



Universidad Nacional de La Plata

Tesis de Doctorado

**Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS)
aplicada a la caracterización de piezas únicas y
productos de interés industrial.**

Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

Tesista: Lic. Fernando Alvira

Director: Dr. Gabriel M Bilmes

La Plata, Mayo de 2010

Alvira, Fernando Carlos

Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2011.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0809-4

1. Espectroscopia. 2. Espectrometría. 3. Tesis de Doctorado. I. Título
CDD 543.085 8

Fecha de catalogación: 22/11/2011

Esta tesis fue realizada en el Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-La Plata-CIC) y fue financiada con becas de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Agradecimientos.

El desarrollo de esta tesis no hubiera sido posible si no hubiese contado con la guía y desinteresada ayuda de las siguientes personas:

Dr. Gabriel M. Bilmes.

Dr. Daniel J. O. Orzi.

Dr. Gustavo A. Torchia.

Ing. Fabian Videla.

Dr. Daniel Schinca.

Dra. Lucia Scaffardi.

Agradezco además a todo el personal del Centro de Investigaciones Ópticas. Mi familia y amigos.

Esta tesis está especialmente dedicada a Daniela Cardozo,
mi inseparable compañera de la vida
a quien le debo mucho mas
que la realización de esta tesis.

Parte de esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones en congresos internacionales:

Publicaciones en revistas internacionales con referato:

Surface Treatment Analyses of Car Bearings by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. F. C. Alvira, D. J. O. Orzi, y G. M. Bilmes.
Applied Spectroscopy. Volumen: 63. Número: 2. Páginas: 192-198. Año 2009.

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Microanálisis of Trace Elements in Homo Sapiens Teeth. F. C. Alvira, F. Ramirez Rozzi, y G. M. Bilmes.
Applied Spectroscopy. Volumen: 64 Número 3. Páginas: 313-319. Año 2010.

Presentaciones en congresos internacionales con referato:

Libs Analysis Of Chromate Conversion Coating In Galvanized Steel Plates. 9th International Conference on Laser Ablation. Autores: F. C. Alvira, G. M. Bilmes, J. D. Culcassi, C. Llorente, P. D. Bilmes, R. D. Bonetto. Año: 2007. Lugar: Tenerife, España.

Layered Material Análisis by LIBS. 4th International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications. Autores: F. C. Alvira, D. J. O. Orzi, G. M. Bilmes. Año: 2006. Lugar: Montreal, Canadá.

Espectroscopia hiper espectral aplicada al estudio de la evolución espacio-temporal de plasmas generados por láser. 6th Ibero-American Meeting on Optics, and 9th Latin-American Meeting on Optics, Laser and Their Applications (V RIAO / VIII OPTILAS). Autores: F. C. Alvira, G. M. Bilmes. Año: 2004. Lugar: Isla Margarita, Venezuela.

INDICE.

| | |
|---|-----------|
| Resumen. | 15 |
| Introducción general. | 17 |
| CAPÍTULO I: Interacción de láseres pulsados con materiales. | 23 |
| 1.1. Introducción. | 23 |
| 1.2. Ablación láser. | 24 |
| 1.2.1. Ablación con láseres de pulsos cortos. | 25 |
| 1.2.1.1. Materiales Dieléctricos. | 26 |
| 1.2.1.2. Metales. | 27 |
| 1.2.2. Ablación con láseres de Pulsos ultracortos | 27 |
| 1.3. Conclusiones. | 29 |
| CAPÍTULO II: Espectroscopia de plasmas inducidos por laser (libs). | 31 |
| 2.1 Breve Reseña histórica. | 31 |
| 2.2 Instrumentación de la técnica LIBS. | 33 |
| 2.2.1 Fuente de Excitación. | 34 |
| 2.2.1.1 Láseres de nanosegundos. | 34 |
| 2.2.1.2 Láseres de femtosegundos. | 35 |
| 2.2.1.3 LIBS con pulsos secuenciales múltiples. | 36 |
| 2.2.1.4 Seguridad Láser. | 37 |
| 2.2.2 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma. | 37 |
| 2.2.3 Análisis de la radiación emitida por el plasma. | 38 |
| 2.2.3.1 Espectrómetro Czerny-Turner. | 38 |
| 2.2.3.2 Espectrómetro Czerny-Turner con óptica imaging. | 39 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.2.3.3 | Espectrómetro Echelle. | 40 |
| 2.2.3.4 | Espectrómetro Cross-Czerny Turner. | 41 |
| 2.2.4 | Sistemas de detección de luz. | 42 |
| 2.2.4.1 | Charge Coupled Device (CCD). | 42 |
| 2.2.4.2 | Sistemas intensificadores de imagen. | 43 |
| 2.3 | Aplicaciones de la técnica LIBS. | 44 |
| 2.3.1 | LIBS en la industria y la producción. | 45 |
| 2.3.2 | LIBS en el estudio de piezas únicas de interés patrimonial. | 45 |
| 2.4 | Conclusiones. | 46 |
| CAPÍTULO III: Aspectos analíticos de libs. | | 49 |
| 3.2 | Identificación cualitativa de la composición elemental de una muestra. | 49 |
| 3.2.1 | Métodos estadísticos empleados en análisis cualitativo. | 50 |
| 3.3 | Análisis Cuantitativos. | 51 |
| 3.3.1 | Método del estándar interno. | 52 |
| 3.3.2 | Métodos de cuantificación basados en parámetros del plasma. | 54 |
| 3.4 | Límites de detección de la técnica LIBS. | 54 |
| 3.5 | Técnicas de superficie que se complementan con LIBS. | 56 |
| 3.5.1 | X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). | 56 |
| 3.5.2 | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS). | 57 |
| 3.5.3 | Espectroscopia Raman. | 58 |
| 3.5.4 | Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES). | 58 |
| 3.5.5 | LIBS para el análisis de superficies. | 59 |
| CAPÍTULO IV: Desarrollo e implementación de la técnica libs. | | 63 |
| 4.1 | Introducción. | 63 |
| 4.2 | Configuración implementada para LIBS con pulsos de nanosegundos. | 63 |
| 4.3 | Configuración implementada para LIBS con pulsos de femtosegundos. | 64 |
| 4.4 | Procedimiento para medir la energía de irradiación. | 65 |
| 4.5 | Procedimiento para medir el área ablacionada. | 66 |

CAPITULO V: Caracterización de plasmas generados por láseres de nanosegundos y femtosegundos. _____ 67

| | | |
|-----|--|----|
| 5.1 | Introducción. _____ | 67 |
| 5.2 | Muestras y configuraciones experimentales empleadas. _____ | 68 |
| 5.3 | Identificación y evolución temporal de líneas de emisión del Cu. _____ | 68 |
| 5.4 | Distribución espacial y temporal de la densidad electrónica. _____ | 72 |
| 5.5 | Distribución espacial de iones y átomos neutros _____ | 76 |
| 5.6 | Correlación espacio temporal de espectros similares. _____ | 77 |

CAPÍTULO VI: Aplicación de la técnica libs a la caracterización de tratamientos superficiales de cojinetes de autos. _____ 85

| | | |
|-----|---|----|
| 6.1 | Introducción. _____ | 85 |
| 6.2 | Composición de las muestras. _____ | 86 |
| 6.3 | Análisis cualitativo pulso a pulso de la composición de las muestras. _____ | 86 |
| 6.4 | Determinación de la tasa de ablación. _____ | 89 |
| 6.5 | Determinación cuantitativa de la composición de las capas. _____ | 90 |

CAPÍTULO VII: Aplicación de la técnica libs al análisis de trazas en dientes de homo sapiens. _____ 93

| | | |
|-----|--|-----|
| 7.1 | Introducción. _____ | 93 |
| 7.2 | Descripción de las muestras e instrumental utilizado. _____ | 95 |
| 7.3 | Caracterización del nivel de daño mínimo producido con LIBS. _____ | 97 |
| 7.4 | Líneas de emisión características de los elementos trazas. _____ | 99 |
| 7.5 | Determinación de la relación de intensidades Sr/Ca y Mg/Ca en dientes modernos, neolíticos y del medioevo. _____ | 101 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 7.6 | Mapas de distribución de Sr y Mg. _____ | 104 |
|-----|---|-----|

**CAPÍTULO VIII: Aplicación de la técnica libs al análisis de cr en chapas galvanizadas y
hojalata. _____ 109**

| | | |
|-----|---------------------|-----|
| 8.1 | Introducción. _____ | 109 |
|-----|---------------------|-----|

| | | |
|-----|------------------------------------|-----|
| 8.2 | Descripción de las muestras. _____ | 110 |
|-----|------------------------------------|-----|

| | | |
|-----|---|-----|
| 8.3 | Caracterización de las muestras por LIBS. _____ | 110 |
|-----|---|-----|

| | | |
|-----|---|-----|
| 8.4 | Caracterización de las muestras por XPS y EDXS. _____ | 116 |
|-----|---|-----|

Conclusiones generales. _____ 121

Bibliografía. _____ 125

RESUMEN.

La espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) es una técnica espectroscópica que se basa en la generación de plasmas por ablación láser. En esta tesis se desarrolló e implementó la técnica LIBS para la determinación de la composición de superficies y sustratos de productos industriales y piezas únicas de interés patrimonial. Se aplicó la técnica desarrollada para la caracterización de la composición de piezas sometidas a tratamientos superficiales, para la determinación de elementos trazas en dientes y huesos y para la realización de mapas de composición superficial, en la escala micrométrica.

Con el objetivo de optimizar las condiciones de detección de la técnica, se estudió la evolución espacio temporal de plasmas de femto y nanosegundo. Los resultados obtenidos muestran que si se emplean láseres de nanosegundos, la detección puede hacerse seleccionando una parte del plasma para su análisis, utilizando discriminación temporal o espacial. En cambio en el caso de ablación con láseres de femtosegundos, es conveniente en lo posible evitar seleccionar partes del plasma, tanto temporal como espacialmente.

La técnica desarrollada fue aplicada para la caracterización de la composición en profundidad de tratamientos superficiales de cojinetes de autos, mostrando una calidad equivalente a la de las técnicas estándar utilizadas en la industria, con la ventaja de que permite su implementación directamente en la línea de producción. Por otro lado se exploró la performance de LIBS para determinar la presencia de capas sub micrométricas de Cr en hojalata y chapas con distintos tipos de galvanizados. Los resultados obtenidos muestran que el nivel de sensibilidad de LIBS para detectar Cr es similar al de técnicas más sofisticadas, complejas y costosas como XPS y mejor que el de otras técnicas como EDXS.

Asimismo se aplicó la técnica LIBS para la determinación de trazas de Mg y Sr en dientes de homo Sapiens modernos, de la edad media y del neolítico, obteniéndose significativas diferencias, que muestran diferentes hábitos alimentarios. La técnica desarrollada permitió por primera vez realizar mapas de distribución de estos elementos en distintas partes del diente y monitorear la distribución de Sr a lo largo de las líneas de crecimiento en dientes modernos, proporcionando una nueva herramienta para el estudio de hábitos alimentarios de individuos y poblaciones.

INTRODUCCIÓN GENERAL.

La química y la ingeniería de superficies constituyen un campo del conocimiento, que ha adquirido particular relevancia en la producción de las más diversas manufacturas. Su importancia radica en valores agregados que introducen la posibilidad de optimizar el desempeño de un producto, reducir sus costos, mejorar su funcionalidad, minimizar el gasto energético, optimizar la conservación de recursos materiales, preservar y conservar el medio o crear productos completamente nuevos. En muchos ámbitos de la producción, el progreso tecnológico y la eficiencia en la manufactura están limitados exclusivamente a mejoras de las superficies. Así, la superficie de un material juega un rol esencial en una gran cantidad de fenómenos y procesos de importancia tecnológica y productiva. Por un lado porque cualquier posible interacción de ese material con el ambiente o con otros materiales esta mediada por su superficie y es ésta la que en muchos casos posibilita, limita y define una gran variedad de aplicaciones. Por otro lado, porque las propiedades de la superficie de un material suelen ser diferentes a las del sustrato. El origen de estas diferencias es muy diverso. Puede ocurrir que en el propio proceso de producción se altere la composición y estructura de la superficie del material por inclusión controlada o espontánea de nuevos constituyentes e impurezas, o que se produzcan modificaciones en otras de sus propiedades (rugosidad, adherencia, etc.), que la superficie del material interactúe con el medio que la rodea y que éste la modifique en forma indeseada (suciedad, corrosión, oxidación), que se proceda intencionalmente a modificar las propiedades superficiales, generando otras nuevas para aplicaciones específicas (tratamientos superficiales, acabados, protección, etc.). Por todas estas razones la superficie de un material requiere ser analizada y estudiada como una entidad diferente del sustrato.

A los fines de esta tesis, se entiende como superficie de un material a la región que comienza en la última capa de átomos del sólido que se encuentra en contacto con la fase adyacente (vapor, líquido u otro sólido) y se extiende hacia el interior del mismo hasta que alcanza las propiedades de volumen. Descripta así, el espesor de esta superficie puede alcanzar las decenas de micrones, dependiendo del problema a tratar.

Para entender completamente el comportamiento del material en una determinada aplicación es imprescindible caracterizar no solo su sustrato sino su superficie y la naturaleza de los procesos que tienen lugar en la misma de acuerdo a la demanda tecnológica requerida. Esto implica conocer, entre otros aspectos, su composición elemental, su estructura, su forma,

sus límites y eventuales interfases, las capas o subsistemas que la componen, su dureza, su estado de limpieza y eventual presencia de contaminantes y su estabilidad termodinámica.

Existe una gran variedad de técnicas específicas para el estudio de superficies restringidas a espesores menores a algunas decenas de nanómetros. La mayoría de estas técnicas utilizan haces de partículas (electrones, iones, fotones, átomos) como sonda para excitar los átomos superficiales a estados que emitan una o más de una variedad de partículas secundarias, o bien excitación térmica, campos eléctricos intensos (STM, STS, etc.) o fuerzas mecánicas (microscopio de fuerza atómica). Todas estas técnicas analíticas y espectroscópicas poseen serias limitaciones para análisis de piezas únicas o para su implementación en líneas de producción industrial. Fundamentalmente porque, en la mayoría de los casos requieren preparación de la muestra con dimensiones y estructuras particulares, atmósferas de vacío o controladas y no pueden ser aplicadas a cualquier tipo de material. Estas técnicas suelen ser además muy caras, requieren condiciones de manipulación en laboratorio sofisticadas, poseen escasa resolución espacial y no permiten detectar inhomogeneidades. Por estas razones existe una fuerte demanda tecnológica y productiva para contar con nuevos métodos de análisis e instrumentos comerciales que puedan caracterizar a tiempo real y en línea de producción las propiedades de la superficie y el sustrato en un rango comprendido entre las decenas de nanómetros y las centenas de micrones.

Caracterizar adecuadamente la composición de un dado material y las propiedades de su superficie y más aún, poder controlar sus posibles modificaciones in situ y durante la etapa de producción, resulta imprescindible a la hora de determinar la calidad o viabilidad de un producto o método industrial. Es por ello que se puede prever una demanda creciente de nuevas técnicas de caracterización de superficies y sustratos de materiales, especialmente aquellas que empleando tecnologías emergentes de otros campos, puedan transferirse a la producción, con rapidez, versatilidad y costos razonables.

Un problema que se presenta en la industria y la producción es la determinación de la composición de tratamientos superficiales y sustratos. Este requerimiento exige poder contar con técnicas y procedimientos analíticos que puedan realizar microanálisis en regiones muy localizadas de las muestras. Adicionalmente estas técnicas deben ser sencillas de operar, que no requieran preparación previa de las muestras, que sean no destructivas, que puedan ser implementadas in-situ y en línea de producción. Por otro lado, el problema fundamental que presenta la determinación de la composición de piezas de interés patrimonial es que las técnicas analíticas deben ser no destructivas, y no requerir preparación previa de las muestras

a estudiar. Las técnicas analíticas que se basan en ablación láser son candidatos a resolver estos problemas.

La ablación de superficies con láseres de pulsos cortos (nano y femtosegundos), ha abierto nuevas posibilidades en la caracterización y modificación de propiedades de superficies de, en principio, cualquier tipo de material. Un área de fuerte demanda es la relacionada con la identificación de composición de superficies y sustratos. En este caso una de las técnicas más promisorias es la espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS-Laser Breakdown spectroscopy). La técnica LIBS consiste en enfocar sobre la muestra radiación láser pulsada (típicamente pulsos del orden de los ns o menores) con irradiancia suficiente como para producir la ablación del material y generar un plasma. Este plasma está compuesto fundamentalmente por iones y átomos excitados los que se desexcitan emitiendo luz. A partir del análisis espectral de la luz emitida, es posible conocer la composición del material en estudio. LIBS permite la caracterización cualitativa y cuantitativa de la composición elemental de cualquier tipo de material sin necesidad de preparación previa, en condiciones remotas, en campo, o en línea de producción. Una ventaja adicional de esta técnica es que permite realizar el análisis de composición por capas a tiempo real. De este modo se combina en una sola técnica la posibilidad de análisis de la superficie y el sustrato simultáneamente.

La determinación de la composición de capas de tratamientos superficiales aplicados en materiales de interés industrial suele realizarse por métodos indirectos (como por ejemplo el tiempo que las piezas se encuentran sumergidas en un baño electroquímico, cuando las distintas capas se fabrican por electrólisis) o bien por métodos analíticos que requieren trasladar la muestra al laboratorio. Estos métodos en general presentan una velocidad de análisis baja, no pueden ser aplicados in-situ, ni en línea de producción y no permiten determinar la composición de capas que se encuentren a más de 2 μm de la superficie. Por otro lado, la determinación de elementos trazas en piezas de interés patrimonial normalmente se realiza por disolución de una porción o de la totalidad de la pieza analizando luego esta solución por técnicas de absorción o emisión atómica. Este método presenta 2 problemas importantes. Por un lado, no es factible obtener información espacial con resolución micrométrica de la localización de los elementos trazas, es decir que no es posible la realización de mapas de distribución de elementos químicos. Por otro lado esta metodología no puede ser empleada para el análisis de piezas únicas dado que se trata de un método destructivo, que en la mayoría de los casos implica dañar irreversiblemente la muestra. Es por

este motivo que se requiere de técnicas analíticas capaces de determinar la composición de superficies y sustratos con resolución micrométrica tanto espacial como en profundidad sin las limitaciones que presentan las técnicas ya mencionadas.

Son objetivos de esta tesis por un lado el desarrollo e implementación de la técnica LIBS para la determinación de la composición de superficies y sustratos, en la escala micrométrica, de productos industriales y piezas únicas de interés patrimonial que requieran de un tipo de análisis básicamente no destructivo, con posibilidad de ser realizado in situ y sin ningún tipo de preparación previa de la muestra. Por otro lado la aplicación de la técnica desarrollada para la caracterización de la composición de piezas sometidas a tratamientos superficiales como por ejemplo cojinetes de autos, muestras de hojalata y chapas con distintos tipos de galvanizado, para la determinación de elementos trazas en dientes y huesos y para la realización de mapas de composición superficial.

El presente trabajo de tesis esta organizado en nueve capítulos. En el primero se presenta una descripción de la interacción de láseres pulsados con la materia, con el objeto de poder entender el proceso de ablación láser, aspecto central del método desarrollado en esta tesis. En el segundo capítulo se presenta una revisión histórica del desarrollo de la técnica LIBS, una descripción de los principales instrumentos con los que se la implementa y un repaso bibliográfico de los campos de aplicación donde se utiliza la técnica. En el tercer capítulo se describen las características analíticas de LIBS, como así también se hace una descripción de las técnicas de superficies con las cuales compete y se complementa, con el objeto de ubicar al lector en las posibilidades, ventajas y limitaciones de la técnica. En el cuarto capítulo se describen los arreglos experimentales que se han empleado para realizar los experimentos que se muestran en esta tesis. En el quinto capítulo se presentan resultados relativos a la caracterización espacial y temporal de plasmas generados por láseres de nano y femtosegundos con el objetivo de poder optimizar las condiciones de detección de la técnica. En el sexto capítulo se presentan y discuten resultados de análisis en profundidad y determinación cualitativa y cuantitativa de la composición de distintas capas de tratamientos superficiales de cojinetes de autos. Estos experimentos se realizaron con el fin de explorar la implementación de LIBS para la realización de estudios en profundidad en el rango micrométrico. En el capítulo séptimo se presentan y discuten resultados relativos a la determinación de elementos traza en dientes de homínidos, su distribución a lo largo de las líneas de crecimiento del diente y la construcción de mapas de distribución superficial de estos elementos. Estos experimentos muestran la implementación de LIBS para la

determinación de elementos químicos al nivel de trazas. En el capítulo octavo se presentan y discuten resultados relativos a la detección de Cr en espesores sub-micrométricos sobre muestras de hojalata y chapas con distintos tipos de galvanizados, y se comparan la sensibilidad de LIBS para la detección de Cr respecto de las técnicas XPS y EDXS. En el noveno y último capítulo se presentan las conclusiones generales.

CAPÍTULO I.

INTERACCIÓN DE LÁSERES PULSADOS CON MATERIALES.

1.1. *Introducción.*

Cuando la radiación electromagnética emitida por un láser pulsado incide sobre la superficie de un material se producen diversos fenómenos, entre ellos reflexión, transmisión, dispersión o scattering y absorción. La energía absorbida por el material puede a su vez dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia, fosforescencia), calentar el material, fundirlo, producir vaporización desencadenar reacciones químicas, generar un plasma. La presencia y eficiencia de uno u otro fenómeno dependerá de las propiedades del material, de la irradiancia del láser (definida como la potencia por unidad de área, medida en W/cm^2) y de su longitud de onda. La duración del pulso láser puede variar típicamente entre unas decenas de microsegundos (10^{-6} s) a unos pocos femtosegundos (10^{-15} s). En general, se denomina láseres de pulsos largos a aquellos cuya duración es del orden de los microsegundos o superiores. Láseres de pulsos cortos a aquellos cuya duración es del orden de los nanosegundos y láseres de pulsos ultracortos a aquellos cuya longitud temporal de pulso es del orden de los picosegundos o femtosegundos.

En el caso de materiales sólidos no transparentes si la irradiancia es menor a $10^4 \text{ W}/\text{cm}^2$ la superficie del material absorberá parte de la luz (el resto es reflejado o dispersado por la superficie), en una región que puede variar entre 1 a $100 \mu\text{m}$ dependiendo del material y de la longitud de onda del láser. La energía absorbida interactúa con los electrones de las especies que constituyen el material (átomos, moléculas), excitándolos, por ejemplo aumentando la energía cinética de los electrones libres en metales, o generando vibraciones en dieléctricos. La desactivación de estas especies puede dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia o fosforescencia) o generar calor. Con estos valores de irradiancia cualquier cambio a nivel molecular o atómico que pueda presentarse en la muestra será reversible, siempre y cuando no se produzca algún tipo de reacción química irreversible.

Si se aumenta la irradiancia entre 10^5 y $10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$, la luz absorbida puede generar cambios de fase en el material. Por ejemplo si el tiempo de duración del pulso láser es menor que el tiempo de difusión del calor en el material, la región donde impacta el láser se puede

derretir y fundir. El tiempo en el que la energía absorbida se transforma en calor depende del tipo de material, pero típicamente para metales es del orden de 10^{-13} s, y en el caso de no metales entre 10^{-6} s y 10^{-12} s. Con estos valores de irradiancias se pueden realizar soldaduras, texturado y amortizado de superficies¹⁻².

Si la irradiancia es superior a los 10^9 W/cm² el material se vaporiza violentamente y se produce el fenómeno de ablación el cual se describe en detalle a continuación.

1.2. Ablación láser.

El término ablación láser se refiere al proceso de remoción de material desde una superficie sólida cuando la misma es irradiada con un haz láser de adecuada irradiancia. En general el proceso de ablación esta acompañado por otros dos fenómenos: la generación de luz y de sonido.

La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma. Este plasma es extremadamente caliente (se ponen en juego temperaturas del orden de los 15000 K). El incremento violento de la temperatura (a razón 750 K/ μ s) produce un incremento igualmente violento de la presión, del orden de 10^8 Pa, generándose así una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que rodea a este. Este proceso genera una onda de choque que se percibe como un chasquido. El registro de la onda sonora que se produce durante la ablación láser ha dado lugar a la técnica LAIP (Photoacoustic Induced by Laser Ablation), que puede ser aplicada por ejemplo para el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser³⁻⁵.

El umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima potencia por unidad de área necesaria para producir ablación. Este parámetro depende de las propiedades del material, y de las características de la emisión del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda de irradiación. Las propiedades del material que determinan los valores de irradiancia umbral son básicamente su absorción a la longitud de onda de irradiación, el tipo de enlace químico que lo caracteriza y su tensión de evaporación. Cuando se trabaja con láseres de pulsos cortos es común determinar los umbrales de ablación en términos de fluencia láser, la que se define como la energía del pulso por unidad de área y puede estar expresada como J/cm².

1.2.1. Ablación con láseres de pulsos cortos.

La ablación con láseres de pulsos cortos genera cráteres que suelen no tener límites perfectamente definidos, con crestas y con material redepositado en los bordes y el fondo proveniente de resolidificación. La Figura 1 muestra un ejemplo de esta situación, para el caso de una muestra de cobre metálico ablacionada con un láser de 10 nanosegundos de duración de pulso. Dado que, la región de ablación suele ser de mayor superficie y volumen que el cráter formado, se define una zona afectada por el calentamiento (ZAC). Esta ZAC no solo se manifiesta superficialmente, si no también volumétricamente hacia el interior del material, por ejemplo a través de micro fisuras o si el material es cristalino presentando zonas amorfizadas. Este fenómeno ocurre debido a que el pulso láser incidente tiene una duración temporal mayor que el tiempo de difusión térmica del calor en el material.

En lo que respecta al plasma generado por láseres de pulsos cortos se ha demostrado que durante los primeros nanosegundos de vida del mismo hay interacción con la zona final del pulso láser que lo generó³. Esta interacción se denomina apantallamiento y provoca una disminución en la eficiencia de la energía depositada sobre la muestra. En otras palabras disminuye la eficiencia de ablación.

Como se mencionó en la introducción durante el proceso de absorción la radiación electromagnética del pulso láser interactúa con los electrones de los átomos. Cuando se utilizan pulsos cortos el mecanismo de interacción es diferente si el material es un dieléctrico o un metal, por lo que a continuación se discutirá cada caso por separado.



Figura 1: Cráter producido por la ablación de una muestra de cobre metálico con un láser pulsado de 10 nanosegundos. Se puede observar el material redepositado y las crestas formadas.

1.2.1.1. Materiales Dieléctricos.

Se ha demostrado que para que se produzca el fenómeno de ablación en este tipo de materiales, se requiere de la presencia de electrones fácilmente disponibles (denominados “semilla”), los que pueden provenir de la propia muestra o de partículas de impurezas que se encuentran en la atmósfera circundante.^{4,5} Durante la ablación, estos electrones son excitados por el campo eléctrico propio de los fotones provenientes de la radiación láser, que les imprime un movimiento que los lleva a colisionar con otros electrones. El mecanismo que se pone en juego se denomina de ruptura en cascada y puede resumirse en la siguiente ecuación:



Donde M representa la muestra y e^{-} es un electrón libre o semilla, que es el que inicia la ruptura en cadena.

De este modo un electrón excitado por el campo eléctrico de la radiación láser, genera un nuevo electrón libre. Estos dos electrones a su vez interactuarán con el campo eléctrico de los fotones y cada uno de ellos genera nuevos electrones. En otras palabras, se pone en juego una reacción en cascada, que provoca una concentración de electrones que crece

exponencialmente con el tiempo. La situación es muy similar al rompimiento dieléctrico de sólidos, líquidos y gases. Este mecanismo se da bajo 2 condiciones:

- 1) Debe haber al menos un electrón “disponible” (semilla) en el volumen focal donde incide el láser.
- 2) Los electrones deben adquirir la energía necesaria para poder ionizarse.
- 3) Existe un segundo mecanismo denominado ionización multifotónica (IMF), que involucra la absorción simultánea por un átomo o molécula de un número suficiente de fotones para causar su ionización (o para excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción en el caso de semiconductores).

El mecanismo de IMF es descrito por la siguiente ecuación:



Donde $mh\nu$ representa al fotón incidente

1.2.1.2. Metales.

En este caso, la disponibilidad de electrones es mayor, lo cual facilita la ionización en cascada. Por lo tanto los metales en general presentan un umbral de ablación mas bajo. La longitud de absorción de radiación láser en metales por lo general es del orden de los ángstrom. Esta absorción provoca un aumento de la temperatura superficial del material facilitando la disponibilidad de electrones (emisión termoiónica). La emisión termoiónica antes o durante la vaporización, genera grandes cantidades de electrones sobre la superficie produciendo la ignición del plasma.

1.2.2. Ablación con láseres de Pulsos ultracortos

Se describirá solo el mecanismo de ablación con láseres de femtosegundos, porque representa una situación diferente al caso con pulsos cortos. La ablación con láseres de picosegundos suele ser tratada usando un mecanismo intermedio que es una combinación entre ambos casos. La ablación con pulsos láser de femtosegundo tiene la característica de que su duración (del orden de los cientos de femtosegundos) es varios órdenes de magnitud menor que el tiempo de difusión del calor en los materiales. Motivo por el cual, durante la ablación

con pulsos de femtosegundos los cráteres tienen una forma más definida y con escasa cantidad de material redepositado, como puede observarse en la Figura 2.

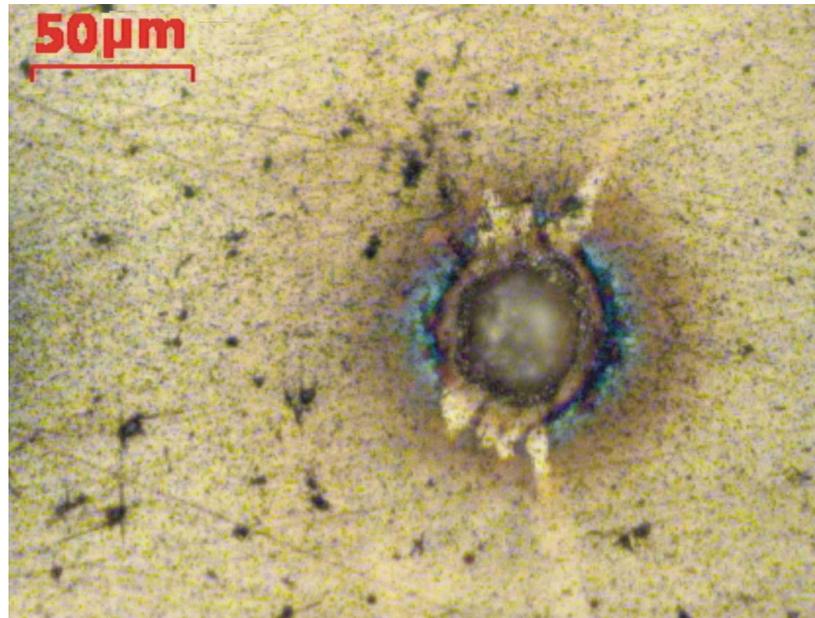


Figura 2: Cráter producido por la ablación de una muestra de cobre metálico con un láser de 120 femtosegundos de duración. No se observa material redepositado.

Dependiendo de que el material sea un metal, un aislante o un semiconductor se han propuesto varios mecanismos para describir la ablación producida con pulsos láser de femtosegundos.

Si el material es un aislante o un semiconductor y las irradiancias y longitudes de onda del láser son del orden de las que proveen los sistemas comerciales (aprox. 10^{13} W/cm² y 800 nm) el proceso se puede dividir en dos etapas. En primer lugar, durante los primeros 10 fs, se pone en juego un mecanismo de absorción multifotónica debido a la gran densidad de fotones presentes en el haz láser, lo cual permite la promoción de electrones a la banda de conducción. De esta forma el mecanismo primario de absorción multifotónica genera los portadores de carga necesarios para que se produzca la ablación.⁶⁻⁷ Un cálculo rápido indica que un haz láser de 100 fs de duración, con una energía de 1 mJ enfocado sobre un área de 50 μm produce en 1 fs un flujo de 100 fotones por cada Å². Normalmente solo 10 fotones son necesarios para producir fotoionización con un láser que emite en el infrarrojo, por lo que un pulso láser de las características descritas asegura las condiciones necesarias para que se produzca absorción multifotónica.

En una segunda etapa, el proceso de ablación puede ser entendido en función del modelo de 2 temperaturas⁸. Según este modelo, el pulso interactúa con los electrones de la

banda de conducción en un tiempo del orden de 100 fs incrementando su energía hasta aproximadamente los 100 eV, mientras que los iones se mantienen a temperatura ambiente. En estas condiciones los electrones, que están a mayor temperatura que los iones, transfieren su energía a estos últimos por medio de interacciones coulombianas, dando lugar a la denominada explosión de Coulomb¹²⁻¹³. Mediante este mecanismo, la superficie se calienta y cambia de fase en unos pocos picosegundos luego de que comienza la irradiación con el láser. A partir de ese instante el material comienza a evaporarse muy rápidamente siendo expulsado violentamente de la superficie.

1.3. Conclusiones.

La ablación de láseres de pulsos cortos y ultracortos en ambos casos procede por mecanismos de ruptura en cascada de los átomos que se encuentran en la superficie del material. La diferencia fundamental radica en la intensidad de los campos eléctricos que se ponen en juego en uno y otro caso. El campo eléctrico que presenta la radiación láser de femtosegundos es lo suficientemente intenso como para desprender los electrones necesarios para que proceda la ablación. En el caso de la ablación con láseres de nanosegundos, el campo eléctrico de estos fotones no es lo suficientemente intenso como para generar los primeros electrones que inicien el proceso en cascada, por lo tanto es requerido un electrón denominado semilla. Este requerimiento introduce una cierta aleatoriedad en el proceso de ablación, aspecto que debe ser tenido en cuenta en las aplicaciones y particularmente en la técnica LIBS.

Desde el punto de vista de los plasmas generados, cuando se emplean pulsos de femtosegundos el plasma se forma después que la interacción del pulso láser con la superficie ha finalizado. Este hecho hace que la ablación sea más eficiente que en el caso de utilizar láseres de nanosegundos, donde el pulso láser es parcialmente apantallado por su interacción con el plasma.

Finalmente cabe mencionar que la potencia pico y la duración del pulso láser tienen influencia en la morfología del cráter. La escala temporal de la ablación de nanosegundos es comparable con los tiempos de difusión del calor, por lo tanto la interacción está acompañada por una onda térmica que se propaga hacia el interior del material. Este calentamiento provoca un derretimiento cerca de la zona irradiada. Por otro lado en el régimen de femtosegundos la ablación provoca una evaporación rápida del material caliente y la formación de estructuras

debidas al derretimiento del material se ve fuertemente reducida. Por lo tanto el cráter resultante muestra nada o muy poca cantidad de material redepositado. Esta diferencia debe ser tomada particularmente en cuenta en aquellas aplicaciones en las que se trabaja con material donde se requiere minimizar el daño sobre la superficie. Por ejemplo en aplicaciones de LIBS a piezas únicas.

CAPÍTULO II

ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LASER (LIBS).

2.1 Breve Reseña histórica.

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste en generar un plasma mediante ablación láser y analizar espectroscópicamente su emisión. Sus inicios son contemporáneos con la aparición del láser y ya en la literatura de la década del 60 aparecen reportes referidos al análisis de plasmas generados por la interacción de láseres con medios gaseosos o sólidos).⁹⁻¹¹ Durante la década del 70 se publicaron aplicaciones LIBS al análisis de metales, como por ej. Aluminio y estudios básicos relacionados con el proceso de interacción láser-materia¹². En lo que respecta a medios líquidos, no fue hasta la década del 80 cuando se reportó la primera aplicación, la que consistió en determinar la presencia de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, B, y Al en agua. Por otro lado, entre las décadas del 60 y 80, se hicieron avances fundamentalmente en el desarrollo de láseres y en particular, a mediados de la década del 60, se desarrollaron los láseres pulsados de Nd:YAG, que continúan siendo en la actualidad los más empleados para realizar experimentos LIBS.

En la tabla 1 se muestra un resumen de los principales logros que se registran en la literatura, relativos al desarrollo de la técnica LIBS.

En los últimos años gran parte del trabajo de investigación en relación con esta técnica se ha centrado por un lado en el desarrollo de instrumental, lo cual permitió que hoy pueda contarse con equipos comerciales compactos, portátiles y sistemas para uso en laboratorio con múltiples posibilidades. Por otro lado se han desarrollado muchas aplicaciones a problemas concretos en los más diversos campos. Por ejemplo en la industria y la producción para control de calidad de productos y procesos, en el monitoreo de contaminación ambiental, en el control del maquinado de materiales, en arte, arqueología y en sistemas para exploraciones geológicas interplanetarias¹³.

En los últimos 5 años ha crecido considerablemente el interés por la utilización de láseres de femtosegundos como fuente de excitación para LIBS. Cabe mencionar como antecedente que a mediados de la década del 70 ya se había intentado utilizar láseres de

pulsos ultracortos, pero las energías empleadas, del orden de los nJ, eran insuficientes para producir ablación¹⁴. Fue con el desarrollo de la amplificación de pulsos ultracortos mediante chirping (Chirping Pulse Amplifier, CPA) que se pudo generar radiación láser de fs de suficiente energía para realizar ablación¹⁵. Este tipo de instrumentos permite depositar sobre las muestras bajo análisis potencias muy altas (del orden de los 10⁶ W) concentradas en un área del orden de las decenas de micrómetros cuadrados, lo que significa densidades de energía capaces de producir la ablación de material y posterior excitación de las especies ablacionada.

| Año | Descripción |
|------------|--|
| 1960 | Primer láser en funcionamiento. ¹⁰⁻¹¹ |
| 1962 | Se emplea un plasma generado por láser para analizar la composición de la superficie de un material sólido ¹⁶ . |
| 1964 | Primer reporte de un plasma generado por láser en un gas ¹⁷ . |
| 1964 | Se inventa el láser de Nd:YAG, el láser más empleado para realizar LIBS ¹⁸ . |
| 1966 | Se estudian las características de un plasma generado por láser en aire ¹⁹ . |
| 1966 | Se emplea LIBS para el análisis de Ni y Cr en sustratos metálicos de Fe ²⁰ . |
| 1970 | Se comparan los regímenes Q-switch y free running de láseres de estado sólido para su empleo en LIBS. ²¹ |
| 1972 | Análisis de aceros empleando un láser de Nd:YAG en modo Q-switch. ²² |
| 1983 | Aplicación de LIBS al análisis de aerosoles de materiales contaminantes. ²³ |
| 1984 | Se demuestra la aplicabilidad de LIBS al análisis de líquidos ²⁴ . |
| 1987 | Se emplea LIBS como herramienta de diagnóstico en la industria nuclear ²⁵ . |

| Año | Descripción |
|------------|---|
| 1992 | Se demuestra la aplicabilidad de LIBS para realizar análisis a distancia. |
| 1996 | Se desarrolla el primer equipo portátil de LIBS para analizar contaminantes. ²⁶ |
| 1996 | Se reporta el uso de LIBS empleando fibra óptica para conducir el haz láser ²⁷ . |
| 1997 | Aplicación de LIBS para realizar la identificación de pigmentos en obras de arte ²⁸ . |
| 2000 | Diseño y construcción de un equipo LIBS automatizado para exploración espacial ²⁹ . |
| 2000 | Primer reporte analítico que utiliza un láser de femtosegundos para realizar LIBS ³⁰ . |
| 2004 | Utilización de filamentación en aire (por auto enfoque de un pulso de luz láser de femtosegundos) para realizar experimentos LIBS a distancia ³¹ . |
| 2006 | Aplicación de femto LIBS en la detección de bacterias. ³² |
| 2008 | Adaptación de LIBS para uso como detector en aplicaciones de Lab-On-a-Chip. ³³ |
| 2009 | Se utiliza fs-LIBS para detección de explosivos ³⁴ . |

Tabla 1: Principales logros en el desarrollo de la técnica LIBS.

Por otro lado la utilización de pulsos de femtosegundos con energías de cientos de milijoules, alcanzables hoy en día, produce un efecto de auto enfoque del haz. Este hecho permite que el haz láser pueda viajar cientos de metros con muy poca divergencia, lo cual ha posibilitado desarrollar aplicaciones de sensado remoto de objetos que se encuentran a más de 100 m de distancia²⁴.

2.2 Instrumentación de la técnica LIBS.

En la Figura 3 se muestra un diagrama en bloque de la instrumentación que normalmente se emplea en experimentos LIBS. El mismo esta compuesto por una fuente de excitación; un sistema de recolección de la luz, un sistema de análisis de la radiación emitida y un sistema de detección de la luz. En lo que sigue se describirá en detalle cada uno de estos bloques y los dispositivos que los conforman.

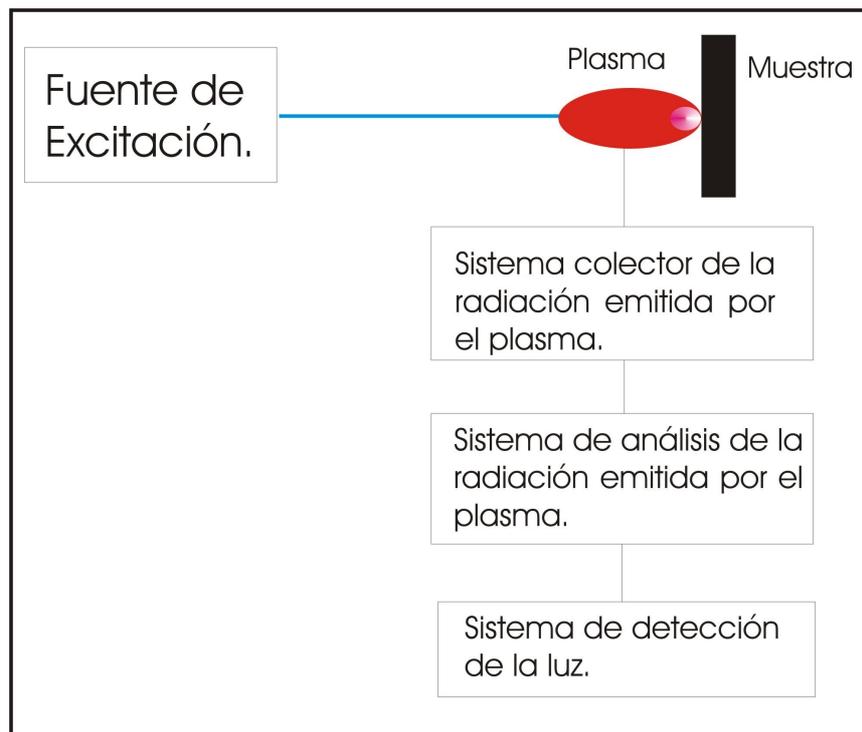


Figura 3: Diagrama de bloques de la técnica LIBS.

2.2.1 Fuente de Excitación.

Las fuentes de excitación más comúnmente empleadas en experimentos LIBS son los láseres de pulsos cortos cuya duración es típicamente del orden de los nanosegundos y en los últimos años ha habido un gran incremento en las publicaciones que emplean láseres de femtosegundos, particularmente de Ti:safiro. Dentro de los láseres de nanosegundos, los más ampliamente utilizados son los de estado sólido de Nd:YAG, si bien existen trabajos realizados con otro tipo de láseres, e incluso con láseres de microsegundos. En la presente discusión nos restringiremos a describir los láseres de Nd:YAG (pulsos cortos) y de Ti:safiro (pulsos ultracortos), no solo porque son los más utilizados, sino porque son los que se han empleado en esta tesis.

2.2.1.1 Láseres de nanosegundos.

Los sistemas de pulsos cortos más utilizados son los láseres de estado sólido de Nd:YAG. Estos láseres emiten pulsos que pueden tener una duración entre 5 y 20 ns y potencias de emisión que pueden ir desde los 10 MW hasta un GW. El láser de Nd:YAG emite a una longitud de onda de 1064 nm y mediante la adición de cristales no lineales, es posible obtener emisión en 532, 355 y 266 nm. Estos láseres pueden emitir un tren de pulsos largos (μs) en lo que se llama régimen libre (free running) o en un pulso corto de nanosegundos (Q-switch). El mecanismo de Q-switch puede ser de dos tipos: activo (requieren de una diferencia de potencial externa para funcionar) o pasivos (no requieren de estimulación externa). Los q-switch activos generalmente consisten de un cristal tipo KDP (KH_2PO_4) que posee propiedades electro-ópticas (cambio del índice de refracción en función del campo eléctrico aplicado). En tanto que los dispositivos tipo q-switch pasivos son absorbentes saturables, que dejan pasar la radiación cuando han alcanzado la saturación. Los sistemas con q-switch pasivos tienen la posibilidad de emitir múltiples pulsos con unos cuantos microsegundos de separación entre ellos.

2.2.1.2 Láseres de femtosegundos.

El sistema de femtosegundos que mas se ha utilizado hasta el momento es un láser de Ti:safiro compuesto por un oscilador de femtosegundos y un amplificador regenerativo. El oscilador puede ser bombeado longitudinalmente por un láser Nd:YAG operando en su segundo armónico ($\lambda = 532 \text{ nm}$) o bien por un diodo láser. El oscilador produce pulsos de baja energía (del orden de los nJ) y alta frecuencia de repetición. La duración temporal de los pulsos a la salida del oscilador suele rondar la centena de fs a una longitud de onda de 800 nm. Con estos pulsos de luz que se denominan “semilla”, se alimenta el amplificador regenerativo para aumentar la energía del pulso.

La segunda parte del sistema láser es un amplificador regenerativo de pulsos (CPA, por sus siglas en ingles). Los pulsos ultrarrápidos no pueden amplificarse directamente debido a que sus potencias pico exceden los umbrales de daño de los componentes ópticos empleados durante el proceso de amplificación. Este problema se evita empleando un amplificador tipo CPA^{15,35}. Este tipo de amplificadores opera ensanchando temporalmente los pulsos, previo a la amplificación, y por lo tanto baja la intensidad pico por debajo del umbral de daño de los componentes ópticos. Los pulsos son temporalmente ensanchados introduciendo una determinada cantidad de dispersión mediante el empleo de una red de difracción o un prisma. El pulso ensanchado es entonces amplificado en una cavidad amplificadora multi paso. Luego de la amplificación el pulso es recomprimido aproximadamente a su duración original por otro prisma o red de difracción. Este principio de operación se esquematiza en la Figura 4. Con este sistema se obtiene una estabilidad en energía del orden del 2%.

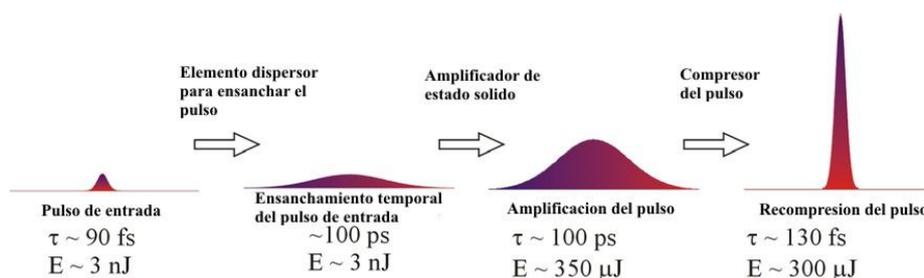


Figura 4: Esquema de un amplificador tipo CPA. Las duraciones de pulsos y energías de cada etapa son las empleadas típicamente en este tipo de sistemas.

2.2.1.3 LIBS con pulsos secuenciales múltiples.

Una forma diferente de implementar la técnica LIBS que permite mejorar algunos parámetros analíticos, es utilizar múltiples pulsos láser como método de excitación. En la metodología de doble pulso, se emplea un segundo láser aplicado con un cierto retardo respecto del primero para re-excitar la región donde el primer pulso generó el plasma. La excitación con doble pulso puede ser aplicada o bien empleando dos láseres y un generador de retardo electrónico, o bien empleando una misma fuente láser que emite dos pulsos con un retardo del orden de las decenas de microsegundos.³⁶ La técnica LIBS con doble pulso puede también implementarse con diferentes configuraciones de los pulsos láseres incidentes, entre las que se encuentra la excitación con pulsos colineales y también con pulsos ortogonales entre sí. Una implementación de al menos 2 pulsos se muestra en la Figura 5, donde se observa como un primer pulso produce ablación del material a analizar o bien de la atmósfera circundante. Un segundo pulso impacta con el material ablacionándolo. La diferencia temporal de estos 2 pulsos es típicamente del orden de los microsegundos.

Otra forma de implementar LIBS en configuración multipulsos, es aprovechando la ventaja de emisión múltiple que presentan los láseres pulsados que se implementan con un Q-switch tipo pasivo. Este tipo de dispositivo tiene la característica de emitir múltiples pulsos láser con una separación temporal entre ellos del orden de los 2 μ s. En el capítulo 5 se muestran resultados obtenidos con sistemas de excitación de este tipo en experimentos realizados en el Laboratorio de Tecnología Láser de la Universidad de La Habana por los doctores Bilmes y Ponce Cabrera.

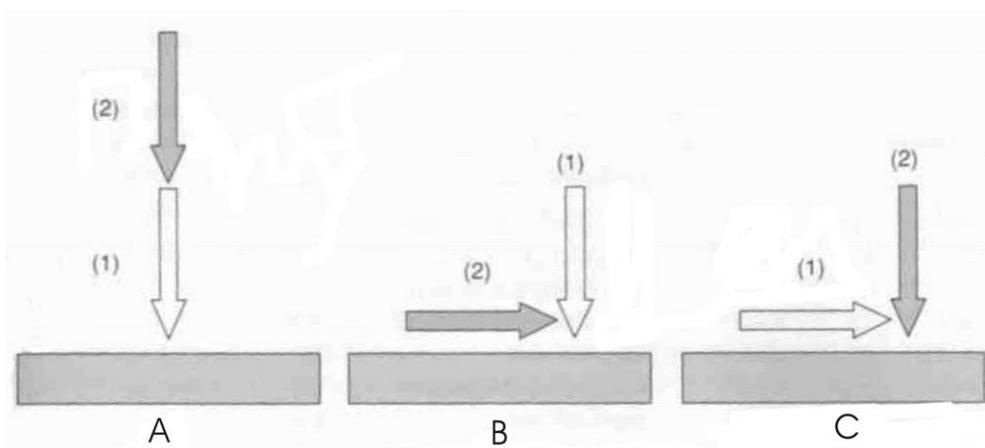


Figura 5: Distintas variantes para la realización de experimentos LIBS con múltiples pulsos. A) Pulsos colineales. B) y C) Pulsos perpendiculares entre sí, el primer pulso ablaciona el material y el segundo pulso interactúa con el plasma generado (B), el primer pulso ablaciona el aire modificando la superficie del material y el segundo pulso genera la ablación del material (C).

La excitación con pulsos múltiples fue reportada por primera vez en 1969³⁷, pero no fue hasta 1985 que se demostró la mejora en los límites de detección de LIBS mediante el empleo de este tipo de configuración de excitación²⁴. A partir de ese momento se han reportado varios trabajos donde se muestra que el empleo de más de un pulso incrementa la intensidad de emisión de las líneas de elementos neutros y una vez ionizados. Esto permite mejorar los límites de detección alcanzándose valores del orden de las partes por billón o sub-ppb^{36, 38-39-36}. Las mejoras se explican en el hecho de que hay una mayor cantidad de material ablacionado, un incremento en el volumen del plasma y un recalentamiento del plasma generado por la interacción con el segundo pulso láser incidente.

2.2.1.4 Seguridad Láser.

Dado que la técnica LIBS implica la manipulación de láseres que por su potencia pueden causar daños importantes de carácter permanente, fundamentalmente en los ojos, el tópico de seguridad láser debe ser necesariamente tenido en cuenta.

Para evitar accidentes existen, normativas internacionales que clasifican a los láseres en función de su potencia y longitud de onda y establecen las medidas de seguridad que deben tomarse cuando se los emplea. Entre las más utilizadas se encuentran la norma ANSI Z136, de origen estadounidense, y la norma IEC 60825 de origen europeo. Ambas normas indican las diferentes medidas de seguridad que se deben tomar en los laboratorios donde se emplean los distintos tipos de láseres. Por ejemplo es recomendable que los láseres posean etiquetas que indiquen su clasificación según alguna normativa,

En el caso de los láseres empleados en LIBS todas las normas coinciden en que estos pertenecen a la Clase 4 y una medida de seguridad imprescindible es el uso obligatorio de lentes de seguridad que bloqueen totalmente la longitud de onda a la que emite el láser.

2.2.2 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma.

La recolección de la luz que se genera en el plasma, como consecuencia de la interacción del láser con el material en estudio debe ser realizada de la manera más eficiente posible. Esta recolección generalmente se realiza empleando alguno de los siguientes

sistemas: 1) un sistema de lentes que enfocan la radiación directamente en la rendija de entrada del monocromador, 2) utilizando una fibra óptica que recoge directamente la luz del plasma y la conduce al monocromador.

La fibra óptica presenta la desventaja de disminuir la resolución espectral del sistema de detección. Esto se debe, a que al utilizar una fibra óptica para llevar la luz hasta el monocromador, no es posible utilizar la rendija de entrada del monocromador, con lo cual la resolución del instrumento de detección en general será menor si se compara con el caso de enfocar la luz con un sistema de lentes y emplear el menor tamaño posible de rendija del monocromador. Por lo tanto, si se desea realizar experimentos donde se deban determinar constantes espectroscópicas de los parámetros del plasma y por lo tanto se requiere de la mayor resolución posible que presente el instrumento de detección, el sistema de recolección más adecuado en este caso son los sistemas compuestos por lentes.

Por otro lado, si se está realizando un experimento con el objetivo de determinar la composición cualitativa o cuantitativa de un determinado material, sería más adecuado utilizar una fibra óptica. En este caso la resolución no es un factor determinante, debido a que el objetivo es poder identificar líneas de emisión espectral, lo que puede ser realizado sin mayores inconvenientes mediante el empleo de fibra óptica.

2.2.3 Análisis de la radiación emitida por el plasma.

Los sistemas de análisis de la luz pueden estar basados en filtros interferenciales o monocromadores. Los sistemas que emplean filtros, transmiten luz en un rango acotado de longitudes de onda, que normalmente es de aproximadamente 10 nm. En el caso de los monocromadores estos pueden ser de diverso tipo por lo que a continuación se describirán en detalle.

2.2.3.1 Espectrómetro Czerny-Turner.

En los monocromadores que emplean esta configuración óptica la luz que ingresa por la ranura de entrada es colimada por un espejo (ver Figura 6) y luego incide sobre una red de difracción. Esta separa la luz incidente en las diferentes longitudes de onda que la componen. La luz difractada incide sobre otro espejo que la enfoca en la ranura de salida del

monocromador. Los espectrómetros modernos tienen la posibilidad de ser equipados con varias redes de difracción de diferentes características. De esta manera se dota al equipo de una cierta versatilidad, ya que una sola red puede tener un gran número de líneas por mm y presentar una buena resolución espectral, pero con ella se tiene solo un rango limitado del espectro. Por el contrario, una red con pocas líneas por mm presentara una resolución menor pero un rango mas amplio que en el caso anterior. En la realización de experimentos LIBS, la aplicación específica que se requiera decidirá que tipo de red de difracción resulta la más adecuada para el experimento en cuestión.

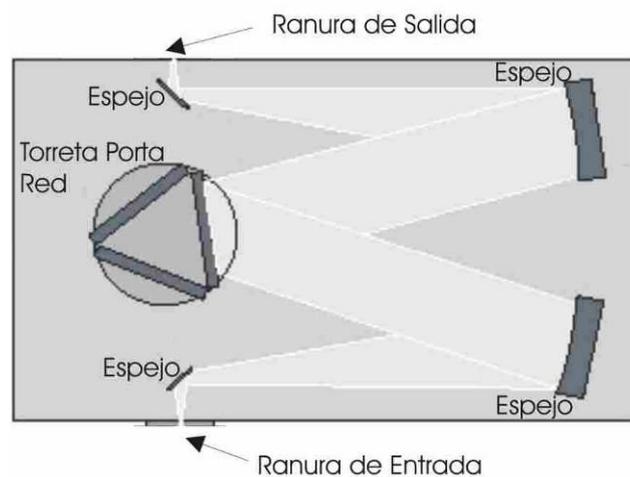


Figura 6: Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner.

2.2.3.2 *Espectrómetro Czerny-Turner con óptica imaging.*

Los espectrómetros con resolución espacial, suelen denominarse espectrómetros imaging. Son instrumentos en los cuales se reemplazan los espejos planos que se utilizan en los espectrómetros tipo Czerny-Turner por espejos toroidales. Estos últimos permiten que el espectrómetro presente información espacial en la dirección de la rendija de entrada. Con lo cual en el plano focal de salida del espectrómetro se obtiene una imagen (ver Figura 7) que en el eje x presenta información espectral y en el eje y espacial. Con esta característica lo que se logra es que la imagen en la ranura de salida coincida punto a punto, en la dirección vertical, con la de entrada. Desde el punto de vista del estudio de los plasmas, esto posibilita tener información espacial del mismo, lo que es importante ya que las especies que emiten se localizan en distintas posiciones del plasma. En el capítulo 5 se verá un aplicación realizada con ese tipo de instrumentos.

En la Figura 7 se observa una imagen de una fibra óptica construida con 19 hilos distribuidos verticalmente, adquirida con un espectrómetro imaging, durante el desarrollo de

esta tesis, La imagen se observa en color gris dado que el detector empleado es de tipo monocromático, y las distintas tonalidades de gris que se ven corresponden a diferentes intensidades.



Figura 7: Imagen de una fibra óptica adquirida con un espectrómetro tipo Imaging. El eje horizontal está calibrado en longitud de onda. El eje vertical representa la ubicación espacial.

2.2.3.3 Espectrómetro Echelle.

Estos espectrómetros son equipos que presentan gran versatilidad debido a su amplio rango espectral (normalmente de 200 a 1100 nm) con una resolución que suele ser del orden de 0.3 nm. Los espectrómetros echelle difieren del tipo Czerny-Turner, en que no presentan partes móviles lo cual les otorga no solo una gran robustez, si no también la posibilidad de ser empleados en campo y en ambientes industriales. Estos equipos resultan ideales para ser empleados en experimentos LIBS, cuando se está tratando con muestras desconocidas y de las que se requiere obtener la mayor cantidad de información posible. En este caso concreto, resulta de gran utilidad el amplio rango espectral que presentan estos equipos, como se verá en las aplicaciones realizadas en los capítulos 6 y 7.

La configuración óptica de los espectrómetros Echelle está compuesta de 3 espejos y 2 redes de difracción (ver Figura 8). Estas redes se encuentran rotadas 90° una respecto de la otra.

Estos monocromadores presentan 2 desventajas Por un lado son mas caros y pueden costar hasta 5 veces más que los descritos anteriormente. Por otro lado el software de control

del equipo es de elevada complejidad respecto de los equipos tipo Czerny-Turner. Esto último se debe a que la información espectral se obtiene a partir de los distintos órdenes de difracción, los que tienen intensidades diferentes entre sí. Por lo tanto es necesario ponderar esas diferentes intensidades, mediante un algoritmo matemático que dé cuenta de esa diferencia de intensidades.

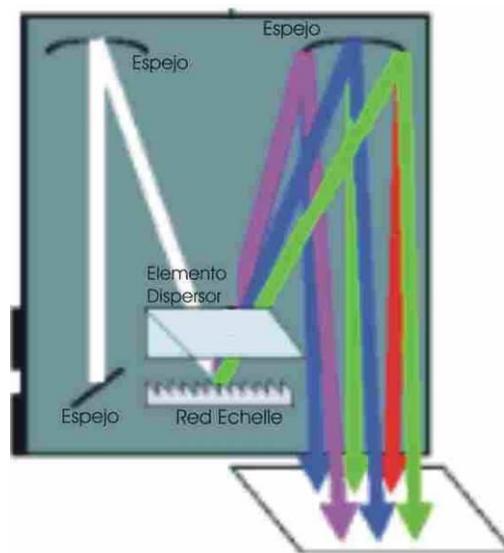


Figura 8: Esquema de un espectrómetro tipo echelle.

2.2.3.4 Espectrómetro Cross-Czerny Turner.

La configuración óptica de estos espectrómetros se observa en la Figura 9. El arreglo óptico es similar a un espectrómetro Czerny Turner excepto que el haz de luz en el interior se “cruza”, lo que le da el nombre a este instrumento. Este cruzamiento permite achicar mucho su tamaño. La red de difracción no está montada sobre una torreta, sino que se encuentra fija y el tamaño de la rendija de entrada está fijado por el fabricante. Estos instrumentos a diferencia de los anteriores no presentan una rendija de salida, a la que se adosa el detector, sino que el mismo está en el interior del equipo. En la mayoría de los casos, estos instrumentos suelen tener detectores de tipo CCD lineal y se puede, según la configuración deseada, adaptar una lente cilíndrica sobre el frente del detector para mejorar la recolección de luz. Estas características hacen que estos instrumentos no tengan partes móviles y sean muy compactos y robustos, ventajas que sumadas a su pequeño tamaño, poco peso y costo accesible, les brinda características de portabilidad inigualables, cuando se los compara con los espectrómetros anteriormente citados.

En general este tipo de instrumentos presenta un rango y resolución que los hacen especialmente aptos para realizar experimentos LIBS donde se requiera obtener información de tipo cualitativa.

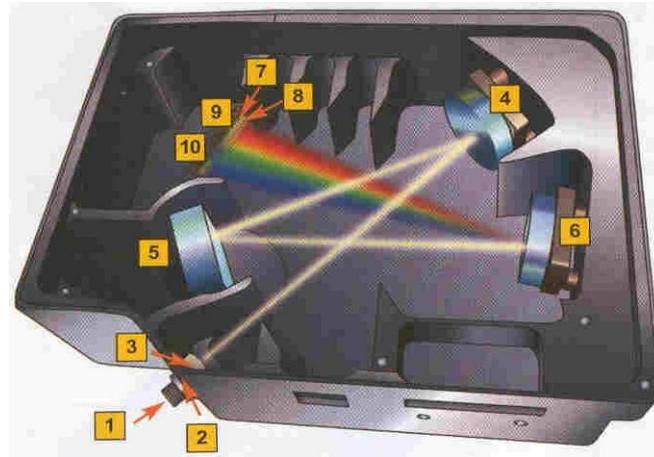


Figura 9: Configuración óptica de un espectrómetro Cerny-Turner cruzado.

2.2.4 Sistemas de detección de luz.

Se han utilizado diversos sistemas para la detección de la luz dispersada, entre ellos fotomultiplicadores, diodos, etc. Sin embargo hoy en día prácticamente casi todos los sistemas LIBS, tanto los desarrollados en laboratorio como los comerciales utilizan dispositivos CCD (Charge Coupled Device). Son estos sistemas los que se han empleado en esta tesis por lo que solo se hará una breve descripción de los mismos.

2.2.4.1 Charge Coupled Device (CCD).

Un CCD es una disposición matricial o lineal de píxeles que se puede adosar por ejemplo a la salida de un monocromador. En esta aplicación la función primaria de un detector tipo CCD es la de convertir los fotones de una determinada longitud de onda en una señal eléctrica que pueda ser manipulada por un sistema electrónico digital. Los píxeles están compuestos de un material que emite electrones cada vez que sobre él inciden fotones. Los electrones emitidos son proporcionales a la cantidad de fotones incidentes y quedan atrapados en un pozo de potencial eléctrico. Mediante la manipulación adecuada de este pozo de potencial se logra que transmitan la carga hacia un sistema amplificador (en la mayoría de los casos este amplificador se encuentra montado sobre el mismo chip). La señal generada es

enviada generalmente, a una computadora, permitiendo de esta manera visualizar los espectros. En la Figura 10 se muestra un esquema de un CCD tipo lineal. Este tipo de arreglo es el que se encuentra montado en los instrumentos tipo Cross Czerny-Turner como el que se ha utilizado en esta tesis. En los monocromadores tipo echelle, en cambio se utiliza un CCD tipo matricial. En este caso la manipulación de la carga eléctrica y por lo tanto de la señal eléctrica, es más compleja. En primer lugar, la carga es desplazada línea por línea hacia abajo. Luego, cada pixel de las líneas es amplificado y enviado a la computadora. La computadora debe tener identificada exactamente la posición de cada pixel en la matriz. De otra forma el espectro que se muestra puede aparecer distorsionado.

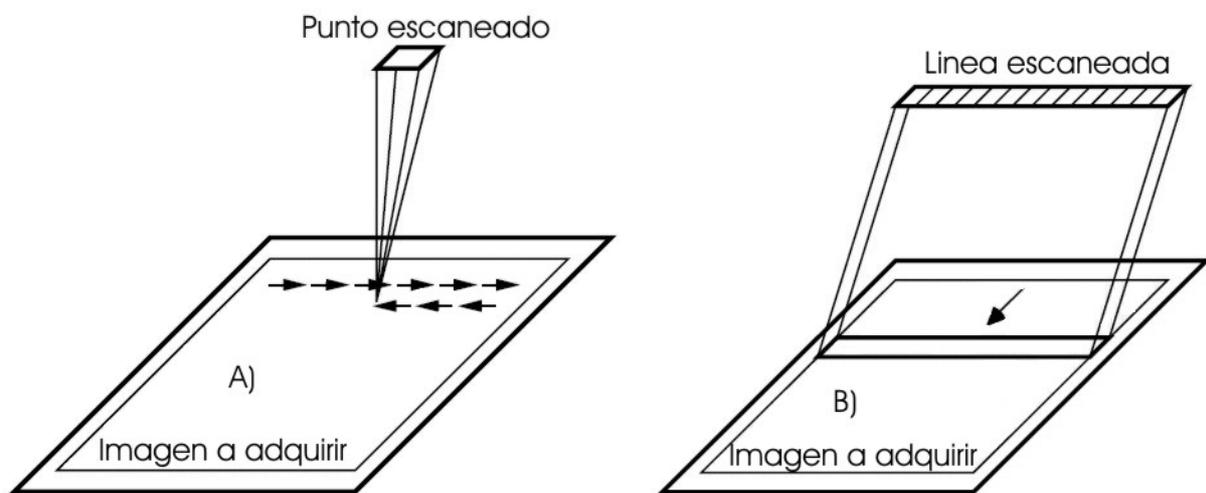


Figura 10: Esquema de un CCD tipo lineal donde se observan los distintos modos de transmitir los datos, estos pueden ser punto a punto (Figura A) o línea por línea (Figura B).

2.2.4.2 Sistemas intensificadores de imagen.

Estos sistemas operan antes de que los fotones alcancen al detector (por lo general el detector será uno de tipo CCD) propiamente dicho. Su funcionamiento se basa en convertir primero los fotones en electrones, amplificarlos y luego convertir los electrones amplificados de nuevo en fotones (ver Figura 11). Estos fotones son los que impactan en el detector, generándose así la señal eléctrica que permite obtener la información espectral.

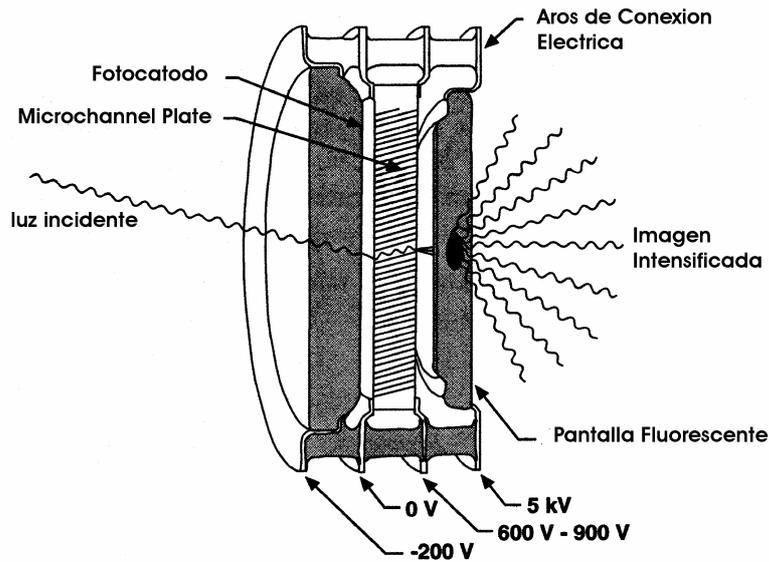


Figura 11: Esquema de funcionamiento de un intensificador de imagen.

2.3 Aplicaciones de la técnica LIBS.

La técnica LIBS ha sido aplicada para la caracterización cualitativa y cuantitativa de materiales, productos y procesos en las más diversas áreas. En algunas de estas aplicaciones como técnica alternativa a otras ya existentes. En otros casos como una técnica complementaria. Entre las áreas de más desarrollo en las que se investigan activamente las aplicaciones de LIBS se encuentran las farmacéuticas⁴⁰⁻⁴², medicas y biomédicas⁴³⁻⁴⁶, el análisis de aerosoles⁴⁷, el análisis de muestras medioambientales⁴⁸⁻⁵⁷ y el análisis forense.⁵⁸⁻⁵⁹

Sin embargo hay muchas situaciones en las que LIBS ofrece ventajas únicas tales como su capacidad para realizar microanálisis en regiones muy localizadas; la caracterización a tiempo real de superficies por capas, la determinación de ciertos elementos trazas en piezas únicas, o el análisis remoto. Algunas de estas posibilidades que distinguen a esta técnica tienen particular importancia en campos como la industria, la producción y el análisis de objetos de interés patrimonial. Dado que en esta tesis se ha implementado la técnica LIBS a fin de explorar este tipo de aplicaciones, se discutirán los antecedentes con mayor nivel de detalle.

2.3.1 LIBS en la industria y la producción.

Desde el punto de vista analítico LIBS ofrece las siguientes ventajas para aplicaciones en la industria y la producción: no tiene ningún tipo de condicionamiento para la forma y tamaño de las muestras, las mismas no requieren preparación previa, la técnica es fácilmente adaptable a línea de producción y brinda la posibilidad de realizar análisis remoto. Estas ventajas implican una mayor velocidad de análisis y un menor costo operativo, comparado con técnicas analíticas tradicionalmente utilizadas en la industria.

Entre los distintos materiales de impacto industrial que se han analizado con LIBS sobresalen los metales y particularmente el acero es el que más atención ha acaparado, debido a su amplia utilización en las más diversas áreas y procesos productivos⁶⁰⁻⁶³. Por ejemplo se ha empleado la técnica LIBS en una configuración doble pulso para realizar la detección de C, P, S, Mn, Ni, Cr y Si en acero, habiéndose obtenido límites de detección que van desde los 7 a los 11 $\mu\text{g/g}$ ⁶⁴⁻⁶⁶. También se ha empleado LIBS para cuantificar el contenido de C en aceros en la región del ultravioleta de vacío (se detectaron líneas de emisión del C en la región de 97 nm) habiéndose registrado límites de detección de 87 $\mu\text{g/g}$ (ref. ⁶⁷) y 1,2 $\mu\text{g/g}$ (ref. ⁶⁸). También el bronce y el oro han sido ampliamente estudiados por LIBS⁷³⁻⁷⁴. Por ejemplo empleando una configuración doble pulso se realizó la caracterización de muestras de bronce sumergido en agua de mar^{64, 66, 73} y Au, Ag, Cu y Pd en piezas de joyería⁶⁹. Asimismo se han caracterizado aleaciones líquidas, mediante la utilización de sondas que soportan altas temperaturas.⁷⁵⁻⁷⁶ Dentro del área de aplicaciones industriales, se ha empleado LIBS para realizar la determinación en línea de producción de espesores de recubrimientos de Al y Zn sobre chapas⁷⁰.

2.3.2 LIBS en el estudio de piezas únicas de interés patrimonial.

Para disciplinas como la arqueología, la antropología la conservación y restauración de objetos de arte y en general de interés cultural, el análisis químico proporciona información muy importante para realizar la caracterización de objetos que, en la mayoría de las situaciones, son piezas únicas y por tanto de alto valor patrimonial. La composición química de la pieza puede brindar información acerca de su autenticidad; del origen del material empleado o de como, cuando y donde fueron hechos los objetos bajo estudio. El empleo de distintos métodos analíticos se ha convertido en un componente necesario al momento de

realizar un análisis sistemático de objetos de valor patrimonial y cultural. Esta necesidad es puesta en evidencia por ejemplo con el nacimiento de una nueva disciplina en investigación arqueológica, llamada arqueometría.

Las ventajas de LIBS para las aplicaciones en la industria y la producción, discutidas en la sección anterior, adquieren particular relevancia en el caso de la caracterización de objetos de interés patrimonial ya que se trata en general de piezas únicas, que requieren estudios in situ, que deben ser sometidas a la mínima manipulación y que pueden encontrarse en campo^{5 71}. Otra ventaja que posee LIBS para estas aplicaciones es que dado que el láser se puede enfocar cómodamente en un área de unas pocas decenas de micrones de diámetro, el tamaño de la muestra puede ser extremadamente pequeño y pueden estudiarse regiones muy localizadas. En estas condiciones y eligiendo adecuadamente el lugar de análisis, LIBS se transforma en prácticamente una técnica no destructiva.

Entre las aplicaciones más destacadas en este campo se pueden mencionar por ejemplo la determinación de pigmentos y tintas en obras de arte⁷²⁻⁷⁵. En esta línea LIBS también se ha utilizado en combinación con otras espectroscopias para la identificación de Hg, Pb y Fe en pigmentos y pegamentos en policromías del siglo 13, del período Rococo⁷⁴. Por otro lado se ha aplicado la técnica LIBS también al análisis y monitoreo de los procesos de limpieza con láser de monumentos, fachadas de edificios y procesos de restauración y conservación de obras de arte⁷⁶⁻⁸². En el caso de objetos cerámicos LIBS se utilizó con éxito para establecer un procedimiento de identificación y clasificación rápida del origen y lugar de procedencia de las piezas.⁷⁸ En el análisis de objetos de alfarería se empleó, entre otros trabajos, para datar objetos del siglo 1 y 5 en función de su composición⁷⁹. En el capítulo 7 de esta tesis se mostrarán las posibilidades que brinda la técnica en estudios de antropología evolutiva.

2.4 Conclusiones.

LIBS ha evolucionado notablemente en los últimos 40 años hasta desembocar en aplicaciones tan novedosas como el desarrollo de un robot autónomo para análisis geológico interplanetario, el análisis a distancia de sitios con contaminación radioactiva, o la identificación de tejidos cancerígenos.

Hacia fines de la década del 80 el potencial que LIBS mostraba como técnica robusta y apta para trabajo en campo condujo al diseño de los primeros equipos semiportátiles. La tendencia a miniaturizar la instrumentación analítica continuó durante la década del 90, en la

cual se terminaron de desarrollar y afianzar los equipos portátiles con la aparición de láseres y espectrómetros compactos. La portabilidad de los equipos permitió comenzar a cubrir demandas analíticas del sector medioambiental, permitiendo el monitoreo de contaminantes orgánicos e inorgánicos, aplicación que seguramente se incrementará en los próximos años.

El comienzo del siglo XXI muestra una gran diversificación en las aplicaciones, entre las que se encuentran, el mapeo químico de superficies, el desarrollo de algoritmos estadísticos para obtener información cuantitativa cada vez mas confiable, la aplicación al diagnostico en trabajos de restauración y las aplicaciones de seguridad, entre otras.

Las posibilidades de análisis remoto constituyen un nicho en el cual LIBS ocupa un lugar sin competencia por parte del resto de las técnicas analíticas. La habilidad de los sistemas LIBS de generar, coleccionar y medir una señal producida por una muestra que se encuentra a más de 50 m de distancia es casi única entre las técnicas espectroscópicas de análisis elemental. El análisis remoto habilita la posibilidad de realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas no solo de materiales peligrosos si no también el acceso a sitios con altos niveles de polución medioambiental.

CAPÍTULO III

ASPECTOS ANALÍTICOS DE LIBS.

3.1 Introducción.

En este capítulo se revisan las características analíticas de LIBS para el análisis de superficies desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo y se compara la técnica con otras espectroscopias de superficie ya afianzadas, como por ejemplo la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), la espectroscopia de rayos x de energía dispersiva (EDXS), la espectroscopia de arco eléctrico con detección óptica (GD-OES) y la espectroscopia Raman.

3.2 Identificación cualitativa de la composición elemental de una muestra.

Para realizar mediante LIBS la identificación cualitativa de un material desconocido se debe contar con un espectro de emisión adquirido con un instrumento que brinde un amplio rango espectral, con la mejor resolución posible. Los equipos normalmente empleados con estos fines son espectrómetros miniatura con una óptica tipo Czerny-Turner cruzada, o espectrómetros tipo Echelle.

Los principales aspectos a tener en cuenta a la hora de realizar la identificación cualitativa de la composición de un material son:

- Contar con una base de datos de las líneas de emisión de los elementos. Existen disponibles bases de datos de este tipo prácticamente para la totalidad de los elementos de la tabla periódica. Particularmente completa es la del National Institute of Standard and Technology, USA (NIST).⁸³ Estas bases de datos informan, además de las líneas de emisión, las intensidades relativas medidas por distintos métodos de excitación y algunas constantes espectroscópicas. Dado que estas intensidades de líneas no siempre coinciden con las que se registran en los experimentos LIBS, es conveniente contar con una base de datos propia, registrada en las condiciones en las que normalmente se emplea la técnica, que puede ser usada como patrón al momento de identificar una muestra incógnita. Para confeccionar esta base de datos “hecha en casa” se debe contar con espectros de emisión de elementos puros.

- Identificar múltiples líneas de emisión de un dado elemento: Es importante a la hora de caracterizar un material incógnita, asegurarse que en el espectro aparezcan al menos varias líneas de emisión características de cada elemento. Cuanto mayor sea el número de líneas de emisión que pueda asignarse a un mismo elemento, mayor será la certeza que se tenga sobre su identificación.
- El grado de ionización del elemento: cuando en el espectro aparecen líneas que pueden ser asignadas a elementos diferentes, se debe observar el grado de ionización al que podría corresponder cada una de ellas. En las condiciones experimentales en las que habitualmente se desarrollan los experimentos de LIBS, y particularmente los realizados en esta tesis, la emisión suele corresponder a elementos neutros y una vez ionizados. Es extremadamente raro encontrar líneas de emisión correspondientes a transiciones que provengan del elemento con grados de ionización mayor que 1. Por tanto si una línea de emisión puede ser asignada a un elemento neutro o a un elemento con grado de ionización mayor o igual que 2, lo más probable es que corresponda al primero.

3.2.1 Métodos estadísticos empleados en análisis cualitativo.

En aplicaciones que requieren una identificación prácticamente inmediata, como por ejemplo en controles de calidad en líneas de producción, o en el control de procesos, se pueden emplear diversos métodos estadísticos. Uno de ellos es el análisis por redes neuronales. Consiste en “entrenar” un algoritmo matemático para que sea capaz por sí mismo de detectar la presencia de distintos elementos o bien discernir entre distintos tipos de muestras a través de los espectros. El primer paso de este entrenamiento consiste en introducir al algoritmo matemático varios espectros (a mayor número de espectros, menor es la posibilidad de error del algoritmo) del material que se desea estudiar. Este procedimiento suele llamarse “entrenamiento del sistema”. Luego de este paso el sistema está en condiciones de analizar muestras incógnitas.

Otro método estadístico empleado en análisis cuantitativo es el denominado Análisis de Componentes Principales (PCA). Este procedimiento estadístico consiste en transformar un determinado número de variables correlacionadas (longitudes de onda en el caso de espectros LIBS) en una cantidad mucho menor de variables independientes, llamadas componentes principales. De esta forma, el primer componente principal explica la mayor

variabilidad posible de los datos, y los siguientes dan cuenta de la mayor variabilidad del remanente de datos anterior. El número de componentes aumenta hasta que la mayor parte de la variabilidad de los datos ha sido explicada. Este método ha sido empleado para la identificación por LIBS de distintos tipos de bacterias. El procedimiento de implementación consiste en tomar varios espectros de cultivos bacteriales conocidos y varios espectros del cultivo del que se desconoce la identidad de las bacterias, y tratar todos los espectros mediante un algoritmo de PCA. La resultante del procedimiento es la identificación del cultivo incógnita.

La ventaja que presentan estos métodos es su elevada velocidad de análisis y alto nivel de acierto en la identificación.

3.3 Análisis Cuantitativos.

Uno de los problemas que usualmente se presentan a la hora de realizar ensayos cuantitativos y que es común a gran parte de las técnicas analíticas, es el denominado efecto matriz. En LIBS, este efecto, se manifiesta por ejemplo cuando la intensidad de las líneas de emisión de un grupo de elementos que se observa en el espectro no guarda proporción con la relación estequiométrica que tienen esos elementos en la muestra. También cuando una pequeña variación de la concentración de un dado elemento en la muestra provoca una variación desproporcionada en la intensidad de las líneas de emisión de ese elemento en el espectro. Esto lleva a que no siempre sea posible establecer una relación directa entre la intensidad de emisión de un dado elemento y su concentración, lo cual representa una importante limitación para la técnica. La principal causa de este comportamiento es atribuida a la ablación selectiva, especialmente cuando la muestra es excitada por láseres de nanosegundos. La ablación selectiva significa que la vaporización y extracción de cada uno de los constituyentes del material que compone la muestra depende de sus propiedades y características. Por tanto el plasma generado no respeta en su composición las proporciones originales que los elementos tienen en la muestra⁸⁴⁻⁸⁵.

Debido a la ablación selectiva la performance analítica de LIBS se ve afectada. Esto se expresa en la imposibilidad que presenta la técnica en muchos casos para dar resultados cuantitativos con bajos límites de detección. Para intentar superar este inconveniente, se ha propuesto el empleo de distintos métodos de cuantificación, como el de estándar interno, y los basados en parámetros del plasma. A continuación describiremos estos métodos.

3.3.1 Método del estándar interno.

Un método de cuantificación comúnmente utilizado en LIBS, es el llamado método del estándar interno. Este método puede ser implementado empleando como referencia la concentración conocida de un elemento que forma parte de la muestra, por ejemplo en el caso de un sustrato con distintas capas en la que esta presente un mismo elemento y se conoce solo la concentración en una de las capas. Otro caso es cuando se desea obtener variaciones en la concentración de un elemento traza cuya concentración es minoritaria en distintas regiones de una muestra y se tiene como referencia un elemento mayoritario y de concentración constante. A continuación se describen ambos métodos.

El procedimiento que emplea como estándar la concentración conocida de un elemento que forma parte de la muestra consiste en multiplicar la concentración de referencia por el cociente de intensidades de dos líneas de emisión del elemento para obtener la concentración desconocida. Una de las líneas de emisión pertenece al elemento en la región incógnita y la otra está medida en la región donde se conoce su concentración. Tanto el elemento cuya concentración se desea determinar, como el elemento de referencia y sus respectivas intensidades corresponden al mismo elemento químico. Ambas líneas espectrales de emisión tienen la misma longitud de onda, es decir que se trata de la misma transición electrónica. La siguiente ecuación muestra la implementación práctica de este método:

$$C_{x?} = \frac{I_{x?} C_{xS}}{I_{xS}} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde $C_{x?}$ y C_{xS} es la concentración desconocida y de referencia, respectivamente. $I_{x?}$ e I_{xS} son las intensidades de emisión del elemento de concentración desconocida y de referencia, respectivamente. Nótese que las cuatro variables anteriormente definidas se refieren al mismo elemento químico, y que la intensidad mencionada en ambos casos se refiere a la línea de emisión espectral característica seleccionada para realizar el análisis. Este método así implementado resulta equivalente a realizar una curva de calibración (intensidad de emisión vs concentración del elemento) con un único punto de concentración conocida. El método ha demostrado ser adecuado cuando se analiza un material construido por capas que comparten la misma composición cualitativa (es decir que tienen los mismos elementos constituyentes) y

una de las capas tiene la concentración de sus elementos perfectamente determinada¹³. Empleando este método es posible conocer concentraciones y establecer comparaciones entre distintas muestras, o con valores obtenidos con otras técnicas analíticas.

Por otro lado, el método del estándar interno puede también ser implementado para determinar la cantidad relativa de elementos trazas utilizando como referencia un elemento de concentración constante en la muestra. Por ejemplo, en dientes y huesos la cantidad de Ca en toda la pieza es prácticamente constante y mayoritario. De esta forma, se puede suponer que la muestra está compuesta esencialmente por el elemento de referencia, y que la concentración de este no cambia. La implementación práctica de este método consiste en realizar un cociente de intensidades entre el elemento traza incógnita y el elegido como estándar interno, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$I_{relativa} = \frac{I_y}{I_{zS}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde $I_{relativa}$ es la intensidad relativa del elemento incógnita respecto del mayoritario, I_y es la intensidad del elemento incógnita, I_{zS} es la intensidad del elemento seleccionado como estándar interno. Se debe mencionar que I_y e I_{zS} no pertenecen al mismo elemento. Por ejemplo, en el capítulo 7 de esta tesis se emplea este método utilizando como elemento de referencia al Ca y los elementos incógnitas son Sr y Mg que se encuentran presentes como trazas. Los resultados que brinda el método de estándar interno implementado según la Ecuación 4 son relativos o sea que no se puede obtener la concentración absoluta de un elemento empleando este método. Esta metodología permite saber, por ejemplo donde hay mayor o menor cantidad de un elemento dado dentro de una misma muestra. En esta tesis este método se aplicó a la realización de mapas de distribución de Sr y Mg en dientes de homo sapiens (capítulo 7).

La ventaja de la aplicación de cualquiera de las implementaciones del método del estándar interno anteriormente mencionadas reside en que cualquier parámetro experimental que pudiera estar influyendo en el resultado queda compensado al realizarse un cociente de intensidades, con lo cual se eliminan las posibles variaciones de intensidad de la fuente de excitación. Por otro lado, estos métodos eliminan la necesidad de contar con materiales de referencia adecuados, para poder calibrar el instrumento.

3.3.2 Métodos de cuantificación basados en parámetros del plasma.

El método más desarrollado para determinar concentraciones absolutas de un dado elemento es el denominado “Calibration Free”⁸⁶. Permite determinar la concentración de un elemento en la muestra utilizando información de los parámetros del plasma. Fue diseñado específicamente para LIBS y tiene como principal fortaleza el hecho de que no utiliza referencias para realizar la cuantificación de los elementos presentes en una muestra⁸⁶.

Se puede emplear cuando es posible desprestigiar los efectos de ablación selectiva; cuando todo el material ablacionado se encuentra en estado neutro o una vez ionizado; cuando el plasma se encuentra en condiciones de equilibrio termodinámico local⁸⁷ y cuando el plasma es “óptimamente delgado”⁸⁸. Midiendo la intensidad de emisión de las líneas características de cada elemento que componen la muestra y conociendo ciertos parámetros del plasma, es posible determinar por este método la concentración de todos los elementos presentes. El aspecto negativo de esta metodología reside en que no todos los parámetros del plasma que se necesitan son conocidos para las distintas transiciones de los elementos de la tabla periódica.

3.4 Límites de detección de la técnica LIBS.

Como se mencionó anteriormente LIBS es una técnica analítica que presenta excelentes posibilidades para la realización de análisis cualitativos, pero la cuantificación no solo no es sencilla, sino que los límites de detección (LD) que suele presentar esta técnica no están entre los más bajos que se reporten en la literatura analítica. Por ej. los LD que presenta la técnica de ICP con detección de masas (del orden de las ppb para prácticamente todo tipo de matrices) son a la fecha, inalcanzables con experimentos LIBS.

A pesar de esta desventaja, la facilidad de implementación de LIBS, el reducido costo instrumental (un equipo de LIBS típico compuesto de un láser portátil y un miniespectrómetro con detector CCD cuesta alrededor de U\$\$ 20000 con un costo operativo muy bajo, en tanto que un equipo de ICP-MS cuesta aproximadamente U\$\$ 100000 y tiene un alto costo operativo), sumado a la posibilidad de realizar análisis de campo, compensan la desventaja de los límites de detección de la técnica. La demostración de esto es que con el correr del tiempo cada vez más empresas de instrumentación analítica se vuelcan a desarrollar sus propios

| Elemento | LD (ppm) | Matriz | Línea Analítica (nm) | Referencia |
|----------|-----------|------------------------------------|----------------------|------------|
| Al | 130 | Al ₂ O ₃ | 396,2 | 89 |
| | 54 | Vidrio | | 90 |
| | 200 | UO ₂ Pellet | | 83 |
| | 2 | Almidón de harina | | 91 |
| | 7 | Acero en atm. argón | | 64 |
| | 1.8%-5.7% | Suelo en 7 Torr de CO ₂ | | 92 |
| | 16 | Aleación de Zn. | 308,22 | 93 |
| | 1 | Plantas | | 94 |
| | 9 | Aleación de Zn | 309,27 | 93 |
| | 60 | Lignita | | 91 |
| | 18 | Madera | 394,4 | 95 |
| Ca | 30 | CaO en mineral de Fe | 431,86 | 89 |
| | 85 | Vidrio | 422,6 | 90 |
| | 1 | Planta | 428,3 | 96 |
| | 60 | Lignita | 396,85 | 97 |
| | 850 | Suelo en 7 Torr de CO ₂ | 393,36 | 98 |
| Cr | 10 | Suelo | Todo el espectro | 99 |
| | 40 | Hierro | 425,4 | 100 |
| | 6 | Acero | 267,72 | 101 |
| Cu | 3 | Aleación de Al | 359,35 | 102 |
| | 7 | Acero en Ar . | 267,7 | 65 |
| | 100 | Acero | 425 | 103 |
| | 360 | Acero inoxidable | 324,75 – 327,40 | 104 |
| Fe | 22 | Aleación de Al | 302,06 | 93 |
| Mg | 0,5 | Aleación de Al | 285,2 | 105 |
| | 77 | Acero | 285 | 106 |
| Na | 7 | Acero | 281,6 | 65 |
| Ni | 64 | Acero | 377,6 | 107 |
| | 7 | Acero | 178,3 | 65 |
| Pb | 10 | Suelo | 405,8 | 48 |
| | 10 | Cemento | 405,8 | 108 |
| Sn | 33 | Aleación de Zn | 284 | 93 |
| Sr | 5 | Aluminio | | 109 |

Tabla 2: Límites de detección de la técnica LIBS de elementos con los que se trabajó en esta tesis.

equipos LIBS portátiles o de laboratorio y son ofrecidos para resolver un problema particular en un determinado tipo de aplicación.

En la **Tabla 2** se muestran los límites de detección alcanzados por LIBS para algunos elementos. Se reporta también la línea analítica empleada y la matriz en la que se alcanzó dicho límite de detección.

3.5 Técnicas de superficie que se complementan con LIBS.

Existen diversas técnicas para analizar cuantitativa y cualitativamente la composición de una superficie. La gran mayoría de ellas requieren ser implementadas en laboratorio, en atmósferas controladas o ultra alto vacío, lo que implica además la presencia de personal entrenado y calificado. Una consecuencia de estos requerimientos es que estas técnicas son muy difíciles de adaptar para realizar análisis en línea de producción en ámbitos industriales, en trabajo de campo o en instrumentos portátiles.

En las secciones siguientes discutiremos las técnicas de análisis de superficie más comúnmente empleadas para el análisis de muestras en la industria y la producción, que es uno de los ámbitos donde la técnica LIBS tiene mayores posibilidades de expandirse y consolidarse.

3.5.1 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

La espectroscopia XPS, es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para el análisis de la composición de una superficie. Se puede aplicar tanto en muestras metálicas como en dieléctricos y en el caso de metales permite determinar el estado de oxidación en el que se encuentran los elementos, brindando por ejemplo la posibilidad de estudiar detalladamente procesos de corrosión.

La técnica se basa en irradiar la superficie a analizar con rayos X y detectar la emisión de electrones que son extraídos de la muestra bajo estudio. Midiendo la energía de estos electrones y comparando el resultado con una base de datos, se obtiene información cualitativa de la composición de la muestra en estudio. La base de datos tiene tabuladas las energías correspondientes a los distintos átomos de la tabla periódica, como así también del nivel energético del que fueron extraídos. Por otro lado, conociendo ciertos parámetros

propios de la técnica (función de transmisión, factores de sensibilidad relativa de cada elemento que se analiza, nivel de degradación de la muestra debido al análisis) permite realizar determinaciones cuantitativas. XPS tiene una limitada resolución espacial debido a que la fuente de rayos X irradia un área de varios milímetros cuadrados de extensión en la muestra y por lo tanto la información que se obtiene es un promedio de la superficie escaneada. Respecto de la posibilidad de realizar análisis en profundidad, XPS esta limitada a un rango entre 4 y 10 monocapas de átomos. De modo que si se desea analizar espesores del orden de los cientos de nanómetros o más se debe proceder realizando “sputtering”, o sea eliminando capas sucesivas del material mediante bombardeo con un cañón de iones. La realización de estudios en profundidad en una escala de espesores del orden de los micrones o superiores, no es posible empleando esta técnica. La técnica XPS no puede detectar los elementos más livianos de la tabla periódica, estos son H₂ y He, mientras que no presenta dificultades para detectar el resto de los elementos de la tabla periódica.

3.5.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS).

Se trata de una técnica de análisis de superficies que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de espesores en un rango de aproximadamente 1 μm . La técnica se basa en bombardear con electrones la superficie a estudiar detectando los rayos X que se producen por esta interacción. Midiendo la energía de los rayos X y comparando contra una base de datos con estos valores tabulados, se puede saber de que átomo provienen y por lo tanto identificar cualitativa y cuantitativamente al material. Los materiales que pueden ser estudiados por esta técnica pueden ser metales o dieléctricas indistintamente. Dado que la fuente de excitación es un haz de electrones, y este puede ser enfocado, la técnica presenta una resolución espacial del orden de los 5 nm.

EDXS no puede detectar elementos con un número atómico menor que 5, es decir que la técnica no es sensible al H₂, He, Li, Be y B. El resto de los elementos de la tabla periódica puede ser detectado mediante esta técnica.

3.5.3 Espectroscopia Raman.

La técnica se emplea preferentemente para caracterizar distintas muestras a nivel molecular que se basa en irradiar una muestra con una fuente de luz monocromática. La muestra responde a esta excitación provocando lo que se denomina dispersión inelástica o “dispersión Raman” de la luz incidente. Registrando esta dispersión, es posible obtener una huella característica de los átomos o moléculas con los que interactuó la luz incidente. Esta técnica brinda información sobre los modos de rotación y vibración de baja frecuencia de los sistemas que se estudian, por lo que se trata de una técnica complementaria a la espectroscopia infrarroja. En los últimos años se ha fusionado la espectroscopia raman con la microscopia óptica, dando lugar a lo que se denomina espectroscopia micro Raman. Esta versión de la espectroscopia Raman permite obtener información de las muestras en un rango de resolución espacial que es del orden de los 500 nm, y una resolución en profundidad que varía entre 10 y 100 nm. Raman es una técnica que para su funcionamiento no requiere de ningún tipo de atmósfera controlada y puede analizar las muestras sin provocar daño en las mismas. Recientemente han aparecido en el mercado instrumentos basados en espectroscopia Raman que son portátiles.

3.5.4 Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES).

Consiste en realizar una descarga eléctrica sobre la muestra a analizar en presencia de un gas noble a una presión de entre 10^2 - 10^3 Pa. Esta descarga genera un plasma con los elementos que excita y que pertenecen a la muestra a analizar. La técnica se emplea para el análisis directo de superficies sólidas, para análisis en profundidad, y en volumen. GD-OES brinda información cualitativa y cuantitativa, pudiendo ser aplicada al análisis de la totalidad de los elementos de la tabla periódica. Es de operación relativamente simple y rápida. Esta técnica ha demostrado ser particularmente apta para el análisis de recubrimientos metálicos, óxidos, capas de aleación y análisis de difusión en sólidos. La confiabilidad de los resultados analíticos que brinda la técnica permite emplearla en aplicaciones de control de calidad. Entre sus limitaciones se cuenta el hecho de que requiere realizar los experimentos en atmósfera controlada. Por otra parte y dada la naturaleza aleatoria de las descargas eléctricas necesarias para formar el plasma, con GD-OES no es factible tener un control exacto sobre la posición desde la que proviene la señal analítica, lo cual imposibilita la realización de análisis

localizados, y mapas de composición.

3.5.5 LIBS para el análisis de superficies.

La localización espacial es una propiedad intrínseca de LIBS, dado que el láser se enfoca en la superficie de la muestra para ablacionar, atomizar y excitar los átomos que luego forman el plasma. Los parámetros morfológicos del cráter formado por el disparo del láser (diámetro y profundidad) definen las 2 principales propiedades asociadas al empleo de LIBS como técnica analítica de superficie, estas son: resolución lateral y resolución en profundidad.

La resolución lateral es un parámetro que se refiere a la capacidad de discriminar cualitativamente la composición de dos zonas próximas de la superficie en estudio. Esta propiedad depende de la capacidad de enfocar el láser sobre la muestra y del tamaño del cráter formado. La capacidad de enfoque de un láser tipo gaussiano utilizando una lente es función de la longitud de onda del láser (λ), de la distancia focal de la lente (f), y del diámetro del haz láser (D). El diámetro “d” del haz láser en la región focal de la lente se puede determinar mediante la siguiente expresión matemática¹¹⁰:

$$d = \frac{k\lambda f}{D} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde k es una constante adimensional que vale 1,22. Si se aplica esta fórmula utilizando lentes de distancia focal de entre 5 y 80 cm, un haz láser de diámetro típico de entre 4 y 7 mm de diámetro y una longitud de onda entre 532 y 1064 nm (la longitud de onda de 532 nm corresponde al segundo armónico de un láser de Nd:YAG, 796 nm es la longitud de onda de un láser de femtosegundos de Ti:Sa, y 1064 es la longitud de onda fundamental de un láser de Nd:YAG) se obtiene para “d” valores típicos de entre 6 y 60 μm . Sin agregar demasiada complejidad al sistema óptico de enfoque, el haz láser puede ser fácilmente expandido hasta obtenerse un diámetro 4 o 5 veces superior al de salida del láser y empleando lentes con distancias focales más pequeñas, como por ejemplo objetivos de microscopio, puede obtenerse un diámetro de enfoque del láser menor que 1 μm . El esfuerzo extra en lograr menores dimensiones de cráter se compensa con la obtención de menor daño a la muestra. Además de los factores ópticos considerados anteriormente, existen otros parámetros que

hacen que el cráter que se produce en el material no tenga el diámetro estimado por la

Ecuación 5. Entre los parámetros más importantes se cuentan los efectos térmicos que provoca la ablación láser y la redeposición de material, especialmente cuando se emplean láseres de nanosegundos. Estos factores se minimizan cuando se realiza la ablación con láseres de femtosegundos. Por lo tanto, los parámetros que afectan a la resolución lateral, en ese caso, se reducen a los parámetros ópticos descritos mediante la Ecuación 5. Es por eso que una resolución lateral menor que $1 \mu\text{m}$ es compatible con la implementación relativamente sencilla de la técnica.

La resolución en profundidad de la técnica LIBS es menor que $500 \text{ nm/pulso láser}$. La fluencia láser es un parámetro determinante en la resolución en profundidad. Dado que a mayor fluencia láser se extrae una mayor cantidad de material entonces el cráter que se forma en la muestra es más profundo, por lo tanto la resolución en profundidad disminuye. Por el contrario, trabajando a la menor fluencia posible, el cráter será de menor profundidad lo que mejorará la resolución en profundidad. En el capítulo 6 se presenta una discusión con mayor nivel de detalle sobre este parámetro y las variables que lo afectan.

En la tabla 2 se describen las características más relevantes y los rangos de resolución espacial y en profundidad de las técnicas de análisis de superficie discutidas anteriormente y se los comparan con los que pueden obtenerse con LIBS.

| | XPS | EDXS | RAMAN | GD-OES | LIBS |
|--|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|---------------|
| Excitación | Rayos X | e ⁻ (1-1000 keV) | Luz monocromática, Láser CW | Descarga eléctrica. | Láser pulsado |
| Detección | Electrones | Rayos X | fotones | fotones | fotones |
| Resolución en profundidad (μm) | 4 – 8 monocapas Atómicas | 1 | 0.01-0.1 | 0.01 | < 0,5 |
| Resolución lateral (μm) | 100 | 0.005 | 0,5 | >1000 | < 1 |
| Elementos que detecta | Todos menos H, He | Todos con Z≥5 | Moléculas | Todos | Todos |
| Atmósfera controlada | Si (UHV) | No | NO | Si (10 ² -10 ³ Pa) Ar | NO |
| Equipos portátiles | NO | SI | SI | NO | SI |
| Cuantificación | Buena | Buena | Moderado | Moderado | Pobre |
| Destructiva | No | No | No | Semi | semi |

Tabla 3: Principales características de las técnicas más comunes empleadas para determinar la composición de superficies.

CAPÍTULO IV

DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS.

4.1 Introducción.

En este capítulo se describen los arreglos experimentales y los sistemas de excitación y detección empleados en el desarrollo de la presente tesis. Así mismo se describen también los métodos e instrumentos empleados para medir la energía láser que incide sobre la muestra y la forma en que se midió el área de los cráteres provocados por los láseres de femto y nanosegundos empleados.

4.2 Configuración implementada para LIBS con pulsos de nanosegundos.

En la Figura 12 se muestra la configuración experimental empleada para implementar la técnica LIBS utilizando como fuente de excitación un láser con pulsos de nanosegundos. La fuente de irradiación es un láser pulsado de Nd-YAG marca Continuum modelo Surelite II con Q-switch activo. El láser emite pulsos de luz de 7 ns de duración, a una longitud de onda de 1064 nm. Puede operar con frecuencias de repetición de entre 1 y 10 Hz. La energía máxima que entrega el equipo es de aproximadamente 450 mJ.

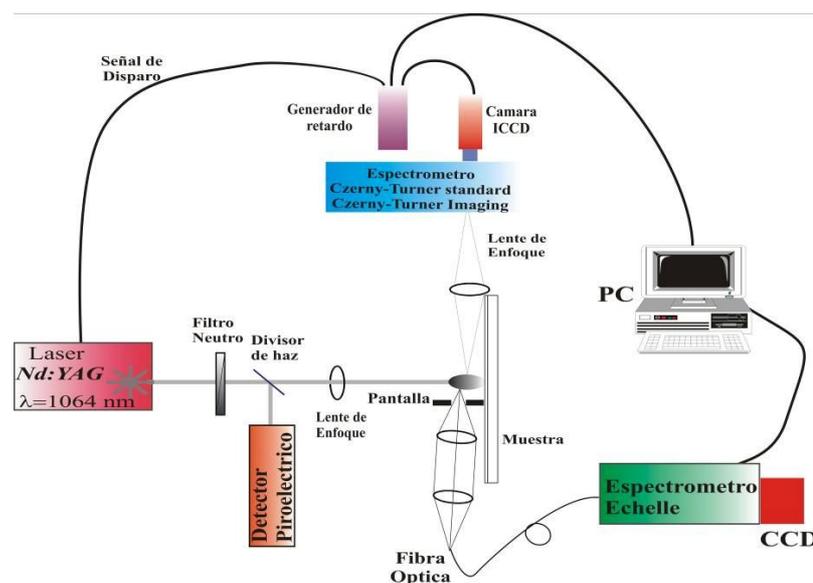


Figura 12: Configuración experimental empleada para experimentos LIBS con láser de nanosegundos.

El haz láser es enfocado sobre la muestra empleando una lente de 20 cm de distancia focal. La energía incidente se mide con un detector piroeléctrico y se controla mediante filtros neutros, los cuales permiten variar la fluencia en un rango de 0 a 25 J/cm².

Para el análisis de la emisión del plasma, se utilizaron 3 sistemas distintos. Por un lado un espectrómetro tipo Echelle con un rango de detección desde 350 a 1100 nm y una resolución espectral de 0,3 nm. Este equipo tiene acoplado un detector CCD de 280 x 1024 pixels no intensificado ni temporizado. El arreglo experimental se completa con un sistema colector de luz compuesto por 2 lentes que permiten colimar la luz y enfocarla sobre una fibra óptica multimodo (0,1 mm de diámetro), que se conecta al monocromador. El segundo sistema de análisis empleado consistió en un espectrómetro tipo Czery-Turner con óptica tipo imaging y el tercer sistema, de un espectrómetro tipo Czery-Turner convencional. En estos casos, ambos monocromadores poseen un rango espectral de 20 nm y dispersión de 0.036 nm/píxel. Con los dos sistemas se empleó como detector una cámara CCD intensificada de 512 x 512 pixels con resolución temporal. Para captar la luz del plasma se utilizó una lente de 10 cm de distancia focal.

4.3 Configuración implementada para LIBS con pulsos de femtosegundos.

La configuración experimental empleada para implementar la técnica LIBS utilizando como fuente de excitación un láser de femtosegundos se muestra en la Figura 13. Consiste en un láser de Ti:safiro que emplea la tecnología CPA de compresión y expansión. El sistema emite a $\lambda = 796$ nm, con una duración de pulso de $\tau = 120$ fs, y puede entregar hasta 1 mJ de energía con una frecuencia de repetición de 10 Hz (controlada por un shutter mecánico) o puede también operar en modo pulso único. La energía del láser se mide con un medidor tipo termopila y el control de la misma se realiza por medio de un sistema que emplea una combinación de filtros neutros con un polarizador $\lambda/2$. Los pulsos láser se enfocaron sobre la muestra mediante una lente de cuarzo de 10 cm de distancia focal. En la Figura 13 también se observa un sistema de inspección compuesto por un led que ilumina la muestra por la cara posterior y una cámara. Este sistema de inspección se emplea para conocer la zona exacta de impacto del láser sobre la muestra.

La luminiscencia del plasma generado a consecuencia de la ablación de la muestra se colecta mediante una lente de 10 cm de distancia focal y se enfoca sobre el extremo de una fibra óptica (FO) de cuarzo. El otro extremo de la FO se encuentra acoplado a la entrada de un monocromador imaging tipo Czerny-Turner de 30 cm de distancia focal. Este monocromador se encuentra equipado con una red de difracción holográfica de 2400 líneas/mm. Como sistema de detección se empleó una cámara con detector CCD (1024x1024 pixel) intensificado y con discriminación temporal. Este sistema de detección tiene una dispersión de 0,01 nm/pixel y un rango de 11 nm.

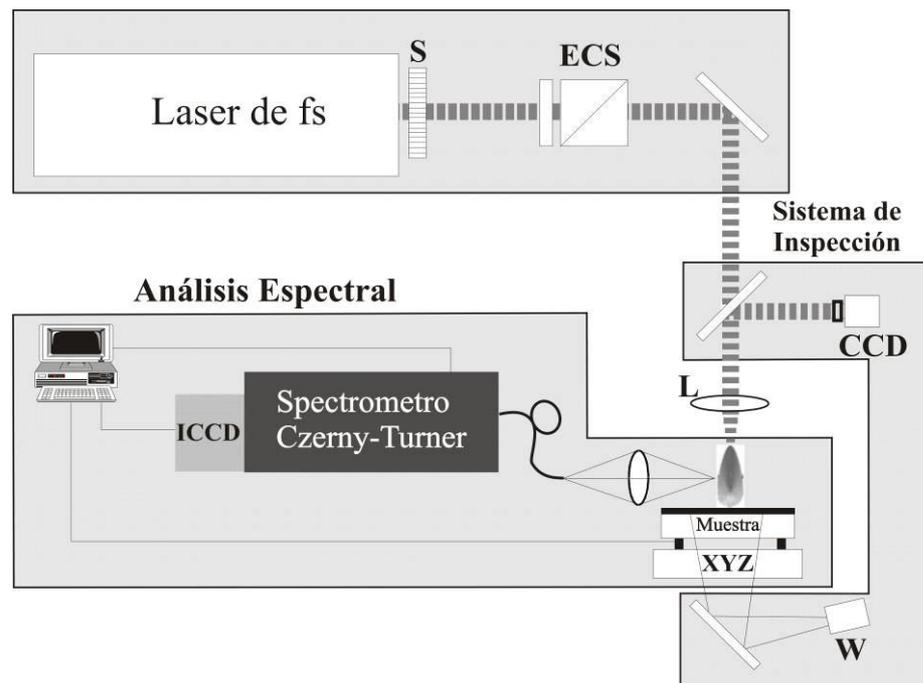


Figura 13: Configuración experimental empleada para realizar experimentos LIBS con láser de femtosegundos.

4.4 Procedimiento para medir la energía de irradiación.

La medición de la energía depositada sobre la muestra, se realizó utilizando un divisor de haz previamente calibrado (beam splitter). En la Figura 14 se muestra el esquema experimental utilizado para realizar la calibración, que consiste en registrar la porción de energía reflejada y la transmitida para 10 valores distintos de energía de excitación. Cuando se grafica la energía transmitida versus la reflejada se obtiene una línea recta y por cuadrados mínimos se calcula la recta que mejor ajusta estos puntos. Una vez que se obtiene esta

función, el medidor de energía que recibe el haz directo se retira y se coloca en su lugar la muestra (para el caso descrito en la Figura 14 se retira la termopila).

De esta manera conociendo la energía del haz reflejado y utilizando la curva de calibrado, se puede obtener la energía que se deposita en la muestra. Esto permite conocer la energía pulso a pulso.

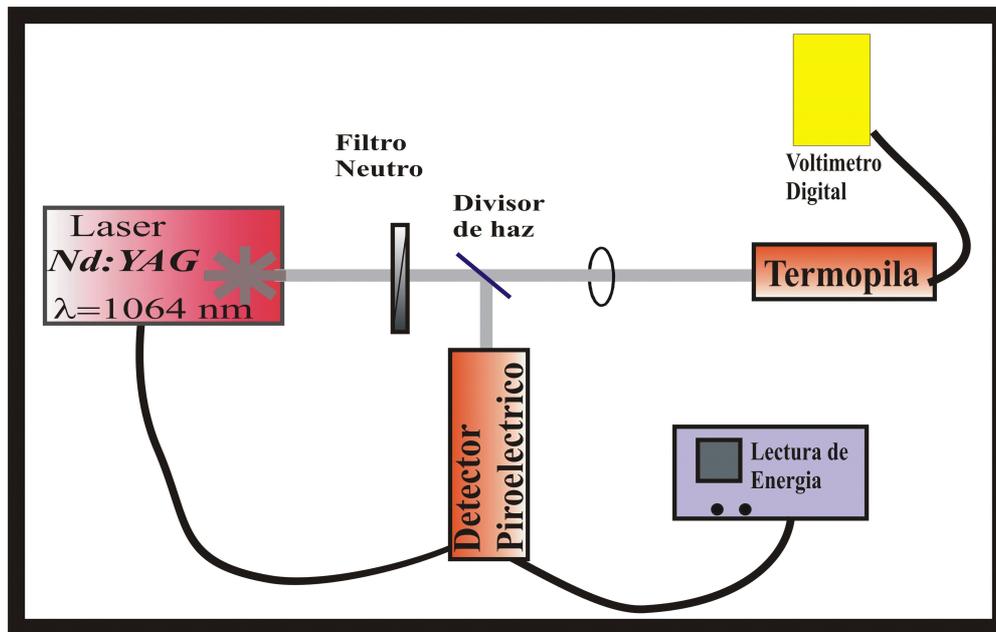


Figura 14: Esquema para medir la energía del láser.

4.5 Procedimiento para medir el área ablacionada.

La huella visible en los materiales a consecuencia de la ablación láser son los cráteres originados. Estos cráteres pueden tener una forma perfectamente definida (láseres de femtosegundos) o bordes menos definidos y crestas formadas por material redepositado (láseres de nanosegundos), que puede dificultar la medida del área irradiada. Este parámetro resulta fundamental para determinar la fluencia umbral de ablación de las muestras, como así también para realizar mapeos en superficie de composición química. Para determinar el área irradiada se empleó un microscopio óptico de marca Carl Zeiss modelo Axio Imager 2. Este instrumento está equipado con objetivos de 20x, 50x y 100x. La imagen que produce el microscopio es captada por una cámara CCD y es capturada en una PC mediante una placa digitalizadora. El área de los cráteres se midió mediante un software que se encuentra calibrado en función del objetivo con el que se está enfocando. Con este sistema fue posible medir cráteres con un tamaño mínimo de hasta 2 μm de diámetro.

CAPITULO V

CARACTERIZACIÓN DE PLASMAS GENERADOS POR LÁSERES DE NANOSEGUNDOS Y FEMTOSEGUNDOS.

5.1 *Introducción.*

La caracterización de los plasmas generados por láser mediante la determinación espectroscópica de sus principales parámetros asociados, ha sido un tópico de relevancia desde la aparición del láser. Este interés, se ha acrecentado en los últimos años, no solo por el estudio de la física del plasma en si misma, sino porque permite mejorar las aplicaciones que involucran a estos plasmas, tal el caso de LIBS, y porque proporciona un mejor entendimiento de estas complejas y versátiles fuentes espectroscópicas.

Un aspecto relevante en el caso de la técnica LIBS es el relativo a la forma en que evolucionan los plasmas generados por láseres pulsados, ya que ciertos aspectos que optimizan la capacidad de detección, la sensibilidad y las posibilidades analíticas de esta técnica dependen de cómo se generan y evolucionan los plasmas. En particular se ha propuesto por ejemplo, que la generación de plasmas con pulsos de femtosegundos podría mejorar la capacidad analítica de LIBS¹¹¹. En tal sentido es importante determinar si existe alguna diferencia entre la evolución temporal y espacial de un plasma generado por pulsos largos, cortos y ultracortos y si estas diferencias en caso de existir, son importantes para la técnica LIBS.

Otra pregunta relevante a los fines de optimizar la detección es si en los plasmas generados por láser existen regiones donde la distribución de ciertas especies sea más abundante que en otras. En otra palabras si la distribución espacial de una dada especie en el plasma es o no homogénea.

Como se discutió en el capítulo 1 los fenómenos que se ponen en juego durante la interacción láser materia difieren notablemente de acuerdo con la duración del pulso láser. Por otro lado, en el caso de plasmas generados por láseres de pulsos largos y cortos existe una interacción entre el plasma y el pulso láser que lo genera. Esto permite pensar que los plasmas generados deberían evolucionar en formas diferentes. Si es así es importante determinar cómo influye esto en las capacidades de LIBS.

En este capítulo se intentará responder algunas de estas cuestiones en base a los resultados experimentales obtenidos. Para este estudio se trabajó con muestras de cobre puro ya que en algunas de las aplicaciones desarrolladas en esta tesis la detección de este elemento es relevante. Por un lado se registraron los espectros de muestras de cobre en función de un retardo temporal controlado entre la ablación láser y la detección. Por otro lado en las mismas muestras, utilizando monocromadores con óptica imaging, se pudo obtener información en una dimensión de la distribución espacial del plasma. En otros experimentos se comparó la respuesta espectral en función de distintos retardos temporales con la obtenida en distintas zonas espaciales del plasma.

5.2 Muestras y configuraciones experimentales empleadas.

Las muestras utilizadas consisten en Cu metálico de pureza comercial. En todos los resultados experimentales que se muestran en este capítulo se utilizó una fluencia de 10 J/cm^2 . En la Tabla 4 se muestran las irradiancias correspondientes a los distintos pulsos láser utilizados. Las configuraciones experimentales utilizadas son las que se muestran en la Figura 12 (sistema de nanosegundos) y Figura 13 (sistema de femtosegundos) del capítulo 4.

| Duración del pulso láser | Irradiancia (W/cm^2) |
|--------------------------|---|
| 100 μs | $1 \times 10^5 \pm 0,2 \times 10^5$ |
| 8 ns | $1 \times 10^9 \pm 0,2 \times 10^9$ |
| 120 fs | $8 \times 10^{13} \pm 0,8 \times 10^{13}$ |

Tabla 4: Irradiancias láser utilizadas en los experimentos presentados en este capítulo.

5.3 Identificación y evolución temporal de líneas de emisión del Cu.

La Figura 15 muestra los espectros de emisión de Cu, en la región 505-525 nm, correspondientes a plasmas generados por láseres de nano, femto y microsegundos¹ donde se

¹ Los espectros generados con pulsos de microsegundos fueron obtenidos en el Laboratorio de Tecnología Laser de la Universidad de La Habana por el Dr. Gabriel M. Bilmes, el Dr. Luis Ponce Cabrera y colaboradores.

muestran las principales líneas de emisión de Cu en esta región. Puede observarse que cuando la muestra es excitada con pulsos largos y cortos (μs y ns), aparece la línea de 509,4 nm correspondiente a CU II, que no se observa en el espectro generado por pulsos de femtosegundos. Ese comportamiento podría deberse al hecho de que a medida que aumenta el ancho temporal del pulso, de acuerdo con los mecanismos de ablación discutidos en el capítulo I, aumenta el número de electrones extraídos de la muestra y por tanto aumenta el número de colisiones entre especies, permitiendo que alcancen un nivel de ionización más alto.

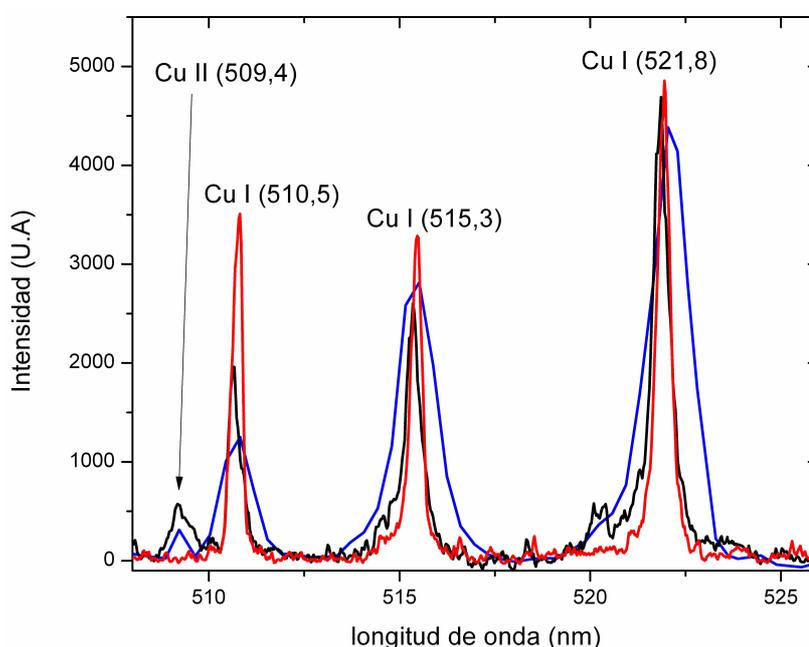


Figura 15: Espectros de emisión del cobre generados con pulsos láser de microsegundos (azul), nanosegundos (negro) y femtosegundos (rojo).

Por otra parte el ancho de las líneas ($\Delta\lambda$) medido a la mitad de la altura máxima de las líneas de emisión, aumenta a medida que aumenta la duración del pulso láser, como se muestra en la tabla 1 para el caso de la línea de 515 nm.

| Laser | $\Delta\lambda$ (nm) |
|---------------|----------------------|
| fs | 0,29 |
| ns | 0,36 |
| μs | 0,97 |

Tabla 5: Ancho espectral de la línea 515 nm de Cu ($\Delta\lambda$) en función de la duración del pulso láser.

En general $\Delta\lambda$ es la convolución entre el ancho natural de la línea, el ensanchamiento por efecto Doppler y el ensanchamiento por presión o Stark^{88, 112-114}. Normalmente el ancho natural de una línea es del orden de 10^{-3} nm y el debido a efecto Doppler un poco mayor, pero del mismo orden de magnitud. En cambio el ensanchamiento Stark o ensanchamiento de presión, es un orden de magnitud mayor que los otros dos.¹¹⁵ Por ello en la práctica $\Delta\lambda$ está dominado por el ensanchamiento Stark.

El incremento observado en el ancho de línea a medida que aumenta la duración del pulso láser también indica un mayor número de colisiones entre las especies cuanto mayor es la duración del pulso. Esto significaría que hay un mayor nivel de densidad electrónica en los plasmas de pulsos más largos, que se puede explicar suponiendo que existe interacción de la radiación incidente con el plasma. El mecanismo de ablación de láseres de microsegundos es similar al de nanosegundos, solo que se ve incrementada la interacción entre el plasma generado y el láser. Por tanto los plasmas de microsegundos serán plasmas con mayor número de colisiones y por lo tanto tendrán mayor densidad electrónica que los de nanosegundos.

El hecho de que la interacción láser plasma es responsable del ensanchamiento en las líneas de emisión ha sido comprobado en un experimento llevado a cabo irradiando la muestra con un láser multipulsos, compuesto por un tren de pulsos secuenciales separados 2 microsegundos, con una duración de cada pulso individual de 20 ns¹¹⁶. En este experimento el primer pulso genera el plasma, y la energía de los pulsos subsiguientes es, en su mayoría, absorbida por el plasma aumentando el número de colisiones en el mismo. En la Tabla 6 se observa el aumento del ancho de línea en función del número de pulsos que incide sobre la muestra, para irradiación con 2, 4, 6, 8 y 10 pulsos láser.

| Nro pulsos láser | $\Delta\lambda$ (nm) |
|------------------|----------------------|
| 2 | 1,27 |
| 4 | 1,31 |
| 6 | 1,96 |
| 8 | 2,17 |
| 10 | 2,23 |

Tabla 6: Ancho de la línea 515 nm de Cu en función del número de pulsos láser secuenciales incidentes sobre la muestra. En este experimento se empleó un láser multipulsos con Q-switch pasivo.

En la Figura 16 se muestra la evolución temporal de 4 líneas de emisión del Cu ubicadas entre 505 y 525 nm. La Figura 16 A corresponde a la variación de la intensidad en

función del tiempo para el caso de irradiación con pulsos de nanosegundos y la Figura 16 B para el caso con pulsos de femtosegundos. El eje horizontal de la Figura 16, corresponde al tiempo de retardo que se introduce entre la emisión de la radiación láser y el momento en que se activa la detección.

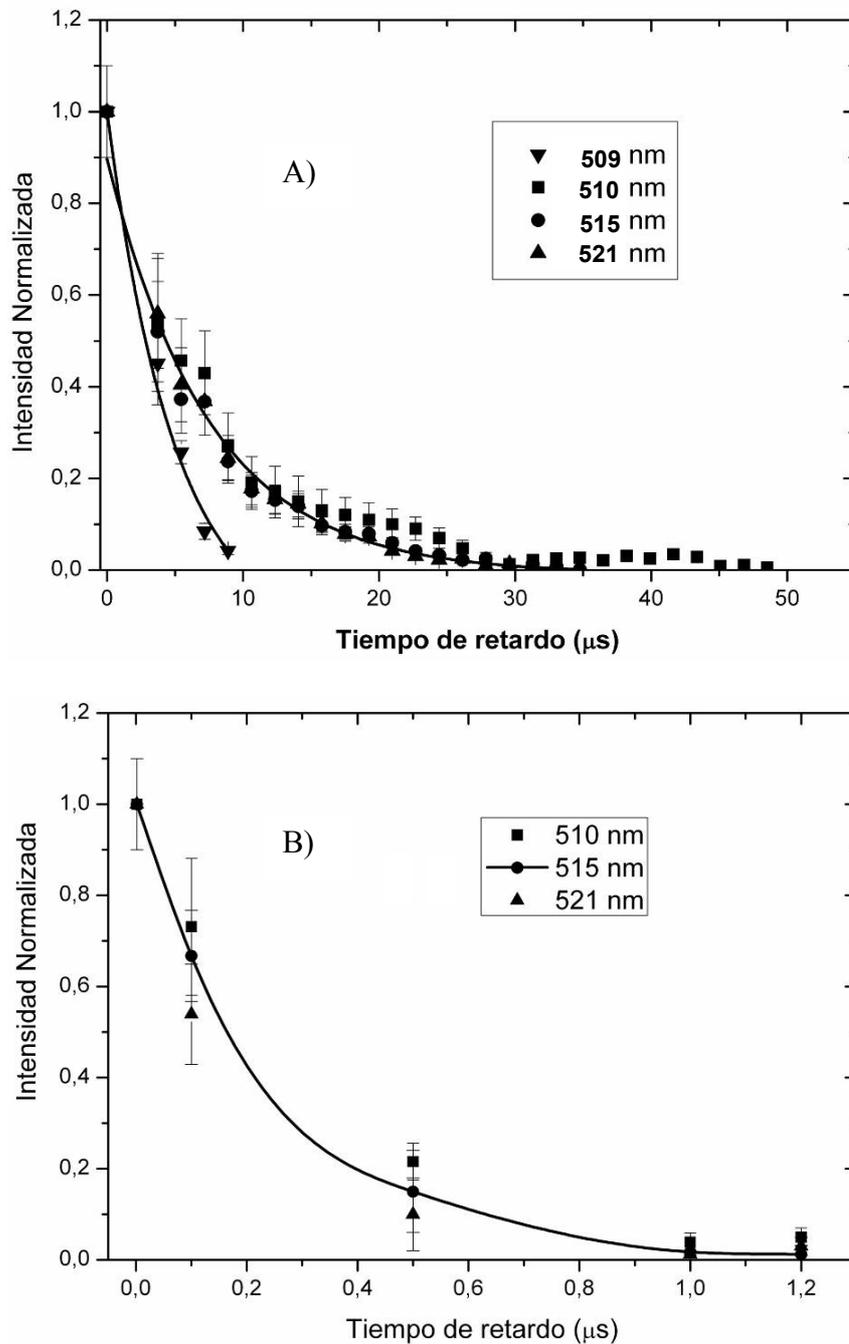


Figura 16: Intensidad de líneas de Cu en función del tiempo, emitidas en plasmas de nano (A) y femtosegundos (B). El tiempo 0 corresponde al momento de disparo del pulso láser.

De las curvas de la Figura 16 se calcularon los valores de las constantes de decaimiento mediante un ajuste por cuadrados mínimos de una exponencial decreciente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7. Estas constantes se calcularon aproximando a los resultados una exponencial decreciente, que se ajustó mediante el método de cuadrados mínimos.

Como se observa la constante de decaimiento es menor para el caso de pulsos de femtosegundos que para el de nanosegundos. El hecho de que el valor de esta constante difiera, está relacionados con los tiempos de vida de los plasmas de femto y nanosegundos. Los plasmas de nanosegundos tienen tiempos de vida mayores que los de nanosegundos.

| Cu | | |
|---|--|---|
| λ (nm) | Pulso corto (μs) | Pulso Ultracorto (μs) |
| Ión Cu II $\lambda=509$ | 4,8 \pm 1,2 | ----- |
| Neutro Cu I 510, 515 y 521 | 8,1 \pm 1,5 | 0,4 \pm 0,1 |

Tabla 7: Constantes de decaimiento de líneas de emisión de Cu en plasmas generados por pulsos de nanosegundos (pulso corto) y femtosegundos (pulso ultracorto).

5.4 Distribución espacial y temporal de la densidad electrónica.

Un parámetro importante para caracterizar un plasma es la densidad de electrones (n_e), el cual sumado a la temperatura de los electrones y empleando la ecuación de Saha, permite entre otros aspectos determinar el grado de ionización de los elementos ablacionados, presentes en el plasma^{87, 117-118}. Esta determinación puede resultar de interés a los fines de poder detectar una dada especie bajo ciertas condiciones. Por ejemplo, si se está en presencia de un plasma con un alto nivel de ionización (lo que implica una alta densidad electrónica), sería factible registrar la emisión de átomos con potenciales de ionización altos, como por ej. azufre o arsénico.

Una de las formas de determinar la densidad de electrones en plasmas generados por láser es midiendo el ancho espectral de una dada transición y aplicar la teoría de impacto electrónico. Esta asume que el tiempo de duración de las colisiones entre átomos y/o iones es mucho menor que el tiempo entre colisiones⁸⁸. Es decir que las colisiones son instantáneas. La ventaja de utilizar esta teoría es que no requiere considerar al plasma en equilibrio termodinámico local, por lo que puede ser aplicada a plasmas de femtosegundos que suelen

no cumplir con esta condición.

La densidad electrónica n_e de un plasma se puede determinar mediante la siguiente expresión matemática:

$$n_e \approx \frac{\Delta\lambda \cdot 10^{16}}{\omega} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde $\Delta\lambda$ es el ancho espectral de una línea de emisión de un dado elemento determinada experimentalmente, y ω es el llamado parámetro de impacto. Este parámetro se encuentra tabulado para las distintas transiciones de un dado elemento ⁸⁸.

En la Figura 17 se observa la evolución espacio temporal de la densidad de electrones en plasmas de cobre generados con pulsos de nano y femtosegundos utilizando en ambos casos una fluencia de 11 J/cm². La Figura 17 A corresponde al caso de irradiación con pulsos de nanosegundos y la B a pulsos de femtosegundos. En los ejes horizontales se representa por un lado el retardo temporal entre la detección y el momento en que se dispara el láser y por el otro la región espacial del plasma monitoreado con la rendija del monocromador imaging perpendicular a la muestra, tomando como cero la posición de la muestra. En el eje vertical se representa la densidad de electrones.

Como puede observarse la evolución espacial y temporal de la densidad de electrones en el plasma de pulsos cortos tiene un máximo a tiempos muy cortos de unos pocos nanosegundos y en una zona muy próxima a la muestra, menor que 1 mm. Durante los primeros 6 μ s se observa que a medida que nos alejamos de la muestra la densidad de electrones disminuye casi linealmente. Para tiempos más largos en zonas próximas a la muestra (hasta aproximadamente 8 mm) la densidad se hace casi constante y luego decrece monótonamente.

Para el plasma generado por el pulso de femtosegundos el comportamiento es algo distinto. Por un lado el valor máximo de densidad de electrones si bien se alcanza a tiempos muy cortos, de unos pocos nanosegundos (ver Figura 17 B) ocurre a una distancia de la muestra de entre 4 y 6 mm. Por otro lado la densidad máxima alcanzada es menor que con pulsos de nanosegundos. Asimismo durante los primeros microsegundos y en una región espacial que se encuentra a una distancia de 4 mm de la muestra, se observa que la densidad de electrones disminuye. Para tiempos más largos en zonas próximas a la muestra (hasta

aproximadamente 5 mm) la densidad se hace casi constante y luego decrece monótonamente. Puede observarse además que la extensión espacial del plasma formado por un pulsos de femtosegundos es menor que la de un pulsos de nanosegundos.

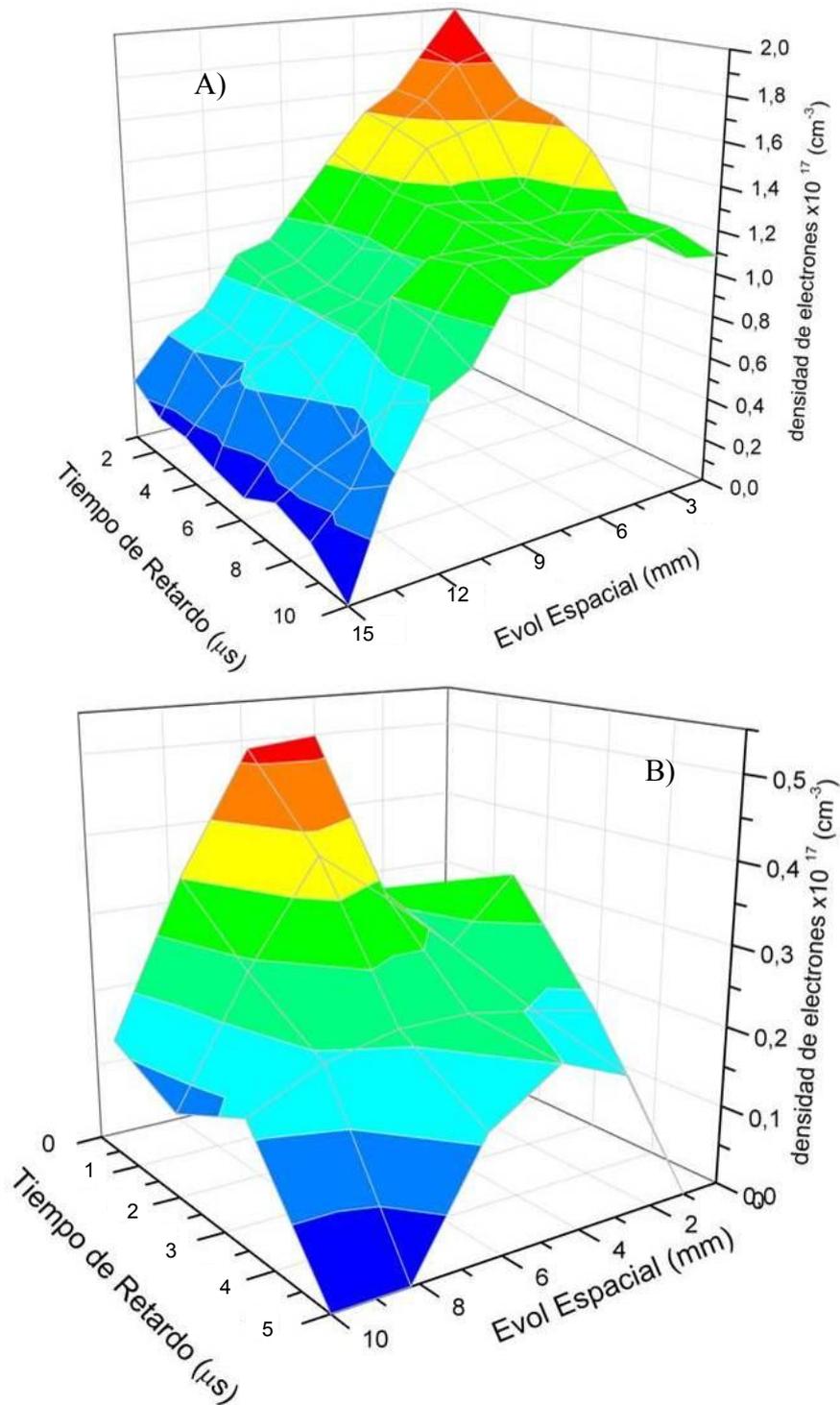


Figura 17: Evolución espacio temporal de la densidad electrónica para plasmas generados por un láser de nanosegundos (A) y uno de femtosegundos (B). La muestra se encuentra en la coordenada espacial 0.

El comportamiento de la distribución espacio-temporal de la densidad electrónica del plasma generado por pulsos de nanosegundos se puede explicar suponiendo una vez más que existe interacción de la radiación incidente con el plasma. Así, la primera parte del pulso láser “encendería” el plasma, que una vez activado interactúa con el resto del pulso. Esta interacción aumenta el número de iones y electrones presentes en el plasma, provocando un aumento en la densidad electrónica. Este proceso ocurre en un tiempo del orden de la duración del pulso láser. Esto explica la ubicación espacio temporal del máximo en la densidad electrónica observado en la Figura 17 A.

En el caso de los plasmas generados por láseres de femtosegundos, de acuerdo con lo discutido en el capítulo I para el mecanismo de ablación, los tiempos en los que ocurren los procesos no pueden dar lugar a la interacción láser plasma. Por tanto si bien el máximo de densidad electrónica se da en los primeros nanosegundos después de la interacción con el pulso láser, la densidad electrónica alcanzada es mucho menor que la que se obtiene a la misma fluencia con un láser de nanosegundos y la distribución espacial ya no está localizada muy cerca de la muestra.

Los resultados obtenidos son consistentes con otros trabajos reportados en la literatura realizados sobre silicio¹¹⁹⁻¹²². En estos trabajos se menciona que el plasma se divide en 2 regiones de la siguiente manera: una región que puede llamarse rápida, que ocurre a tiempos muy cortos pero alejada unos pocos milímetros de la muestra y que está compuesta por la emisión de iones y átomos neutros y otra que puede denominarse lenta, que está compuesta por nanopartículas. La emisión óptica de la región rápida está dominada por la emisión atómica de los átomos e iones excitados.

En la Figura 17 B puede observarse que el plasma generado se divide fundamentalmente en 2 regiones espaciales, observándose que la densidad de electrones alcanza un máximo en una distancia aproximada de 4 mm de la superficie de la muestra, este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta la velocidad de expansión de la parte rápida del plasma dado que es la emisión de esta región la que se detecta y grafica en la Figura 15.

5.5 Distribución espacial de iones y átomos neutros

En la Figura 18 se muestra la evolución espacial de la emisión de las líneas del Cu correspondientes a un plasma generado por pulsos de nanosegundos en una región ubicada entre 500 y 550 nm. Se eligió esta región espectral dado que ninguna de las líneas registradas es resonante, con lo cual la probabilidad de que presenten autoabsorción en el plasma es baja. En la Figura 19 se graficó la intensidad de las líneas en función de la distancia a la muestra.

Se observa que las líneas de emisión del elemento neutro presentan una dinámica similar. Esto se deduce a partir de observar la posición desde la que comienza a aparecer la emisión y la ubicación del máximo. Por otro lado, para la emisión del elemento una vez ionizado ($\lambda = 529$ nm) se observa que la región donde hay más especies se encuentra desplazada, más cerca de la muestra, respecto de la región donde se ubica mayoritariamente el elemento neutro (a 18 mm y 24 mm de la muestra respectivamente). También se observa que esta especie se distribuye hasta los 25 mm de distancia de la muestra, en tanto que la especie neutra hasta los 35 mm.

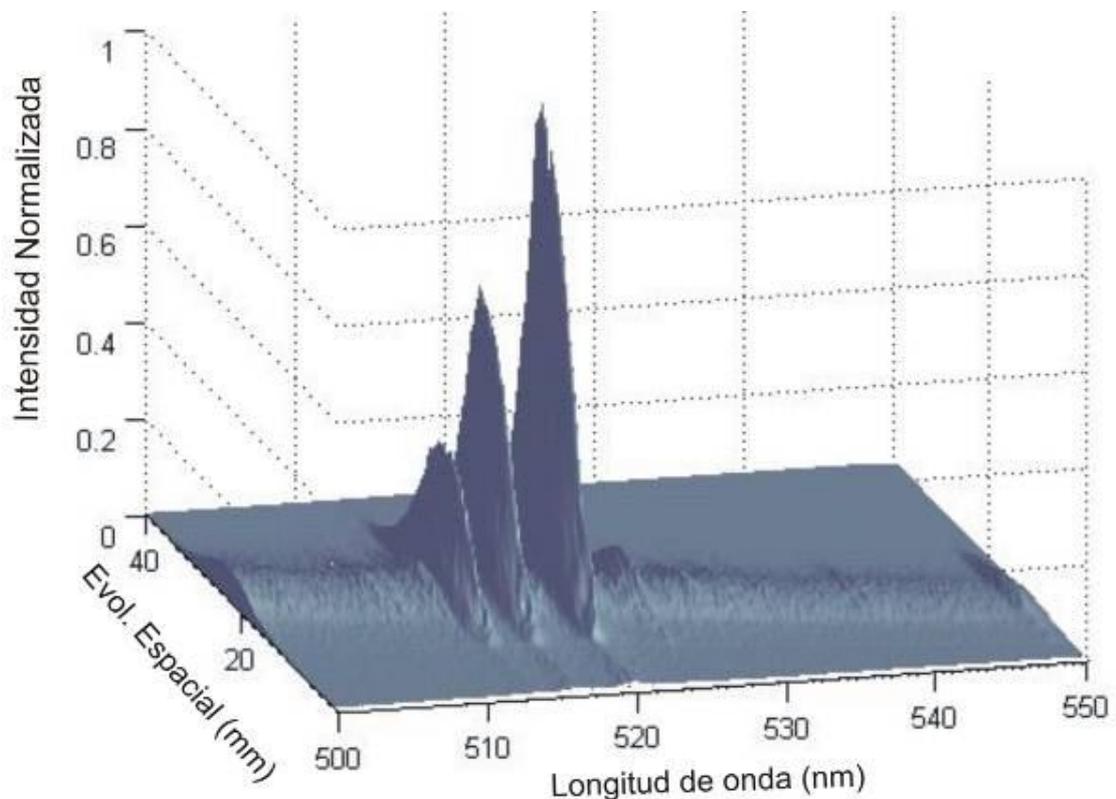


Figura 18: Espectro de líneas de emisión de Cu con discriminación espacial.

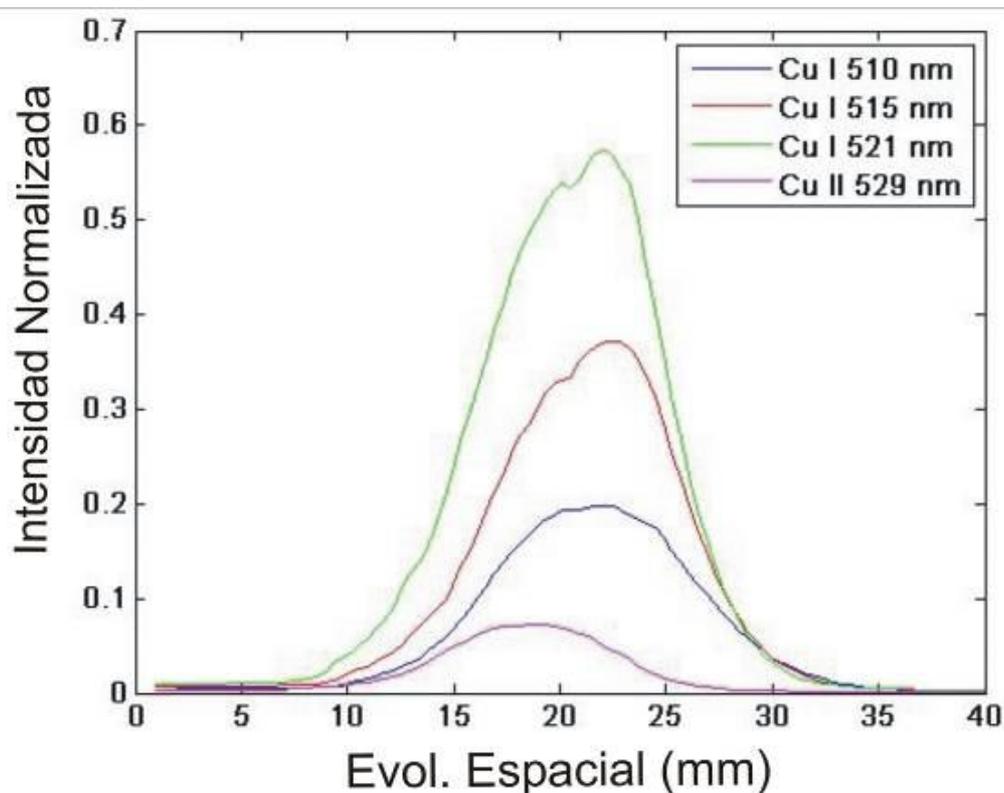


Figura 19: Evolución espacial de las líneas de cobre, se muestra un corte longitudinal a 525 nm. El espectro fue adquirido empleando un láser de nanosegundos.

5.6 Correlación espacio temporal de espectros similares.

Cuando se trata de registrar las condiciones óptimas para detectar un dado elemento midiendo la emisión espectral del plasma es necesario evitar el enmascaramiento que produce sobre las líneas de emisión la radiación de frenado de los electrones o “Bremsstrahlung”¹²³⁻¹²⁶. La radiación de frenado es particularmente intensa durante los primeros instantes de vida de los plasmas generados por láseres de nanosegundos¹²⁷. En la Figura 20 se observa el efecto de la discriminación temporal. Esta consiste en generar electrónicamente un retardo entre la radiación láser incidente y el momento en que comienza la detección. Esto se hace para eliminar la señal del Bremsstrahlung en la detección. Se observa que para el retardo mayor (espectro azul de la Figura 20) las líneas de emisión del Cu son de menor ancho espectral que las que se tomaron con un tiempo de retardo menor (espectro negro en la Figura 20). Esta diferencia en el ancho espectral se debe a que durante los primeros nanosegundos de vida del plasma hay una gran cantidad de partículas (electrones, átomos ionizados y átomos neutros) en el plasma, lo cual provoca que haya un mayor número de colisiones entre estas. Como se

comentó anteriormente, el ancho espectral de una línea de emisión es directamente proporcional al número de colisiones que se generan en el plasma.

Por otro lado, también es posible emplear un método experimentalmente más simple para eliminar el bremsstrahlung, este consiste en “apantallar” la región espacial del plasma donde la radiación de frenado es más intensa. Esta región típicamente se encuentra en la zona más próxima a la muestra. El apantallamiento puede implementarse de 2 maneras, por un lado puede taparse con una pantalla la región del plasma más próxima a la muestra (lugar de emisión del bremsstrahlung) o bien empleando una rendija se realiza la selección espacial de la zona del plasma con la que se desea trabajar. En la Figura 21 se observa el efecto del apantallamiento sobre una muestra de Cu.

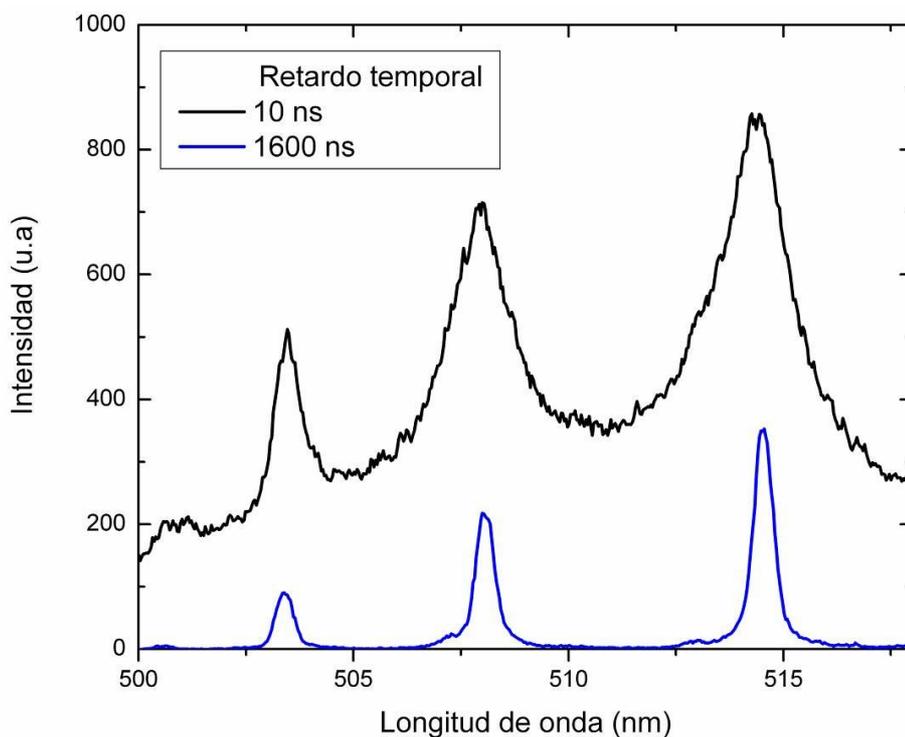


Figura 20: Espectros de Cu obtenidos empleando como fuente de excitación un láser de nanosegundos tomado con diferentes retardos temporales.

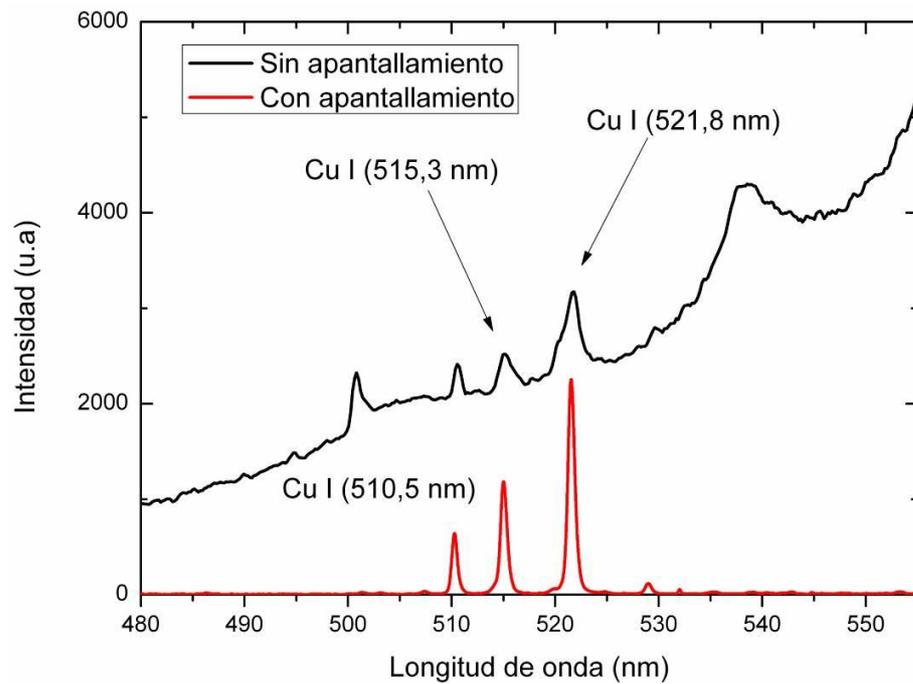


Figura 21: Espectros de Cu obtenidos empleando como fuente de excitación un láser de nanosegundos utilizando discriminación espacial.

Los resultados obtenidos en las secciones anteriores muestran que existe una distribución espacio temporal no homogénea de las especies en el plasma, o sea que dependiendo del tipo de excitación estas tendrán una distribución temporal y espacial diferente. Un aspecto importante a dilucidar, es si existe alguna correlación entre la región espacial donde se ubica mayoritariamente una especie y el intervalo de tiempo en que su presencia es más numerosa. Una forma de estudiar este problema es comparar espectros obtenidos en diferentes regiones espaciales con los obtenidos en diferentes instantes. El criterio elegido para decidir si 2 espectros son similares es que deben presentar la misma cantidad de líneas de emisión y la misma relación de intensidades entre líneas.

La Figura 21 muestra espectros típicos obtenidos irradiando la muestra con un láser de nanosegundos. En la Figura 21 A se muestran espectros en función del tiempo de retardo entre la interacción láser y la detección, y en la Figura 21 B los espectros en función de la ubicación espacial. En este caso el valor que figura en el inserto corresponde a la distancia, respecto a la muestra. Como puede verse en estas condiciones todos los espectros espaciales y temporales muestran las mismas líneas y la misma relación de intensidades entre ellas. Dado que los espectros no cambian y la relación de intensidades de las líneas de emisión se mantiene constante en el espacio y el tiempo, en este caso se puede utilizar indistintamente un elemento de discriminación espacial (método de apantallamiento) o discriminación temporal

para optimizar la detección. En el caso del cobre y para las fluencias y condiciones experimentales empleadas en esta tesis, el retardo temporal donde se optimiza la detección se ubica a partir de 1 μ s y la posición espacial a 4 mm de la muestra.

Para el caso de excitación con pulsos de femtosegundos la situación es diferente. La Figura 23 A y B muestran que dependiendo de la región espacial y temporal en que son registrados los espectros se observa una determinada relación de intensidades de las líneas de emisión. Estos resultados muestran que la correlación espacio temporal entre la región espacial donde se ubica mayoritariamente una especie y el instante en que su presencia es más numerosa es mucho más compleja. Desde un punto de vista práctico eso significa que a la hora de la detección hay que tener mucho cuidado en la selección del retardo temporal, o del tamaño de rendija, si se utiliza el método del apantallamiento, ya que podría estar perdiéndose información. En estos casos dado que el efecto de radiación de frenado es muy débil y que los plasmas suelen ser mucho más localizados (se confinan en una región mas pequeña que en el caso de plasmas generados por pulsos mas largos) es conveniente no utilizar retardo, ni seleccionar partes del plasma.

En la Figura 23 C se observa un espectro de Cu generado por un láser de femtosegundos sin discriminación espacial y con una ventana temporal lo suficientemente amplia como para adquirir la totalidad de la luz emitida. Se observa que la línea de emisión correspondiente a $\lambda = 510,5$ nm tiene una intensidad mayor que la línea de emisión a 515,3 y algo menor que la línea que emite en 521,8 nm. A su vez, se observa que la relación de intensidades de estas líneas de emisión difiere de lo que se observa en el caso de excitación con láseres de nanosegundos.

Una explicación a este comportamiento puede deberse al hecho de que las irradiancias que se ponen en juego en cada caso (láser de nanosegundos y femtosegundos) presentan 4 órdenes de magnitud de diferencia. Es decir que la potencia por unidad de área que se emplea para excitar la muestra en el caso del láser de femtosegundos es 4 órdenes de magnitud superior a la del láser de nanosegundos. Esta diferencia de irradiancias provoca 2 efectos en la muestra de Cu. En primer lugar puede provocar que se pueblen estados de mayor energía del átomo de Cu en el caso de excitación con láser de femtosegundos. Al excitarse estados más energéticos existe la probabilidad de que el estado superior ($4p \ ^2P_{3/2}$) de la transición correspondiente a 510,5 nm sea poblado por electrones que decaen de estados superiores. En segundo lugar, la configuración electrónica del átomo de Cu neutro es la correspondiente al átomo de Kr más 2 electrones en el nivel $4s^2$, es decir que se trata de un átomo tipo

hidrogenoide. Este tipo de átomos puede tomarse como si se tratara de un “cascarón” inerte que está rodeado por 2 electrones. La transición correspondiente a 510,5 nm es una transición que requiere la extracción de un electrón de este cascaron, que es promovido al nivel $4p^2P_{3/2}$ (nivel superior de la transición 510,5 nm.), mientras que las transiciones en 515,32 y 521,82 nm no requieren que se extraiga un electrón de este “cascarón”. Por lo tanto, si se pone en juego una densidad de potencia alta (como por ejemplo la de un láser de femtosegundos) es posible extraer electrones de este cascaron en una mayor cantidad de átomos, lo cual provoca que el nivel $4p^2P_{3/2}$ del átomo de Cu esté más poblado, y la consecuencia de este mecanismo sería el aumento en la intensidad de emisión de la línea correspondiente.

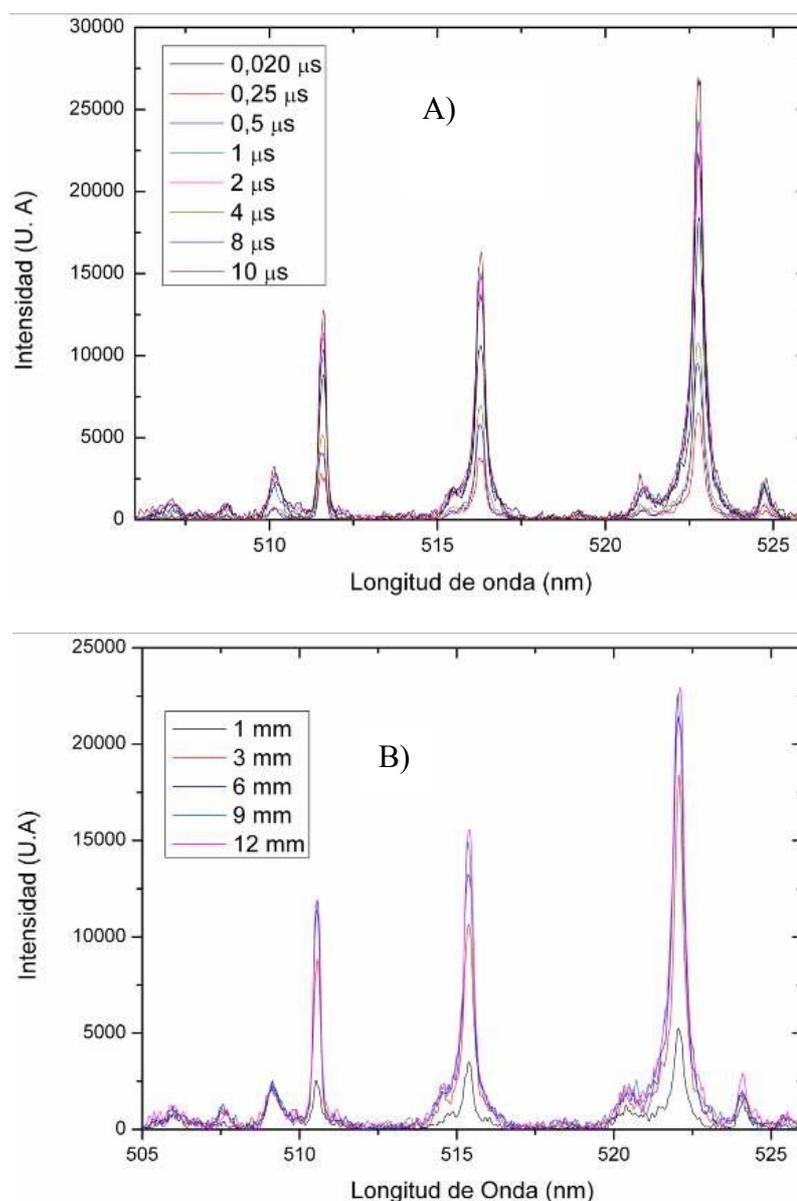


Figura 22: Espectros de cobre tomados con pulso de nanosegundos: A) distancia a la muestra 7 mm y a distintos tiempos de retardo. B) Retardo de 4 μs a distintas distancias de la muestra.

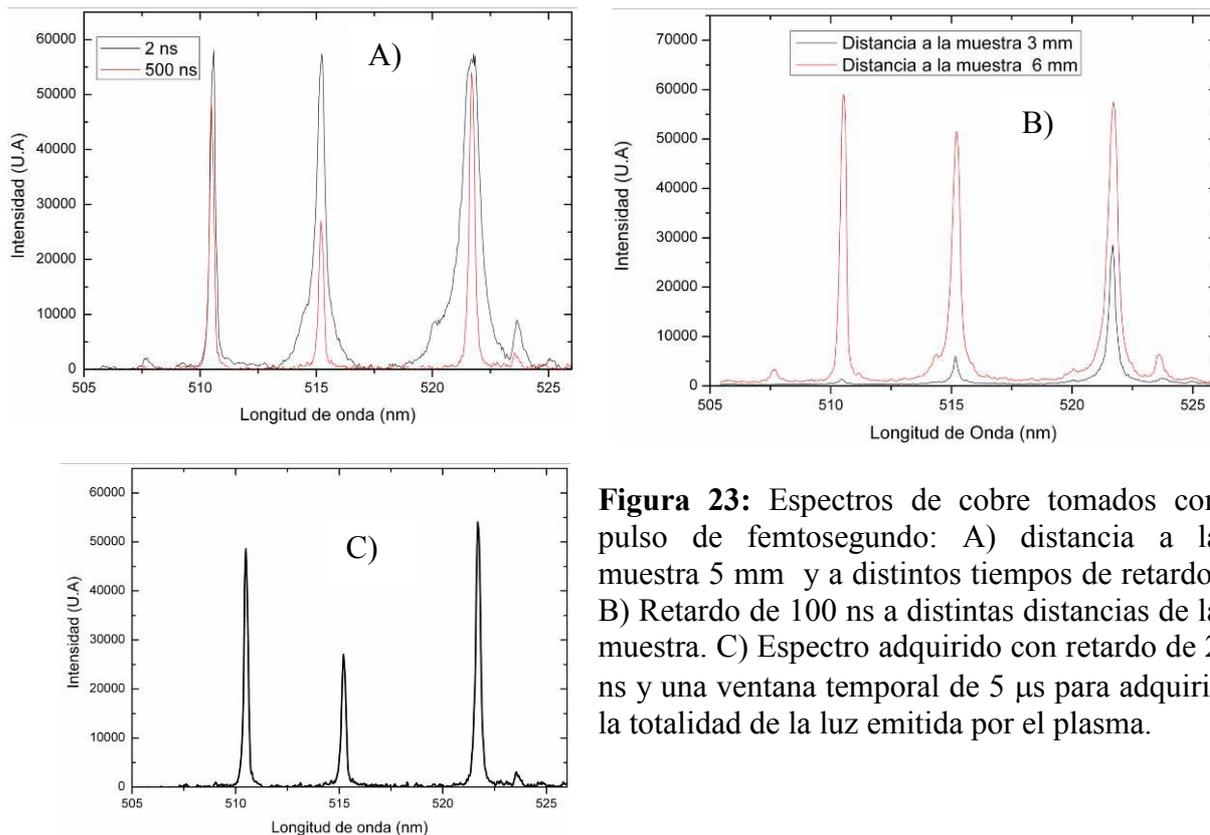


Figura 23: Espectros de cobre tomados con pulso de femtosegundo: A) distancia a la muestra 5 mm y a distintos tiempos de retardo. B) Retardo de 100 ns a distintas distancias de la muestra. C) Espectro adquirido con retardo de 2 ns y una ventana temporal de 5 μ s para adquirir la totalidad de la luz emitida por el plasma.

| λ (nm) | Nivel inferior | Nivel superior | Energía del nivel inferior (eV) | Energía del nivel superior (eV) |
|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 213,85 | $4s^2 \ ^2D$ | $7p \ ^2P$ | 1,39 | 7,19 |
| 229,38 | $4s^2 \ ^2D$ | $6p \ ^2P$ | 1,39 | 6,79 |
| 302,15 | $4p \ ^4P$ | $6s \ ^4D$ | 5,07 | 9,17 |
| 335,35 | $4p \ ^2P$ | $9d \ ^2D$ | 3,82 | 7,51 |
| 453,08 | $4p \ ^2P$ | $6s \ ^2S$ | 3,82 | 6,55 |

Tabla 8: Información espectroscópica de líneas de emisión de Cu I que se propone observar en un posible experimento para determinar si con un láser de alta irradiancia (láser de femtosegundos) se pueblan estados superiores del átomo de Cu.

Para comprobar la primera hipótesis mencionada en el párrafo anterior, se propone la realización a futuro de un experimento sobre muestras de Cu metálico comercialmente puro empleando ambos tipos de láseres (femto y nanosegundos) en idénticas condiciones experimentales. El objetivo de este experimento sería la búsqueda de líneas de emisión que presenten estados excitados altos, como podría ser las que se muestran en la Tabla 8. El

resultado que confirmaría la primera hipótesis anteriormente planteada sería que alguna de estas líneas apareciera cuando se excita con un láser de femtosegundos y no lo haga cuando se excita con el láser de nanosegundos.

CAPÍTULO VI

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS A LA CARACTERIZACIÓN DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE COJINETES DE AUTOS.

6.1 *Introducción.*

Los tratamientos superficiales son ampliamente empleados en la industria y la producción para dar a los materiales distintas propiedades. Por tal razón es que existe una demanda analítica de técnicas capaces de caracterizar recubrimientos de forma rápida, simple, económica, y en línea de producción. Esto es especialmente relevante cuando se trata de multicapas que involucran espesores en la escala micrométrica. Generalmente los recubrimientos superficiales se pueden originar en tratamientos llevados a cabo para modificar las propiedades y calidad de los materiales o bien ser consecuencia de procesos naturales. Este es, por ejemplo, el caso de ciertos cojinetes de autos donde el propósito del recubrimiento es optimizar las propiedades antifricción de la superficie. El control de calidad de estos tratamientos requiere determinar la composición y el porcentaje relativo de los elementos constitutivos del tratamiento. Esto suele hacerse normalmente por métodos indirectos (por ej. determinando el tiempo de residencia en un baño electroquímico) o por métodos de laboratorio con algunas de las técnicas discutidas en el capítulo 3, que suelen ser lentos y en general no se pueden aplicar in-situ o a tiempo real.

La técnica LIBS es una alternativa para la realización de análisis en profundidad, ya que se adapta perfectamente a los requerimientos de simplicidad instrumental, resulta económica y fácilmente implementable en una línea de producción. La idea subyacente es que, cada vez que un pulso láser ablaiona la superficie, una cierta cantidad de material es extraída produciendo un cráter, y formando un plasma. El espectro de este plasma es representativo de la composición de la región del material con que ha interactuado el láser. Penetrando pulso a pulso en la muestra no solo es posible obtener resultados detallados de la composición en profundidad de la misma sino también, mediante una calibración adecuada, es factible obtener el espesor de la capa que se está analizando^{42, 70, 128-141}.

En este capítulo se desarrolla un método rápido y sencillo para la determinación semicuantitativa de la composición de diferentes tratamientos antifricción de cojinetes de

autos con posibilidades de ser empleado para realizar un control de calidad en línea de producción.

6.2 Composición de las muestras.

Las muestras estudiadas son cojinetes de autos, que poseen un tratamiento superficial para mejorar las propiedades antifricción del sustrato. El tratamiento superficial está compuesto de 4 capas de diferentes espesores y composición (ver Tabla 1). La capa 4 consiste en una aleación de plomo, estaño y cobre de proporciones conocidas. La composición de esta capa fue determinada por ICP-OES (dato del fabricante) y los espesores de los recubrimientos fueron provistos por el fabricante.

| Capa | Espesor(μm) | Composición |
|------|--------------------------|---|
| 1 | $\cong 1$ | Sn |
| 2 | $\cong 20$ | Pb, Sn, Cu Aleación |
| 3 | $\cong 1.5$ | Ni |
| 4 | 400 ± 40 | Cu (75 %), Pb (22 %), Sn (3 %) Aleación |
| 5 | | Substrato de acero |

Tabla 9: Espesor y composición del recubrimiento de cojinetes de auto. Para la capa 4 se muestra entre paréntesis la composición determinada por el fabricante mediante la técnica ICP-OES.

6.3 Análisis cualitativo pulso a pulso de la composición de las muestras.

Para determinar la composición elemental de las diferentes capas de los recubrimientos estudiados, primero se realizó el análisis con un espectrómetro Echelle de amplio rango. La configuración experimental empleada se muestra en la Figura 12 del capítulo 4 y el rango analizado fue de 350 a 1100 nm. Los experimentos se realizaron a una fluencia de $4,3 \text{ J/cm}^2$, valor que garantizaba una relación señal ruido óptima para identificar las líneas de emisión de los elementos en estudio.

Por medio de un análisis en profundidad pulso a pulso se identificaron líneas de emisión características de Sn, Pb, Cu, Ni y Fe en concordancia con los datos provistos por el fabricante. Para determinar la composición de cada capa en particular se monitorearon pulso a

pulso los cambios espectrales (intensidad de emisión) de diferentes líneas de emisión representativas de cada elemento: Sn (380.1 nm), Pb (373.99 nm), Cu (521.82 nm), Ni (377.56 nm), Fe (513.94 nm), la emisión de estas líneas constituye la denominada señal analítica. El criterio adoptado para identificar el cambio de capa fue el siguiente: si la señal analítica de alguna de las líneas de emisión representativa sufre una variación (positiva o negativa) del 50% en su intensidad, en función del número de pulsos láser incidentes sobre la muestra, significa que se está en presencia de una transición de capa. Este criterio se define de esta forma para evitar el denominado “efecto de borde”. Este es debido a que la distribución de energía en el haz láser incidente no es homogénea y por tanto en los bordes de la superficie del cráter hay menos energía depositada que en el centro, haciendo que la cantidad de material extraído con cada pulso sea menor en los bordes que en el centro. Por tanto siempre podría quedar un resto de material en el borde del cráter perteneciente a la capa anterior.

En la Figura 24 se muestran espectros típicos obtenidos para las diferentes capas de los cojinetes y para el sustrato. El espectro asociado a la capa 1 se obtuvo con un único pulso láser. Como puede observarse además del Sn, (único elemento presente en esta capa según datos provistos por el fabricante) se observa la presencia de Pb y Cu. Este resultado puede explicarse por dos posibles motivos. Por un lado podría ser debido a que el espesor de esta capa es muy fino ($\leq 1 \mu\text{m}$), y la mínima fluencia láser requerida para producir ablación podría ser suficiente para ablacionar completamente la capa 1 y parte de la capa 2. Se han realizado experimentos a la menor fluencia posible por sobre el umbral de ablación de la capa y aún en estas condiciones se continuó detectando la presencia de Cu y Pb. La otra explicación posible podría ser un proceso de contaminación cruzada. Para dilucidar el problema se caracterizó la composición de la primera capa por las técnicas XPS y EDXS, y en ambos casos se registró la presencia de Pb y Cu (ver Tabla 12) confirmando la hipótesis de la contaminación cruzada.

En la Figura 25 se observa la evolución de la intensidad (normalizada al valor máximo) de la principal línea de emisión característica de cada elemento en función del número de pulsos incidentes. Las barras punteadas verticales indican la transición de cada capa según el criterio explicado anteriormente. Por ejemplo la transición entre las capas 1 y 2 se puede determinar por el decrecimiento al 50 % de la intensidad de la línea de emisión del Sn ($\lambda = 380 \text{ nm}$) y el correspondiente incremento de la emisión del Pb y Cu, lo cual ocurre luego del primer pulso. Asimismo la aparición de líneas de emisión del Ni indica el comienzo de la capa 3, mientras que una disminución de su intensidad, junto con el incremento de la intensidad de emisión de Cu indica que la capa 4 comienza a estar presente.

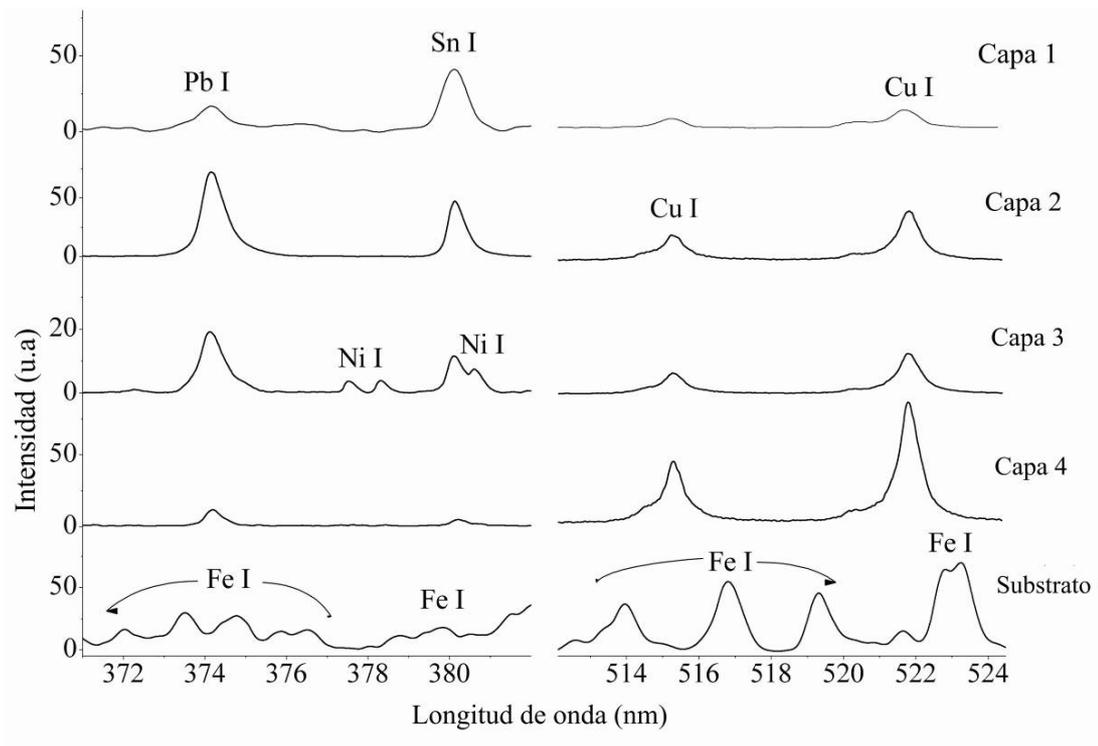


Figura 24: Espectros característicos de los recubrimientos y sustrato de los cojinetes de auto estudiados. Fluencia láser empleada: $4,3 \text{ J/cm}^2$.

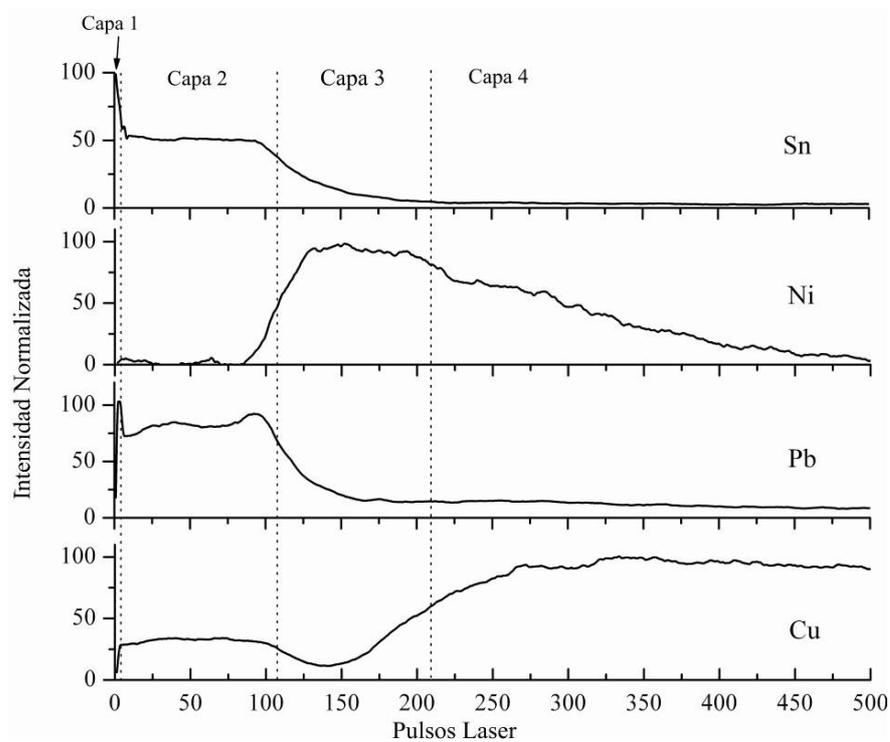


Figura 25: Intensidad de las líneas de emisión representativas de los elementos que componen las distintas capas de los cojinetes en función del número de pulsos láser incidente. Las líneas punteadas verticales indican la transición de las distintas capas. Fluencia empleada: $4,3 \text{ J/cm}^2$.

6.4 Determinación de la tasa de ablación.

Para determinar la resolución del método empleado, es necesario saber cual es el espesor de capa extraído por cada pulso láser incidente. El parámetro que se emplea para este fin es la tasa promedio de ablación (TPA) definida por la ecuación:

$$TPA = \frac{d}{p_{0,5}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde d es el espesor de la capa que se está midiendo y $p_{0,5}$ el número de pulsos requeridos para que la señal analítica presente una variación (positiva o negativa) del 50% en su intensidad,

El parámetro TPA se expresa en unidades de nm/pulso y es una función de la composición del material, de sus propiedades ópticas, termofísicas y termodinámicas¹³⁵ y de las condiciones de excitación empleadas, en particular la fluencia del láser. La fluencia láser influye de la siguiente forma: a menor fluencia láser utilizada mayor será el número de pulsos necesarios para alcanzar $p_{0,5}$ y por lo tanto menor será la TPA. Por otro lado, la menor fluencia láser que puede emplearse en un experimento, deberá estar por encima del umbral de ablación del material. Finalmente, la fluencia de trabajo debe ser la mínima posible por sobre el umbral de ablación y con la cual se pueda obtener una adecuada señal ruido en la determinación de la señal analítica.

La TPA fue determinada a partir de los resultados que se muestran en la Figura 25, tomando el valor de “ d ” como el valor promedio del espesor de cada capa, provisto por el fabricante. Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 10*. El cálculo se realizó para las 3 primeras capas de las muestras para un valor de fluencia de $4,3 \text{ J/cm}^2$. Como puede verse la capa de Sn tiene el valor de TPA mas alto, el cual es aproximadamente 2 veces y media mayor que el valor medido para la capa 2 y más de un orden de magnitud superior que el TPA de la capa 3. Los valores de TPA calculados para las capas 2 y 3 son del orden de lo reportado en otros trabajos de investigación^{134, 144}.

| $F= 4.3 \pm 0.4 \text{ J/cm}^2$ | | | |
|---------------------------------|--------------|---------------------|---------------|
| | $P_{0.5}$ | d (μm) | TPA(nm/pulso) |
| Capa 1 | 2 \pm 1 | 1 | 500 \pm 200 |
| Capa 2 | 105 \pm 12 | 20 | 190 \pm 20 |
| Capa 3 | 110 \pm 40 | 1,5 | 14 \pm 5 |

Tabla 10: Determinación de la tasa promedio de ablación para las capas 1, 2 y 3.

6.5 Determinación cuantitativa de la composición de las capas.

Con el objetivo de realizar una determinación cuantitativa directa de la composición de las distintas capas que forman los cojinetes, se empleó la señal de emisión de los espectros LIBS obtenido. Para ello se empleó como método de cuantificación el método del estándar interno descrito en el capítulo 3. Dado que las capas 1, 2 y 3 de los cojinetes se depositan sobre una aleación de Cu, Pb y Sn de composición conocida (capa 4), se empleo este dato para estimar la concentración de los elementos que componen las primeras 2 capas. La capa 3 no pudo incluirse en el análisis cuantitativo debido a que el recubrimiento empleado como material de calibración, no contiene Ni en su composición. Los distintos valores de concentración medidos fueron contrastados con datos obtenidos por medio de las técnicas analíticas XPS y EDXS como así también con los datos suministrados por el fabricante¹⁴². La Tabla 11 muestra la composición de la capa 4, utilizada como referencia, medida por 3 diferentes técnicas analíticas.

| | Pb % | Sn % | Cu % |
|--------------------------------------|-------------|---------------|-------------|
| XPS | 29 \pm 6 | 5,6 \pm 1,1 | 65 \pm 13 |
| EDXS | 16 \pm 2 | 4 \pm 1 | 80 \pm 12 |
| ICP-OES (dato del fabricante) | 23 \pm 2 | 3 \pm 1 | 74 \pm 2 |

Tabla 11: Composición de la capa 4 medida por 3 técnicas diferentes

La composición cuantitativa se obtuvo tomando los datos que se muestran en la Figura 25 y la Tabla 9. Los primeros 2 pulsos corresponden a la capa 1, entre los pulsos 3 y 100 la superficie ablacionada corresponde a la capa 2, y después del pulso 220 a la capa 4. Luego promediando los espectros obtenidos para el pulso 1 (1° capa), desde el pulso 25 al 75 (2° capa) y desde el pulso 300 al 350 (4° capa) se determinó la intensidad promedio de las líneas características seleccionadas de cada elemento, para cada capa.

Con estos datos se aplicó el método del estándar interno, discutido en el capítulo 3. En todos los casos la determinación cuantitativa de la composición de cada capa fue auto consistente dentro del error estadístico de la medida (es decir que la suma de la concentración de cada uno de los elementos que pertenecen a la misma capa da como resultado 100%). El error estadístico en esta determinación fue menor al 20 %.

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos empleando LIBS, XPS y EDXS. Como se observa, hay una gran dispersión entre los resultados obtenidos por las diferentes técnicas, en particular para la capa 2. Una causa de esta dispersión podría encontrarse en las distintas sensibilidades de detección que presentan las técnicas empleadas. Es decir, como se discutió en el capítulo 3, XPS es sensible a las primeras monocapas de la muestra, en tanto que EDXS obtiene la información analítica de un espesor del orden de 1 μm .

| Técnica | Capa 1 | | | Capa 2 | | |
|---------------------|--------|-------|------|--------|------|------|
| | Pb % | Sn % | Cu % | Pb % | Sn % | Cu % |
| XPS | 24±5 | 70±14 | 6±1 | 58±12 | 26±5 | 16±3 |
| EDX | 21±3 | 74±10 | 5±2 | 81±12 | 13±2 | 6±1 |
| LIBS (este trabajo) | 26±5 | 69±14 | 5±1 | 69±14 | 21±4 | 10±2 |
| Dato fabricante | - | 100 | - | 88±10 | 10±2 | 3±1 |

Tabla 12: Composición de las capas 1 y 2 determinada por LIBS, XPS y EDXS, comparada con los datos reportados por el fabricante.

La Figura 26 muestra los intervalos de confianza para las medidas LIBS de las capas 1 y 2, comparadas con los valores promedio y el respectivo rango de incertidumbre obtenidos con las demás técnicas. Las insertazas fueron determinadas tomando los extremos de cada intervalo para los valores posibles presentados en la tabla 4. Por ej. para Pb en la capa 2, el valor máximo posible es 98 y el mínimo 46. Como se observa, LIBS tiene una performance analítica equivalente a técnicas estándar de laboratorio, con la ventaja de que permite la determinación en línea de producción en ambientes industriales. Lo cual puede ser aplicado para realizar control de calidad en los productos terminados. También se observa que el método de cuantificación utilizado (estándar interno, el cual se discute en el capítulo 3) puede ser empleado para realizar determinaciones cuantitativas, dando resultados que tienen un nivel de exactitud y precisión comparables a los de otras técnicas analíticas que requieren de mayor sofisticación instrumental.

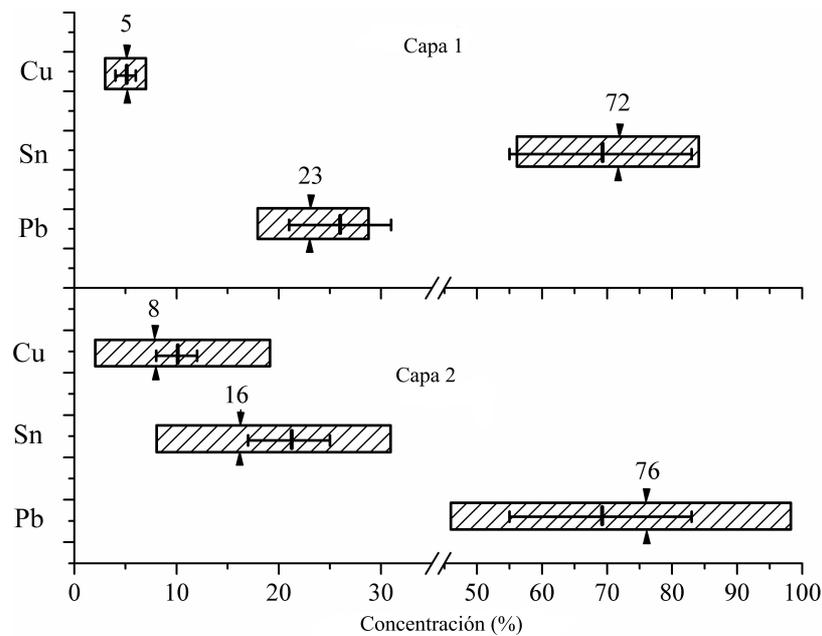


Figura 26: Concentración de Cu, Sn y Pb en las capas 1 y 2 de los recubrimientos estudiados. Las barras horizontales indican el valor medido con LIBS con su insertaza. Los cuadrados rayados indican el rango posible de valores determinados por XPS y EDXS. Los triángulos opuestos y el número sobre este indican el valor promedio de todas las medidas.

CAPÍTULO VII

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS AL ANÁLISIS DE TRAZAS EN DIENTES DE HOMO SAPIENS.

7.1 *Introducción.*

La identificación de la composición de piezas arqueológicas y antropológicas permite conocer aspectos relevantes de la vida de poblaciones y grupos de individuos que vivieron en la antigüedad¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Las piezas más importantes a partir de las que se obtiene información son los tejidos biominerales calcificados tales como dientes y huesos. La presencia de elementos trazas en estos tejidos posibilita obtener información de la dieta alimenticia de individuos y poblaciones y del medio en el que vivieron.

Los dientes están formados por esmalte o enamel, dentina y pulpa. El esmalte se encuentra en la parte externa del tejido dental y se caracteriza por ser el material más duro que forma parte del cuerpo humano. Por otro lado, la dentina es un tejido intermedio, más blando que el esmalte y que está estrechamente vinculado a la pulpa dentaria. La dentina está constituida por una matriz colágena calcificada y proteínas. La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) es el principal compuesto mineral que constituyen el esmalte y la dentina. Por esta razón entre los minerales que se encuentran presentes en los dientes, el Ca es el más abundante. El segundo es el fósforo y el magnesio es el tercero. Se cree que el Mg juega un papel importante en la preservación del diente. Por otro lado, se ha propuesto que el Mg podría ser empleado como indicador de hábitos alimentarios del individuo¹⁴³. Durante el periodo de formación y crecimiento de estos tejidos, el Ca de la hidroxiapatita es substituido normalmente por otros elementos que se encuentran en muy baja concentración (al nivel de trazas) y que tienen aproximadamente el mismo tamaño que el Ca. Los substituyentes más normales suelen ser Mg, Sr, Ba, Pb en sus formas iónicas.

La relación Sr/Ca en el enamel ha sido usada para inferir datos sobre la dieta de poblaciones de homínidos a partir de muestras fosilizadas¹⁴⁴. Estos estudios se realizan en asociación con la presencia de Sr en plantas y mamíferos que convivieron con esas poblaciones en el mismo ambiente, de esta forma sería posible inferir datos acerca de la movilidad de estas poblaciones.

La formación del esmalte en los seres humanos se inicia a los 3-4 meses de vida intrauterina y termina alrededor de los 12 años con la formación de la corona del tercer molar. Hay dos tipos de líneas de crecimiento en el esmalte que permiten obtener información cronológica y establecer el patrón de la formación del esmalte. Por un lado las estrías o líneas de Retzius que son líneas de crecimiento que se forman con una periodicidad de 1 cada 6 a 11 días. Estas líneas representan los pasos sucesivos del desarrollo del enamel desde que este comienza a ser secretado hasta su finalización. Cada estría corresponde a un momento particular en el momento de la formación del esmalte. Por otro lado existe una línea de crecimiento particular que es la línea neonatal, la cual refleja los cambios fisiológicos producidos al momento del nacimiento.

Se ha sugerido que si la relación Sr/Ca tuviera una distribución cronológica, entonces esta relación debería seguir la disposición espacial de las líneas de crecimiento en el esmalte¹⁴⁵. Por otro lado si se registrara algún tipo de cambio en la concentración de un elemento traza en las líneas de crecimiento de un diente sería posible inferir datos acerca de la dieta del individuo en su etapa de dentición.

Para obtener información sobre la variación de concentración de elementos trazas en las líneas de crecimiento resulta necesario contar con técnicas analíticas capaces de monitorear la variación de concentración de distintos elementos en regiones espaciales de tamaño micrométrico y de manera no destructiva. Por otro lado, la realización de mapas de distribución de elementos trazas con una resolución espacial micrométrica, combinada con información sobre el desarrollo de los dientes en el individuo y del medio en que se desarrolló, podría permitir inferir hábitos alimentarios y condiciones de vida de las poblaciones a las que pertenecieron los dientes analizados.

Se han utilizado diferentes métodos para establecer la composición química de los dientes y detectar la presencia de trazas¹⁴⁶. El más usual es el método de disolución de la muestra, donde la misma es total o parcialmente destruida (disuelta) y puede ser analizada por técnicas de emisión o absorción atómica⁷⁻⁸. Estos métodos tienen importantes limitaciones: no proveen información de la distribución espacial en el diente de los elementos detectados, por lo cual tampoco es posible seguir la evolución de alguno de ellos a través del tiempo y por otro lado, dado el carácter destructivo de estas técnicas, las piezas únicas no pueden ser analizadas mediante esta metodología.

Las técnicas basadas en ablación láser, permiten en cambio obtener información espacial de la distribución de los elementos trazas en un rango de micrones. La forma mas habitual es emplear la ablación láser para vaporizar el material de la muestra e introducirlo en

una antorcha de plasma inductivamente acoplado con detección de masas (LA-ICP-MS, Laser Ablation Induced Coupled Plasma Mass Spectroscopy)^{7, 11, 16}. El instrumental que se requiere en estos casos es de alta complejidad y de gran costo. Por otro lado presenta como limitaciones el hecho de que las piezas deben ser obligatoriamente transportadas al laboratorio, ya que esta técnica no permite realizar análisis in situ. Por otro lado, esta técnica no permite realizar estudios empleando un único pulso láser, si no que por el contrario, para conseguir una adecuada relación señal ruido se requieren de numerosos pulsos láser. Por lo tanto, el daño que se le causa a la muestra puede ser en algunos casos inaceptable, si por ejemplo se trata de piezas únicas.

En este capítulo, se mostrara la implementación de la técnica LIBS con pulsos láser de nano y femtosegundos para determinar la presencia de Sr y Mg en dientes de homo sapiens. Se mostrará asimismo como es posible construir mapas de distribución de estos elementos a escala micrométrica, en enamel y dentina y como se puede determinar las variaciones de Sr a lo largo de las líneas de crecimiento del diente de un individuo.

7.2 Descripción de las muestras e instrumental utilizado.

Las muestras estudiadas son una colección de dientes humanos modernos, dientes de la edad media y dientes del neolítico cuyos detalles se describen en la Tabla 13. Los dientes modernos son premolares, molares, caninos e incisivos, todos libres de caries y pertenecientes a individuos jóvenes. Las muestras A1 a A5 perteneces a un grupo de individuos franceses y la A6 a un individuo Argentino. La muestra A8 es una muestra de diente actual que fue cortada en una feta de aproximadamente 5 μm de espesor. Esta última fue pegada en un porta muestra de vidrio dejando expuesta una de las caras del corte, para ser analizada.

Las muestras de dientes de la Edad Media provienen de sitios arqueológicos localizados en Saint Nicole Francia y el norte de Francia (M4). Todas las muestras de la edad media son molares. Las muestras de dientes del neolítico provienen de sitios arqueológicos ubicados en España (N1 a N8) y en Francia (N9 y N10). Los dientes neolíticos son incisivos y molares (ver Tabla 13)

En todos los casos (tanto las muestras analizadas con pulsos de nanosegundos o las tratadas con pulsos de femtosegundos) el análisis LIBS que se llevó acabo se realizó empleando un único pulso láser para obtener la señal analítica.

| | Muestra | Tipo de muestra | Origen |
|-------------------|----------------|------------------------|----------------------|
| Actual | A1 | Premolar 4 sd. | France |
| | A2 | Canino csd. | France |
| | A3 | Molar 2 sup iz. | France |
| | A4 | Molar3 inf d. | France |
| | A5 | Incisivo 1 sup g | France |
| | A6 | Molar. | Argentine |
| | A7 | Molar 3 inferior | France |
| | A8 | Molar 3 inferior | France |
| Edad Media | M1 | Molar | Saint Nicole France. |
| | M2 | Molar. | Saint Nicole France. |
| | M3 | Molar 1 supg | Saint Nicole France. |
| | M4 | Molar. | Norte de Francia. |
| | M5 | Molar 3 inferior | Saint Nicole France. |
| Neolítico | N1 | Molar inc 1 sup iz | España. |
| | N2 | Canino sup d | España |
| | N3 | Molar m2 sup der | España |
| | N4 | Canineoinf der | España |
| | N5 | Molar 2 inf der. | España |
| | N6 | Molar 1 inf iz. | España |
| | N7 | Molar 1 sup der. | España |
| | N8 | Canino sup der. | España |
| | N9 | Canino.P3 inf d | Bell Alle, France. |
| | N10 | Molar 1 sup d. | Bell Alle, France. |

Tabla 13: Descripción de los dientes analizados.

Sobre las muestras A7 y A8 se realizó un análisis de la distribución de Sr sobre las líneas de crecimiento, en la Figura 27 se observan las líneas de crecimiento en una imagen adquirida con un microscopio óptico por transmisión.

Para la obtención de los resultados que se muestran en este capítulo se emplearon las configuraciones experimentales que emplean como fuentes de excitación un láser de nanosegundos y otro de femtosegundos. Estas configuraciones se muestran en el capítulo 4.

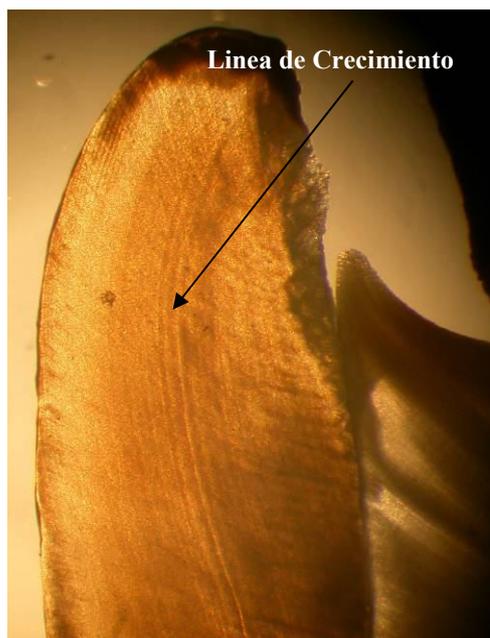


Figura 27: Imagen de la muestra A7 obtenida con un microscopio óptico antes de ser tratada con el láser de femtosegundos. Se observan las líneas de crecimiento.

7.3 Caracterización del nivel de daño mínimo producido con LIBS.

Los espectros LIBS se obtuvieron a pulso único con fluencias por encima del umbral de ablación de la dentina y el enamel.¹⁴⁷ Esto se realizó con el objetivo de causar el menor daño posible a las muestras. En todos los casos, siempre se realizó un primer disparo para limpiar la superficie.

En la Figura 28 se muestra la raíz de un diente canino del neolítico (muestra N2) antes y después del análisis hecho con LIBS empleando un láser de pulsos de nanosegundos como fuente de excitación. En esta figura se aprecia el nivel de daño causado por un único disparo láser a una fluencia de 5 J/cm^2 . El cráter producido tiene una profundidad estimada menor que $10 \mu\text{m}$. Por otro lado, en la Figura 29 se observa el cráter generado por un único pulso láser de 120 fs de duración y una fluencia de 30 J/cm^2 . La profundidad de este cráter fue menor que $1 \mu\text{m}$, lo cual resulta en un menor nivel de daño de la muestra que cuando se utilizan pulsos láser de nanosegundos. En ambos casos, la profundidad de los cráteres se midió mediante microscopía óptica.

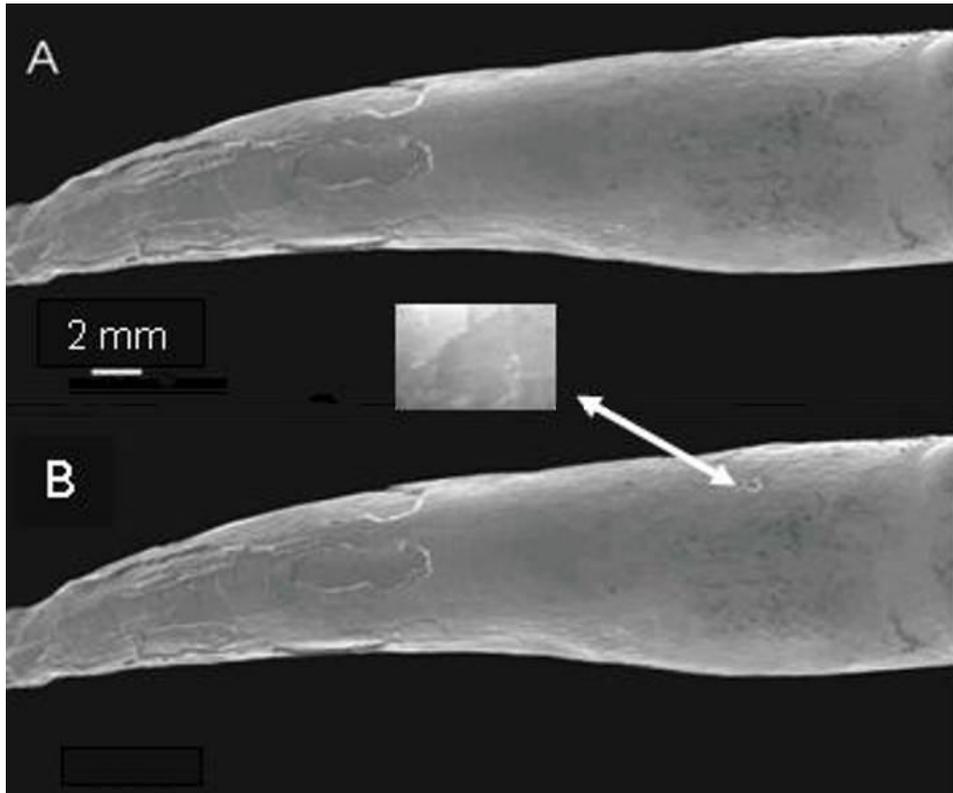


Figura 28: Muestra de canino del neolítico N2. A) Antes del análisis. B) Después del análisis, donde se muestra el nivel de daño causado por el pulso láser. Con la flecha se indica el lugar de impacto del láser. El experimento se realizó con una fluencia de 5 J/cm^2 .

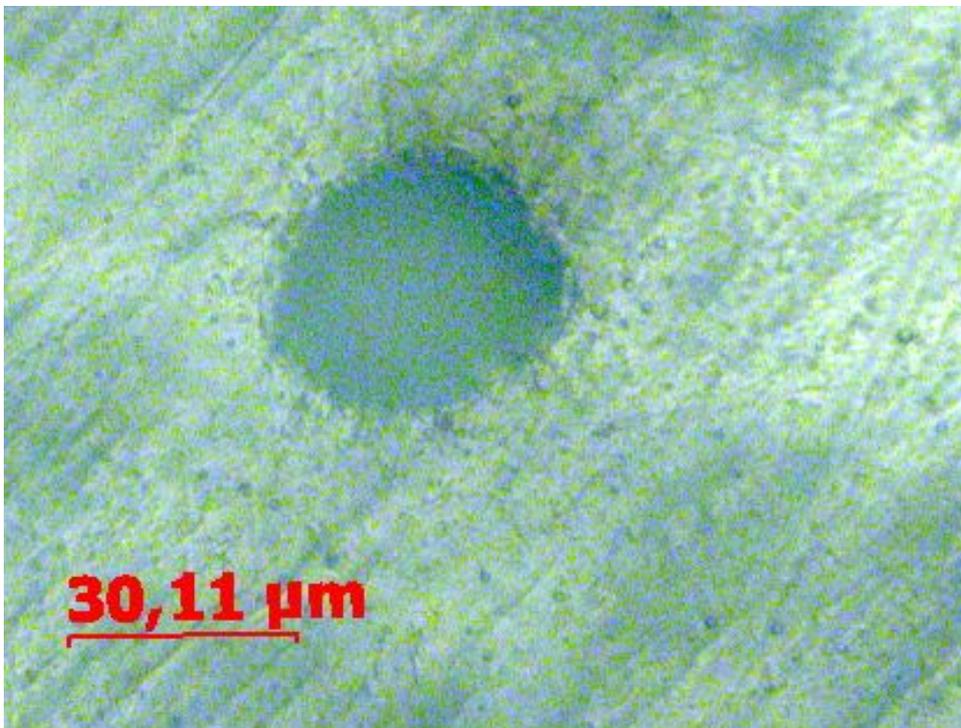


Figura 29: Cráter generado sobre una muestra de diente actual empleando un único pulso láser de femtosegundos a una fluencia de 30 J/cm^2 . La foto se tomó con un objetivo 50x de un microscopio óptico.

7.4 Líneas de emisión características de los elementos trazas.

Dado que el principal componente de los dientes es la hidroxiapatita, los espectros de emisión de LIBS muestran una colección de líneas características de Ca I y Ca II. En estos espectros también se identificaron líneas características de Mg I y Sr I, las que se encontraron tanto en la dentina como en el enamel de las muestras.

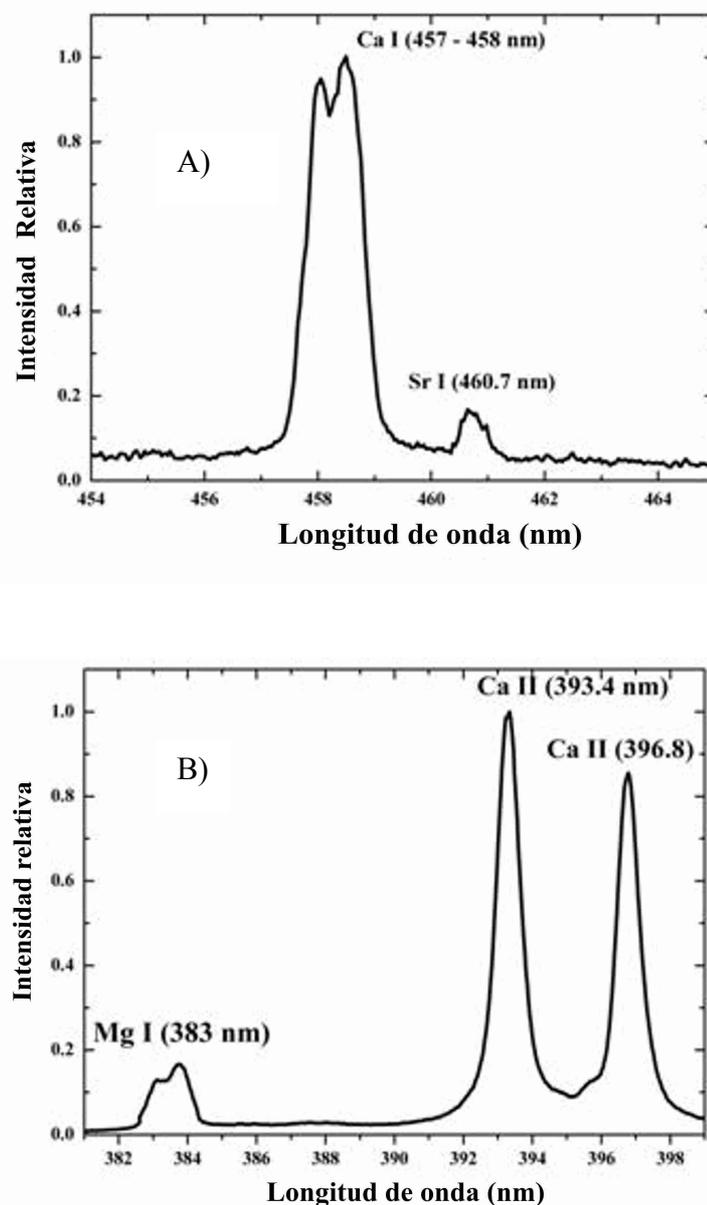


Figura 30: Región espectral y líneas características seleccionadas de A) Sr (460,7 nm) y Ca (457-458). B) Mg (393 nm) y Ca (393.4 y 396.8 nm).

Con el objetivo de medir la relación de intensidades de emisión de Mg y Sr respecto de Ca en las muestras, se seleccionaron líneas de emisión representativas de estos elementos. La Figura 30 muestra las regiones espectrales y las líneas de emisión seleccionadas. Se utilizó la línea 382,9 nm y 383,8 nm, del Mg I, tomándose para este elemento como referencia la emisión de la línea 393,4 nm del Ca II. Para el Sr, se seleccionó la línea de emisión de 460,7 nm de Sr I y como referencia las líneas 457,9 nm y 458,6 nm de Ca I. El criterio tomado para seleccionar estas líneas fue el de proximidad espectral para evitar cualquier inconveniente de tipo instrumental.

Se verificó el comportamiento temporal de todas las líneas de emisión seleccionadas. Para esto se midió la variación de la intensidad de estas líneas en función del tiempo de retardo entre la excitación y la detección. En la Figura 31 se muestra que la evolución temporal de las líneas de Sr y Ca seleccionadas es similar. Lo mismo ocurre para las líneas de Mg y Ca (ver Figura 32). Si la respuesta temporal de las líneas seleccionadas fuese distinta, podría darse el caso de que la relación de intensidades fuera distinta en función del tiempo de retardo al que se esté adquiriendo el espectro. Dado que en ese caso el comportamiento temporal es similar, se puede asegurar que la relación de intensidades permanece constante a lo largo de todo el tiempo de vida del plasma y es independiente de cómo se realice la detección.

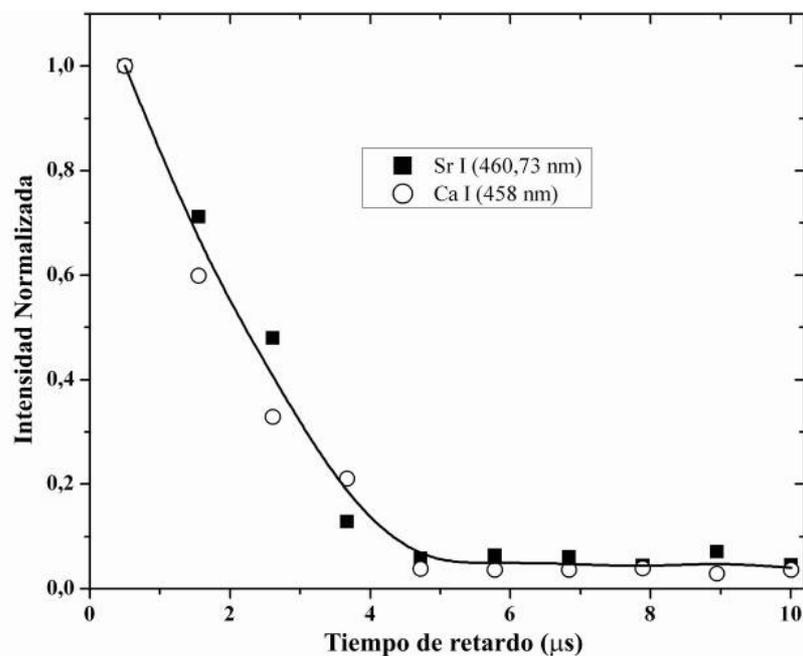


Figura 31: Decaimiento temporal de las líneas seleccionadas de Ca, Sr.

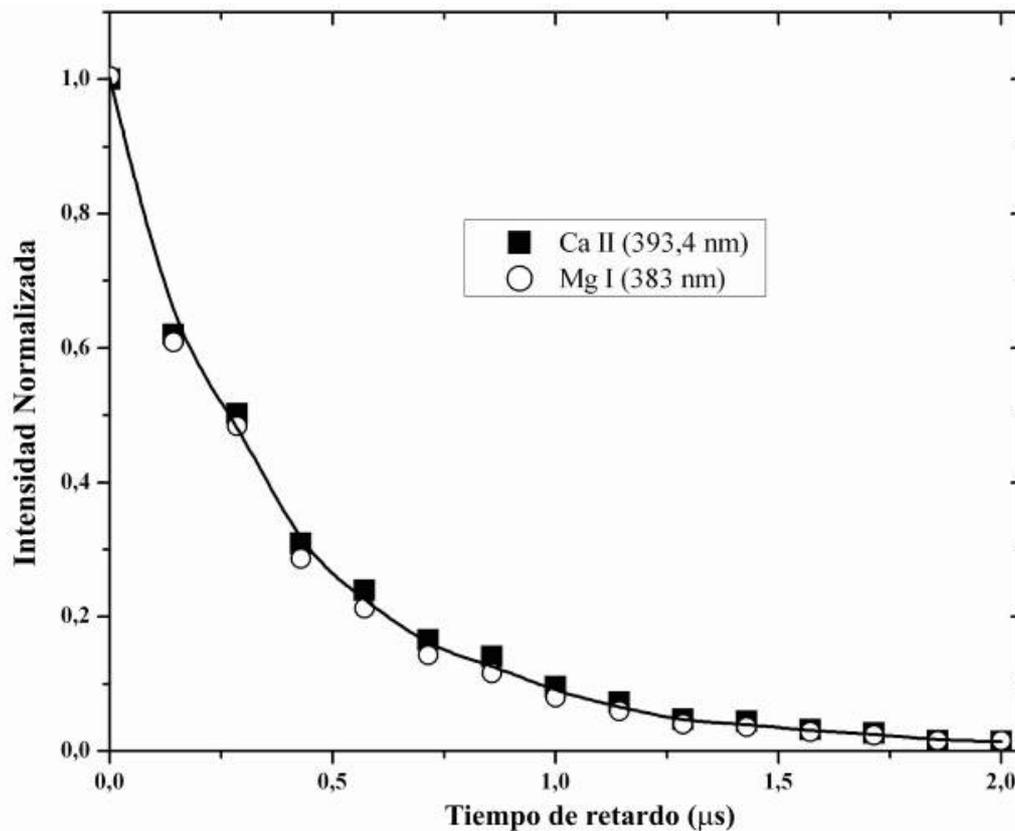


Figura 32: Decaimiento temporal de las líneas seleccionadas de Ca, Mg.

7.5 Determinación de la relación de intensidades Sr/Ca y Mg/Ca en dientes modernos, neolíticos y del medioevo.

En cada diente se midió el espectro LIBS en 10 lugares diferentes de la dentina y el enamel. En cada posición se midió 10 veces repetidamente. Los 10 espectros adquiridos en cada lugar se promediaron para mejorar la relación señal ruido. Los espectros promedio obtenidos en cada región diferente de la dentina no muestran diferencias significativas entre ellos. El mismo comportamiento se observó en el enamel.

Dado que el Ca es el principal elemento constitutivo de los dientes, se midieron las intensidades de las líneas de Mg y Sr, relativas a las del Ca. Las intensidades relativas monitoreadas fueron $I_{Mg(383)}/I_{Ca(393)}$ e $I_{Sr(460)}/I_{Ca(458)}$. La determinación realizada se basó en el empleo del método del estándar interno, discutido en el capítulo 3 de esta tesis.

Las Figura 33 y Figura 34 se muestran gráficos de barra de la intensidad relativa de Sr/Ca y Mg/Ca respectivamente, para dentina de dientes modernos, de la edad media y del neolítico. Se observan diferencias significativas entre los distintos grupos analizados. La

Figura 33 muestra los valores medios y la dispersión de la intensidad relativa del Mg en dentina y enamel y del Sr en dentina, para los dientes de los diferentes grupos estudiados

Los resultados muestran que la dentina de los dientes modernos tiene una relación de intensidades Mg/Ca mayor que el resto de las muestras. Los valores de los dientes de origen francés son levemente superiores al de Argentina. Resulta interesante en este punto mencionar que el canino A2 y el incisivo A5 tienen una relación de intensidades Mg/Ca mayor que los molares. Las diferencias entre molares y los otros tipos de dientes ya han sido reportadas en ciertos grupos de mamíferos¹⁴⁸. El Mg muestra mayor intensidad relativa en dentina que en enamel, lo cual coincide con datos reportados en la literatura¹⁴⁹. La relación de intensidad Mg/Ca de los dientes de la edad media muestra valores similares para dentina y enamel. A su vez estos valores son un orden de magnitudes menores que los dientes modernos analizados.

En el caso de los dientes del neolítico, los de origen español muestran mayor concentración de Mg que los de origen francés. Ambos grupos de dientes neolíticos muestran relaciones Mg/Ca 3 veces menores que lo que exhiben los dientes modernos.

Los dientes modernos argentinos y franceses muestran diferente relación de intensidad Sr/Ca. Así mismo la relación de intensidades de Sr en dientes modernos es menor que la de Mg. En el caso de las muestras de la edad media, la relación Sr/Ca en la dentina es el doble de la obtenida en dientes modernos.

Las diferencias en la relación de intensidades de Mg/Ca y Sr/Ca entre muestras provenientes de diferentes lugares geográficos y períodos temporales puede ser el resultado de procesos de intercambio de minerales entre la muestra y el medio en el que se encontraba. También esta diferencia puede ser interpretada a partir de las diferentes dietas alimenticias que tenían los distintos grupos a los que pertenecen las muestras.

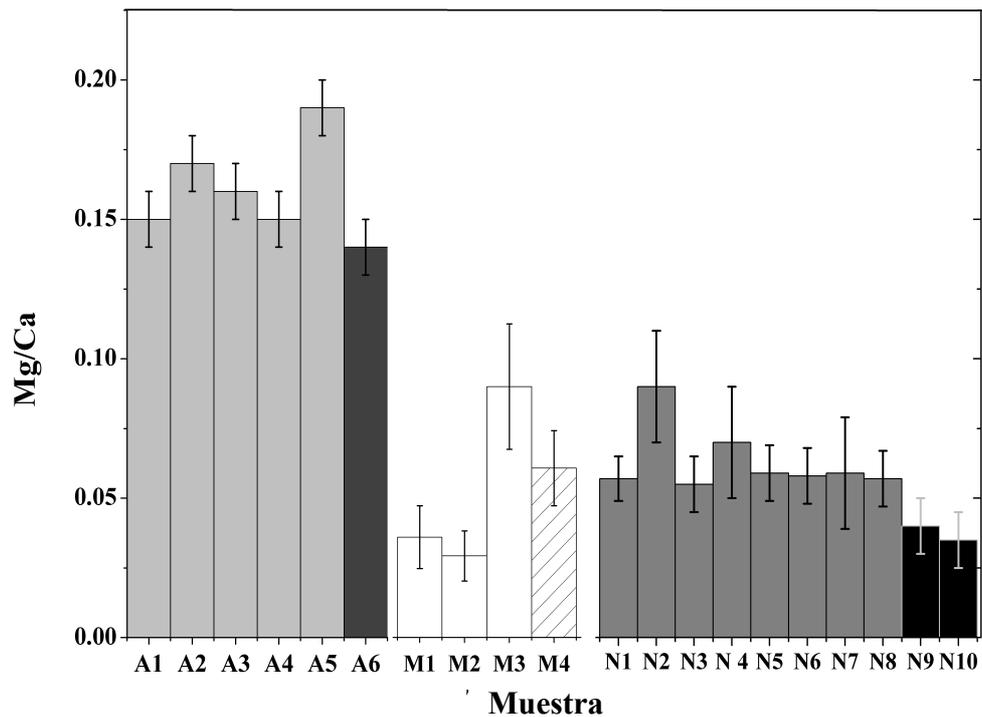


Figura 33: Gráfico de barras de la relación de intensidades Mg/Ca para dientes actuales, de la edad media y del neolítico. Las tonalidades y los sombreados representan diferentes sitios de origen.

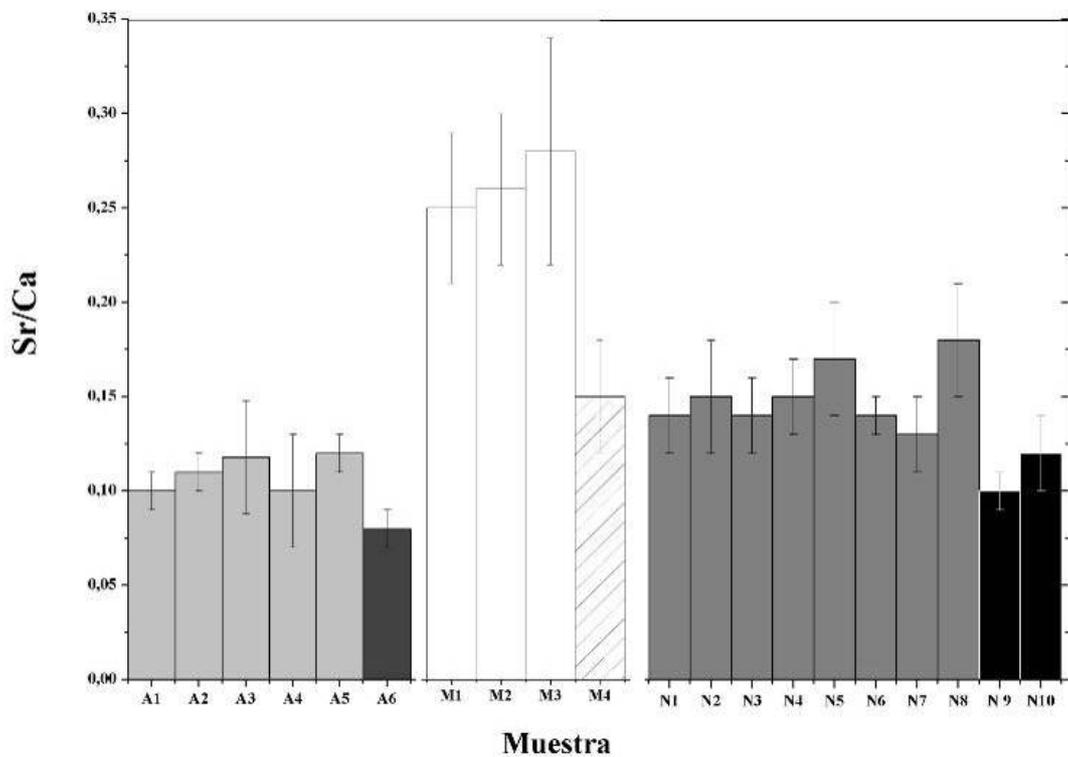


Figura 34: Gráfico de barras de la relación de intensidades Sr/Ca para dientes actuales, de la edad media y del neolítico. Las tonalidades y el sombreado representan diferentes sitios de origen.

| | | Actual | | Edad Media | | Neolítico | |
|-------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Francia | Argentina | San Nicolás | Norte | España | Bell Alle |
| Mg/Ca | Dentina | 0.17 ± 0.02 | 0.14 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | 0.06 ± 0.01 | 0.04 ± 0.01 |
| | Enamel | 0.02 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | 0.02 ± 0.02 | ----- |
| Sr/Ca | Dentina | 0.11 ± 0.01 | 0.08 ± 0.01 | 0.26 ± 0.02 | 0.15 ± 0.03 | 0.15 ± 0.02 | 0.11 ± 0.01 |

Tabla 14: Relación Mg/Ca y Sr/Ca promedio para cada uno de los grupos de muestras que se midieron.

7.6 Mapas de distribución de Sr y Mg.

Como se demostró en el capítulo 6, utilizando la técnica LIBS es posible realizar análisis en profundidad de la composición de una muestra. Utilizando este procedimiento, en un trabajo previo realizado en el grupo de investigación donde se desarrolló este trabajo de tesis, se mostró como varía la intensidad relativa de Mg en función del número de pulsos incidentes sobre la muestra es decir de la profundidad¹⁵⁰. Esto dio lugar a pensar que el Mg podría estar no uniformemente distribuido en la muestra al igual que el Sr.

Para demostrar esta hipótesis, se realizaron mapas de distribución de Mg y Sr en enamel y dentina de cortes de dientes modernos (los mapas se construyeron con las intensidades relativas al Ca) a partir de fetas de dientes que tienen alrededor de 300 µm de espesor, excepto las muestras A7 y A8 que tienen 5 µm de espesor (esta diferencia se debe a que sobre estas muestras además de realizar los mapas de distribución, se estudió la variación de Sr a lo largo de las líneas de crecimiento). Las piezas analizadas son molares en las que se encuentra claramente definida la dentina y el esmalte. En el caso de Sr, los mapas de distribución fueron realizados empleando pulsos láser de nano y femtosegundos. El objetivo de utilizar dos tipos de fuentes de irradiación fue el de conocer si es comparable el tipo de información que se obtiene en cada caso, a los fines de definir cual es el sistema más adecuado.

La resolución espacial utilizada para la confección de los mapas de distribución fue de un pulso láser cada 500 µm. Las Figura 35 A y B muestran los mapas de intensidades relativas de Mg y Sr en dentina y enamel de la muestra A4 obtenidos utilizando pulsos de nanosegundos. Se observa que con excepción de ciertas regiones aisladas, la relación Mg/Ca y Sr /Ca es mayor en dentina que en enamel. En la Figura 36 A y B se muestran los mapas de

distribución de Sr en enamel de 2 muestras de dientes modernos y en la Figura 37 el mapa de Sr en enamel de una muestra de la edad media. Estos mapas fueron realizados con excitación de pulsos láser de femtosegundos. Para las muestras de dientes modernos se observa un nivel de inhomogeneidad de la distribución de Sr similar al que se obtuvo en los casos analizados con pulsos láser de nanosegundos. Mientras que en el caso de la muestra de edad media, se observa un cierto patrón dado por una mayor cantidad de Sr en los bordes exteriores e interiores del enamel.

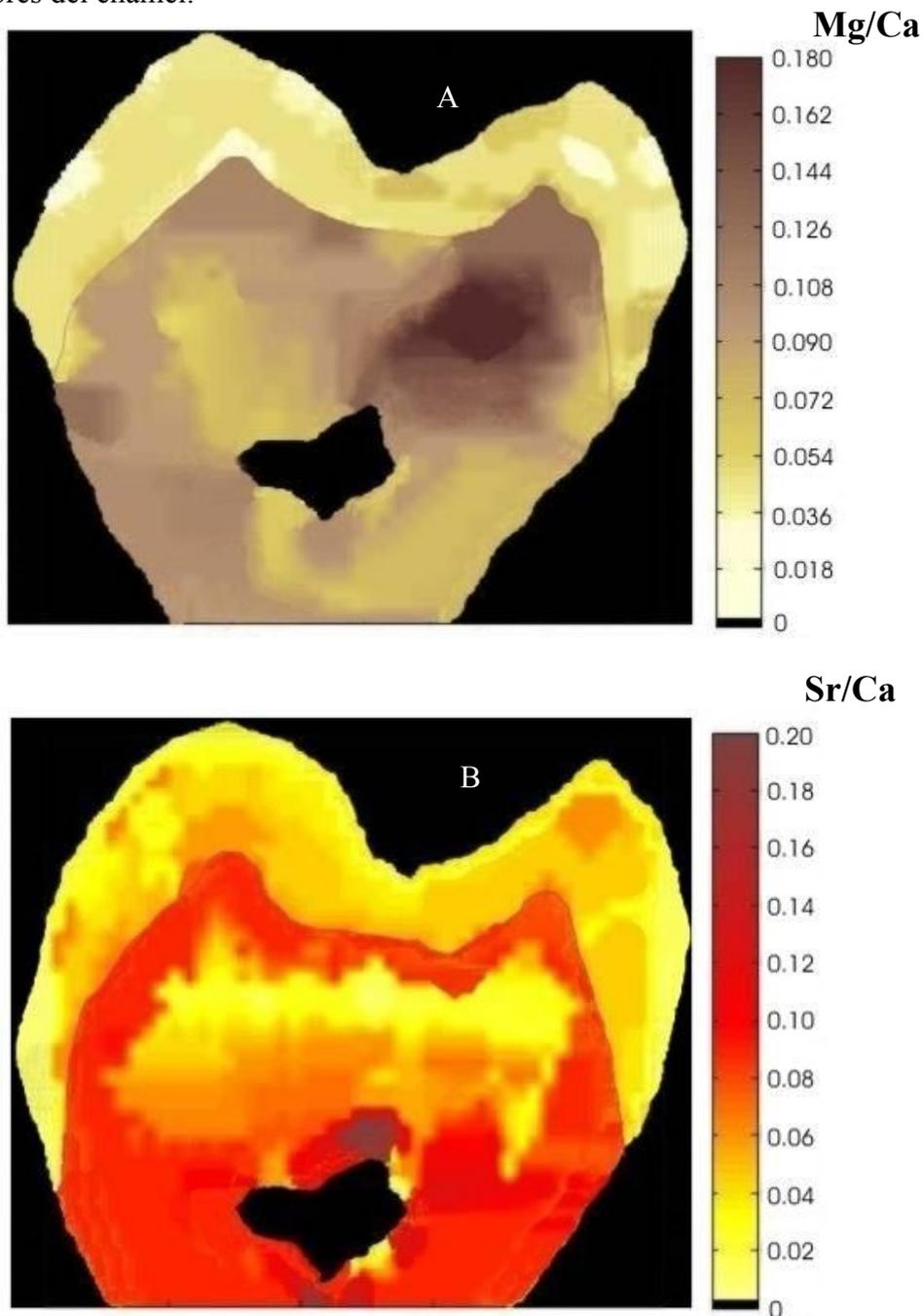


Figura 35: Mapa de distribución Mg/Ca (figura A) y Sr/Ca (figura B) en la muestra A4. La fuente de excitación empleada fue un láser de pulsos de nanosegundos con una fluencia de 5 J/cm^2 .

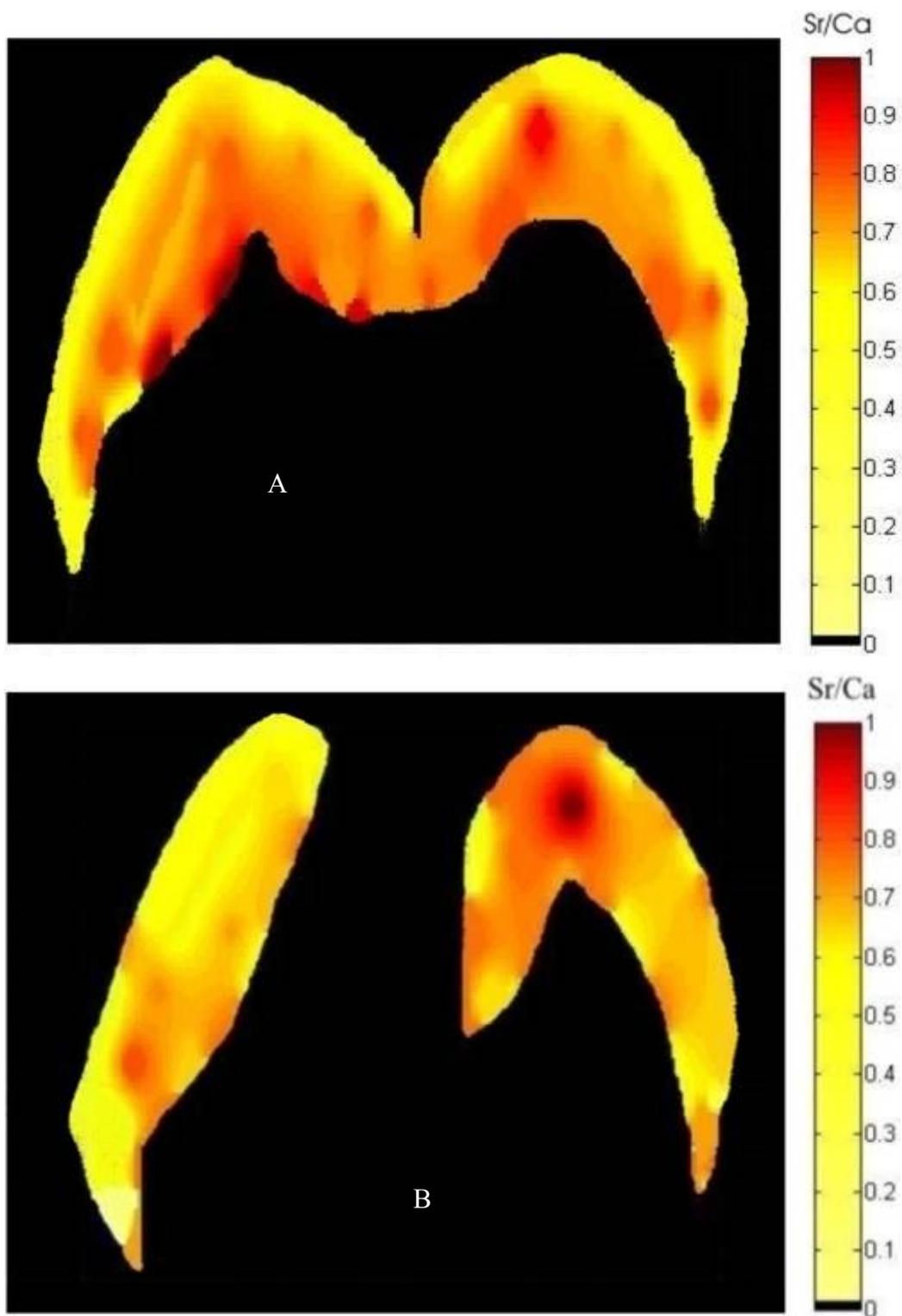


Figura 36: Mapas de distribución Sr/Ca para las muestras A7 (figura A), A8 (figura B). En ambos casos se empleo como fuente de excitación un láser de pulsos de femtosegundos con una fluencia de 30 J/cm^2 .

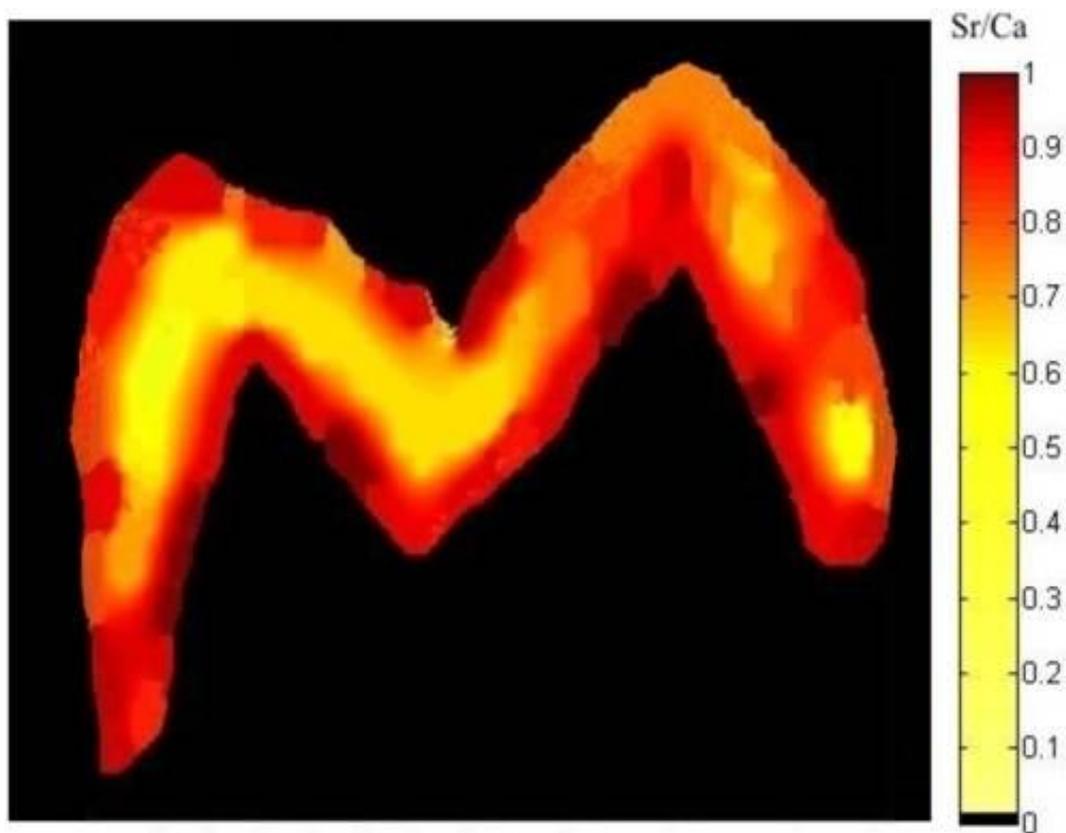


Figura 37: Mapas de distribución Sr/Ca para la M5. Se empleó como fuente de excitación un láser de pulsos de femtosegundos con una fluencia de 30 J/cm^2 .

En la Figura 38 y en la Figura 39 se muestra la distribución de la relación de Sr/Ca a lo largo de 5 líneas de crecimiento pertenecientes a 2 diferentes muestras de dientes modernos. Se observa que la relación Sr/Ca a lo largo de las líneas de crecimiento que pertenecen a una misma muestra son estadísticamente iguales. Por el contrario, si se comparan los valores entre las muestras, se observa que estos son estadísticamente diferentes.

Los mapas de distribución obtenidos muestran que tanto el Mg como el Sr no tienen una distribución uniforme ni en dentina ni en esmalte. Por otro lado, la homogeneidad que se observa en el mapa de distribución de la muestra M5 hacia los bordes de la misma, puede deberse a procesos de migración de Sr desde el entorno hacia el interior de la misma. (Se entiende por entorno al lugar de donde se extrajo la muestra, es decir el sitio arqueológico donde se encontraba enterrada) Esta es una situación que suele darse en piezas que han estado enterradas durante un largo periodo de tiempo, como es el caso de la muestra M5.

Los mapas de distribución de Sr en el esmalte revelan que para las muestras analizadas la variación de Sr/Ca sigue la disposición de las estrías. Por el contrario, la alta homogeneidad de la relación Sr/Ca observada en las líneas de crecimiento muestran que esta se debe al

proceso de mineralización resultante del proceso de secreción y maduración del esmalte, mas que a una variación o no en la alimentación del individuo.

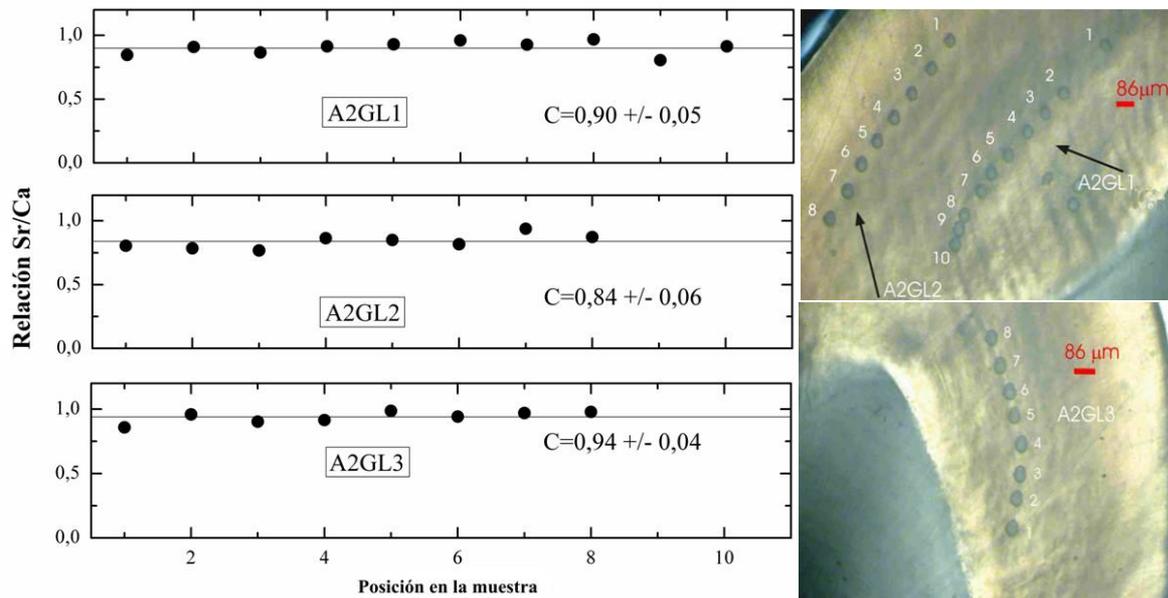


Figura 38: Relación Sr/Ca en 3 líneas de crecimiento de la muestra A7. Los números que se muestran en las fotos de la derecha corresponden con los que se muestran en el eje horizontal de los gráficos de la izquierda. Estos números fueron colocados para correlacionar la posición en la muestra con el valor de la relación Sr/Ca.

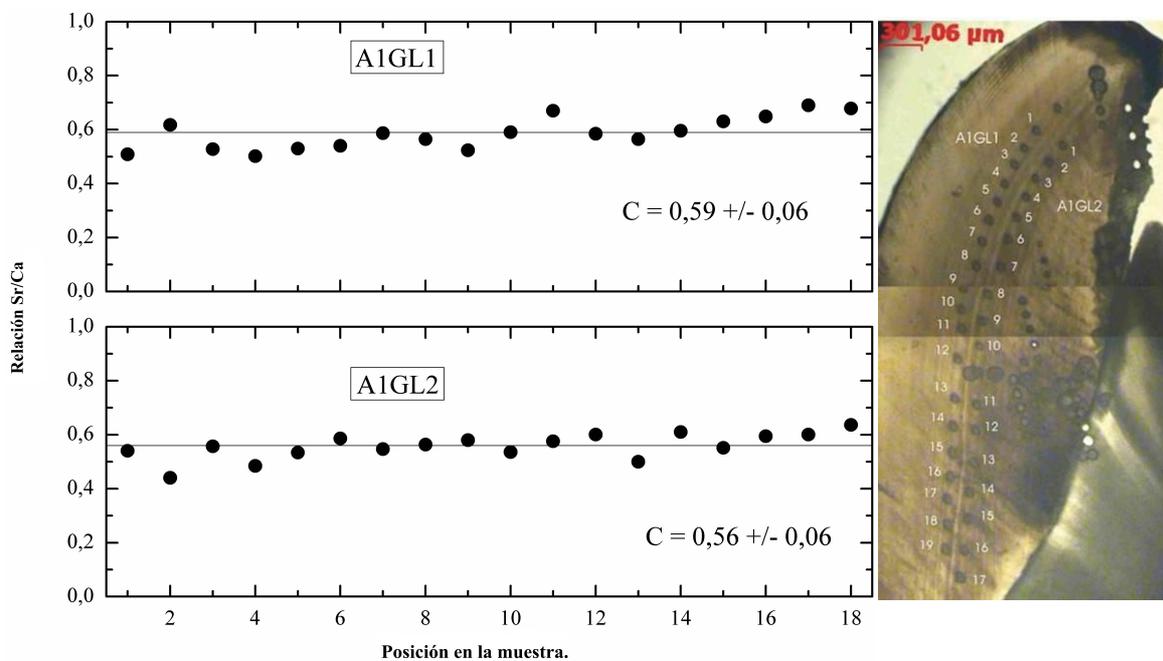


Figura 39: Relación Sr/Ca en 2 líneas de crecimiento de la muestra A8. El significado de los números se explica en el epígrafe de la Figura 38.

CAPÍTULO VIII

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS AL ANÁLISIS DE CR EN CHAPAS GALVANIZADAS Y HOJALATA.

8.1 Introducción.

La identificación de metales pesados en muestras industriales reviste gran importancia desde el punto de vista de la salud humana, dada la alta toxicidad que pueden tener cuando entran en contacto con la población. Particular atención se ha puesto sobre el Cr, dado que este elemento en su estado de oxidación hexavalente es considerado carcinógeno¹⁵¹. Por lo tanto se hace necesario poder contar con técnicas analíticas que puedan monitorear este elemento de forma rápida, económica, en campo, o en instancias de control de calidad ambiental. La detección temprana de la presencia de Cr permite derivar la muestra hacia laboratorios más especializados que puedan determinar el estado de oxidación en el que se encuentra y establecer así su posible toxicidad.

La relevancia del Cr a nivel industrial se debe a que aporta al producto una mayor resistencia a la corrosión y un mejor acabado. Es por ese motivo que el uso de recubrimientos de Cr está ampliamente difundido en chapas galvanizadas, chapas de cincalum y hojalata. A pesar de que la tendencia mundial es reemplazar los tratamientos con Cr por otros que no contengan este elemento, por ejemplo con recubrimientos poliméricos, estos tratamientos son realizados por muy pocas empresas.

Dado que el Cr normalmente se aplica como un tratamiento sobre la superficie, las técnicas analíticas utilizadas para detectarlo son las que se discutieron en el capítulo 4. Entre ellas las más empleadas son XPS y EDXS.

Los galvanizados son tratamientos que contienen una capa de Zn en espesores que van de 1 a 20 μm . Una mejora a este tipo de recubrimientos se logra con el agregado de Al, lo que le otorga a la pieza una protección contra la corrosión por mayor tiempo (se incrementa la vida útil de la muestra en aproximadamente un 50 %).

En este capítulo se describe la implementación de la técnica LIBS para la determinación de Cr en chapas galvanizadas, chapas cincalum y chapas de hojalata y se comparan los resultados con los obtenidos por las técnicas XPS y EDXS.

8.2 Descripción de las muestras.

Las muestras analizadas fueron de dos tipos. Por un lado se trata de chapas con distintos tipos de recubrimientos cuyos espesores varían entre 1 y 25 μm . Los recubrimientos se denominan galvanizado (100 % Zn), cincalum (aleación de Zn, Al y Si) y hojalata (recubrimiento de Sn) los detalles de la composición de cada capa y sus respectivos espesores se presentan en la **Tabla 15**. Todos los tratamientos superficiales en todas las muestras están depositados sobre un sustrato de acero.

| | Hojalata | | Galvanizado | | Cincalum | |
|------------------|-----------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|
| | Composición (%) | Espesor (μm) | Composición (%) | Espesor (μm) | Composición (%) | Espesor (μm) |
| Capa 1 | Cr: 100 | < 1 | Cr: 100 | < 1 | Cr: 100 | < 1 |
| Capa 2 | Sn: 100 | 2 | Zn: 100 | 18 | Zn: 43 Al: 55 | 25 |
| Substrato | Acero | | | | | |

Tabla 15: Composición de las chapas analizadas.

8.3 Caracterización de las muestras por LIBS.

El montaje experimental empleado en este trabajo es el descrito en la Figura 12 del capítulo 4 de esta tesis, utilizando para el análisis un espectrómetro echelle con detector CCD. Las muestras fueron irradiadas con una fluencia de $6,3 \text{ J/cm}^2$.

En la Figura 40 se muestran los espectros característicos de las distintas capas que componen la muestra de chapa galvanizada. En la Figura 40 A se muestran líneas de emisión registradas en la capa 1 de las muestras, correspondientes al Cr (357.8, 359.3 y 360.5 nm respectivamente). En la Figura 40B se observa el espectro correspondiente a la capa 2. La línea de emisión que se observa corresponde al Zn I (481.0 nm). La Figura 40 C corresponde al espectro de emisión del sustrato de acero, el cual presenta como elemento mayoritario al Fe. Se muestran las líneas de emisión correspondientes al Fe I cuyas longitudes de onda son 487.1, 489.1, 492.0, y 495.8 nm. En la Figura 40 D se observan los espectros registrados cuando se realiza un estudio en profundidad sobre la misma muestra. Se puede ver que luego

de 3 pulsos láser, la intensidad de emisión de las líneas cae prácticamente a 0. Esto significa, en términos de lo discutido en el capítulo 7, que se ha atravesado completamente la capa 1, que según datos del fabricante tiene un espesor de menos de 1 μm .

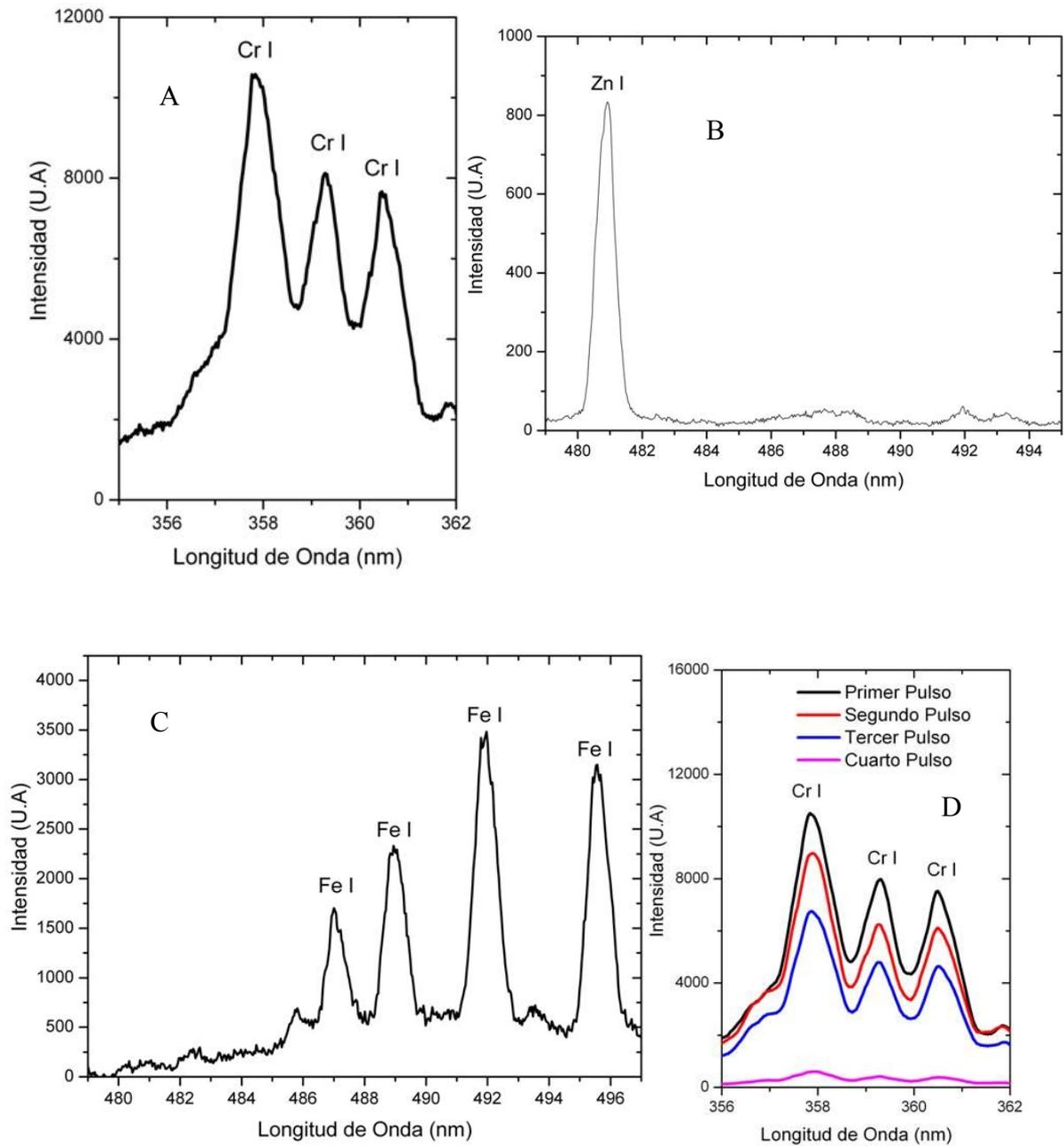


Figura 40: Chapa galvanizada. A) Primera capa, B) Segunda capa, C) sustrato y D) análisis en profundidad de la capa de Cr.

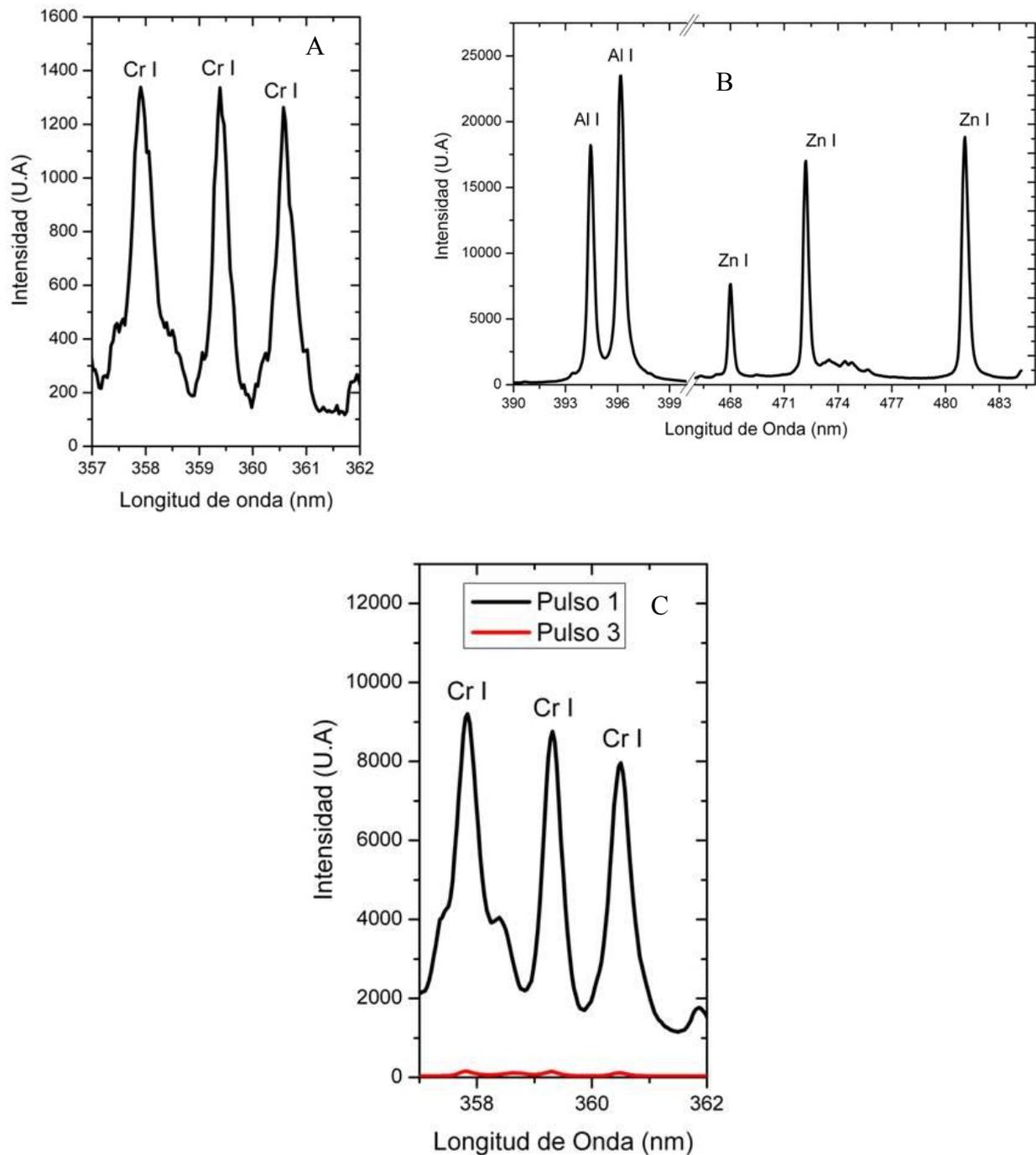


Figura 41: Espectros correspondientes a las distintas capas de una chapa de cincalum. A) Primer capa. B) Segunda capa. C) Espectros correspondientes al primer pulso laser (negro) y tercer pulso laser (rojo), donde se observa la desaparición total de la primera capa.

En la Figura 41 A se muestra el espectro de emisión correspondiente a la primera capa del recubrimiento superficial en una muestra de cincalum donde se observan las mismas líneas de emisión del Cr registradas en la capa superficial de las muestras galvanizadas. En la Figura 41 B se muestra el espectro de emisión de la capa 2 de cincalum, observándose líneas correspondientes a los elementos Al (394.4 y 396.1 nm) y Zn (468.0, 472.2, 481.0 nm). El

espectro de emisión del sustrato de acero es el mismo que el mostrado en la Figura 40 C. En la Figura 41 C se muestran los espectros registrados cuando se realiza un estudio en profundidad de la capa 1 sobre la misma muestra. Se puede ver que hacen falta 3 pulsos láser para ablacionar completamente la capa de Cr.

En la Figura 42 A se muestra el espectro de emisión correspondiente a la capa 1 de una muestra de hojalata. En este caso se presentan líneas de emisión de Cr en una región espectral diferente a la seleccionada para las otras 2 muestras. Esto se debe a que como la muestra contiene estaño, en la región entre 356 y 362 nm se superponen líneas de emisión de Sn con las del Cr. Para realizar una identificación más exacta se seleccionó una región espectral donde no hubiera superposición entre líneas de emisión del Cr con las de algún otro elemento.

En la Figura 42 A se muestra la emisión de 3 líneas de Cr (520.4, 520.6, y 520.8 nm) sin resolverse totalmente dado que la resolución del monocromador empleado (0.5 nm) no resulta suficiente para separarlas espectralmente. En la Figura 42B se observa el espectro de emisión correspondiente a la capa 2 de las muestras de hojalata. Esta capa está compuesta por Sn y en esta figura se muestra una de las líneas (380.1 nm) seleccionadas para la identificación de este elemento. En la Figura 42C se muestra un análisis en profundidad de la muestra de hojalata. Se observa que con 2 pulsos láser se logra ablacionar completamente la capa 1 y con el tercer pulso láser aparece la emisión del Fe, indicativo de que se ha llegado al sustrato. Por lo tanto la capa 2 (compuesta por Sn) fue ablacionada con 2 pulsos.

Los resultados obtenidos en los tres tipos de chapas analizadas muestran que la técnica LIBS tiene una sensibilidad adecuada para detectar la capa submicrométrica de Cr que recubre la superficie de las muestras. Para todas las muestras analizadas el valor de la TPA (taza promedio de ablación, definida en el capítulo 6) se muestra en la Tabla 16. Teniendo en cuenta la fluencia de trabajo ($6,3 \text{ J/cm}^2$) se puede ver que la técnica puede detectar capas submicrométricas de Cr.

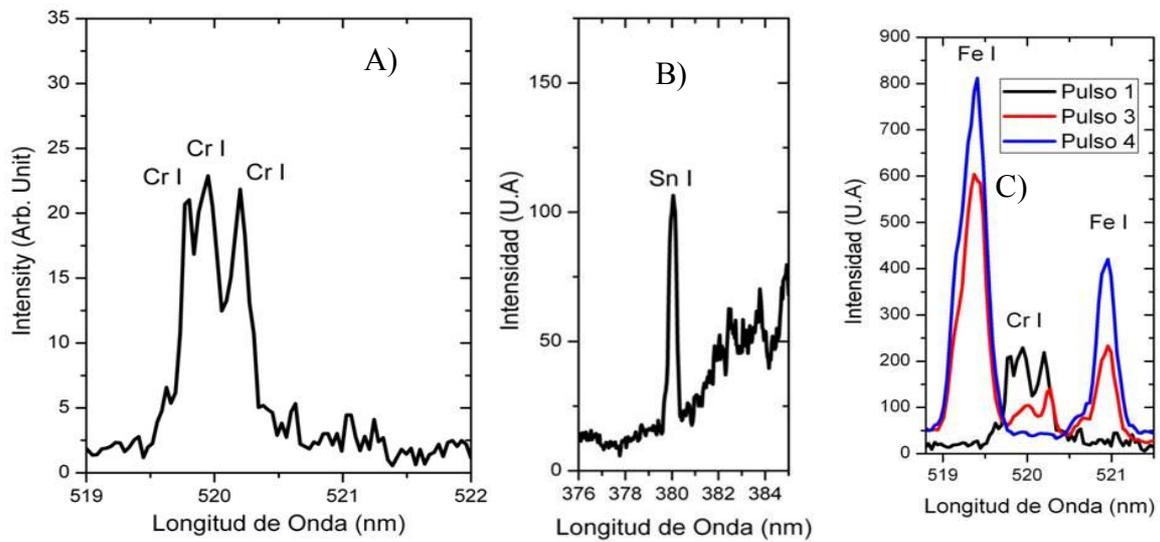


Figura 42: Espectros correspondientes a muestra de Hojalata, donde se observa la emisión característica de la Capa 1 (A), de la capa 2 (B) y un análisis en profundidad (C) de hojalata.

| | Galvanizado | CincAlum | Hojalata |
|----------------|-------------|----------|----------|
| $P_{0.5}$ | 3 | 2 | 3 |
| d (nm) | 1000 | | |
| TPA (nm/pulso) | 330 | 500 | 330 |

Tabla 16: Valores de TPA calculados para la primera capa de cada una de las muestras analizadas.

La alta sensibilidad de LIBS para la detección de Cr puede explicarse por el fenómeno denominado ablación selectiva. Este tiene que ver con el aumento o disminución de la cantidad relativa de átomos de un dado elemento en el plasma formado, lo que provoca que aumente la intensidad de las líneas de emisión del elemento. Es decir que este fenómeno hace que la composición del plasma no tenga la estequiometría de la fase sólida.

En este caso particular la ablación selectiva podría ser explicada en función de los mecanismos discutidos en el capítulo 1. Para que se produzca la ablación empleando pulsos láser de nanosegundos, es necesario la existencia de al menos un electrón denominado semilla, lo que pone en juego un mecanismo en cascada que genera mayor cantidad de electrones. La cantidad de electrones que se genere podría pensarse como inversamente proporcional al potencial de ionización que presentan los átomos en la superficie. Es decir,

que a menor potencial de ionización (menos costoso en términos energéticos resulta arrancar un electrón del átomo) mayor cantidad de electrones se generaría durante la ablación. Los electrones arrancados pueden transferir energía por colisiones a los átomos de la superficie. Teniendo en cuenta que en la superficie quedan átomos ionizados y que por lo tanto son menos estables que los átomos neutros, estos átomos tendrán más probabilidad de pasar a formar parte del plasma que los que se encuentren en estado neutro. Entonces, un parámetro que podría jugar un rol importante en la ablación selectiva, es la energía de ionización relativa. En otras palabras, no es suficiente con conocer la energía de ionización de un dado elemento para explicar este comportamiento, si no que adicionalmente se debe tener la información de la energía de ionización del resto de los átomos que forman la muestra en estudio y compararlos entre sí. Con el objetivo de verificar esta hipótesis, en la Tabla 17 se muestran los potenciales de ionización de todos los elementos que están involucrados en la composición de los tratamientos superficiales que se presentan en este capítulo como así también los del Sr y el Ca, que fueron objeto de estudio en el capítulo 7 y cuya señal de Sr, inusualmente intensa para su nivel de concentración en los dientes, puede ser explicada en función de la hipótesis anteriormente discutida.

Como se ve en la Tabla 17 el potencial de ionización del Cr es menor que los de Sn y Zn, lo que convalida la hipótesis discutida anteriormente. Por otro lado si bien el potencial de ionización del Al es menor que el del Cr, el Al en la muestra de cincalum no se encuentra como elemento puro, sino formando una aleación con el Zn, por lo que su potencial de ionización puede ser distinto al del elemento puro. Para corroborar esta hipótesis es necesario determinar el potencial de ionización de la aleación de Al-Zn, experimento que se propone realizar a futuro.

Otro caso donde también se verifica la hipótesis planteada anteriormente es en la determinación de Sr en dientes de homo sapiens. En la Tabla 17 se muestra que el potencial de ionización del Sr es menor que el del Ca. El Sr se encuentra en una concentración minoritaria en los dientes (aprox. 200 $\mu\text{g/g}$ de Ca). Un tercer ejemplo se encuentra en la literatura² referido a la ablación selectiva de Mn y Cu en una aleación de Al, donde los autores muestran el mismo tipo de correlación que se han presentado en este capítulo para el caso del Cr.

| | Pot. De ionización (kJ/mol) |
|-----------|-----------------------------|
| Cr | 653 |
| Sn | 709 |
| Zn | 906 |
| Al | 578 |
| Sr | 549 |
| Ca | 590 |

Tabla 17: Potencial de ionización de los elementos que componen las muestras.

8.4 Caracterización de las muestras por XPS y EDXS.

Con el objeto de comparar la sensibilidad de detección de LIBS respecto a las técnicas Standard, se realizó la caracterización cualitativa de las muestras mediante XPS y EDXS. El equipamiento empleado consistió en un equipo XPS de laboratorio, que cuenta con una cámara de ultra alto vacío, una fuente de rayos X y un detector de energía hemisférico. Por otro lado el equipo con el que se realizaron los experimentos EDXS consiste en un instrumento comercial marca Tescan Modelo Vega 3B.

Los espectros de XPS y EDXS mostraron señales de O y C. Estos son contaminantes comunes de las superficies analizadas. Mediante un barrido con iones (en el caso de XPS) se intentó disminuir su señal a un mínimo, pero no fue posible eliminarlos completamente.

En la Figura 43 A se muestra un espectro XPS de una muestra de chapa galvanizada. En el mismo se observan picos correspondientes a los elementos Zn, Cr, Na y P. Por otra parte, en la Figura 43 B se muestra un espectro EDXS de una muestra de chapa galvanizada. En este espectro solo se observa la presencia de Zn y no se observan picos correspondientes a Cr.

En la Figura 44 A se muestra un espectro XPS de una muestra de chapa con recubrimiento cincalum. En este espectro se observa la presencia de Zn, y una señal muy débil de Cr. En la Figura 44 B se muestra un espectro de EDXS de la misma muestra, donde se detecta mayoritariamente Zn y Al, y una señal débil de Cr.

La Figura 45 A muestra un espectro de XPS correspondiente a una muestra de hojalata, donde se observan picos de Sn y Cr. En la Figura 45 B se muestra un espectro EDXS de una muestra de hojalata donde se observan señales correspondientes a los elementos Fe y Sn. No se observa señal correspondiente al elemento Cr.

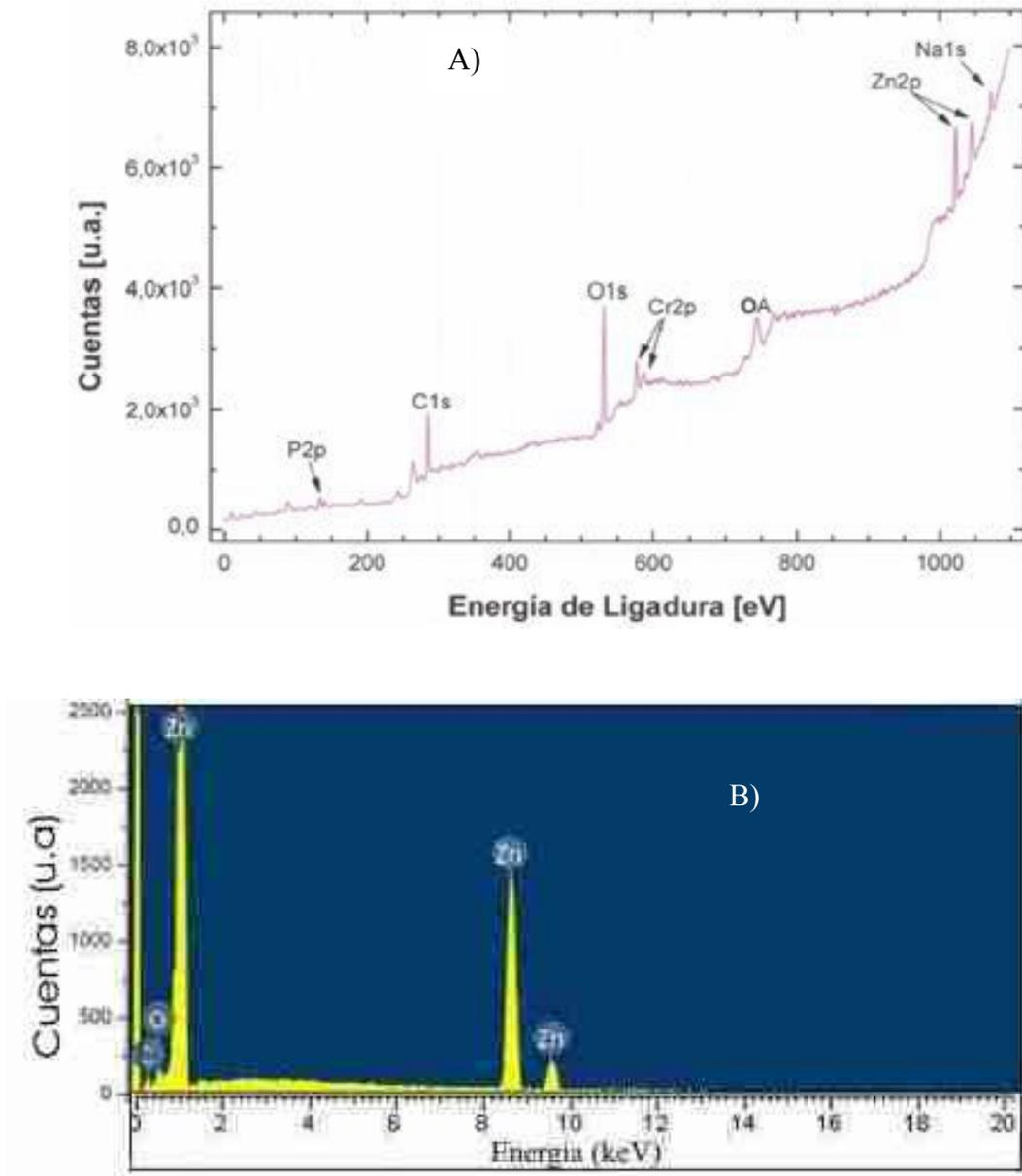


Figura 43: Espectros XPS (A) y EDXS (B) de chapa galvanizada.

Como se describió en la Tabla 15 todas las muestras presentan un recubrimiento superficial compuesto por una capa submicrométrica de Cr. Este elemento fue detectado por la técnica XPS en todos los casos mientras que EDXS lo hizo solo en el caso de la muestra de cincalum. Este resultado es compatible con la sensibilidad en profundidad que presentan ambas técnicas. Es decir, XPS es sensible a espesores del orden de las 4 a 8 monocapas atómicas, suponiendo que una monocapa pueda tener en promedio un espesor de 3 Å, XPS presentaría una resolución en profundidad de entre 1,2 y 2,4 nm. Para acceder a información que se encuentre por debajo de los 3 nm se debe realizar una limpieza de la superficie, bombardeándola con iones a alta energía. Por otro lado, EDXS obtiene la información

analítica a partir de un espesor de material de alrededor de 3 μm . Por lo tanto, dado que el Cr está presente como capa submicrométrica, parece razonable que esta técnica no detecte esta capa y si lo hiciera debería presentar un pico muy débil. Así mismo debido al rango de detección en profundidad que presenta la técnica EDXS, es coherente que en la muestra de hojalata se registre señal del sustrato (ver la señal de Fe en la Figura 45), dado que el espesor de las capas 1 y 2 de esta muestra es similar al espesor que puede detectar la técnica EDXS (ver la composición de esta muestra en la Tabla 15).

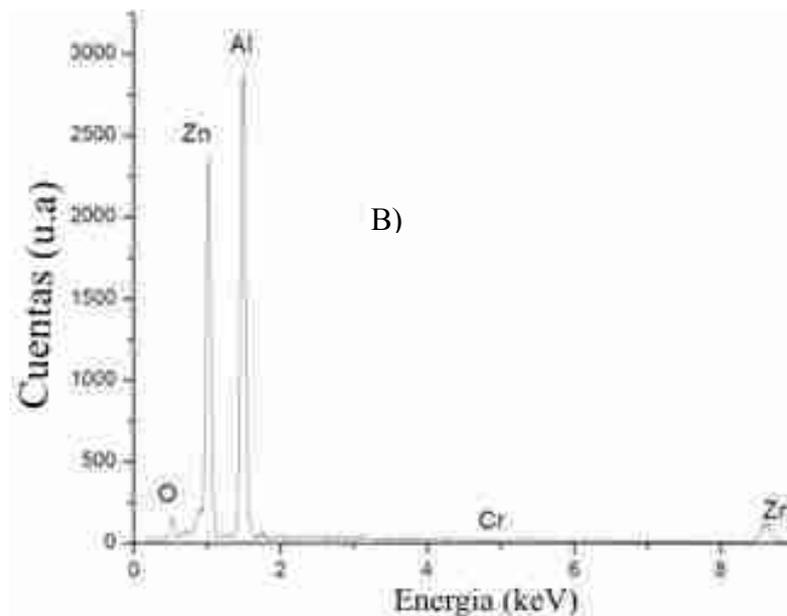
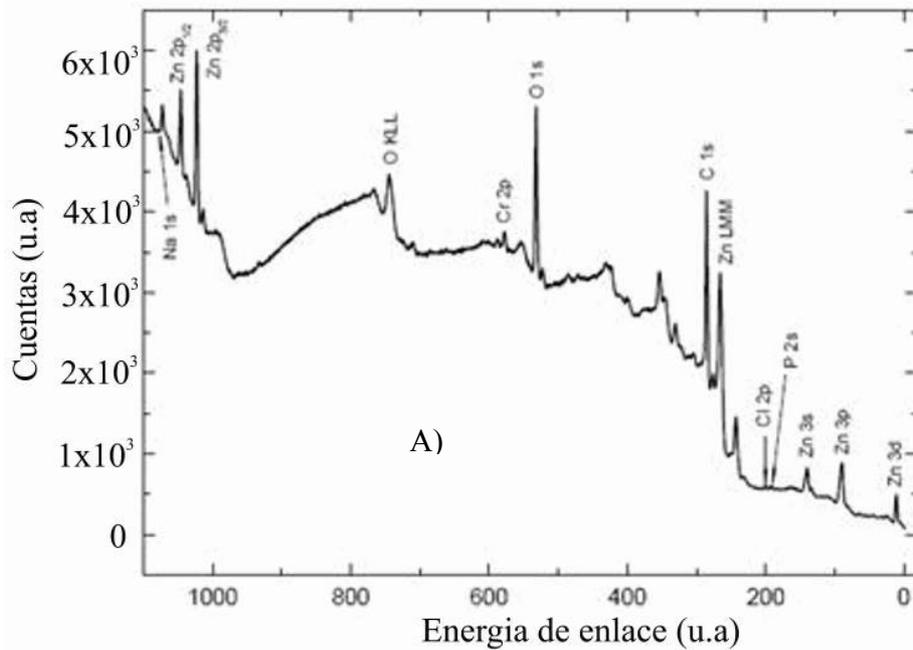


Figura 44: Espectro XPS (A) y EDXS (B) de chapa de cincalum.

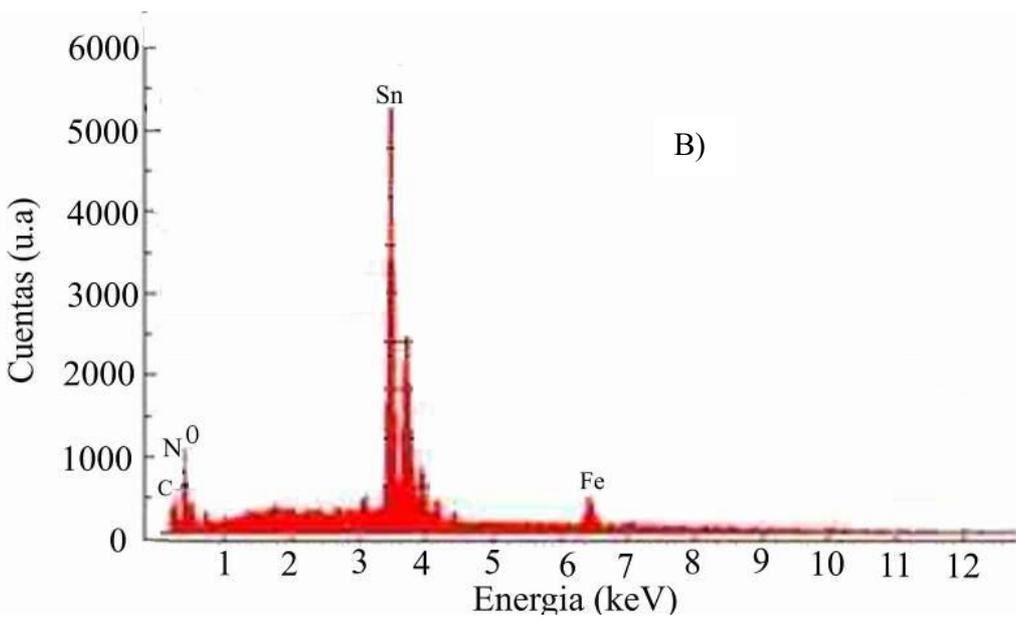
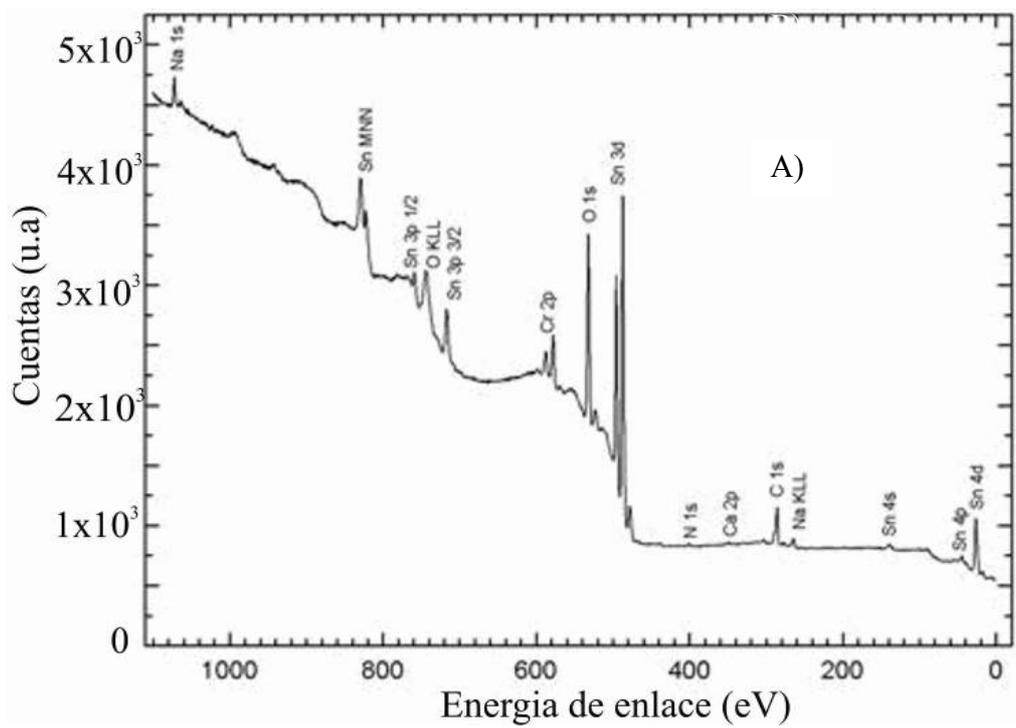


Figura 45: Espectro XPS (A) y EDXS (B) de muestra de hojalata.

CONCLUSIONES GENERALES.

En esta tesis se desarrolló e implementó la técnica LIBS para la caracterización de la composición elemental de superficies y sustratos en la escala micrométrica, de muestras industriales y piezas únicas de valor patrimonial. Por un lado se aplicó la técnica desarrollada a la caracterización de la composición de piezas que presentan tratamientos superficiales, en particular cojinetes de autos, hojalata y chapas con distintos tipos de galvanizados. Por otro lado se aplicó LIBS para la detección de elementos químicos al nivel de trazas en muestras de dientes de homo sapiens, en particular Sr y Mg, y comparar su cantidad relativa en dientes actuales, de la edad Media y del neolítico. Estos resultados permitieron además construir mapas de distribución de estos elementos en las distintas regiones del diente y en las estrías denominadas líneas de crecimiento, sobre las que se monitoreó la variación de la cantidad de Sr, a los fines de determinar si posibles cambios podrían relacionarse con hábitos alimentarios del individuo.

Con el objetivo de poder optimizar las condiciones de detección, se procedió a la caracterización espectroscópica de los plasmas generados por pulsos láser de nano y femtosegundos. Los resultados obtenidos mostraron que los plasmas generados por pulsos láser de nanosegundos presentan una distribución espacial relativamente homogénea. Es decir que no hay variación espacial en las intensidades relativas de las líneas de emisión analizadas. Por el contrario, sí se observó este comportamiento en el caso de los plasmas generados por pulsos de femtosegundos. Es decir que en este último caso se puede afirmar que no existe homogeneidad en la distribución espacial de la emisión de intensidad de estos plasmas.

En cuanto a densidad electrónica de los plasmas generados por láseres de femtosegundos y nanosegundos, se observó que también presenta diferencias en la evolución espacial y temporal. Un plasma de nanosegundos presenta un máximo en el número de electrones en una zona espacial próxima a la muestra y a tiempos de retardo relativamente bajos. La situación cambia cuando se trata de un plasma generado por un láser de femtosegundos, ya que la máxima densidad electrónica se encuentra en una zona relativamente lejana a la muestra. La región espacial donde se ubica mayoritariamente una especie y el instante en que su emisión presenta un máximo, es mucho más compleja.

A partir de estos estudios se arribó a la conclusión de que en el caso de plasmas generados por pulsos láser de nanosegundos es equivalente implementar la técnica LIBS utilizando discriminación temporal o espacial durante la detección. Cabe recordar que la discriminación temporal consiste en generar un retardo entre la radiación láser incidente en la muestra y el momento en que se habilita el sistema de detección y que la discriminación espacial consiste en seleccionar una región del plasma para realizar la detección, lo que puede llevarse a cabo con una rendija. Por lo tanto dado que no es necesario utilizar un sistema electrónico que realice discriminación temporal, los dispositivos de detección empleados se pueden simplificar mediante el empleo de rendijas para realizar discriminación espacial.

En el caso de ablación con láseres de femtosegundos, se concluye que no es conveniente utilizar la discriminación espacial dado que se corre el riesgo de perder información. Por otro lado, la discriminación temporal para los plasmas generados por láseres de femtosegundos tampoco es estrictamente necesaria, dado que la emisión de radiación de frenado es muy baja y las líneas de emisión pueden observarse con buena relación señal ruido aún a tiempos bajos de retardo.

Optimizadas las condiciones de detección de la técnica se la utilizó en varias aplicaciones. Por un lado para la caracterización de la composición en profundidad en materiales industriales que presentan tratamientos superficiales. Los resultados obtenidos permitieron definir un parámetro denominado tasa promedio de ablación (TPA). Este parámetro indica el espesor de material extraído por pulso láser incidente, y tiene unidades de nm/pulsos láser. En esta tesis se determinaron valores de TPA que van desde los 14 nm/pulso hasta los 500 nm/pulso, indicativos del rango de resolución en profundidad de la técnica. Adicionalmente se realizaron determinaciones cuantitativas en las capas de los tratamientos superficiales analizados. Los datos obtenidos se contrastaron con datos de otras técnicas estándar de análisis, obteniéndose adecuados niveles de concordancia entre las distintas metodologías empleadas. Este resultado muestra que la técnica LIBS puede reemplazar efectivamente a las técnicas tradicionales de análisis.

Otra aplicación consistió en explorar la performance de LIBS para determinar la presencia de capas sub micrométricas de Cr en hojalata y chapas con distintos tipos de galvanizados. Los resultados obtenidos muestran que el nivel de sensibilidad de LIBS para detectar Cr es similar al de técnicas mas sofisticadas, complejas y costosas como XPS y mejor que el de otras técnicas como EDXS. Adicionalmente la técnica LIBS presenta la ventaja de poder ser empleada en línea de producción, algo que resulta más complejo en el caso de las otras técnicas mencionadas. En particular porque requieren contacto entre la muestra y el equipo, lo

cual no siempre resulta sencillo de conseguir durante el proceso de producción y porque estos equipos tienen incorporada una fuente de rayos X, lo cual requiere tener precaución para su manipulación y personal entrenado.

La implementación de la técnica LIBS para la determinación de elementos trazas como Mg y Sr en dientes de *homo sapiens*, permitió caracterizar la presencia de estos elementos en los dientes de individuos del neolítico, de la edad media y actuales. Asimismo permitió analizar la distribución relativa de estos elementos, tanto en esmalte como en la dentina de dientes y realizar mapas de distribución de estos elementos en la superficie de las muestras analizadas.

Dado que LIBS presenta una resolución espacial submicrométrica la técnica permite realizar análisis de composición en regiones altamente localizadas de las muestras, como por ejemplo líneas de crecimiento de dientes. Utilizando esta posibilidad se pudo monitorear la cantidad de Sr a lo largo de las líneas de crecimiento en el esmalte de dientes. En este sentido cabe mencionar que no existe hasta el momento ninguna otra técnica analítica capaz de brindar información de la composición de materiales en el rango submicrométrico, con la posibilidad de controlar la localización exacta de la región de análisis y con la facilidad, velocidad y bajo nivel de daño con que lo hace LIBS.

Las variaciones en la relación Sr/Ca y Mg/Ca registradas en los trabajos realizados en esta tesis son un ejemplo de las posibilidades que se abren para estudiar hábitos alimentarios de individuos y poblaciones, proporcionando una nueva herramienta para los estudios de antropología evolutiva.

La posibilidad de poder diseñar equipos de análisis portátiles que implementen la técnica LIBS in situ es muy importante en el caso de piezas únicas. Los profesionales que trabajan en antropología, arqueología y paleontología, al igual que los curadores de los museos donde suelen encontrarse estas piezas, son extremadamente exigentes respecto de la manipulación de las muestras que conforman las colecciones que tienen a su cargo. Con la existencia de equipos LIBS portátiles, las muestras podrían ser analizadas en los mismos museos sin la necesidad de transportarlas a otras instituciones donde se encuentran los equipos de análisis.

En cuanto al tipo de láseres a emplear, los resultados obtenidos en esta tesis para el caso de dientes muestran que un láser de femtosegundos que emplea una fluencia 6 veces superior a uno de nanosegundos provoca un cráter en la muestra cuya profundidad es un orden de magnitud menor. Por tanto la ablación con láseres de femtosegundos permite obtener el

mismo tipo de respuesta analítica que la excitación con pulsos de nanosegundos pero causándole un menor nivel de daño a la muestra. Sin embargo la realización de análisis con láseres de femtosegundos implica que la muestra debe necesariamente ser trasladada al laboratorio, lo cual como se dijo no siempre puede ser posible. Así mismo, hasta el momento no se cuenta con equipos LIBS portátiles de femtosegundos, que requieren además para su utilización, personal con un alto nivel de especialización. lo cual representa una limitación para la realización de estudios por parte de profesionales no especializados en la tecnología de láseres de pulsos ultracortos. Por lo tanto, la decisión de que tipo de fuente de excitación se debe emplear (laseres de femtosegundos o nanosegundos) dependerá de la situación particular donde se desee implementar la técnica LIBS y del acceso al equipamiento requerido. En este sentido un equipo portátil con láseres pequeños y compactos de nanosegundos parece ser, con el actual nivel de desarrollo tecnológico la opción más adecuada.

Por otro lado, la implementación de un equipo LIBS portátil en línea de producción a nivel industrial podría efectuarse actualmente con un láser portátil de muy pequeñas dimensiones, una PC tipo notebook y un sistema de detección que utilice una combinación de filtros interferenciales que aislen las líneas de emisión de los elementos que se desea analizar. Si la implementación se realiza mediante análisis remoto, se podría utilizar fibras ópticas.

Finalmente la técnica desarrollada podría ser aplicada a la realización de control de calidad en línea de producción reduciendo los costos analíticos, cuando se compara con metodologías tradicionales de laboratorio. Tomando como ejemplo uno de los casos estudiados en esta tesis, se podría determinar en línea la composición de las distintas capas de tratamientos superficiales, controlando además la posible presencia de impurezas y contaminantes. De este modo no solo se controlaría la calidad del producto final sino que se puede monitorear al mismo tiempo el proceso y corregir a tiempo real eventuales problemas durante la etapa de producción.

BIBLIOGRAFÍA.

1. C. R. Phipps and B. S. Luk i anchuk, *Laser ablation and its applications* (Springer, New York, N.Y., 2007).
2. N. B. Dahotre, *Laser fabrication and machining of materials* (Springer, New York, 2007).
3. R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, and J. Gonzalez, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 9, 1084 (2004).
4. E. Yablonovitch, *Applied Physics Letters* **23**, 3, 121 (1973).
5. E. Yablonovitch, *Physical Review Letters* **32**, 1101 (1974).
6. S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **79**, 7, 1695 (2004).
7. F. Rossi and T. Kuhn, *Reviews of Modern Physics* **74**, Copyright (C) 2010 The American Physical Society, 895 (2002).
8. B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **63**, 2, 109 (1996).
9. A. L. Schawlow and C. H. Townes, *Physical Review* **112**, Copyright (C) 2009 The American Physical Society, 1940 (1958).
10. T. H. Maiman, *Physical Review Letters* **4**, 11, 564 (1960).
11. T. H. Maiman, *Nature* **187**, 4736, 493 (1960).
12. C. T. Walters, R. H. Barnes, and R. E. Beverly Iii, *Journal of Applied Physics* **49**, 5, 2937 (1978).
13. F. C. Alvira, D. J. O. Orzi, and G. M. Bilmes, *Applied Spectroscopy* **63**, 2, 192 (2009).
14. E. P. Ippen and C. V. Shank, *Applied Physics Letters* **27**, 9, 488 (1975).
15. D. Strickland and G. Mourou, *Optics Communications* **55**, 6, 447 (1985).
16. F. Brech and L. Cross, *Applied Spectroscopy* **16**, 2, 59 (1962).
17. P. D. Maker, R. W. Terhune, and C. M. Savage., in *Third International Conference on Quantum Electronics*, (Columbia University Press., New York, 1964), p. 1559.
18. J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Applied Physics Letters* **4**, 10, 182 (1964).
19. M. Young, M. Hercher, and C. Y. Wu, *Journal of Applied Physics* **37**, 13, 4938 (1966).
20. E. F. Runge, R. W. Minck, and F. R. Bryan, *Spectrochimica Acta* **20**, 4, 733 (1964).

21. R. H. Scott and A. Strasheim, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **25**, 7, 311 (1970).
22. A. Felske, W. D. Hagenah, and K. Laqua, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **27**, 1 (1972).
23. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Analytical Chemistry* **55**, 8, 1252 (1983).
24. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, and T. R. Loree, *Applied Spectroscopy* **38**, 5, 721 (1984).
25. D. A. Cremers and J. R. Wachter, "ANALYSIS OF URANIUM SOLUTIONS USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY.", (1987), p. 28.
26. K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, M. J. Ferris, and L. E. Foster, *Applied Spectroscopy* **50**, 2, 222 (1996).
27. B. J. Marquardt, B. M. Cullum, T. J. Shaw, and S. M. Angel, "Fiber-optic probe for determining heavy metals in solids based on laser-induced plasmas", (1997), p. 203.
28. D. Anglos, S. Couris, and C. Fotakis, *Applied Spectroscopy* **51**, 7, 1025 (1997).
29. A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, *Applied Spectroscopy* **54**, 3, 331 (2000).
30. A. P. V. Margetic, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenroder, *Spectrochimica Acta Part B* **55**, 1771 (2000).
31. K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, G. Méjean, J. Yu, E. Salmon, J. Kasparian, R. Ackermann, J. P. Wolf, and L. Wöste, *Applied Physics Letters* **85**, 18, 3977 (2004).
32. M. Baudalet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, and P. Laloi, *Journal of Applied Physics* **99**, 8, 9 (2006).
33. Y. Godwal, G. Kaigala, V. Hoang, S. L. Lui, C. Backhouse, Y. Tsui, and R. Fedosejevs, *Optics Express* **16**, 17, 12435 (2008).
34. F. C. De Lucia Jr, J. L. Gottfried, and A. W. Miziolek, *Optics Express* **17**, 2, 419 (2009).
35. G. Mourou, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **65**, 2, 205 (1997).
36. G. Galbács, V. Budavári, and Z. Geretovszky, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 9, 974 (2005).
37. E. H. P. a. H. V. Malmstadt, *Analytical Chemistry* **41**, 6, 700 (1969).
38. W. Pearman, J. Scaffidi, and S. M. Angel, *Applied Optics* **42**, 30, 6085 (2003).
39. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Casavola, G. Colonna, O. De Pascale, and M. Capitelli, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **385**, 2, 303 (2006).

40. E. K. L. St-Onge, M. Sabsabi, E.B. Vadas, *Spectrochimica Acta Part B* **57**, 1131 (2002).
41. L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, and E. B. Vadas, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **36**, 2, 277 (2004).
42. M. D. Mowery, R. Sing, J. Kirsch, A. Razaghi, S. Béchard, and R. A. Reed, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **28**, 5, 935 (2002).
43. O. Samek, H. H. Telle, and D. C. S. Beddows, *BMC Oral Health* **1**, 1 (2001).
44. O. Samek, D. C. S. Beddows, H. H. Telle, G. W. Morris, M. Liska, and J. Kaiser, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **69**, 7 (1999).
45. O. Samek, M. Liška, J. Kaise, D. C. S. Beddow, H. H. Telle, and S. V. Kukhlevsky, *Journal of Clinical Laser Medicine and Surgery* **18**, 6, 281 (2000).
46. Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, *Talanta* **52**, 2, 293 (2000).
47. R. E. Neuhauser, U. Panne, and R. Niessner, *Analytica Chimica Acta* **392**, 1, 47 (1999).
48. N. Yamaguchi, H. Hotokezaka, S. Nagasaki, and S. Tanaka, *Soil Science and Plant Nutrition* **51**, 6, 911 (2005).
49. H. Hotokezaka, N. Aoyagi, Y. Kawahara, N. U. Yamaguchi, S. Nagasaki, K. Sasaki, and S. Tanaka, *Microsystem Technologies* **11**, 8-10, 974 (2005).
50. T. Bundschuh, J. I. Yun, and R. Knopp, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **371**, 8, 1063 (2001).
51. O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liška, H. H. Telle, and J. Young, *Optical Engineering* **39**, 8, 2248 (2000).
52. S. Koch, W. Garen, M. Müller, and W. Neu, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **79**, 4-6, 1071 (2004).
53. P. Fichet, A. Toussaint, and J. F. Wagner, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **69**, 7 (1999).
54. V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, and A. Palucci, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **56**, 6, 807 (2001).
55. J. Bublitz, C. Dölle, W. Schade, A. Hartmann, and R. Horn, *European Journal of Soil Science* **52**, 2, 305 (2001).
56. R. N. Frank Hilbk-Kortenbruck, Peter Wintjens, Heinz Falk, Christoph Becker, *Spectrochimica Acta Part B* **56**, 933 (2001).
57. M. F. Bustamante, C. A. Rinaldi, and J. C. Ferrero, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **57**, 2, 303 (2002).

58. C. R. Dockery and S. R. Goode, *Applied Optics* **42**, 30, 6153 (2003).
59. J. R. Almirall, S. Umpierrez, W. Castro, I. Gornushkin, and J. Winefordner, "Forensic elemental analysis of materials by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)", in *Technologies for Homeland Security and Homeland Defense IV* (SPIE, Orlando, USA, 2005), p. 657.
60. A. E. Pichahchy, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **52**, 1, 25 (1997).
61. D. C. S. Beddows, O. Samek, M. Liška, and H. H. Telle, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **57**, 9, 1461 (2002).
62. A. De Giacomo, M. Dell'aglio, F. Colao, R. Fantoni, and V. Lazic, *Applied Surface Science* **247**, 1-4, 157 (2005).
63. F. C. V. Lazic, R. Fantoni, V. Spizzicchino, *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 1014 (2005).
64. V. Sturm, L. Peter, and R. Noll, *Applied Spectroscopy* **54**, 9, 1275 (2000).
65. V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll, and M. Hemmerlin, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 4, 451 (2004).
66. J. Vrenegor, R. Noll, and V. Sturm, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **60**, 7-8, 1083 (2005).
67. M. A. Khater, P. Van Kampen, J. T. Costello, J. P. Mosnier, and E. T. Kennedy, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 18, 2252 (2000).
68. M. A. Khater, J. T. Costello, and E. T. Kennedy, *Applied Spectroscopy* **56**, 8, 970 (2002).
69. M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, *European Physical Journal D* **13**, 3, 373 (2001).
70. H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, and V. Sturm, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **385**, 2, 225 (2006).
71. D. Anglos, *Applied Spectroscopy* **55**, 6, 186A (2001).
72. L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. J. H. Clark, and D. Anglos, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **56**, 6, 905 (2001).
73. K. Melessanaki, V. Papadakis, C. Balas, and D. Anglos, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **56**, 12, 2337 (2001).
74. M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio, and R. J. H. Clark, *Journal of Molecular Structure* **550-551**, 191 (2000).

75. M. Martin, M. Castillejo, R. Torres, D. Silva, and F. Guerra-Librero, *Journal of Cultural Heritage* **1**, 2, S293 (2000).
76. S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafirooulos, J. Hildenhagen, K. Dickmann, and T. Lehmkuhl, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **69**, 4, 441 (1999).
77. S. Klein, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki, and V. Zafirooulos, *Journal of Cultural Heritage* **1**, 2, S287 (2000).
78. A. J. López, G. Nicolás, M. P. Mateo, A. Ramil, V. Piñón, and A. Yáñez, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **83**, 4, 695 (2006).
79. A. J. López, G. Nicolás, M. P. Mateo, V. Piñón, M. J. Tobar, and A. Ramil, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **60**, 7-8, 1149 (2005).
80. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, and V. Spizzichino, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **57**, 7, 1219 (2002).
81. S. Klein, F. Fekrsanati, J. Hildenhagen, K. Dickmann, H. Uphoff, Y. Marakis, and V. Zafirooulos, *Applied Surface Science* **171**, 3-4, 242 (2001).
82. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Morone, A. Santagata, and A. Giardini, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **79**, 2, 213 (2004).
83. NIST, "Atomic data base", <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/>, Ed.
84. C. C. Garcia, H. Lindner, A. Von Bohlen, C. Vadla, and K. Niemax, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 4, 470 (2008).
85. J. Koch, H. Lindner, A. Von Bohlen, R. Hergenröder, and K. Niemax, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 9, 901 (2005).
86. A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, *Applied Spectroscopy* **53**, 8, 960 (1999).
87. A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) : fundamentals and applications* (Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 2006).
88. H. R. Griem, *Plasma spectroscopy* (McGraw-Hill, New York., 1964).
89. K. J. Grant, G. L. Paul, and J. A. O'Neill, *Applied Spectroscopy* **45**, 701 (1991).
90. H. Kurniawan, S. Nakajima, J. E. Batubara, M. Marpaung, M. Okamoto, and K. Kagawa, *Applied Spectroscopy* **49**, 1067 (1995).
91. F. J. Wallis, B. L. Chadwick, and R. J. S. Morrison, *Applied Spectroscopy* **54**, 8, 1231 (2000).
92. B. Sall+_, J.-L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers, and R. C. Wiens, *Applied Spectroscopy* **59**, 9, 1413 (2004).

93. L. St-Onge, M. Sabsabi, and P. Cielo, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**, 9, 997 (1997).
94. K. H. Sung, S.-H. Lee, J. S. Kim, I. M. Lee, Y. S. Sung, and H. Y. Lee, "Percutaneous endoscopic manual and laser discectomy for herniated lumbar discs", (1999), p. 1169.
95. A. Uhl, K. Loebe, and L. Kreuchwig, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **56**, 6, 795 (2001).
96. E. Y. Sun, A. Goyal, D. P. Norton, C. Park, D. M. Kroeger, M. Paranthaman, and D. K. Christen, *Physica C: Superconductivity and its applications* **321**, 1, 29 (1999).
97. M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, *Rescent Advances in Applied Spectroscopy* **1**, 41 (2000).
98. B. Sallé, J.-L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers, and R. C. Wiens, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **59**, 9, 1413 (2004).
99. R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schröder, and K. L. Kompa, *Analytical Chemistry* **66**, 18, 2964 (1994).
100. L. Paksy, B. Németh, A. Lengyel, L. Kozma, and J. Czékkel, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **51**, 2, 279 (1996).
101. C. Aragón, J. A. Aguilera, and F. Peñalba, *Applied Spectroscopy* **53**, 10, 1259 (1999).
102. A. K. Rai, H. Zhang, Y. Fang Yu, J. P. Singh, and A. Weisburg, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **56**, 12, 2371 (2001).
103. C. Lopez-Moreno, K. Amponsah-Manager, B. W. Smith, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, S. Palanco, J. J. Laserna, and J. D. Winefordner, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 6, 552 (2005).
104. J. Y. A.I. Whitehouse, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright, *Spectrochimica Acta Part B* **56**, 821 (2001).
105. M. Sabsabi and P. Cielo, *Applied Spectroscopy* **49**, 499 (1995).
106. M. A. Ismail, H. Imam, A. Elhassan, W. T. Youniss, and M. A. Harith, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 4, 489 (2004).
107. J. A. Aguilera, C. Aragón, and F. Peñalba, *Applied Surface Science* **127-129**, 309 (1998).
108. A. V. Pakhomov, W. Nichols, and J. Borysow, *Applied Spectroscopy* **50**, 7, 880 (1996).
109. H. E. Bauer, F. Leis, and K. Niemax, *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy* **53**, 13, 1815 (1998).
110. E. Hecht, *Optics* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 2002), 4th ed.

111. E. L. Gurevich and R. Hergenroder, *Applied Spectroscopy* **61**, 10, 233A (2007).
112. A. P. Thorne, U. Litzén, and S. Johansson, *Spectrophysics : principles and applications* (Springer, Berlin ; New York, 1999).
113. S. Svanberg, *Atomic and molecular spectroscopy : basic aspects and practical applications* (Springer, Berlin ; New York, 2004), 4th, rev. ed.
114. W. Demtröder, *Laser spectroscopy* (Springer, Berlin, 2008), 4th ed.
115. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy* (John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2006).
116. F. C. Alvira, L. Ponce, M. Arronte, and G. M. Bilmes, "TIME RESOLVED IMAGING SPECTROSCOPY APPLIED TO THE ANALYSIS OF PLASMAS GENERATED BY MICRO, NANO AND FEMTOSECOND LASERS.", in *VII Reunión Iberoamericana de Optica y X Encuentro Latinoamericano de Optica, Láseres y Aplicaciones*, G. Baldwin, Ed. (Trabajo Enviado, Lima, Peru, 2010).
117. S. Singh, *Journal of Hazardous Materials* **144**, 1-2, 15 (2007).
118. L. J. Radziemski and D. A. Cremers, *Laser-induced plasmas and applications* (M. Dekker, New York, 1989).
119. S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, L. Gagnaniello, L. Lanotte, M. Vitiello, and X. Wang, *Applied Surface Science* **252**, 13 SPEC. ISS., 4863 (2006).
120. O. Albert, S. Roger, Y. Glinec, J. C. Loulergue, J. Etchepare, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, and E. Millon, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **76**, 3, 319 (2003).
121. S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, R. Velotta, and X. Wang, *Thin Solid Films* **453-454**, 562 (2004).
122. D. Grojo, J. Hermann, and A. Perrone, *Journal of Applied Physics* **97**, 6, 1 (2005).
123. D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **27**, 4, 257 (1997).
124. C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, and F. B. Gonzaga, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **18**, 3, 463 (2007).
125. K. Song, Y.-I. Lee, and J. Sneddon, *Applied Spectroscopy Reviews* **32**, 3, 183 (1997).
126. J. M. Vadillo and J. J. Laserna, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **59**, 2, 147 (2004).
127. J. P. Singh and S. N. Thakur, *Laser-induced breakdown spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam ; London, 2007), 1st ed. ed.

128. D. R. Anderson, C. W. McLeod, T. English, and A. T. Smith, *Applied Spectroscopy* **49**, 691 (1995).
129. M. Hidalgo, F. Martin, and J. J. Laserna, *Analytical Chemistry* **68**, 7, 1095 (1996).
130. J. M. Vadillo and J. J. Laserna, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**, 8, 859 (1997).
131. M. Milán, P. Lucena, L. M. Cabalín, and J. J. Laserna, *Applied Spectroscopy* **52**, 3, 444 (1998).
132. L. St-Onge and M. Sabsabi, *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy* **55**, 3, 299 (2000).
133. C. C. García, M. Corral, J. M. Vadillo, and J. J. Laserna, *Applied Spectroscopy* **54**, 7, 1027 (2000).
134. V. Margetic, M. Bolshov, A. Stockhaus, K. Niemax, and R. Hergenröder, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**, 6, 616 (2001).
135. M. P. Mateo, J. M. Vadillo, and J. J. Laserna, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**, 11, 1317 (2001).
136. J. M. V. C.C. Garcia, S. Palanco, J. Ruiz, J.J. Laserna, *Spectrochimica Acta Part B* **56**, 923 (2001).
137. D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafirooulos, M. J. Gresalfi, and J. C. Miller, *Applied Spectroscopy* **56**, 4, 423 (2002).
138. M. P. Mateo, L. M. Cabalín, and J. Laserna, *Applied Optics* **42**, 30, 6057 (2003).
139. D. G. Papazoglou, V. Papadakis, and D. Anglos, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 4, 483 (2004).
140. P. Pouli, K. Melessanaki, A. Giakoumaki, V. Argyropoulos, and D. Anglos, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **60**, 7-8, 1163 (2005).
141. K. Novotný, T. Vaculovič, M. Galiová, V. Otruba, V. Kanický, J. Kaiser, M. Liška, O. Samek, R. Malina, and K. Páleníková, *Applied Surface Science* **253**, 8, 3834 (2007).
142. I. B. Gornushkin, B. W. Smith, G. E. Potts, N. Omenetto, and J. D. Winefordner, *Analytical Chemistry* **71**, 23, 5447 (1999).
143. S. Mays, *Journal of Archaeological Science* **30**, 6, 731 (2003).
144. S. E. Bailey and J.-J. Hublin, *Dental perspectives on human evolution : state of the art research in dental paleoanthropology* (Springer, Dordrecht, 2007).
145. L. T. Humphrey, M. C. Dean, T. E. Jeffries, and M. Penn, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**, 19, 6834 (2008).

146. H. H. Telle and O. Samek, "Biomedical application of LIBS ", in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamental and applications*, A. W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, Eds. (Cambridge University Press, 2006).
147. F. C. Alvira, F. Ramirez Rozzi, and G. M. Bilmes, *Applied Spectroscopy* **64**, 313 (2010).
148. M. L. Carvalho, C. Casaca, T. Pinheiro, J. P. Marques, P. Chevallier, and A. S. Cunha, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **168**, 4, 559 (2000).
149. E. Reitznerová, D. Amarasiriwardena, M. Kopčáková, and R. M. Barnes, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **367**, 8, 748 (2000).
150. G. M. Bilmes, C. Freisztav, D. Schinca, and A. Orsetti, "Cleaning and characterization of objects of cultural value by laser ablation", (SPIE-Int.Soc. Opt. Eng., 2005), p. 1.
151. *Chromium, Nickel and Welding* (World Health Organization, Lyon, France, 1990).