y de la tecnología, los cuales abarcan: el análisis de los elementos que conforman la muestra, la modificación superficial de la muestra (micro litografía), la generación de nuevos productos por reacciones químicas con el ambiente que circunda el plasma, síntesis de nanopartículas, generación de películas delgadas del material ableadado, etc. Desde el punto de vista del análisis químico, se pueden realizar medidas de los espectros de emisión atómico/iónico directamente del plasma inducido por el láser, lo cual es conocido como Espectroscopia de plasma inducido por láser o

por sus siglas del inglés LIBS (laser induced breakdown spectroscopy). También se puede emplear como sistema de muestreo, que convierte la muestra sólida en una fase vapor y/o dispersión sólida que puede ser arrastrada a otro sistema de excitación como lo puede ser un analizador cuadrupolar de masas (LA-MS) o un sistema de plasma acoplado inductivamente (ICP) con sistemas de detección ópticos o de relación masa carga, en donde hablaríamos de Ablación láser acoplada con un ICP óptico (LA-ICP-AES) o de Ablación láser acoplada con un ICP-MS (LA-ICP-MS).

Desde una visión netamente analítica la ablación láser, provee una herramienta para el análisis de muestras sólidas muy poderosa. En los métodos tradicionales de análisis, la muestra debe encontrarse en estado líquido o gaseoso, y cuando se trabaja con muestras sólidas, estas deben pasar por un proceso de digestión y disolución que generalmente involucra alguno de los siguientes procesos o combinaciones de ellos: la remoción de una parte del material a analizar, la digestión por ácidos o mezclas de ácidos, peróxido de hidrógeno, etc., asistidos por altas temperaturas suministradas de forma convencional o por microondas, en algunos casos involucra fusiones con otros reactivos a altas temperaturas, para finalmente transformar a la muestra en especies solubles que permitan la elaboración de soluciones acuosas diluidas que son introducidas directamente a los equipos de lectura o en sistemas de pre-concentración del analito. En todos estos pasos que hay que realizar, existe una elevada probabilidad de contaminación de la muestra, pérdida de analitos, introducción de interferentes, etc. Esto trae como consecuencia errores en los valores absolutos reportados y una gran inversión de tiempo y dinero en la preparación de las muestras. Para la ablación láser este tipo de problemas prácticamente no existe, ya que básicamente cualquier muestra sólida es susceptible a ser ablada y por lo tanto analizada, sin que tengamos limitaciones por el tamaño de la muestra y complicados procedimientos de preparación.

Adicionalmente la ablación láser requiere una cantidad más pequeña de material para ser analizada (< microgramos) que la que se requiere para otras técnicas de análisis (miligramos). Esta característica permite ubicar a la ablación láser con sus distintas variantes de detección, dentro de las técnicas no destructivas de análisis, permitiendo que se emplee en muestras de alto valor comercial como obras de artes, muestras arqueológicas, o muestras de gran interés científicos y poca disponibilidad: oclusiones en rocas, pistas de semiconductores en circuitos eléctricos, muestras biológicas, etc. El poco volumen de muestra que es necesario para el análisis permite realizar estudios de composición sobre la superficie de la muestra con una resolución lateral o de profundidad espacial que no es posible con los métodos tradicionales. Esto último permite obtener un “mapa” de concentración de los analitos con resoluciones micrométricas en muestras en donde la homogeneidad es crítica.

El tamaño de la muestra que es afectado por la ablación, depende de parámetros ópticos. Supongamos que tenemos una lente ideal que focaliza la radiación láser sobre la muestra de distancia focal  $f$ , la cual se encuentra libre de aberraciones, entonces el diámetro del punto de impacto del láser con la muestra (spot) viene dado por la ecuación (0.1)

$$d = 2,44 \frac{\lambda f}{D} \quad (0.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del láser y  $D$  es el diámetro del haz láser colimado. Por ejemplo, para una condiciones típicas de trabajo con una lente de 10 cm de distancia focal, un haz colimado a 3 cm y empleando una radiación de longitud de onda de 355 nm, tenemos que teóricamente el área a ser analizada es de 2,8  $\mu\text{m}$  de diámetro, suponiendo un haz gaussiano tenemos 50  $\mu\text{m}^2$  como el área efectiva de muestreo. En la realidad el hecho de que las lentes posean aberraciones y otros factores que están involucrados en la interacción de la radiación con la materia hacen que este valor sea unas 5 veces más grande que lo predicho teóricamente,

pero aun así posee un área de muestreo comparable a otros sistemas como un microscopio electrónico con detector de rayos X característicos, con la ventaja de poder ser aplicada en muestras conductoras o no conductoras. Adicionalmente en este aspecto los avances en el tratamiento de la señal tomada por un solo pulso del láser permiten crear perfiles de composición en profundidad. Definiendo la resolución en profundidad como el rango de profundidad sobre el cual la señal aumenta o disminuye en un porcentaje determinado de la señal de base original en los límites o interfaz entre dos medios. El valor de ésta resolución viene dado entonces, por la profundidad del cráter producido en la superficie luego de que un pulso interaccionara con el material.

Desde el punto de vista de química analítica, el objetivo primario de la ablación láser está asociada con la determinación cuantitativa de los elementos que componen una muestra, y si bien ésta presenta un considerable número de ventajas como las expuestas anteriormente, también presenta deficiencias que son las motivaciones de las investigaciones básicas en el estudio del fenómeno de ablación. Algunas de estas deficiencias son: la cantidad de material ableadado depende fuertemente de la matriz a estudiar, además existe fraccionamiento (cantidad de masa removida dependiente de las propiedades térmicas) en la muestra, lo que conlleva a que el plasma generado no sea estequiométricamente igual a la muestra o bulto.

Para poder entender las bases de las ventajas y deficiencias de la ablación láser como sistema de análisis, es necesario el estudio del fenómeno en si, cuales son los factores de que depende la cantidad de material ableadado, como depende las características del plasma con su entorno, como minimizar el fraccionamiento (producir una ablación estequiométrica), etc. Pero si bien es cierto que comprender el fenómeno global de la ablación láser en si, puede ser hasta intuitivo, la comprensión exacta de los mecanismos involucrados en la ablación no están

del todo claros por lo rápido y violento que ocurren, además de que ocurren en condiciones completamente fuera del equilibrio.

Se han propuesto varios mecanismos<sup>1</sup> para intentar explicar el fenómeno de la ablación, pero una minuciosa revisión de estos está fuera del alcance de esta propuesta. Por lo tanto solo tomaremos algunas generalidades que nos ayuden a entender las variables de que depende la remoción del material y cuales mecanismos o modificaciones se han implementado para mejorar las deficiencias de la técnica de ablación láser desde el punto de vista analítico.

La ablación láser involucra varios procesos, pero estos los podemos englobar en tres fenómenos fundamentales:

1. Interacción láser- materia.
2. La remoción de materia de la muestra (ablación).
3. La formación del plasma.

El proceso de ablación comienza por la reflexión y absorción del campo de radiación pulsado emitido por el láser por parte del material o muestra irradiada (Figura 1-A). Cuando una radiación láser es absorbida en la superficie de una muestra, la energía electromagnética es inmediatamente convertida en excitación electrónica en la forma de plasmones, electrones desapareados y en algunos casos en excitones..

La cantidad de energía que es absorbida por la muestra sólida depende de varios factores, como lo son:

1. Las propiedades termo-ópticas de la muestra:
  - Conductividad térmica.



- Temperatura de fusión y evaporación de los constituyentes del materia base.
- Capacidad calórica de la muestra.
- Reflectividad.
- Índice de refracción, etc.

## 2. Las características del láser:

- Longitud de onda ( $\lambda$ ).
- Modo de operación del láser.
- Energía.
- Forma espacial y temporal del haz.
- la duración de los pulsos.
- El tiempo entre pulsos, etc.

La energía adsorbida por la muestra que fue suministrada por el pulso del láser rápidamente es convertida en calor y comienza un proceso de evaporación y en algunos casos de explosión del material base (Figura 1-B). Esto conlleva a la formación de una fase de vapor, en donde progresivamente aumenta la temperatura y la presión, en esta fase vapor existen una gran diversidad de especies encontrándose: fragmentos del material, átomos libres, átomos excitados, átomos ionizados, moléculas, electrones, etc. A pesar de que muchos modelos se han aplicado para estudiar el proceso de formación de la fase vapor, ninguno ha sido capaz de describir con exactitud todos los fenómenos que ocurren en conjunto. Por lo que se ha generalizado la descripción del fenómeno en dos grandes regímenes que ocurren en la interacción del láser con la materia. Estos dos regímenes<sup>2</sup> se conocen como régimen de evaporación y régimen de ablación, y el punto de división de estos dos regímenes, es conocido como “Roll-Off”, el cual puede encontrarse experimentalmente tal como se muestra en

la Figura 2. Esta figura muestra un gráfico correspondiente a la intensidad de la señal de emisión de átomos de cobre vs la densidad de potencia del láser incidente en una muestra de cobre metálico irradiada con un láser pulsado de alta energía. En la Figura 2 se observan claramente los dos regímenes de interacción, en donde la región 1 corresponde al régimen de evaporación y la región 2 corresponde al de ablación, además del punto quiebre o Roll-Off<sup>3</sup>.

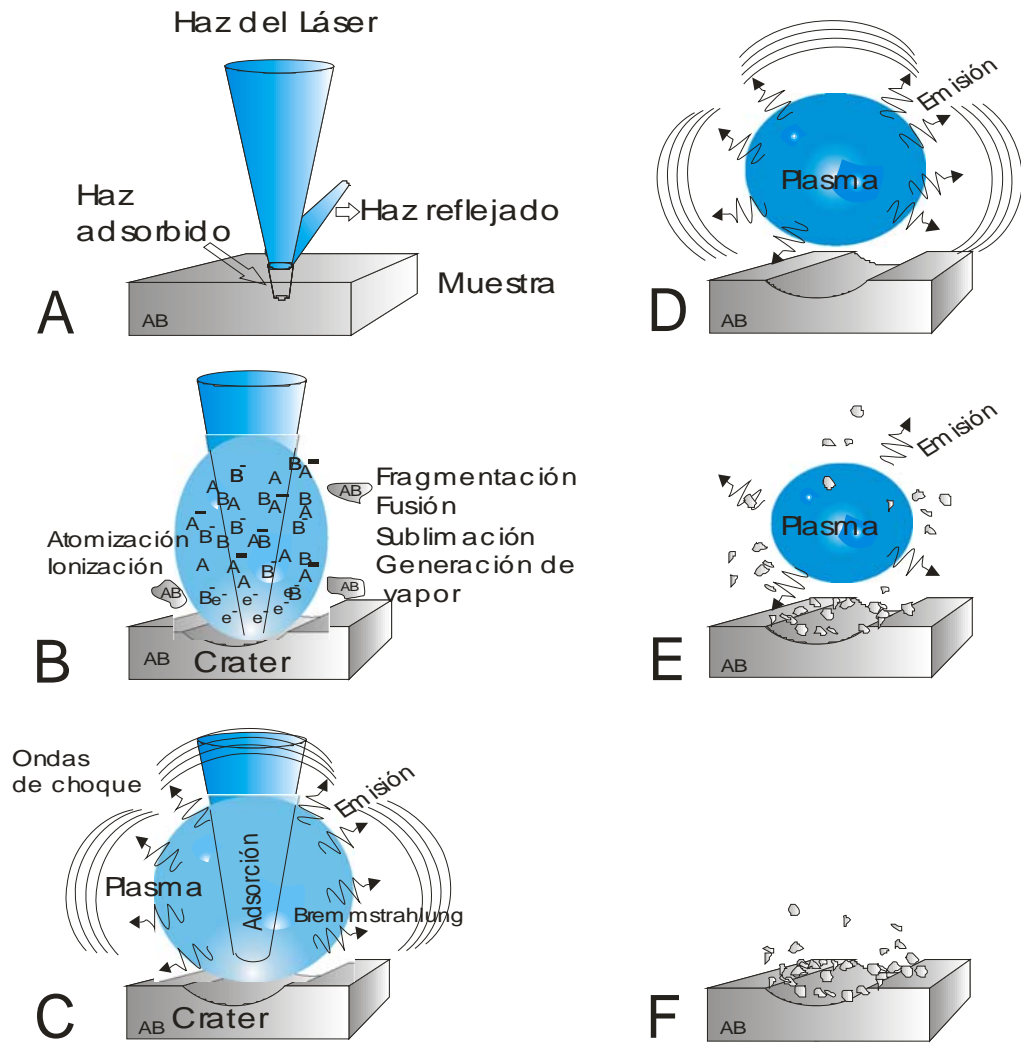


Figura 1: Representación esquemática de los diferentes procesos involucrados en la ablación láser

El umbral de densidad de potencia (Roll-Off) depende de la absorbanza del material y a la longitud de onda del láser, esto es debido a que la energía absorbida por el material depende del índice de refracción, que a su vez es función de la longitud de onda de excitación.

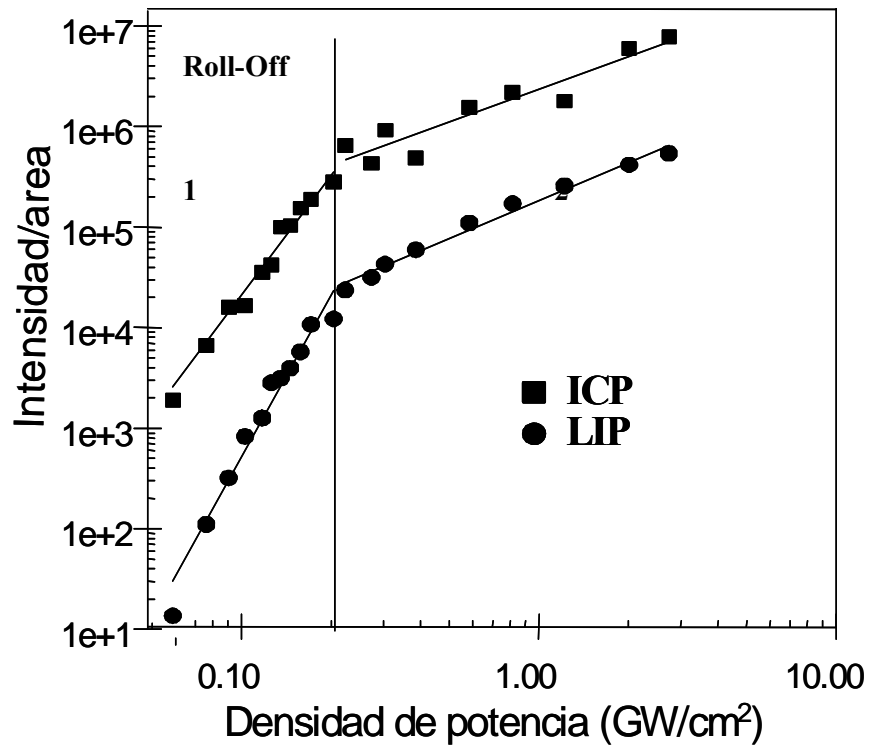


Figura 2: Grafico de densidad de potencia vs intensidad de señal para una muestra de cobre, sección 1  
Régimen de evaporación, sección 2 régimen de ablación.

Cuando la duración del pulso de láser es del orden de microsegundos o mayor y la potencia de irradiación es menor a  $10^6 \text{ W/cm}^2$ , la vaporización es el proceso dominante. Es conocido que la velocidad de relajación fotónica es del orden de 0,1 ps, por lo que la energía óptica absorbida es rápidamente convertida en calor. Este calor es disipado rápidamente por el material en un proceso que es más rápido que la duración del pulso, lo que trae como consecuencia un fuerte y rápido calentamiento en una zona muy específica de la muestra, que conlleva a la evaporación del material. En estos casos, la remoción del material es controlada

por fenómenos térmicos, que dependen de la velocidad de disipación térmica a través de la red cristalina del material y de la duración del pulso láser.

Este proceso aunque parezca sencillo no ha podido ser descrito en su totalidad debido a que tanto las propiedades ópticas como térmicas del material varían con la interacción continua del láser sobre la superficie. Las propiedades ópticas involucradas son la absorción de fotones, la reflexión y las propiedades térmicas tenemos la capacidad calorífica y el coeficiente de dilatación térmica.

Cuando tenemos sistemas con altas energías de irradiación cercanas o mayores a  $10^6$  W/cm<sup>2</sup> con pulsos láser del orden de nanosegundos o menores, enfocados sobre un punto de algún material, ocurre una explosión. Fenomenológicamente el proceso ocurre por el suministro “instantáneo” de energía que supera a la necesaria para la vaporización del material, por lo que ocurren procesos de absorción de un fotón, de múltiples fotones, así como otros posibles mecanismos que son desconocidos por lo rápido del fenómeno que se encuentra completamente fuera del equilibrio. Los electrones excitados transfieren su energía a la red cristalina en unos pocos picos segundos y el calentamiento comienza en la región de absorción óptica ubicada a una profundidad de  $1/\alpha$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica del material. La región que sufre este calentamiento viene dada por lo que se denomina longitud de difusión térmica ( $l_T$ ):

$$l_T = 2\sqrt{D_\tau} \quad (0.2)$$

donde  $D_T$  es la constante de difusión térmica del material. Si el valor de  $l_T$  es menor que  $1/\alpha$ , entonces la masa del material se calentará debajo de la profundidad  $1/\alpha$ , independientemente de la duración del pulso láser.

En la ablación de metales las profundidades de absorción son típicamente de 10 nm y la longitud de difusión térmica sólo puede ser menor que este valor cuando se emplean láseres pulsados con pulsos del orden de femtosegundos. Por lo tanto generalmente se asume que  $1/\alpha \ll l_T$  y toda la energía fotónica es depositada en la capa de absorción. Esto resulta en la efusión térmica de partículas con energías típicas entre 0,25 eV y 50 eV.

Esta explosión que ocurre en el material luego de ser excitado por medio de la radiación láser, es considerada generalmente como no térmica y no se observan elementos fundidos en la superficie del cráter. Sin embargo, durante la interacción ablativa, un plasma se inicia en la muestra (Figura 1-C), con temperaturas que pueden exceder los  $10^4$  K. Estas altas temperaturas son debidas al alto grado de ionización, que se encuentra presente en el plasma.

El alto grado de ionización por sí solo no explica las altas temperaturas que se encuentran en el plasma por lo que se plantea que las colisiones electrón-ión, son un mecanismo alternativo. Estas colisiones producen una retroalimentación, que involucra la absorción de los fotones por los electrones libres, que a su vez son excitados por la radiación láser, después de esto, la masa del material bajo el plasma es apantallada por los electrones e iones emitidos de esta primera interacción (efecto conocido como “inverse Bremsstrahlung”) y protegida del resto de pulso del láser, produciendo la ionización del plasma. Este proceso de absorción soportada por láser, puede producir especies con energía que van desde 1 eV hasta 100eV. La absorción soportada por el láser genera especies más calientes y un menor campo de

ablación en los materiales que contengan altos valores de absorción en el plasma. El coeficiente de absorción de la radiación láser por el plasma puede ser descrita por:

$$\alpha_p = 3,69 \times 10^8 \left( \frac{Z^3 n_i^2}{\sqrt{T} \nu^3} \right) \left[ 1 - e^{(-h\nu/kT)} \right] \quad (0.3)$$

donde Z es la carga promedio;  $n_i$  la densidad iónica; T la temperatura del plasma y h, k y  $\nu$  son la constante de Planck, la constante de Boltzmann y la frecuencia del láser respectivamente. La energía del láser es fuertemente absorbida si  $\alpha_p X$  es grande, donde X es la dimensión perpendicular de expansión del plasma. Esta ecuación muestra que el coeficiente de absorción del plasma es proporcional a la densidad iónica, por lo tanto la mayor absorción del plasma debe encontrarse a distancia muy cercanas al blanco que es donde hay una mayor concentración de especies.

El término  $\left[ 1 - e^{(-h\nu/kT)} \right]$  de la ecuación (0.3) representa las pérdidas debidas a la emisión estimulada. La máxima temperatura inducida en el plasma depende entonces de la densidad de potencia del pulso láser, de la duración del pulso y de la frecuencia de la onda electromagnética. Como es sabido a mayor longitud de onda menor frecuencia y viceversa, este hecho explica porque la ablación láser que emplea una longitud de onda menor generalmente hacia el UV, es más efectiva que longitudes de ondas mayores como es el caso del visible y el infrarrojo. A medida que la frecuencia del láser es mayor el factor debido a las pérdidas por emisiones estimuladas tiende a la unidad por lo que el sistema genera una mayor densidad iónica y el plasma es más efectivo.

Una vez generado este plasma, sea por un proceso de evaporación o ablativo, las especies excitadas del material en el plasma comienzan un proceso de relajación. Es bien

conocido que los procesos de relajación de las especies excitadas transcurren básicamente por dos mecanismos: uno radiativo (en donde hay emisión de fotones) y uno térmico (en donde la especie cede calor al medio). En el caso de un plasma formado por láser, en sus primeros estados cuando aun hay interacción del láser con el material y el plasma (Figura 1-C) e inmediatamente después de la no interacción del láser (Figura 1-D), los procesos de relajación térmica están muy impedidos debido a las altas temperaturas del plasma, por lo que la forma más eficiente de relajación es la emisión de radiación por parte de las especies excitadas. Esto ocasiona un máximo de emisión por parte de las especies excitadas en los primeros microsegundos de la interacción del láser, la cual va disminuyendo a medida que el tiempo transcurre y la concentración de especies excitadas disminuye, además de que el enfriamiento del plasma permite que tome importancia la relajación térmica.

Cuando el plasma se enfría lo suficiente comienza un proceso de condensación de la materia, revirtiendo el proceso que conllevó a la fase vapor y generándose así una nueva fase sólida que cae sobre la superficie del material (Figura 1-E y Figura 1-F) o puede ser recogida sobre algún sustrato.

En la Figura 3<sup>4</sup>, podemos observar como disminuye la temperatura del area por encima de la superficie del material (aluminio) a medida que transcurre el tiempo, hasta alcanzar la temperatura de fusión que conlleva a la solidificación de las especies presentes en el plasma sobre la superficie de material. Este experimento fue realizado empleando un láser de Excimer de gas KrF gas como medio activo, el cual suministra una radiación de longitud de onda 248 nm en un tiempo de 18 ns. Esta figura nos muestra además como varía la temperatura a medida que variamos la fluencia del láser (densidad de energía suministrada en  $\text{Joule}/\text{cm}^2$ ), recordemos que la fluencia es una medida de la densidad de energía suministrada,

en donde podemos observar que, como cabía esperar a mayor fluencia el máximo de temperatura alcanzado en la superficie del material es mayor.

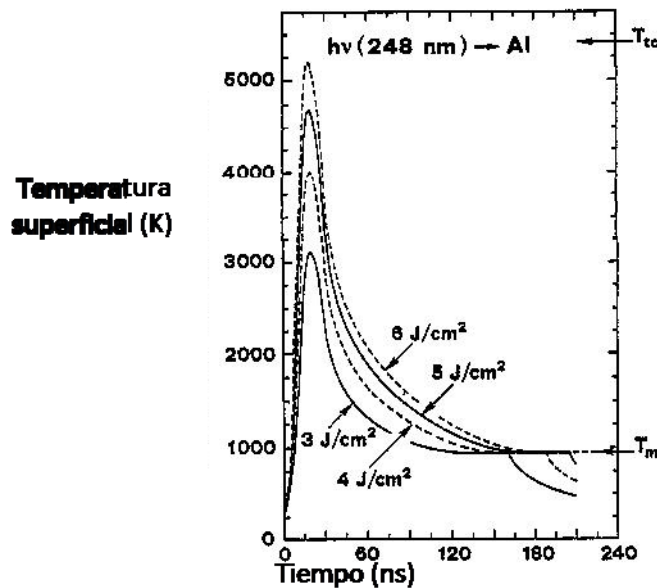


Figura 3: variación de la temperatura superficial de una muestra de aluminio, irradiada con un pulso de un láser de KrF (248 nm, 18 ns)

Desde el punto de vista de la química analítica y para los fines de este trabajo, el paso más importante es la generación del plasma, ya que en este se concentra una muestra en fase vapor del material de interés, la cual puede ser estudiada ya sea por la observación directa de la emisión de sus especies excitadas (LIBS) o por el transporte de esta a un analizador como un ICP.

Es por todas las razones expuestas que la ablación láser desde sus inicios ha despertado el interés de los investigadores a nivel mundial y en especial en el área de la química, donde la generación de nuevos materiales así como el estudio de la composición directa de los sólidos, presentan una nueva alternativa que va cobrando vigencia a medida que transcurre el tiempo.



## ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS):

---

La espectroscopia de plasma inducido por láser, es una técnica espectroscópica de emisión atómica aplicada para el análisis de materiales que nos proporciona información cuantitativa y cualitativa de la muestra. El fenómeno fundamental de esta técnica como fue explicado en las páginas anteriores es la ablación láser, por lo tanto la técnica de LIBS esta sujeta a todas las variables que rigen el proceso de ablación (longitud de onda, duración del pulso, absorptividad óptica de la muestra, etc.). La base de esta técnica es la detección de la emisión atómica de las especies excitadas que se encuentran en el plasma. Como sabemos la posición de las líneas en un espectro es característico de los átomos que emiten esa radiación, por lo que en primer lugar podemos tener información cualitativa. Para esto se debe realizar la identificación de las líneas de emisión, basados en las tablas de emisión o en software de identificación de picos que se consiguen comercialmente.

Además de la información cualitativa, en principio la altura y el área de la línea de emisión (intensidad) está relacionada con la densidad numérica de las especies que emiten en la pluma de ablación y por lo tanto, está relacionada con la concentración de elemento específico en el material ableadado.

Recordemos que la intensidad integrada de una línea de emisión para una especie sola presente en el plasma, en un estado de equilibrio termodinámico local puede ser descrita según Godlard y Loge por la ecuación (0.4). La cual nos indica que la intensidad de la línea de emisión depende de varios parámetros espectroscópicos como lo es la temperatura electrónica del plasma  $T_e$ .

$$I_w^{ik} = N \frac{h\omega}{8\pi^2} \frac{g_i A_{ik} e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T_e}\right)}}{Z(T_e)} \quad (0.4)$$

donde  $I_w^{ik}$  es la intensidad de la línea de emisión a una frecuencia  $\omega$  correspondiente a la transición del estado cuántico superior  $i$  al inferior  $k$ ;  $N$  es la densidad numérica de la especie en el punto de observación;  $h$  es la constante de Planck;  $g_i$  es el peso estadístico del estado  $i$ ;  $A_{ik}$  es la probabilidad de transición para una emisión espontánea del nivel  $i$  al nivel  $k$ ;  $E_i$  es la energía del estado cuántico  $i$  con respecto al nivel fundamental;  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Con esta aproximación, podemos extraer información cuantitativa sobre la muestra a partir del espectro de emisión obtenido por LIBS. Además de poder obtener la temperatura electrónica del plasma en caso de ser de interés, tal como nos muestran Meissner et al<sup>5</sup>. Estos investigadores realizaron un gráfico de Boltzmann, donde  $\ln\left(\frac{I_w^{ik}}{g_i \cdot A_{ki}}\right)$  es graficado versus  $E_k$ , lo cual les permite calcular la  $T_e$  como el inverso de la pendiente, tal como se muestra en la Figura 4.

En la Figura 4, en el gráfico superior podemos observar como es la variación de la temperatura del plasma para distintas sales de cromo, mientras que en la figura inferior vemos como varia la temperatura del plasma a medida que la fluencia del láser incidente sobre la muestra aumenta.

Para obtener una información cuantitativa más confiable que considere las características de la muestra, debemos emplear sistemas de calibración, lo cual implica emplear

muestras de referencia, que nos permitan realizar curvas de calibración para el analito de interés en el rango de concentraciones indicado.

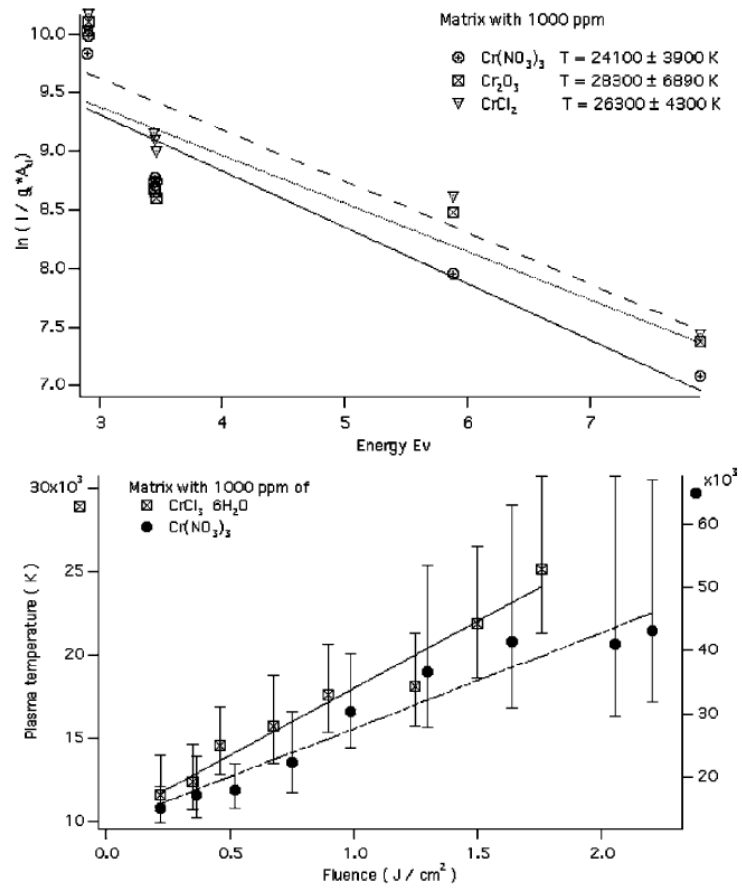


Figura 4: Grafico de Boltzmann y cálculo de la temperatura de un plasma

Entre las ventajas que presenta la técnica de LIBS sobre los demás métodos espectroscópicos de análisis podemos destacar:

1. No es necesaria la preparación inicial de la muestra o en el peor de los casos es muy poca en comparación con los métodos de digestión o estándares de análisis. Lo cual garantiza que la muestra no se contamine, además de

garantizar que no exista pérdida de analitos de la muestra debido a los procesos pre- análisis.

2. La metodología del análisis es independientemente del estado físico de la materia, ya sea esta gas, líquida o sólida, conductora o no.
3. Permite la incorporación de fibras ópticas para transportar la radiación de excitación y recoger la radiación emitida por la muestra, lo cual facilita el análisis remoto y/o el análisis in situ de la muestra, la cual se puede encontrar en ambientes hostiles o en sistemas especiales de atmósferas controladas.
4. Permite el análisis en tiempo real si se emplean láseres de alta frecuencia, ya que cada pulso láser permite tener información de la muestra, por ejemplo con un láser de 10 Hz, podemos analizar la muestra cada 0,1 seg.
5. Solo unos pocos microgramos de la muestra son ablaados, por lo que básicamente podemos hablar de una técnica de análisis no destructiva.
6. Facilidad de exploración espacial de la muestra en escala micrométrica (lo que permite hacer un mapa espectroscópico de la muestra) con solo re-direccionar el láser o cambiar la muestra de posición.
7. La señal es adquirida en el mismo lugar y en el mismo instante en el cual se realiza la ablación, evitando así los problemas asociados al transporte del material ablaado a otra fuente de excitación y/o análisis.

A pesar de estas evidentes ventajas de la técnica de LIBS al principio no contó con la aprobación de los investigadores, debido a que esta ofrecía muy pobres resultados en precisión, exactitud, reproducibilidad y límites de detección, en comparación con las demás técnicas de análisis. La técnica de LIBS, presenta grandes inconvenientes para el análisis de elementos específicos ya que la intensidad de emisión depende mucho de los efectos de matriz y el fraccionamiento y el particulado que se genera en el plasma y sobre la muestra deteriora las condiciones del análisis. Además la diversidad de especies en el plasma no todas ellas en estado excitado, por lo que los fenómenos de auto absorción de la radiación en el plasma así como la variación de la densidad óptica del plasma a distintas condiciones, alteran la señal con lo que se

disminuye la reproducibilidad del análisis. Otro gran inconveniente de la técnica es que en condiciones atmosféricas estándares (1 atmósfera de presión), el plasma se encuentra muy confinado, por lo que su temperatura interna puede alcanzar las decenas de kelvin, haciendo que el plasma se comporte como un radiador de cuerpo negro, emitiendo un amplio rango de longitudes de onda en un continuo ocasionando serias interferencias por emisión de fondo.

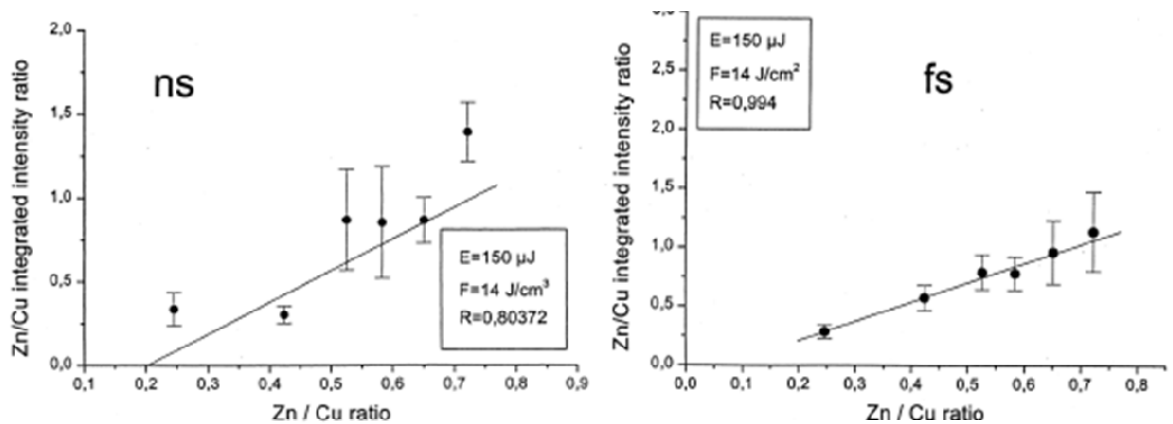


Figura 5: Comparación entre dos curvas de calibración para muestra de Latón con diferentes relaciones Zn/Cu mediante el empleo de dos láser uno en nanosegundo y el otro en femto segundos.

Una alternativa que mejora los problemas de auto absorción y efectos de matriz, es el empleo de láseres de pulsos ultracortos (pico o femtosegundos) un trabajo en esta área fue realizado en al año 2000 por Margetic et al<sup>6</sup>. Estos investigadores trabajaron con dos láser uno de duración del pulso de 170 fs y otro de 6 ns, estudiaron la influencia de la duración del pulso sobre una muestra de Latón, encontrando que el empleo de láser de femtosegundos disminuía notablemente los problemas de matriz y de auto absorción, lo que se evidenciaba en mejores curvas de calibración (Figura 5) (véase Figura 6) y en espectros más limpios de ruido.

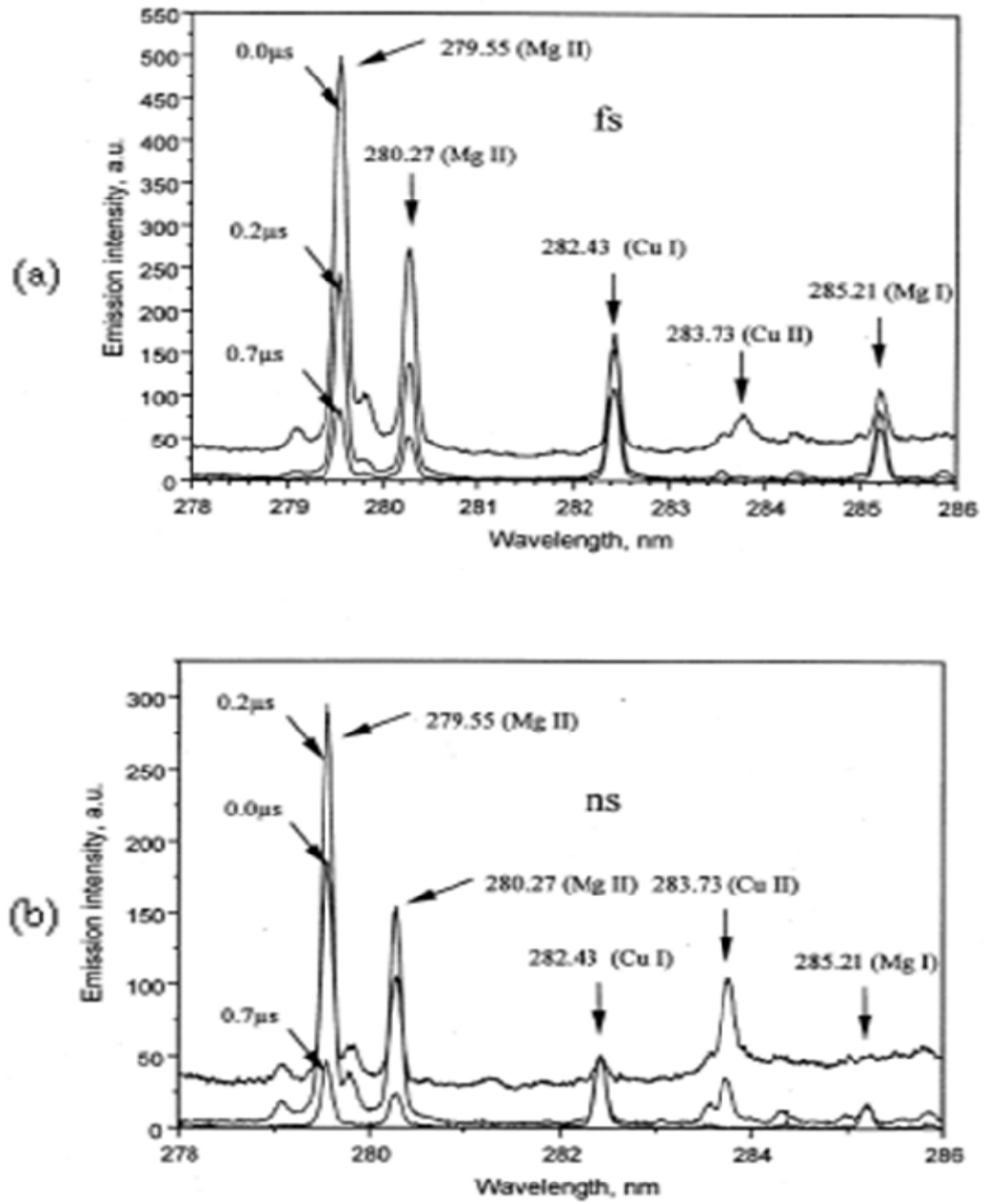


Figura 6: Espectros de emisión por una muestra de Latón (a) láser de femtosegundos y (b) láser de nanosegundos.

El empleo de pulso ultra cortos mejora considerablemente la respuesta de la señal, puesto que promueve sobre la muestra un efecto netamente ablativo, donde la remoción del material es más uniforme (véase Figura 5) lo que mejora los resultados desde el punto de vista analítico. La complejidad de funcionamiento del láser de femtosegundos o pico segundos aunada con el alto costo de mantenimiento de estos sistemas no ha permitido su expansión e implementación habitual como sistemas de análisis.

Otras variantes que se han estudiado para mejorar las figuras de mérito de la técnica de LIBS, son la longitud de onda del haz de excitación<sup>7</sup>. Numerosos investigadores han encontrado que a medida que la energía por fotón es mayor (a menores longitudes de onda), la eficiencia de la remoción de material es mayor, además de que disminuimos los efectos térmicos sobre la muestra lo cual permite tener una mejor reproducibilidad en el estudio, pero con un impacto general menor que la duración del pulso.

Otras variables que se ha estudiado son las condiciones atmosféricas inmediatas a la muestra (presión y composición) encontrándose que el incremento en la presión ambiente resulta en los siguientes efectos:

1. Incremento en la fluorescencia y emisión de todas las especies debido a colisiones en el frente de expansión y las subsecuentes intercolisiones en la pluma.
2. Aguzamiento de las fronteras de la pluma, lo que indica la formación de un frente de choque.
3. Disminución de la velocidad de propagación de la pluma relativa a la propagación en vacío, resultando en el confinamiento espacial de la pluma.

Además debemos tomar en cuenta que la presión interna de la cámara de ablación o LIBS va a modificar la cinética de expansión del plasma, varios autores<sup>8</sup> coinciden en que en

presencia de distintas presiones internas sobre la muestra, existen además de las emisiones radiativas, una serie de ondas o frentes de onda debidos a la ionización de esta atmósfera y a la propagación de calor por parte del ambiente. La Figura 7 nos muestra un esquema de las discontinuidades que pueden ocurrir durante el proceso de generación del plasma.

Este tipo de estudios trae como conclusión que si se trabaja en presiones internas más bajas o en sistemas de vacío, tanto las fluctuaciones debidas a auto- absorción de la radiación, como la emisión de cuerpo negro del plasma se ven disminuidas, mejorando considerablemente la reproducibilidad de la señal, pero sin ninguna inherencia sobre los efectos del particulado y fraccionamiento, además de una disminución de la intensidad total de las líneas de emisión.

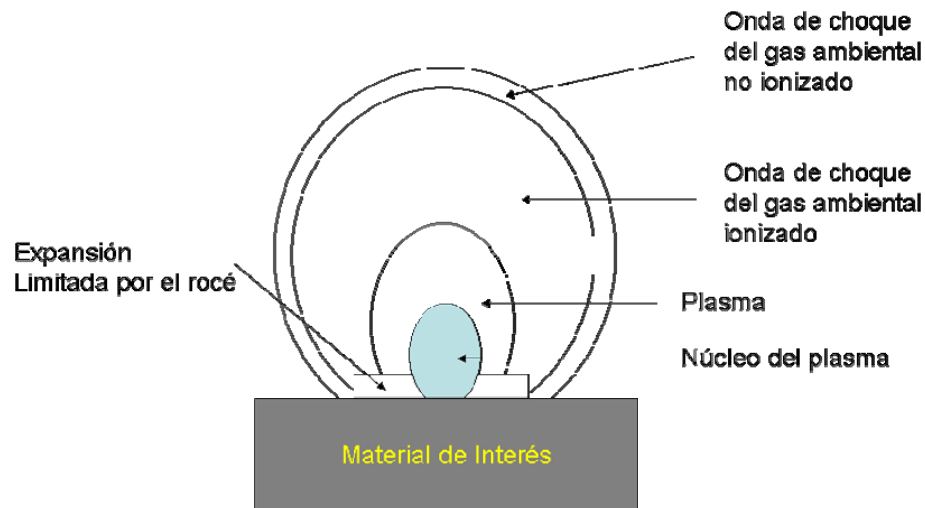


Figura 7: Diagrama esquemático de las zonas existente en un plasma generado por láser en condiciones ambientales distintas del vacío.

Estos y otros autores encuentran que cuando un haz láser incide sobre un liquido o sobre un sólido sumergido en un liquido, la explosión del material, es fuertemente impedida



por la frontera líquido plasma, por lo que las líneas de emisión atómicas poseen un tiempo de vida más corto que si se formaran en aire.

Debido a las pobres figuras de mérito analíticas (Poca reproducibilidad, límites de detección relativamente altos con respecto a otras técnicas), muchos trabajos en los últimos años se centraron en la utilización de la ablación láser como un sistema de introducción de muestras sólidas a sistemas del tipo ICP-Óptico e ICP-Masas, potenciando de esta forma el empleo de la ablación. Cientos de trabajos se han realizado estudiando la combinación de la ablación láser y el ICP. Entre estos trabajos podemos mencionar por realizar una comparación directa entre los dos sistemas que nos interesan, el trabajo realizado por Meissner et al<sup>5</sup> en donde los investigadores realizan una comparación de la técnica de LIBS y LA-ICP-MS, mediante la determinación de trazas de distintos metales en distintas matrices creadas artificialmente. Encontrando que el empleo de un sistema acoplado LA-ICP-MS, mejora considerablemente los límites de detección y la reproducibilidad de la medición analítica.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

---

### MONTAJE EXPERIMENTAL:

---

El objetivo del desarrollo experimental de este trabajo fue lograr construir un sistema que permitiera crear y estudiar cráteres de ablación cercanos a los límites de resolución axial del sistema de enfoque o límites de Airy. Para este fin se desarrollo empleando el principio de la microscopia confocal un **microscopio de ablación** en donde la muestra se situara en el plano focal o en la región de “encuellamiento o cintura” del haz enfocado.

La Figura 8, nos muestra el diagrama del montaje experimental empleado. El cual está constituido por: una base de traslación motorizada de 3 ejes XYZ marca: THORLABS modelo: RB13S, el cual tiene una distancia total de traslación en cada eje de 12,0 mm y una resolución espacial de 50 nm. Los motores de paso son manejados por un controlador marca: THORLABS modelo: BSC103 que cuenta con tres canales (uno por cada motor paso a paso). El controlador se programo empleando una interfaz a través de un puerto USB que permitió manejar el sistema desde un computador y generar patrones de barrido sobre la muestra con formas definidas, principalmente cuadrados y en forma de U. Además se construyó un sistema externo de mando (tipo Joystick) que permitiera ubicar la muestra en la posición inicial de interés.

Se empleó como fuente de ablación un láser de ND-YAG, marca: NEW-WAVE, modelo: Tempest 10, el cual genera trenes de pulso de frecuencia máxima de 10 Hz, pero que puede ser variada a voluntad y con una duración temporal de 3 a 5 ns, con una energía máxima de 200 mJ en su radiación fundamental (1064 nm), 100 mJ en su segundo Harmónico (532 nm) y 30 mJ en su cuarto Harmónico (266 nm). La radiación del láser fue dirigida empleando espejos dicroicos de alta energía y adecuados a las longitudes de onda de trabajo (1064, 532 y 266 nm). Debido a que estos espejos son específicos para cada longitud de onda, estos debían ser sustituidos y alineados cada vez que se cambiaba la longitud de onda del láser de bombeo.

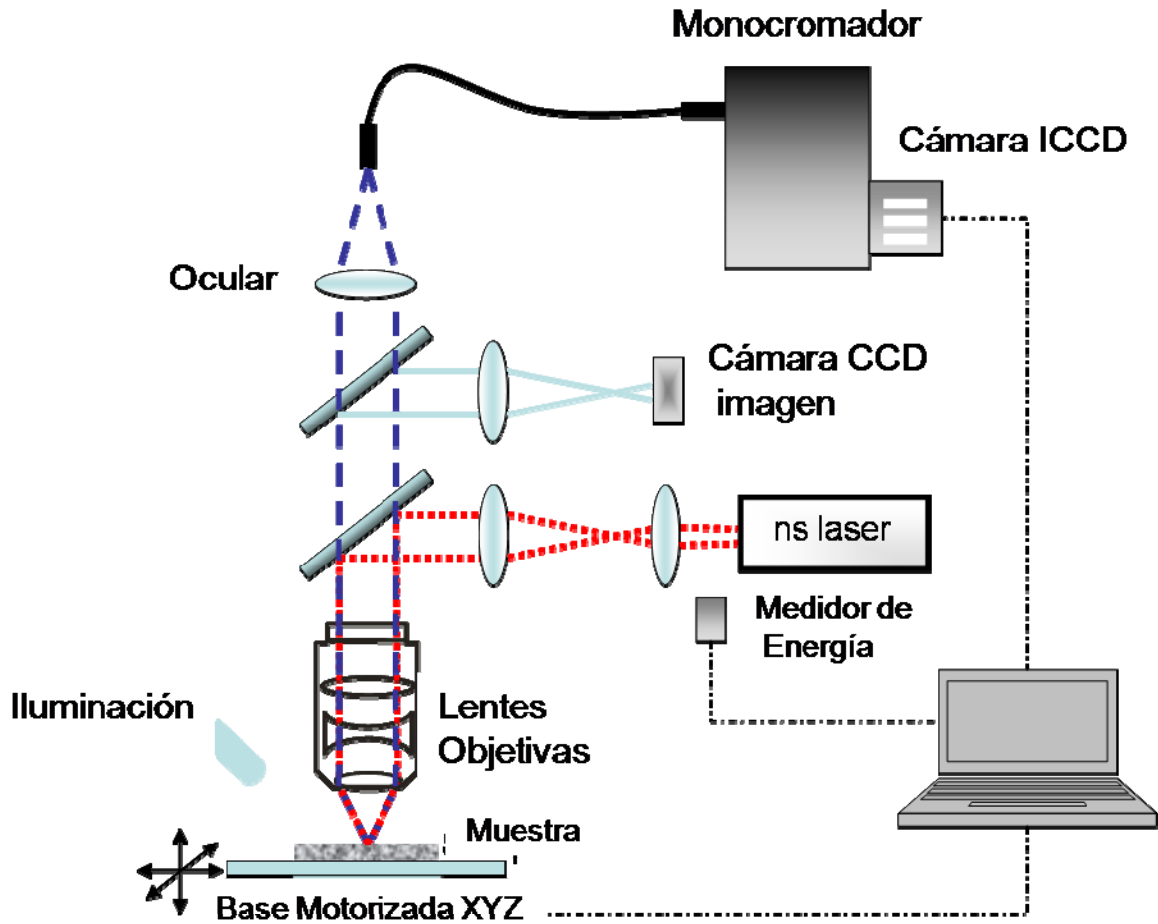


Figura 8: Diagrama del Montaje Experimental

Debido a que la divergencia del haz es menor de 1 mrad y a que el haz del láser tenía un diámetro de salida de unos 5 mm, se empleó un sistema opto-mecánico de acondicionamiento del haz. Para este fin se emplearon dos lentes de cuarzo, una convergente y una divergente, de distancias focales de 5 y 10 cm respectivamente, como sistema de expansión del haz. Con esta relación de lentes se expandía el diámetro del haz de 5 a 10 mm; finalmente, a la salida del expansor del haz se colocó una abertura de diámetro variable que seleccionaba la región central del haz, con lo que se logró homogenizar el perfil del haz.

El haz láser posteriormente era enfocado sobre la muestra por medio de unos objetivos de alta energía de 20 y 5 X marca: OFR, modelos: LMH-20X y LMH -5X respectivamente, con

aperturas numéricas de 0,40 y 0,13. Es importante aclarar que la muestra estaba colocada sobre el plano focal de la lente objetiva y no sobre el plano de imagen como generalmente se trabaja esto con la finalidad de darle un carácter confocal al montaje experimental, además que esta posición a pesar de la acromaticidad de las lentes objetivas estaba sujeta a la longitud de onda de la radiación incidente. Para minimizar este hecho y en conocimiento de que la distancia focal aumenta al aumentar la longitud de onda se tomo la previsión de modificar la divergencia del haz de 532 nm y 266 nm de forma tal que la variación en el camino corrigiera lo mejor posible la diferencia de distancias focales.

Debido a la escala de tamaños con la cual se trabajó fue de suma importancia un sistema de monitoreo de la posición de la muestra y este se construyo empleando una cámara fotográfica, marca: Canon, modelo: Powershot 7 a la cual se le colocaron una serie de lentes de corrección para que ajustara su imagen a través de la lente objetiva y un sistema de iluminación constituido por un racimo o “cluster” de fibras ópticas en forma de anillo, el cual era colocado justo encima de la lente objetiva. Es importante destacar que el sistema de ablación empleado no aísla la muestra del medio ambiente por lo que no se emplearon cámaras especiales de ablación ni sistemas de enriquecimiento o vacío de la atmósfera circundante.

Finalmente la emisión de radiación del plasma generado era colectada longitudinalmente a la dirección de propagación de la pluma por una lente de cuarzo de distancia focal 5 cm la cual focalizaba la radiación sobre un conjunto de 8 fibras ópticas de calidad UV de  $200\ \mu\text{m}^2$  de diámetro cada una dispuestas en un arreglo circular. El otro extremo del conjunto de fibras se distribuyo en forma de línea en donde las fibras estaban colocadas una encima de la otra. Esta salida se encontraba alineada con la rendija de entrada de un monocromador de 15 cm de distancia focal marca: Princeton Instruments, modelo: SP2150 el cual estaba acoplado a una cámara CCD, modelo PI-MAX de la Princeton Instruments con ventanas de cuarzo e intensificador modelo UV GEN II. Todo el sistema espectral nos permitía obtener espectros con una resolución de 1 nm.

## MUESTRAS Y CONDICIONES EMPLEADAS:

Se emplearon como estándares para la ablación una serie de aleaciones metálicas con base en Zinc, Aluminio y Cobre, así como también se emplearon wafles de Silicio tipo N como material de prueba. La Tabla 1 nos muestra la composición certificada de las muestras empleadas. Podemos observar en esta que los estándares presentan una serie de elementos en común los cuales fueron seleccionados como analitos para el desarrollo del trabajo. Estos elementos son Aluminio, Cobre, Plomo y Zinc.

**Tabla 1: Composición de los Estándares empleados como Blanco de Ablación.**

SRM	SRM	% Cu	% Al	% Mg	% Fe	% Pb	% Cd	% Sn	% Cr	% Mn	% Ni	% Si	% Zn
NIST625	Zinc-base A-ASTM AG 40A	0.034	3.06	0.07	0.036	0.0014	0.0007	0.0006	0.0128	0.031	0.0184	0.017	96.7181
NIST626	Zinc-base B-ASTM AG 40A	0.056	3.56	0.02	0.103	0.0022	0.0016	0.0012	0.0395	0.048	0.047	0.042	96.0795
NIST627	Zinc-base C-ASTM AG 40A	0.132	3.88	0.03	0.023	0.0082	0.0051	0.0042	0.0038	0.014	0.0029	0.021	95.8758
NIST628	Zinc-base D-ASTM AC 41A	0.611	4.59	0.0094	0.066	0.0045	0.004	0.0017	0.0087	0.0091	0.03	0.008	94.6576
NIST629	Zinc-base E-ASTM AC 41A	1.5	5.15	0.094	0.017	0.0135	0.0155	0.012	0.0008	0.0017	0.0075	0.078	93.1100
NIST630	Zinc-base F-ASTM AC 41A	0.976	4.3	0.03	0.023	0.0083	0.0048	0.004	0.0031	0.0106	0.0027	0.022	94.6155
NIST1736	Zinc-Aluminum		0.308			0.0029							99.6891
NIST1737	Zinc-Aluminum		0.63			0.0029							99.3671
NIST1738	Zinc-Aluminum		0.101			0.0101							99.8889
NIST1739	Zinc-Aluminum		0.205			0.0302							99.7648
NIST1740	Zinc-Aluminum		0.418			0.0691							99.5129
NIST1741	Zinc-Aluminum		0.524			0.1571							99.3189
NIST1742	Zinc-Aluminum		0.792			0.0081							99.1999
BCS551	Cu	87.4	0.052		0.2	0.8					0.76	0.018	0.7400
BCS552	Cu	87.7	0.023		0.1	0.63					0.56	0.019	0.3500
BCS553	Cu	87	0.017		0.056	0.47					0.44	0.022	0.4900
BCS554	Cu	87.4	0.005		0.022	0.34					0.22	0.038	0.2200
BCS555	Cu	87.1	<0.005		0.01	0.24					0.11	0.036	0.1600
BCC556	Cu	86.4	<0.005		0.004	0.16					0.0014	<0.005	0.0900

Las condiciones experimentales empleadas fueron para el caso de haz de excitación el empleo de 3 longitudes de onda que cubren tres regiones del espectro la 1064 nm (región Infrarroja) la 532 nm (región Visible) y la 266 nm (región UV), en todas estas radiaciones la energía fue variada entre 20 mJ a 1  $\mu$ J y la frecuencia de disparo de los láseres se adecuó al experimento en desarrollo.

---

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

---

Una vez desarrollado y construido el montaje experimental, se procedió a la evaluación de sus potencialidades. En primer lugar se trabajó con la radiación de 1064 nm en el modo de un solo pulso, esto con la finalidad de estudiar como varió el tamaño de cráter en función de la energía del haz incidente. Para este fin se realizaron cráteres a distintas energías que variaban entre 1  $\mu\text{J}$  a 20 mJ, para cada energía se realizaron diez (10) cráteres y cada cráter en una región limpia de la muestra de forma tal que evitáramos la superposición de pulso y en consecuencia de cráteres. Cada cráter fue posteriormente medido en diámetro, profundidad y volumen empleando para este fin un interferómetro de luz blanca marca: Zygo. Este procedimiento se realizó para 2 blancos distintos el NIST -628 y el wafer de Silicio. La emisión del Cobre y el Aluminio fue registrada para cada experimento realizado sobre la muestra NIST-628, para el cobre se emplearon las líneas de emisión atómica 510,564 nm, 515,324 y 521,820 y para el Aluminio se empleó la línea de emisión atómica 396,152 nm. Previamente a la adquisición de los espectros se optimizó la ventana de observación de la cámara ICCD, esta optimización involucra dos parámetros operacionales del sistema en primer lugar el tiempo de retraso (delay time) que nos indica el retraso con respecto al disparo (trigger) con que debe comenzar la adquisición de la señal y en segundo lugar el ancho de la ventana temporal de observación (width time) que nos indica durante cuánto tiempo se va a adquirir la señal.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES:

---

Basados en la metodología Experimental podemos separar nuestra discusión en tres grandes grupos: en primer lugar la optimización de los parámetros experimentales, seguida del estudio de la ablación láser en las condiciones de confocalidad sobre la muestra y finalmente el estudio de las figuras de merito analíticas de la técnica en condiciones de micro-cráteres.

### OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES:

---

La optimización de los parámetros instrumentales se realizó tomando en cuenta dos condiciones, en primer lugar crear el menor cráter sobre la muestra posible y en segundo lugar lograr la mayor intensidad de señal en esas condiciones de ablación.

### MICRO-CRÁTERES:

---

El estudio de micro-cráteres se realizó empleando la muestra NIST -628, la elección de este estándar se basó en el análisis de su composición, en la Tabla 1 Podemos ver que la muestra NIST-628 es la que posee mayor cantidad de Cobre, el cual se emplea para poder determinar empleando la gráfica de distribución de Boltzmann las temperaturas del plasma, pero aun suficientemente baja para evitar los problemas de auto-absorción. Así como poseer una concentración de plomo intermedia a la serie de patrones a estudiar de forma tal que nos permite calcular mejor los límites de detección para este elemento.

Como se explicó en el procedimiento experimental se realizaron una serie de 10 cráteres por cada energía del haz de excitación y posteriormente se midieron las dimensiones físicas del cráter empleando un interferómetro de luz blanca. La Figura 9 nos muestra una imagen de los cráteres generados en diferentes condiciones de energía. La Figura 9-a es uno de los cráteres generados empleando 2,01  $\mu\text{J}$  de energía, b) corresponde a una energía de 47,7  $\mu\text{J}$  y c) corresponde a 97,7  $\mu\text{J}$ . Es evidente mediante la observación de estas figuras la influencia de la intensidad de excitación sobre

el diámetro y profundidad del cráter y en consecuencia sobre el volumen de material que es retirado de la muestra.

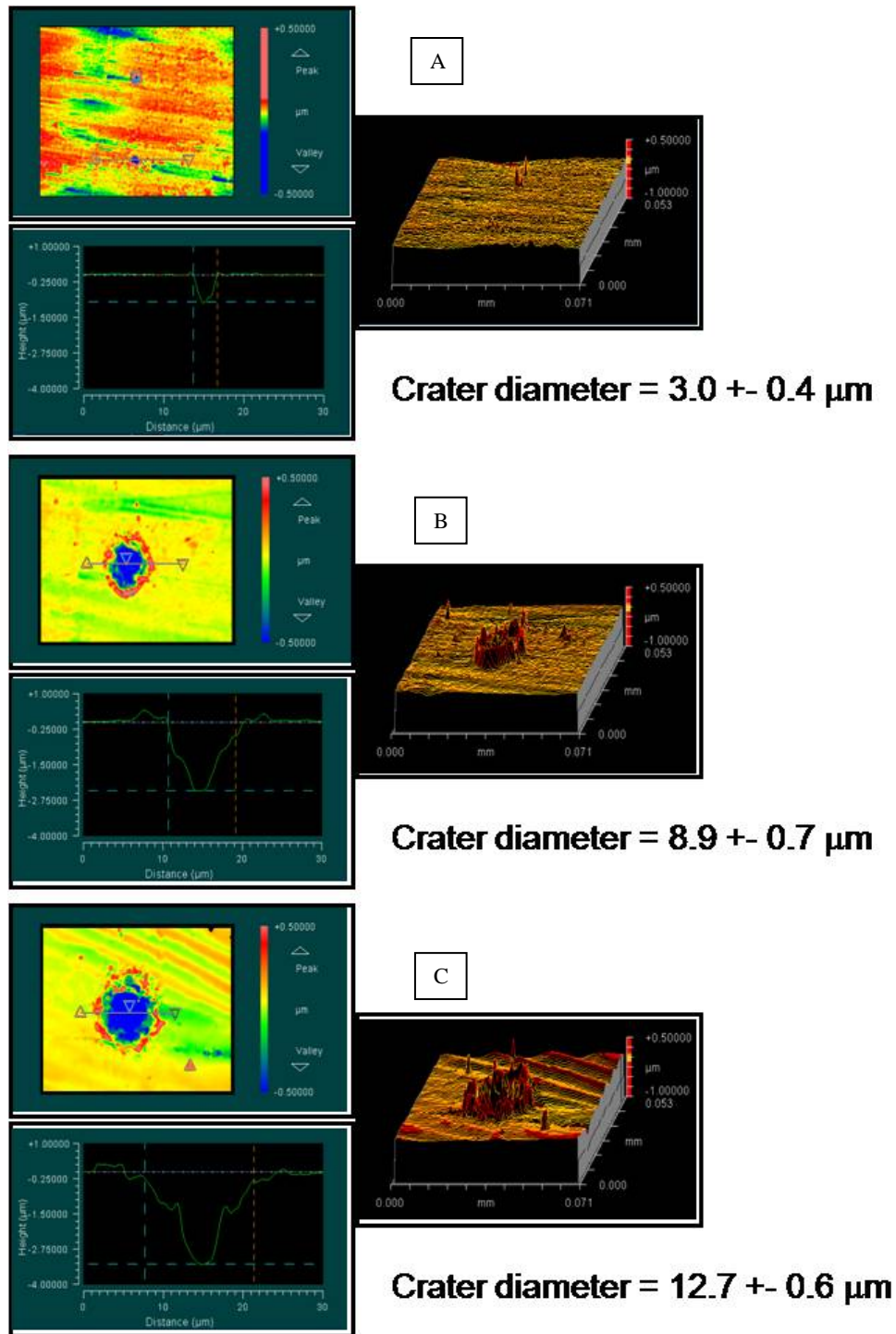


Figura 9: Micro cráteres de Ablación obtenidos a diferentes energías, empleando una longitud de onda de excitación de 1064 nm, a) 2,01  $\mu\text{J}$ , b) 47,7  $\mu\text{J}$  y c) 97,7  $\mu\text{J}$ .



Partiendo de que la resolución axial de un haz de radiación en su punto focal no depende de la intensidad de radiación, si no que solo depende de las características de las lentes de enfoque específicamente de la apertura numérica, de la divergencia del haz, de la longitud de onda de la radiación incidente y del factor de calidad de la radiación, que en este caso está representado por la calidad de láser, según nos indica la ecuación paraxial (véase la ecuación (0.5) ) para el cálculo del menor diámetro del punto focal.

$$S = 2M^2 \frac{\lambda}{\pi NA^{Obj}} \quad (0.5)$$

Donde  $S$  es el diámetro del punto focal,  $NA^{Obj}$  es la apertura numérica de la lente objetiva,  $M^2$  es el factor de calidad del haz el cual varía de 0 a 1 y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. Tenemos que el diámetro del punto focal para nuestras condiciones experimentales ( $NA=0,45$ ,  $\lambda=1064$  nm y asumiendo un  $M^2=1$ ) es de  $1,5 \mu\text{m}$ . tomando este diámetro como fijo en cada experimento, podemos asumir que la variación de la densidad de energía sobre la muestra solo depende de la intensidad de radiación incidente.

Experimentalmente el menor cráter de ablación obtenido fue de  $1,7 \mu\text{m}$  diámetro y  $0,5 \mu\text{m}$  de profundidad, empleando una energía de  $1 \mu\text{J}$ . Este cráter está suficientemente cerca del valor predicho teóricamente usando la ecuación paraxial. Y como se esperaba hay una clara correlación entre la intensidad de radiación del pulso incidente y el tamaño del cráter, en donde a mayor energía mayor las dimensiones del cráter generado. La Figura 10 nos muestra los perfiles de profundidad de varios cráteres a distintas intensidades de radiación.

En esta Figura 10 se observa la influencia de la intensidad de radiación y en consecuencia de la densidad de energía sobre el tamaño del cráter, podemos observar que el aumento de energía altera todas las dimensiones de cráter tanto en diámetro como en profundidad y que en cráteres generados con mayor densidad de energía los efectos de borde sobre el cráter de ablación son más pronunciados, hecho que se puede observar en la representación tridimensional de la Figura 9. En

esta representación tenemos que un aumento en la densidad de energía conlleva a cráteres con un valle más pronunciado y una elevación de pico mayor, que evidencia la naturaleza violenta de la interacción radiación materia. Es importante mencionar también que en teoría en el punto focal el perfil de intensidad es uniforme pero debido a la naturaleza gaussiana del haz de excitación los cráteres generados tienden a generar perfiles gaussianos tal como se observa en la Figura 10.

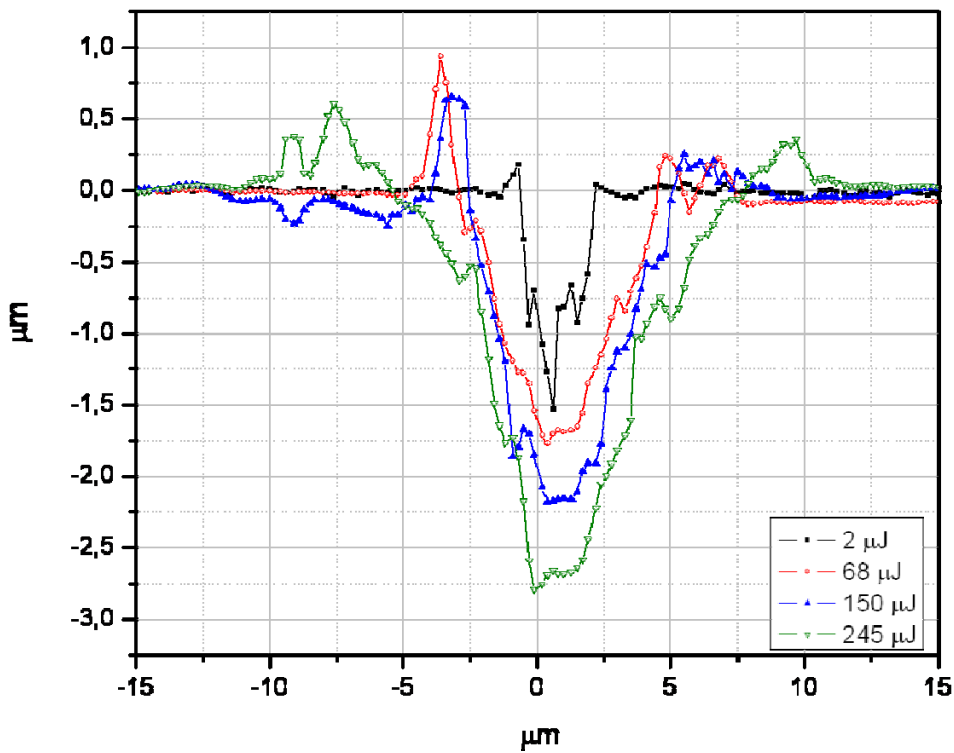


Figura 10: Perfil de los cráteres de ablación generados a distintas intensidades de radiación, para un  $\lambda$  de excitación de 1064 nm.

Si ahora representamos el diámetro del cráter en función de la intensidad de radiación sobre la muestra (véase la Figura 11) podemos observar una correlación lineal entre estos parámetros y a bajas intensidades de energía un quiebre violento de la pendiente que nos recuerda los puntos de quiebre o roll-off característicos de las gráficas de intensidad de señal de ablación en función de la densidad de energía. Recordemos que estos puntos de quiebre marcan la diferencia entre el régimen de interacción radiación materia ablativo del evaporativo (REF).

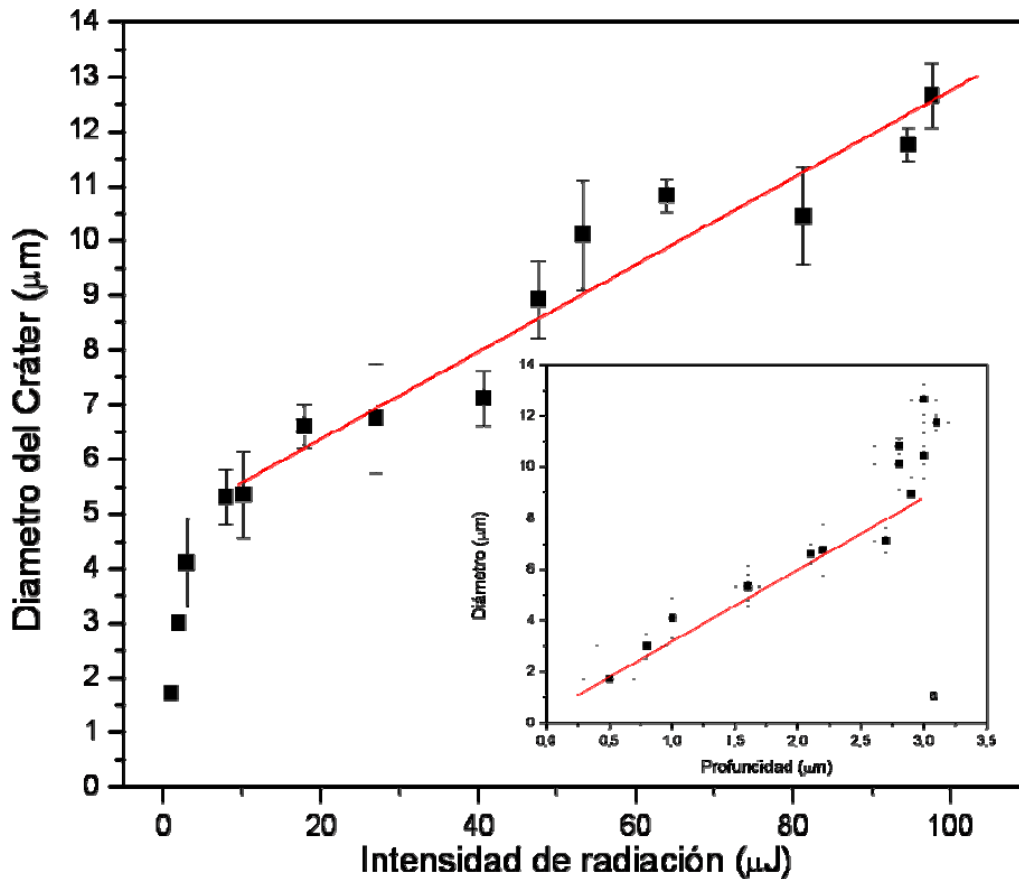


Figura 11: Diámetro del Cráter en función de la intensidad de radiación incidente. A) relación entre el diámetro del cráter y la profundidad del mismo. Ambos datos son obtenidos para una longitud de onda de excitación de 1064 nm.

La Figura 11-a nos muestra la dependencia entre el diámetro del cráter y la profundidad de este. Encontrándose que ambos aumentan con el aumento de la intensidad de radiación. Cabe destacar que después de 5 mJ de intensidad de energía el aumento del tamaño del cráter tanto en diámetro como en profundidad alcanzaba una meseta y permanecía relativamente constante con un diámetro cercano a los 50  $\mu\text{m}$  (Figura 12).

Resultados similares se obtuvieron empleando la longitud de onda de excitación de 266 nm. Para una longitud de onda de 266 nm el límite de Airy es de 450 nm, suponiendo un factor de calidad del haz láser de 1 y empleando el objetivo de apertura numérica 0,4.

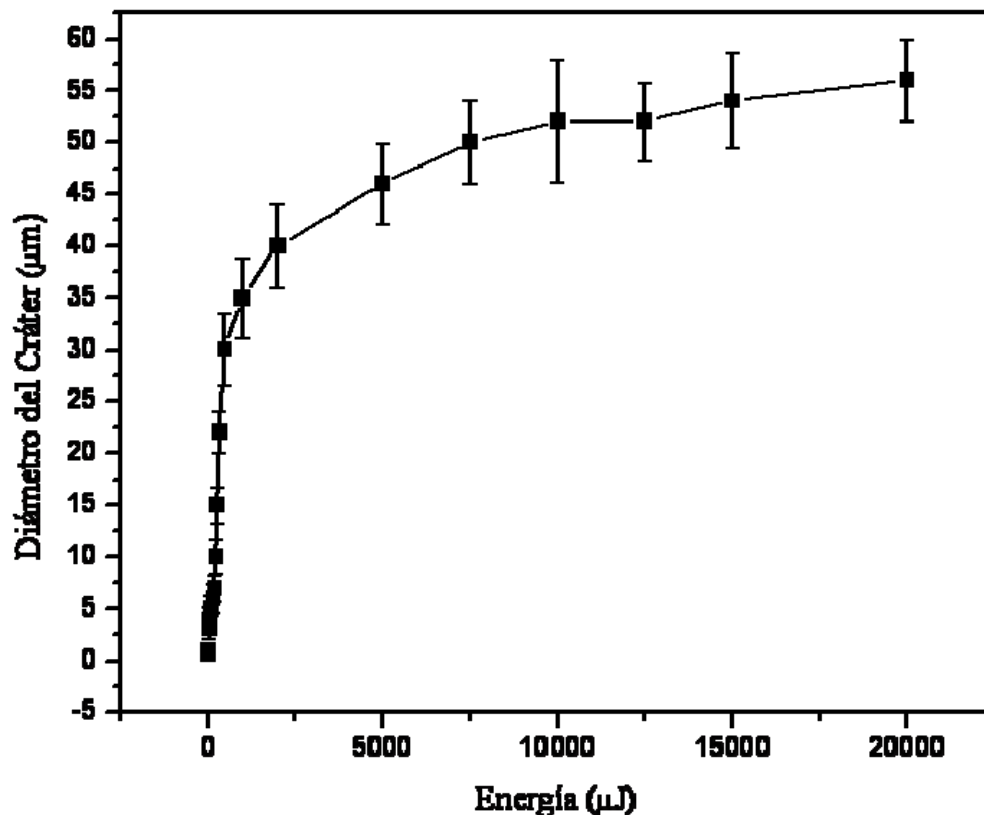


Figura 12: Diámetro del cráter versus la intensidad de radiación. Para los cráteres generados con un  $\lambda$  de excitación de 1064 nm.

Experimentalmente se encontró que el menor cráter “medible” fue de 600 nm. Se acota que fue el menor cráter medible debido a que las imágenes de microscopía óptica sugerían la existencia de una serie de patrones de cráteres de menor tamaño pero al estar estos tamaños muy cercanos al límite de resolución del Interferómetro de luz blanca no fue posible realizar su medición. La Figura 13 nos muestra una imagen de uno de los cráteres generados con una longitud de onda 266 nm, se puede observar el mismo tipo de perfil que con una radiación de 1064 nm, con la presencia de perfiles gaussianos y la formación de bordes en el cráter. La Figura 14 a su vez nos muestra la dependencia de la intensidad de radiación con la dimensión del cráter para 266 nm como longitud de onda del haz de excitación, es claramente observable en esta figura la dependencia del tamaño del cráter con la intensidad de radiación.

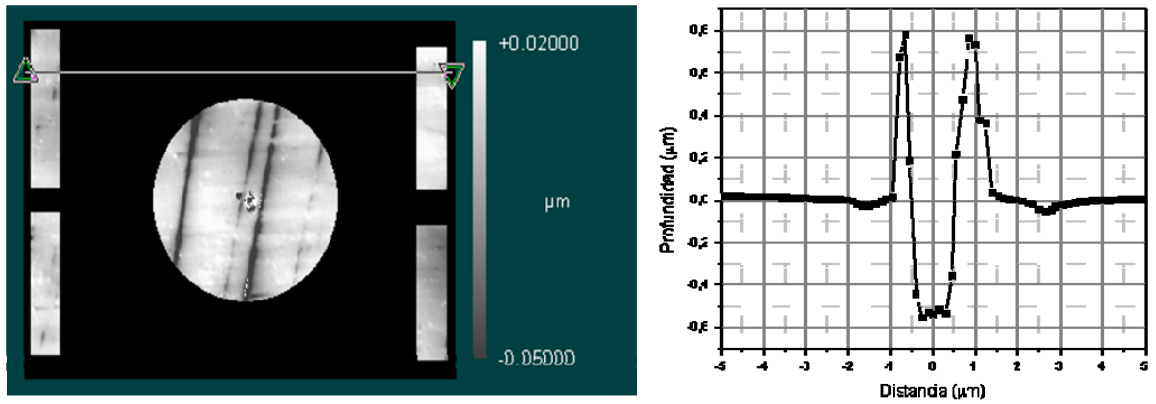


Figura 13: Microfotografía del cráter y perfil, tomados con un interferómetro de luz blanca. El cráter fue generado por un láser con  $\lambda = 266 \text{ nm}$  y una intensidad de radiación de  $7 \mu\text{J}$ .

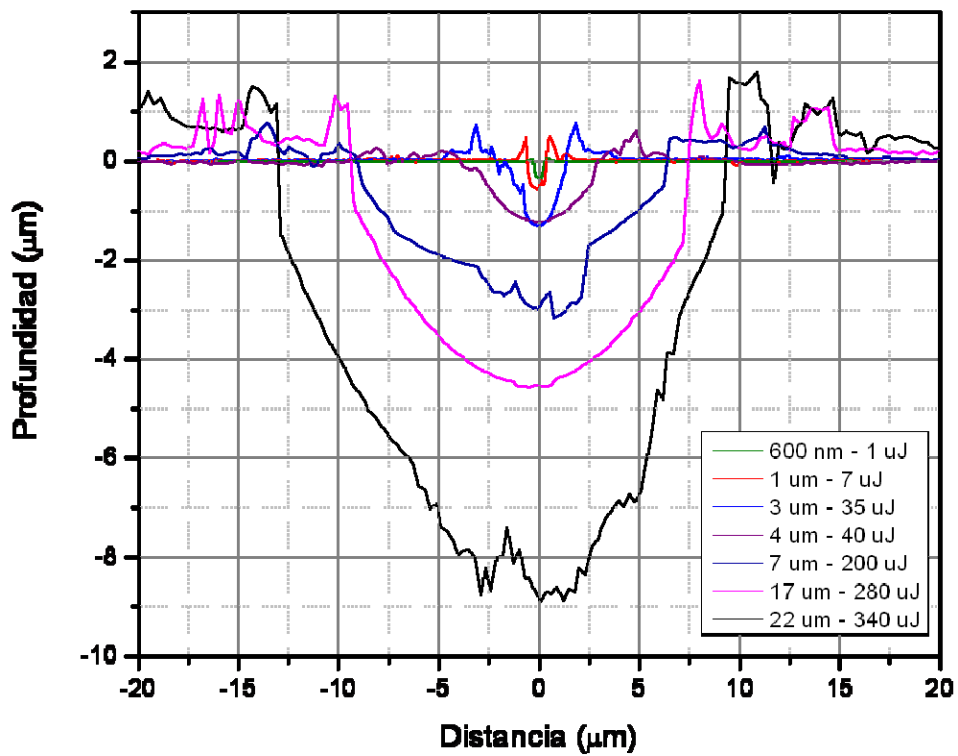


Figura 14: Perfiles de cráteres generados con una  $\lambda = 266 \text{ nm}$  a distintas intensidades de radiación.

Si comparamos ahora para la misma intensidad de radiación cual es el efecto que tiene la longitud de onda ( $\lambda$ ) sobre la formación del cráter, encontramos que a menor longitud de onda de la radiación incidente en las mismas condiciones focales el cráter generado por  $\lambda= 266$  nm es de mayor tamaño que el generado por  $\lambda= 1064$  nm, tal y como se puede observar en la Figura 15. Este aumento de las dimensiones físicas del cráter es atribuido (REF) a un aumento en la energía de los fotones incidentes así como una mayor penetración de los fotones UV sobre las muestras metálicas.

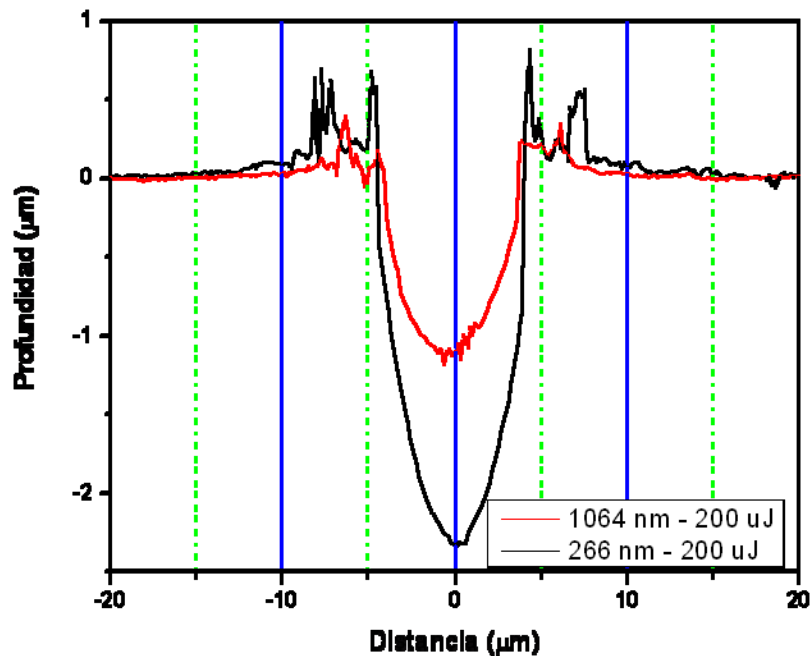


Figura 15: Comparación de los perfiles de cráteres generados por dos longitudes de onda diferentes, en las mismas condiciones de intensidad de radiación y posición focal.

#### INTENSIDAD DE LA SEÑAL DE EMISIÓN ATÓMICA (PARÁMETROS EXPERIMENTALES):

---

La optimización de la intensidad de la señal de emisión del plasma consistió en dos partes una alineación óptica de los componentes de enfoque y una optimización instrumental de los tiempos de adquisición de la señal.

Pocos nanosegundos después de que el láser incide sobre el blanco, una nube de plasma se encuentra en expansión y en nuestro caso particular (láser de nanosegundos) este plasma sigue interactuando con la radiación del láser. Este paso ocasiona que el plasma en estos primeros instantes de su tiempo de vida sea muy intenso y teóricamente tan caliente que la emisión que genera cae dentro de la categoría de emisión de cuerpo negro, que como sabemos es una emisión de luz blanca. Este hecho hace que la radiación inicialmente emitida por el plasma no sea útil desde el punto de vista de análisis elemental ya que la radiación de luz de fondo es tan grande que apantalla las líneas de emisión atómica de los analitos de interés. A medida que pasa el tiempo, el plasma comienza a enfriarse, con lo que disminuye la emisión de luz de fondo y comienza a ser evidentes las emisiones atómicas de las especies en el plasma. Para entender un poco que representan los parámetros temporales los ilustramos en la figura XXX. En esta figura se puede observar gráficamente las definiciones que trataremos posteriormente como lo son Delay Time o tiempo de retardo y ancho de ventana o compuerta temporal de observación (la figura no representa ningún experimento solo es una representación de las definiciones).

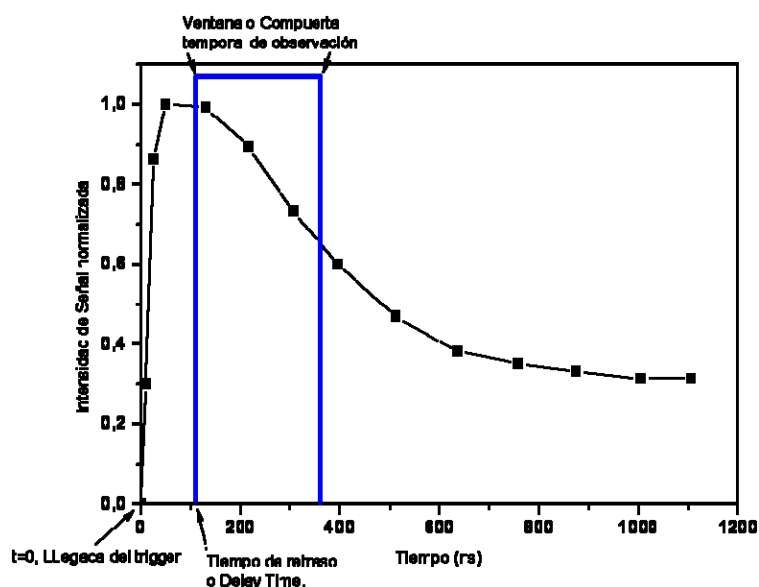


Figura 16: Representación gráfica de las definiciones de delay time y ventana o compuerta temporal de observación

La Figura 17 nos muestra cómo afecta el tiempo de retardo (Delay Time) a la señal de emisión. El tiempo de retardo se refiere al tiempo que se espera después del pulso del láser para comenzar a adquirir la señal de emisión. Este tiempo es importante por el hecho de que la señal del plasma inducido por láser es un plasma pulsado que nace y se extingue dependiendo de la frecuencia del láser, por lo cual tiene temporalmente distintos comportamientos, al principio una fuerte emisión de cuerpo negro, posteriormente un enfriamiento del plasma que permite bajar la señal de fondo y observar las líneas de emisión y finalmente el plasma se extingue por lo que no hay señal, hasta la llegada del siguiente pulso. En este caso se presenta para la línea de Cu I (521,78 nm), similar comportamiento se observó para las líneas del aluminio y plomo.

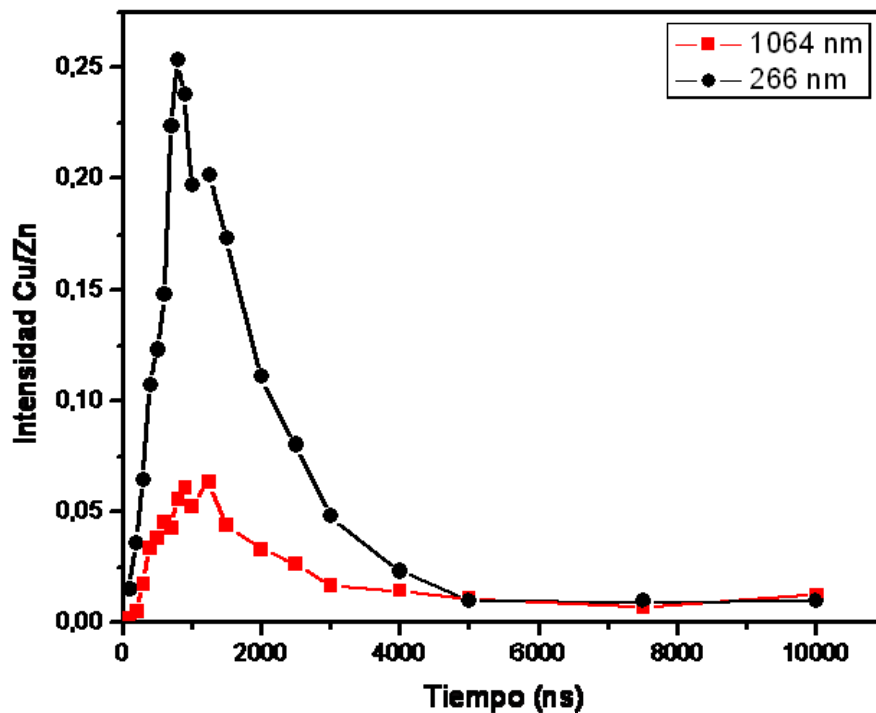


Figura 17: Relación de intensidades de emisión entre la línea 521,78 nm del Cu y la línea 481,053 nm del Zn que es el elemento que conforma la matriz de esta aleación (NIST-628) versus el tiempo. Ancho de la ventana temporal de observación 450 ns.

Como se puede observar se obtiene un máximo de la relación de señal en valores de tiempo de retraso cercanos a 1  $\mu$ s, esto es concordante con trabajos previos (REF). Ya que el tiempo de vida del plasma depende fuertemente de la escala temporal de trabajo del láser de excitación y este



permanece invariante ya que solo cambiamos la longitud de onda se puede esperar que trabajar con un tiempo de retardo de 800 ns nos garantiza una buena respuesta independiente de la longitud de onda y del tamaño del cráter.

El otro parámetro temporal es como bien se ha dicho el tamaño temporal de la compuerta o ventana de observación (width time) (véase Figura 18). El tamaño temporal de la ventana de observación se refiere al tiempo en que se adquiere la señal, así una compuerta de 1 s indicaría que la señal que se presente es resultado de tener el detector abierto y acumulando la señal durante 1 segundo. Este parámetro puede influir de dos formas sobre la intensidad de señal de interés dependiendo de la forma en que se adquiera el espectro de emisión. Se conoce que las cámaras CCD amplificadas o no pueden trabajar en dos modos distintos. El primero adquiriendo una sola señal (single spectra) o múltiples señales, en donde estas se podrían acumular o promediar según sea el interés del operador. En nuestro caso el interés de este capítulo se centra en el estudio de la figuras de merito a escala de muestreo micrométrica, por lo que el estudio de los espectros de emisión de cada pulso es de suma importancia, más que acumular, ya que en estas modalidades una mayor cantidad de área de la muestra va a ser dañada.

Por lo anterior la mayoría de los resultados que se presentan fueron adquiridos para un solo pulso y para tener los errores y reproducibilidad se tomaron una serie de pulsos individuales. Esta aclaratoria sirve para entender la gráfica de la compuerta temporal teóricamente uno esperaría que como el plasma es una señal cambiante en el tiempo y que la frecuencia máxima del láser de bombeo es de 10 Hz (1 pulso por segundo o cada  $100 \times 10^6 \mu\text{s}$ ) en el modo de promedio si la ventana de observación es muy grande gran parte del tiempo el instrumental no va a estar adquiriendo señal lo que traería como consecuencia al promediar una disminución de la señal de emisión registrada. Por otro lado una ventana muy grande no tendría una incidencia importante en el caso de que se trabaje en modo de single spectra o acumulativo ya que solo estaríamos sumando ceros.

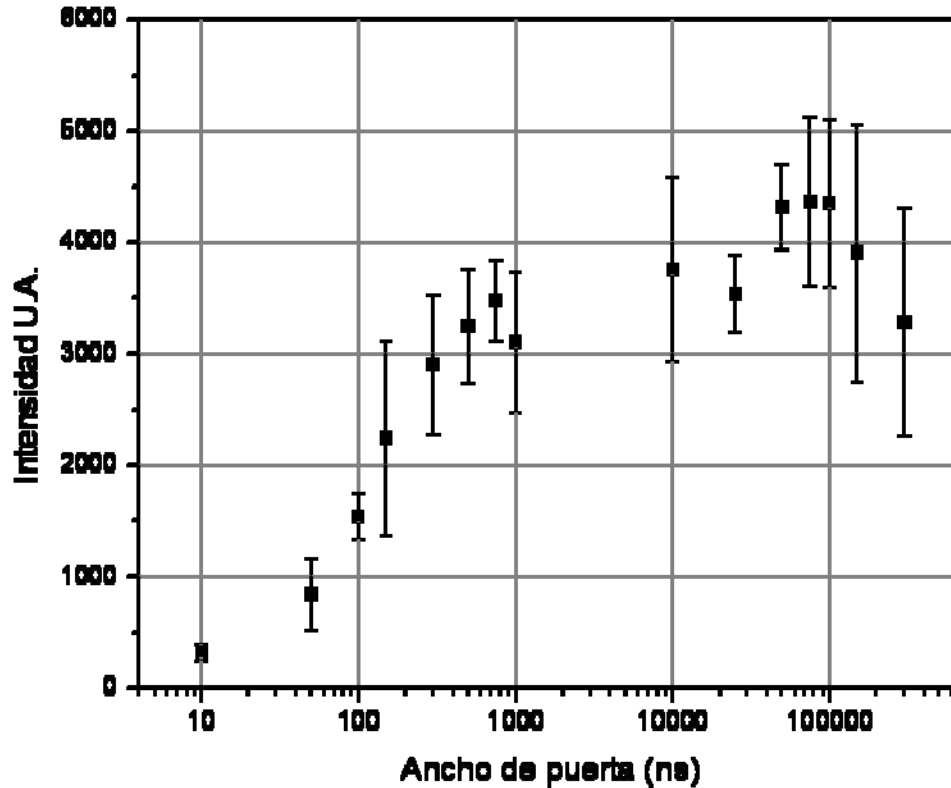


Figura 18: Intensidad de Señal de la relación Cu/Zn para la muestra NIST 628, con  $\lambda=1064$  nm y un delay time de 800 ns.

La Figura 18 nos muestra que si utilizamos tiempos de adquisición entre 1000 a 100000 ns no generamos variaciones grandes de la relación de intensidades, lo cual concuerda significativamente con lo esperado en teoría.

En base a la Figura 17 y la Figura 18, se tomaron como valores óptimos para los parámetros temporales de trabajo los siguientes valores: Delay time= 800 ns y ventana temporal = 1000 ns.

### ESTUDIO DEL MICROPLASMA.

Los experimentos anteriores nos indicaron que tan pequeños podemos hacer los cráteres y su dependencia con la intensidad de radiación incidente. Ahora nos queda saber hasta dónde somos capaces de detectar la señal de emisión del plasma y en qué valor esta señal se puede considerar que tiene una intensidad suficiente como para poder realizar análisis químicos cuantitativos. La Figura 19

nos muestra como varía la intensidad de la señal de emisión para el Cu I (521,78 nm) y para el Al I (396,152 nm), en función de la intensidad de radiación incidente para la muestra NIST-628 y un  $\lambda=1064$  nm. Como sabemos la intensidad de radiación la podemos relacionar con el tamaño del cráter. Es esta figura se observa claramente que mientras menor es la intensidad de radiación (menor cráter) la intensidad de las líneas de emisión disminuye. La primera respuesta para este hecho es que en el plasma hay una menor cantidad de analito por lo que la emisión es más pobre, lo cual parece concordar con el hecho de que cráteres de menor volumen se generan con menor intensidad de radiación láser.

Este mismo comportamiento se observa cuando  $\lambda=266$  nm. La Figura 20 nos muestra como varia la relación de intensidades de señal de emisión del plasma entre el analito y la matriz en función del diámetro del cráter cuando la longitud de onda incidente fue de 266 nm. De este grafico establecimos como menor diámetro de cráter que puede ser utilizado para obtener suficiente señal de emisión para poder generar las curvas de calibración el valor de  $7 \mu\text{m}$ .

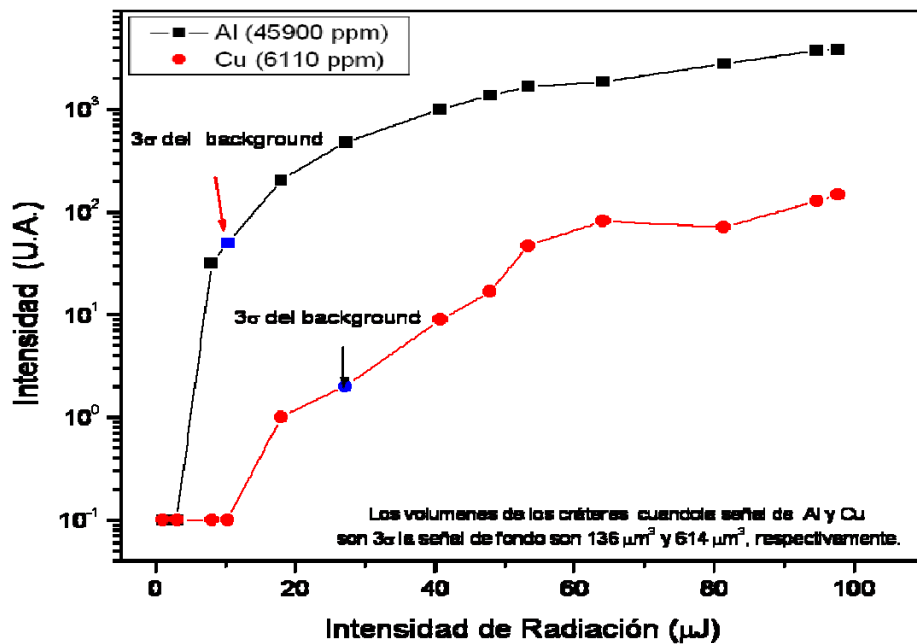


Figura 19: Intensidad de señal de emisión para el cobre y el aluminio en función de la intensidad de radiación láser incidente sobre la muestra.

El otro parámetro que podría explicar la disminución de la señal de emisión del plasma es la temperatura electrónica del plasma. Sabemos que una menor temperatura en el plasma conlleva a una excitación deficiente de los átomos en el plasma por lo que su emisión no se ve favorecida. Para poder estudiar la forma en cómo variaba la temperatura del plasma se trabajó con la gráfica de distribución de Boltzmann empleando las líneas de cobre I (510,554) (515,324) y (521,820), (REF).

Si bien es cierto que el empleo de la gráfica de Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma es una aproximación muy gruesa de la realidad su empleo está justificado en este trabajo, ya que más que el valor “verdadero” de temperatura estamos interesados en saber qué pasa con ella a medida que el cráter se hace más pequeño. La Figura 22 nos muestra para la muestra NIST-628 irradiada con el comportamiento de la temperatura del plasma a medida que el cráter se hace más pequeño.

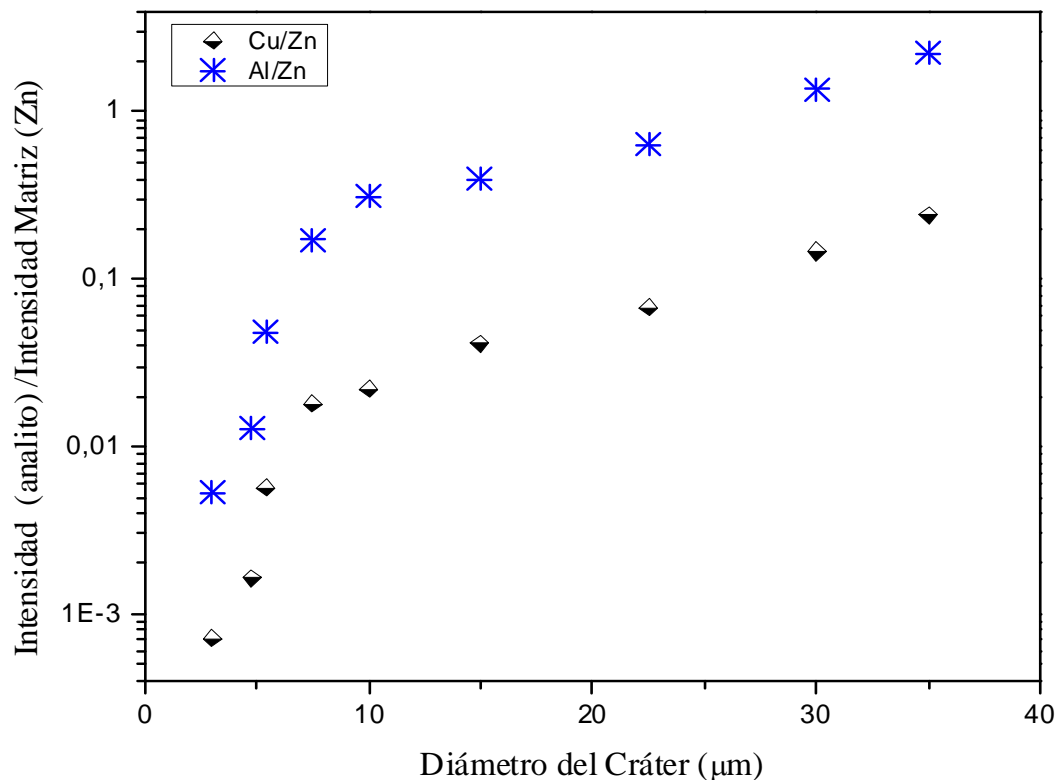


Figura 20: Relación entre las intensidades del analito y la matriz en función del diámetro del cráter.  $\lambda = 266$  nm.

La Figura 21 nos muestra un espectro de emisión típico de la muestra en estudio en la región Visible del espectro electromagnético de la serie NIST 6XX. En este espectro se identificaron las líneas empleadas para el cálculo de la temperatura del plasma.

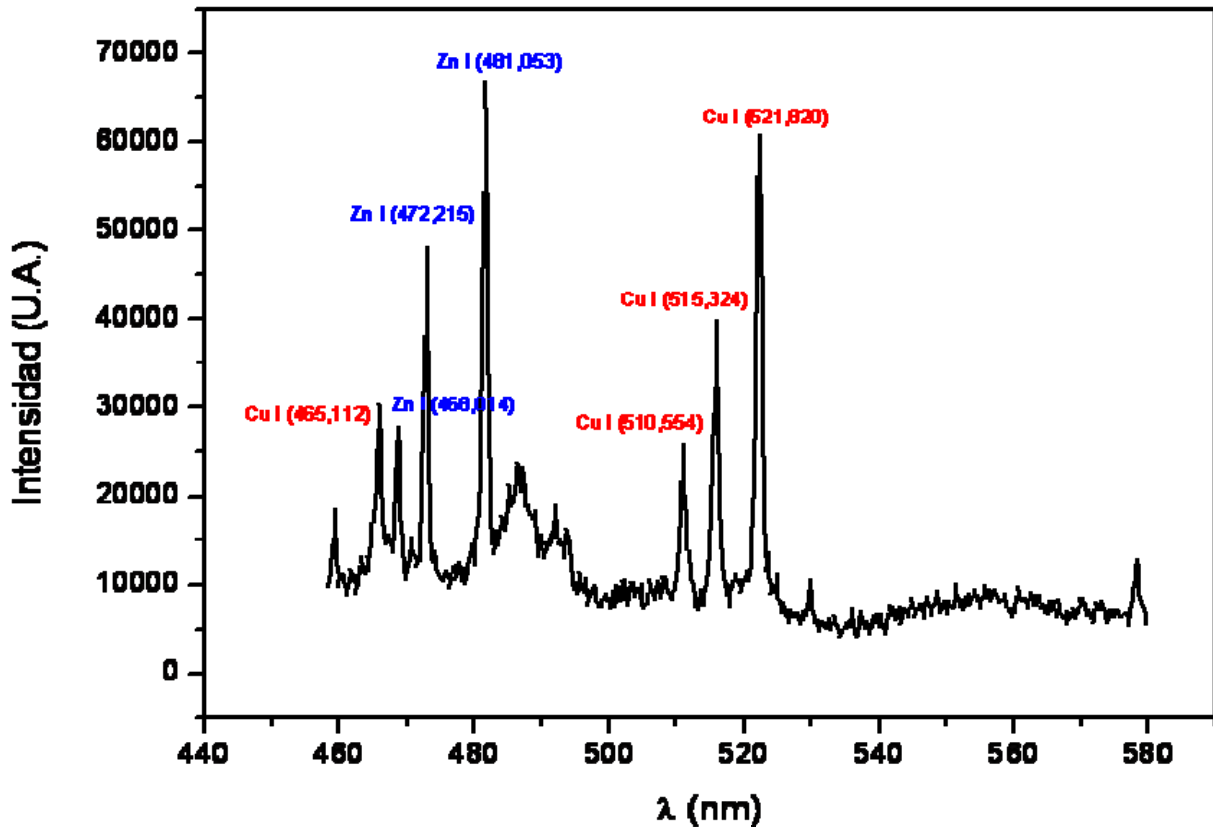


Figura 21: Espectro de Emisión típico de la muestra NIST-628.

Es evidente en la Figura 22, la fuerte caída de la temperatura del plasma cuando el cráter es menor a los 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. La caída de la temperatura del plasma nos genera otra posible explicación para la caída de la señal de emisión del plasma, que es el hecho de que al estar el plasma más frío menos átomos son excitados y por lo tanto la emisión del plasma es menor. Resumiendo hasta este momento la disminución de la señal de emisión es en principio debida a una disminución del material removido de la muestra, lo cual disminuye el número de átomos en el plasma y a una temperatura más fría en el plasma, lo cual conduce a una menor excitación entre los átomos presentes y en consecuencia una menor emisión.

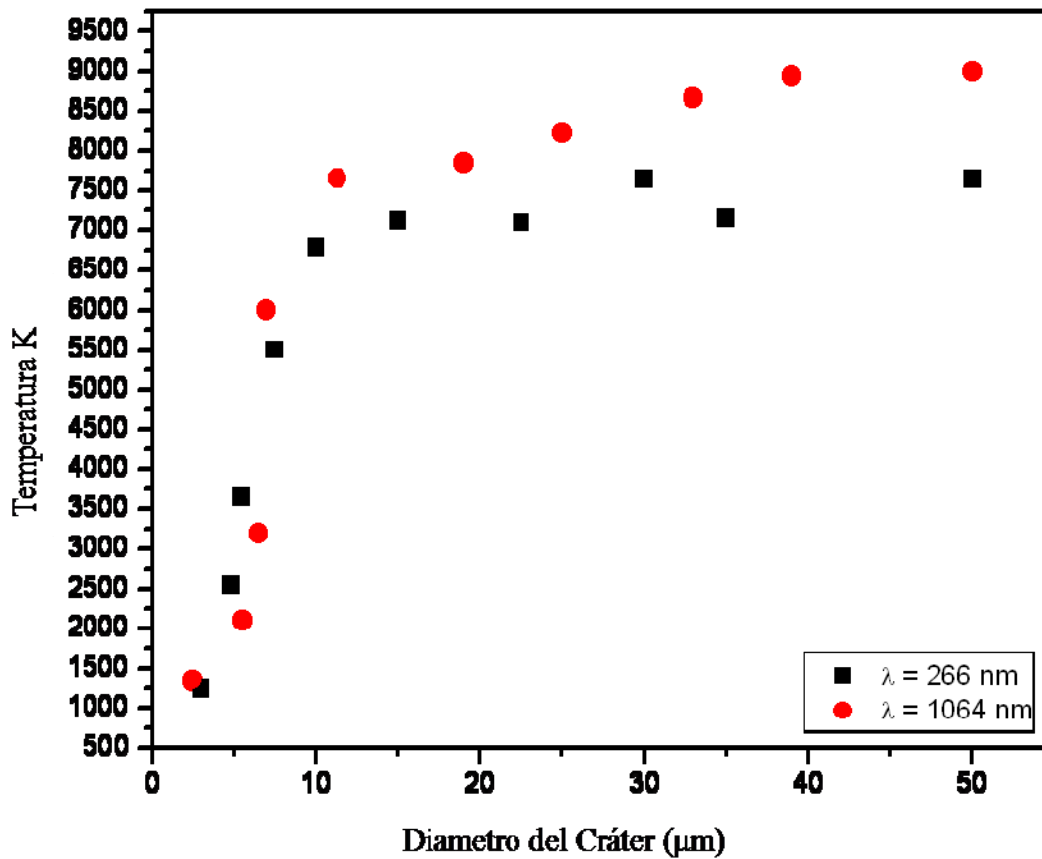


Figura 22: Relación entre la temperatura del plasma y el tamaño del cráter de ablación.

Estos dos aspectos parecen explicar suficientemente el hecho de que la señal de emisión es menor cuando menor es el tamaño del cráter. Pero nuevas dudas surgen en este punto, y es ¿Cuál es el motivo de la disminución de la temperatura del plasma?, y porqué a partir de un diámetro de 10  $\mu\text{m}$  e independientemente de la fuente de excitación la disminución es más drástica. La primera pregunta podría pensarse que tiene una respuesta en el hecho de que los cráteres más pequeños se generaron con menor energía y por lo tanto la energía suministrada en ablear el material y generar el plasma es menor lo que ocasionaría plasmas más fríos. Esta explicación luce satisfactoria y evidencias experimentales con otras fuentes de plasma como los plasmas de radiofrecuencia y los acoplados

inductivamente, muestra una dependencia entre la temperatura del plasma y la energía suministrada (independientemente de la fuente) para su generación.

Nos queda la otra pregunta y es porque a partir de 10  $\mu\text{m}$ . La posible explicación pareciera estar en el hecho de que teóricamente para los plasmas generados por láser se ha encontrado que debe existir una región de intercambio térmico entre el plasma ya el medio. Esta región para plasmas generados en aire esta reportada (REF) como de 2  $\mu\text{m}$  de diámetro, lo que podría indicar que a medida que el plasma se reduce de su fuente de emisión (se hace más pequeño) esta región de intercambio de conservarse del mismo tamaño tendría una mayor injerencia sobre la temperatura del plasma haciendo que este se enfríe más rápidamente. Para entender un poco más esto simplifiquemos el plasma por un momento y supongamos que un cráter de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro genera un plasma esférico de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro. Si calculamos el volumen de la esfera del plasma tenemos que  $V_{50} = 20312,5 \mu\text{m}^3$ , y la región de intercambio térmico seria una concha esférica de 2  $\mu\text{m}$  de espesor y radio interno de 50  $\mu\text{m}$ , lo que nos daría un volumen de  $V_{\text{concha}} = 2536,3 \mu\text{m}^3$ . Este valor representa el 12,5 % del tamaño del plasma. Los mismos cálculos pero ahora para un cráter de 10  $\mu\text{m}$ , nos darían que la relación porcentual entre la región de intercambio térmico y el plasma es de 174,5 %, lo que implica que la región de intercambio tiene un volumen de 1,7 veces el volumen del plasma. Si bien esto no demuestra fehacientemente que el plasma se enfría por este motivo más drásticamente después de los 10  $\mu\text{m}$  de diámetro por este motivo, si pareciera que es un factor a tomar en cuenta.

Los espectros de emisión de los plasma inicialmente mostraban que el plasma generado por una longitud de onda de excitación de 266 nm eran más intensos que los plasmas generados en las mismas condiciones de intensidad de radiación pero usando la radiación fundamental del ND-YAG de 1064 nm (Figura 23).

Este hecho ya ha sido reportado anteriormente (REF) encontrándose que este aumento en la intensidad de señal, es debido a un aumento en el tamaño del cráter tal y como se puede evidenciar en la Figura 24. La Figura 24 nos muestra los perfiles de los cráteres que generaron la señal de emisión

de la Figura 23. Es notoria la diferencia en la profundidad del cráter a pesar de lograr generar cráteres de igual diámetro, lo que conduce a un mayor volumen ableadado.

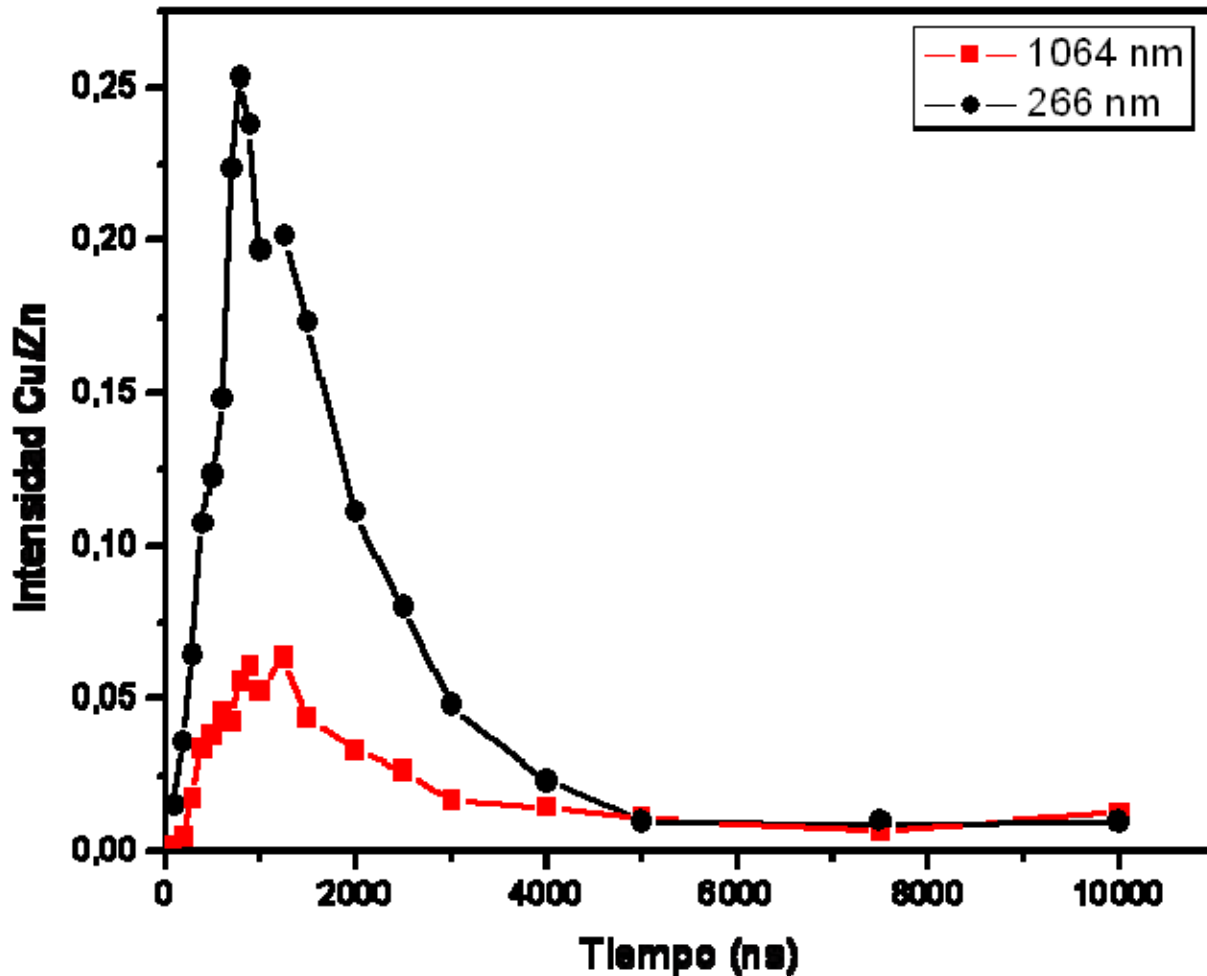


Figura 23: Intensidad de Emisión del plasma para la relación Cu I (521,82 nm) y Zn I (481,05 nm) en función del tiempo para dos distintas  $\lambda$  de excitación para cráteres de 7  $\mu\text{m}$  generados con 200  $\mu\text{J}$  de intensidad de radiación, en la condición de plano focal fijo.

Para demostrar que todo el aumento de señal es debida al incremento de materia en el plasma y debido a que la configuración experimental lo permitía, se jugó con la distancia focal de la muestra de forma tal que alterando el ángulo de incidencia de la radiación de 266 nm generamos cráteres de igual volumen con la misma intensidad de radiación para ambas longitudes de onda. La Figura 25 nos muestra los perfiles de los cráteres de ablación generados con 1064 nm y 266 nm



en esta nueva condición que llamaremos de volumen fijo. Es claro que ambos cráteres tienen el mismo volumen aproximado así que registramos los espectros de emisión en estas condiciones obteniéndose que ahora la relación Cu I/ Zn I era mayor para el caso en que la longitud de onda de excitación fue de 1064 nm (Figura 26).

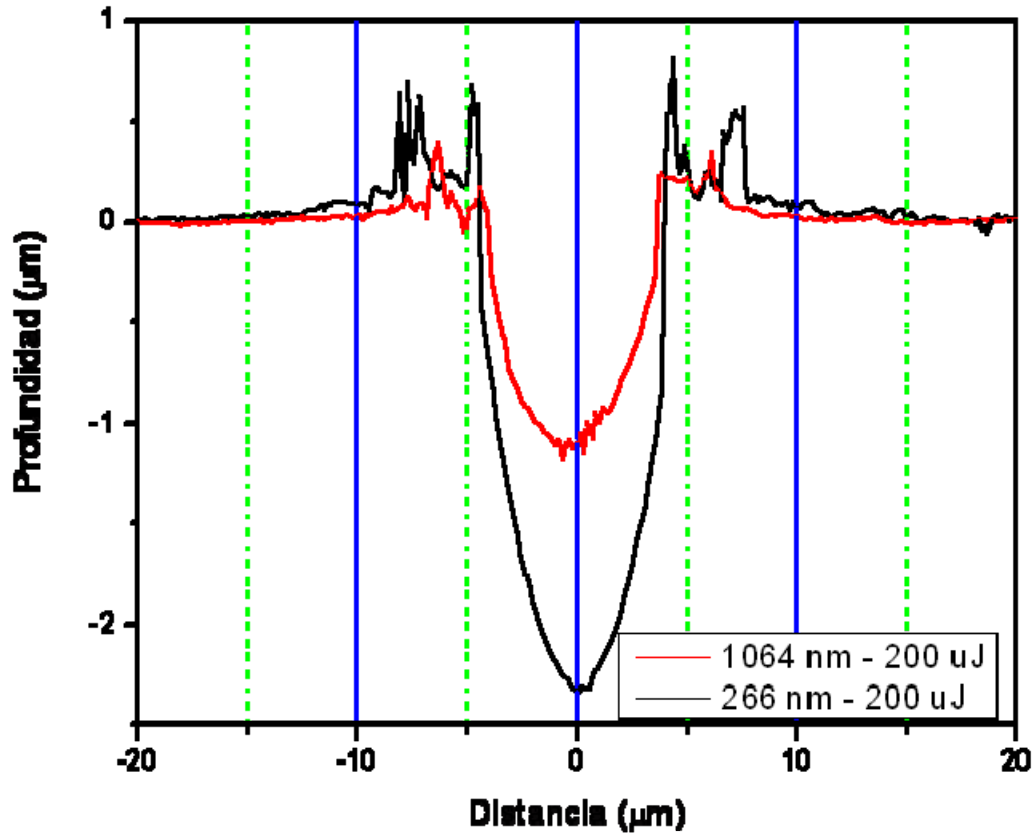


Figura 24: Perfil de Cráteres generados en la misma posición focal con la misma intensidad de radiación a dos  $\lambda$  distintas.

Estos resultados confirman el hecho de que a menor longitud de onda mayor es la eficiencia de la ablación (mayor material es removido), hecho que se le puede atribuir a la energía del paquete fotónico. Pero para mayores longitudes de onda la si bien la interacción radiación materia (blanco) es menor la interacción radiación plasma es mayor generando un calentamiento adicional al plasma que promueve la emisión de las especies atómicas presentes en el plasma.

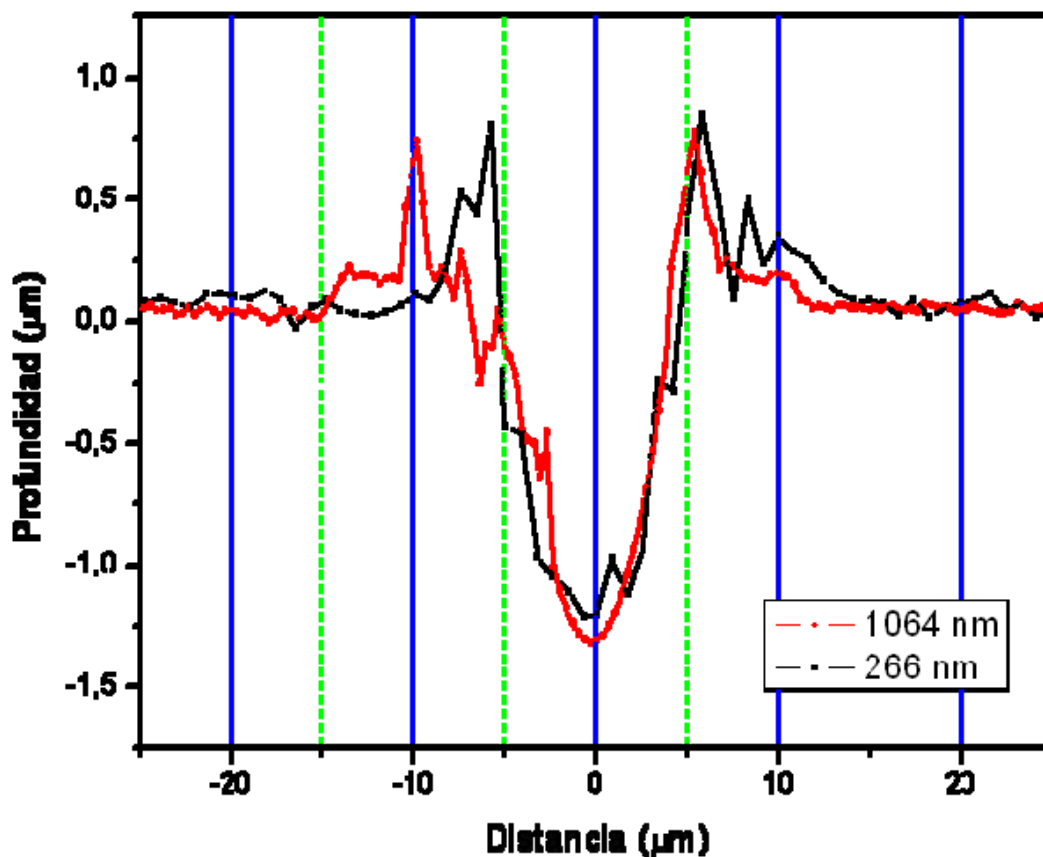


Figura 25: Perfil de los cráteres de ablación para dos  $\lambda$  distintos en la condición de volumen fijo.

#### RELACIÓN ENTRE EL TAMAÑO DEL CRÁTER Y LOS LÍMITES DE DETECCIÓN.

Si bien ya se había establecido en la sección anterior que el límite práctico para considerar una señal como buena era alrededor de  $7 \mu\text{m}$ , se realizó una aproximación gruesa para el cálculo de los límites de detección (sin la realización de curvas de calibración). Cabe destacar que por solo poseer un punto de la curva no es posible emplear el concepto de límite de detección formalmente. Por lo que sugerimos un valor paralelo que nos dé una idea de cómo sería la tendencia del LOD en caso de poder medirse. Para este punto entonces definiremos un límite de detección para el Cu y el Al a distintos cráteres (LOD<sub>c</sub>) tomando un punto de intensidad de señal al tamaño del cráter de interés (el cual proviene de la relación señal/fondo del máximo de emisión y posee una desviación estándar producto de 10 replicas) y considerando el segundo punto como cero más la desviación estándar

producto de las variaciones de la señal de fondo. El límite de detección (LOD<sub>c</sub>), entonces se toma como 3 veces la desviación estándar del ajuste lineal entre estos puntos más el valor del punto de corte obtenido por el ajuste lineal. Esto con el fin de tener una idea de cómo variaría el LOD para distintos tamaños de cráteres (Figura 27) encontrándose como era de esperar que el límite de detección aumentaba para diámetros de cráteres más pequeños y disminuía para cráteres mayores. Este hecho se debe a que para cráteres grandes la relación señal /ruido y la señal /fondo son mejores que para los cráteres pequeños.

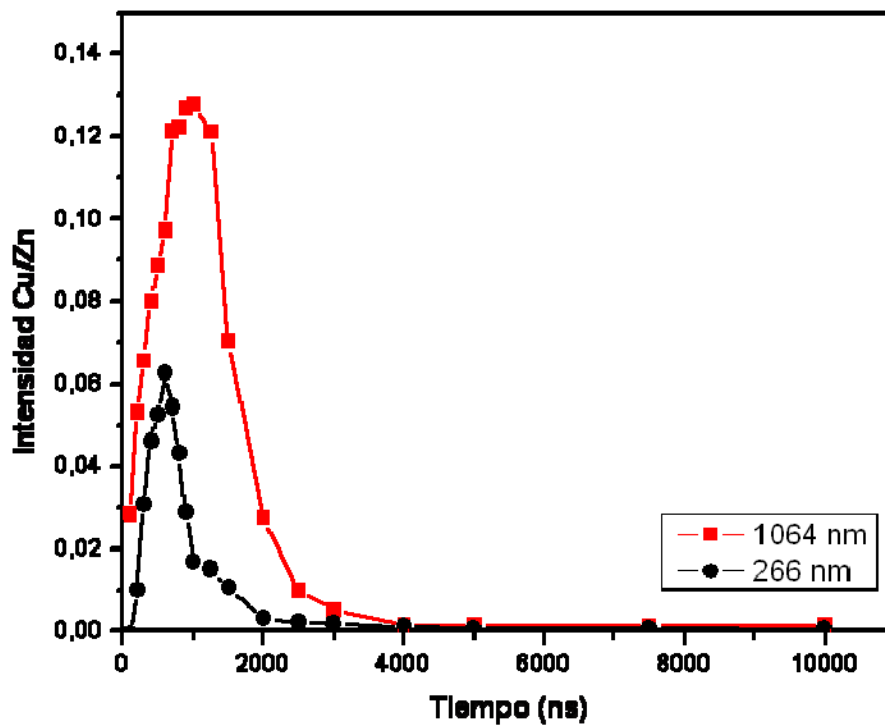


Figura 26: Intensidad de Emisión del plasma para la relación Cu I (521,82 nm) y Zn I (481,05 nm) en función del tiempo para dos distintas  $\lambda$  de excitación para cráteres de 7  $\mu\text{m}$  generados con 200  $\mu\text{J}$  de intensidad de radiación en la condición de volumen fijo.

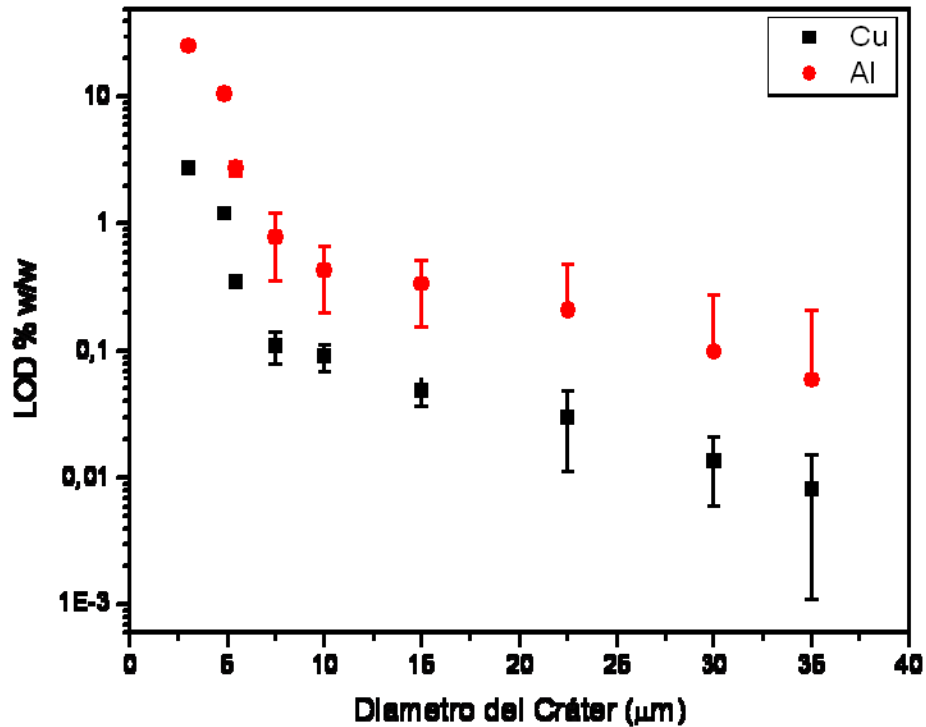


Figura 27: LOD versus Diámetro del Cráter.

---

### ESTUDIO DE LAS FIGURAS DE MERITO ANALÍTICAS.

---

La última parte de esta trabajo consistió en el estudio de las figuras de merito analíticas para la distintas series de estándares a dos tamaños de cráteres distintos, uno que podríamos llamar grande de 50  $\mu\text{m}$  y uno pequeño de 7  $\mu\text{m}$ , y a las dos longitudes de onda de interés 1064 nm y 266 nm. El estudio se realizó para los siguientes analitos, Plomo, Cobre, Aluminio y Zinc. Para estas curvas de calibración se tomó un tiempo de retardo de 850 ns y un ancho de ventana de 1  $\mu\text{s}$ . todas las señales están reportadas en función de su relación con el elemento matriz. Los cráteres de 50  $\mu\text{m}$  fueron realizados con una intensidad de radiación de 20  $\mu\text{J}$  y los de 7  $\mu\text{m}$  con 200  $\mu\text{J}$ .

De la Figura 28 a la Figura 32 se muestran las curvas de calibración obtenidas para los diferentes estándares. La Figura 28, nos muestra las curvas de calibración obtenidas para la relación Al/Zn a dos tamaños distintos de cráteres (50 y 7  $\mu\text{m}$ ) y para dos distintas longitudes de onda del haz de excitación (1064 y 266 nm), en la serie NIST 1736-1741.

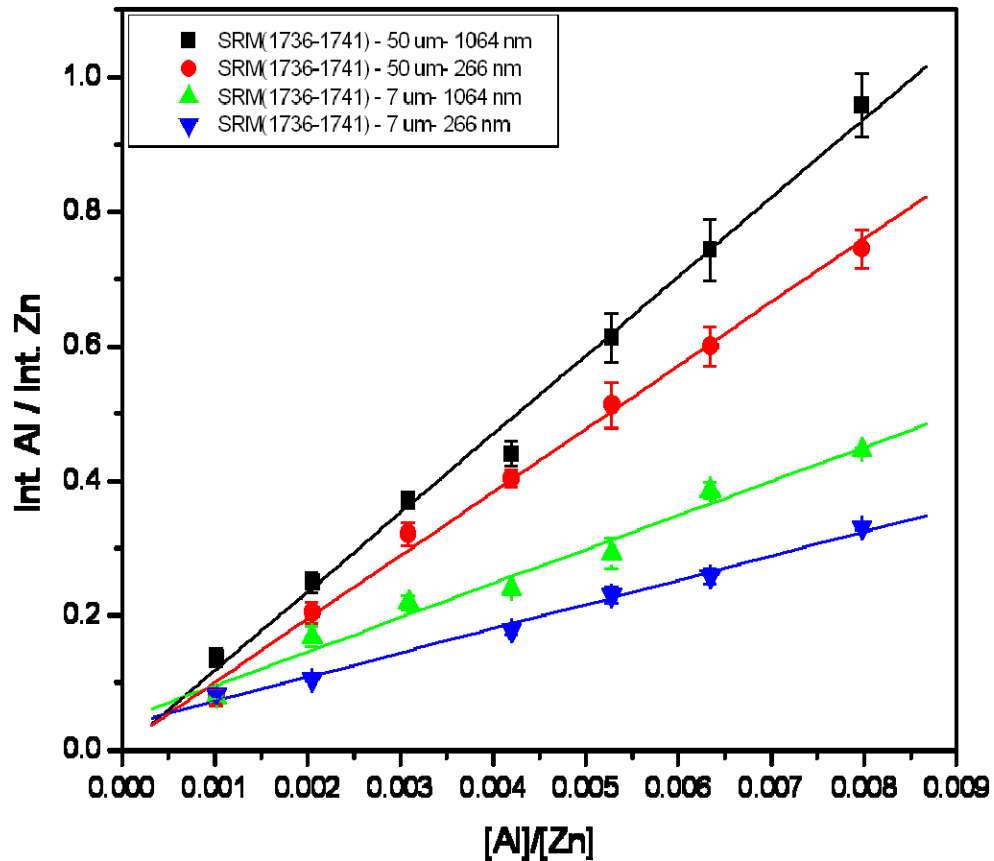


Figura 28: Curvas de Calibración para el Al en la serie NIST- 17XX.

Se observa, en esta figura que mientras mayor es el tamaño del cráter mayor es la sensibilidad de la curva, esto es debido al aumento que el aumento de masa en el plasma incrementa la señal de emisión mejorando la sensibilidad. El otro aspecto que podemos observar es que bajo las condiciones de trabajo en donde se fijo el volumen del cráter las curvas de calibración obtenidas a 1064 nm son más sensibles que las obtenidas a 266 nm, ese hecho fue explicado anteriormente. Recordemos que en el plasma mientras mayor es la longitud de onda mayor es la absorción de la radiación incidente por lo que el plasma se calienta mas, lo que contribuye a una mayor emisión de las especies presentes.

Similares resultados se observan para las curvas de calibración del Pb/Zn en la serie NIST 1736-1741 y Al/ Zn en la muestras NIST 625-630.

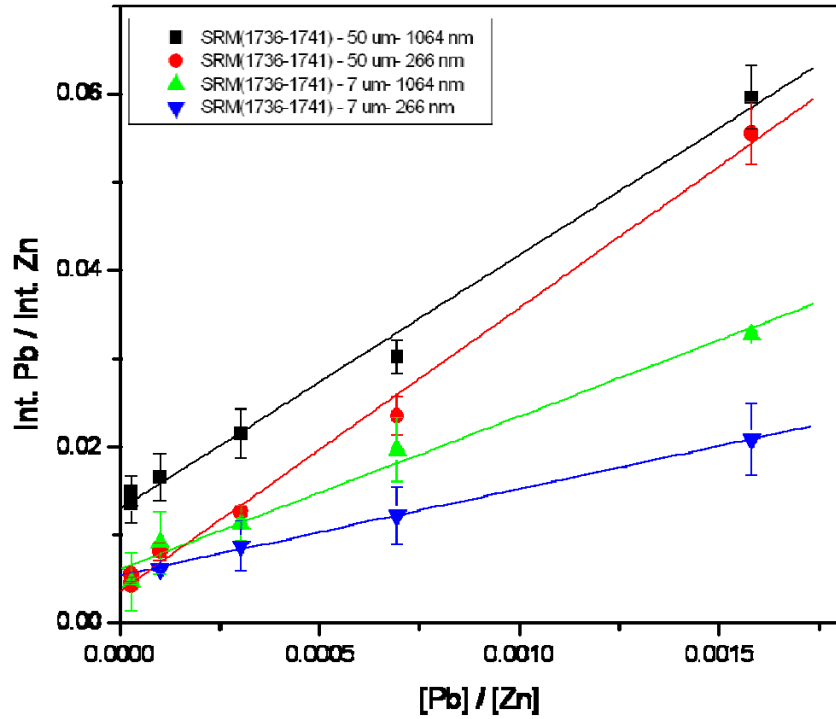


Figura 29: Curvas de Calibración para el Pb en la serie NIST- 17XX.

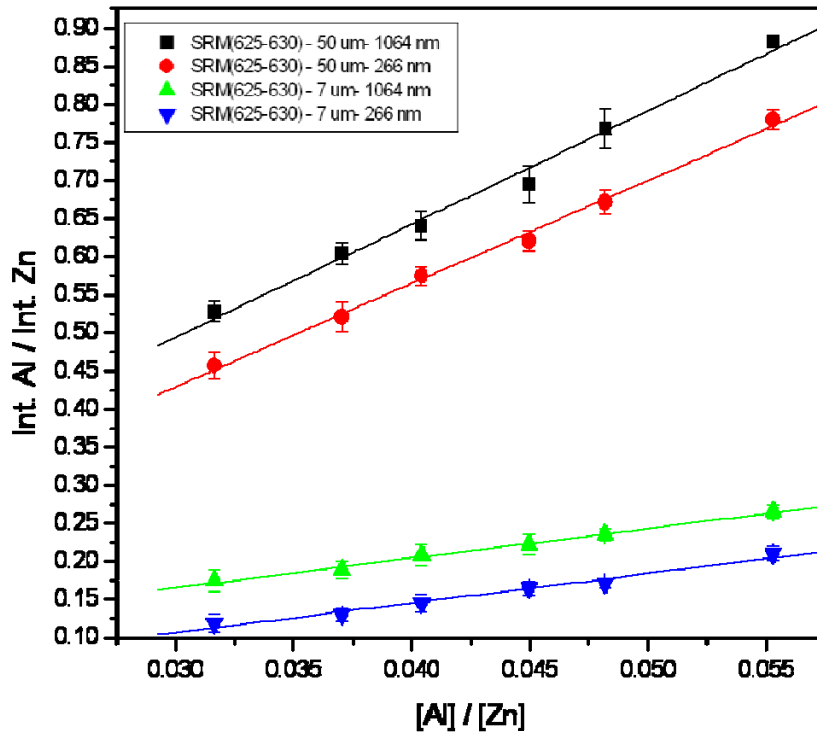


Figura 30: Curvas de Calibración para el Al en la serie NIST- 6XX.

Diferencias a este comportamiento se observa en los análisis de cobre tanto en la muestra NIST 1736-1741 como en las muestras binarias Cu/Zn. En estas muestras igual que en las curvas anteriores mientras mayor era el cráter más sensibilidad se encontraba en la curva de calibración (mayor pendiente). Con respecto a la longitud de onda de excitación no se encontró el mismo comportamiento que en los casos anteriores. Podemos ver en la Figura 31 que las curvas de calibración generadas con una longitud de onda de 266 nm tienen más pendiente y por lo tanto son más sensibles que las generadas con 1064 nm. Una posible explicación a este hecho podría ser la existencia de líneas de emisión del Cobre I, la línea 261,837 nm y la línea 276,637 nm ambas cercanas a la longitud de onda del láser incidente, lo que podría conllevar a una mayor absorción de la radiación por parte del cobre atómico que cuando se emplea la radiación 1064 nm que si bien calienta mas el plasma no induce una absorción de radiación en particular con el cobre, ya que este no posee líneas de emisión en esta región del espectro..

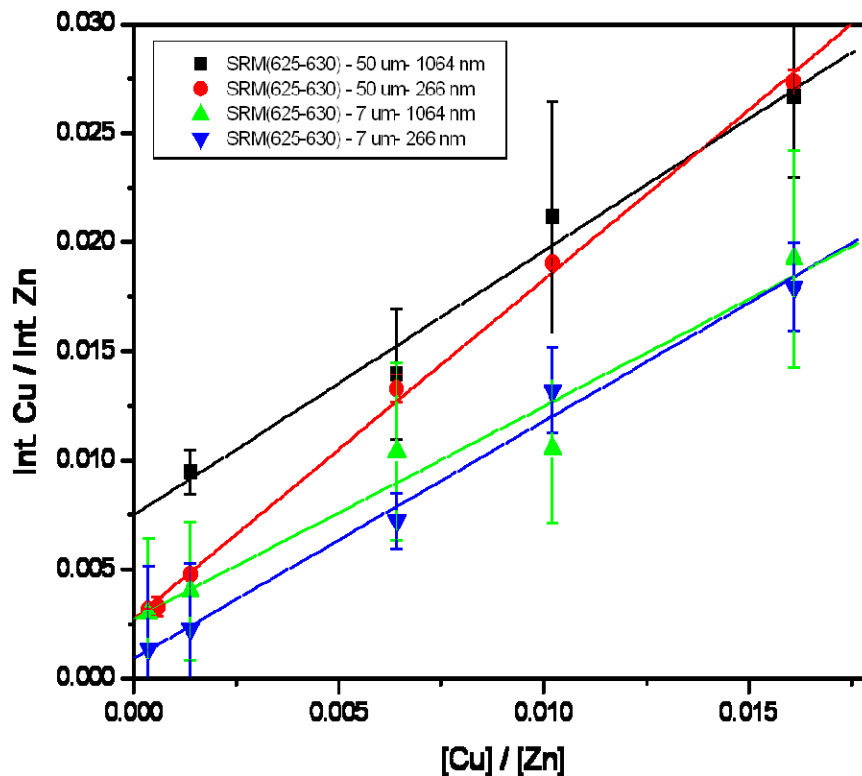


Figura 31: Curvas de Calibración para el Cu en la serie NIST- 6XX.

En el caso de la serie binaria Cu/Zn, (Figura 32) observamos en término de la pendiente (sensibilidad) que básicamente no hay diferencias entre las curvas de calibración generadas en estas condiciones. Esta matriz a diferencia de las series anteriores es mayoritariamente Cobre, mientras que en las otras era Zinc. Siendo esta la única diferencia real entre estas muestras es lógico suponer que existe un efecto matriz fuerte en el comportamiento de la ablación. Este efecto de la matriz no está del todo claro en este estudio debido a que uno esperaría que la matriz afectara principalmente a la cantidad de materia removida, así materiales más volátiles como matriz tenderían a sacar más material y materiales refractarios tenderían a remover menos. En estos experimentos el volumen del material ableadado se controló teniendo una fluctuación máxima del valor medio de un 15 %, por lo que no esperaríamos que la matriz afectara la cantidad de material removido y que las diferencias se debieran a los fenómenos físicos que están ocurriendo dentro del plasma.

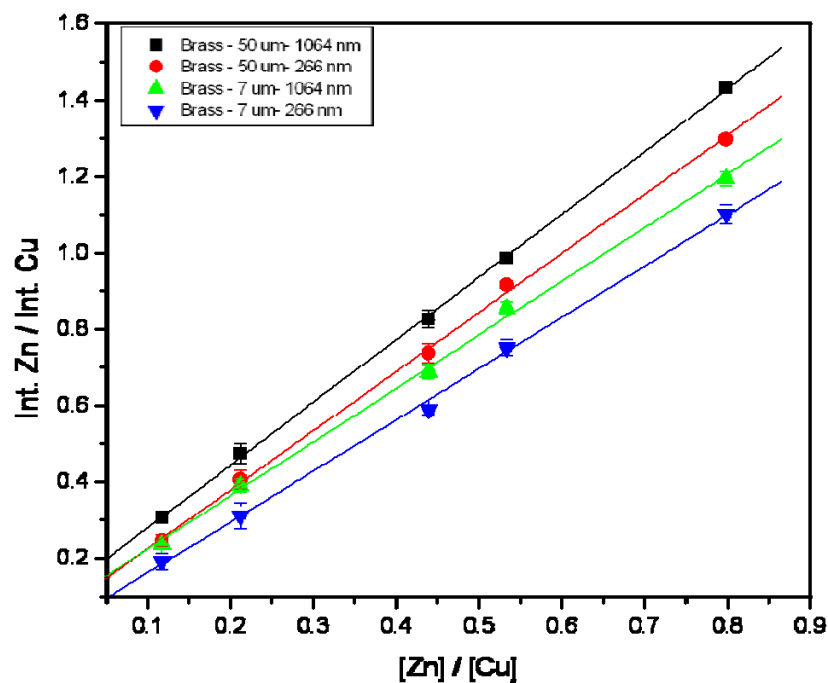


Figura 32: Curvas de Calibración para la relación Cu/Zn en los Estándares de Latón.



La Tabla 2, nos muestra los límites de detección para las distintas condiciones.

Tabla 2: Límites de Detección para las distintas Condiciones Experimentales.

Series	Spot	Energía	Longitud de onda	Elemento	L.O.D %	Er	rsd	L.O.D. (ppm)	Er
<b>1736-1741</b>	<b>50</b>	<b>20 mJ</b>	<b>1064</b>	<b>Al/Zn</b>	<b>0.0513</b>	<b>1.0239</b>	<b>1996.6</b>	<b>256</b>	<b>300</b>
1736-1741	50	20 mJ	266	Al/Zn	0.0319	0.0529	164	319	300
1736-1741	7	200 uJ	1064	Al/Zn	0.0588	0.0112	19.1	588	299
1736-1741	7	200 uJ	266	Al/Zn	0.0667	0.0115	17.2	667	191
1736-1741	50	20 mJ	1064	Pb/Zn	0.0083	0.0002	2.7	83	2
1736-1741	50	20 mJ	266	Pb/Zn	0.0056	0.0008	14.0	56	1
1736-1741	7	200 uJ	1064	Pb/Zn	0.0176	0.0019	10.5	176	3
<b>1736-1741</b>	<b>7</b>	<b>200 uJ</b>	<b>266</b>	<b>Pb/Zn</b>	<b>0.0061</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.6</b>	<b>61</b>	<b>0.1</b>
625-630	50	20 mJ	1064	Al/Zn	0.6040	0.33404	55.3	6040	2686
<b>625-630</b>	<b>50</b>	<b>20 mJ</b>	<b>266</b>	<b>Al/Zn</b>	<b>0.2222</b>	<b>0.1045</b>	<b>47.0</b>	<b>2222</b>	<b>299</b>
625-630	7	200 uJ	1064	Al/Zn	0.4615	0.0447	9.7	4615	102
625-630	7	200 uJ	266	Al/Zn	0.7895	0.8518	107.9	7895	306
625-630	50	20 mJ	1064	Cu/Zn	0.2500	0.0149	6.0	2500	2
<b>625-630</b>	<b>50</b>	<b>20 mJ</b>	<b>266</b>	<b>Cu/Zn</b>	<b>0.0387</b>	<b>0.0018</b>	<b>4.7</b>	<b>387</b>	<b>0.1</b>
625-630	7	200 uJ	1064	Cu/Zn	0.3000	0.0700	23.3	3000	2
625-630	7	200 uJ	266	Cu/Zn	0.1101	0.0429	38.9	1101	0.4
<b>625-630</b>	<b>50</b>	<b>20 mJ</b>	<b>1064</b>	<b>Pb/Zn</b>	<b>0.0017</b>	<b>0.0001</b>	<b>6.3</b>	<b>17</b>	<b>0.5</b>
<b>Latón</b>	<b>50</b>	<b>20 mJ</b>	<b>1064</b>	<b>Zn/Cu</b>	<b>1.4634</b>	<b>0.09</b>	<b>6.2</b>	<b>14634</b>	<b>182</b>
Latón	50	20 mJ	266	Zn/Cu	1.9355	0.2515	13.0	19355	283
Latón	7	200 uJ	1064	Zn/Cu	2.1429	0.2219	10.4	21429	263
Latón	7	200 uJ	266	Zn/Cu	2.2388	0.6961	31.1	22388	285

Las condiciones en donde por muestra y elementos fueron las que se obtuvieron mejores límites de detección se encuentran remarcadas en la Tabla 2, como podemos observar no existe una tendencia clara, que nos permita predecir cuales serian las mejores condiciones para obtener la mejor curva de calibración.

Finalmente, para observar el efecto de la matriz sobre las curvas de calibración para ver si es posible mezclar curvas de distintas series para obtener curvas de calibración extendidas de mayor rango lineal, se graficaron las curvas de calibración para las mismas condiciones pero en matrices distintas. La Figura 33, nos muestra las curvas de calibración para la relación Pb/Zn, generadas en cráteres de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro y longitud de onda de 1064 nm para las series NIST 1736-1741 y NIST 625-630.

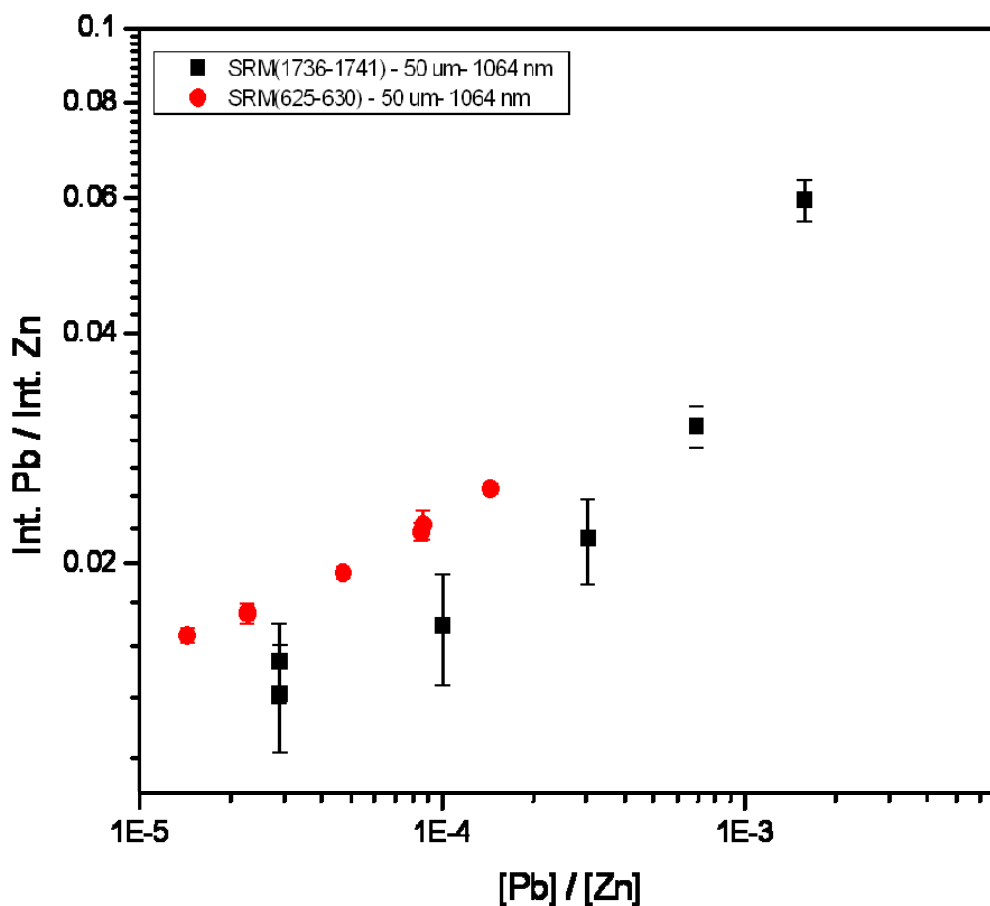


Figura 33: Curvas de calibración para el plomo, generadas con una longitud de onda de excitación de 1064 nm y un tamaño de cráter de 50  $\mu\text{m}$ , en las series NIST 1736-1741 y NIST 625-630.

Similar resultado se encontró para los demás elementos, en la Figura 34, podemos observar las curvas de calibración para la relación Al/Zn en las muestras NIST 1736-1741 y NIST 625-630 para los dos distintos tamaños de cráteres y una longitud de excitación de 266 nm.

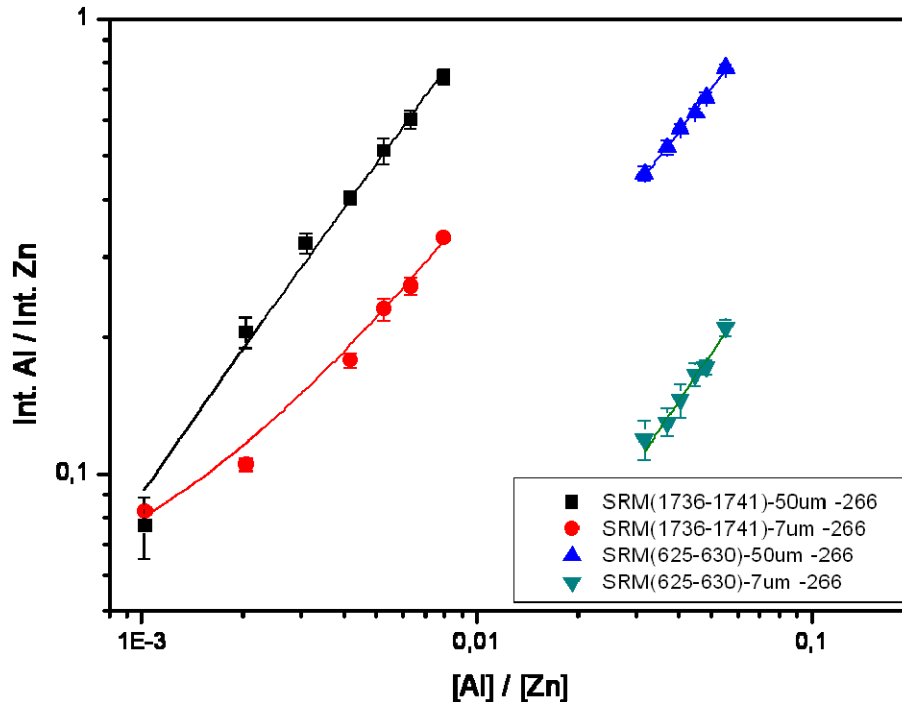


Figura 34: Curvas de calibración para el Aluminio, generadas con una longitud de onda de excitación de 266 nm y un tamaño de cráter de 50  $\mu\text{m}$  y 7  $\mu\text{m}$ , en las series NIST 1736-1741 y NIST 625-630.

Es claramente observable la no posibilidad de generar curvas de calibración extendidas. Por lo que el efecto de matriz está presente en la técnica de LIBS en muestras solidas independientemente del tamaño del cráter y de la longitud de onda que se emplee para su estudio. Estos resultados conllevan a buscar métodos alternativos que disminuyan la dependencia de la señal de LIBS con la matriz con la finalidad de poder obtener resultados más acordes con la realidad de las muestras. En esta vía es que en los próximos capítulos plantearemos estudios similares pero empleando la configuración de dos pulsos para la ablación buscando mejorar las características del plasma y en consecuencia esperando obtener mejores figuras de merito.

## CONCLUSIONES

---

Es posible enfocar el láser hasta los valores predichos por los límites de Airy o límites por difracción. Encontrándose en estas condiciones una fuerte dependencia directamente proporcional entre el diámetro del cráter y la intensidad de radiación incidente. El menor cráter obtenido con 1064 nm como longitud de onda incidente fue de  $1,7 \mu\text{m}$  y cuando la longitud de onda fue de 266 nm el menor cráter que se pudo medir fue de 600 nm quedando la duda si se lograron generar cráteres de menor tamaño, los cuales no fue posible medir debido a la falta de un equipo con la resolución necesaria para este fin tal y como un AFM (atomic Force Microscopy).

A menor longitud de onda en iguales condiciones de foco y energía el volumen del cráter de ablación es mayor, lo que conlleva a una mayor emisión del plasma. Pero si variamos la posición focal de forma tal de igualar los volúmenes de los cráteres encontramos que a mayor longitud de onda mayor emisión del plasma.

No se encontró evidencia de plasma para cráteres inferiores a  $2 \mu\text{m}$  para 1064 nm y  $1 \mu\text{m}$  para 266 nm, a pesar de que existe evidencia de remoción del material sobre el blanco (existe sobre el blanco un cráter producto de la interacción radiación - materia).

Al igual que con las curvas de intensidad de emisión versus densidad de energía, en las curvas del tamaño del cráter versus la intensidad de emisión, se observa un punto de quiebre o roll-off. Que para las condiciones de este estudio se encontró cercano a los  $10 \mu\text{m}$  de diámetro del cráter.

La temperatura electrónica del plasma sigue un comportamiento similar a la intensidad de emisión del plasma, por lo que disminuye drásticamente cuando los cráteres son menores a los  $10 \mu\text{m}$ .

A mayor tamaño del cráter mayor emisión del plasma y en consecuencia existe una mayor sensibilidad en las curvas de calibración.

El efecto matriz sigue presente bajo las condiciones de estudio. No se encontró evidencia de dependencia del efecto matriz con el tamaño del cráter.

---

## CAPITULO II

---

### ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR UN DOBLE PULSO DE LÁSER (DP-LIBS):

---

La espectroscopia por doble pulso láser es una variante de la técnica de LIBS, la cual surge como repuesta a los pobres límites de detección de la técnica original. Esta variación introduce un segundo pulso del láser resuelto en el tiempo, con un retardo controlado con respecto al primero, de forma tal de excitar el plasma generado por el primer pulso y de esta forma incrementar la emisión de las especies en el plasma provocando en consecuencia un aumento en la relación señal-ruido que permite mejorar los límites de detección.

Históricamente, el doble pulso aparece primero como un medio de mejorar el análisis por LIBS en muestra líquidas transparentes, en donde el coeficiente de absortividad para la radiación visible es muy pobre, o en sistemas de sólidos sumergidos en líquidos en donde se observa una considerable mejoría de la señal de emisión, tal como se muestra en los trabajos de Nyga et al<sup>9</sup>, el cual empleando dos láseres Excimeros de Cloruro de Xenón (308 nm y 30 ns), por medio de fibras ópticas de cuarzo tanto para llevar los haces de bombeo como para la recolección de la señal de emisión del plasma, tal como se muestra en la Figura 35, en donde hay un aumento significativo de la señal de emisión del sistema de doble pulso en comparación con el de pulso simple, cuando hace incidir la radiación sobre una muestra de calcita sumergida en agua.

Otro ejemplo de esta magnificación de la señal para muestras sumergidas es el trabajo de De Giacomo et al<sup>10</sup>. De Giacomo et al en el año 2005 trabajaron con sistemas de muestras de bronce sumergidas en agua, encontrando un aumento significativo de la relación señal-ruido, tal como se muestra en la Figura 36. Estos y otros investigadores encuentran que cuando un haz láser incide sobre un líquido o sobre un sólido sumergido en un líquido, la explosión del material, es fuertemente

impedida por la frontera líquido – plasma, por lo que las líneas de emisión atómicas poseen un tiempo de vida más corto que si se formara el plasma contra un gas.

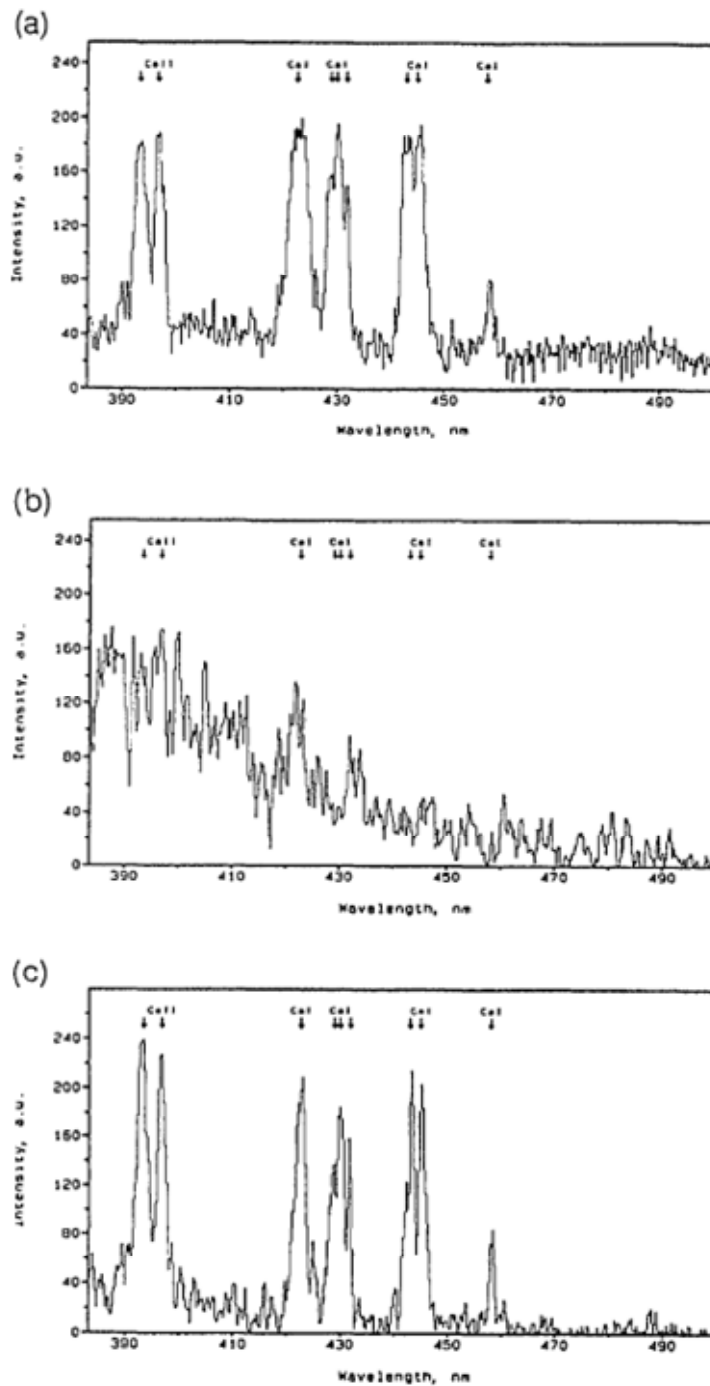


Figura 35: Espectros de emisión óptica de la calcita (a) en aire, (b) en agua usando la técnica de LIBS y (c) en Agua usando la técnica de Doble pulso LIBS, las flechas marcan las longitudes de ondas que identifican las líneas del Calcio. La energía del pulso fue de 10 mJ para todos los espectros.

En 1998, St-Onge et al<sup>11</sup>, introducen la técnica de doble pulso en sólidos rodeados de aire encontrando el mismo efecto de aumento en la señal de emisión, además de una disminución en la desviación estándar relativa de las medidas lo que se traduce como una mejora en la reproducibilidad de la señal de emisión, tal como se muestra en la Tabla 3, cuando trabajo con muestra estándares de aleaciones de aluminio, empelando un solo láser de Nd:YAG, modificado para trabajar en la modalidad de pulso simple o doble pulso.

La Tabla 3, nos muestra claramente que existe una mejora de alrededor de un 50 % en la reproducibilidad (precisión) de la medidas y un aumento en las señal de emisión atómica de por lo menos tres veces el valor para LIBS de un sólo pulso.

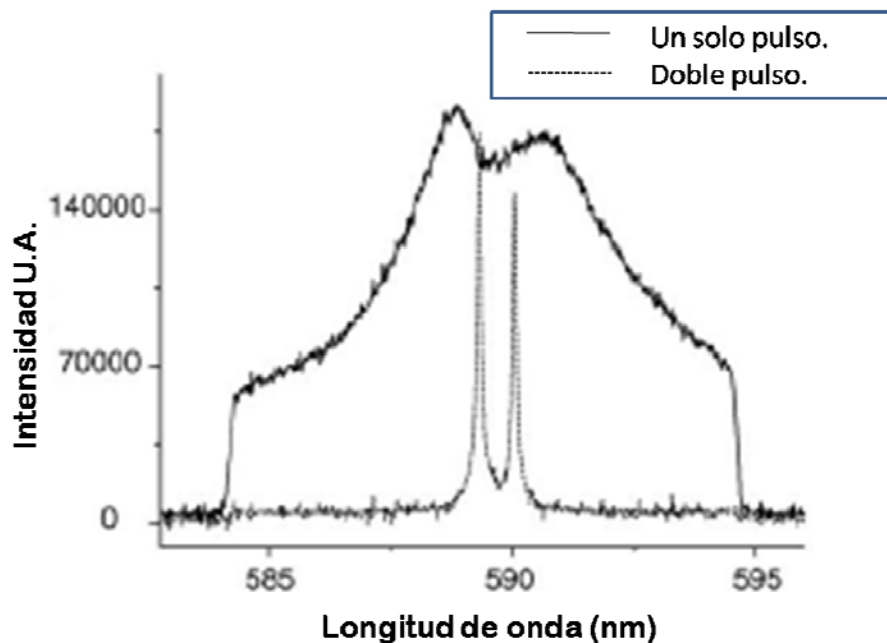


Figura 36: Aumento de la señal de emisión de una muestra de cobre sumergida en agua, en una configuración de un solo pulso y cuando se emplea el doble pulso.

St-Onge et al, realizan además un estudio de la dependencia de la intensidad de las líneas de emisión con el retraso entre los pulsos, encontrando un tiempo óptimo entre pulsos en donde la intensidad de la señal es máxima. La Figura 37 nos muestra como fue la variación de la intensidad de



emisión de la línea 281.6 nm del aluminio a distintos retraso entre dos pulsos de radiación 1064 nm provenientes del mismo láser (Un láser de Nd-YAG, 1064 nm, 10 ns u 10 Hz), de forma tal que el primer pulso ocurrió a un tiempo de -0.7  $\mu$ s y el tiempo de salida del segundo pulso se muestra en la figura. Claramente se observa en esta figura que entre un tiempo de 0,3 a 0,4  $\mu$ s después del tiempo que denominamos cero (es decir entre 10 y 11  $\mu$ s después del primer pulso), se alcanza un máximo de emisión atómica para esta línea del aluminio. Este tipo de evidencias abre un enorme panorama de variables adicionales que pueden afectar las señales de emisión atómica cuando se emplea la técnica de doble pulso LIBS.

En muchos trabajos la excitación por doble pulso ha sido estudiada mediante el empleo de un único láser<sup>11,12</sup>, en otros experimentos se han empleado dos láser como fuentes de excitación<sup>13,14</sup>. Este último caso si bien involucra dos fuentes de excitación que desde el punto de vista económico, puede parecer exagerado, permite una gran flexibilidad en el arreglo de salida de los dos láseres, como lo es la geometría de salida de los haces, la energía y el retraso entre los pulsos y la longitud de onda de estos.

**Tabla 3: Comparación de algunos elementos presentes en la aleación de aluminio 8006, entre la intensidad promedio y la desviación estándar relativa de las líneas obtenida por un solo pulso o por un doble pulso retrazado 0,7  $\mu$ s.**

Elemento	Longitud de onda (nm)	Concentración (ppm)	Un Pulso		Doble Pulso	
			I (UA)	RSD (%)	I (UA)	RSD (%)
Fe	281.33	16000	446	19.8	1277	9.00
Mg	285.21	41	1142	19.6	4464	6.81
Mn	279.83	5300	2758	14.0	10772	5.59
Si	288.16	2500	1169	15.9	3757	6.03
Sn	284.00	150	90	25.5	311	12.4

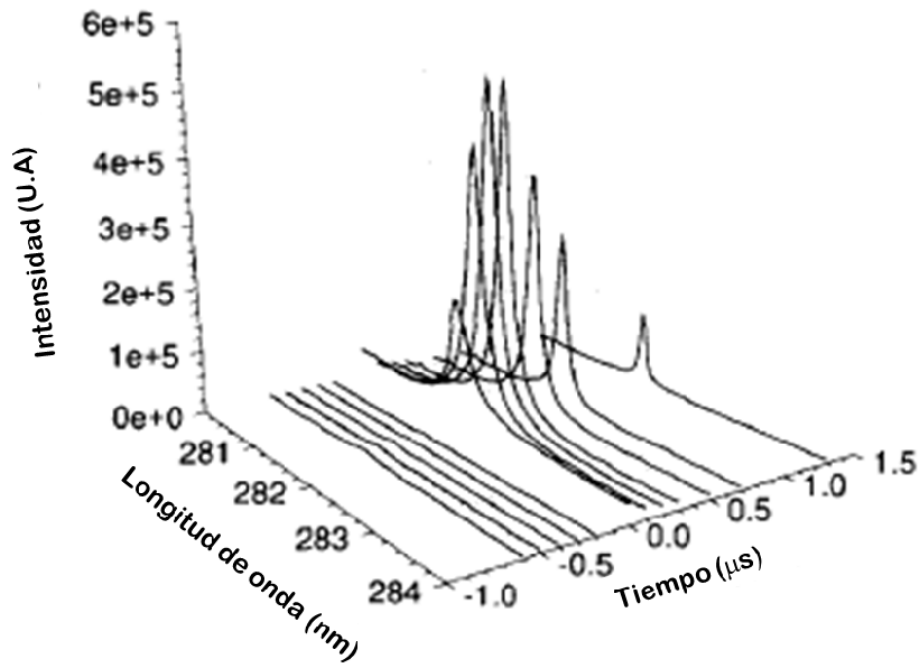


Figura 37: Evolución temporal del espectro de la línea atómica de Al II (281.6 nm), durante un doble pulso láser sobre una aleación de aluminio. El primer pulso ocurre a  $-0.7 \mu\text{s}$  y el segundo varía desde  $t = 0$  hasta  $1,2 \mu\text{s}$ .

El arreglo geométrico del experimento de DP-LIBS empleando dos láseres ha sido estudiado por varios grupos de investigadores. Así se han realizado montaje experimentales en donde los haces viajan por el mismo camino y en dirección perpendicular a la muestra (Geometría Colinear o Paralela)<sup>13,15</sup>, o arreglos en que un láser incide normal a la superficie de la muestra y el segundo pulso viaja perpendicular a esta (Geometría Ortogonal)<sup>14,16</sup>, de forma de incidir directamente en la nube de átomos, partículas e iones que son generados por el primer pulso. Finalmente también se reportan configuraciones pueden ser colocado a distintos ángulos de incidencia sobre la muestra que generalmente varían entre 30 y 50 grados<sup>9</sup>. En la Figura 38 se resumen algunas las configuraciones empleadas en donde se muestran claramente la disposición de ambos láser con respecto a la muestra. Los resultados de estos estudios no son aún concluyentes, pues aún no se reportan estudios comparativos entre diferentes configuraciones. De hecho los resultados no pueden ser comparados pues emplean diferentes tipos de láser, longitudes de ondas, fluencias etc. que dificultan la comparación.

Muchos trabajos en DP-LIBS reportan el uso de la misma longitud de onda para los dos pulsos<sup>17,18</sup>. St-Onge et al<sup>13</sup>, proponen la combinación de un pulso de UV para incrementar la eficiencia de ablación y un pulso de IR para maximizar la eficiencia del “recalentamiento del plasma”. En este trabajo St-Onge et al encuentran que una secuencia de pulso UV proveniente del cuarto armónico de un láser Nd-YAG (266 nm), seguido de un segundo pulso de la frecuencia fundamental de un segundo láser de Nd-YAG (1064 nm), produce cráteres sobre la muestra más profundos (mayor cantidad de material ableadado) y bajo ciertas condiciones produce un aumento de la señal mayor que el que se observa cuando el plasma es generado por una secuencia de pulsos en el Infrarrojo cercano. Encuentran además que comparado con LIBS de un solo pulso el aumento de la señal para la línea 288.16 nm del Si I es de unas 30 veces mientras que para la línea 281.62 nm del Al II es de unas 100 veces para la misma energía.

Pu et al<sup>19</sup> realizaron un trabajo similar al de St-Onge, pero emplea dos láseres distintos un láser excimer de ArF con longitud de onda 193 nm y 10 ns de duración del pulso, como fuente de pre-ablación y un segundo láser de Ng:Yag en su frecuencia fundamental. Encontrando resultados similares a los de St-Onge cuando trabajaron con muestra acuosa de nitrato de plomo. Scaffidi et al<sup>20</sup>, realizan una variación e incorporan además de dos longitudes de ondas distintas, pulso de duración distintas, en su trabajo ellos combinan pulso de nanosegundos de 1064 nm con pulsos de femtosegundos a 800 nm encontrando también un aumento de las señales de emisión.

La razón por la que la técnica de doble pulso incrementa la emisión de las líneas atómicas del plasma no está del todo clara y de hecho algunos autores han observado una disminución de algunas líneas de emisión con esta técnica. Un ejemplo de esto se encuentra en el trabajo de Colao et al<sup>12</sup>, en el cual se observa una disminución de la línea de emisión iónica del nitrógeno cuando se emplea el doble pulso láser en una configuración colineal de un solo láser de nanosegundos. Estas “contradicciones” reportadas por varios autores en los resultados experimentales han llevado a la realización de varios tipos de trabajos en esta línea recientemente. Otra variable experimental a considerar es la ubicación del punto focal del ambos láser con respecto a la posición de la muestra, es

decir que ambos láseres se enfocan en un punto común o desfasados con respecto a la muestra, esto con el objeto de variar el punto en donde se concentra la máxima densidad de potencia o fluencia de los haces.

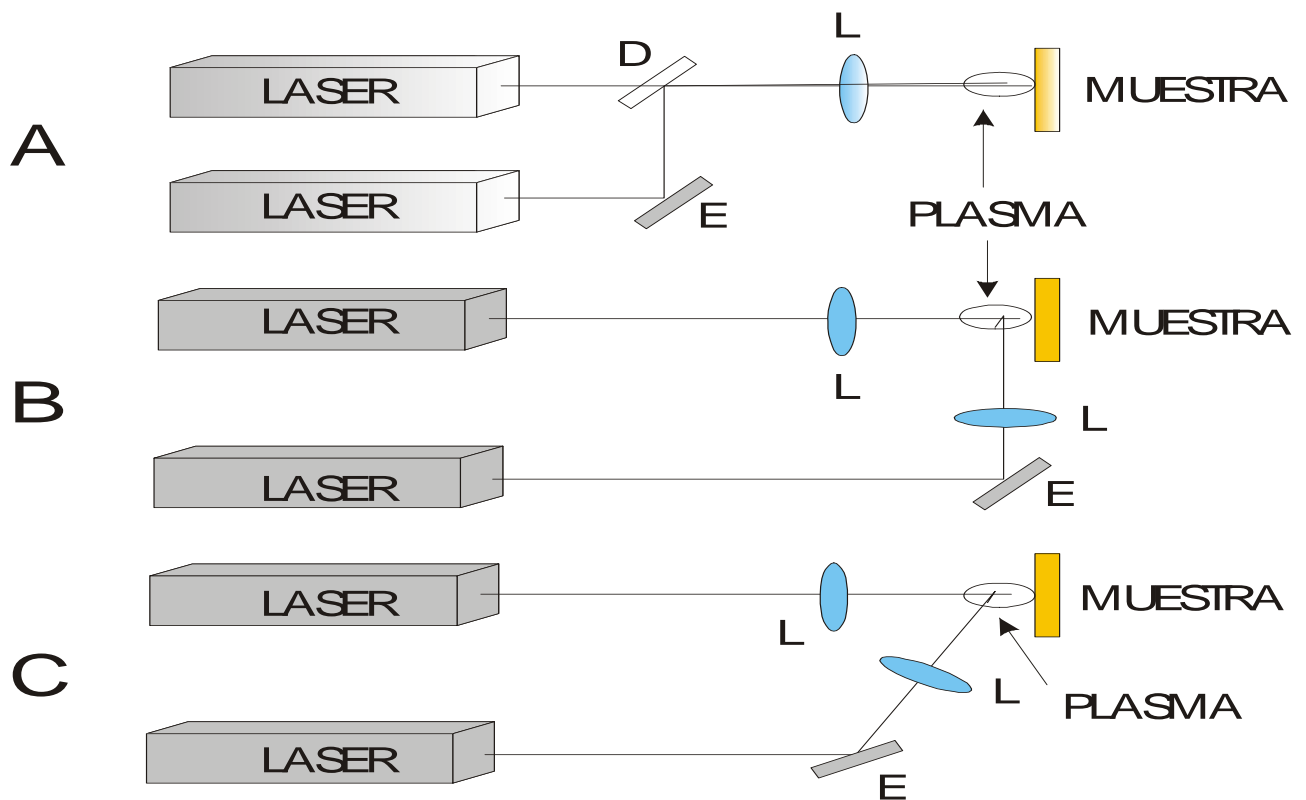


Figura 38: Representación de los distintos arreglos geométricos posibles para los sistemas de doble pulso, (A) Geometría Colinear, (B) Geometría Ortogonal, y (C) Haces inclinados. En esta representación: L es lente, E, es espejo y D es Divisor de Haz.

Por otra parte J. Gonzalez et al<sup>21</sup>, reportan la aplicación de la técnica de ablación láser con doble pulso con un ICP-MS. Estos investigadores empleando un solo láser de Nd-YAG (266 nm), acondicionado para generar doble pulsos, en una geometría colinear, como sistema de introducción de muestra a un ICP-MS, encuentran que en muestras de latón, el primer pulso del láser promueve la remoción del material del blanco y el segundo pulso rompe el material ablaado en unas partículas mucho más pequeñas, por lo que mejora la propiedades de transporte al sistema de detección y al ser

el tamaño de las partículas más finas y con una distribución de tamaño más estrecha se mejora la estabilidad del ICP. Esta modificación con respecto a la técnica de LA-ICP-MS, mejora la intensidad y precisión de las medidas del ICP-MS, no por la adición de más material ableadado al sistema, sino por la “digestión” del aerosol original. Encontrándose que la desviación estándar relativa de la señal mejoró en unas cinco veces y la intensidad de la señal unas dos veces. Es evidente que estos resultados indican que las figuras de mérito analíticas son aún mejorables y abre el camino para la realización de estudios sistemático para ello.

Una conclusión de la revisión bibliográfica realizada evidencia que el campo de la ablación láser con dos pulso o doble pulso hay cabida para realizar estudios sistemáticos que contribuyan a evaluar su potencialidades y que conduzcan a la mejora de la figuras de mérito analíticas tales como reproducibilidad, relación señal ruido y límites de detección entre otras. En particular en la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma Inducido por Láser (LIBS) que claramente requiere de mejoras a fin de lograr aplicarla como técnica rutinaria de análisis disponiendo de figuras de mérito analíticas aceptables. Es por ello que en el presente trabajo nos planteamos como objetivo principal el estudio sistemático de algunas de variables que puedan determinar la sensibilidad y reproducibilidad de las técnicas espectroscopia de emisión atómica en plasmas inducidos por el láser (LIBS) y de la ablación láser como método de instrucción de muestras sólidas en plasma de acoplamiento inductivo con detección óptica o detección de masas (LA-ICP-AES, LA-ICP-MS).

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

### MONTAJE EXPERIMENTAL.

---

El diagrama del montaje experimental empleado es mostrado en la Figura 39. Dos láseres de Nd:YAG Marca: Continium modelos: Surelite 10 y Surelite 20 con una frecuencia de pulsos de 10 Hz y ancho de pulso de 8 ns, son dirigidos mediante el empleo de espejos dicroicos hacia una cámara abierta a presión atmosférica y enfocados sobre los blancos de interés. El montaje de sistema fue dirigido a la conformación de una configuración geométrica colinear de los dos pulsos de los láseres. Se realizaron variaciones de la energía de los láseres entre 10 y 160 mJ con el fin de establecer la relación optima de intensidades de radiación entre el primer pulso y el segundo.

La longitud de onda del primer laser fue fijada en su segundo armónico (532 nm) y la del segundo laser fue variada a 1064 nm, 532 nm y 355 nm (fundamental, segundo armónico y tercer armónico respectivamente). Ambos láseres fueron enfocados sobre la muestra por medio de una lente acromática de cuarzo de distancia focal 200 mm y el punto focal de los láseres fue localizado a 1 mm por debajo de la superficie de la muestra, esto con el fin de evitar la ablación del aire en frente de la superficie del blanco.

La Radiación de emisión del plasma fue colectada y dirigida a un espectrómetro por medio de una combinación de una lente esférica de cuarzo (colectora) y una lente cilíndrica de cuarzo (enfoque). La justificación de la lente cilíndrica es incrementar la cantidad de radiación sobre la rendija de entrada y al ella generar un patrón de línea, este podía ser alineado con la rendija del espectrómetro, minimizando la pérdida de radiación. Se empleo un espectrómetro tipo Czerny-Turner (Spex 500M) equipado con una red de difracción de 3600 líneas/mm. La

emisión espectral fue finalmente detectada mediante un dispositivo de carga acoplada CCD de 512 x 512 píxeles, Marca: Hamamatsu, modelo: C7041. La CCD fue modificada de su funcionamiento normal (mediante la manipulación del hardware) para que pudiera aceptar la entrada de una señal de disparo (trigger) y mediante un programa realizado en Labview se controló el tiempo de integración. El menor tiempo de integración que permitía la combinación de CCD y tarjeta de captura de datos fue de 20 ms, siendo este el tiempo final de integración empleado.

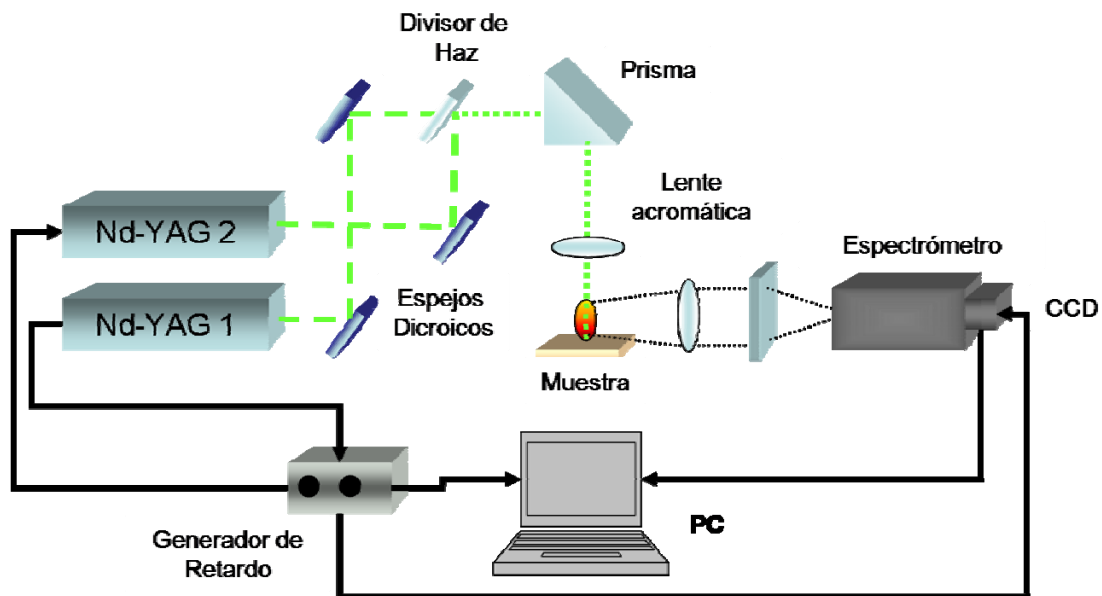


Figura 39: Diagrama del montaje experimental.

Los láseres fueron también modificados y se les creó una interfaz que permitiera el control externo de los disparos del laser. El control de disparo de los láseres era independiente permitiendo disparar a voluntad cualquiera de los láseres. La interfaz creada permitía el control manual de los láseres y el control por medio de una tarjeta de salida de datos de una PC. El control de retardo entre los pulsos de cada laser se realizó mediante un sistema “casero” de control de retardo, basado en relaciones carga-resistencia (circuitos RC), que permitía retrasar

la señal de disparo del segundo pulso a través de la señal inicial de disparo del primer pulso. Los tiempos de disparo podían variar de 0 a 200  $\mu$ s.

En este trabajo se estudiaron cuatro series de materiales estándares de referencia del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología y los Estándares Químicos Británicos (NIST y BCS respectivamente, por sus siglas en inglés).

Estas series de estándares poseían diversas matrices. Las matrices fueron Aleación de Zinc fundido, aleaciones de Aluminio, aleaciones de Zinc y Aluminio y latones (Cu/Zn). La composición certificada de estas series se muestra en la Tabla 4. Todas las muestras fueron cortadas en cuadrados de 5 mm x 2mm de espesor y fueron pulidas hasta un abrasivo de 1200 grid.

El sistema porta-muestras garantizaba que la posición en Z (posición focal) de la muestra fuera igual independientemente del espesor de esta. Este sistema estaba soportado por una base de traslación mecánica X-Y que permitía al operador manualmente colocar la muestra en una superficie fresca para cada nueva medida.

---

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

Considerando que el Plomo (Pb), poseía composición certificada por las cuatro series y sus concentraciones variaban en un rango relativamente grande de 0,8 % a 0,0014%, se eligió este elemento para realizar el estudio de la influencia de la matriz sobre las curvas de calibración. Otros elementos además del Plomo como el Aluminio, Cobre, Manganeso, Niquel y Zinc se emplearon para la construcción de curvas de calibración y para la evaluación del aumento de la señal del sistema de un solo pulso con respecto al doble pulso. La influencia de los parámetros operacionales como relación de energía entre los pulsos, longitud de onda y



tiempo de retardo entre pulsos fue estudiada y se calculo el aumento en la señal de emisión del sistema de doble pulso con respecto al de un solo pulso. Para esto la relación entre la intensidad de emisión del sistema en doble pulso se relación con la intensidad de señal del sistema de un solo pulso. Para cada experimento en de un solo pulso se tomo la precaución de emplear la misma longitud de onda y que la intensidad de radiación del pulso sencillo fuese igual a la suma de las intensidades de radiación de cada pulso en la configuración de doble pulso.

Tabla 4: Composición Certificada de los estándares de referencia empleados.

SRM	SRM	% Cu	% Al	% Mg	% Fe	% Pb	% Cd	% Sn	% Cr	% Mn	%Ni	% Si	% Zn
NIST625	Zinc-base A	0.034	3.06	0.07	0.036	<b>0.0014</b>	0.0007	0.0006	0.0128	0.031	0.0184	0.017	
NIST626	Zinc-base B	0.056	3.56	0.02	0.103	<b>0.0022</b>	0.0016	0.0012	0.0395	0.048	0.047	0.042	
NIST627	Zinc-base C	0.132	3.88	0.03	0.023	<b>0.0082</b>	0.0051	0.0042	0.0038	0.014	0.0029	0.021	
NIST628	Zinc-base D	0.611	4.59	0.0094	0.066	<b>0.0045</b>	0.004	0.0017	0.0087	0.0091	0.03	0.008	
NIST629	Zinc-base E	1.5	5.15	0.094	0.017	<b>0.0135</b>	0.0155	0.012	0.0008	0.0017	0.0075	0.078	
NIST630	Zinc-base F	0.976	4.3	0.03	0.023	<b>0.0083</b>	0.0048	0.004	0.0031	0.0106	0.0027	0.022	
NIST1710	Aleación 3004	<b>0.25</b>		<b>0.8-1.3</b>	<b>0.7</b>	<b>0.0018</b>	0.0008			<b>1.0-1.5</b>		<b>0.30</b>	<b>0.25</b>
NIST1711	Aleación 3004	<b>0.25</b>		<b>0.8-1.3</b>	<b>0.7</b>	<b>0.0064</b>	0.0021			<b>1.0-1.5</b>		<b>0.30</b>	<b>0.25</b>
NIST1712	Aleación 3004	<b>0.25</b>		<b>0.8-1.3</b>	<b>0.7</b>	<b>0.0156</b>	0.0052			<b>1.0-1.5</b>		<b>0.30</b>	<b>0.25</b>
NIST1736	Zinc-Aluminio		0.308			<b>0.0029</b>							
NIST1737	Zinc-Aluminio		0.63			<b>0.0029</b>							
NIST1738	Zinc- Aluminio		0.101			<b>0.0101</b>							
NIST1739	Zinc-Aluminio		0.205			<b>0.0302</b>							
NIST1740	Zinc-Aluminio		0.418			<b>0.0691</b>							
NIST1741	Zinc-Aluminio		0.524			<b>0.1571</b>							
NIST1742	Zinc-Aluminio		0.792			<b>0.0081</b>							
BSC551	Cu	87.4	0.052		0.20	<b>0.80</b>					0.76	0.018	0.74
BSC552	Cu	87.7	0.023		0.10	<b>0.63</b>					0.56	0.019	0.35
BSC553	Cu	87.0	0.017		0.056	<b>0.47</b>					0.44	0.022	0.49
BSC554	Cu	87.4	0.005		0.022	<b>0.34</b>					0.22	0.038	0.22
BSC555	Cu	87.1	<0.005		0.010	<b>0.24</b>					0.11	0.036	0.16
BSC556	Cu	86.4	<0.005		0.004	<b>0.16</b>					0.0014	<0.005	0.09

Los experimentos iniciales fueron experimentos de LIBS de un solo pulso y permitieron identificar las mejores líneas de emisión de los analitos para cada longitud de onda, basados en su relación señal / ruido. Estos experimentos fueron realizados adquiriendo la señal

de emisión del plasma generada por cada pulso y registrada 100 veces por condición para las estadísticas del caso. En cada adquisición el tiempo de integración de cada pixel de la CCD fue de 20 ms. Todos estos experimentos fueron realizados empleando el estándar NIST 1712 y observando la línea 405,78 nm del Plomo. También se realizaron curvas de calibración para cada serie de estándares.

Después de estos experimentos, la configuración de doble pulso fue empleada. El primer paso fue estudiar el efecto del tiempo de retardo entre pulsos para establecer el óptimo. Par este fin se empleo el estándar NIST 1712 y la línea del plomo 405,78 nm. La selección fue basada buscando la mejor relación señal ruido en la misma muestra. La relación entre la energía del primer láser y la del segundo, fue estudiada posteriormente. Para este fin primero fijamos la intensidad de radiación del primer láser y variamos la del segundo láser de forma de tener relaciones de intensidad de 0,5 a 4 veces. Posteriormente se fijo la intensidad del segundo láser y se vario la del primero buscando los mismo ordenes de magnitud.

Para la realización de las curvas de calibración, las condiciones obtenidas fueron empleadas y se vario solamente la muestras de forma aleatoria entre todas las series en estudio. Al igual que en los experimentos de un solo pulso, 100 espectros generados por la señal de emisión de doble pulso fueron adquiridos cada uno de estos en una superficie “fresca” sobre el blanco de interés.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### CURVAS DE CALIBRACION EN EL MODO DE UN SOLO PULSO.

Las curvas de calibración para el plomo en la configuración de un solo pulso a 1064, 532 y 355 nm para la serie NIST 1736-1742 están mostradas en la Figura 40. Las series NIST 625-630 y NIST 1710-1712 no se muestran debido a que la concentración de plomo en muchas de estas muestras no fue lo suficientemente alta para generar una señal de emisión que pudiéramos medir. Como es de esperar en esta Figura 40 se observa una clara diferencia en la sensibilidad de las curvas dependiendo de la longitud de onda del laser. La mejor sensibilidad se obtiene para la línea del UV (355 nm). Esto es debido a que al disminuir la longitud de onda hay un incremento del material ablatado, que conlleva a una mejor señal de emisión (véase capítulo anterior).

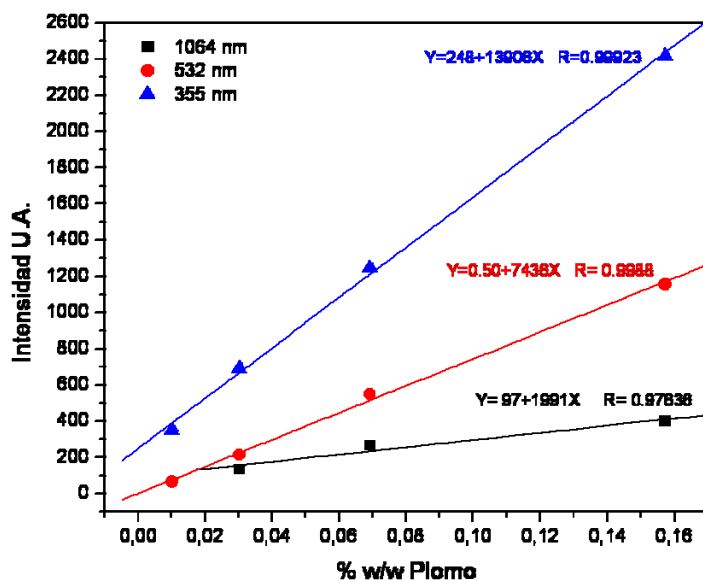


Figura 40: Curvas de Calibración para el Plomo en la serie NIST 1736-1742, en la configuración de un solo pulso para distintas longitudes de onda.

---

## EFFECTO DEL TIEMPO DE RETRASO ENTRE LOS PULSOS EN LA CONFIGURACION DE DOBLE PULSO.

---

El Retraso entre los pulsos fue variado en forma continua entre 0 ns hasta 180  $\mu$ s. Estos experimentos fueron realizados usando 532 nm como longitud de onda del primer laser y variando la longitud de onda del segundo a 1064 nm, 532 nm y 355 nm. La energía de ambos láseres se fijo en 40 mJ y se empleo para este estudio la muestra NIST-1712. La elección de este blanco de ablación fue debida a que poseía una diversidad de elementos en la ventana de observación que podrían permitir comparar la emisión de distintos elementos y compararlas. Un espectro típico de esta muestra se puede observar en la Figura 42. La Figura 41, nos muestra una representación del concepto de tiempo de retraso entre los pulso.

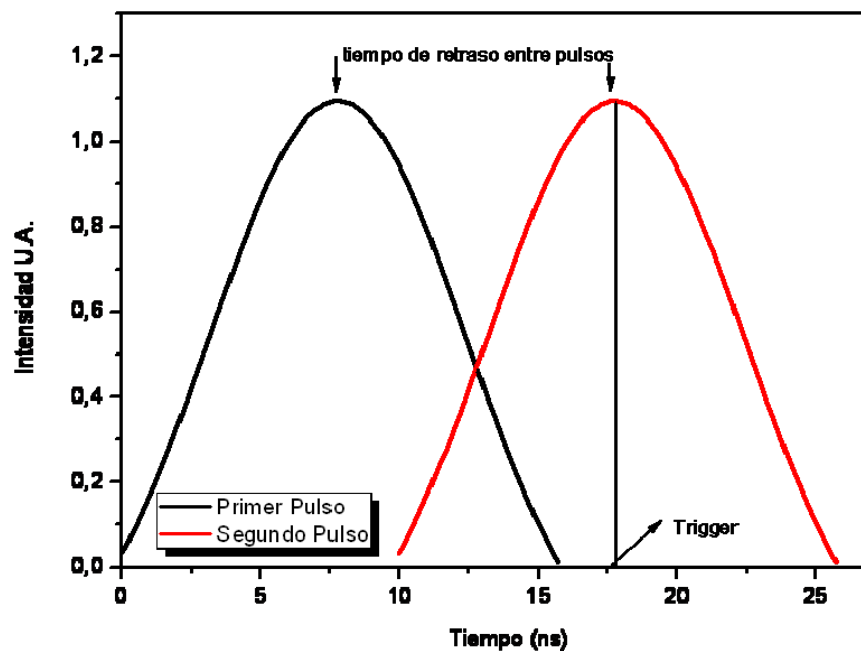


Figura 41: Representación del concepto de tiempo de retardo entre pulsos. Nótese que el trigger se activa con el máximo del segundo pulso por lo que no posee un tiempo fijo de salida.

La Figura 43, muestra el aumento de la señal de la intensidad de emisión normalizada con la intensidad de emisión de la configuración de un solo pulso versus el tiempo de retraso para diferentes elementos como Mn (I), Fe (I) y Pb (I), en esta Figura 43, la longitud de onda del primer laser fue de 532 nm y la del segundo laser fue 532 nm también.

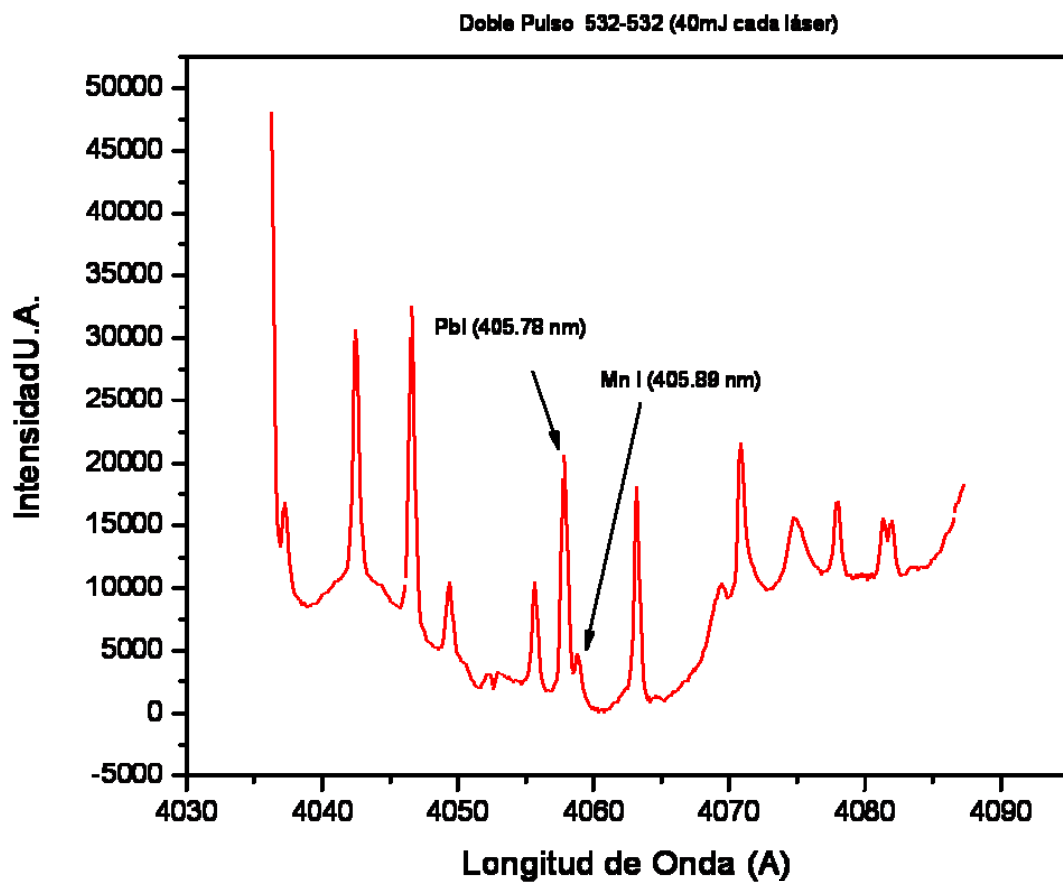


Figura 42: Espectro de emisión para el estándar de referencia NIST 1712.

De la Figura 43 podemos ver que el máximo aumento de la señal atómica de emisión fue observado en el rango de 5 a 10  $\mu$ s para esta combinación de longitudes de onda. Estos resultados están en concordancia con trabajos previos en la configuración de doble pulso para

la geometría colinear (REDF), en la cual el incremento en la señal atómica de emisión es atribuido a un recalentamiento del plasma, llevado a cabo por la incorporación del segundo pulso del laser. Estudios sobre la cinética de expansión de la pluma de ablación (REF) indican que para este tiempo, el plasma ha dejado de expandirse y comienza a enfriarse por lo que disminuye su emisión, debido a la condensación de los átomos, es acá cuando el segundo laser interactúa con la este plasma, proporcionándole energía y promoviendo la excitación de los átomos que conlleva a la emisión. Y como nuestro detector permanece abierto durante todo este proceso esta nueva emisión es captada lo que se refleja en un incremento de la señal total de emisión.

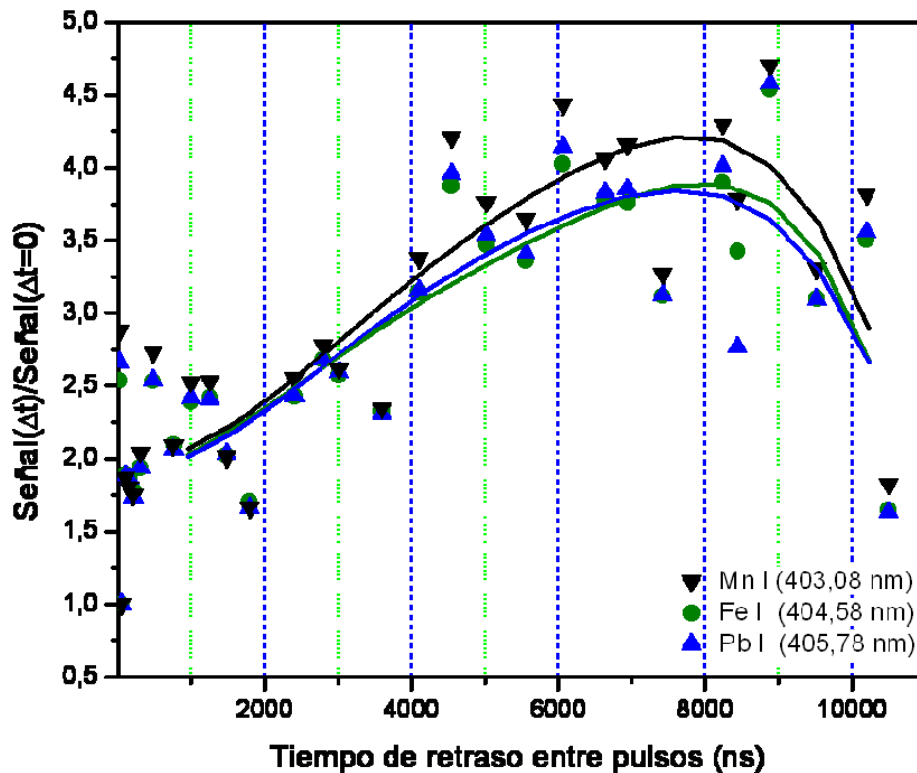


Figura 43: relación entre la señal de emisión del doble pulso normalizada con respecto a un solo pulso versus el tiempo de retraso entre los pulsos, para una combinación de longitudes de onda de 532 nm – 533 nm y la muestra NIST-1712

Cabe destacar que la incorporación de nuevo material del blanco es posible pero en este estudio no se disponían de herramientas de diagnóstico de los cráteres para evaluar cómo era afectada la superficie del blanco al llegar el pulso del segundo laser. Si bien este factor no se puede descartar cabe señalar que estudios previos y posteriores a la realización de estos experimentos (REF) (véase capítulo III) encuentran que si existe un incremento del material original del blanco cuando llega el pulso del segundo laser pero que este no es representativo del aumento de la señal de emisión por lo que el efecto del recalentamiento del plasma y la interacción radiación plasma planteada sigue siendo la explicación más acertada para explicar el incremento de la señal de emisión del sistema en doble pulso con respecto a un solo pulso.

Similares resultados se obtuvieron para las demás combinaciones de longitudes de onda entre el primer y el segundo pulso. Para estas condiciones experimentales en donde la ventana espectroscópica de observación fue de 100 a 412 nm y para los elementos analizados, tal y como se puede observar en la Figura 43, no se encontró evidencia de un incremento selectivo de estos elementos en la configuración colinear de doble pulso. Esto puede ser debido a que el segundo plasma solo promueve el recalentamiento del plasma y estas longitudes de onda no producen una absorción preferencial o selectiva entre los átomos presentes. Además el hecho de que el máximo de incremento en las señales de emisión se encuentre siempre al mismo tiempo para los distintos elementos sugiere que el pulso del segundo laser afecta al plasma de la misma forma.

---

### EFECTO DE LA ENERGÍA

---

Para estudiar el efecto de la relación entre la energía del primer pulso ( $E_1$ ) y la energía del segundo pulso ( $E_2$ ) sobre el incremento de la señal de emisión, dos series distintas de experimentos fueron realizadas. En primer lugar la energía del primer laser fue fijada en 40 mJ y

la del segundo láser fue variada desde 20 mJ hasta 160 mJ, lo que corresponde a una reacción entre  $0,5 E_1$  a  $4 E_1$ , respectivamente. Una vez realizada esta serie de experimentos una segunda serie se realizó la cual consistió en dejar fija  $E_2$  en 40 mJ y variar  $E_1$  entre 20 mJ y 160 mJ, correspondientes a  $0,5 E_2$  hasta  $4 E_2$ . Todos estos experimentos fueron realizados usando la muestra NIST 1741 como blanco de ablación. Esta muestra se eligió por lo simple de su espectro de emisión en la región de observación de interés (véase Figura 44) Para estos experimentos el tiempo de retraso entre los pulsos se fijó en  $7,42 \mu\text{s}$ .

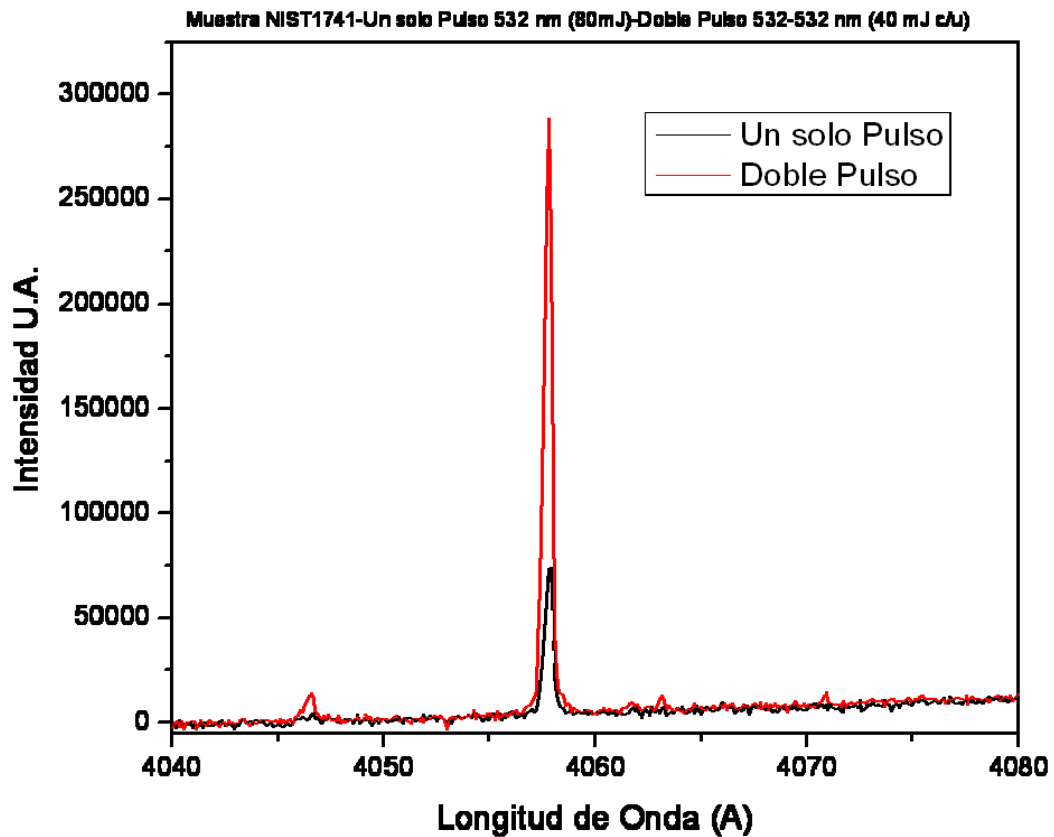


Figura 44: Espectro de emisión para la línea de Plomo 405,78 nm, en la configuración de un solo pulso y la doble pulso.



La Figura 44, nos muestra el espectro de emisión de la línea del plomo (405.78 nm), en las configuraciones de doble pulso y de un solo pulso. Se puede observar claramente en este espectro como la intensidad de señal de la emisión en la configuración de doble pulso es alrededor de 3 veces mayor que la intensidad de señal cuando se emplea un solo pulso. Este espectro es el promedio de 20 espectros adquiridos cada uno en la configuración de interés, es decir para el caso de un solo pulso el espectro mostrado es el resultado de realizar 20 experimentos de un solo pulso cada uno en una región limpia (no ablada anteriormente) y en el caso del espectro de doble pulso son igualmente 20 experimentos cada uno involucrando dos pulso de láser y adquiridos cada espectro en una región de la muestra limpia. Debemos recordar que la energía total suministrada por configuración es igual, ya que en el experimento de un solo pulso la energía del láser fue de 80 mJ y en la configuración de doble pulso fue de 40 mJ por laser (80 mJ en total).

También podemos notar de la Figura 44 que la emisión de fondo en ambos experimentos es básicamente igual. Para entender la importancia de este hecho debemos recordar que el plasma inducido por láser es un plasma pulsado, es decir posee un tiempo de vida establecido que depende del material empleado de blanco, de los parámetros del láser y de las condiciones ambientales. La relación señal- fondo del plasma varía ampliamente durante su tiempo de vida, por lo que el hecho de que el fondo este en valores similares nos indica que la relajación del plasma es similar en ambos procesos.

Para entender el efecto del primer laser sobre la formación y evolución del plasma se realizó la segunda serie de experimentos, en donde fijamos la energía del segundo laser y variamos la energía del primer laser. La Figura 45 nos muestra que hay un rápido crecimiento en la señal de emisión del plomo (405,78 nm) al aumentar la energía del segundo pulso

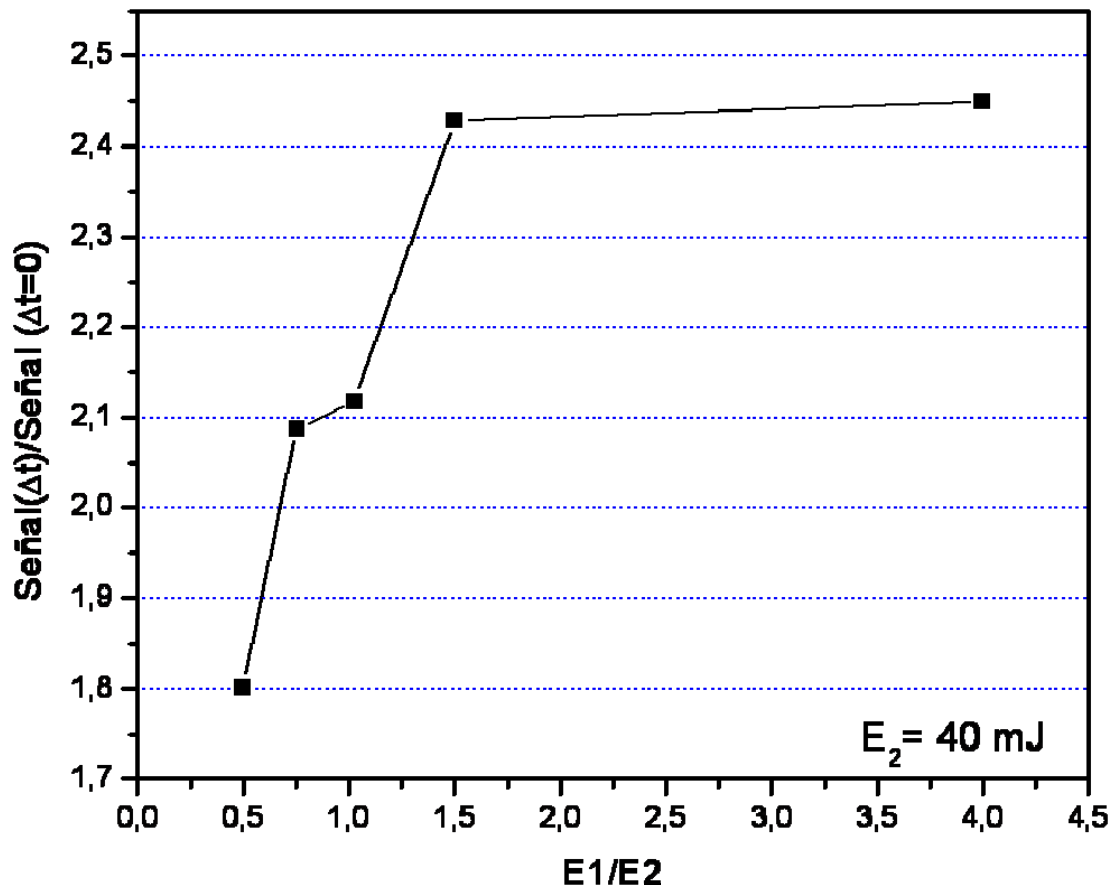


Figura 45: Aumento de la señal de emisión de la línea del Plomo (405,78 nm) en la configuración de doble pulso como función de la relación de energía  $E_1/E_2$  cuando  $E_2$  permanece fija en 40 mJ.

El máximo de incremento en la emisión fue obtenido cuando  $E_1 \geq 1,5 E_2$ , para estas relaciones se tiene que la señal de emisión es alrededor de 2,4 veces más grande que la señal obtenida para un solo laser con la misma energía ( $E_1 + E_2$ ). Después de esta relación la señal de emisión permanece constante. Esto sugiere que el efecto del primer laser es la remoción del material del blanco tal y como ocurre en el caso de un solo pulso (ref).

El incremento de la señal de la línea del plomo 405,78 nm en la configuración de doble pulso con respecto a la de un solo pulso a la misma energía total versus la relación  $E_2 / E_1$  es graficada en la Figura 46.

Para estos experimentos la energía de  $E_1$  permaneció constante en 41 mJ y solo se vario la energía del segundo pulso. Estos experimentos nos muestran el efecto del pulso del segundo láser en el incremento de la señal. Es evidente el incremento de la señal de emisión cuando la energía del segundo laser incrementa. El mayor incremento en la señal de emisión se encontró cuando  $E_2 \geq 4 E_1$ . La influencia del segundo láser en el incremento de la señal aparentemente es mayor que la del primer láser, esto se deduce del hecho de que un mayor incremento en la señal de emisión fue encontrado cuando se incremento la energía del segundo láser (la señal aumento alrededor de 2,9 veces la señal de un solo pulso). Además no se observo como en el primer caso que se haya alcanzado un valor constante de la señal de emisión. Esto sugiere la posibilidad de que la señal de emisión incremente aun más si aumenta la energía del segundo laser.

Esta comprobación no se pudo llegar a cabo debido a que el láser estaba trabajando cercano a su máxima capacidad energética y por salvaguardar la óptica y los láseres en si no es aconsejable incrementar más la energía en estas condiciones. Pero en ambos casos con  $E_1$  fija o  $E_2$  fija se observo un incremento de la señal de emisión, esto nos muestra un comportamiento similar al obtenido por Gautier et al (REF), empleando una configuración de recalentamiento del plasma Ortogonal. Similar comportamiento en cuanto a la dependencia de las relaciones de energía fueron observadas cuando se trabajo en las demás combinaciones de longitudes de ondas (532 nm- 1064 nm y 532 nm- 355 nm) esto sugiere que en la configuración de doble pulso estudiada, el efecto del doble pulso sobre el sistema afecta de igual forma a las especies involucradas y es independiente de la longitud de onda del segundo laser. Quedando el efecto

de las combinaciones de longitudes de onda solo evidenciado en el mayor o menor incremento de la señal de emisión de la configuración de doble pulso.

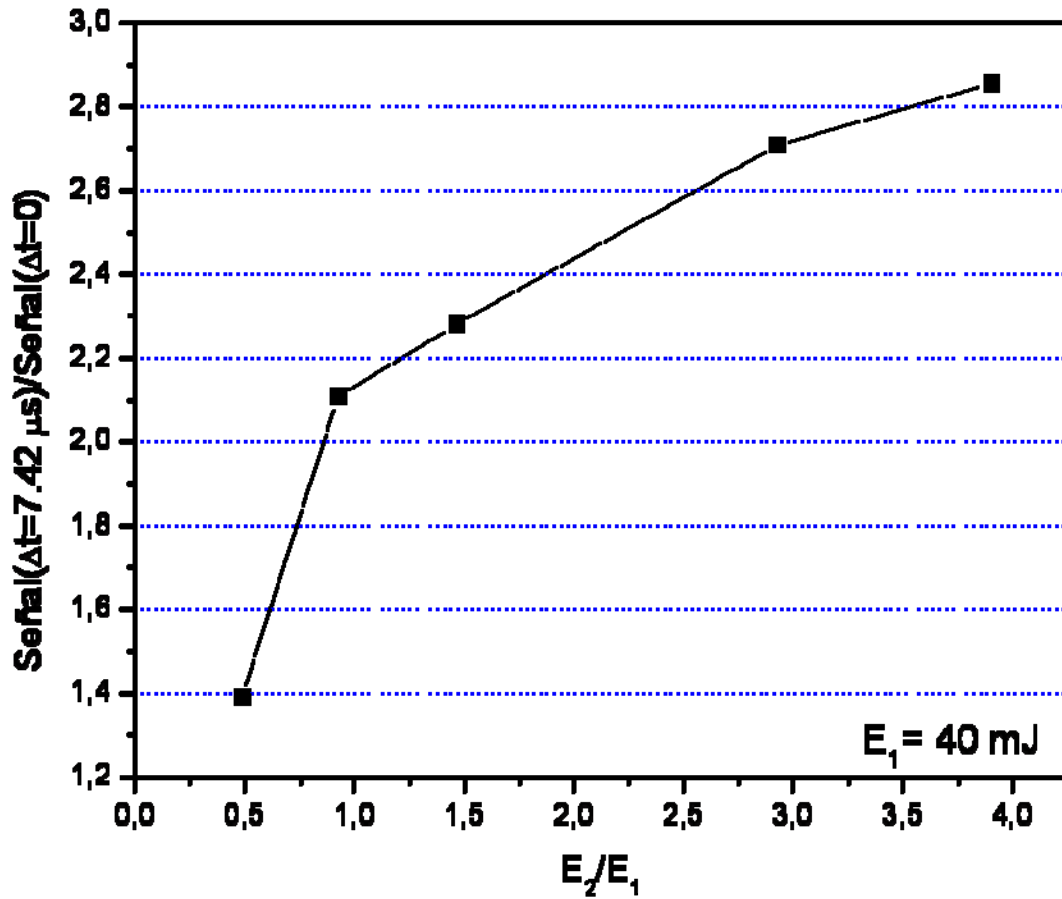


Figura 46: Incremento de la señal de emisión de la línea del Plomo (405,78 nm) en la configuración de doble pulso como función de la relación de energía  $E_2/E_1$  cuando  $E_1$  permanece fija en 41 mJ.

---

## CURVAS DE CALIBRACIÓN EN LA CONFIGURACION DE DOBLE PULSO

---

De los resultados previos se seleccionaron las siguientes condiciones para la realización de las curvas de Calibración. Estas condiciones son: Tiempo de retardo entre los pulso de 7,42  $\mu$ s, Intensidad de radiación del primer láser 40 mJ y 100 mJ para el segundo láser; La longitud de onda del primer láser permaneció constante en 532 nm y las tres posibilidades de longitudes fueron empleadas para el segundo láser. Se trabajaron todas las series de estándares de referencias.

Si bien el comportamiento físico de las distintas combinaciones de longitudes de onda fue igual, hecho evidenciado en iguales tiempos de retardo entre pulso e igual relaciones de energías entre ambos pulsos. La longitud de onda del segundo pulso si afectaba el incremento de la señal de emisión del analito de interés. En la Figura 47 podemos observar las curvas de calibración de la serie de estándares de referencia NIST 1737-1741, para cada combinación de longitudes de ondas. En esta figura claramente se observa un incremento en la señal de emisión que tiene un máximo para la combinación con 1064 y disminuye al disminuir la longitud de onda. Desde el punto de vista de la física del plasma, esto nos indica que la radiación 1064 como segundo pulso, tiene una mayor incidencia en el recalentamiento del plasma que las longitudes de ondas menores, lo que indica una mayor absorción de la radiación infrarroja sobre el plasma. Desde el punto de vista analítico tenemos que la combinación 532-1064 es la combinación de longitudes de ondas que ofrece una mayor sensibilidad.

Iguales resultados se obtuvieron empleando las otras series de estándares

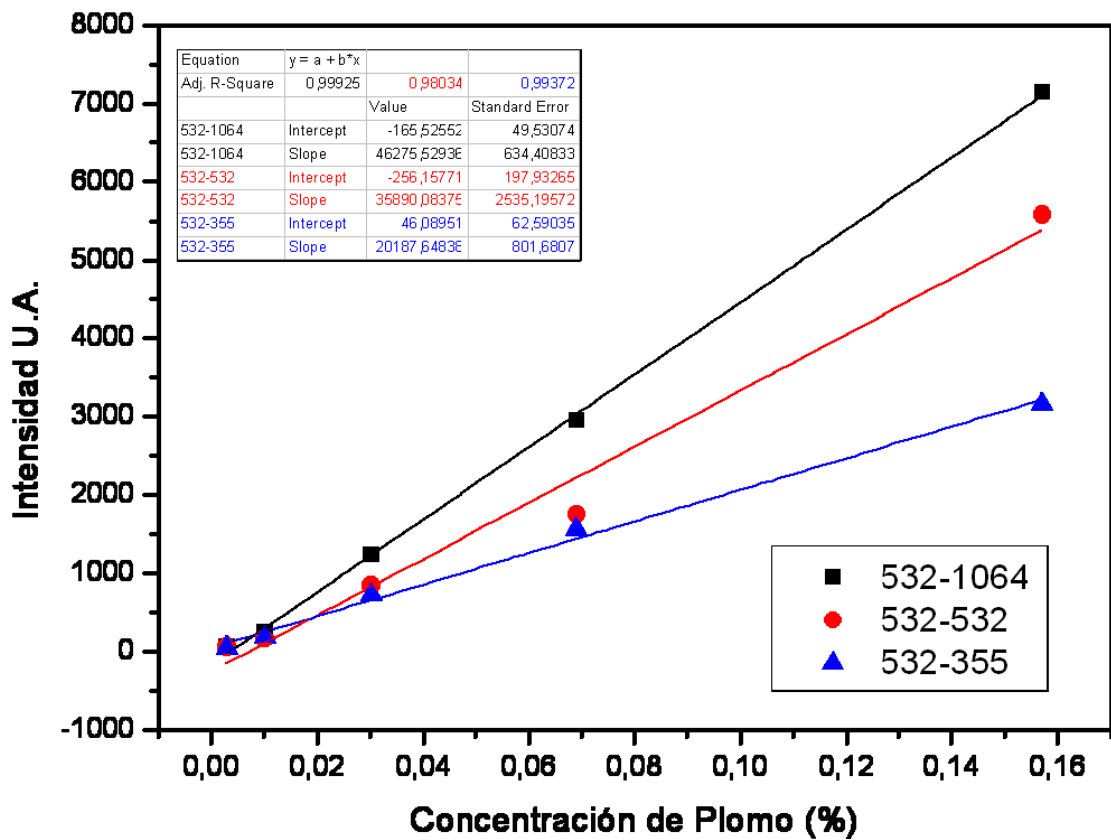


Figura 47: Curvas de calibración para la serie NIST 1736-1741 a distintas combinaciones de longitudes de ondas, entre los dos pulsos.

La Figura 48 muestra la curva de calibración (señal de emisión del plomo versus concentración del plomo) para las series de estándares NIST 1737-1741 y NIST 625-629, obtenidas empleando la combinación de longitudes de onda 532 nm-532 nm (para el primer y segundo pulso del láser respectivamente). Podemos observar en esta figura que las series de estándares de referencia no pueden ser combinadas de forma tal de obtener una curva de calibración extendida e incrementar el rango dinámico lineal. Esto a pesar que dos de las matrices de los estándares empleados son bastante similares (ambas tienen como base una aleación de Zinc).

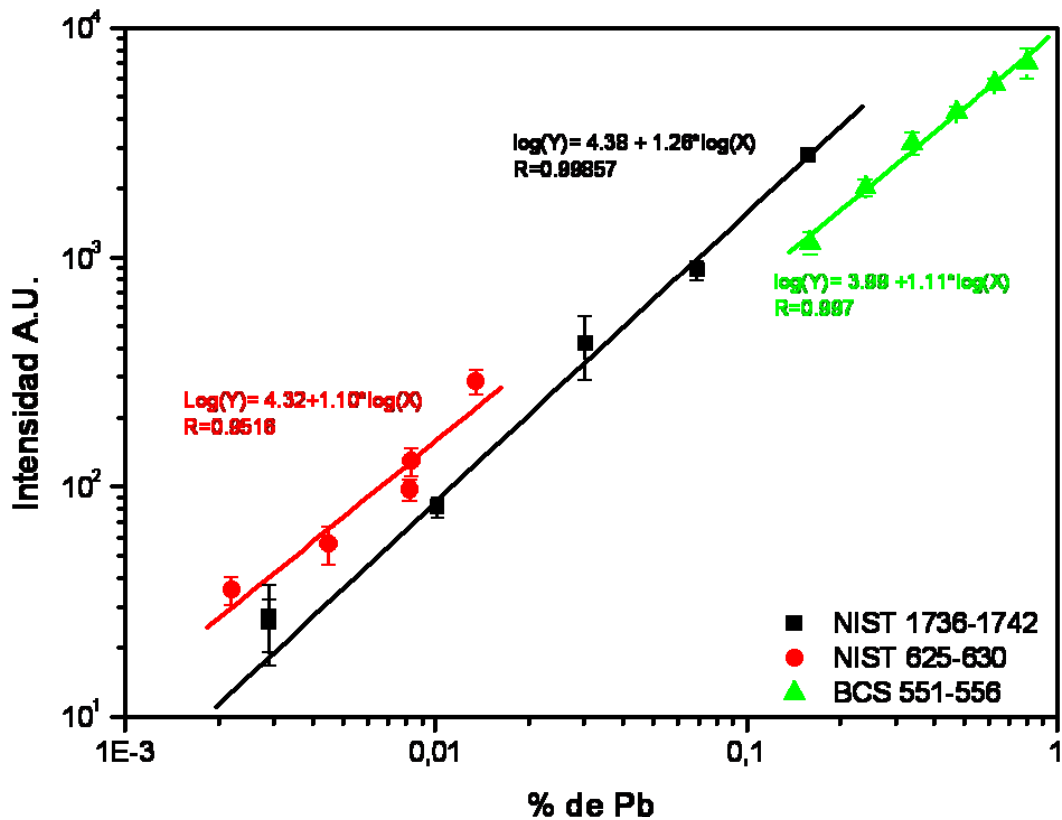


Figura 48: Curvas de Calibración para el Plomo en aleaciones usando la configuración de doble pulso. Las señales son el promedio de 100 experimentos de doble pulso empleando 532 nm-532 nm como combinación de longitudes de onda.

Los parámetros del ajuste lineal de los datos mostrados en la Figura 48, se muestran en la Tabla 5. En esta tabla podemos observar la existencia de significativas diferencias en las pendientes y los puntos de corte con el eje de las abscisas, esto nos muestra la gran dependencia de la señal de emisión con respecto a la matriz del blanco en estudio. Estos resultados demuestran que las interferencias de matriz siguen presentes en la configuración de doble pulso. El mismo efecto fue observado en las demás combinaciones de longitudes de onda.

Tabla 5: Parámetros del ajuste lineal de las curvas de calibración para las distintas series de estándares de referencia empleados ( $\text{Log (Int)}=A+B*\text{Log (conc)}$ ).

Series		Coefficiente	Error	R
NIST1736-1741	A	4.38	0.04	0.99857
	B	1.10	0.13	
NIST 625-630	A	4.32	0.27	0.95160
	B	1.10	0.13	
BCS 551-556	A	3.99	0.03	0.99700
	B	1.11	0.07	

La capacidad de unir curvas de calibración de distintas matrices en la configuración de doble pulso empleando láseres de nanosegundos parece estar limitada. Gonzalez et al (ref) reportaron por estas misma series de estándares una disminución de la dependencia del efecto matriz usando un laser de femtosegundos a una longitud de onda de 266 nm. Este abre la puerta para realizar el mismo estudio empleando la configuración de doble pulso con laseres de femtosegundos o combinación de femtosegundos nanosegundos.



## CONCLUSIONES

---

La combinación de la ablación láser empleando 532 nm como primer láser y recalentando el plasma con otro láser operando a 1064 nm, 532 nm y 355 nm de longitud de onda en la geometría colinear mostro aumentos significativos de la intensidad de señal para los elementos estudiados cuando lo comparamos con las mismas intensidades obtenidas en la configuración de un solo pulso, en donde el pulso empleado poseía la misma energía que la combinación de ambos pulsos en la modalidad de doble pulso.

En las condiciones de este trabajo el mayor aumento en la intensidad de señal de emisión fue encontrada alrededor de 7  $\mu$ s de tiempo de separación entre los pulso. El tiempo de separación entre los pulsos, no mostro dependencia con las distintas combinaciones de longitudes de ondas empleadas en este trabajo. Es decir que para todas las combinaciones se observó que el mismo tiempo de separación entre los pulsos era el necesario para alcanzar el máximo de aumento en la señal de emisión. Además no se observó dependencia entre el elemento en estudio y el tiempo entre los pulsos.

El aumento de la señal de emisión del doble pulso para un mismo tiempo de retardo entre los pulsos con respecto a un solo pulso fue dependiente de la combinación de longitudes de onda empleadas, encontrándose que a medida que la longitud de onda era mayor en el segundo pulso el incremento en la señal de emisión del plasma era mayor.

La relación entre la energía de los pulsos de cada láser es un factor importante en el desempeño de la técnica de doble pulso-LIBS. Encontrándose que la energía del segundo pulso es directamente proporcional al incremento de la señal de emisión del plasma. No así para el primer pulso en donde se alcanza una meseta.

Bajo las condiciones de estudio, se encontró que existe una fuerte diferencia en las pendientes de las curvas de calibración par los estándares estudiados (Al, latón y aleaciones de Zinc como matrices) que confirma la existencia de una fuerte dependencia de la matriz. Esta dependencia del efecto matriz se encuentra presente en la configuración de un solo pulso y permanece en la modalidad de doble pulso.

---

---