



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Espectroscopía de rompimiento inducido por
láser en la configuración de dos blancos
ortogonales

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
MARDUK BOLAÑOS PUCHET

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ



2010

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno Bolaños Puchet Marduk 54 85 27 54 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 302500804	2. Datos del tutor Dra. Citlali Sánchez Aké
3. Datos del sinodal 1 Dr. José Julio Emilio Herrera Velázquez	4. Datos del sinodal 2 Dr. Stephen Muhl Saunders
5. Datos del sinodal 3 Dr. Edgar Álvarez Zauco	6. Datos del sinodal 4 Dra. Margarita Navarrete Montesinos
7. Datos del trabajo escrito Espectroscopía de rompimiento inducido por láser en la configuración de dos blancos ortogonales 78 páginas 2010	

Agradecimientos

A Citlali Sánchez Aké, por haberme introducido a la investigación científica y darme la oportunidad de colaborar en un artículo. Por todas sus enseñanzas en el laboratorio. Por su paciencia infinita en la dirección de esta tesis. Por todo su apoyo durante los años que trabajé con ella. Por su amistad y sus consejos. Por ser siempre optimista y alegre.

A mis padres, Federico Bolaños y Clara Puchet, por darme la vida y por ser siempre cariñosos conmigo. Por apoyarme en todo momento en mis estudios y en mis viajes. Por educarme y preocuparse por mí. Por cuidarme las miles de veces que estuve enfermo. Por todas sus enseñanzas y sus consejos.

A mi novia, Margarita Longworth, por descubrirme y darme la oportunidad de conocerla. Por el gran amor que me da y el gran amor que me hace darle. Por todas las risas, las comidas y las lágrimas que hemos compartido y el incondicional apoyo que siempre me ha dado. Por lo que me ha enseñado de mí y los sentimientos que ha despertado en mí. Por enseñarme a ser una mejor persona. Por compartir su vida conmigo y hacerme más feliz cada día. Por ser mi mejor amiga y mi más dura crítica. Por ser mi compañera inseparable para toda la vida.

A mis hermanos, Sirio, Ronan y Rigel, por sus enseñanzas, su apoyo y los buenos momentos que hemos compartido.

A mi abuela, Emilia Anyul, por todo el amor que siempre me dio. Por todas las veces que jugamos y que hablamos por teléfono. Por sus consejos y su alegría.

A mis amigos Asaf, Diego, Heiblum, Vicente, Judith y Carlos por todos los momentos que compartimos. Por las tareas que hicimos a cualquier hora y en cualquier lugar. Por sus consejos, su sinceridad, su paciencia, sus enseñanzas. Por las risas, las críticas, los chistes y los abrazos que hicieron de estos años en la universidad un verdadero placer.

A Héctor Covarrubias, por motivarme a estudiar Física. Por ser un gran profesor, muy creativo y muy agradable.

A Mayo, Tupak, Crescencio, Rosa y los demás integrantes del grupo de fotofísica del CCADET por ser excelentes personas, colegas y amigos. Por sus consejos y sus enseñanzas. Por los festejos, los banquetes y por su amable sonrisa.

A Darío Moreno por sus enseñanzas, sus consejos, su amistad y sus textos. Por presentarme a Richard Feynman y por su manera ortodoxa de enseñar física.

A Javier Páez por sus magníficas clases y por recibirnos en su cubículo inifinidad de veces y en cualquier momento. Por estar siempre dispuesto a resolver dudas o conversar. Por su generosidad, su buen humor y sus enseñanzas.

A Víctor Velázquez por todo su apoyo en distintas etapas de la carrera. Por introducirme al vacío y la electrodinámica cuántica. Por ser siempre tan alegre y tener una magnífica disposición para realizar experimentos en su laboratorio.

A Julio Herrera, Stephen Muhl, Edgar Álvarez y Margarita Navarrete por haber leído esta tesis y contribuir con sus comentarios y observaciones para que sea un mejor trabajo.

A mis profesores Guillermo Sienra, Leopoldo Morales, Luis Silva, Gerardo Acosta, Patricia Goldstein, Faustino Sánchez, Rufino Díaz, María de los Ángeles Ortiz, Ramón Peralta, Ricardo Weder, Rocío Jáuregui,

Fernando Magaña, Andrés Porta, Catalina Stern, Jesús Flores, Marcos Ley Koo, Jorge Hirsch, Miguel Alcubierre y Naser Qureshi, por transmitirme sus conocimientos y su gusto por la física y las matemáticas.

A los laboratoristas Jorge, Jaime, Rubén y Rodolfo, por su generoso apoyo en innumerables ocasiones. Por su amistad, los chistes y los albures.

A Thomas Seligman, Carlos Pineda, Pablo Barberis y David Sanders por sus enseñanzas y su forma de ser, ya que cambiaron mi forma de ver y entender la física y la enseñanza de la física. Por su amistad y su humildad.

A Pamela, Carla, Elena, Sandra y Francesca por enseñarme alemán. Por su amistad y sus consejos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser tan generosa conmigo y con todos los demás estudiantes. Por darle la oportunidad a los jóvenes mexicanos de desarrollarse como personas y como profesionistas.

A Luis Orozco por su constante apoyo, por sus enseñanzas y su generosidad. A Elohim Becerra, Adrián Pérez, Eduardo Gómez, David Norris e Isabella Schramm, por su amistad, sus enseñanzas y por hacer de mi estancia en la Universidad de Maryland, una experiencia muy agradable. A Ronan Bourgain, Mary Edmonds, Julia Bodnarik y Jennifer Green, por su amistad y por todos los momentos que compartimos en Washington D.C.

A Salvador Venegas por invitarme a la escuela mexicana de computación cuántica, por sus consejos, su amistad y su sentido del humor. Por recibirme en su departamento en Boston.

A Morgan Mitchell por haberme recibido en su grupo. Por sus enseñanzas, su sentido del humor y por invitarme a realizar actividades recreativas fuera del laboratorio.

A Florian Wolgramm, Alessandro Cerè, Yannick de Icaza y José Aguirre, por todas sus enseñanzas, sus consejos y su amistad. Por haber hecho de mi estancia en el ICFO, una experiencia placentera y enriquecedora. A Eliot, Roberto, Herman, Gonzalo, Martí, Francesc, David, Laura, Siamrut, Avelino, Sebastian, Yulia, Anna, Yannick y Francisco por su amistad y su hospitalidad. Por las risas, los viajes y todo lo maravilloso que lo pasamos en Barcelona.

A mis tíos y primos en México, que siempre me contagian su alegría y me brindan su apoyo y su cariño.

A mis tíos y primos en Uruguay, a quienes tengo la fortuna de conocer y con quienes he pasado momentos muy lindos.

A Eddie Longsworth, por recibirme en su casa y en su familia como un hijo. Por darle la oportunidad y el apoyo a Margarita para que alcance sus sueños.

A Gabriela Ruiz y Modesto Garrido, por recibirme en su casa incontables veces. Por su cariño, su amistad y por cocinar riquísimo.

A Donald Knuth, Till Tantau, Guido van Rossum, Brian Kernighan y todos los que con su esfuerzo y su dedicación han hecho que las computadoras sean una herramienta útil y para todos.

Índice general

Lista de símbolos	III
Lista de acrónimos	IV
Índice de figuras	v
Resumen	VII
Introducción	8
1. Marco teórico	10
1.1. Concepto de plasma	10
1.2. Temperatura y equilibrio termodinámico	11
1.2.1. Concepto de temperatura	11
1.2.2. Equilibrio termodinámico local	11
1.3. Características generales de los plasmas	13
1.4. Criterios para la definición de un plasma	15
1.5. Plasmas inducidos por láser	16
1.5.1. Ablación láser	16
1.5.1.1. Ignición del plasma	16
1.5.1.2. Expansión del plasma	20
1.5.1.3. Formación de partículas	22
1.6. Radiación y espectroscopía	22
1.6.1. Transiciones electrónicas y espectros	22
1.6.2. Emisión y absorción de radiación en el plasma	25
1.6.3. Técnicas de diagnóstico de plasmas	27

1.6.3.1. Espectroscopía óptica de emisión	27
1.6.3.2. Fotografía	28
1.7. Caracterización de materiales por medio de LIBS	28
1.7.1. LIBS con doble pulso	31
2. Métodos experimentales	34
3. Resultados y discusión	38
4. Conclusiones	49
Apéndices	51
A. Modelo de Debye-Hückel del potencial iónico en un plasma	52
B. Ecuación de Saha	54
C. Descripción de los equipos utilizados	57
C.1. Bomba de vacío rotatoria	57
C.2. Medidor de presión Pirani	57
C.3. Láseres	58
C.3.1. Láser de excímero	58
C.3.2. Láser de Nd:YAG	60
C.4. Espectrógrafo	61
C.5. Tubo fotomultiplicador	61
C.6. Cámara con sensor ICCD	62
D. Emission enhancement using two orthogonal targets in double pulse laser-induced breakdown spectroscopy, publicado en Spectrochimica Acta Part B	63
E. Intensity enhancement in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in vacuum, publicado en el libro de actas del vigésimo noveno ICPIG	70
Bibliografía	74

Resumen

En este trabajo, se implementó una configuración alternativa de la técnica de espectroscopía del rompimiento inducido por láser (LIBS) utilizando dos blancos ortogonales en condiciones de baja presión, 0.7 Pa. El experimento consistió en generar dos plasmas con láser, separados por un intervalo de tiempo controlable, sobre un blanco de aluminio y después sobre un blanco de grafito. La intensificación de la señal de tres líneas de emisión del carbono correspondientes a C I (477.2 nm), C II (426.7 nm) y C_2 ($\Delta\nu = +1$, 473.4 nm) debido a la interacción del plasma de carbono con el remanente del plasma de aluminio, se analizó mediante espectroscopía resuelta en tiempo en función del retardo entre láseres, de la energía de ambos láseres y de la ubicación del volumen de observación. De esta manera se encontraron los valores óptimos de los parámetros experimentales para los cuales la intensificación es mayor. Para complementar estos estudios se utilizó la técnica de fotografía rápida.

Introducción

Presentación

La invención del láser ha permitido el surgimiento de avances tecnológicos, incluyendo instrumentos y técnicas. Una técnica analítica que se ha convertido en un campo de investigación es la Espectroscopía del rompimiento inducido por láser (LIBS), también llamada Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS). En las últimas décadas ha sido la técnica más utilizada en el campo de la espectroscopía de emisión atómica.

LIBS utiliza un láser pulsado de baja energía, típicamente del orden de decenas hasta cientos de milijoules, y una lente para enfocar la radiación y generar un plasma mediante la evaporación de una pequeña porción de material de una muestra. La luz emitida por el plasma es colectada y analizada usando instrumentos de espectroscopía y *software* de análisis de datos. A partir de las posiciones y las intensidades de las líneas en el espectro, se identifican las distintas especies químicas que componen la muestra y se obtiene información cuantitativa y cualitativa. Por ejemplo, la abundancia relativa de las especies en la muestra. Para generar y capturar estas señales, se requiere la conjunción de instrumentos modernos como láseres, equipos electrónicos para controlar su emisión, detectores y fibras ópticas con espectrómetros y lentes, elementos tradicionales en espectroscopía. La simplicidad del arreglo experimental convierte a LIBS en una técnica muy atractiva.

Esta técnica es de gran interés, debido a que se aplica a casi cualquier sustancia sin requerir una gran cantidad de material ni preparación de la muestra y además se obtienen resultados en un tiempo corto. Por otro lado, permite analizar materiales bajo condiciones que con otras técnicas no es posible. Con LIBS se caracterizan sólidos, líquidos, gases y aerosoles, como por ejemplo: rocas, vidrio, metales, arena, dientes, huesos, armas, polvo, material biológico, sustancias peligrosas, polímeros, etc. Además, con un sólo pulso láser se detecta en menos de un segundo, si una sustancia es peligrosa o inocua. Las aplicaciones son variadas: caracterización de partículas en el medio ambiente, análisis de la contaminación del agua, estudios arqueológicos, datación y limpieza de obras de arte, muestreo de material biológico, análisis de explosivos y agentes químicos, monitoreo de procesos industriales e incluso ha sido utilizada en la exploración de la superficie de Marte [28].

El interés por LIBS es evidente en el crecimiento del número de publicaciones anuales. Antes de 1995 eran menos de 50 publicaciones por año, en 1997 fueron más de 100, en 1999 más de 200, en 2003 más de 300, en 2004 alrededor de 400 y en 2009 alrededor de 700. Por otro lado, en los últimos veinte años se han formado grupos en todo el mundo, que investigan y desarrollan aplicaciones de esta técnica.

No obstante las ventajas que ofrece y el éxito que ha tenido LIBS, es una técnica con una sensibilidad menor que otras técnicas analíticas tradicionales como Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Para

resolver este problema, se introdujo la configuración de LIBS de doble pulso y los límites de detección se incrementaron en dos y hasta tres órdenes de magnitud, en comparación con LIBS tradicional. Esta nueva configuración utiliza dos láseres pulsados, cuyas emisiones están separadas temporalmente por un intervalo de ns o incluso μ s. Los dos haces usualmente inciden sobre un blanco, propagándose de manera colineal u ortogonal. Los experimentos han mostrado que el incremento en la intensidad de emisión observado, depende del retardo entre pulsos y también de la energía, la duración y la longitud de onda de los láseres utilizados. No obstante, los mecanismos físicos involucrados en este fenómeno todavía no se conocen bien.

Objetivo de la investigación

El presente trabajo de investigación tiene como propósito determinar las condiciones experimentales bajo las cuales se incrementa la intensidad de emisión de un plasma, debido a la interacción entre dos plasmas inducidos por láser. La configuración de doble pulso utilizada [97] consiste en dos plasmas generados sobre dos blancos ortogonales, en condiciones de baja presión (0.7 Pa). Esto último es importante, pues gran parte de los trabajos sobre LIBS están hechos a presión atmosférica. El plasma de interés es inducido sobre un blanco de grafito e interacciona con un plasma generado previamente sobre un blanco de aluminio. La interacción entre ambos plasmas y su influencia en la emisión del plasma de carbono son estudiadas en función del retardo entre los láseres, las fluencias¹ de los láseres y la ubicación de la región de observación. La comparación entre las intensidades obtenidas en el caso de un solo plasma con el caso de la interacción de los plasmas, permitirá determinar los valores óptimos de los parámetros experimentales.

Publicaciones y presentaciones derivadas de la investigación

- Presentación en el Congreso Nacional de la División de Fluidos y Plasmas de la Sociedad Mexicana de Física, Zacatecas, Zacatecas, Octubre de 2008.
- Presentación en la 29^a Conferencia internacional sobre fenómenos en gases ionizados (ICPIG), Cancún, Quintana Roo, Julio de 2009.
- Artículo publicado en el libro de actas de la 29^a ICPIG: C. Sánchez-Aké et al., Intensity enhancement in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in vacuum, Proceedings of the 29th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), 2009, ISBN 978-1-61567-694-1.
- Artículo publicado en la revista Spectrochimica Acta Part B en Septiembre de 2009: C. Sánchez-Aké et al., Emission enhancement using two orthogonal targets in double pulse laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B 64 (2009) 857–862.

El desarrollo de este trabajo de investigación fue apoyado por los proyectos CB-2007/82634 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), IN113709 e IN11409 de la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA) de la UNAM.

¹Fluencia: Energía del láser por unidad de área.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Concepto de plasma

La materia a menudo se clasifica en cuatro estados: sólido, líquido, gas y plasma. Una sustancia se encuentra en alguno de estos estados dependiendo de la energía térmica de las moléculas que la componen. Por ejemplo, al calentar un sólido o un líquido, sus moléculas adquieren cada vez más energía cinética térmica hasta que ésta es mayor que la energía potencial de enlace. Este proceso conduce a una transición de fase, la cual ocurre a temperatura constante para una presión dada. Si se proporciona la energía suficiente, un gas molecular se disocia gradualmente en un gas atómico como resultado de las colisiones entre aquellas partículas, cuya energía cinética térmica excede la energía de enlace molecular. Cuando la temperatura es elevada, un creciente número de átomos tiene la energía cinética suficiente para romper, mediante colisiones, el enlace de los electrones más externos, dando como resultado un gas ionizado.

Un gas siempre presenta cierto grado de ionización, por lo cual no cualquier gas ionizado puede ser llamado plasma. Un *plasma* es una colección de átomos, iones y electrones libres, que en conjunto es eléctricamente (cuasi) neutra, en la cual las especies actúan de manera colectiva. Es importante destacar que la transición de gas a plasma no es una transición de fase en el sentido termodinámico, pues ocurre conforme la temperatura aumenta.

La palabra plasma proviene del griego y significa formación. Fue utilizada por primera vez en el siglo XIX por el fisiólogo checo Jan Evangelista Purkyně para denotar el fluido que queda al remover la materia corpuscular de la sangre. Medio siglo después, el químico y físico estadounidense Irving Langmuir [64] utilizó este término para describir la región interior, lejos de la frontera, de un gas luminiscente, producido por una descarga eléctrica en un tubo, ionizado, que contiene la misma cantidad de iones y de electrones, a los que consideró como corpúsculos inmersos en alguna especie de fluido.

La mayor parte de la materia en el Universo existe en forma de plasma. Las estrellas, las nebulosas y el espacio interestelar están constituidos por plasmas; el Sistema Solar está permeado por el viento solar y la Tierra está rodeada por un plasma confinado en su campo magnético. En nuestro planeta los plasmas ocurren naturalmente cuando hay relámpagos y artificialmente en lámparas fluorescentes, una gran variedad de procesos industriales, incluyendo la fabricación de circuitos integrados, y experimentos de fusión termonuclear controlada.

Un plasma se produce aumentando la temperatura de una sustancia hasta obtener una ionización fraccionaria¹ $\left(\frac{n_i}{n_i+n_n}\right)$ alta. Los procesos más comunes para lograrlo son la foto-ionización y la descarga eléctrica en gases. En el primero, la ionización ocurre mediante la absorción de fotones, cuya energía es igual a o mayor que el potencial de ionización del átomo. El excedente de energía se transforma en energía cinética del par electrón-ion recién formado. En el segundo, se aplica un campo eléctrico a través de un gas, que acelera los electrones libres lo suficiente como para ionizar otros átomos mediante colisiones.

1.2. Temperatura y equilibrio termodinámico

1.2.1. Concepto de temperatura

Las partículas de un gas en equilibrio térmico tienen una distribución de velocidades. La distribución más probable es la de Maxwell dada por,

$$f(\vec{v})dv = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (1.1)$$

donde $f(\vec{v})dv$ es el número de partículas por m^3 cuya velocidad está entre v y $v + dv$, n es la densidad de partículas por m^3 y $k_B=1.38 \times 10^{23}$ J/K es la constante de Boltzmann. El ancho de la distribución está caracterizado por la temperatura T .

La energía cinética promedio de las partículas está dada por,

$$\bar{E} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}m|\vec{v}|^2 f(\vec{v})dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v})dv_x dv_y dv_z} = \frac{3}{2}k_B T \quad (1.2)$$

donde cada grado de libertad tiene una contribución de $\frac{1}{2}k_B T$ a este valor.

Dada esta relación entre \bar{E} y T , en física de plasmas se acostumbra medir la temperatura en unidades de energía. De esta manera, la energía que corresponde a $k_B T = 1$ eV = 1.6×10^{-19} J implica que $T = 11,600$ K. Por tanto,

$$1 \text{ eV} = 11,600 \text{ K} \quad (1.3)$$

1.2.2. Equilibrio termodinámico local

En equilibrio termodinámico, las formas de energía asociadas con las partículas que constituyen un plasma (iones, electrones y fotones) están descritas por la misma temperatura:

Las distribuciones de velocidad de los iones y de los electrones siguen la distribución de Maxwell-Boltzmann (1.1).

La distribución de la población de los estados excitados de los iones está descrita por la distribución de Boltzmann

¹ n_i y n_n denotan el número de iones y el número de partículas neutras por unidad de volumen respectivamente.

$$N_n = N \frac{g_n \exp(-E_n/k_B T)}{Z(T)} \quad (1.4)$$

donde N_n (cm^{-3}), E_n (eV) y g_n son la población, la energía y la degeneración del nivel cuántico n , N (cm^{-3}) es la densidad de especies y $Z(T)$ es la función de partición² del nivel atómico a la temperatura T .

La distribución de energía de los fotones es la de Planck

$$U(\hbar\omega, T) = \frac{8\pi\hbar\omega^3}{c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (1.5)$$

donde $\hbar = h/2\pi$ es la constante reducida de Planck, ω es la frecuencia angular del fotón y c es la velocidad de la luz en el vacío.

Asimismo, se satisface el principio del balance detallado, según el cual la razón con la que ocurre un proceso es igual a la razón con la que ocurre el proceso inverso. Este equilibrio sólo se alcanza en plasmas muy grandes y muy densos, como los plasmas estelares. En la práctica, parte de la radiación escapa del plasma, de manera que los fotones no están en equilibrio con los electrones y los iones. Por tanto, es necesario hacer algunas aproximaciones para describir el estado del plasma. Si el cambio en las poblaciones de los niveles de energía de los iones es dominado por las colisiones con electrones y no por procesos de emisión o absorción de radiación, entonces en pequeñas regiones del espacio es posible encontrar una temperatura que satisface las distribuciones de equilibrio de los electrones y los iones. Esta aproximación se conoce como Equilibrio termodinámico local (ETL).

El régimen ETL es válido principalmente para plasmas de alta densidad, en los cuales se alcanza el equilibrio térmico debido a las frecuentes colisiones entre iones y electrones y entre electrones. El valor mínimo de la densidad de electrones tal que la razón de colisión es diez veces mayor que la razón de los procesos de radiación está dado por el criterio de McWhirter [70],

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (1.6)$$

donde ΔE (eV) es la energía de la transición más alta para la cual se satisface la condición y T (K) es la temperatura del plasma. Este criterio, en general, es una condición necesaria pero no suficiente para ETL. Se satisface en las etapas tempranas de formación del plasma, pero es difícil que se satisfaga para estados de baja energía para los que ΔE es grande. Sin embargo, para cualquier n_e es posible encontrar niveles de excitación altos, tales que los estados están suficientemente cerca para que se satisfaga (1.6). En este caso, se dice que el plasma está en ETL parcial [111].

Comúnmente el equilibrio se alcanza primero entre las partículas masivas (átomos e iones) y entre las partículas ligeras (electrones) por separado y después entre sí. Esto se debe a que en una colisión la energía se reparte más equitativamente entre partículas con masas similares. En ocasiones, en un plasma los iones no están en equilibrio térmico con los electrones y por tanto tienen temperaturas distintas, T_i y T_e respectivamente. Esto ocurre cuando la frecuencia con la que ocurren las colisiones entre iones o entre electrones es mayor que la frecuencia con la que ocurren las colisiones entre iones y electrones.

²La definición de la función de partición se da en el Apéndice B.

1.3. Características generales de los plasmas

Una de las características distintivas de los plasmas es la existencia de efectos colectivos. Ya que la interacción electromagnética es de largo alcance, cada partícula cargada en un plasma interacciona de manera simultánea con una gran cantidad de partículas cargadas. La dinámica de estas partículas se describe adecuadamente usando la mecánica clásica. Los efectos cuánticos son despreciables, excepto en plasmas con densidades muy altas o temperaturas muy bajas.

(cuasi) neutralidad macroscópica ($n_e \simeq n_i$)

En condiciones de equilibrio, en ausencia de fuerzas externas, en un volumen del plasma suficientemente grande como para contener un gran número de partículas, pero suficientemente pequeño comparado con la longitud característica de variación de parámetros macroscópicos como la densidad y la temperatura, la carga eléctrica neta es cero. Es decir, en el interior del plasma, los campos eléctricos microscópicos se cancelan entre sí y no existe carga neta en una región macroscópica. Sin embargo, debido al movimiento térmico aleatorio de los iones y los electrones, se inducen pequeñas perturbaciones en el potencial electrostático, de manera que se acumula carga en una región mucho menor que las dimensiones del plasma, cuya longitud característica es del orden de la longitud de Debye (λ_D).

La longitud de Debye es una medida de la región de influencia del campo eléctrico producido por una partícula cargada o por un potencial externo que se introduce en el plasma. En la vecindad de cualquier superficie conductora dentro de un plasma se forma una capa límite cuyo grosor es del orden de λ_D , dentro de la cual la condición de neutralidad macroscópica no se satisface. Sin embargo, más allá de esta región, el plasma es macroscópicamente neutro. Cualquier campo electrostático que tenga origen fuera de una esfera de radio λ_D es apantallado por las partículas cargadas contenidas en esa región, de manera que una partícula cargada en un plasma interacciona colectivamente con las partículas que están dentro de su esfera de Debye. Este efecto es característico de los plasmas y no ocurre en cualquier medio que contiene partículas cargadas. El cálculo de esta distancia fue hecho por Debye [33] en 1923 para un electrolito³:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k_B T}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

donde ε_0 es la permisividad eléctrica del vacío, k_B es la constante de Boltzmann, n_e es la densidad de electrones y e es la carga del electrón. Generalmente λ_D es pequeña. En una descarga gaseosa, donde $T \approx 1 \times 10^4$ K y $n_e \approx 1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, $\lambda_D \approx 1 \times 10^{-4}$ m.

La teoría de Debye-Hückel (explicada en el Apéndice A) es aplicable siempre que la condición (A.4) sea válida, es decir, para densidades bajas, altas temperaturas y pocas interacciones ion-ion. De esta manera, los iones y los electrones en el plasma se mueven casi libremente y el movimiento de una de estas partículas afecta muy poco al movimiento de las demás. Este régimen se conoce como plasma débilmente acoplado.

El parámetro que refleja el comportamiento anteriormente descrito es la constante de acoplamiento del plasma definida como⁴,

³La deducción de λ_D se encuentra en el Apéndice A.

⁴Véase la referencia [53]

$$\Gamma = \left(\frac{4\pi n_i}{3} \right)^{1/3} \frac{\bar{Z}^2 e^2}{T} \quad (1.8)$$

también llamada constante de acoplamiento ion-ion. En términos de este acoplamiento, los plasmas se dividen en tres regiones: acoplamiento débil $\Gamma \leq 0.1$, acoplamiento fuerte $\Gamma \geq 10$ y una región intermedia en la cual $0.1 \leq \Gamma \leq 10$. Esta región, que comprende dos órdenes de magnitud en Γ , corresponde a seis órdenes de magnitud de diferencia en las densidades de iones. Este es el régimen de los experimentos con plasmas inducidos por láser.

En un plasma es importante distinguir interacciones entre partículas cargadas (*c-c*) e interacciones de partículas cargadas con partículas neutras (*c-n*). En el primer caso se tiene la interacción con el campo eléctrico de las partículas, descrita por la Ley de Coulomb, así como la interacción con el campo magnético producido por cada partícula cargada en movimiento. En el segundo caso la interacción es mediante un campo eléctrico de polarización, producido por la deformación de la nube electrónica de la partícula neutra debido a un encuentro cercano con una partícula cargada. Esta interacción es apreciable cuando la distancia entre los centros de las partículas que interactúan es del orden de su diámetro y se describe adecuadamente utilizando la mecánica cuántica.

En términos de las interacciones entre partículas se tiene un plasma *débilmente ionizado* o un plasma *fuertemente ionizado*. En el primero, dominan las interacciones tipo *c-n* sobre las interacciones coulombianas y la proporción de electrones respecto de otras especies es menor que 10%. Mientras que en el segundo, el grado de ionización es tal que las interacciones coulombianas dominan y la proporción de electrones/átomos es muy alta. Conforme aumenta el grado de ionización, estas interacciones son más importantes. En un plasma completamente ionizado, todas las partículas están sujetas a la interacción de Coulomb.

Para un gas en ETL, la ecuación de Saha predice la proporción entre la densidad de iones con carga ζ y iones con carga $\zeta - 1$ en términos de la densidad de electrones n_e , la temperatura y la energía de ionización del átomo E_i ⁵. Un ejemplo simple de esta ecuación es el caso de la primera ionización de un átomo neutro⁶.

$$\frac{Z_1^2}{1 - Z_1} \approx \frac{2}{n_0} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_1} \exp(-E_i/k_B T) \quad (1.9)$$

donde $Z_1 = \frac{n_1}{n_0}$, n_1 es la densidad de átomos ionizados una vez y n_0 es la densidad de átomos neutros.

El factor exponencial en (1.9) mantiene un bajo grado de ionización fraccionaria conforme aumenta la temperatura hasta que E_i es unas cuantas veces mayor que $k_B T$. Luego la ionización fraccionaria crece abruptamente y el vapor se convierte en plasma. Si se sigue incrementando la temperatura, el plasma se ioniza por completo.

Debido a la alta movilidad de los electrones, los plasmas son buenos conductores de electricidad así como buenos conductores térmicos. Una característica importante de los plasmas es su capacidad para mantener distintos tipos de fenómenos ondulatorios. Por ejemplo, ondas longitudinales electrostáticas y ondas transversales electromagnéticas de alta frecuencia. El estudio de las ondas presentes en un plasma proporciona información importante sobre sus propiedades.

Otro aspecto importante de los plasmas es la emisión de radiación, a partir de la cual se infieren propiedades del plasma. Los mecanismos responsables de que un plasma emita o absorba radiación se explican en la

⁵La deducción de la ecuación de Saha se encuentra en el apéndice B.

⁶Véase la deducción de esta expresión en [118]

sección 1.6.

1.4. Criterios para la definición de un plasma

Una condición necesaria para la existencia de un plasma es

$$L \gg \lambda_D \quad (1.10)$$

donde L es el tamaño del plasma. De otra forma ninguna partícula del plasma estaría afuera de una esfera de Debye.

El apantallamiento de Debye sólo tiene significado estadístico si el número de electrones que rodean a un ion es suficientemente grande. El número de electrones dentro de una esfera de Debye es

$$N_D = 4\pi/3 n_e \lambda_D^3 \quad (1.11)$$

De manera que se debe satisfacer la condición

$$N_D \gg 1 \quad (1.12)$$

En ocasiones, N_D también es llamado parámetro del plasma.

Frecuencia del plasma

Cuando un plasma es perturbado de la condición de equilibrio, los campos eléctricos resultantes dan lugar a movimientos colectivos que tienden a restaurar la neutralidad y en promedio el plasma mantiene su neutralidad macroscópica. Estos movimientos están caracterizados por una frecuencia natural de oscilación llamada frecuencia del plasma. Ya que estas oscilaciones son de alta frecuencia, los iones por tener una mayor masa, no pueden seguir el movimiento de los electrones. Por tanto, éstos oscilan alrededor de los iones y la atracción coulombiana actúa como fuerza de restitución. El periodo de estas oscilaciones es la escala temporal más importante en física de plasmas. La frecuencia angular correspondiente es:

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

Las colisiones entre electrones y partículas neutras amortiguan estas oscilaciones. La frecuencia con la que ocurren estas colisiones (ν_{ne}) debe ser menor que la frecuencia del plasma. De lo contrario, los electrones no tendrían un comportamiento independiente y estarían forzados mediante las colisiones a estar en equilibrio con las partículas neutras y el medio sería considerado un gas neutro. Por tanto, el tiempo promedio entre colisiones electrón-partícula neutra debe ser mayor que el tiempo característico durante el cual cambian los parámetros físicos del plasma, es decir:

$$\omega_{pe} \tau > 1 \quad (1.14)$$

donde $\tau = 1/\nu_{ne}$.

1.5. Plasmas inducidos por láser

En 1960 Theodore Maiman construyó el primer láser pulsado utilizando un cristal de rubí como medio activo [67]. Poco tiempo después, se observó que cuando un láser pulsado de alta intensidad es enfocado sobre un material, produce un plasma. En 1962 Brech y Cross mostraron el primer plasma inducido por láser sobre una superficie [15]. En 1963 se reportó el primer plasma producido en un gas [68]. Ese mismo año se anunció el desarrollo del láser de "pulso gigante" también llamado láser de conmutación Q [69], el cual tiene la capacidad de producir, a partir de un solo pulso de corta duración, altas densidades de potencia en el volumen focal suficientes para iniciar el rompimiento dieléctrico de un medio y producir un plasma. Mediante esta técnica se obtienen pulsos con una duración de 10 hasta 1000 nanosegundos.

En este trabajo sólo se consideran plasmas inducidos por láser en sólidos. En las siguientes secciones se describen los procesos involucrados en la formación del plasma, así como algunos mecanismos en la interacción del láser con la materia.

1.5.1. Ablación láser

El término ablación se refiere a la pérdida de una parte de la superficie de un cuerpo por derretimiento o evaporación. Para que esto ocurra, se requiere la absorción de energía. La energía proviene de una descarga eléctrica o de un láser. La ablación láser consiste en extraer una porción de una muestra mediante derretimiento, fusión, sublimación, ionización, erosión y/o explosión. La extracción de material mediante pulsos láser de corta duración y alta intensidad se denomina ablación con láser pulsado (PLA). En lo sucesivo, se considerarán pulsos de duración de nanosegundos.

La ablación es significativa sólo cuando la fluencia (energía por unidad de área, medida en J/cm^2) excede un valor umbral denotado por ϕ_{th} , el cual depende del material y de los parámetros del láser, en particular la longitud de onda y la duración del pulso. Típicamente este valor umbral para metales es del orden de $1 - 10 \text{ J}/\text{cm}^2$. Por ejemplo, un pulso de duración 100 fs requiere una intensidad mayor que $10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$ [36, 105, 83, 14, 74], mientras que un pulso de 10 ns extrae la misma cantidad de material con una intensidad menor, $\sim 10^8 - 10^9 \text{ W}/\text{cm}^2$ [39].

La ablación láser se divide en tres procesos, que involucran distintos mecanismos no lineales: rompimiento de enlaces e ignición del plasma, expansión y enfriamiento del plasma y expulsión de partículas y condensación. Estos procesos abarcan varios órdenes de magnitud en el tiempo. La figura (1.1) muestra estos tres procesos y varios mecanismos que ocurren durante cada uno.

1.5.1.1. Ignición del plasma

Durante el proceso de ignición del plasma, los mecanismos que tienen lugar y las propiedades del plasma dependen de la irradiancia (energía por unidad de área por unidad de tiempo medida en W/cm^2) del láser y la longitud de onda incidente. A continuación se detalla la influencia de cada uno de estos parámetros del láser.

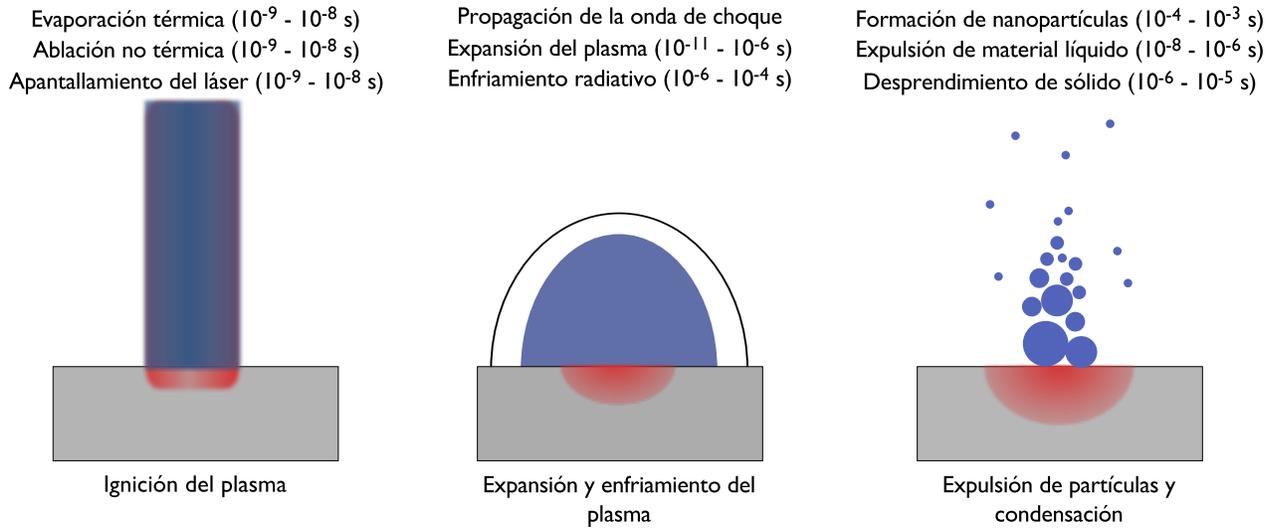


Figura 1.1: Los procesos de la ablación láser y algunos mecanismos que ocurren en cada uno.

Irradiancia

Cuando la irradiancia del láser es del orden de $10^7 - 10^{11}$ W/cm², algunos de los mecanismos involucrados en la ablación son: derretimiento, fusión, sublimación, evaporación, ionización, etc. Si la irradiancia es suficientemente alta, aparecen mecanismos no térmicos que coexisten con estos mecanismos térmicos. Para irradiancias menores que 10^8 W/cm², dominan los procesos térmicos; la temperatura de la superficie del blanco se incrementa durante el pulso y eventualmente el blanco se derrite y se evapora. Debido a la conservación del ímpetu, las especies expulsadas de la superficie ejercen sobre ésta una presión de retroceso, que contribuye a la expulsión de material líquido. Esta presión juega un papel importante en el proceso de evaporación.

Una estimación de la irradiancia mínima requerida para producir evaporación, fue dada por Moenke-Blankenburg [73] en 1989:

$$I_{min} = \rho L_v D^{1/2} / \tau_l^{1/2} \text{ (W/cm}^2\text{)} \quad (1.15)$$

donde ρ es la densidad del blanco, L_v es el calor latente de evaporación, D es la difusividad térmica del material y τ_l es el ancho del pulso láser. Para aluminio puro, $I_{min} \approx 1.75 \times 10^8$ W/cm² [27].

El vapor consiste de conglomerados⁷, moléculas, átomos, iones y electrones. La masa evaporada se ioniza mediante absorción de luz incidente y se forma un plasma. El inicio de la formación del plasma es caracterizado por la intensidad $I_p \equiv I_p(\lambda)$, tal que $I_p > I_v$, donde I_v es la intensidad del láser que ocasiona una evaporación significativa de material. Al incrementar la intensidad por encima de I_p , la pluma se expande y su forma se vuelve más pronunciada. Si se incrementa la intensidad aún más, el plasma se desacopla del blanco y se propaga hacia el láser.

La parte final del pulso es absorbida por el plasma. Este fenómeno se llama *apantallamiento del láser* e influye en la cantidad de masa evaporada y en las propiedades de la pluma de vapor. Ocurre cuando la densidad de

⁷Los conglomerados son grupos de átomos enlazados, desde dímeros y trímeros hasta partículas de diámetro $\leq 1000\text{\AA}$. El tiempo de nucleación y el tamaño y composición de los conglomerados depende de los parámetros del láser y del tipo y presión de la atmósfera ambiental. En presencia de un gas, el crecimiento de conglomerados termina debido a la mezcla del vapor con el gas.

electrones alcanza un valor crítico

$$n_c \sim (10^{21}/\lambda^2)\text{cm}^{-3} \quad (1.16)$$

donde λ es la longitud de onda del láser en μm . Por ejemplo, cuando $\lambda = 1000 \text{ nm}$, $n_c = 10^{21}\text{cm}^{-3}$ y cuando $\lambda = 250 \text{ nm}$, $n_c = 1.6 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$. Aquí es importante hacer una aclaración. La *pluma* es la masa expulsada del blanco. El plasma es una mezcla de átomos, iones y masa tanto del blanco como del ambiente.

El plasma formado por un láser de alta intensidad o un pulso de corta duración tiene un gradiente de densidad y de temperatura muy pronunciado en comparación con el plasma formado por un láser de baja intensidad o un pulso de larga duración. El gradiente de densidad en el plasma juega un papel muy importante en el mecanismo de absorción de la luz y en la distribución de la energía absorbida en térmica y no térmica. Es importante mencionar que aunque algunas especies se ionizan cuando se forma el vapor, la formación del plasma ocurre principalmente debido a la interacción del láser con el vapor. Además, como resultado de la evaporación de material y la generación del plasma, se forma un cráter en la superficie de la muestra.

Generalmente, los plasmas pulsados no comienzan en un estado de equilibrio, sino que evolucionan a este estado. Los electrones inicialmente tienen una temperatura mucho mayor y eventualmente alcanzan el equilibrio con los átomos y los iones mediante colisiones. La termalización (transición al estado de equilibrio) de las especies que salen de la superficie se da mediante colisiones en una región, cuya longitud es del orden de pocos caminos libres medios, llamada *capa de Knudsen*.

El tipo de especies observadas depende de la fluencia del láser. Para fluencias menores que o cercanas al umbral de ablación, se observan átomos, moléculas neutras y fragmentos moleculares. Al aumentar la fluencia se incrementa el número de especies excitadas, iones y especies de bajo peso molecular. Para fluencias moderadas, que sin embargo, exceden el umbral de ablación, se observan especies neutras en su estado base y con electrones excitados, así como una fracción de iones, dependiendo de la fluencia. Para fluencias mayores, la fracción de iones en el plasma aumenta hasta que, superando un valor umbral, se produce una avalancha de ionización y la fracción de iones es casi 100%. Este umbral depende del material, del medio ambiente y de los parámetros del láser. Es importante mencionar que cuando el láser es enfocado sobre un sólido en vacío, se alcanzan etapas de ionización más altas para la misma intensidad, debido a que el efecto del apantallamiento del láser es menor.

Los mecanismos de rompimiento de enlaces influyen en la cantidad y las formas de energía (cinética, ionización, excitación) que adquieren los átomos y los iones. Existen dos mecanismos que producen un rompimiento del medio por excitación óptica [52]. El primero consiste en generar unos cuantos electrones libres, a través de colisiones de tres cuerpos entre fotones y especies neutras, que sirven como receptores iniciales de energía. El segundo consiste en una avalancha de ionización en el volumen focal; clásicamente, los electrones libres son acelerados por el campo eléctrico asociado con el pulso láser en el periodo entre colisiones. Conforme aumenta la energía de los electrones, las colisiones producen ionización, más electrones y mayor absorción de energía. De esta manera, se produce una avalancha o cascada de ionización.

La energía requerida para extraer un átomo de un sólido se estima a partir de $\Delta H^a(\text{J}/\text{átomo}) = \Delta H(\text{J/g})/N_s \approx \Delta H_v(\text{J/g})/N_s$, donde $\Delta H_v \equiv \Delta H_v(T_b)$ es la entalpía de evaporación a la temperatura de ebullición T_b , $N_s = N/M$ es la densidad atómica, N es el número de Avogadro y M es el peso atómico por mol. El calor latente de evaporación es típicamente $2 - 4 \text{ eV}/\text{átomo}$, mientras que el calor latente de derretimiento es $0.1 - 0.5 \text{ eV}/\text{átomo}$.

Debido a las distintas volatilidades de los elementos y sus compuestos, la evaporación de elementos que,

posteriormente conforman el plasma, no necesariamente refleja la composición⁸ de la muestra. Por tanto, para mantener la estequiometría⁹ es necesario minimizar la evaporación selectiva. Esto ocurre con mayor probabilidad si los parámetros del láser satisfacen los siguientes criterios:

- Cuando la energía depositada en la muestra es mucho mayor que el calor latente de evaporación de todos sus constituyentes, es probable que todos éstos puedan ser evaporados y extraídos. Se puede inducir el mismo efecto a través de procesos no térmicos, tales como rompimiento de enlaces y fotodisociación en un intervalo menor que el tiempo de relajación energética de la superficie.
- Láseres con pulsos de μs e irradiancias $< 10^6 \text{ W/cm}^2$ producen ablación incongruente, ya que la naturaleza térmica del proceso permite una evaporación diferencial. Mientras que, láseres con irradiancias $> 10^9 \text{ W/cm}^2$ y pulsos de ns producen ablación (casi) congruente, pues la presión sobre la superficie inhibe una mayor evaporación hasta que el blanco alcanza una temperatura crítica. Debido a un calentamiento más uniforme y una expulsión más explosiva, el material emitido es más cercano a la composición de la muestra.

Si el grosor de la capa extraída por pulso satisface la condición

$$\Delta h \lesssim \max(l_T, l_\alpha) \quad (1.17)$$

entonces el material extraído tiene esencialmente la misma composición del blanco, incluso después de muchos pulsos. En la expresión (1.17), $l_T \approx 2(D\tau_l)^{1/2}$ es la profundidad de penetración del calor, donde D es el coeficiente de difusividad térmica del material y τ_l es la duración del pulso láser; y $l_\alpha = \alpha^{-1}$ es la profundidad de penetración óptica, donde α es el coeficiente de absorción del blanco. En 1991 Chan y Russo [17] demostraron que la ablación láser es estequiométrica si la densidad de potencia sobre el blanco es mayor que 10^9 W/cm^2 .

Duración del pulso

Existe una gran diferencia entre utilizar un láser con un ancho de pulso del orden de milisegundos y uno con un ancho de pulso en la región de nanosegundos. Los pulsos largos (ms) de baja potencia producen agujeros profundos y estrechos en el blanco, mientras que los pulsos cortos (ns) de alta potencia no producen mucha evaporación, sino que extraen una pequeña cantidad de material de la superficie. Para estos pulsos la eficiencia del acoplamiento de energía del láser con el blanco decae conforme aumenta la densidad de energía [91], debido al apantallamiento del láser.

Por otro lado, para pulsos de duración de μs y ns, la interacción con el blanco es a través de calentamiento, derretimiento y evaporación. Si la duración del pulso es más corta que el tiempo de inicio del plasma, se obtiene evaporación directa y la posibilidad de hacer agujeros con precisión.

La respuesta física de un material sujeto a un pulso láser intenso depende de la energía depositada por unidad de tiempo y volumen. La disipación de calor en la superficie de un sólido ocurre en un intervalo del orden de 100 fs. Por tanto, para un pulso láser de duración de ns, hay suficiente tiempo durante el pulso para que el sistema regrese al equilibrio.

⁸La composición de un material en un sentido amplio se refiere a los elementos que lo constituyen. Sin embargo, en ablación láser el término se usa en referencia a la estequiometría de la composición.

⁹La estequiometría es la relación cuantitativa entre los elementos (concentraciones relativas) que forman un compuesto.

Longitud de onda

La longitud de onda del láser tiene un efecto tanto en la formación y las propiedades del plasma como en la interacción del láser con la materia. Las longitudes de onda cortas corresponden a fotones con mayor energía para el rompimiento de enlaces y la ionización. Por ejemplo, un fotón con $\lambda = 193$ nm tiene una energía de 6.4 eV, mientras que un fotón con $\lambda = 1064$ nm tiene una energía de 1.16 eV. Para la mayoría de los materiales la energía de enlace es de unos pocos electrón-volts. Cuando la energía de la radiación incidente es mayor que la energía de enlace, ocurre la foto-ionización y los mecanismos no térmicos juegan un papel importante en la ablación. En general, mientras más corta es la longitud de onda, mayor es la *tasa de ablación*. Este parámetro cuantifica la cantidad de masa expulsada por pulso, por unidad de área. También es un indicador indirecto de la eficiencia del acoplamiento de la energía del láser con el blanco.

Las longitudes de onda largas son mejor absorbidas en el plasma, debido a que la absorción es proporcional con λ^2 . Esto produce el efecto de apantallamiento del láser. Para longitudes de onda cortas, un mayor porcentaje de la energía del láser alcanza al blanco.

1.5.1.2. Expansión del plasma

Después que termina el pulso láser, el plasma continúa su expansión en el ambiente. En condiciones típicas, con una fluencia de $1 - 10$ J/cm² y el láser enfocado en una superficie de $0.01 - 0.1$ cm², el número de partículas expulsadas de un metal está en el rango de $10^{15} - 10^{16}$ átomos por pulso. Esto produce una pluma de densidad $10^{19} - 10^{20}$ átomos/cm³ y una temperatura de $2 - 3$ eV [6, 94]. La pluma se mueve típicamente con una velocidad de $10 - 20$ km/s a presión atmosférica [5, 110, 10]. Los fuertes gradientes de temperatura y presión en la dirección axial de la pluma, en comparación con los gradientes correspondientes en la dirección lateral, dan lugar a una razón de expansión mayor en la dirección del haz incidente, pues la energía proviene de esa dirección, y se obtiene una expansión con forma de puro.

Durante su expansión, el plasma se enfría y, decae conforme sus constituyentes ceden su energía en distintas formas. Los iones y los electrones se recombinan para formar átomos neutros, algunos de los cuales se recombinan para formar moléculas. La energía se escapa mediante radiación y conducción. El proceso de expansión es influenciado por las propiedades iniciales del plasma y por el medio. Las propiedades del plasma (densidad de electrones, temperatura y velocidad de expansión) inicialmente dependen en gran parte de las propiedades del láser. El tamaño, la velocidad de propagación, la estabilidad, la energía y las propiedades de emisión del plasma dependen del ambiente en el cual se expande.

El plasma se expande normal a la superficie del blanco a una velocidad supersónica ya sea en vacío o en un ambiente gaseoso. En vacío, el plasma se expande libremente y alcanza una velocidad final constante. El proceso puede considerarse en buena aproximación, adiabático. La expansión es adiabática hasta aproximadamente $1 \mu\text{s}$ después de que termina el pulso. Después de ese tiempo, la emisión de líneas es el principal mecanismo de pérdida de energía e influye en la disminución de la temperatura del plasma.

Cuando la ablación ocurre en un ambiente líquido o gaseoso, la masa expulsada comprime al medio circundante y produce ondas de choque. La formación de estas ondas no ocurre de manera abrupta, sino que es el resultado de una creciente interacción hidrodinámica entre la pluma y el gas. Una componente rápida de la pluma se mueve a través del gas como una expansión libre, mientras que una componente lenta actúa como un pistón sobre el gas. Las colisiones entre los átomos de esta componente con los átomos y moléculas del gas producen

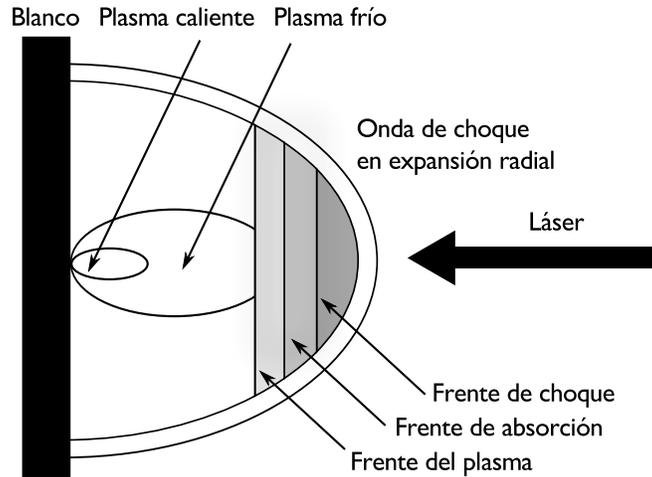


Figura 1.2: Regiones de interés en la expansión de un plasma en un medio. Dependiendo de la irradiancia del láser se modifica la extensión y la ubicación de estas regiones.

excitación de los átomos en la frontera entre la pluma y el gas. La componente rápida comprime al gas lejos del blanco y por tanto se liberan una onda de choque interna y una externa. La velocidad de la onda de choque externa es aproximadamente igual a la velocidad del frente de ionización. Durante la propagación de esta onda, disminuyen la densidad, la temperatura y la velocidad. La degeneración de la onda de choque en una onda de sonido ocurre cuando su velocidad es comparable con la velocidad del sonido en el medio gaseoso.

La interacción de la pluma con el medio reduce la velocidad de expansión del plasma, ya que se transfiere energía al gas ambiental mediante conducción térmica, transferencia radiante, y calentamiento por la onda de choque. Al mismo tiempo, el ambiente realiza trabajo sobre el vapor, por lo que su temperatura es mayor que en el caso de una expansión libre. El ambiente favorece o impide el acoplamiento de la energía del láser con el plasma. Por ejemplo, si se produce un plasma en el gas antes de que se evapore la muestra, ocurre el fenómeno de apantallamiento del láser [54].

Los tres modelos para la propagación y expansión del plasma son, ondas de combustión sostenidas por láser (LSC), ondas de detonación sostenidas por láser (LSD) y ondas de radiación sostenidas por láser (LSR). Difieren en sus predicciones de la opacidad del plasma y la transferencia de energía del plasma al medio ambiente. Para entender en qué consiste cada uno, consideremos la formación de un plasma sobre una superficie plana y que se expande en la dirección del láser, como se muestra en la Figura (1.2). Existen tres regiones importantes, el frente del plasma, el frente de la onda de choque y el frente de absorción.

Para irradiancia baja, se forman ondas LSC. El frente de la onda de choque adelanta al frente de absorción, que está acoplado con el frente del plasma. La onda de choque produce un incremento de la densidad, la presión y la temperatura del gas. El frente del plasma y la zona de absorción se propagan dentro del gas y se produce una onda LSC. Se ha encontrado [88, 58, 57] que el mecanismo responsable de este fenómeno es la transferencia radiante del plasma caliente al gas frío a presión alta.

Para irradiancia intermedia, el frente de la onda de choque es suficientemente fuerte y el gas comprimido está suficientemente caliente como para absorber radiación del láser sin requerir una transferencia adicional de energía del plasma. Como consecuencia, la zona de absorción está justo detrás del frente de la onda de choque y ambos están delante del frente del plasma. Este modelo se llama onda LSD en analogía con las

detonaciones químicas.

Para irradiancia alta, la radiación del plasma es suficiente para calentar la atmósfera frente a él, hasta que ésta comienza a absorber radiación del láser. Como consecuencia, la zona de absorción se acopla con el frente del plasma. Este modelo se llama onda LSR.

Cuando la irradiancia incidente no es mucho mayor que el umbral de ablación, el plasma está en el régimen LSD. Para irradiancias mayores, el plasma es descrito mejor por una onda LSR.

La presión ambiental tiene un efecto importante en la expansión del plasma y la intensidad de emisión. Para presiones bajas (< 1 mbar), el vapor se expande casi libremente y la parte externa del plasma se enfría debido a que pierde energía. Si se reduce la presión hasta 10^{-3} Torr, disminuye la intensidad de la emisión debido a que se reducen las colisiones, mediante las cuales se excitan las especies. Por otro lado, si la presión ambiental es mayor que 1 mbar, la pérdida de energía se reduce y la energía se distribuye de manera más uniforme en el plasma. En general, aumentar la presión ambiental resulta en los siguientes efectos: (1) un incremento de la fluorescencia de todas las especies debido a colisiones en el frente de expansión; (2) la frontera de la pluma se define, indicando la existencia de un frente de choque; (3) una propagación más lenta de la pluma relativa a la propagación en vacío, resultando en su (4) confinamiento espacial.

Una vez que la presión en la pluma es igual a la presión del medio ambiente se detiene la expansión. El tiempo que tarda este proceso es del orden de microsegundos. La distancia final determina el volumen de la pluma.

1.5.1.3. Formación de partículas

Una cantidad importante de la masa expulsada del blanco no es vapor excitado, sino partículas. La formación de partículas ocurre debido a la condensación del vapor, a la expulsión de partículas líquidas y al desprendimiento de partículas del blanco. Cuando la pluma se enfría por debajo del punto de ebullición del material, los átomos se condensan y forman nanopartículas, cuyo tamaño es determinado por el tiempo de enfriamiento y la densidad de la pluma. La condensación comienza cuando la temperatura de la pluma alcanza el punto de ebullición del material (~ 3000 K) y termina cuando la temperatura de la pluma es la temperatura de condensación del material ($< 2,000$ K). La expulsión de partículas líquidas ocurre por la acción de fuerzas debidas a un gradiente de presión dentro de la pluma. La emisión de partículas sólidas ocurre debido a gradientes de esfuerzos térmicos en el proceso de calentamiento; los esfuerzos térmicos rompen la muestra en partículas de forma irregular.

1.6. Radiación y espectroscopía

1.6.1. Transiciones electrónicas y espectros

En un sistema atómico (átomos, moléculas, iones, plasmas) se emiten y se absorben fotones durante las transiciones electrónicas de un estado de energía a otro. La absorción de un fotón es acompañada por la excitación de un átomo, mientras que, cuando un átomo excitado decae, emite un fotón, cuya energía es la energía de excitación del átomo.

En 1917, Einstein estudió los procesos de excitación y decaimiento de un sistema de átomos a temperatura T en equilibrio termodinámico con radiación electromagnética. Si se consideran dos niveles de energía de un

átomo, E_1 y E_2 con poblaciones N_1 y N_2 cm^{-3} respectivamente, un átomo absorbe o emite un fotón con energía $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ mediante tres tipos de procesos:

1. Un electrón con energía E_2 puede decaer espontáneamente a un estado con energía E_1 emitiendo un fotón de energía $h\nu_{21}$. La probabilidad por segundo de que ocurra esta transición es A_{21} y el número de transiciones por segundo y por centímetro cúbico es $A_{21}N_2$.
2. Bajo la influencia de radiación externa con densidad $\rho(\nu_{12})$, un electrón puede absorber un fotón con energía $h\nu_{12}$ y pasar de un nivel con energía E_1 a uno con energía E_2 . La probabilidad por segundo de que ocurra esta transición es ρB_{12} y el número de transiciones es $\rho B_{12}N_1 \text{seg}^{-1} \text{cm}^{-3}$.
3. Un electrón en el estado E_2 puede decaer a un estado E_1 en presencia de radiación externa con densidad $\rho(\nu_{21})$. Este proceso se conoce como emisión estimulada y es el principio de funcionamiento del láser. La probabilidad por segundo de que ocurra esta transición es ρB_{21} y el número de transiciones es $\rho B_{21}N_2 \text{seg}^{-1} \text{cm}^{-3}$.

Las líneas espectrales se caracterizan por tres propiedades: intensidad, forma y longitud de onda. Estas propiedades dependen tanto de la estructura de los átomos como del ambiente que los rodea, como se explica a continuación.

Intensidad

La intensidad observada de las líneas espectrales depende de dos factores. El primero, es la probabilidad de que ocurra la transición, la cual está relacionada con propiedades intrínsecas del átomo (coeficientes A_{12} , B_{12} , B_{21} de Einstein). El segundo, depende de las condiciones de excitación. Cuando el medio que emite radiación es tal que un fotón producido por emisión espontánea tiene una baja probabilidad de ser reabsorbido, se dice que el medio es ópticamente delgado.

Fundamentalmente, un plasma es ópticamente delgado si la radiación emitida atraviesa y escapa del plasma sin sufrir una absorción significativa, es decir, el coeficiente de absorción es pequeño. En estas condiciones, la intensidad L de la radiación emitida por un plasma homogéneo está dada por,

$$L_\lambda(0, \lambda) = \frac{\epsilon_\lambda(\lambda)}{\kappa(\lambda)} \{1 - \exp[-\tau(-l, \lambda)]\} \approx \epsilon(\lambda)(-l) \quad (1.18)$$

donde $\epsilon_\lambda(\lambda)$ es la emisividad del plasma, $\kappa(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del plasma, $\tau(-l, \lambda)$ es la profundidad de penetración óptica y l es la longitud del plasma. Existen varios métodos para determinar el grosor óptico del plasma. Las líneas persistentes¹⁰ tienen intensidades relativas bien conocidas, algunas veces calculadas usando la teoría de física atómica y otras veces determinadas experimentalmente. Cuando la re-absorción es notable, las intensidades observadas difieren de los valores esperados. Las líneas espectrales que provienen de transiciones entre el nivel excitado más bajo del átomo y el estado base se llaman líneas de resonancia. La luz emitida por estas líneas tiene una gran probabilidad de reabsorción en el plasma, un fenómeno llamado auto-absorción.

¹⁰Las líneas de mayor intensidad son llamadas líneas persistentes, ya que siempre están presentes en el espectro de emisión de un elemento, aún cuando éste se encuentra en concentraciones bajas.

Forma y longitud de onda

En el caso ideal de un átomo libre, la intensidad de la radiación de una línea tiene una distribución lorentziana de la forma,

$$I(\nu) = I_0(\gamma/4\pi)^2/[(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2] \quad (1.19)$$

donde I_0 es la intensidad de la frecuencia central ν_0 del perfil y γ es la constante de amortiguamiento de la radiación, relacionada con el tiempo de vida del estado excitado. Esta distribución de la intensidad en un intervalo de frecuencias se conoce como ancho natural de línea y $\gamma/2\pi$ es llamado ancho a la mitad de la altura Ancho a la mitad de la altura (FWHM). Excepto para densidades atómicas muy bajas, el átomo no se puede considerar libre y debido a colisiones se modifica el perfil de línea. En las colisiones con partículas neutras, si el tiempo promedio entre colisiones es τ_c , el ensanchamiento de la línea es un perfil lorentziano de la forma,

$$I(\nu) = \frac{\tau_c}{\pi} \left(\frac{1}{1 + 4\pi^2\tau_c^2(\nu - \nu_0)^2} \right) \quad (1.20)$$

Asimismo, el perfil de línea se modifica debido al efecto Doppler, ya que la absorción resonante a la frecuencia ω_0 es posible para una frecuencia no resonante ω , si el átomo se mueve con una velocidad v que satisface

$$\omega[1 \pm (v/c)] = \omega_0 \quad (1.21)$$

El ensanchamiento Doppler produce un perfil gaussiano dado por,

$$I(\omega) = \frac{1}{\omega_0} \left(\frac{Mc^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{Mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2 \right] \quad (1.22)$$

donde M es la masa del átomo y

$$(\Delta\omega)_{FWHM} = 2\omega_0 \left(\frac{2k_B T \ln 2}{Mc^2} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

Cuando el átomo está rodeado por un plasma denso, los mecanismos de ensanchamiento descritos arriba son despreciables en comparación con el ensanchamiento causado por las partículas cargadas, llamado ensanchamiento Stark. La interacción entre el átomo y los campos eléctricos de los electrones y los iones está descrita por el efecto Stark, por virtud del cual los niveles de energía del átomo se separan y se desplazan, respecto a sus valores en ausencia de un campo eléctrico. Esta perturbación de los niveles de energía es lineal con $|\vec{E}|$ para el átomo de hidrógeno y cuadrática para los demás átomos. Asumiendo que el desplazamiento en los niveles de energía depende de la energía de excitación del átomo así como de la separación entre el átomo y la fuente del campo eléctrico, entonces el centro de la línea ν_0 se desplaza a $\nu(r)$ de manera que,

$$\Delta\nu(r) = \nu_0 - \nu(r) = (1/h)[\Delta E_2(r) - \Delta E_1(r)] \quad (1.24)$$

En la relación (1.24) se observa que un valor positivo de ΔE resulta en un desplazamiento negativo del nivel de energía correspondiente. Un valor positivo de $\Delta\nu(r)$ corresponde a un desplazamiento del centro de la

línea hacia el rojo y un valor negativo indica un desplazamiento hacia el azul. El efecto Stark lineal, separa los niveles simétricamente, resultando en un ensanchamiento simétrico de la línea y sin desplazar su centro. El efecto Stark cuadrático produce un ensanchamiento asimétrico y el centro de la línea se desplaza hacia longitudes de onda mayores. El efecto del ensanchamiento Stark (en nm) en el FWHM de una línea está dado por

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{1/4} [1 - BN_D^{-1/3}]w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (1.25)$$

En la ecuación (1.25), B es un coeficiente igual a 1.2 para líneas de especies iónicas o igual a 0.75 para líneas de especies neutras, w es el parámetro de impacto de los electrones cuantificado como la mitad del ancho a la mitad de la altura (HWHM) y A es el parámetro de ensanchamiento debido a la interacción con iones. El primer término del lado derecho corresponde a la interacción con electrones, mientras que el segundo corresponde a la interacción con iones; n_e es la densidad de electrones (cm^{-3}) y N_D es el número de partículas en la esfera de Debye (ecuación (1.11)). En condiciones típicas, la contribución de los iones al ensanchamiento de la línea es despreciable y la ecuación (1.25) se reduce a

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (1.26)$$

En general, todos los mecanismos de ensanchamiento están presentes de manera simultánea y el perfil de línea es la convolución de los distintos perfiles mencionados.

1.6.2. Emisión y absorción de radiación en el plasma

La absorción de radiación, que acompaña la formación del plasma y la emisión de radiación del plasma caliente, son producidas por distintas transiciones electrónicas: ligado-ligado, ligado-libre y libre-libre. Estas transiciones están representadas esquemáticamente en la Figura (1.3), donde el nivel de energía cero separa los estados ligados (energía negativa) de los estados libres (energía positiva). En los estados ligados, la energía del electrón sólo toma valores discretos. En un estado libre, la energía del electrón puede tomar cualquier valor, es decir, el espectro de energía es continuo.

En las transiciones ligado-ligado, un fotón con energía $E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$ es emitido cuando un electrón decae de un estado ligado con mayor energía (E_2) a otro estado ligado con menor energía (E_1), o bien ocurre el proceso inverso debido a la absorción de un fotón con energía $E = h\nu$. En un espectro, estos procesos se observan como líneas de emisión o líneas de absorción.

En las transiciones ligado-libre, un fotón es emitido cuando un electrón libre es capturado por un ion en el proceso llamado fotorecombinación, mientras que en el proceso inverso, llamado fotoionización, un electrón ligado absorbe un fotón con la energía suficiente para liberarse del potencial del átomo. El excedente de energía por encima de la energía de ionización del electrón, se transforma en energía cinética del electrón libre. Dado que la energía de un electrón libre puede tener cualquier valor positivo, estas transiciones producen espectros continuos de emisión y absorción. Estos espectros muestran discontinuidades llamadas bordes de recombinación, pues sólo se emiten fotones cuya energía es mayor que la energía de ionización del átomo.

En las transiciones libre-libre, un electrón libre que colisiona con un ion puede emitir un fotón sin perder toda su energía cinética, de manera que permanece libre, o bien puede absorber un fotón y adquirir una mayor

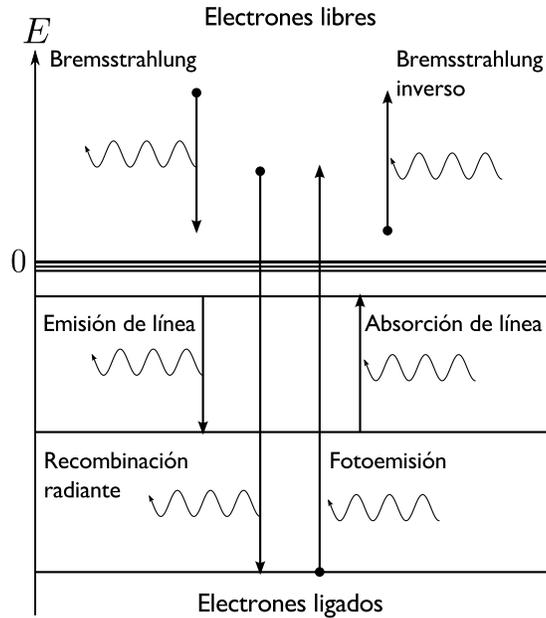


Figura 1.3: Transiciones electrónicas involucradas en la absorción y emisión de radiación en un átomo.

energía cinética. Estas transiciones se denominan Bremsstrahlung¹¹ (radiación de frenado) y Bremsstrahlung inverso, ya que el electrón es frenado (acelerado) en el campo eléctrico del ion y pierde (gana) energía en el proceso de radiación. Los espectros de emisión y absorción de estos procesos son continuos. Es importante mencionar que también pueden ocurrir estos procesos en la colisión de un electrón libre con un átomo neutro. Sin embargo, debido a que el campo eléctrico del átomo decae rápidamente con la distancia, el electrón debe pasar muy cerca del átomo para que ocurra emisión o absorción de radiación. La probabilidad de que ocurran estos procesos es mucho menor que la probabilidad de que ocurran las colisiones con un ion. Por otro lado, en los plasmas inducidos por láser, los electrones de alta energía tienen caminos libres medios largos y pueden penetrar en el blanco. Esto modifica el espectro de la radiación de frenado, ya que los electrones son frenados como resultado de su interacción con la materia sólida [59].

El inicio de la formación del plasma sobre la superficie del blanco comienza en el vapor caliente. Primero, la absorción de radiación del láser se da por el mecanismo de Bremsstrahlung inverso de electrones y partículas neutras. Cuando se han generado suficientes electrones, el mecanismo de absorción dominante es Bremsstrahlung inverso de electrones e iones. Cuando esto ocurre, parte del láser calienta al plasma, lo cual resulta en un incremento de la duración y la intensidad de las líneas de emisión. Si la radiación incidente es de longitud de onda corta, también contribuye la foto-ionización de estados excitados.

Después de la formación del plasma se observa un espectro continuo y muy intenso. La radiación continua se origina cerca de la superficie del blanco. Conforme el plasma se expande lejos del blanco, se enfría y la emisión es dominada por líneas. Estas líneas están superpuestas en la emisión continua. El espectro de líneas indica la presencia de átomos altamente ionizados así como átomos neutros. Las especies con un grado mayor de ionización se encuentran cerca del centro del plasma, mientras que las especies con baja ionización y las especies neutras se observan en las regiones externas del plasma. Los espectros de átomos neutros se originan en una mayor región del espacio, indicando que la emisión de átomos neutros domina cuando el plasma se

¹¹Palabra proveniente del alemán formada por la composición del verbo bremsen (frenar) con el sustantivo Strahlung (radiación).

ha expandido y enfriado.

La variación temporal de la intensidad de las líneas en condiciones de presión atmosférica indica que los estados con mayor ionización ocurren temprano en la formación del plasma, mientras que los estados con menor ionización se observan aproximadamente 500 ns después de la formación del plasma, en concordancia con la ecuación de Saha(1.9). La emisión de líneas atómicas y moleculares ocurre después de $\sim 1 \mu\text{s}$. Para tiempos posteriores, las líneas de emisión moleculares observadas, provienen de la recombinación de especies en el plasma. Las razones de decaimiento de la emisión continua y de líneas son distintas. La emisión continua decae más rápido, por lo cual es necesario registrar la emisión después de cierto tiempo, para obtener información de la emisión de líneas y poder analizar la composición del plasma.

Es importante destacar que la mayoría de las transiciones atómicas involucradas tienen tiempos de vida de ~ 10 ns, sin embargo, son observadas muchos microsegundos después de que terminó el pulso. Por tanto, la emisión del plasma no es una consecuencia directa de la foto-excitación. Los espectros de emisión muestran el resultado de la excitación por colisiones con electrones, que ocurrieron a ~ 10 ns de la observación [78]. Aparte de la fracción que se excita mediante colisiones, la mayor parte de las especies del plasma permanecen en su estado base después de la expansión inicial y por tanto no se observan en el espectro de emisión. Los átomos e iones en su estado base se observan en un espectro de absorción.

1.6.3. Técnicas de diagnóstico de plasmas

La principal técnica de diagnóstico de plasmas consiste en investigar la relación entre las propiedades del plasma y las características de las líneas espectrales. La fotografía rápida complementa a esta técnica, permitiendo estudiar la propagación y la morfología del plasma. Otras técnicas de diagnóstico incluyen las sondas de Langmuir, que se utilizan para medir las densidades electrónicas; Schlieren y otras técnicas interferométricas para medir cambios en el índice de refracción del medio; y la inversión de Abel, que permite conocer propiedades del plasma por capas.

1.6.3.1. Espectroscopía óptica de emisión

La espectroscopía de emisión se utiliza principalmente para identificar especies en un plasma a partir de tablas de líneas atómicas y bandas moleculares¹². Cuando se hace referencia a los constituyentes del plasma, es importante distinguir entre los elementos químicos y las especies que corresponden a distintas etapas de ionización del mismo elemento. Por convención, la notación espectroscópica indica las especies neutras y las especies ionizadas una vez del elemento Cu, por ejemplo, como Cu I y Cu II respectivamente. Es importante mencionar que los átomos de los no-metales son más difíciles de excitar que los átomos de los metales debido a que tienen un potencial de ionización más alto.

Para registrar el espectro, se utiliza un prisma o una rejilla de difracción como elemento dispersivo. En un espectrómetro típico, una rendija estrecha permite la entrada de la luz colectada del plasma hacia el elemento dispersivo¹³. Cuando se utiliza una rejilla cóncava no se requieren espejos ni lentes para colimar y enfocar la luz. Si se coloca una rendija de salida en el plano focal de la rejilla con un tubo fotomultiplicador detrás, las

¹²Los espectros integrados en el tiempo son adecuados para esta tarea, sin embargo, se necesitan espectros resueltos espacial y temporalmente para inferir el tiempo de vuelo de las especies así como sus poblaciones, como se mencionó en la sección anterior.

¹³La capacidad del espectrómetro para separar dos longitudes de onda cercanas espacialmente, llamada poder de resolución espectral, depende del ancho de la rendija para un elemento dispersivo dado.

líneas espectrales son registradas rotando el elemento dispersivo. De manera alternativa se utiliza una placa fotográfica o una cámara con sensor CCD para registrar varias líneas de manera simultánea. Las longitudes de onda de las líneas se deben medir con exactitud. Por ello, se debe calibrar el espectrómetro usando alguno de los estándares o las bases de datos de longitudes de onda de átomos. Los perfiles de línea obtenidos con un espectrómetro contienen una contribución de la resolución del instrumento. Por tanto, se debe hacer una deconvolución de los perfiles medidos antes de analizarlos para obtener parámetros del plasma. Sin embargo, generalmente no es necesario tomar en cuenta este aspecto, ya que usualmente se compara la intensidad de una línea espectral estándar con la línea emitida por el material bajo estudio.

Existen dos razones importantes para determinar los perfiles de línea de las líneas emitidas por un plasma. La primera, es que a partir de los perfiles de línea se pueden cuantificar las propiedades físicas del plasma. El ancho de las líneas está relacionado con la temperatura¹⁴ del plasma y la densidad electrónica. La forma de las líneas y su desplazamiento permite determinar el mecanismo principal de ensanchamiento. La segunda, es determinar los coeficientes de absorción y de emisión estimulada, los cuales dependen de las densidades de los átomos y del perfil de línea.

La espectroscopía de emisión o absorción de plasmas inducidos por láser muestra que, el ancho de línea de las líneas observadas es notablemente mayor que el ancho natural ($\sim 10^{-4}\text{Å}$). Por ejemplo, un espectrómetro de alta dispersión tiene una resolución de 0.1 Å y las líneas espectrales observadas cerca del blanco tienen un FWHM de varios angstroms y además están desplazadas. Por otro lado, la intensidad y la forma de las líneas espectrales varía como función de la distancia del punto de observación al blanco y del tiempo de observación después del pulso. Además, la auto-absorción de la emisión del plasma caliente en el vapor frío que lo rodea afecta la forma de los perfiles observados, lo cual dificulta la interpretación de la altura y el ancho de las líneas.

1.6.3.2. Fotografía

La fotografía y otras técnicas de captura de imagen añaden otra dimensión al diagnóstico del plasma proporcionando imágenes bidimensionales de la propagación tridimensional de la pluma. Cámaras rápidas con obturadores electrónicos y convertidores de imagen se utilizan para captar la emisión de la pluma, como por ejemplo, fotografía por cuadros de alta velocidad, fotografía ICCD y fotografía de centelleo. Las fotografías tomadas con estas técnicas son extremadamente útiles para estudiar tanto plumas de ablación en vacío como los complejos fenómenos hidrodinámicos asociados con la propagación de la pluma en un gas ambiental. La fotografía por cuadros de alta velocidad (con una resolución de 10 ns) ha sido aplicada para estudiar la propagación de la pluma en un gas desde 1963, cuando Ready [43] estudió la ablación de grafito en aire con pulsos con un FWHM de $\sim 20\text{ ns}$.

1.7. Caracterización de materiales por medio de LIBS

En espectroscopía de rompimiento inducido por láser¹⁵ (LIBS), introducida por Brech y Cross en 1962 [15], el plasma es producido por un pulso láser de alta potencia, enfocado. En la configuración típica, la radiación de

¹⁴La temperatura del plasma se puede estimar midiendo las intensidades relativas para distintas frecuencias de transición en el mismo átomo o ion, siempre que se conozcan las probabilidades de transición.

¹⁵El grupo de Radziemski y Cremers [86] fue el primero en acuñar el término LIBS en los años ochenta.

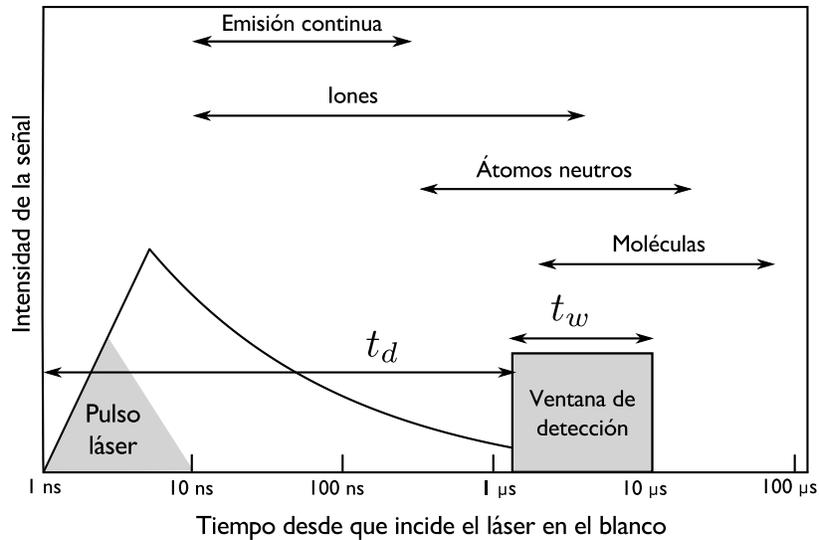


Figura 1.4: Esquema de la evolución temporal de un plasma analizado con LIBS. Las escalas de tiempo mostradas son apropiadas para un plasma generado en aire a presión atmosférica por un láser de Nd:YAG, que emite en 1064 nm un pulso con duración de 5 a 10 ns.

un solo láser es enfocada sobre la muestra y la emisión del plasma es colectada usando un telescopio y/o una fibra óptica, de manera que se forma una imagen del plasma sobre la rendija de entrada de un espectrómetro, a la salida del cual una cámara ICCD es usada como detector. En la mayoría de los casos, la duración del pulso está en el rango de 5-10 ns y la fluencia es de 1 a 50 J/cm². Cada pulso láser permite hacer una medición, sin embargo, típicamente se promedian las señales de varios plasmas para incrementar la exactitud y la precisión de las mediciones, y para reducir el efecto de irregularidades en la superficie e impurezas en la composición de la muestra. Ya que con LIBS sólo se analiza una pequeña cantidad de material, la exactitud y la precisión de las mediciones depende considerablemente de la homogeneidad de la muestra.

Debido a que el plasma es producido por un láser pulsado, el espectro de emisión evoluciona rápidamente en el tiempo. Cuando se forma el plasma, la emisión es dominada por un continuo, cuya intensidad es independiente de la longitud de onda. Si se integra la luz del plasma en todo el periodo de emisión, el continuo interfiere con la detección de señales débiles de elementos poco abundantes en el plasma. Por tanto, las mediciones de LIBS se hacen típicamente utilizando detección resuelta en tiempo, es decir, se enciende el detector cuando la intensidad de emisión del continuo ha disminuido considerablemente pero las líneas atómicas aún están presentes. Los parámetros importantes para este tipo de detección se ejemplifican en la Figura (1.4), donde t_d es el tiempo transcurrido entre la formación del plasma y el inicio de la observación de la luz emitida y t_w es la duración del periodo de detección de luz. En esta figura también se observa la evolución temporal de las especies del plasma. Al principio, la ionización es alta y se observan líneas de emisión de iones, conforme ocurre la recombinación, se forman átomos neutros y después moléculas. Es importante mencionar que para LIBS, las partículas representan una pérdida de señal. Sin embargo, entendiendo los mecanismos de formación de partículas, se pueden ajustar los parámetros del láser para minimizar esta pérdida e incrementar la sensibilidad de las mediciones.

La luz emitida por el plasma normalmente es colectada en la dirección axial, es decir, en la dirección perpendicular a la superficie del blanco (X), debido a su simplicidad y reproducibilidad. Se ha encontrado que esta configuración es menos sensible a cambios en la distancia entre la muestra y la lente, los cuales ocurren

cuando distintos pulsos inciden en la misma región sobre el blanco creando un cráter. Aquí es importante hacer dos comentarios. Las variaciones en la distancia de la lente a la muestra pueden resultar en cambios en la cantidad de masa evaporada así como en cambios en la temperatura y la densidad electrónica del plasma, que a su vez, afectan las señales de los elementos [76]. Por otro lado, se ha encontrado que cuando el haz enfocado incide siempre sobre la misma región en la superficie del blanco, la señal de LIBS decae con el tiempo. Esta disminución se cree que se debe a la formación de una capa de óxido y un cráter, lo cual modifica las propiedades ópticas del blanco. Por tanto, para obtener señales reproducibles, las mediciones se deben hacer rotando la muestra con un motor para asegurar que en cada medición el láser incide sobre una región diferente. También se utiliza para este propósito una base de desplazamiento.

Otro arreglo usado para coleccionar la emisión del plasma es en la dirección perpendicular al láser (Z). Varios estudios han investigado la dependencia de la intensidad de emisión con la distancia del eje de observación al blanco. Kim et al [60] estudiaron la distribución espacial de la intensidad de emisión y encontraron que la mayor intensidad se observa a una distancia de 3 mm de un blanco en aire, con $t_d = 30\mu\text{s}$. Lee et al. [66] midieron la intensidad de emisión de plasmas generados sobre distintos blancos metálicos, en la dirección Z a lo largo de la dirección X , usando un sistema de integración temporal. Sus resultados indican que la región del plasma en la que se realizan las mediciones debe ser identificada cuidadosamente, pues depende del material.

LIBS, al igual que otros métodos de espectroscopía de emisión atómica (EEA), tiene dos ventajas importantes en comparación con métodos analíticos, que no están basados en EEA: permite detectar todos los elementos presentes en una muestra y además, de manera simultánea. Sin embargo, LIBS, como otros métodos analíticos, muestra los llamados efectos matriciales. Las propiedades físicas y la composición de la muestra afectan la señal de un elemento, de manera que cambios en la concentración de uno o más de los elementos que conforman la matriz alteran la señal del elemento, aun cuando la concentración del mismo permanezca constante. Por ejemplo, las intensidades de las señales de silicio en agua, en acero y en suelo son muy distintas, aun cuando la concentración del elemento es la misma en las tres matrices. Por otro lado, LIBS ofrece muchas ventajas en comparación con los métodos analíticos convencionales basados en EEA: simplicidad, análisis rápido o en tiempo real, no requiere preparación de la muestra, permite realizar análisis *in situ* requiriendo únicamente acceso óptico a la muestra; analizar gases, líquidos y sólidos; tiene mayor sensibilidad para algunos elementos (Cl, F); se puede adaptar a muchos escenarios (industria, laboratorio, exterior); el plasma se puede formar en condiciones, en que no es posible formar un plasma convencional.

No obstante las ventajas que ofrece y el éxito que ha tenido LIBS, es una técnica con una sensibilidad menor que la de otras técnicas tradicionales de análisis, tales como Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [65, 40, 71, 32, 29]. Los límites de detección (LD)¹⁶ para todos los elementos, excepto los más fáciles de determinar, son del orden de partes por millón o hasta cientos de partes en mil millones para LIBS con un solo pulso de ns, y las desviaciones estándar relativas (%DER)¹⁷ están entre cinco y diez por ciento para los análisis más sencillos. Se han realizado muchos estudios con el propósito de mejorar la sensibilidad y la

¹⁶El límite de detección (LD) es la concentración c_L más pequeña de un analito que un procedimiento analítico puede detectar con un cierto nivel de confianza. En el caso de métodos que usan una curva de calibración, el LD se define como la concentración del analito que produce una respuesta con un factor de confianza k mayor que la desviación estándar de la señal del blanco s_b ,

$$c_L = k s_b m$$

donde m es la pendiente de la recta de calibración y en este caso, se entiende por blanco el espécimen en el que no existe el componente bajo estudio. Por lo general se elige un factor $k = 3$, que corresponde a un nivel de confianza de 95%.

¹⁷%DER = $100\% \times (\sigma/M)$, donde σ y M son la desviación estándar y la media aritmética de un conjunto de datos respectivamente.

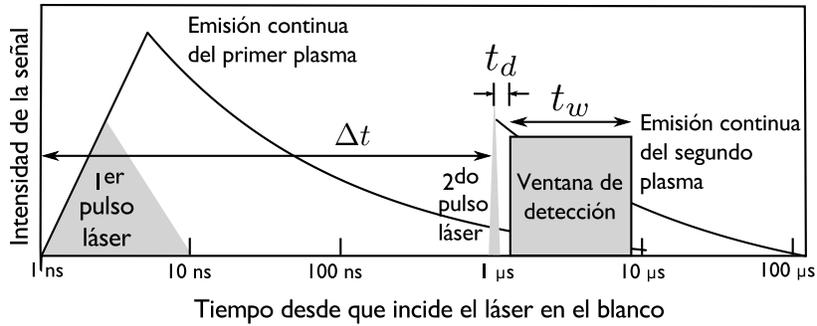


Figura 1.5: Esquema temporal de un análisis con LIBS con doble pulso. El retardo entre los pulsos es Δt , el tiempo transcurrido entre el segundo pulso y el inicio de la detección es t_d y el ancho de la ventana de detección es t_w .

precisión de LIBS [3, 25, 21, 20, 45, 38], que han llevado a la implementación de LIBS con múltiples pulsos, lo cual resulta en señales de emisión de mayor intensidad y una mejor razón señal-ruido [98, 101, 7, 103]. En la siguiente sección se explican algunas configuraciones de LIBS con doble pulso.

1.7.1. LIBS con doble pulso

Existen distintas configuraciones geométricas y métodos para generar los dos pulsos:

- Pulsos colineales generados durante un disparo de la lámpara de bombeo del láser
- Haces colineales de dos láseres, enfocados en la misma región sobre el blanco
- Haces ortogonales, donde típicamente uno es perpendicular y el otro es paralelo a la superficie:
 - Si el pulso del haz paralelo se genera primero, forma un plasma en la atmósfera encima del blanco (pre-ablación)
 - Si el pulso del haz paralelo se genera segundo, calienta el material evaporado por el primer pulso (re-calentamiento)

En estas configuraciones, los pulsos están separados temporalmente por un intervalo Δt de ns o incluso μs . La Figura (1.5) muestra el intervalo Δt , así como el retardo t_d entre la formación del segundo plasma y el inicio del periodo de observación, cuya duración es t_w .

El primer uso de LIBS con doble pulso fue reportado por Cremers *et. al.* [29]. En sus experimentos, produjeron dos plasmas colineales (Figura 1.6a) sobre la misma región en el blanco, separados temporalmente por $40 \mu\text{s}$. De esta manera, mejoraron los límites de detección para elementos alcalinos en solución acuosa por varios órdenes de magnitud en comparación con los obtenidos con un solo pulso. Sin embargo, el análisis con LIBS con doble pulso permaneció como una curiosidad hasta que Sattmann [93] y Uebbing [113] utilizaron una configuración colineal y una configuración ortogonal de re-calentamiento (Figura 1.6b) para analizar sólidos a presión atmosférica. En el comienzo de esta década, LIBS con doble pulso se convirtió en un foco de investigación. Varios autores publicaron sus investigaciones usando la configuración colineal [24, 98, 23, 106] y otros describieron y caracterizaron la recién creada configuración ortogonal de pre-ablación (Figura 1.6c) [100, 102, 101, 103, 7]. Con esta configuración se han obtenido intensificaciones (cociente entre la señal de doble

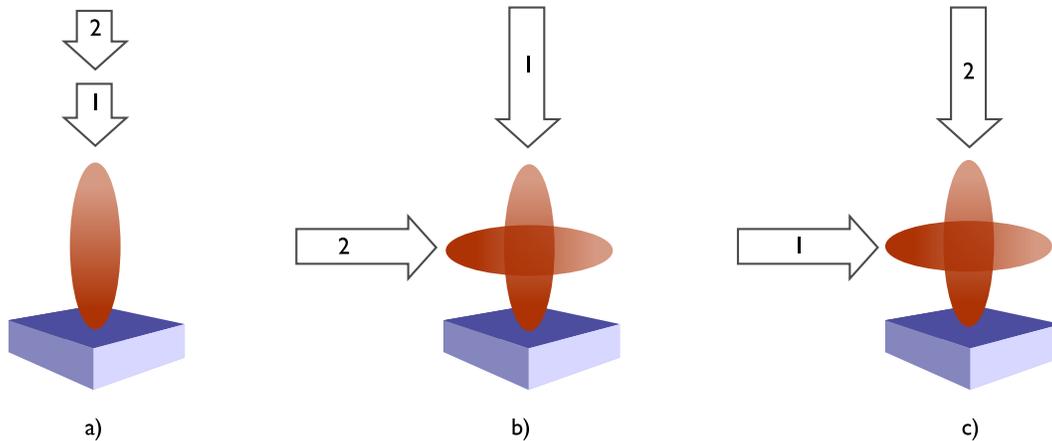


Figura 1.6: Configuraciones típicas de LIBS con doble pulso: colineal a) y ortogonal, recalentamiento b) y pre-ablación c). Los números indican el orden en que se disparan los pulsos láser.

pulso y la señal con un solo pulso) de hasta cien veces. Es importante destacar que la mayoría de los estudios de LIBS con doble pulso se han realizado usando una configuración colineal [93, 77, 85, 29, 99, 104, 106], con la cual la intensidad de las líneas de emisión de átomos neutros se incrementa en un factor de hasta diez.

Los experimentos han mostrado que el incremento observado en la intensidad de emisión, depende del retardo entre pulsos y también de la energía, la duración y la longitud de onda de los láseres utilizados [29, 93, 103, 98, 113, 106, 23]. Se han sugerido distintas explicaciones a este incremento en la intensidad incluyendo una mayor eficiencia en la ablación (incremento del volumen de material extraído por pulso), debido a que se reduce el efecto de apantallamiento del láser; calentamiento de la superficie del blanco y sus alrededores; y confinamiento del segundo plasma en una región de baja densidad generada por la onda de choque del primer plasma [26, 44, 30]. No obstante, los mecanismos físicos involucrados en este fenómeno todavía no se conocen bien. A pesar de que la mayoría de los experimentos se han realizado a presión atmosférica tanto con dos haces colineales como con dos haces ortogonales, se ha encontrado que en el primer caso, el incremento en la intensidad de emisión disminuye con la presión del ambiente. Inclusive, a presiones menores que cierto valor, la intensidad con la configuración de doble pulso es menor que con un solo pulso. [4, 41, 31, 84].

En años recientes, se han publicado pocos artículos que aborden la dependencia de la señal de doble pulso con la presión del gas ambiental. Uebbing et al [113] utilizaron la configuración ortogonal de re-calentamiento en una atmósfera de argón a una presión de 140 a 220 hPa. Encontraron que una elección adecuada de las condiciones ambientales resulta en una mejor reproducibilidad de las mediciones.

Cristoforetti et al [41, 31] estudiaron el efecto de la presión ambiental en la configuración colineal. En el primer trabajo, las mediciones fueron realizadas en un rango de presiones desde 0.1 hasta 760 Torr. Para presiones mayores que 100 Torr, la señal de doble pulso es mayor que la obtenida con un solo pulso de la misma energía total, alcanzando un factor de intensificación de hasta 4.5 para condiciones atmosféricas. Para presiones menores que 100 Torr, se observa una ligera desintensificación. En el segundo trabajo, usaron un rango de presión desde 0.13 hPa hasta condiciones atmosféricas ($\sim 10^5$ Pa). Encontraron que a presión atmosférica se obtiene un factor de intensificación de 2. Los autores atribuyen el incremento en la señal de doble pulso en comparación con la señal de un solo pulso a una mejora en la eficiencia de ablación, debido a que el segundo plasma es generado en un ambiente de baja presión establecido por el primer pulso, lo cual

reduce el efecto de apantallamiento del láser y por tanto una mayor cantidad de radiación del segundo pulso alcanza al blanco y extrae una mayor cantidad de masa.

Amal et al. [4] utilizaron la configuración colineal con tres presiones ambientales (0.7, 470 y 1000 hPa). Encontraron que para presiones bajas (0.7 hPa) la señal de doble pulso disminuye, sin embargo, para presiones altas obtuvieron un factor de intensificación desde 1 hasta 5. Peter et al. [84] utilizaron la configuración colineal en un rango de presiones desde 0.1 hasta 1013 mbar. Encontraron que la señal de doble pulso alcanza una mayor intensidad a presión atmosférica (1 bar). Sobral et al [97] utilizaron una configuración ortogonal distinta a las presentadas hasta ahora. En este arreglo, los dos plasmas son producidos en blancos distintos, colocados de manera que sus superficies son ortogonales entre sí, con un retardo temporal de μs . Las mediciones fueron realizadas a una presión de 6×10^{-4} Pa y se encontraron factores de intensificación mayores que 100.

Con la excepción del trabajo de Sobral et al, la mayoría de los estudios han encontrado una mayor intensificación a presión atmosférica. En los dos capítulos siguientes, se presentan las contribuciones de este trabajo a los estudios sobre la dependencia de la señal de doble pulso con la presión atmosférica, utilizando la configuración ortogonal de Sobral et al a una presión de 0.7 Pa. A diferencia de ese trabajo, en éste se utilizan dos blancos de distintos materiales, con el fin de distinguir el efecto de la interacción entre los plasmas en la emisión de distintas especies.

Capítulo 2

Métodos experimentales

En este trabajo, se utilizó la técnica de LIBS con doble pulso en la configuración de dos blancos ortogonales, presentada en Sobral et al [97], con el objetivo de determinar las condiciones experimentales bajo las cuales la señal de doble pulso se intensifica en comparación con un solo pulso de la misma energía, para una presión del orden de 10^{-3} Torr. Se estudió la dependencia de la intensificación con el retardo entre los dos láseres, la energía de salida de cada láser y la distancia del volumen de observación respecto de uno de los blancos.

Los experimentos se llevaron a cabo dentro de una cámara de vacío de acero inoxidable provista de tres ventanas de vidrio BK7, una ventana de cuarzo, un puerto de monitoreo de la presión, un puerto para la válvula de ventilación y un puerto de conexión al sistema de vacío. La presión al interior de la cámara se redujo hasta 0.7 Pa utilizando una bomba de vacío rotatoria y se midió con un medidor de presión tipo Pirani. Entre la cámara y la bomba se conectó una válvula que permite regular el flujo de aire. Después que la presión dentro de la cámara se ha reducido por debajo de la presión atmosférica y la bomba de vacío ha sido apagada, para poder abrir la cámara es necesario antes permitir la entrada de aire para que se nivelen las presiones interior y exterior, abriendo lentamente la válvula de ventilación.

Dentro de la cámara, aproximadamente en el centro, se colocaron un blanco de aluminio y un blanco de grafito. Cada blanco es un cilindro de 1.56 cm de diámetro y 2 mm de altura, montado sobre un motor de corriente directa para favorecer un desgaste uniforme de la superficie. Los dos motores son activados por un interruptor externo a la cámara. Los blancos están colocados de manera que la longitud de la línea que une la región de incidencia del láser sobre cada uno mide ~ 3.5 mm. El arreglo experimental se muestra en la Figura 2.1a¹.

	Nd:YAG	Excímero KrF
Longitud de onda (nm)	1064	248
Duración del pulso (ns)	8	30
Tasa de repetición (Hz)	5	5
Estabilidad de la energía (%)	<10	5
Distancia focal de la lente de enfoque (mm)	400	300

Tabla 2.1: Características de los láseres

A través de una de las ventanas de vidrio BK7 incide la radiación infrarroja del láser de Cristal de granate de itrio y aluminio con impurezas de neodimio (Nd:YAG) (Continuum Surelite I) con una longitud de onda

¹Una breve descripción del funcionamiento de los equipos utilizados se encuentra en el Apéndice C.

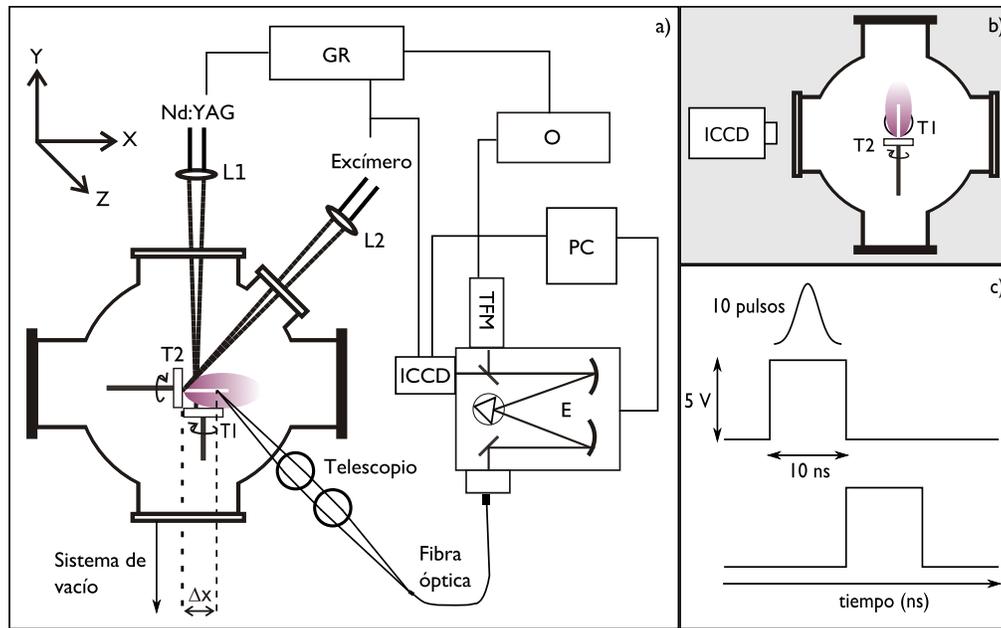


Figura 2.1: Arreglo experimental usado para analizar la interacción de los plasmas mediante espectroscopía resuelta en tiempo a) y fotografía rápida b). La sincronía del láser de excímero con la cámara ICCD se muestra en c). GR: Generador de pulsos con retardo, O: Osciloscopio, L1, L2: lentes, T1: blanco de aluminio, T2: blanco de grafito, E: Espectrómetro, TFM: Tubo fotomultiplicador, PC: Computadora personal, ICCD: Cámara con sensor CCD intensificado.

de 1064 nm, perpendicular a la superficie del blanco de aluminio (T1). La radiación ultravioleta del láser de excímero de KrF (Lambda Physik, COMPex 102) con una longitud de onda de 248 nm incide a un ángulo de 45° con la normal a la superficie del blanco de grafito (T2) a través de la ventana de cuarzo. La elección de este material se debe a que tiene una banda de transmisión en la región espectral utilizada, contrariamente al caso del vidrio. La duración del pulso (FWHM) de cada láser se midió usando un foto-diodo conectado a un osciloscopio. Para el láser de Nd:YAG fue de 8 ns y para el láser de excímero, 30 ns. El haz del láser de Nd:YAG se enfocó utilizando una lente plano-convexa (L1) con una distancia focal de 400 mm, de manera que el área del haz fuera $\approx 0.5 \text{ mm}^2$. La energía de salida de este láser fue medida utilizando un medidor de tipo calorimétrico sensible en las regiones del visible y el infrarrojo y se varió en el rango de 10 a 225 mJ. Este valor considera las pérdidas por absorción en la ventana de vidrio BK7. El haz del láser de excímero se enfocó utilizando una lente plano-convexa de cuarzo (L2) con una distancia focal de 300 mm, de manera que el área del haz fuera $\approx 2.1 \times 0.5 \text{ mm}^2$. La energía de salida de este láser fue medida con un medidor tipo radiométrico sensible en la región del ultravioleta y se varió en el rango de 10 a 120 mJ. Este valor considera las pérdidas por absorción en la ventana de cuarzo. El tamaño del haz enfocado de cada láser se estimó utilizando un microscopio metalográfico, con el cual se midió el diámetro externo del cráter formado sobre una placa de aluminio por la incidencia de 30 pulsos. La fluencia de cada láser se calculó usando el cociente entre la energía de salida y el área del haz enfocado. Las características de ambos láseres se muestran en la Tabla 2.1.

El disparo de los láseres fue controlado externamente utilizando un generador de pulsos con retardo (GR, SRS DG535) como se explica a continuación y se ilustra en la Figura 2.2. El GR se configuró para enviar una onda cuadrada con duración de 10 μs al láser de Nd:YAG y otra con duración de 20 μs al láser de excímero.

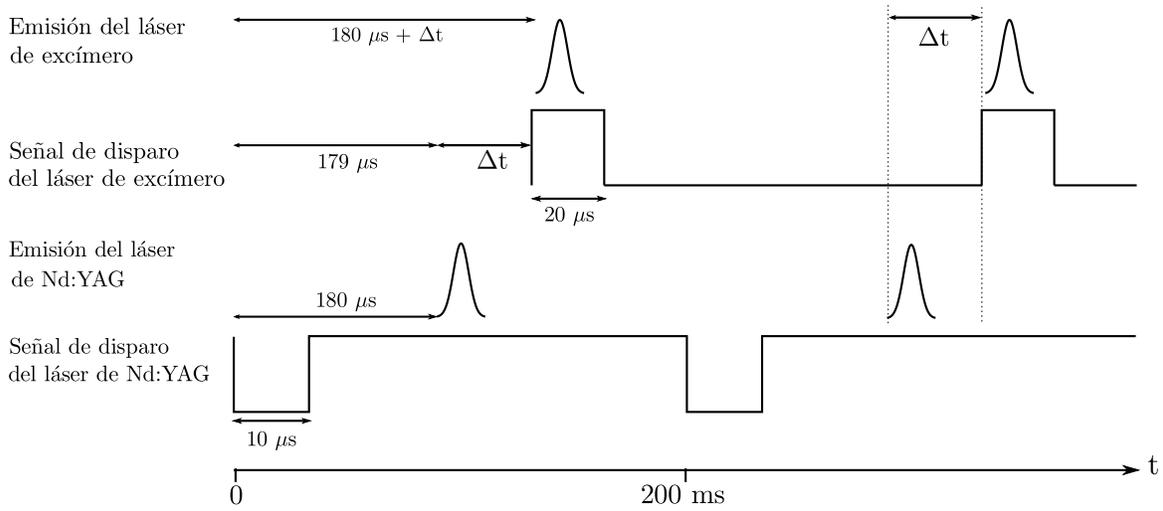


Figura 2.2: Diagrama de la sincronía de los láseres.

Respuesta espectral (nm)	185-650
Longitud de onda de máxima respuesta (nm)	340
Sensibilidad del cátodo a 25 °C (mA/W)	48
Tiempo de respuesta a 25 °C (ns)	2.2

Tabla 2.2: Características del TFM Hamamatsu 1P28

En el primer caso, la señal activa la lámpara de centelleo y el láser tarda 180 μs en emitir un pulso de luz. En el segundo caso, la emisión del láser ocurre aproximadamente 1 μs después del arribo de la señal. El retardo entre estas señales fue configurado en 179 μs para sincronizar la emisión de ambos láseres. El retardo Δt entre la emisión de los láseres sincronizados, se configuró en el rango de 0 – 40 μs. El perfil temporal de los dos pulsos se obtuvo mediante un foto-diodo conectado a un osciloscopio con un ancho de banda de 500 MHz (Tektronix, 5054B). De esta manera, se ajustaron de manera precisa la sincronización y el retardo entre los láseres. Usando el osciloscopio también se midió la fluctuación temporal de un pulso láser respecto del otro y se obtuvo ± 20 ns.

Con el procedimiento descrito anteriormente, se generó primero un plasma sobre el blanco de aluminio y unos microsegundos después se generó un plasma sobre el blanco de grafito. Debido a que los plasmas se propagan en direcciones ortogonales, existe una región en la cual el segundo plasma interacciona con el remanente del primer plasma. La interacción entre los plasmas fue analizada mediante espectroscopía resuelta en tiempo y fotografía rápida.

Tipo	Czerny-Turner
Rejilla	
Radio de curvatura (mm)	500
Líneas/mm	150
Resolución (nm)	0.1
Dispersión lineal recíproca (nm/mm)	1.7
Ancho de la rendija de entrada (μm)	200
Ancho de la rendija de salida (μm)	200

Tabla 2.3: Características del espectrómetro SpectraPro i500

La emisión del plasma generado sobre el blanco de grafito fue colectada en la dirección del eje Z , paralela a la superficie del blanco, en distintas posiciones a lo largo del eje X (Δx). El sistema de colección de luz consiste de un telescopio montado sobre una base de traslación micrométrica en el plano XY , que enfoca la radiación del plasma en un haz de dieciséis fibras ópticas. Este haz tiene un extremo similar a una rendija, que fue acoplado a la rendija de entrada de un espectrómetro de rejilla cóncava (Princeton Instruments, SpectraPro 500i). La rejilla utilizada tiene 150 líneas por milímetro y una distancia focal de 50 cm. El ancho de la rendija de entrada se fijó en 200 μm . El espectro obtenido a la salida del espectrómetro fue observado utilizando una cámara con sensor ICCD (Princeton Instruments, PI-MAX2) y la adquisición de datos fue controlada por una computadora usando el programa WinSpec/32 de Princeton Instruments. Las características del espectrómetro se muestran en la Tabla 2.3 y las de la cámara ICCD en la Tabla 2.4.

El disparo de la cámara fue sincronizado con el disparo de los láseres como se explica a continuación. La cámara cuenta con su propio generador de pulsos con retardo, el cual permite activar el sensor ICCD en el momento adecuado y durante el tiempo deseado. El generador de pulsos de la cámara fue activado externamente por la señal de disparo del láser de excímero. Este generador de pulsos introduce un retardo de 26 ns en el disparo de la cámara. El *software* de la cámara permite acoplarla con el espectrómetro y de esta manera obtener espectros en una región espectral de 180 nm. Para ello, se configuró la cámara para adquirir una secuencia de espectros en un intervalo de 0 a 240 ns, como se muestra en la Figura 2.1c.

Para la identificación de líneas en los espectros, se calibró la rejilla del espectrómetro utilizando una lámpara de calibración de Hg(Ar), identificando líneas de emisión en un intervalo de 250 a 600 nm. A partir de los espectros de emisión del plasma se identificaron líneas de emisión atómica y bandas moleculares, que fueron utilizadas para el análisis de la intensificación en función del retardo entre láseres, la energía de salida de los láseres y la posición del volumen de interacción respecto del blanco de grafito. Para realizar este análisis, se estudió la evolución temporal de cada línea en ausencia y en presencia del plasma de aluminio, utilizando un tubo fotomultiplicador (TFM) acoplado al espectrómetro. Las características del TFM se resumen en la Tabla 2.2. El control de estos aparatos se hizo mediante el programa SpectraSense de Roper Scientific. El procedimiento consistió en configurar el espectrómetro en una longitud de onda central y fijar un voltaje de alimentación para el TFM, tal que la señal observada en el osciloscopio no estuviera saturada. El osciloscopio se disparó externamente usando la señal de disparo del láser de excímero y se configuró para acumular 50 señales y promediarlas, con el propósito de disminuir el efecto de impurezas en la muestra. Este instrumento permite guardar las trazas como archivos de texto para su posterior análisis.

Para estudiar la expansión del plasma de carbono en la atmósfera creada por el plasma de aluminio, se utilizó la cámara ICCD equipada con una lente Nikon con una distancia focal de 60 mm. La cámara se alineó en la dirección del eje Z para observar la expansión del plasma en el plano XY como se muestra en la Figura 2.1b. La sincronización entre la cámara y los láseres se hizo de manera similar a lo que ya se ha mencionado. Se obtuvieron fotografías desde 250 ns hasta 3 μs después de la formación del plasma de carbono.

Tamaño del sensor (píxeles)	1024 \times 1024
Tamaño del píxel (μm)	12.8 \times 12.8
Temperatura de operación ($^{\circ}\text{C}$)	-15
Ancho mínimo de la ventana de detección (ns)	2
Rango espectral (nm)	150-900

Tabla 2.4: Características del sensor ICCD Unigen II

Capítulo 3

Resultados y discusión

En el capítulo anterior se explicó el procedimiento utilizado para obtener espectros de emisión del plasma de carbono, así como señales de la evolución temporal de algunas líneas de emisión representativas, tanto en la configuración de un solo pulso como en la configuración de doble pulso. Además, se obtuvieron fotografías del plasma de carbono en distintas etapas de su expansión. En este capítulo se analizan los espectros obtenidos para identificar algunas líneas de emisión del carbono, cuya evolución temporal fue observada en función del retardo entre láseres, la energía de los láseres y la ubicación del volumen de observación respecto del blanco de grafito. Las condiciones experimentales bajo las cuales se obtiene un incremento de la señal del plasma de carbono en la configuración de doble pulso en comparación con la configuración de un solo pulso, serán encontradas a partir del análisis de estas señales.

Primero, se obtuvieron espectros con resolución temporal en un rango de longitudes de onda desde 400 hasta 570 nm. Se eligió esta región del espectro porque contiene líneas de emisión de especies atómicas y moleculares del carbono. La Figura 3.1 muestra tres conjuntos de espectros correspondientes a la configuración de un solo pulso (a) y la configuración de dos pulsos con $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ (b) y $\Delta t = 3 \mu\text{s}$ (c). Cada espectro fue adquirido acumulando diez señales correspondientes a diez disparos del láser de excímero. Cada una de estas señales se adquirió con una ventana de observación de duración 10 ns como se muestra en la Figura 2.1c. Para cada espectro, el retardo t_d (ver Figura 1.5) entre la emisión del pulso de excímero y el inicio de la ventana de detección, aumenta en 10 ns. La emisión del plasma fue colectada a una distancia $\Delta x = 5 \text{ mm}$ desde el blanco de grafito, para reducir la contribución de la radiación de frenado. Esta radiación se observa en los primeros 70 ns aproximadamente. El tiempo $t_0 = 0$ corresponde con el inicio del pulso del láser de excímero. En b) y c) la emisión del plasma de aluminio se produjo 2 y 3 μs antes de t_0 respectivamente. La fluencia del láser de excímero fue 9.5 J/cm^2 y la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 .

La comparación entre a), b) y c) muestra que cuando el plasma de carbono interacciona con el plasma de aluminio, la intensidad de las líneas de emisión se incrementa en un factor cercano a tres (b) y menor que dos (c). En condiciones de baja presión, en ocasiones se observa que la intensidad de la señal de doble pulso disminuye en lugar de aumentar, por lo cual esta configuración de doble pulso resulta relevante. Debido a la intensificación de las líneas de carbono, se observa una disminución en la intensidad relativa de la radiación de frenado. También es notable que el tiempo en el cual se alcanza el máximo de intensidad es distinto en cada caso. Este tiempo es $t = 140 \text{ ns}$ (a), $t = 180 \text{ ns}$ (b) y $t = 170 \text{ ns}$ (c), lo cual indica un cambio en la velocidad de propagación del plasma de una figura a otra. Por otro lado, en las figuras (b) y (c) aparece una

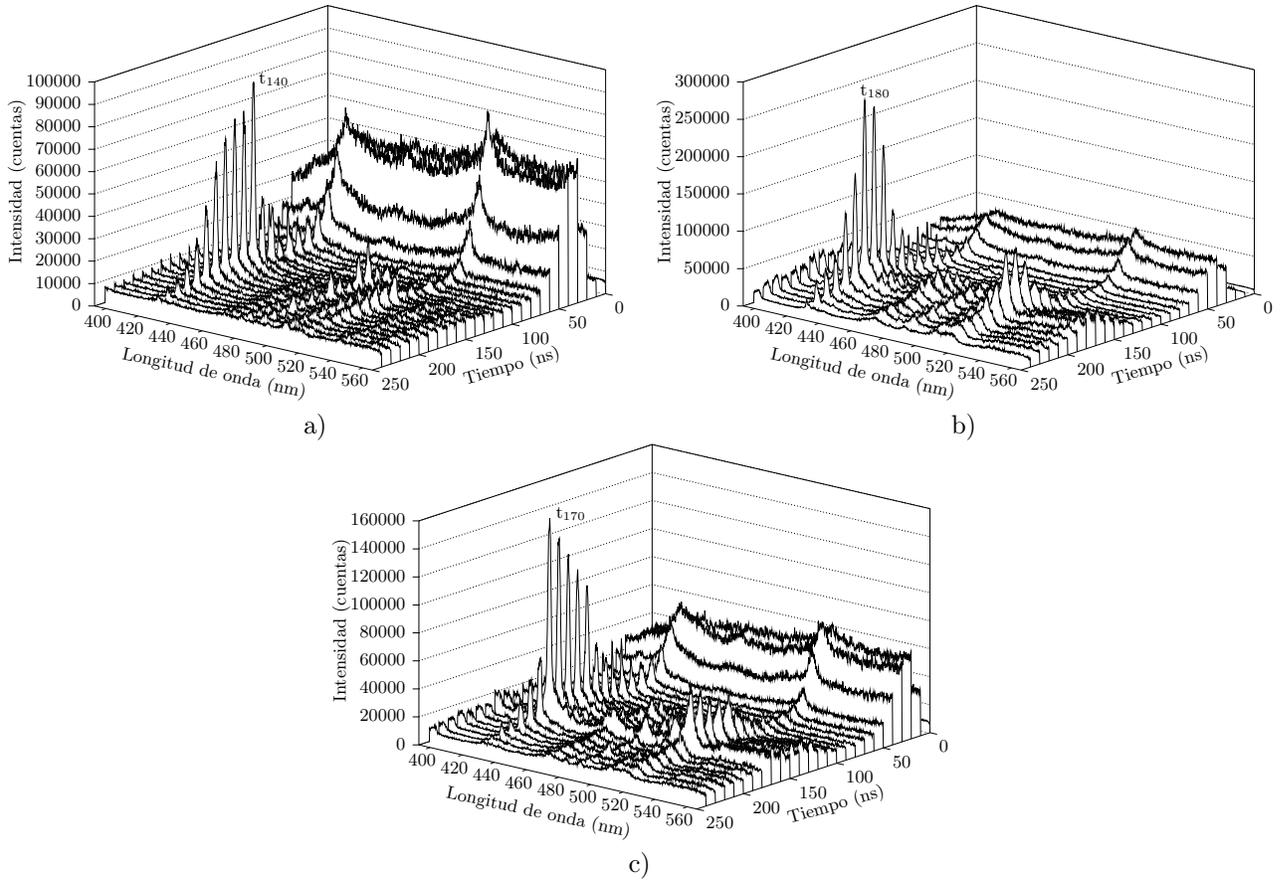


Figura 3.1: Espectros con resolución temporal en la región de 400 a 570 nm correspondientes a la configuración de un solo plasma a) y la configuración de dos plasmas con $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ b) y $\Delta t = 3 \mu\text{s}$ c). El tiempo $t_0 = 0$ corresponde con el inicio del pulso del láser de excímero (segundo plasma).

nueva línea de emisión, cuya longitud de onda es cercana a 470 nm.

La Figura 3.2a muestra tres espectros de emisión del plasma de carbono obtenidos con la configuración de un solo pulso y la configuración de dos pulsos con $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ y $\Delta t = 3 \mu\text{s}$ integrando la señal durante 250 ns. La fluencia del láser de excímero fue 9.5 J/cm^2 y la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 . La luz fue colectada a una distancia $\Delta x = 5 \text{ mm}$ del blanco de grafito. Usando la base de datos de espectros atómicos [87] del National Institute of Standards and Technology (NIST), se determinó que la línea $\lambda = 505.2 \text{ nm}$ corresponde a C I y las líneas $\lambda = 426.7, 486.25$ y 514.52 nm corresponden a C II. De acuerdo con [19, 117, 109, 81, 79, 114, 9, 1], las bandas espectrales observadas corresponden con el sistema de Swan¹ de transiciones moleculares en C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) que incluye $\Delta\nu = 0, +1$, donde $\Delta\nu = \nu' - \nu''$ es la diferencia entre los números cuánticos vibracionales de un estado con mayor energía (ν'') y uno con menor energía (ν'). Estas bandas se observan comúnmente en la ablación de blancos de grafito [46, 80]. La emisión de bandas de C_2 se atribuye a tres fuentes: moléculas de C_2 expulsadas del grafito en un estado excitado, especies de C_2 expulsadas en su estado base y excitadas por colisiones con electrones energéticos [1] y procesos de disociación y recombinación que ocurren durante la expansión del plasma de carbono [55]. Es importante mencionar que en estos espectros no se identificaron líneas de Al I ni Al II. Esto se esperaba ya que los espectros fueron

¹Estas bandas se llaman así por el físico escocés William Swan, quien fue el primero en hacer un análisis espectral de la molécula de C_2 en 1856 [108].

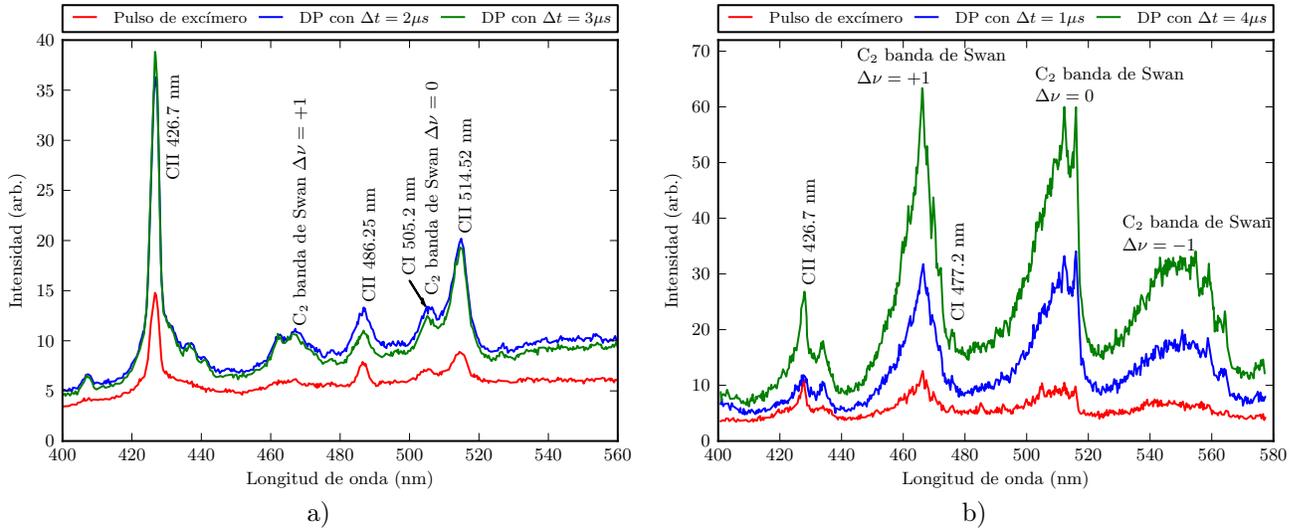


Figura 3.2: Espectros en la región de 400 a 580 nm. En cada caso se compara el espectro de emisión en la configuración de un solo pulso (línea roja) con dos espectros de emisión en la configuración de doble pulso para a) $\Delta t = 2 \mu s$ y $\Delta t = 3 \mu s$, y b) $\Delta t = 1 \mu s$ y $\Delta t = 4 \mu s$. La fluencia del láser de excímero se configuró en 9.6 J/cm^2 a) y 1.6 J/cm^2 b). En ambos casos la fluencia del láser de Nd:YAG se fijó en 32.6 J/cm^2 y la emisión fue integrada durante 250 ns, a una distancia $\Delta x = 5 \text{ mm}$ del blanco de grafito.

adquiridos varios microsegundos después del inicio del primer plasma, cuando la emisión del aluminio ha terminado. Esta figura permite comparar de manera directa la intensidad de emisión de LIBS con un solo pulso con la configuración de doble pulso. La intensidad de las líneas de carbono observadas se incrementó en la configuración de doble pulso en un factor mayor que dos pero menor que tres.

La Figura 3.2b muestra tres espectros correspondientes a la configuración de un solo pulso y la configuración de doble pulso con $\Delta t = 1 \mu s$ y $\Delta t = 4 \mu s$ integrando la señal durante 250 ns. La fluencia del láser de excímero fue menor que en la Figura 3.2a, 1.6 J/cm^2 , pero la fluencia del láser de Nd:YAG fue la misma. La luz fue colectada a una distancia $\Delta x = 5 \text{ mm}$ del blanco de grafito. En los tres espectros se identificaron bandas moleculares de Swan correspondientes con $\Delta\nu = -1, 0, 1$. Esto era de esperarse, dada la fluencia del láser de excímero. La producción de moléculas de C_2 es favorecida cuando la fluencia del láser es baja, mientras que si la fluencia es alta, se favorece la producción de iones y átomos neutros [109, 56]. A pesar de que los espectros son dominados por la emisión de especies moleculares, se identificaron líneas de emisión de C II (426.7 nm) y de C I (477.2 nm). En la configuración de doble pulso se observa un incremento en la intensidad de emisión tanto de las especies moleculares como de las atómicas. En el primer caso se observa un incremento de un factor de seis, mientras que en el segundo, el incremento es de un factor de dos.

Los espectros en ambas figuras muestran una línea base creciente hacia las longitudes de onda largas. Esta característica ha sido asociada con emisión continua proveniente de la radiación de frenado, y se puede reproducir usando la distribución de Planck. [22]. Por otro lado, es notable que en 3.2a la intensidad de la señal de doble pulso no cambia mucho con el retardo entre láseres, mientras que en 3.2b la intensidad de esta señal cambia considerablemente con el retardo entre láseres. Esto sugiere un efecto importante de la fluencia del láser en la emisión de las líneas de la banda de Swan.

Para determinar las condiciones experimentales bajo las cuales se obtiene el mayor incremento de la señal de doble pulso respecto de la configuración con un solo pulso, se investigó la evolución temporal de tres

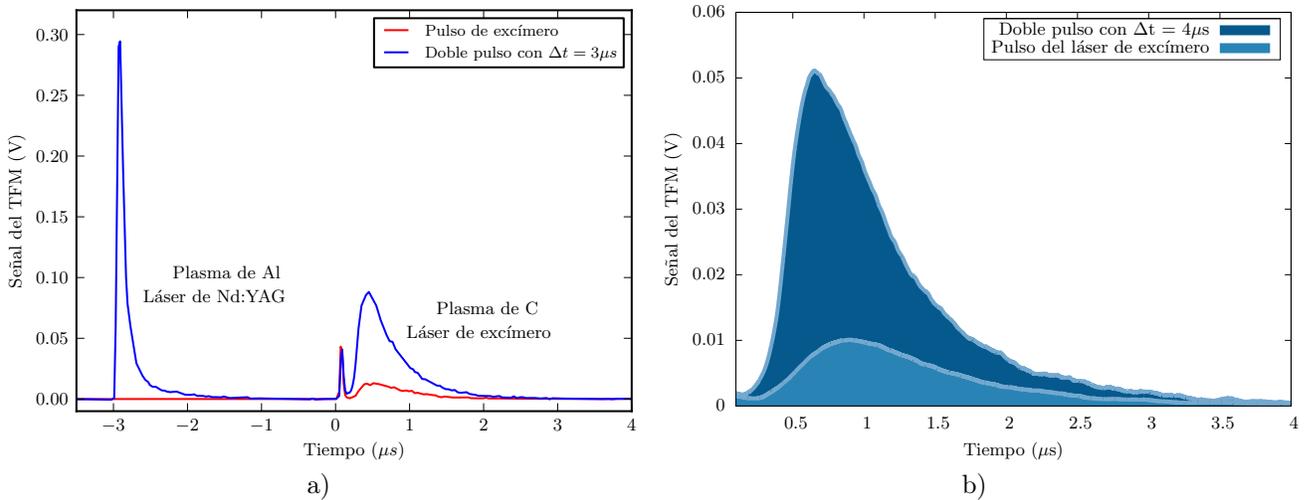


Figura 3.3: a) Señales típicas de salida del TFM. La emisión fue colectada para una longitud de onda central $\lambda = 473.4$ nm. La línea roja corresponde a la configuración con un solo pulso y la línea azul corresponde a la configuración de doble pulso con $\Delta t = 3 \mu s$. El tiempo $t = 0$ corresponde al inicio del pulso del láser de excímero. El primer pico en la línea azul proviene de la radiación de frenado del plasma de aluminio y el segundo pico proviene de la radiación de frenado del plasma de carbono. b) Señales de emisión del plasma de carbono extraídas de una figura similar a a), correspondientes a la emisión posterior a la radiación de frenado, filtradas para poder calcular el área bajo cada curva y así cuantificar la intensificación.

líneas representativas: 426.7 nm (C II), 473.4 nm (banda molecular de Swan con $\Delta\nu = +1$) y 477.2 nm (C I) utilizando un tubo fotomultiplicador (TFM), como se explicó en el capítulo 2.

En la Figura 3.3a se muestran dos señales de salida del TFM típicas², correspondientes a la emisión del plasma de carbono (centrada en $\lambda = 473.4$ nm) en la configuración de un solo pulso (línea roja) y en la configuración de doble pulso con $\Delta t = 3 \mu s$ (línea azul). El tiempo $t_0 = 0$ corresponde al inicio del pulso del láser de excímero. En la señal azul, el primer pico representa la emisión de la radiación de frenado del plasma de aluminio, producido 3 μs antes que el plasma de carbono. En ambas señales, el pico que inicia en t_0 representa la emisión de la radiación de frenado del plasma de carbono. Esta emisión tiene una duración menor que 100 ns y su intensidad permanece constante en las dos configuraciones. Cuando esta emisión decae, se observa la evolución temporal de la emisión de la línea $\lambda = 473.4$ nm.

Cada perfil temporal representa una compleja convolución de distintos factores que determinan la evolución temporal de las especies excitadas, el mecanismo mediante el cual se producen y la tasa con la que se forman, con la que emiten y con la que colisionan. Existen varias razones por las cuales existe un retardo entre la formación del plasma y la emisión de cada especie, incluyendo el tiempo de vuelo de la especie, procesos térmicos durante la formación del plasma, difusión de la especie a través del campo eléctrico creado por otras especies, recombinación y/o disociación, etc. El tiempo en el que la intensidad de la señal alcanza su valor máximo (tiempo de arribo) está relacionado con el tiempo en el cual la mayoría de las especies excitadas están presentes en el volumen de observación. Esta cantidad se puede utilizar para calcular la velocidad promedio de las especies excitadas, dividiendo la distancia entre dos posiciones en las que se adquiere una señal TOF por la diferencia entre los tiempos de arribo correspondientes.

²Las señales obtenidas mediante detección óptica resuelta en tiempo de una línea de emisión, son conocidas como señales ópticas de tiempo de vuelo (OTOF).

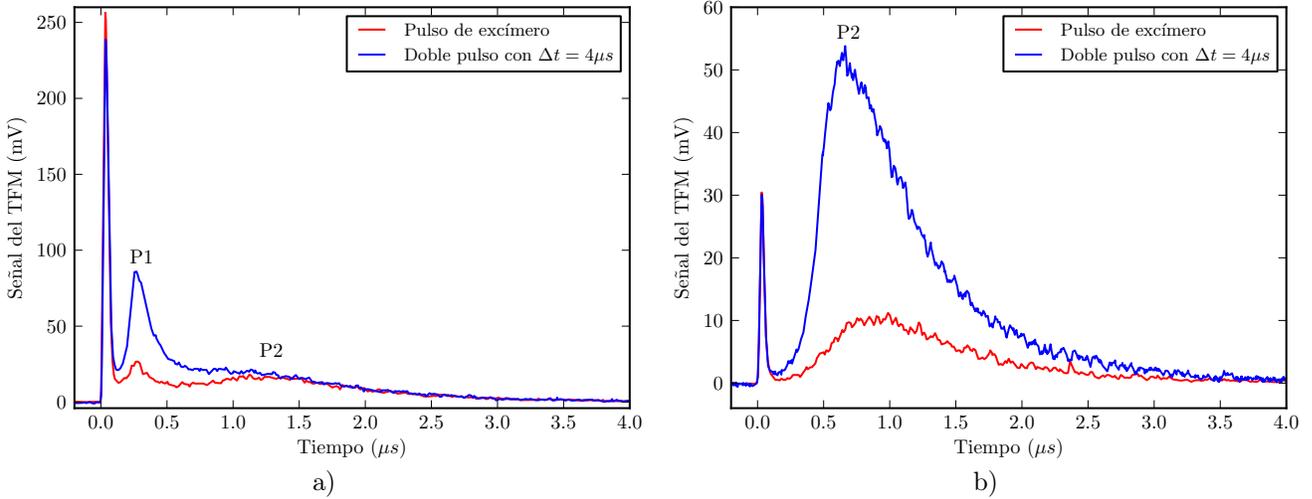


Figura 3.4: Evolución temporal de la línea de C_2 ($\lambda = 473.4$ nm) para fluencias del excímero de 9.5 J/cm² a) y 1.6 J/cm² b). En ambos casos la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm². La luz fue colectada a una distancia $\Delta x = 5$ mm del blanco de grafito. El tiempo $t = 0$ corresponde al inicio del pulso del láser de excímero.

La intensidad de la emisión en la configuración de doble pulso es considerablemente mayor que la correspondiente al plasma convencional. Para cuantificar el cambio en la intensidad de emisión de las líneas de carbono, producido por la interacción entre los plasmas, se utilizó el cociente entre las áreas bajo las curvas de emisión correspondientes a cada configuración. Este cociente es una medida de la intensificación. Para realizar este cálculo, se filtró cada señal utilizando la transformada rápida de Fourier y el área bajo la curva resultante se calculó por integración numérica. La Figura 3.3b muestra un ejemplo de las áreas utilizadas para cuantificar la intensificación³.

La Figura 3.4 muestra la evolución temporal de la emisión de la línea de C_2 en la configuración de un solo pulso y en la configuración de doble pulso con $\Delta t = 4$ μ s. La fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm², mientras que la fluencia del láser de excímero fue 9.5 J/cm² (a) y 1.6 J/cm² (b). La luz fue colectada a una distancia $\Delta x = 5$ mm del blanco de grafito. El primer pico tanto en 3.4a como en 3.4b corresponde a la emisión de la radiación de frenado.

Una característica importante de la señal TOF de la línea de C_2 en la Figura 3.4a es la presencia de dos picos. El primero se denota como P1 y el segundo como P2. En la Figura 3.4b sólo se observa un pico ancho, denotado como P2. Esta estructura ha sido reportada en otros trabajos [61, 34, 35]. Estudios detallados, en los que se varía la ubicación del volumen de observación, la fluencia del láser que produce al plasma de carbono y la presión del gas [49, 50] han mostrado la existencia de una componente rápida y una lenta en un plasma de carbono, cuando la fluencia es mayor que un valor umbral. En este trabajo se utilizaron dos valores extremos de la fluencia, y para el valor alto (9.5 J/cm²) se observaron dos picos. Por tanto, el valor umbral de la fluencia debe ser un valor intermedio entre los dos utilizados.

Es bien sabido que existe una gran diferencia entre la fuerza de los enlaces intercapa e intracapa del grafito. De manera que, para fluencias bajas, la ablación ocurre por capas y se forman partículas grandes, es decir,

³El análisis de datos usando este procedimiento se hizo inicialmente con el *software* Origin de OriginLab, el cual es un paquete comercial de análisis de datos comúnmente utilizado por grupos de investigación en todo el mundo. También se utilizó un programa libre y gratuito con características similares, QtiPlot, que cada vez es más utilizado en artículos de investigación y en empresas. Se determinó que los resultados obtenidos con ambos programas son equivalentes.

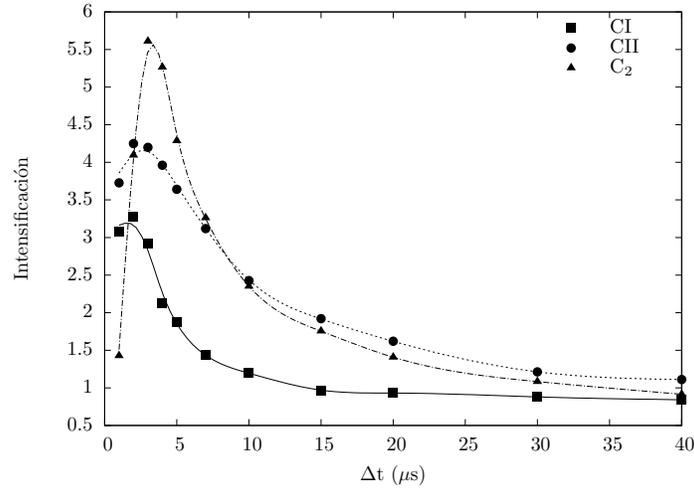


Figura 3.5: Intensificación en función del retardo entre láseres con Δt en el intervalo 0 a 40 μs . La emisión fue colectada a una distancia $\Delta x = 5 \text{ mm}$. La fluencia del láser de excímero fue 1.6 J/cm^2 y la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 .

conglomerados de átomos de carbono (C_n), y también electrones. El mecanismo dominante en la emisión de líneas de la banda de Swan para fluencias bajas es la colisión de electrones con cationes de C_n y partículas neutras ($n > 2$), y la posterior disociación, donde uno de los fragmentos es una molécula de C_2 [116, 55]. Debido a que los C_n son más masivos, la emisión de C_2 se retrasa como se observa (P2) en 3.4a. Otro argumento a favor del mecanismo de disociación es la larga duración de la emisión de líneas de la banda de Swan para fluencias bajas (Figura 3.2a). Dado que el tiempo de vida entre colisiones de los niveles de la banda de Swan es alrededor de 115 ns [115], la observación de una emisión más larga (250 ns) indica que continuamente se producen moléculas de C_2 en un estado excitado superior de la banda de Swan.

Conforme aumenta la fluencia, se forman conglomerados con valores de n menores, pues se rompen los enlaces intracapa del grafito. Por encima de un valor umbral de la fluencia, la temperatura del plasma es tan alta como para disociar los C_n en átomos de carbono neutros e ionizados, muy cerca del blanco. Para estos valores de la fluencia, la emisión de líneas de la banda de Swan se debe principalmente a las recombinaciones ion-electrón y ion-ion [51]. Se ha observado que para fluencias mayores que el valor umbral, aparece una componente rápida con una energía cinética alta, como se observa (P1) en 3.4a. Por otro lado, experimentos de ablación de grafito han mostrado que la presencia de un gas juega un papel importante en los mecanismos de recombinación y disociación, ya que propicia la formación localizada de partículas y una recombinación más eficiente debido a colisiones con las partículas del gas [54, 46]. A partir de lo anterior se puede concluir que el pico observado en la figura 3.4b es producido por el mecanismo de disociación y corresponde a la emisión de una componente lenta de C_2 .

En las siguientes figuras se muestra la intensificación de las líneas de C I, C II y C_2 en función del retardo entre láseres y de la posición del volumen de observación respecto del blanco de grafito.

El efecto del retardo entre los láseres se muestra en la Figura 3.5. La fluencia del láser de excímero fue 1.6 J/cm^2 y la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 . La luz fue colectada a una distancia $\Delta x = 5 \text{ mm}$ del blanco de grafito. Las tres curvas muestran que existe un valor de Δt para el cual la intensificación es máxima. El valor óptimo para C I y C II es $\Delta t = 2 \mu\text{s}$, mientras que para C_2 es $\Delta t = 3 \mu\text{s}$. La intensificación es mayor para C_2 y su intensidad de emisión se incrementa en un factor mayor que cinco pero menor que

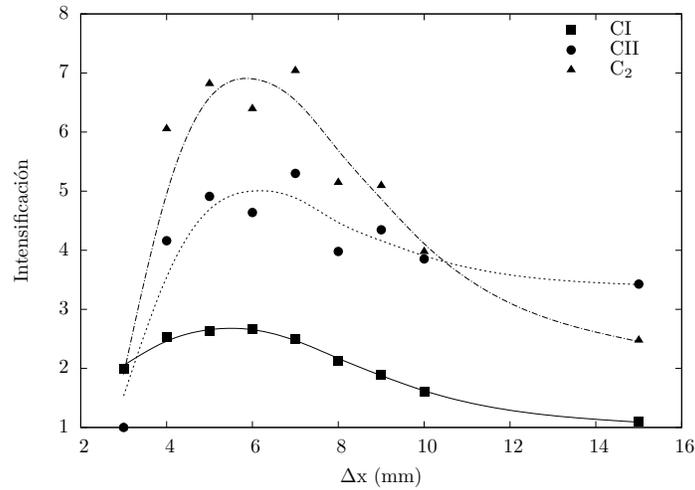


Figura 3.6: Intensificación en función de la distancia al blanco de grafito con Δx en el intervalo de 3 a 15 mm. El retardo entre los láseres se fijó en $\Delta t = 3 \mu\text{s}$. La fluencia del láser de excímero fue 1.6 J/cm^2 y la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 .

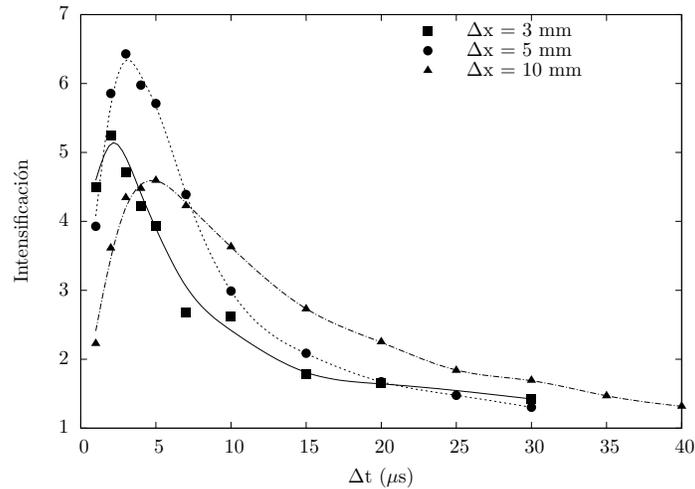


Figura 3.7: Intensificación de la línea de C_2 ($\lambda = 473.4 \text{ nm}$) en función del retardo entre láseres con Δt en el intervalo de 0 a $30 \mu\text{s}$ para $\Delta x = 3, 5 \text{ mm}$ y Δt en el intervalo de 0 a $40 \mu\text{s}$ para $\Delta x = 10 \text{ mm}$. La fluencia del láser de excímero fue 1.6 J/cm^2 y la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 .

seis. Aquí es importante hacer una aclaración. Las curvas que se muestran en esta figura y en las figuras 3.6 a 3.10 (excepto 3.8) muestran la tendencia de los datos obtenidos para facilitar su visualización.

El efecto de la posición de la región de observación se muestra en la Figura 3.6. El retardo entre los láseres se fijó en $\Delta t = 3 \mu\text{s}$. La fluencia del láser de excímero fue 1.6 J/cm^2 y la fluencia del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 . Las tres curvas muestran que también existe una región en la cual la interacción entre los plasmas favorece la intensificación de la señal de doble pulso. El valor óptimo para las tres especies es $\Delta x = 6 \text{ mm}$. La intensificación es mayor para C_2 y su intensidad de emisión se incrementa en un factor mayor que seis pero menor que siete.

Dado que la señal de emisión de C_2 es la que más se intensifica, se investigó la intensificación de esta especie como función del retardo entre los láseres para tres distintas ubicaciones de la región de observación

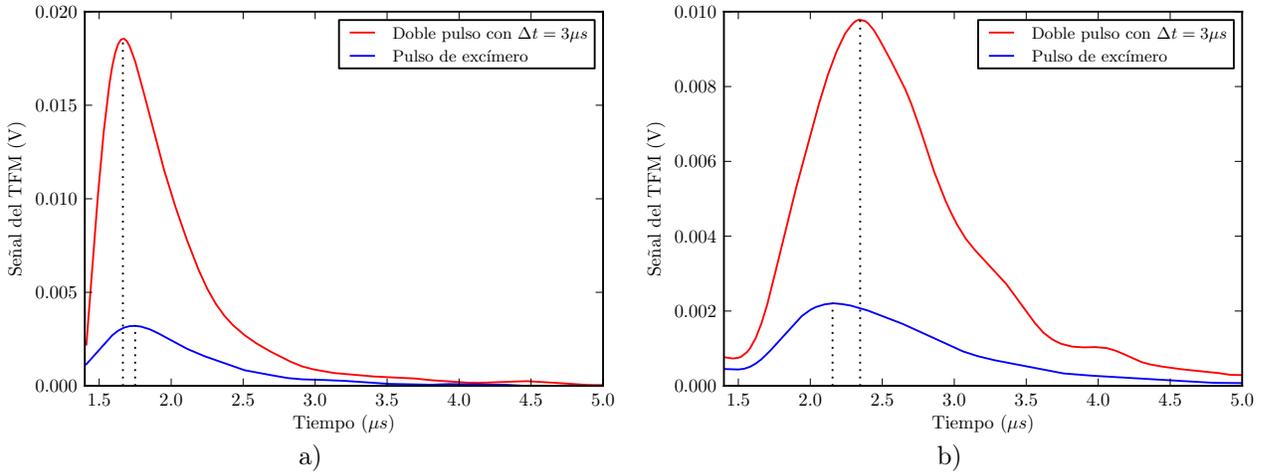


Figura 3.8: Señales del TFM para $\Delta x = 4$ mm a) y $\Delta x = 12$ mm b). El tiempo $t = 0$ corresponde al inicio del pulso del láser de excímero. En las figuras se muestra la señal posterior a la emisión de la radiación de frenado del plasma de carbono. En ambos casos, el retardo entre los láseres se configuró en $\Delta t = 3$ μ s.

$\Delta x = 3, 5, 10$ mm. Los resultados se muestran en la Figura 3.7. Las tres curvas muestran que existe un valor óptimo de Δt para el cual la intensificación es mayor, $\Delta t = 2, 3, 5$ μ s respectivamente. Por otro lado, la curva correspondiente a $\Delta x = 5$ mm es la que más se intensificó y su intensidad aumentó en un factor mayor que seis pero menor que siete.

La intensificación observada en las gráficas anteriores se debe a las condiciones ambientales de la expansión del plasma de carbono en la configuración de doble pulso, ya que el plasma de aluminio ha calentado durante su expansión la superficie del blanco de grafito y sus alrededores. El calentamiento del blanco modifica sus propiedades ópticas, mientras que el incremento en la temperatura de los alrededores contribuye a reducir la pérdida de energía durante la expansión del plasma de carbono. Los efectos de la interacción entre plasmas dependen de la velocidad y la densidad de las especies de cada plasma cuando ocurre la interacción. En las condiciones de presión del experimento, la velocidad de las especies de aluminio es aproximadamente 1×10^6 cm/s. De manera que, si el retardo entre láseres es, por ejemplo, $\Delta t = 2$ μ s, en ese intervalo de tiempo la mayoría de las especies de aluminio recorren una distancia de 2 cm y sólo las especies más lentas permanecen en la región de interacción. Las colisiones con estas especies remanentes promueven la excitación y la ionización de los átomos de carbono. Para valores de Δt menores que 2 μ s, aunque la temperatura del blanco de grafito y sus alrededores es elevada, la presencia de una gran cantidad de especies de aluminio cerca de este blanco contribuye al efecto de apantallamiento del láser, lo cual resulta en una menor intensificación. Como se muestra en la Figura 3.7, las mayores intensificaciones se observan para retardos entre 2 y 5 μ s. Para valores grandes de Δt la intensificación se aproxima a uno, lo cual indica que las condiciones ambientales son similares a las que existen en la configuración de un solo pulso.

Cuando Δt toma valores para los que se observa intensificación y para $\Delta x < 10$ mm, el TDA del plasma de carbono en la configuración de doble pulso es menor que en la configuración de un solo pulso (Figura 3.8a). Esto significa que el plasma se expande con una velocidad mayor. Se ha observado un comportamiento similar en experimentos de LIBS con doble pulso en las configuraciones colineal y ortogonal a presión atmosférica [32, 26, 44, 30]. En estas condiciones, el segundo plasma tiene una mayor velocidad debido al calentamiento del blanco y sus alrededores. Para valores de Δx mayores que 10 mm, el TDA del plasma de carbono en la configuración de doble pulso es mayor que en la configuración de un solo pulso (Figura 3.8b), lo cual implica

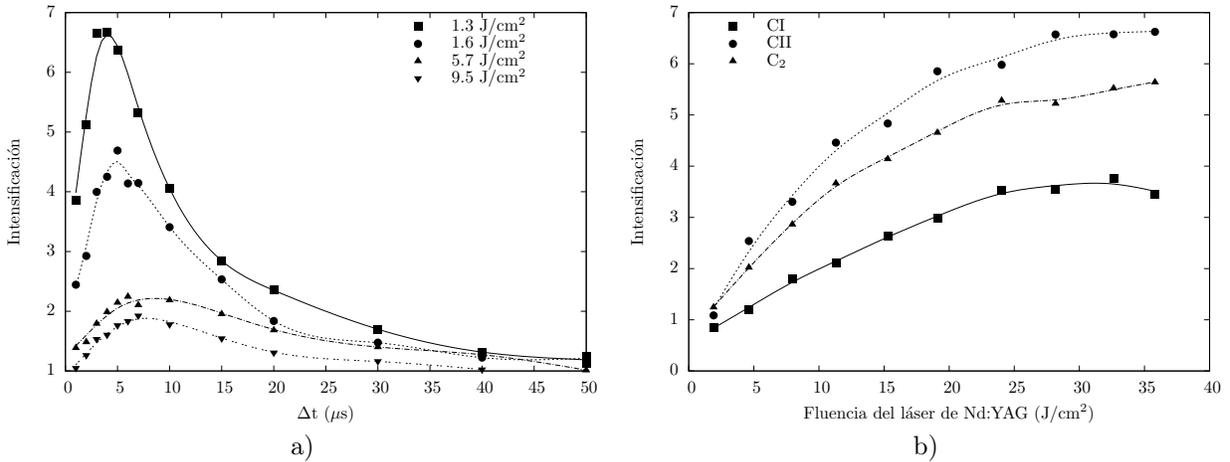


Figura 3.9: a) Intensificación de la línea de C_2 ($\lambda = 473.4$ nm) en función del retardo entre los láseres en el intervalo de 0 a 50 μs para valores de la fluencia del láser de excímero de 1.3, 1.6, 5.7, 9.5 J/cm^2 . b) Intensificación de las líneas de C I, C II y C_2 en función de la fluencia del láser de Nd:YAG en el intervalo de 2 a 36 J/cm^2 . El retardo entre los láseres se fijó en $\Delta t = 3 \mu s$.

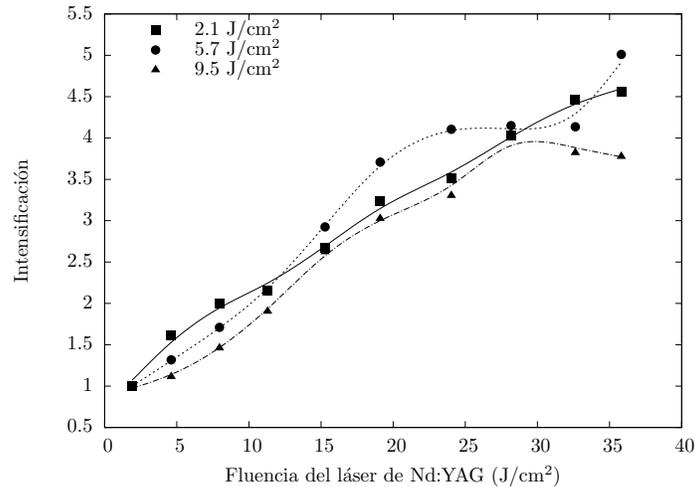


Figura 3.10: Intensificación de la línea de C II en función de la fluencia del láser de Nd:YAG en el intervalo de 2 a 36 J/cm^2 para valores de la fluencia del láser de excímero de 2.1, 5.7, 9.5 J/cm^2 . El retardo entre los láseres se fijó en $\Delta t = 3 \mu s$ y la luz fue colectada a una distancia $\Delta x = 10$ mm de la superficie del blanco de grafito.

una menor velocidad de expansión. Esto ocurre debido a que el segundo plasma pierde energía por colisiones con partículas remanentes del primer plasma. La frontera entre estos dos comportamientos depende de la energía de ambos láseres y del retardo entre ellos. Esta transición fue reportada recientemente [62] utilizando una configuración de doble pulso colineal, en condiciones de presión similares a las de este trabajo.

La relación entre la intensificación de la señal de C_2 y la fluencia de los láseres también fue investigada. En la Figura 3.9a se muestra la intensificación en función del retardo entre láseres para distintos valores de la fluencia del láser de excímero. La fluencia del láser de Nd:YAG se mantuvo en 33 J/cm^2 . Las curvas muestran que conforme disminuye la fluencia del láser de excímero, la intensidad de la señal de doble pulso aumenta. Para fluencias bajas (1.3 y 1.6 J/cm^2), la evolución temporal de la emisión de C_2 muestra un

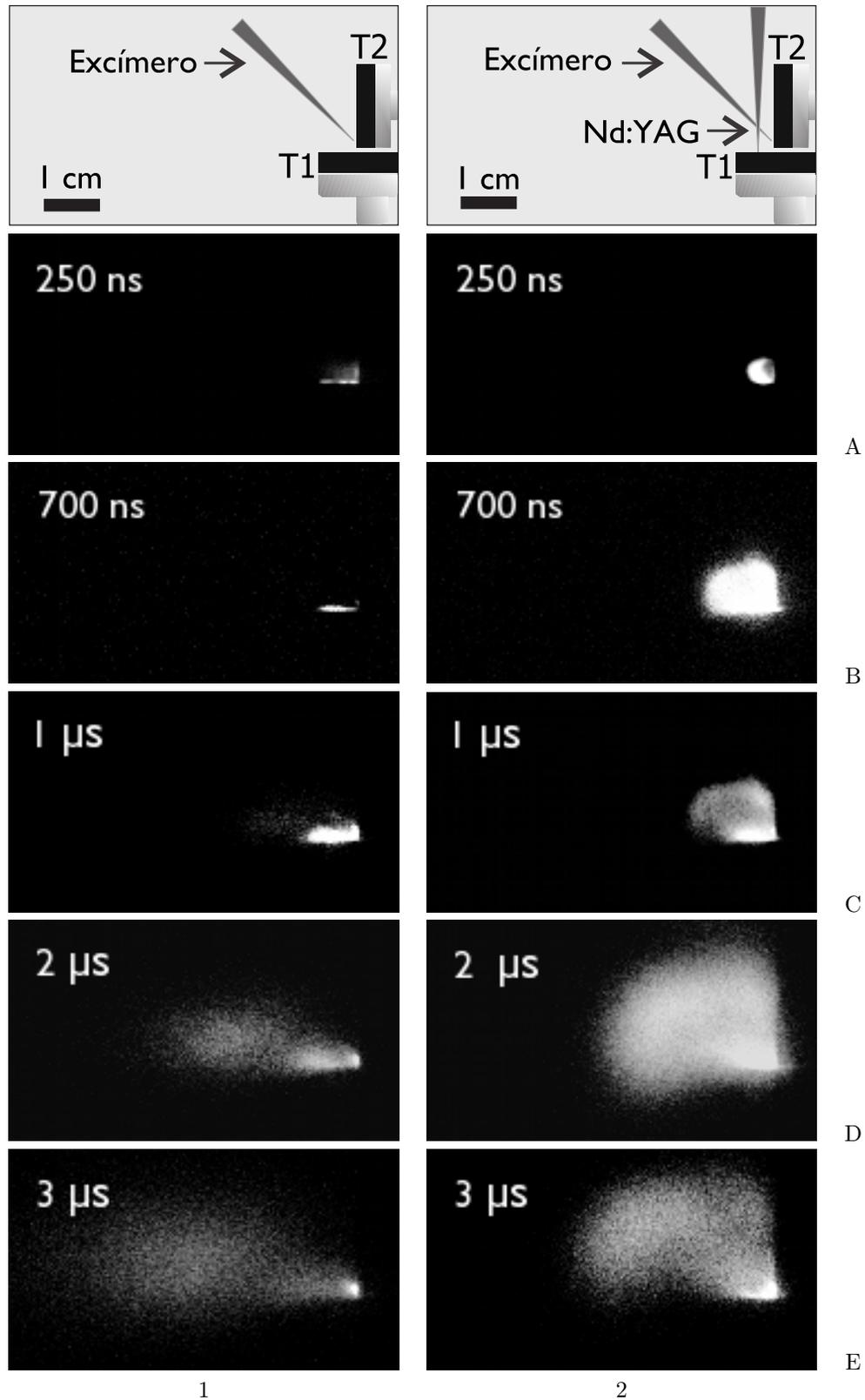


Figura 3.11: Fotografías de la evolución temporal del plasma de carbono en la configuración de un solo pulso (A1-E1) y en la configuración de doble pulso (A2-E2) con $\Delta t = 2 \mu s$. En cada columna, los tiempos de exposición fueron 2, 7, 10, 20 y 30 ns respectivamente. En cada fotografía se indica el tiempo transcurrido desde la formación del plasma de carbono. La fluencia del láser de excímero fue 3.3 J/cm^2 y la del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm^2 .

pico ancho (Figura 3.4b), característico del mecanismo de disociación, en el cual la fragmentación ocurre debido a un incremento en la temperatura del medio y colisiones con partículas remanentes del plasma de aluminio. Este hecho es reforzado por la Figura 3.6, en la cual se observa que para $\Delta x = 5$ mm se obtiene la mayor intensificación de la señal de C_2 , lo cual indica que esta molécula se forma durante la expansión del plasma. Además, es consistente con los resultados reportados en [75]. Por otro lado, para fluencias altas (5.7 y 9.5 J/cm²), la evolución temporal de la señal de C_2 , presenta dos picos como se mostró en la Figura 3.4a.

En la Figura 3.9b se muestra la intensificación de la señal de las especies de C I, C II y C_2 en función de la fluencia del láser de Nd:YAG en el rango de 2 a 36 J/cm². En este caso, la fluencia del láser de excímero se mantuvo en 1.6 J/cm² y el retardo entre los láseres se fijó en $\Delta t = 3$ μ s. En las tres curvas se observa que la intensificación aumenta con la fluencia del láser de Nd:YAG, alcanzando un valor constante cuando la fluencia es mayor que 28 J/cm². Este comportamiento se explica considerando que para fluencias altas, hay una mayor cantidad de material disponible para interactuar con el plasma de carbono, ya que se extrae una mayor cantidad de material del blanco de aluminio, expulsado a altas velocidades. Sin embargo, parece existir un umbral más allá del cual se alcanza un punto de saturación.

La Figura 3.10 muestra el efecto combinado de las fluencias de los láseres en la intensificación de la línea de C II. La intensidad es graficada en función de la fluencia del láser de Nd:YAG para tres valores de la fluencia del láser de excímero, 2.1, 5.7 y 9.5 J/cm². El retardo entre los láseres se fijó en $\Delta t = 3$ μ s y la luz fue colectada a una distancia $\Delta x = 10$ mm de la superficie del blanco de grafito. En las tres curvas se observa que la intensificación aumenta con la fluencia del láser de Nd:YAG, mientras que la fluencia del láser de excímero no parece tener un efecto apreciable.

Como complemento al análisis anterior, se tomaron fotografías con una cámara rápida para estudiar la expansión del plasma de carbono. Esta técnica de diagnóstico permite obtener una imagen bidimensional de la evolución del plasma a diferencia del análisis espectroscópico en la dirección del eje x . Las fotografías se organizaron en dos columnas como se muestra en la Figura 3.11. La columna 1 muestra la evolución del plasma en la configuración de un solo pulso (A1-E1), mientras que la columna 2 muestra la evolución del plasma de carbono en la configuración de doble pulso con $\Delta t = 2$ μ s (A2-E2). La primer imagen en cada columna muestra la configuración de los blancos, la incidencia de los láseres y la escala. La fluencia del láser de excímero fue 3.3 J/cm² y la del láser de Nd:YAG fue 32.6 J/cm². Las imágenes en cada columna fueron tomadas 250, 700, 1000, 2000 y 3000 ns desde la formación del plasma de carbono, para poder comparar la expansión del plasma en ambas configuraciones. En las fotografías se observa que a un tiempo dado, la intensidad de emisión es mayor en la configuración de doble pulso que en la configuración de un solo pulso.

Las imágenes (A1-E1) muestran el comportamiento típico de un solo pulso, caracterizado por una expansión altamente direccional. Sin embargo, la expansión del plasma en la configuración de doble pulso es distinta. Durante los primeros 250 ns de su evolución, la parte frontal del plasma muestra un frente de contacto. Conforme avanza el tiempo, su velocidad de expansión disminuye como resultado de las colisiones. Este comportamiento ha sido observado en presencia de un gas [48, 47, 42, 112, 8], lo cual sugiere que las partículas remanentes del plasma de aluminio hacen el papel de un gas. Estas partículas remanentes, 2 μ s después de la formación del plasma de aluminio, en su mayoría deben ser átomos neutros y moléculas. Sin embargo, para determinar la naturaleza de estas partículas es necesario hacer análisis de espectroscopía de masas y espectroscopía de absorción. Una característica importante de las imágenes de doble pulso es el ensanchamiento lateral de la pluma, el cual es consistente con las observaciones reportadas en [62].

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se implementó una configuración de LIBS con doble pulso con dos blancos ortogonales en vacío, con el objetivo de determinar las condiciones experimentales bajo las cuales la intensidad de la señal del segundo plasma se incrementa. El primer plasma fue inducido sobre un blanco de aluminio y el segundo plasma fue generado sobre un blanco de grafito. El análisis de la intensificación de la señal del plasma de carbono debido a su interacción con el remanente del plasma de aluminio se hizo mediante espectroscopía resuelta en tiempo. Para complementar estos estudios se utilizó la técnica de fotografía rápida.

A partir de los espectros resueltos en tiempo se identificaron distintas líneas de emisión de carbono y se eligieron dos líneas correspondientes a C I (477.2 nm) y C II (426.7 nm) y una línea perteneciente a una banda molecular de C_2 ($\Delta\nu = +1$, 473.4 nm). En los espectros se observó que las líneas moleculares se intensifican en un factor de seis, mientras que las líneas atómicas se intensifican en un factor de dos. Posteriormente, se estudió la evolución temporal de estas tres líneas en función del retardo entre láseres Δt , la fluencia de ambos láseres y la distancia del volumen de interacción respecto del blanco de grafito. Los resultados obtenidos en estos estudios permitieron determinar los valores óptimos de los parámetros mencionados, con los que se obtiene una mayor intensificación.

La evolución temporal de la línea de C_2 reveló la presencia de dos componentes con distintas velocidades de propagación, para una fluencia del láser de excímero de 9.5 J/cm^2 . Mientras que para una fluencia de 1.6 J/cm^2 , sólo se observó la componente lenta. Estos resultados son consistentes con los mecanismos de formación de las moléculas de C_2 . Para las tres especies, se encontró que la mayor intensificación en función del retardo entre láseres se obtiene para valores de Δt menores que $5 \mu\text{s}$. El valor óptimo para C I y C II es $\Delta t = 2 \mu\text{s}$, mientras que para C_2 es $\Delta t = 3 \mu\text{s}$. La intensidad de emisión de esta especie se incrementó en un factor mayor que cinco pero menor que seis. En función de la distancia al blanco de grafito, el valor óptimo corresponde a $\Delta x = 6 \text{ mm}$. En este caso, la intensidad de la línea de C_2 se incrementó en un factor mayor que seis pero menor que siete.

Dado que la señal de emisión de C_2 es la que más se intensificó, se investigó la intensificación de esta especie como función del retardo entre los láseres para tres distintas ubicaciones del volumen de interacción $\Delta x = 3, 5, 10 \text{ mm}$. Los resultados mostraron que la intensidad de la señal del segundo pulso alcanza un valor máximo cuando $\Delta t = 2, 3, 5 \mu\text{s}$, respectivamente. La mayor intensificación se observó a una distancia de $\Delta x = 5 \text{ mm}$ del blanco de grafito y corresponde a un factor mayor que seis pero menor que siete. Por otro lado, se investigó la intensificación de la señal de C_2 en función de la fluencia de ambos láseres. Se encontró

que dado un valor constante de la fluencia del láser de Nd:YAG (33 J/cm^2) conforme disminuye la fluencia del láser de excímero, aumenta la intensidad de la señal de doble pulso. Este resultado es consistente con los mecanismos de formación de moléculas de C_2 antes mencionados. Por el contrario, para un valor constante de la fluencia del láser de excímero (1.6 J/cm^2), se encontró que la intensidad de la señal de doble pulso aumenta con la fluencia del láser de Nd:YAG. Esto es consistente con el hecho de que para una mayor fluencia de este láser, hay una mayor cantidad de partículas de Al que interactúan con el plasma de carbono. También se investigó el efecto combinado de las dos fluencias en la intensificación de la línea de C II y se observó que para distintos valores constantes de la fluencia del láser de excímero, la intensidad de la señal de doble pulso se incrementa con la fluencia del láser de Nd:YAG.

Para complementar el análisis anterior se tomaron fotografías de la evolución del plasma de carbono, en intervalos de 250, 700, 1000, 2000 y 3000 ns desde la formación del plasma. En estas imágenes se observa claramente el incremento en la intensidad de emisión del plasma cuando interactúa con el remanente del plasma de aluminio. Además, se observó que la velocidad de expansión del plasma de carbono disminuye con el tiempo, debido a las colisiones.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron publicados, con lo cual el trabajo contribuye a los escasos estudios sobre la espectroscopía del rompimiento inducido por láser en la configuración ortogonal y en condiciones de vacío. La investigación en esta área es de gran importancia para las técnicas de depósito de películas delgadas, para el estudio de la interacción de plasmas inducidos por láser en vacío y para el avance en el desarrollo de técnicas de caracterización de muestras.

Apéndices

Apéndice A

Modelo de Debye-Hückel del potencial iónico en un plasma

Supóngase que un ion puntual con carga nuclear ζ_0 está ubicado en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. El potencial eléctrico alrededor del ion debe satisfacer la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi e \left(\sum_{\zeta=0}^Z \zeta N_\zeta(\vec{r}) - n_e(\vec{r}) \right) \quad (\text{A.1})$$

donde $N_\zeta(\vec{r})$ es la densidad de iones con carga ζ , y $n_e(\vec{r})$ es la densidad de electrones.

La distribución estadística de Boltzmann para iones y electrones está dada por

$$N_\zeta(\vec{r}) = N_\zeta \exp\left(-\frac{e\zeta V(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (\text{A.2})$$

$$n_e(\vec{r}) = n_e \exp\left(\frac{eV(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (\text{A.3})$$

Aquí N_ζ y n_e , sin argumentos, denotan las densidades promediadas sobre todo el plasma. Este conjunto de ecuaciones indica que si se conoce el potencial eléctrico, es posible encontrar el estado local de carga y la distribución de electrones en cada punto en el interior del plasma.

En principio, se puede calcular el potencial por medio de la sustitución de (A.2) y (A.3) en (A.1). Sin embargo, la ecuación obtenida es altamente no lineal. Una solución sencilla pero aproximada se obtiene al considerar el regimen

$$\frac{eV(\vec{r})}{k_B T} \ll 1 \quad (\text{A.4})$$

Cuando la condición (A.4) es válida, las exponenciales en (A.2) se pueden expandir en series de potencias. Considerando únicamente los términos de primer orden, la ecuación (A.1) es linealizada a una forma más

sencilla,

$$\begin{aligned}\nabla^2 V(\vec{r}) &= 4\pi e \left[\sum_{\zeta=0}^Z \zeta N_\zeta \left(1 - \frac{e\zeta V(\vec{r})}{k_B T} \right) - n_e \left(1 + \frac{eV(\vec{r})}{k_B T} \right) \right] = -4\pi \frac{e^2 V(\vec{r})}{k_B T} \left[- \sum_{\zeta=0}^Z \zeta^2 N_\zeta - n_e \right] = \\ &= \frac{4\pi e^2 (\overline{Z^2} + \overline{Z})}{k_B T} n_i V(\vec{r}) = \frac{1}{D^2} V(\vec{r})\end{aligned}\quad (\text{A.5})$$

donde

$$D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi e^2 n_i (\overline{Z^2} + \overline{Z})}} \quad (\text{A.6})$$

es la longitud de Debye, $\overline{Z^2} = \sum \zeta^2 N_\zeta / n_i$ y $\overline{Z} = \frac{n_e}{n_i}$.

Todos los modelos del potencial iónico en un plasma utilizan el concepto de apantallamiento del potencial electrostático nuclear por los electrones libres y los ligados. La cantidad que mide la desviación del potencial apantallado respecto del potencial coulombiano es el factor de apantallamiento $S(r)$ definido como,

$$V(\vec{r}) = \frac{Ze}{|\vec{r}|} S(\vec{r}) \quad (\text{A.7})$$

donde Z es la carga del núcleo.

La mayor contribución al potencial total cerca del núcleo proviene del potencial nuclear, por tanto es de esperarse que para valores pequeños de r , $S(r \rightarrow 0) = 1$.

Por otro lado, para distancias grandes la nube de electrones ligados y electrones libres apantalla al potencial nuclear, de manera que $S(r \rightarrow \infty) = 0$, lo cual significa que el potencial total disminuye más rápido que el coulombiano.

Si el potencial tiene simetría esférica, el operador de Poisson se reduce a

$$\nabla^2 V(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) \quad (\text{A.8})$$

Reemplazando el potencial $V(r)$ por $S(r)$ la ecuación (A.5) se reduce a una forma más simple,

$$\frac{d^2 S}{dr^2} = \frac{1}{D^2} S(r) \quad (\text{A.9})$$

cuya solución, tomando en cuenta las condiciones a la frontera mencionadas, es

$$S(r) = e^{-r/D} \quad (\text{A.10})$$

Insertando la solución en (A.7) se obtiene el potencial de Debye-Hückel,

$$V(r) = \frac{Ze}{r} e^{-r/D} \quad (\text{A.11})$$

Dentro de una esfera con centro en el ion y radio D , llamada esfera de Debye, la influencia del ion se extiende sólo a los iones que están contenidos en el volumen de la esfera y viceversa.

Apéndice B

Ecuación de Saha

La distribución de carga en un plasma en condiciones de equilibrio termodinámico local se calcula a partir de principios básicos. Consideremos un plasma que consiste de iones cuya carga va desde ζ_0 (átomo neutro) hasta Z (átomo completamente ionizado) y electrones. Denotamos por N_0, N_1, \dots, N_Z a las densidades de número (iones/cm³) de los distintos estados de carga y por n_e a la densidad de número de los electrones. Para obtener la distribución de carga en el plasma en condiciones ETL se debe minimizar la energía libre de Helmholtz,

$$F = -kT \log[Z(T)] \quad (\text{B.1})$$

donde $Z(T)$ es la función de partición del sistema completo definida como

$$Z(T) = \frac{1}{h^3} \int \exp(-\mathcal{H}/T) dp_x dp_y dp_z dx dy dz \quad (\text{B.2})$$

donde \mathcal{H} es el hamiltoniano del sistema completo.

Para un plasma en condiciones ETL, la función de partición del sistema es igual al producto de las funciones de partición de las especies que lo componen,

$$Z(T) = Z_e(T) \prod_{\zeta=0}^Z Z_{\zeta}(T) \quad (\text{B.3})$$

Para una reacción del tipo,



la conservación de la carga implica

$$-\delta(M_{\zeta-1}) = \delta(M_{\zeta}) = \delta(M_e) \quad (\text{B.5})$$

donde M_e , $M_{\zeta-1}$, y M_{ζ} son el número total de electrones, iones con carga $\zeta - 1$ e iones con carga ζ , respectivamente. La variación de la energía libre respecto del número de partículas está dada por,

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial M_{\zeta-1}} \delta M_{\zeta-1} + \frac{\partial F}{\partial M_{\zeta}} \delta M_{\zeta} + \frac{\partial F}{\partial M_e} \delta M_e \quad (\text{B.6})$$

En condiciones de equilibrio, la energía libre es mínima, $\partial F = 0$. Sustituyendo (B.5) en (B.6) se tiene

$$-\frac{\partial F}{\partial M_{\zeta-1}} + \frac{\partial F}{\partial M_{\zeta}} + \frac{\partial F}{\partial M_e} = 0 \quad (\text{B.7})$$

La derivada parcial de la energía libre con respecto al número de partículas es

$$\frac{\partial F}{\partial M} = -k_B T \log \frac{z(T)}{M} \quad (\text{B.8})$$

Insertando esta expresión en la ecuación (B.7) se obtiene

$$-k_B T \left[-\log \left(\frac{z_{\zeta-1}}{M_{\zeta-1}} \right) + \log \left(\frac{z_{\zeta}}{M_{\zeta}} \right) + \log \left(\frac{z_e}{M_e} \right) \right] = 0 \quad (\text{B.9})$$

Esta última ecuación es equivalente a

$$\frac{z_{\zeta} z_e}{z_{\zeta-1}} = \frac{M_{\zeta} M_e}{M_{\zeta-1}} \quad (\text{B.10})$$

donde z_e , z_{ζ} y $z_{\zeta-1}$ son respectivamente las funciones de partición de un electrón individual, un ion con carga ζ y un ion con carga $\zeta - 1$.

La función de partición de un ión con carga ζ se escribe como el producto de dos factores $z_{\zeta}(T) = z_{\zeta,k} z_{\zeta,b}$, la energía cinética y la energía de excitación.

La definición formal de la parte de excitación es

$$z_{\zeta}(T) = \sum_{n_p=1}^{\infty} g_{\zeta,n_p} \exp(-E_{\zeta,n_p}/k_B T) \quad (\text{B.11})$$

Matemáticamente, $z_{\zeta}(T)$ diverge para un ion aislado. Esto se entiende considerando que para estados altamente excitados, E_{ζ,n_p} converge a un valor casi constante, la energía de ionización del estado base, mientras que g_{ζ,n_p} crece como $2n_p^2$, de manera que la suma en la ecuación (B.11) es infinita. La función de partición, no tiene significado estadístico para un ion aislado. Por otro lado, una colección de iones en un plasma está sujeta a una disminución colectiva de su energía potencial, lo cual excluye la posibilidad de que exista un número infinito de estados ligados. Por tanto, la suma en la función de partición es truncada.

$$z_e(T) = \frac{2V}{h^3} \int \exp\left[-\frac{1}{2k_B T m_e} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right] dp_x dp_y dp_z = 2V \left(\frac{k_B T m_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (\text{B.12})$$

$$z_{\zeta}(T) = z_{\zeta,k} z_{\zeta,b} = V \left(\frac{k_B T m_i}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n \exp\left(\frac{-E_{\zeta,n}}{T}\right) \quad (\text{B.13})$$

$$z_{\zeta-1}(T) = z_{\zeta-1,k} z_{\zeta-1,b} = V \left(\frac{k_B T m_i}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n \exp\left(\frac{-E_{\zeta-1,n}}{T}\right) \quad (\text{B.14})$$

La parte cinética de las funciones de partición de los iones con carga ζ y $\zeta - 1$ son iguales y se cancelan en

la ecuación. Notamos que

$$\sum_n \exp\left(\frac{-E_{\zeta-1,n}}{T}\right) = \sum_n \exp\left(\frac{-E_{\zeta,n}}{T}\right) + \exp\left(\frac{-E_{\zeta-1}}{T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta E_{\zeta-1}}{T}\right) \quad (\text{B.15})$$

donde hemos introducido un término de corrección para considerar la reducción colectiva de la energía de ionización.

Insertando estos valores en la ecuación (B.10), y reemplazando el número de partículas por las densidades correspondientes, $M_e = n_e V$, $M_{\zeta-1} = N_{\zeta-1} V$, y $M_{\zeta} = N_{\zeta} V$, se obtiene

$$\frac{N_{\zeta} n_e}{N_{\zeta-1}} = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{z_{\zeta}(T)}{z_{\zeta-1}(T)} \exp\left(-\frac{E_{\zeta-1} - \Delta E_{\zeta-1}}{k_B T}\right) \quad (\text{B.16})$$

que es la ecuación de Saha. Esta ecuación da la proporción entre la densidad de estados con carga ζ y la de estados con carga $\zeta - 1$ en términos de la densidad de electrones, la temperatura y la energía de ionización $E_{\zeta-1}$ del estado con carga $\zeta - 1$. Dos ecuaciones complementarias que se deben satisfacer simultáneamente con (B.16) son, primero, el requerimiento de que la suma de las densidades parciales sea igual a la densidad iónica total

$$\sum_{\zeta=0}^Z N_{\zeta} = n_i \quad (\text{B.17})$$

y, segundo, la condición de neutralidad en el plasma, dada por

$$n_e = \sum_{\zeta=0}^Z \zeta N_{\zeta} \quad (\text{B.18})$$

Las interacciones en el plasma son tomadas en cuenta en la ecuación (B.16) mediante el término correctivo de la energía de ionización y la introducción de las funciones de partición truncadas. Estas funciones incorporan la interacción promedio de los iones con su ambiente.

Apéndice C

Descripción de los equipos utilizados

C.1. Bomba de vacío rotatoria

Esta bomba de vacío consiste de un estátor metálico cilíndrico dentro del cual gira un rotor montado fuera de eje, como se muestra en la figura C.1. El rotor tiene paletas deslizables que se extienden hacia las paredes del estátor debido a la fuerza centrífuga y también por la acción de resortes, de manera que las paletas se mantienen en contacto con la pared cilíndrica. El aparato está ensamblado de tal manera que, la distancia entre las superficies del rotor y el estátor cuando están más próximas, es de unos cuantos centésimos de milímetro. Las paletas y las superficies entre el rotor y el estátor están selladas por un aceite de baja presión de vapor, que además sirve como lubricante y llena el volumen encima de la válvula de descarga. El rotor está acoplado con un motor eléctrico de 1500 rpm. Las paletas están hechas de un plástico ligero para minimizar las vibraciones debido a un desequilibrio de carga en el motor. El gas que entra en la cámara de bombeo es empujado y comprimido por las paletas hasta que es evacuado a través de la válvula de escape. El bombeo se divide en cuatro procesos: ingreso, aislamiento, compresión y escape. Primero, el gas del recipiente que se desea evacuar entra en la cámara de bombeo y ocupa todo el volumen disponible. Cuando el rotor gira, la paleta bloquea la entrada de aire y también la salida, confinando el gas en un volumen con forma de Luna creciente. Al seguir girando el rotor, se reduce el volumen del gas, lo cual resulta en un incremento de su presión y su temperatura hasta que la presión es suficientemente alta para abrir la válvula de escape. Esta secuencia ocurre dos veces por revolución del rotor. Debido a la fricción entre las partes y al calentamiento del gas, la temperatura de la bomba es típicamente de 75 °C. El aceite también ayuda a absorber parte del calor generado. Esta configuración de la bomba de vacío permite alcanzar presiones desde 1 hasta 10^5 Pa. Para alcanzar menores presiones (≈ 1 mbar) se utilizan bombas de dos fases, en las cuales se conectan dos etapas en serie: la salida de la primera es la entrada de la segunda.

C.2. Medidor de presión Pirani

Este medidor se basa en el circuito llamado puente de Wheatstone mostrado en la Figura C.2. La fuente de voltaje V produce una corriente en las ramas $(R_F + R_1)$ y $(R_C + R_2)$. La corriente que pasa por la primera rama mantiene un filamento de tungsteno con resistencia R_F a una temperatura de entre 100 y 150 °C por

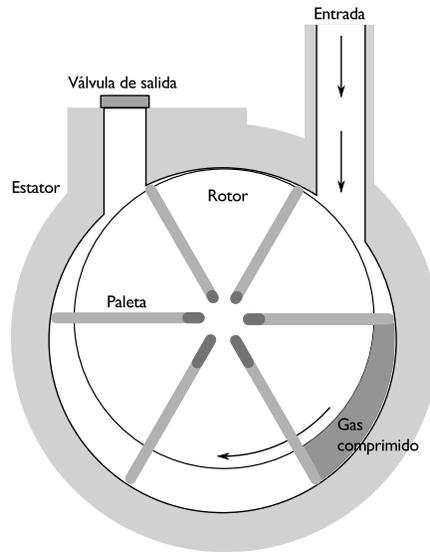


Figura C.1: Esquema de una bomba rotatoria

encima de la temperatura ambiente. El resistor R_C en la segunda rama, mantiene el equilibrio en el puente, compensando cambios en la temperatura ambiente. R_1 y R_2 son resistores con valores conocidos. D es un detector que mide el desequilibrio de corriente en el circuito. Existen dos modos de operación del circuito en este medidor. Si la fuente de voltaje le proporciona una corriente constante al filamento, el puente está en equilibrio cuando la presión del gas ambiental es baja, ya que las pérdidas de energía debido a conducción de calor del filamento al gas son despreciables en comparación con las pérdidas debidas a radiación térmica y conducción en los extremos del alambre. El cambio de la conductividad térmica del gas con la presión es la propiedad utilizada para medir la presión. El rango de presiones que permite medir este tipo de instrumentos es desde 100 hasta 10^{-3} mbar. Cuando aumenta la presión, el filamento se enfría por conducción de calor al gas. La disminución de la temperatura del filamento, implica una disminución de su resistencia, produciendo un desequilibrio en el circuito. La señal en D da una medida de la presión del gas. En este modo de operación, el límite superior de sensibilidad es 1 mbar.

En el modo de temperatura constante, la potencia disipada en el filamento $P = I^2 R_F$ es medida para un valor constante de la resistencia. La señal obtenida es procesada y usada para controlar el voltaje suministrado al circuito, como indica la línea punteada en la Figura, de manera que cuando cambia la presión del gas, el puente permanece balanceado con R_F constante. Esto ocurre debido a que, si se incrementa la presión, entonces el alambre transfiere calor al gas y por tanto se debe suministrar una mayor corriente para mantener constante la temperatura del alambre y por tanto su resistencia.

C.3. Láseres

C.3.1. Láser de excímero

Los excímeros (dímeros excitados) son moléculas diatómicas estables en su estado excitado (Ne_2^*), pero inestables en su estado base. Hoy en día el término se refiere a moléculas, no necesariamente diatómicas, que existen sólo en un estado excitado. Los excímeros mixtos típicamente consisten de una combinación de un

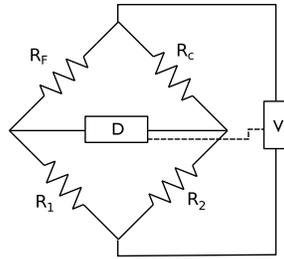


Figura C.2: Circuito del medidor de presión Pirani

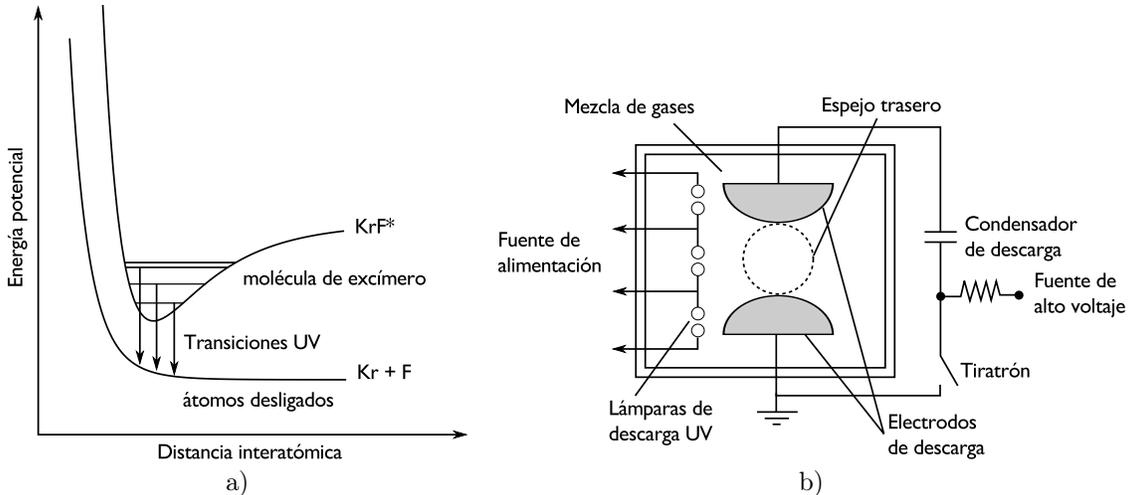


Figura C.3: a) Niveles de energía de una molécula de excímero. b) Estructura típica de un láser de excímero

átomo de un gas noble con un átomo de un halógeno, como KrF o XeCl, y forman el medio activo de los láseres de excímero, que operan en el rango del ultravioleta. En lo sucesivo se considerará el láser de KrF, porque es uno de los láseres más importantes de esta categoría.

Los niveles de energía en un excímero (Figura C.3) están definidos por el estado de los átomos que componen la molécula. El estado base molecular es repulsivo y por tanto los átomos de Kr y de F no están ligados. Este es el estado normal para una especie inerte. En el estado excitado molecular, el átomo de Kr y el átomo de F forman la molécula de excímero, KrF. Este estado transitorio se forma durante un tiempo muy corto. En la transición entre un estado ligado y un estado libre se emite radiación UV. Ya que el estado base es intrínsecamente inestable, la inversión de población siempre se satisface una vez que existen las moléculas de excímero. Además, estas moléculas no se pueden producir bombeando el estado base.

Las moléculas de excímero se forman mediante una cadena de distintos procesos colisionales, que involucran átomos excitados e iones de Kr. Estas especies se forman por colisiones con electrones producidos por una descarga eléctrica de alto voltaje en el gas. El mecanismo principal de formación de excímeros consiste en la producción de iones de Kr y F, que se recombinan en presencia de un gas regulador (típicamente He) para satisfacer la conservación del ímpetu y de la energía. Debido a la interacción de larga distancia entre los dos iones, la recombinación puede ocurrir rápidamente si la presión del gas regulador es suficientemente alta. Cuando las moléculas de excímero decaen al estado base, emiten radiación e inmediatamente se disocian para producir átomos. El proceso se repite cuando se produce la siguiente descarga en el medio.

El medio activo de los láseres de excímero consiste de un tubo con una longitud de 0.5 a 1 m, que contiene

una mezcla de un gas noble y un halógeno. Cuando una corriente muy grande pasa a través de la mezcla, los átomos del gas se ionizan y se excitan y se forman las moléculas de excímero. Para producir dicha corriente, se utiliza una configuración de electrodos transversales largos, colocados paralelos entre sí y separados por unos centímetros, entre los cuales se aplica un alto voltaje. Previo a la aplicación de este voltaje, se hace una pre-ionización para llenar de electrones el espacio entre los electrodos, lo cual permite producir una descarga uniforme. La pre-ionización típicamente es producida por una hilera de lámparas de descarga que emiten en el UV.

El circuito de descarga consiste de un condensador grande y un tubo tiratrón de baja inductancia, como se muestra en la Figura. El condensador se carga con un voltaje de alrededor de 40 kV a través de la resistencia de carga. Para disparar el láser, se activa el tiratrón, poniendo en cortocircuito al condensador. De esta manera, la corriente fluye desde el condensador a través del tubo, donde ocurre la descarga. Se requiere una descarga muy rápida para asegurar la inversión de población antes de que las moléculas de excímero decaigan y se disocien.

Un típico láser de excímero, el láser de KrF, opera con una presión total mayor que 2 atm y con presiones parciales de 6 mbar F_2 , 120 mbar Kr y aproximadamente 2400 mbar He. Ya que la presión total de la mezcla de gases es mayor que la presión atmosférica, los láseres de excímero sólo operan en el régimen pulsado. El pulso producido por estos láseres tiene una duración de 10 a 50 ns y una energía de 0.1 a 1 J. Además, se pueden producir cientos de pulsos en un segundo.

Dado que la ganancia en los láseres de excímero es muy alta, se utiliza un solo espejo en la parte posterior y una ventana de salida que transmite en la región del UV. Esta ventana está hecha de fluoruro de magnesio, material que absorbe menos UV que el cuarzo y es más resistente a los halógenos. Por otro lado, la energía eléctrica suministrada es de varios kW, por lo cual se debe extraer una gran cantidad de calor del tubo con el gas. Esto se logra usando un ventilador y tubos intercambiadores de calor enfriados con agua, dentro del chasis del láser. La mayoría de estos láseres requiere un sistema de recirculación del gas, para renovar el gas en la región de ganancia de manera periódica, ya que por su naturaleza reactiva los halógenos con el tiempo forman otras especies no deseadas.

C.3.2. Láser de Nd:YAG

En un láser de Nd:YAG, una lámpara de *flash* produce un destello, que abarca las regiones del ultravioleta cercano, el visible y el infrarrojo cercano. Un pequeño porcentaje de esta radiación es absorbida por los iones de Nd, insertados en una matriz cristalina de granate de itrio y aluminio (YAG). Debido a la estructura electrónica de los iones de Nd, si el bombeo de la lámpara es suficientemente fuerte, tiene lugar la inversión de población de los niveles energéticos involucrados en la transición del láser, es decir, el nivel más energético tiene mayor población que el nivel menos energético. En este caso, un fotón que incide en el medio activo en resonancia con la transición, es amplificado al inducir el decaimiento de otros iones. Este proceso se conoce como emisión estimulada. Si el medio activo está insertado en una cavidad resonante compuesta por dos espejos, de manera que parte de la radiación amplificada incide de nuevo en la barra cristalina, se obtiene una amplificación suficientemente alta para la emisión de radiación láser. Para obtener una potencia de salida

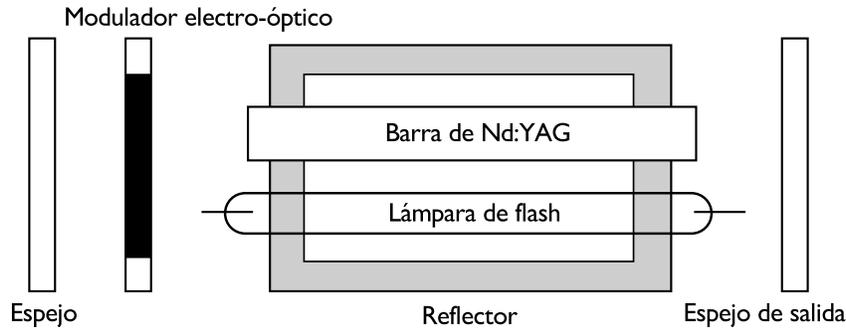


Figura C.4: Diagrama esquemático de un láser de Nd:YAG

alta $\sim 10^6$ W se utiliza un láser con conmutación Q¹. En este caso, se coloca un obturador electro-óptico (conmutador Q) dentro de la cavidad (Figura C.4), para evitar que los fotones emitidos en la transición del láser completen su recorrido dentro de la cavidad induciendo la emisión estimulada. De esta manera, la inversión de población de los niveles mencionados, puede ser muy grande. Cuando el conmutador Q es activado por un pulso eléctrico de corta duración en el momento adecuado, el obturador se vuelve transparente, permitiendo que los fotones recorran la cavidad varias veces, resultando en un pulso de alta potencia y corta duración. Una fracción de este pulso sale de la cavidad a través de un espejo de transmisión parcial. Para un láser de Nd:YAG, la duración del pulso emitido cuando se usa el conmutador Q, es del orden de 5 a 10 ns. El pulso es corto, porque una vez que comienza la emisión del láser, la inversión de población disminuye rápidamente y se termina la emisión. El obturador se cierra intencionalmente justo cuando termina el pulso, para evitar la generación de otros pulsos.

C.4. Espectrógrafo

El espectrógrafo más común usa la configuración de Czerny-Turner. En este diseño (Figura C.5), la radiación de una fuente de luz es enfocada en la rendija de entrada. La luz que atraviesa la rendija llega a un espejo que la colima y la dirige hacia la rejilla de difracción. Idealmente la luz debe abarcar toda la superficie de la rejilla para obtener el máximo poder de resolución $R = nN$, donde n es el orden del espectro y N es el número de líneas de la rejilla iluminadas. La luz incidente en la rejilla es reflejada a diferentes ángulos dependiendo de su longitud de onda. Esta luz, que forma un espectro, llega a un segundo espejo que la enfoca en un plano donde se coloca un detector. En un espectrómetro, en el plano de salida hay una rendija que permite el paso de la luz hacia un detector, en un estrecho rango de longitudes de onda.

C.5. Tubo fotomultiplicador

Un diagrama del funcionamiento de un tubo fotomultiplicador (TFM) se muestra en la Figura C.6. La luz que incide en el fotocátodo produce fotoelectrones que, viajan a través de distintos dinodos cubiertos con un

¹La conmutación Q consiste en cambiar intencionalmente el factor Q de la cavidad a un valor bajo, de manera que no se satisfaga la condición de resonancia. El factor Q de una cavidad se define como

$$Q = 2\pi \frac{\text{energía almacenada en la cavidad}}{\text{pérdida de energía por ciclo}}$$

Un factor Q grande, representa un resonador de baja pérdida, que almacena una gran cantidad de energía.

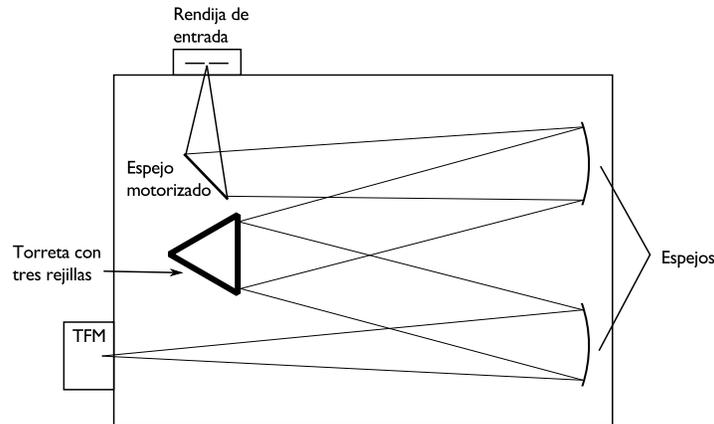


Figura C.5: Esquema del espectrómetro de rejilla cóncava

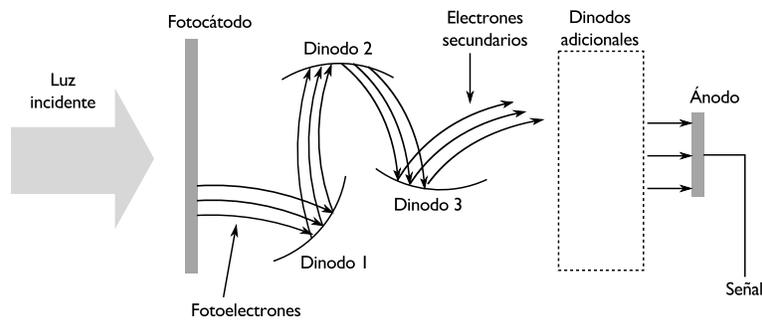


Figura C.6: Esquema de un tubo fotomultiplicador

material que emite electrones secundarios. Cuando un electrón colisiona con este material, se producen más electrones, por lo que conforme los electrones viajan en la cadena de dinodos, se multiplican. Los electrones que se obtienen al final de esta cadena son colectados en el ánodo. La señal obtenida de esta forma tiene una amplitud hasta 10^6 veces mayor que la señal original y además es proporcional con la intensidad de la luz incidente.

C.6. Cámara con sensor ICCD

Un dispositivo acoplado por carga (DAC, en adelante CCD por apego a la costumbre) es un mecanismo microelectrónico utilizado en procesamiento de señales, captura de imagen y memorias. En el CCD, un bit de información es representado por un paquete de electrones. Estas cargas están almacenadas en la región de canal de un condensador de semiconductor metal-aislante y se mueven en el circuito del CCD colocando los condensadores de manera que la carga pueda pasar de un condensador al siguiente, de ahí el nombre de dispositivo acoplado por carga. El CCD debe realizar cuatro tareas para generar una imagen: generar la carga, coleccionar la carga, transferir la carga y detectar la carga. El primer paso ocurre debido al efecto fotoeléctrico, es decir, los fotones incidentes desprenden electrones libres. En el segundo paso, los fotoelectrones son coleccionados en el píxel más cercano. Los píxeles son electrodos, llamados compuertas, formados en la superficie del sensor. La tercera operación es realizada manipulando el voltaje en las compuertas de manera sistemática, tal que los electrones se mueven en dirección vertical hacia el siguiente píxel abajo (Figura C.7a). Al final de las columnas

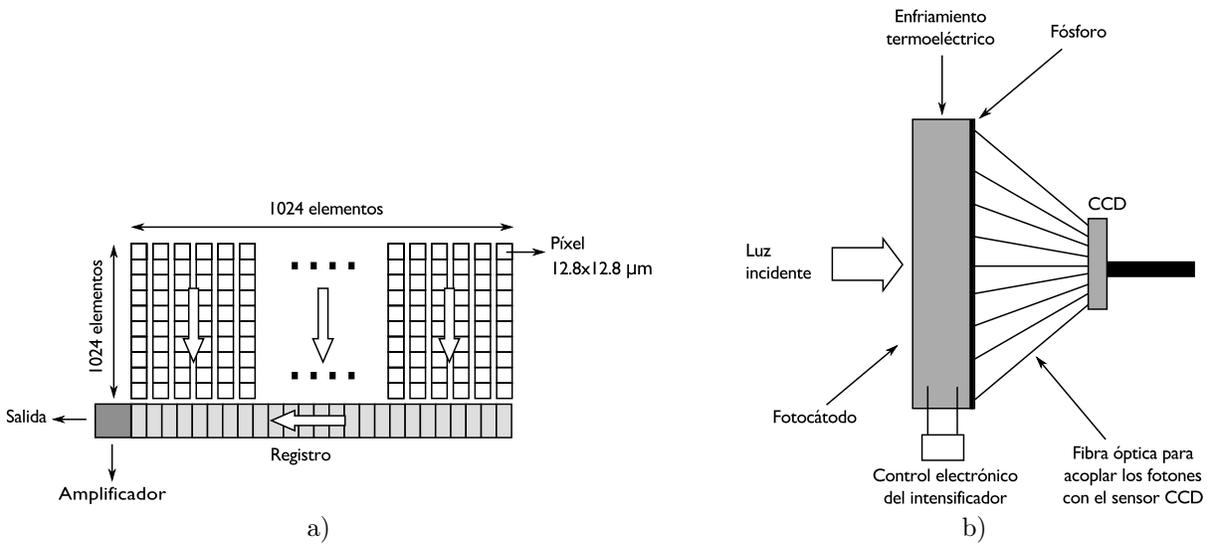


Figura C.7: a) Esquema de un sensor CCD. b) Esquema de un sensor CCD intensificado.

hay un registro horizontal de píxeles. Este registro colecta una línea a la vez y transporta los paquetes de carga en serie hacia un amplificador de salida. El último paso consiste en la conversión de cada paquete de carga en un voltaje, el cual es amplificado, procesado y codificado, para poder reconstruir la imagen en una computadora. Ya que el CCD tiene un arreglo bidimensional de píxeles, permite registrar varias líneas espectrales al mismo tiempo.

Los experimentos que involucran mediciones rápidas de eventos o intensidades bajas, requieren un CCD intensificado (ICCD). El ICCD consiste en un sensor CCD acoplado con una placa multicanal (Figura C.7b). La luz incide en el fotocátodo en el frente de la placa multicanal, los fotoelectrones se multiplican y llegan a una capa de fósforo, para producir fotones detectables por el CCD. Ya que el intensificador agrega ruido a la señal y la respuesta del fotocátodo no es uniforme, los ICCD son utilizados para mediciones resueltas en tiempo. La acción del intensificador es controlada electrónicamente y el tiempo entre el disparo del láser y la activación de la placa multicanal se puede configurar con una exactitud menor que 5 ns.



Emission enhancement using two orthogonal targets in double pulse laser-induced breakdown spectroscopy

C. Sánchez-Aké^{a,*}, Marduk Bolaños^a, C.Z. Ramírez^b

^a Laboratorio de Fotofísica, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, México D.F., C.P. 04510, México

^b Colegio de Ciencias y Humanidades Plantel Sur, Universidad Nacional Autónoma de México, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 February 2009

Accepted 1 July 2009

Available online 9 July 2009

Keywords:

Laser-induced breakdown

spectroscopy (LIBS)

Carbon

Double pulse

Time-resolved spectroscopy

Fast photography

ABSTRACT

The enhancement of emission intensity resulting from the interaction between two laser-induced plasmas on two orthogonal targets was investigated using double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) at 0.7 Pa, by means of time-resolved spectroscopy and fast photography. The results showed that the interaction between both plasmas improved carbon emission intensity in comparison to a single laser-induced plasma. For all the carbon lines of interest 477.2 nm (CI), 426.7 nm (CII), and 473.4 nm (C₂ Swan band head), the intensity enhancement showed a maximum at a delay between lasers in the range from 2 to 5 μs; moreover it increased with the fluence of the first laser. On the other hand, in the case of C₂ the intensity enhancement reached a maximum at 5 mm from the target; however it decreased with increasing fluence of the second laser. The largest intensity enhancement found was twofold for atomic species and sixfold for molecular species.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an analytical chemistry technique that can be used to characterize the elemental composition of diverse materials in all environments. LIBS offers significant advantages compared to other techniques, since it is only necessary to have optical access to the sample, which can be a liquid, solid, gas or aerosol and there is no need for sample preparation. Improved experimental and analysis techniques as well as novel applications have generated a great interest in LIBS, even in space exploration projects. Consequently, in the last decade an increasing number of papers related to LIBS have been published [1].

Despite its advantages and recent success, LIBS has a lower sensitivity than some traditional analytical techniques such as inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [2–6]. To overcome this problem double pulse LIBS was introduced [5] and detection limits improved by orders of magnitude compared to conventional LIBS. The term double pulse (DP) refers to two pulsed lasers separated in time by ns or even μs delays. The beam arrangements commonly used are collinear and orthogonal. The latter is typically used with a single target in pre-ablation, re-heating and crossed-beam configurations. Several experiments have shown [6–13] that emission enhancement depends on interpulse delay and on the energy, duration and wavelength of the laser pulses. Possible explanations for the higher intensity observed

include an increase of the ablation efficiency due to lower laser shielding, heating of the target surface and its vicinity and confinement of the second plume in a low density zone generated by the first shock wave [5,14–16]. However the physical mechanisms involved are still not clear. Although most experiments have been performed at atmospheric pressure both in the collinear and orthogonal configurations, using the former it has been found that intensity enhancement decreases with background pressure. Moreover, for pressures below a threshold value, a decrease of the emission intensity has also been observed [17–20].

The aim of this work is to investigate the experimental conditions leading to increased plasma emission intensity, as a result of the interaction between two laser-induced plasmas. The double pulse configuration used in this study was introduced previously [21], and comprises two plasmas generated on two orthogonal targets. One of the advantages of this configuration is that it is suitable for low pressure conditions. In the present work the plasma under study is induced on a carbon target and interacts with a plasma previously created on an aluminum target. The interaction between both plasmas and its influence on carbon plasma emission is studied as a function of the delay between lasers, the fluences of both lasers and the location of the sampling point. The resulting emission intensity is compared with the emission of a traditional single pulse plasma.

2. Experiment

The experimental setup is shown in Fig. 1. Experiments were carried out inside a stainless steel vacuum chamber kept at a pressure of 0.7 Pa, three orders of magnitude higher than the setup used in [21]. The laser sources were a 1064 nm Nd:yttrium–aluminum–garnet

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56228602x1217; fax: +52 55 56228651.
E-mail address: citlali.sanchez@ccadet.unam.mx (C. Sánchez-Aké).

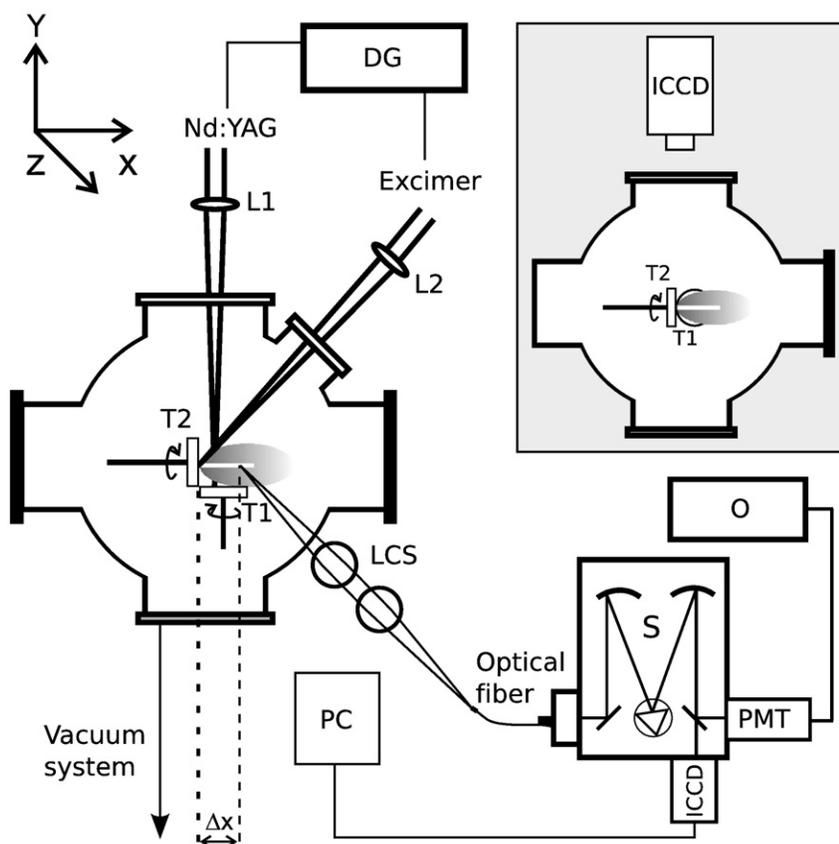


Fig. 1. Experimental setup used to analyze the interaction between two plasmas by means of time-resolved spectroscopy. DG: delay generator, L1, L2: lenses, T2: carbon target, T1: aluminum target, LCS: lens collector system, S: spectrograph, ICCD: intensified CCD, PMT: photomultiplier tube, PC: personal computer, O: oscilloscope. The inset shows the top view of the experiment.

(YAG) laser (Continuum, Surelite I) and a 248 nm KrF excimer laser (Lambda Physik, COMPex 102), with a pulse duration of 8 ns and 30 ns FWHM, respectively.

The Nd:YAG laser beam was aligned perpendicular to the surface of the aluminum target (T1) and focused with a 400-mm focal length plano-convex lens (L1) such that the focal spot was $\approx 800 \mu\text{m}$ in diameter. Its output energy was in the range from 10 to 225 mJ. The excimer beam was aligned forming an angle of 45° with the normal of the carbon target (T2) surface and focused with a 300-mm focal length, plano-convex quartz lens (L2), obtaining a focal spot area of $\approx 2.1 \times 0.5 \text{ mm}^2$. Its output energy was in the range from 10 to 120 mJ. The targets were rotated using a DC motor to avoid non-uniform pitting of their surface. Moreover, their relative position was such that the length of the line joining the focused points was $\sim 3.5 \text{ mm}$.

The two lasers were triggered using a delay generator (DG) (SRS DG535) and the delay between them (Δt) was varied in the range 0–40 μs , where a positive Δt indicates the excimer laser is fired after the Nd:YAG. The temporal profiles of the two pulses were observed using a photodiode connected to a 500 MHz oscilloscope (Tektronix, 5054B), thereby allowing a precise adjustment of the required delay. The measured temporal jitter of each laser pulse with respect to each other was within $\pm 20 \text{ ns}$.

The interaction between plasmas was analyzed using time-resolved spectroscopy and fast photography. Optical emission from the plasma generated on the carbon target was collected on the z-axis, parallel to the surface of T1, at different positions along the x-axis (Δx). A lens collector system (LCS) mounted on an X-Y micrometric translation stage was used to focalize the emission onto an optical fiber bundle, which was coupled to the entrance slit of a 50-cm focal length spectrometer (Princeton Instruments, SpectraPro 500i)

equipped with a 150 lines/mm grating. The spectrum was observed with an intensified charged couple device (ICCD) camera (Princeton Instruments, PI-MAX2). The synchronization between the camera trigger and the lasers was accomplished using the delay generator and the programmable timing generator (PTG) built-in in the camera controller. The PTG introduced an offset of 26 ns to the gate delay. Alternatively, spectral line intensity evolution was detected by a photomultiplier tube (PMT) and the signal waveforms were acquired with the oscilloscope.

Images of the plasmas at different stages of their evolution were acquired using the ICCD camera, equipped with a Nikon 60 mm focal length lens. The ICCD was aligned with the z-axis in order to collect plasma expansion on the xy-plane (see Fig. 1). It was synchronized with both lasers as before.

3. Results and discussion

In order to study the intensification of carbon species, the intensity of the plasma generated by a single pulse on the carbon target was compared with the resulting intensity of the double pulse configuration, i.e. the carbon plasma after its interaction with the previously created aluminum plasma.

3.1. Time-resolved spectroscopy

The time-resolved spectra of the carbon plasma between 400 and 570 nm are shown in Fig. 2. The emission sampling point was fixed at 5 mm so as to reduce the contribution from the Bremsstrahlung. Time zero was defined at the onset of the excimer laser. In Fig. 2a (single pulse) and b (double pulse with $\Delta t = 2 \mu\text{s}$) the gate width and the time

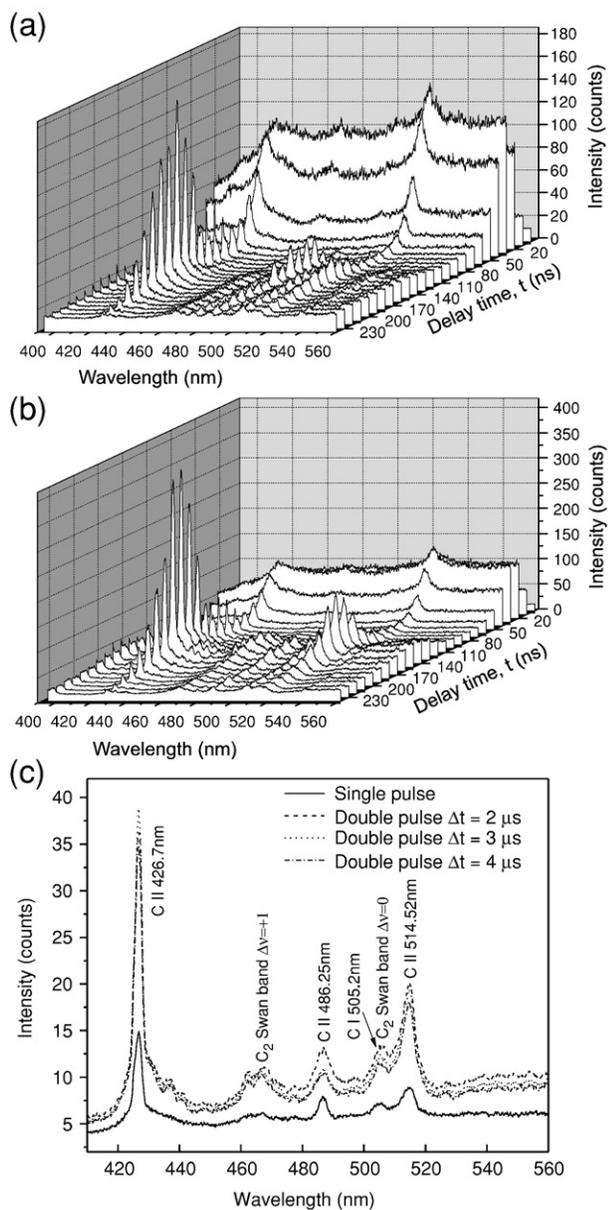


Fig. 2. Time-resolved spectrum corresponding to (a) single pulse and (b) double pulse with $\Delta t = 2 \mu s$ at $\Delta x = 5$ mm. Exposure time per frame 10 ns. (c) Single and double pulse spectra for three different delays between lasers. The integration time was set to 250 ns.

between subsequent frames were 10 ns. Carbon emission was acquired averaging 10 laser shots for each frame. The fluences were fixed at 9.5 J/cm^2 and 32.6 J/cm^2 for the excimer and Nd:YAG lasers respectively.

Using the spectroscopic data available at the NIST atomic spectra database [22], the peak at 505.2 nm was identified as neutral carbon (CI) and the lines at 426.7, 486.25 and 514.52 nm as singly ionized carbon (CII). From references [23–30], the observed spectral bands correspond to the Swan system of C₂ ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$), which include $\Delta v = 0, +1$, where $\Delta v = v' - v''$ is the difference of the vibrational quantum numbers between the upper (v') and lower (v'') transition states.

Since no strong Al I and Al II emission lines belong to the investigated spectral window (400–570 nm), there is no aluminum emission in these figures. On the other hand the sampling point is located on the axis of expansion of the carbon plasma at $\Delta x = 5$ mm, that is off-axis with respect to the propagation of the first plasma (refer to Fig. 1).

The temporal evolution of the spectrum in Fig. 2a is similar to that in Fig. 2b, showing an intensity maximum at about 160 ns and a diminishing intensity towards 250 ns for CII species. An important result of the double pulse emission is a twofold increase in intensity compared to the case of single pulse. The inaccuracy in the location of the intensity maximum due to laser jitter, does not allow us to measure the time of arrival (TOA) of carbon species. This is the time at which most of the emitting species reach the sampling point and it is measured from the onset of the excimer laser pulse. The TOA was measured with the help of a PMT as will be shown in a later figure.

Fig. 2c shows a direct comparison of the single and double pulse intensities for three different delays between lasers. The emission was integrated over a period of 250 ns from the second plasma onset and averaging 10 laser shots. In all cases the intensity increases by a factor greater than two but smaller than three.

The three emission spectra depicted in Fig. 3 were taken with a lower excimer fluence of 1.6 J/cm^2 and Nd:YAG fluence of 32.6 J/cm^2 at $\Delta x = 5$ mm. The solid line corresponds to single pulse, the dashed line to double pulse with $\Delta t = 1 \mu s$ and the dotted line to double pulse with $\Delta t = 4 \mu s$. All three feature the C₂ Swan band $\Delta v = -1, 0, +1$, commonly observed in laser ablation of carbon targets [31,32]. This was expected, since the production of C₂ molecules is favored at low fluences, while at higher fluences it is suppressed in favor of ions and neutral atomic carbon [25,33]. Although the spectrum is dominated by the emission of molecular species, CII and CI emission lines were also identified at 426.7 nm and 477.2 nm respectively. In contrast to single pulse, a significant increase in intensity for both molecular and atomic emissions was observed when $\Delta t = 1, 4 \mu s$. In the case of molecular species there is a noticeable sixfold intensity enhancement, whereas for atomic lines it is twofold.

To further investigate the observed intensity enhancement, the temporal evolution of three representative lines at 426.7 nm (CII), 473.4 nm (C₂ Swan band head $\Delta v = +1$) and 477.2 nm (CI), was acquired using a PMT. A representative signal is shown in Fig. 4. The solid line corresponds to single pulse emission. The dotted line corresponds to double pulse, where (a) is the emission of the first plasma followed by (b) with $\Delta t = 3 \mu s$, which corresponds to the emission from the carbon plasma. In the former, the first peak is the Bremsstrahlung from the aluminum plasma and the second peak is due to carbon particles that reached the Al target, despite that it was cleaned every 300 shots.

The intensity of carbon emissions was compared by calculating the area under each curve after subtracting the Bremsstrahlung contribution. The ratio of the area of the double pulse to that of the single pulse

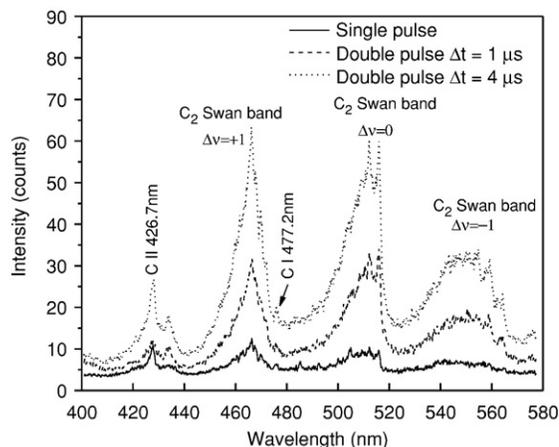


Fig. 3. Spectra of both single and double pulse configurations obtained at $\Delta x = 5$ mm, with $\Delta t = 1, 4 \mu s$. The ICCD camera gate width was set to 250 ns. The acquisition started simultaneously with the second plasma onset.

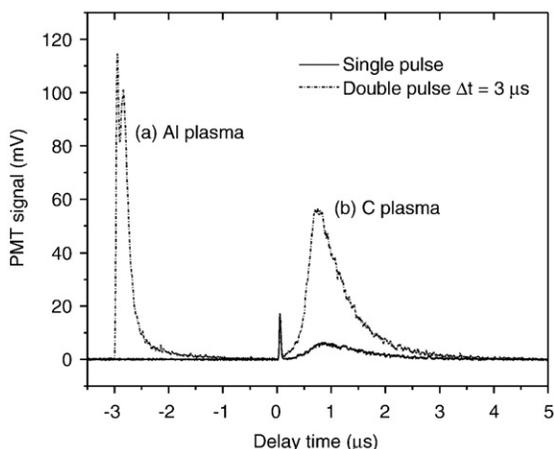


Fig. 4. Typical single and double pulse signals corresponding to the temporal evolution of $\lambda = 473.4$ nm obtained at $\Delta x = 10$ mm. The dotted line shows the double pulse signal, where a) is the Al plasma and b) is the C plasma with $\Delta t = 3$ μ s.

was used to quantify the intensity enhancement. On the other hand, the PMT signals were used to determine the TOA of carbon species.

The effect of the delay between lasers was also studied for the above lines. The results are shown in Fig. 5a. The fluences were fixed at 1.6 J/cm² and 32.6 J/cm² for the excimer and Nd:YAG respectively. The three curves in Fig. 5a show that the intensification has a maximum at a certain Δt . The optimum value for CI and CII is 2 μ s, while for C₂ it is 3 μ s. Afterwards, a study of the intensity enhancement at three different sampling points as a function of Δt was performed for C₂. The results are shown in Fig. 5b. For each Δx , which takes the values 3, 5

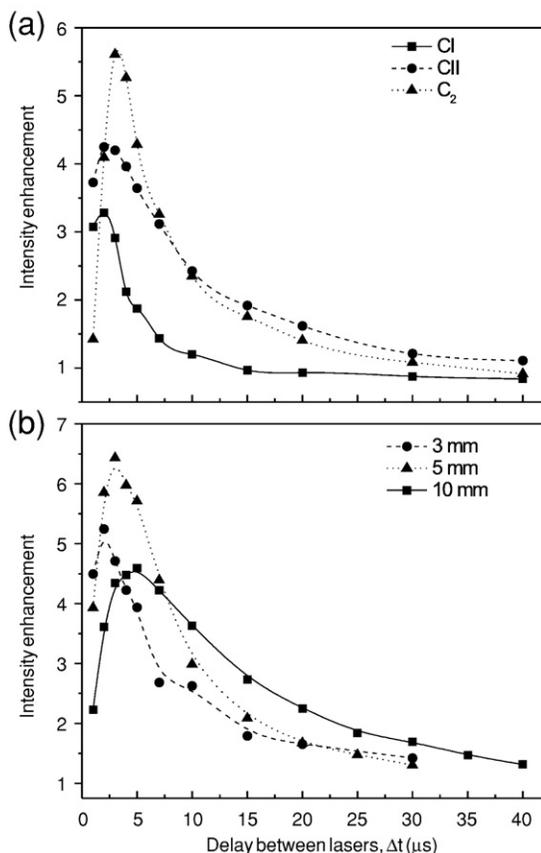


Fig. 5. Intensity enhancement of a) CI (477.2 nm), CII (426.7 nm) and C₂ Swan band ($\Delta\nu = +1$) as a function of Δt at $\Delta x = 5$ mm and b) C₂ Swan band ($\Delta n = +1$) as a function of Δt at $\Delta x = 3, 5, 10$ mm.

and 10 mm, there is a corresponding optimum value of $\Delta t = 2, 3$ and 5 μ s respectively. The largest intensification was observed at 5 mm.

This enhancement results from the expansion of the C plasma in different environmental conditions, since the expansion of the Al plasma heats the surface of the carbon target and its surroundings. The former might lead to a reduction of the ablation threshold and the latter to a lower energy loss during the expansion of the second plasma. Moreover, under the present pressure conditions the velocity of the aluminum species is about 1×10^6 cm/s. Thus for a delay $\Delta t = 2$ μ s a great part of them have traveled 2 cm and only the slow species remain in the interaction region. Collisions with remnant aluminum particles promote the excitation and ionization of carbon atoms. As shown in Fig. 5, the largest enhancement corresponds to Δt values from 2 to 5 μ s.

For Δt shorter than 2 μ s, although the temperatures of both the surrounding medium and the target surface are high, the presence of a larger number of ablated aluminum species near the target surface might increase the laser shielding effect, resulting in a weaker enhancement. On the other hand, for large Δt the enhancement approaches unity, indicating that the environmental conditions are similar to that of a single pulse.

For values of Δt for which intensity enhancement was found and $\Delta x < 10$ mm, the TOA of the second plasma in DP experiments was shorter than that of SP. This means that the former expands with a higher velocity compared to the latter. Similar behavior has been observed in both collinear and orthogonal experiments performed at atmospheric pressure [5,14–16]. In this case, the second plasma has a higher velocity since it expands in a low density zone produced by the first pulse, whereas in vacuum conditions, the velocity increase is consistent with the aforementioned heating of the carbon target and its vicinity.

For distances larger than ~ 10 mm, the TOA of the second plasma is larger than that of the SP case, implying a slower expansion. This happens because the second plume loses energy by collisions with the remnant particles from the first plasma. The boundary between these two behaviors (increase and decrease of expansion velocity) depends on the energy of both lasers and the delay Δt . This transition was reported recently [34] with a DP collinear configuration at the same pressure used in this work.

The relationship between intensity enhancement and the fluences of both lasers was also investigated. First, observations were performed at $\Delta x = 10$ mm with the fluence of the Nd:YAG laser fixed at 33 J/cm². In Fig. 6a intensity enhancement is plotted as a function of Δt for different excimer fluences. The curves show that as excimer fluence is decreased, the emission intensity of the C₂ Swan band head increases.

An explanation for the enhanced C₂ emission (shown in Fig. 6a) may be divided into two parts depending on the fluence of the second laser. This is because there are different mechanisms responsible for the formation of molecular species during laser ablation of carbon. At low laser fluences, graphite is ablated layer by layer producing C_n clusters which can be dissociated by collisions with energetic electrons, resulting in C₂ formation. This mechanism is supported by the observed long-lasting emission and low velocity of these molecules [31,35,36]. At high fluences, the probability of C_n ($n > 2$) formation in the plasma decreases and there is an increment of neutral and ionized carbon atoms near the target. In this case, the route for excited C₂ formation has been attributed to collisional recombination processes [37,38].

The emission of C₂ bands has been attributed to three sources: C₂ species ejected from graphite in an excited state, C₂ species ablated in their ground state later excited by electron impact [39] and dissociative and recombination mechanisms that take place during the expansion [35].

For experiments performed at low fluences (1.3 and 1.6 J/cm²), the temporal profiles of C₂ emission showed a broad peak characteristic of

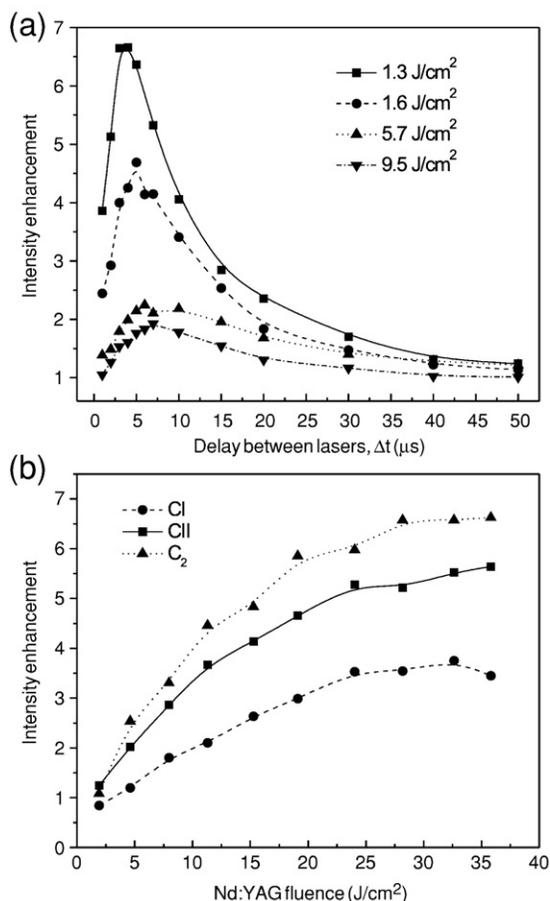


Fig. 6. Intensity enhancement of a) C₂ Swan band ($\Delta\nu = +1$) as a function of Δt , at $\Delta x = 10$ mm, for different excimer laser fluences and b) Cl, ClI and C₂ as a function of the fluence of the Nd:YAG laser with $\Delta t = 3$ μs .

the dissociation mechanism, in which fragmentation is promoted by an increased temperature of the medium and by collisions with remnant particles. This is supported by the fact that the maximum enhancement shown in Fig. 5 is attained at $\Delta x = 5$ mm, indicating that C₂ formation takes place during plasma expansion. Moreover it is consistent with the results reported in [37].

On the other hand, for higher fluences (5.7 and 9.5 J/cm²) the temporal profile of C₂ showed two peaks in both SP and DP experiments. These peaks correspond to fast and slow components associated to the recombination and dissociation mechanisms described above [31,32,36,39]. Only the fast component was enhanced, whereas the intensity of the slow component remained unchanged. This indicates that the enhancement of C₂ emission at high fluences is due to the recombination process.

In contrast to Fig. 6a, the results shown in Fig. 6b correspond to a fluence of the excimer laser fixed at 1.6 J/cm². The emission intensity is plotted as a function of the fluence of the Nd:YAG, which was varied

in the range from 2 to 36 J/cm². The delay between lasers was fixed at 3 μs . It is observed that the intensity enhancement of the three species under consideration increases with the energy of the Nd:YAG laser approaching a constant value for fluences higher than 28 J/cm². This behavior can be explained considering that at higher fluences, a greater amount of ablated material, ejected at high velocities, is available to interact with the second plasma. However there seems to be a threshold value above which a saturation point is reached.

3.2. Fast photography

To complement the previous analysis, a series of pictures were taken using fast photography in order to study the dynamics of plasma expansion. This diagnostic technique allows obtaining a two-dimensional picture of the evolution of the plasmas, unlike spectroscopic measurements performed along the x -axis. The pictures were arranged in two strips shown in Fig. 7. The top strip depicts the evolution of the single pulse (a–e) whereas the bottom strip shows the evolution of the double pulse (f–j) with $\Delta t = 2$ μs . The first picture in each strip shows the configuration of the targets, the incidence of the lasers and the scale. The fluences were set to 3.3 J/cm² and 32.6 J/cm² for the excimer and the Nd:YAG lasers respectively. The pictures were taken at equal times of the evolution of both plasmas, namely 250, 700, 1000, 2000 and 3000 ns, to allow comparison of both configurations. Time zero was defined at the onset of the carbon plasma. In the pictures it is observed that at a given time the emission intensity is greater in the case of double pulse, than it is for a single pulse.

Pictures (a)–(e) show a typical behavior of the single pulse, characterized by a highly directional expansion. The dynamics of the double pulse on the other hand, are completely different. During the early stage of its evolution, i.e. the first 250 ns, the leading edge of the expanding plasma shows a contact front. For later times, the expansion velocity decreases as a consequence of collisions. This behavior has been observed in presence of an ambient gas [40–44], suggesting that in this case there is a background of remnant aluminum species. An important feature of the DP images is the lateral spreading of the plume consistent with the observations reported in [34].

4. Conclusions

A double pulse LIBS configuration with two orthogonal targets in vacuum was analyzed by means of time-resolved spectroscopy and fast photography. The analysis focused on the relationship between signal enhancement of atomic and molecular carbon species and the delay between lasers, sampling point location and the fluences of both lasers. In the case of C₂ the emission enhancement was found to depend on laser fluence, i.e. at low fluences it was greater. On the other hand, all carbon species showed a high velocity near the target surface, whereas a cm away from it, they lost kinetic energy due to collisions.

From the analysis of results an intensification factor of two for atomic species and six for molecular species was found. Further analyses using absorption spectroscopy and laser-induced fluorescence (LIF) are

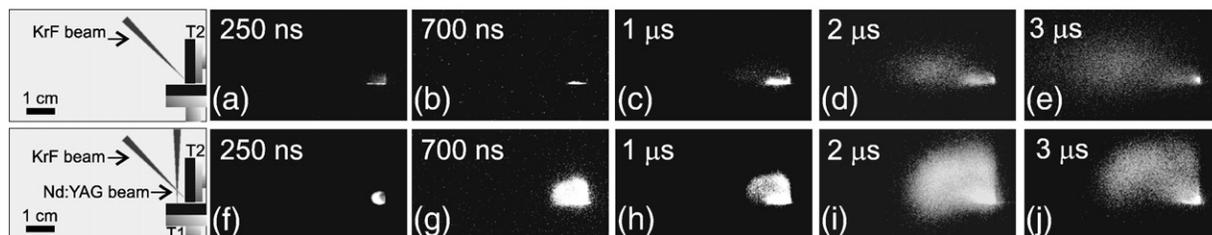


Fig. 7. Fast photography pictures of the evolution of the single pulse (a–e) and double pulse (f–j) plasmas with $\Delta t = 2$ μs . In each strip, the exposure times are 2, 7, 10, 20 and 30 ns respectively. The geometry of both experiments is depicted on the first picture of each row, where T1 is the aluminum target and T2 is the carbon target.

necessary in order to determine the density of particles at the onset of the second pulse.

Acknowledgments

The authors would like to thank Roberto Sanginés, Tupak García and Mayo Villagrán for their comments on this paper. This work was partially supported by the L'Oréal-UNESCO-Mexican Academy of Sciences fellowship "For Women in Science". Additional support was provided by the projects IN113709 and IN114009 from DGAPA-UNAM and 82634 from CONACyT. C. Z. Ramírez was supported by a sabbatical fellowship from DGAPA-UNAM.

References

- [1] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons, England, 2006.
- [2] Y.L. Lee, K. Song, J. Sneddon, in: J. Sneddon, T.L. Thiem, Y.L. Lee (Eds.), *Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy*, VCH Publishers, New York, 1997.
- [3] C. Gautier, P. Fischet, D. Menut, J. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 265–276.
- [4] K. Meissner, T. Lippert, A. Wokaun, K. Guenther, Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 316–322.
- [5] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 340–350.
- [6] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree, Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 (1984) 721–729.
- [7] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd-YAG laser-pulses, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 2181–2187.
- [8] D.N. Stratis, K.L. Eland, S.M. Angel, Effect of pulse delay time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 1297–1303.
- [9] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 121–135.
- [10] J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax, Reheating of a laser-produced plasma by a 2nd pulse laser, *Appl. Spectrosc.* 45 (1991) 1419–1423.
- [11] V. Sturm, L. Peter, R. Noll, Steel analysis with laser-induced breakdown spectroscopy in the vacuum ultraviolet, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 1275–1278.
- [12] F. Colao, V. Latic, R. Fantoni, S. Pershin, A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1167–1179.
- [13] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [14] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 723–735.
- [15] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, D. Bruno, R. Gaudioso, O. De Pascale, Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 805–816.
- [16] G. Cristoforetti, Orthogonal double-pulse versus single-pulse laser ablation at different air pressures: a comparison of the mass removal mechanisms, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 26–34.
- [17] K. Amal, S.H. Elnaby, V. Palleschi, A. Salvetti, M.A. Harith, Comparison between single and double-pulse LIBS at different air pressures on silicon target, *Appl. Phys. B* 83 (2006) 651–657.
- [18] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1907–1917.
- [19] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging, *Appl. Phys. B* 80 (2005) 559–568.
- [20] L. Peter, R. Noll, Material ablation and plasma state for single and collinear double pulses interacting with iron samples at ambient gas pressures below 1 bar, *Appl. Phys. B* 86 (2007) 159–167.
- [21] H. Sobral, C. Sánchez-Aké, M. Villagrán-Muniz, Intensity enhancement in cross-beam pulsed laser ablation using two orthogonal targets, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 493–497.
- [22] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [23] X. Chen, J. Mazumder, A. Purohit, Optical emission diagnostics of laser-induced plasma for diamond-like film deposition, *Appl. Phys. A* 52 (1991) 328–334.
- [24] Y. Yagamoto, A. Sharma, J. Narayan, R.M. Mayo, J.W. Newman, K. Ebihara, Optical emission study of ablation plasma plume in the preparation of diamond-like carbon films by KrF excimer laser, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 4154–4159.
- [25] R.K. Thareja, Abhilasha, C₂ from laser produced carbon plasma, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 4019–4020.
- [26] Hye Sun Park, Sang Hwan Nam, Seung Min Park, Time-resolved optical emission studies on the laser ablation of a graphite target: the effects of ambient gases, *J. Appl. Phys.* 97 (1995) (113103-1-5).
- [27] H.C. Ong, R.P.H. Chang, Effect of laser intensity on the properties of carbon plasmas and deposited films, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13213–13220.
- [28] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne, A. Luches, A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1263–1272.
- [29] S. Aouki, K. Ebihara, T. Ikegami, Excimer laser ablation process characteristics for carbon nitride and diamond-like films preparation, *Comp. Part B* 30 (1999) 691–698.
- [30] S. Acquaviva, M.L. De Giorgi, Study of kinetics of atomic carbon during laser ablation of graphite in nitrogen by time- and space-resolved emission spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 329–334.
- [31] S.S. Harilal, Expansion dynamics of laser ablated carbon plasma plume in helium ambient, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 103–109.
- [32] C.G. Parigger, J.O. Hornkohl, A.M. Keszler, L. Nemes, Measurement and analysis of atomic and diatomic carbon spectra from laser ablation of graphite, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6192–6198.
- [33] T. Ikegami, S. Ishibashi, Y. Yamagata, K. Ebihara, R.K. Tareja, J. Narayan, Spatial distribution of carbon species in laser ablation of graphite target, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1304–1307.
- [34] N. Krstulović, N. Čutić, S. Milošević, Cavity ringdown spectroscopy of collinear dual-pulse laser plasmas in vacuum, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 271–277.
- [35] Y. Iida, E.S. Yeung, Optical monitoring of laser-induced plasma derived from graphite and characterization of the deposited carbon film, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 945–950.
- [36] S.S. Harilal, R.C. Issac, C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, Temporal and spatial evolution of C₂ in laser induced plasma from graphite target, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 3561–3565.
- [37] P. Monchicourt, Onset of carbon cluster formation inferred from light emission in a laser-induced expansion, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 1430–1433.
- [38] F. Claeysens, M.N.R. Ashfold, E. Sofoulakis, C.G. Ristoscu, D. Anglos, C. Fotakisc, Plume emissions accompanying 248 nm laser ablation of graphite in vacuum: effects of pulse duration, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6162–6172.
- [39] S. Acquaviva, M.L. De Giorgi, Fast photography of XeCl laser-induced plasma of graphite in vacuum and in nitrogen atmosphere, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36 (2003) 247–260.
- [40] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris, Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2380–2388.
- [41] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris, Plume splitting and sharpening in laser-produced aluminum plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 2935–2938.
- [42] D.B. Geohegan, Fast intensified-CCD photography of YBa₂Cu₃O_{7-x} laser ablation in vacuum and ambient oxygen, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2732–2734.
- [43] S. Trusso, E. Barletta, F. Barreca, F. Neri, Pulsed laser ablation of SiC in a nitrogen atmosphere: formation of CN, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1997–2005.
- [44] B. Angleraud, J. Aubreton, A. Catherinot, Expansion of the ablation plume created by ultraviolet laser irradiation of various target materials, *Eur. Phys. J. J* 5 (1999) 303–310.

Intensity enhancement in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in vacuum

C. Sánchez-Aké, Marduk Bolaños, M. Villagrán-Muniz

Laboratorio de Fotofísica, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, México D.F., C.P. 04510, México

Single- and double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) were carried out on carbon samples at low background pressures (10^{-3} Torr). Double-pulse experiments were performed with an orthogonal beam geometry on two targets. Conditions for intensity enhancement were analyzed as a function of delay between pulses and laser fluences. The optimal delay between pulses was found in the range from 2 to 5 μ s. Compared to single-pulse LIBS, signal enhancements of approximately 2 for the C I 477.2 nm, 4 for the C II 426.7 nm and 6 for the C₂ 473.4 nm (Swan band head) lines were observed in double-pulse. For all species under consideration, intensification increased with the fluence of the first pulse. On the other hand, the fluence of the second pulse had different effects on atomic and molecular species.

1. Introduction

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been used for elemental analysis of a wide variety of materials since its introduction in the 1960s [1]. In this technique, a pulsed laser is used to create a plasma of the sample of interest. By analyzing the plasma emission it is possible to identify and quantify elements within the sample. LIBS is an attractive technique due to its capability to analyze solid materials as well as liquid and gaseous samples. Moreover there is no need for sample preparation. In recent years double-pulse LIBS (DP-LIBS) has received a great deal of attention because it provides a significant enhancement of the emission signal and improved detection limits [2].

The term DP-LIBS is defined as two laser pulses, temporally separated by an interval of ns to μ s. Two geometrical arrangements are commonly used in DP-LIBS [3]. In the collinear configuration, both laser pulses propagate in the same direction and impinge orthogonal to the sample surface. In the orthogonal configuration, one pulse is directed orthogonal and ablates the sample while the other is parallel to the target surface and is focused in the ambient gas. The latter arrangement may be performed in the preheating or reheating scheme depending on the order of the pulses.

Many works on DP-LIBS have aimed at finding the optimal experimental conditions and understanding the physical mechanisms that lead to the observed emission enhancement [2]. However, only few have analyzed the dependence of the DP-LIBS signal on the background

pressure. Collinear DP experiments performed at different pressures in the range from tens of mTorr to atmospheric pressure, have shown that intensity enhancement decreases at low pressures. Moreover, for pressures below ~ 75 Torr a signal decrease has been observed [4-7].

In this work the emission intensity of DP-LIBS on two orthogonal targets at 10^{-3} Torr was investigated, as a function of the delay between pulses and the laser fluences. The present configuration was introduced in [8] as an alternative at low pressure conditions. The intensity of a carbon plasma analyzed by conventional SP-LIBS is compared with that of a carbon plasma after its interaction with a plasma previously created on an aluminum target.

2. Experimental setup

The experimental setup is shown in Fig. 1. Experiments were carried out inside a stainless steel vacuum chamber at 10^{-3} Torr, evacuated by means of a rotary pump. A Nd:YAG (Continuum, Surelite I) laser emitting at 1064 nm with a pulse duration of 8 ns, was used as the first pulse. A KrF excimer laser (Lambda Physik, COMPex 102) operating at 248 nm, with a 30 ns pulse duration, was the second pulse. The first laser was aligned orthogonal to an aluminum target (T1) and focused using a 40 cm focal length lens (L1), such that the focal spot was ~ 800 μ m in diameter. The second laser was aligned forming an angle of 45° with the normal of a carbon sample (T2) and focused with a 30 cm focal length lens (L2) on a spot area of $\approx 2.1 \times 0.5$ sq. mm. Targets were rotated to reduce damage to their surfaces. The distance between

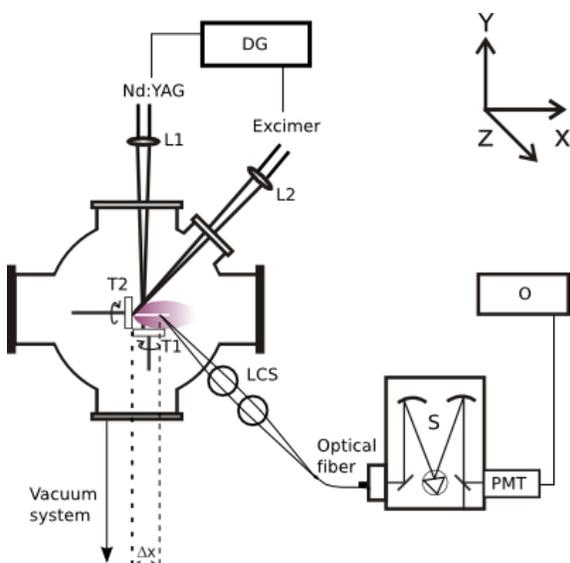


Fig. 1. Experimental setup used in orthogonal DP laser-induced plasma spectroscopy in vacuum. T1: aluminum target, T2: carbon target, L: lens, DG: delay generator, LCS: lens collector system, S: spectrograph, PMT: photomultiplier tube, O: oscilloscope.

focused points (direct line of sight) was about 3.5 mm.

The lasers were triggered at a repetition rate of 5 Hz by means of a pulse/delay generator (DG) (SRS DG535). The delay between laser pulses (Δt) was varied in the range from 1 to 40 μs and was monitored during experiments by sending a small fraction of the laser beams to a fast photodiode coupled to a 500 MHz digital oscilloscope. The measured timing jitter between lasers was within ± 20 ns.

The optical emission of the carbon plasma was observed at different distances (Δx) orthogonal to the T2 surface, by means of a lens collector system (LCS) aligned on the z-axis such as to collect the emission from the core of the plume. A quartz optical fiber was used to direct the light from the LCS to a 50 cm focal length spectrometer (Princeton Instruments, SP500i, grating 150 grooves/mm). A photomultiplier tube (PMT) was coupled to the exit slit of the spectrometer. The PMT signals were recorded with an oscilloscope, which was triggered by the DG mentioned above.

3. Results and discussion

The lines of interest for the emission analysis were C I at 477.2 nm, C II at 426.7 nm and C₂ at 473.4 nm corresponding to the Swan band head ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) $\Delta v = +1$. These lines were selected because there are no strong aluminum lines at a nearby wavelength, thus avoiding a possible

contribution from aluminum emission to the enhancement effect.

Fig. 2 shows the temporal evolution of the C₂ emission. Both (a) and (b), show a comparison between SP and DP with a delay between lasers of 4 μs . The fluences of the excimer laser were 9.5 and 1.6 J/cm² in (a) and (b), respectively. The emission sampling point was fixed at 5 mm from T2, and the first laser fluence was fixed at 32.6 J/cm². Time zero was defined at the onset of the excimer laser pulse. Therefore in the DP signal the first plasma is not shown, since it was created 4 μs before.

The first peak in Figs. 2a and 2b corresponds to the Bremsstrahlung continuum emission. In Fig. 2a there is a double peak structure indicating the presence of fast (P1) and slow (P2) components of C₂ emission. It is worthwhile to notice the increase of P1 intensity in DP configuration, whereas P2 remains unchanged. Fig. 2b shows a single broad peak, in both SP and DP signals. In the latter, the intensity enhancement of this peak is observed.

The presence of slow and fast components in C₂ emission has been explained by the mechanisms of formation of these molecules, namely dissociation and recombination [9]. The

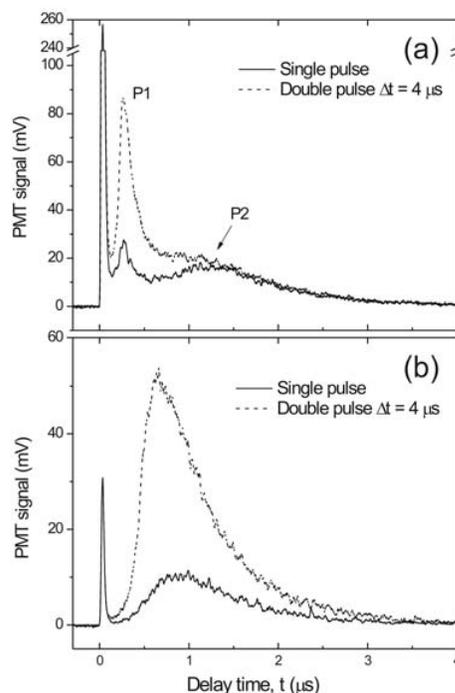


Fig. 2. Intensity of C₂ species (473.4 nm) as a function of time in single and double pulse ($\Delta t = 4 \mu\text{s}$). Data were recorded at $\Delta x = 5$ mm. The fluence of the first laser was fixed at 32.6 J/cm². The fluence of the second laser was fixed at (a) 9.5 J/cm² and (b) 1.6 J/cm².

former corresponds to dissociation of C_n clusters ($n > 2$) by collisions with energetic electrons. The reduced velocity of this component is due to the large masses of the C_n . The latter mechanism comprises the recombination of neutral and ionized atoms, thus yielding C_2 with high velocities. At low laser fluences the dissociation process predominates, since graphite is ablated layer by layer producing large particles. At high fluences, recombination is the dominant process due to the increase of atomic species [9].

Fig. 3 shows the combined effect of the excimer and Nd:YAG fluences on the intensity enhancement of C II emission. The delay between lasers was fixed at $3 \mu\text{s}$ and $\Delta x = 10 \text{ mm}$. Intensity enhancement was calculated from the PMT signals as the ratio of the area of the double pulse to that of the single pulse. It is worthwhile to notice that the enhancement increases with the fluence of the first pulse, whereas the fluence of the second laser does not have a great effect on ionized atoms.

The observed enhancement results from the expansion of the carbon plasma in different environmental conditions. This is due to the fact that particles ablated by the first pulse heat the surface of the carbon target and its vicinity. This might lead to a decrease on the ablation threshold. On the other hand, the interaction with the first plume could promote ionization and excitation of carbon species.

The effect of the interaction between plasmas on the emission intensity of the three carbon lines of interest was also analyzed as a function of the delay between lasers as shown in Fig. 4. Data were acquired at $\Delta x = 7 \text{ mm}$, and the laser fluences were 32.6 and 1.6 J/cm^2 for the first and second laser respectively. The results show an increase of the emission intensity for all species. The maxima

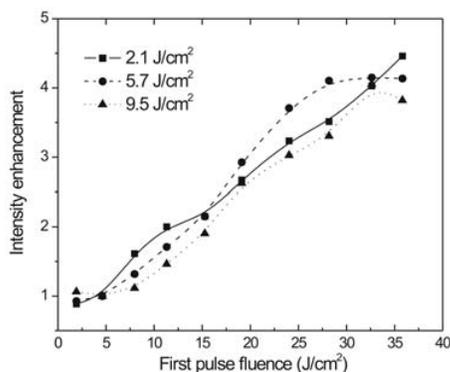


Fig. 3. Intensity enhancement of C II (426.7 nm) as a function of the fluence of the first pulse, at three different fluences of the second laser and $\Delta t = 3 \mu\text{s}$.

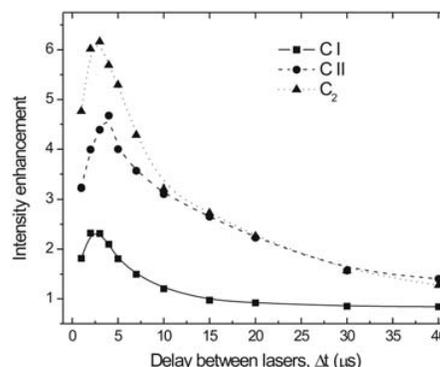


Fig. 4. Influence of the delay between lasers Δt on the emission signal of C I, C II and C_2 molecules.

of the curves correspond to Δt between $2\text{--}5 \mu\text{s}$. For shorter Δt , it is likely that the aluminum particles produce a laser shielding effect leading to a reduced enhancement. For larger Δt , the interaction between plasmas becomes weaker until the second plasma emission is similar to that of a single pulse.

4. Conclusions

The emission from carbon plasmas in single and double pulse orthogonal configurations at 10^{-3} Torr has been analyzed by means of laser-induced breakdown spectroscopy. All carbon species of interest showed an intensity enhancement in the DP case. The results showed a different emission enhancement of molecular species and ionized atoms as a function of the fluence of the second pulse.

Further analysis using absorption spectroscopy is necessary in order to determine the density of particles at the onset of the second pulse.

Acknowledgments

This work was supported by grants IN113709 and IN114009 from DGAPA-UNAM and 82634 from CONACyT. C. Sánchez-Aké is grateful to the ICyTDF and the L'Oréal-UNESCO-Mexican Academy of Sciences fellowship "For Women in Science" for the support provided to attend this conference.

5. References

[1] D.A. Cremers and L.J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons, England (2006).

- [2] V.I. Babushok, F.C. DeLucia, J.L. Gottfried, C.A. Munson, A.W. Miziolek, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 999.
- [3] R. Noll, R. Sattmann, V. Sturm, S. Winkelmann, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 419.
- [4] K. Amal, S.H. Elnaby, V. Palleschi, A. Salvetti, M.A. Harith, *Appl. Phys. B* 83 (2006) 651.
- [5] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1907.
- [6] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Appl. Phys. B* 80 (2005) 559.
- [7] L. Peter, R. Noll, *Appl. Phys. B* 86 (2007) 159.
- [8] H. Sobral, C. Sánchez-Aké, M. Villagrán-Muniz, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 493.
- [9] S. S. Harilal, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 103.

Bibliografía

- [1] Acquaviva, S., Giorgi, M. D. Appl. Surf. Sci., **186**(2002) 329.
- [2] Acquaviva, S., Giorgi, M. D. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **36**(2003) 247.
- [3] Amador-Hernández, J., Fernández-Romero, J. M., de Castro, M. D. L. Anal. Chim. Acta, **435**(2001) 227.
- [4] Amal, K., Elnaby, S., Palleschi, V., *et al.* Appl. Phys. B, **83**(2006) 651.
- [5] Amoruso, S. Appl. Phys. A, **69**(1999) 323.
- [6] Amoruso, S., Bruzzese, R., Spinelli, N., *et al.* J. Phys. B, **32**(1999) R131.
- [7] Angel, S., Stratis, D., Eland, K., *et al.* Fres. J. Anal. Chem., **369**(2001) 320.
- [8] Angleraud, B., Aubreton, J., Catherinot, A. Eur. Phys. J., **5**(1999) 303.
- [9] Aoqui, S., Ebihara, K., Ikegami, T. Comp. Part B, **30**(1999) 691.
- [10] Ashfold, M. N. R., Claeysens, F., Fuge, G. M., *et al.* Chem. Soc. Rev., **33**(2004) 23.
- [11] Bäuerle, D. *Laser Processing and Chemistry* (Springer, 2000), 3a ed^{ón}.
- [12] Bellan, P. M. *Fundamentals of Plasma Physics* (Cambridge University Press, 2006).
- [13] Bittencourt, J. A. *Fundamentals of Plasma Physics* (2003).
- [14] Bonse, J., Baudach, S., Kruger, J., *et al.* Appl. Phys. A, **74**(2002) 19.
- [15] Brech, F., Cross, L. Appl. Spectrosc., **16**(1962) 59.
- [16] Chambers, A. *Modern Vacuum Physics*. Masters Series in Physics and Astronomy (Chapman and Hall/CRC, 2005).
- [17] Chan, W. T., Russo, R. E. Spectrochim. Acta Part B., **46**(1991) 1471.
- [18] Chen, F. F. *Introduction to plasma physics and controlled fusion*, tomo 1 (Springer, 1984), 2a ed^{ón}.
- [19] Chen, X., Mazumder, J., Purohit, A. Appl. Phys. A, **52**(1991) 328.
- [20] Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., *et al.* Appl. Spectrosc., **53**(1999) 960.
- [21] Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., *et al.* Las. Part. Beams, **17**(1999) 793.

- [22] Claeysens, F., Ashfold, M., Sofoulakis, E., *et al.* J. Appl. Phys., **91**(2002) 6162.
- [23] Colao, F., Lazic, V., Fantoni, R., *et al.* Spectrochim. Acta B, **57**(2002) 1167.
- [24] Colao, F., Pershin, S., Lazic, V., *et al.* Appl. Surf. Sci., **197**(2002) 207.
- [25] Colonna, G., Casavola, A., Capitelli, M. Spectrochim. Acta B, **56**(2001) 569.
- [26] Corsi, M., Cristoforetti, G., Giuffrida, M., *et al.* Spectrochim. Acta Part B, **59**(2004) 723.
- [27] Cremers, D., Knight, A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley and Sons, Chichester, 2000), cap. Laser-induced breakdown spectroscopy. 9595–9613.
- [28] Cremers, D. A., Radziemski, L. J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (John Wiley and Sons, 2006).
- [29] Cremers, D. A., Radziemski, L. J., Loree, T. R. Appl. Spectrosc., **38**(1984) 721.
- [30] Cristoforetti, G. Spectrochim. Acta Part B, **64**(2009) 26.
- [31] Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., *et al.* Appl. Phys. B, **80**(2005) 559.
- [32] Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Pardini, L., *et al.* Spectrochim. Acta Part B, **61**(2006) 340.
- [33] Debye, P., Huckel, E. Physik Zeitschrift, **24**(1923) 185.
- [34] Dixon, R. H., Elton, R. C. Phys. Rev. Lett., **38**(1977) 1072.
- [35] Dixon, R. H., Elton, R. C., Seely, J. F. Opt. Commun., **45**(1983) 397.
- [36] Du, D., Liu, X., Korn, G., *et al.* Appl. Phys. Lett., **64**(1994) 3071.
- [37] Eliezer, S. *The Interaction of High-Power Lasers with Plasmas* (IOP Publishing Ltd, 2002).
- [38] Galbacs, G., Gornushkin, I. B., Smith, B. W., *et al.* Spectrochim. Acta B, **56**(2001) 1159.
- [39] Gamaly, E. G., Rode, A. V., Luther-Davies, B. J. Appl. Phys., **85**(1999) 4213.
- [40] Gautier, C., Fischet, P., Menut, D., *et al.* Spectrochim. Acta Part B, **60**(2005) 265.
- [41] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, *et al.* Spectrochim. Acta B, **59**(2004) 1907.
- [42] Geohegan, D. Appl. Phys. Lett., **60**(1992) 2732.
- [43] Geohegan, D. B. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, 5 (John Wiley and Sons, 1994), cap. Diagnostics and characteristics of laser-produced plasmas.
- [44] Giacomo, A. D., Dell’Aglia, M., Bruno, D., *et al.* Spectrochim. Acta Part B, **63**(2008) 805.
- [45] Gornushkin, I. B., Ruíz-Medina, A., Anzano, J. M., *et al.* J. Anal. Atom. Spectrom., **15**(2000) 581.
- [46] Harilal, S. Appl. Surf. Sci., **172**(2001) 103.
- [47] Harilal, S., Bindhu, C., Tillack, M., *et al.* J. Phys. D: Appl. Phys., **35**(2002) 2935.
- [48] Harilal, S., Bindhu, C., Tillack, M., *et al.* J. Appl. Phys., **93**(2003) 2380.

- [49] Harilal, S., Issac, R., Bindhu, C., *et al.* J. Appl. Phys., **80**(1996) 3561.
- [50] Harilal, S. S., Issac, R. C., Bindhu, C. V., *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., **36**(1997) 134.
- [51] Harilal, S. S., Issac, R. C., Bindhu, C. V., *et al.* Pramana Journal of Physics, **49**(1997) 317.
- [52] Hughes, T. P. *Plasmas and Laser Light* (John Wiley and Sons, 1975).
- [53] Ichimaru, S. Rev. Mod. Phys., **54**(1982) 1017.
- [54] Iida, Y. Spectrochim. Acta B, **45**(1990) 1353.
- [55] Iida, Y., Yeung, E. Appl. Spectrosc., **48**(1994) 945.
- [56] Ikegami, T., Ishibashi, S., Yamagata, Y., *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A, **19**(2001) 1304.
- [57] Keefer, D. R., Crowder, H. L., Elkins, R. E. AIAA, (1981) 82.
- [58] Kemp, N. H., Root, R. G. J. Energy, **3**(1979) 40.
- [59] Key, M. H., Hutcheon, R. J. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, tomo 16 (Academic Press, New York, 1980).
- [60] Kim, D. E., Yoo, K. J., Park, H. K., *et al.* Appl. Spectrosc., **51**(1997) 22.
- [61] Koren, G., Yeh, J. T. C. J. Appl. Phys., **56**(1984) 2120.
- [62] Krstulović, N., Čutić, N., Milošević, S. Spectrochim. Acta Part B, **64**(2009) 271.
- [63] Kunze, H.-J. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. N^o 56 en Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics (Springer, Heidelberg, Alemania, 2009).
- [64] Langmuir, I. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., **14**(1928) 628.
- [65] Lee, Y., Song, K., Sneddon, J. *Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy* (VCH Publishers, Nueva York, EEUU, 1997).
- [66] Lee, Y. I., Sawan, S. P., Thiem, T. L., *et al.* Appl. Spectrosc., **46**(1992) 436.
- [67] Maiman, T. H. Nature, **187**(1960) 493.
- [68] Maker, P., Terhune, R., Savage, C. En *Proceedings of the 3rd International Conference on Quantum Electronics, Paris*, tomo 2 (Columbia University Press, 1964), tomo 2, 1559.
- [69] McClung, F. J., Hellwarth, R. W. Proc. IEEE, **51**(1963) 46.
- [70] McWhirter, R. *Plasma Diagnostic Techniques* (Academic Press, New York, EEUU, 1965), tomo 42, cap. Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. 6588 – 6601.
- [71] Meissner, K., Lippert, T., Wokaun, A., *et al.* Thin Solid Films, **453–454**(2004) 316.
- [72] Miziolek, A. W., Palleschi, V., Schechter, I. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (Cambridge University Press, 2006).
- [73] Moenke-Blankenburg, L. *Laser Micro Analysis* (John Wiley and Sons, 1989).

- [74] Momma, C., Nolte, S., Chichkov, B. N., *et al.* Appl. Surf. Sci., **109/110**(1997) 15.
- [75] Monchicourt, P. Phys. Rev. Lett., **66**(1991) 1430.
- [76] Multari, R. A., Foster, L. E., Cremers, D. A., *et al.* Appl. Spectrosc., **50**(1996) 1483.
- [77] Nakamura, S., Ito, Y., Sone, K., *et al.* Anal. Chem., **68**(1996) 2981.
- [78] Ng, C. W., Ho, W. F., Cheung, N. H. Appl. Spectrosc., **51**(1997) 976.
- [79] Ong, H., Chang, R. Phys. Rev. B, **55**(1997) 13213.
- [80] Parigger, C., Hornkohl, J., Keszler, A., *et al.* Appl. Opt., **42**(2003) 6192.
- [81] Park, H. S., Nam, S. H., Park, S. M. J. Appl. Phys., **97**(1995) 113103.
- [82] Park, S. M., Chae, H., Wee, S., *et al.* J. Chem. Phys., **109**(1998) 928.
- [83] Perry, M. D., Stuart, B. C., Banks, P. S., *et al.* J. Appl. Phys., **85**(1999) 6803.
- [84] Peter, L., Noll, R. Appl. Phys. B, **86**(2007) 159.
- [85] Pichahchy, A. E., Cremers, D. A., Ferris, M. J. Spectrochim. Acta B, **52**(1997) 25.
- [86] Radziemski, L. J., Cremers, D. A., (Eds.) *Laser-Induced Plasma and Applications* (Marcel Dekker, New York, EEUU, 1989).
- [87] Ralchenko, Y., Kramida, A., Reader, J., *et al.* Nist atomic spectra database (versión 3.1.5) [en línea] (2008). URL <http://physics.nist.gov/asd3>.
- [88] Root, R. G., Pirri, A. N. En *AIAA 12th Fluid and Plasma dynamics Conference* (Virginia, EEUU, 1979), 79–1489.
- [89] Routledge. *Routledge Spanish Technical Dictionary: English-Spanish*, tomo 1 (Routledge, 1997).
- [90] Rumsby, P. T., Paul, J. W. M., Masoud, M. M. Plasma Physics, **16**(1974) 969.
- [91] Russo, R. E., Mao, X. L., Mao, S. S. Anal. Chem., **74**(2002) 70A.
- [92] Salzmann, D. *Atomic Physics in Hot Plasmas* (Oxford University Press, 1998).
- [93] Sattmann, R., Sturm, V., Noll, R. J. Phys. D, **28**(1995) 2181.
- [94] Schou, J. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques* (Elsevier, 2006), cap. Laser beam-solid interactions: Fundamental aspects. 33 – 62.
- [95] Schou, J., Amoroso, S., Lunney, J. G. *Laser Ablation and its Applications* (Springer, 2007), *Springer Series in Optical Sciences*, tomo 129, cap. Plume Dynamics. 586.
- [96] Singh, J. P., Thakur, S. N. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Elsevier Science, 2007).
- [97] Sobral, H., Sánchez-Aké, C., Villagrán-Muniz, M. Spectrochim. Acta Part B, **63**(2008) 493.
- [98] St-Onge, L., Detalle, V., Sabsabi, M. Spectrochim. Acta B, **57**(2002) 121.
- [99] St.-Onge, L., Sabsabi, M., Cielo, P. Spectrochim. Acta B, **53**(1998) 407.

- [100] Stratis, D., Eland, K., Angel, S. En *Environmental Monitoring and Remediation Technologies II*, (eds. T. Vo-Dinh, R. Spellicy). N^o 3853 en Proc. SPIE (1999), 385.
- [101] Stratis, D., Eland, K., Angel, S. Appl. Spectrosc., **54**(2000) 1719.
- [102] Stratis, D., Eland, K., Angel, S. **54**(2000) 1270.
- [103] Stratis, D., Eland, K., Angel, S. Appl. Spectrosc., **55**(2001) 1297.
- [104] Stratis, D. N., Eland, K. L., Angel, S. M. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., **3534**(1999) 592.
- [105] Stuart, B. C., Feit, M. D., Rubenchik, A. M., *et al.* Phys. Rev. Lett., **74**(1995) 2248.
- [106] Sturm, V., Peter, L., Noll, R. Appl. Spectrosc., **54**(2000) 1275.
- [107] Svelto, O., Hanna, D. C. *Principles of Lasers* (Springer, EEUU, 1998), 4a ed^{ón}.
- [108] Swan, W. Trans. Roy. Soc., **21**(1857) 411.
- [109] Thareja, R., Abhilasha. J. Chem. Phys., **100**(1994) 4019.
- [110] Thestrup, B., Toftmann, B., Schou, J., *et al.* Appl. Surf. Sci., **197-198**(2002) 175.
- [111] Thorne, A. P. *Spectrophysics* (Chapman and Hall, Londres, Reino Unido, 1974).
- [112] Trusso, S., Barletta, E., Barreca, F., *et al.* Appl. Phys. A, **79**(2004) 1997.
- [113] Uebbing, J., Brust, J., Sdorra, W., *et al.* Appl. Spectrosc., **45**(1991) 1419.
- [114] Vivien, C., Hermann, J., Perrone, A., *et al.* J. Phys. D: Appl. Phys, **31**(1998) 1263.
- [115] Wakasaki, T. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, Letters, **41**(2002) 5792.
- [116] Wright, T. P. Phys. Rev. Lett., **28**(1972) 268.
- [117] Yagamata, Y., Sharma, A., Narayan, J., *et al.* J. Appl. Phys., **86**(1999) 4154.
- [118] Zel'dovich, Y. B., Raizer, Y. P. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, tomo 1 (Academic Press, 1966).