



Abril 17-19, La Habana

## Espectroscopía de plasma inducido por láser con excitación multipulso

L. Ponce<sup>†</sup>, T. Flores, M. Arronte, <sup>a</sup>L. C. Hernandez, <sup>b</sup>G. M. Bilmes, <sup>b</sup>F. C. Alvira

CICATA-IPN, Altamira, Km 14,5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, Altamira 89600, México;  
lponce@ipn.mx

a) IMRE-UH, Zapata y G, Vedado 10400, C. Habana, Cuba; luiscar.laser@imre.oc.uh.cu

b) CIOp-CONICET-CIC, Camino Parque Centenario, Gonnet, La Plata, Argentina;

gabrielb@ciop.unlp.edu.ar

<sup>†</sup>Autor para la correspondencia

Recibido el 1/02/2008. Aprobado en versión final el 15/07/2008.

**Sumario.** Se presenta un nuevo equipo de bajo costo para el análisis de plasma inducido por láser (LIBS), cuya fuente de excitación es un láser de Nd:YAG en régimen de Q:Switch con tren de pulsos. Se exponen los resultados obtenidos en varios materiales, para condiciones de atmósfera abierta. Se demuestra la mejora significativa de la intensidad de emisión de plasma, incrementándose la relación de la señal respecto al fondo, debido a la excitación adicional que producen los pulsos sucesivos

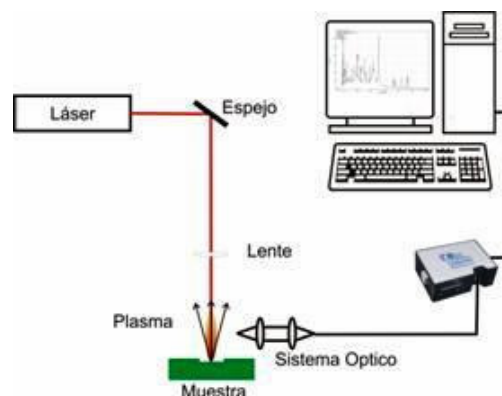
**Abstract.** A low cost LIBS equipment with burst-mode Q:Switched Nd:YAG laser as excitation source is presented. The results of investigation on several materials using laser emission plasma excited under normal atmospheric conditions are presented. It is shown that the intensity of emission significantly enhance with the laser burst. This regime leads to increasing signal to background ratio due to subsequent plasma excitation by high power short pulses increasing intensity of atomic lines.

**Palabras clave.** Laser spectroscopy, 42.62.Fi, Emission spectra atoms, 32.30.-r, 32.50.+d

### 1 Introducción

La espectroscopia de plasmas inducida por láser (LIBS), es una técnica que se ha establecido sólidamente para la determinación rápida de la composición elemental<sup>1</sup>. Se basa en la ablación de un material mediante un pulso láser de corta duración y con la densidad de energía suficiente como para producir un plasma. Mediante el análisis espectral de la luz emitida por el plasma, se puede determinar la composición elemental del material. Esta técnica posee importantes ventajas sobre otras técnicas analíticas convencionales<sup>2-4</sup>. Por ejemplo, la muestra no requiere preparación previa, puede estar en fase sólida, líquida o gaseosa y puede tener cualquier forma y dimensión. Además, permite un estudio en profundidad ca-

acterizando la composición de capas<sup>5,6</sup>.



**Figura 1.** Esquema de la instalación experimental.

Es especialmente conveniente para trabajo de campo al ofrecer la posibilidad de análisis semicuantitativos a tiempo real utilizando equipos de elevada portabilidad.

En virtud de las ventajas mencionadas, la técnica LIBS ha experimentado un crecimiento muy fuerte, lo cual se refleja en un alto y creciente número de publicaciones.

Los equipos existentes en el mercado, emplean de manera predominante láseres de estado sólido de Nd:YAG u otros cristales. Esto se debe a que este tipo de láseres, además de las ventajas de robustez y compactidad; permiten la obtención de pulsos muy cortos con elevada potencia. Con el fin de garantizar los parámetros idóneos, se trabaja en el llamado régimen de Q:Switch. En este modo de operación, se introduce en la cavidad láser un obturador de luz basado en un cristal cuya transmitancia se conmuta eléctricamente, permitiendo la obtención de monopolos de varios nanosegundos de duración e intensidades muy altas.

Recientemente, varios trabajos han reportado la mejora de la intensidad del plasma, y en consecuencia de los límites y calidad de la detección, utilizando sistemas que generan dos pulsos consecutivos. Para obtener este tipo de emisión, se utilizan dos láseres sincronizados o se logra la emisión de dos pulsos consecutivos generados por un mismo láser<sup>7</sup>.

Inconvenientes de los sistemas de Q:Switch electrónicos, ya sea de monopolos, doble pulso o de dos láseres sincronizados, son el elevado costo y las dificultades experimentales de la sincronización. Por otra parte se trata de sistemas complejos que dificultan la portabilidad para el análisis de campo.

Recientemente, se ha reportado el empleo de un sistema con doble modulador pasivo en base a dos cristales de LiF.<sup>9</sup> Si bien, este sistema logra mejorar la relación señal-ruido y la intensidad de la emisión del plasma, presenta el inconveniente relacionado con la degradación paulatina de estos cristales<sup>10</sup>.

En nuestro trabajo proponemos un nuevo sistema de LIBS de bajo costo relativo, que emplea como fuente un láser de Nd:YAG con Q:Switch pasivo en régimen de multipulso en base a un cristal de YAG:Cr. Este diseño permite obtener una mayor intensidad de plasma utilizando un láser muy compacto y económico, cuyo elemento de conmutación es extremadamente simple y duradero.

## 2 Desarrollo experimental

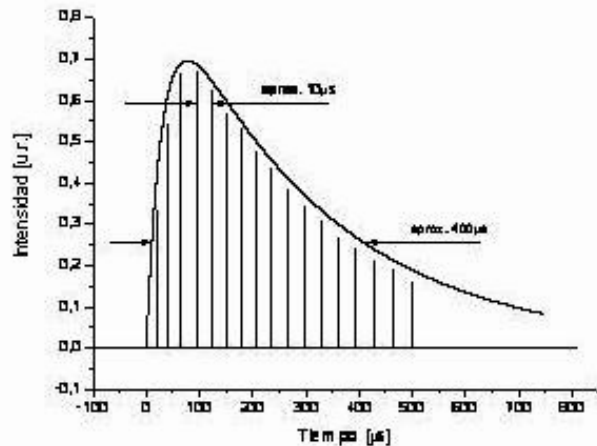
En la figura 1 se observa un esquema de la instalación experimental. Un láser de Nd:YAG que emite en 1064 nm, produce pulsos cuya energía es regulable hasta un máximo de 0.9 J. El elemento activo es una barra de Nd:YAG de 6 x 60 mm bombeado por una lámpara de xenón. Se utiliza un Q:Switch que consiste en un cristal de YAG:Cr de 6 mm de diámetro y 4 mm de espesor.

La luz emitida por el láser se enfoca mediante una

lente de 50 mm de distancia focal. La distancia entre la lente y la superficie de la muestra fue de 8.5 cm para lograr un área de 0.19 cm<sup>2</sup>. Para las condiciones experimentales utilizadas esto significa una fluencia de 4.7 J/cm<sup>2</sup>.

La muestra se coloca en un soporte que permite una sujeción rígida, asegurando que la superficie de la muestra se encuentre en el punto focal de la lente. Mediante un sistema óptico acoplado a la entrada de una fibra óptica de cuarzo, cuya entrada puede desplazarse respecto a la superficie de la muestra, se captura la emisión proveniente de una zona específica del plasma.

Todos los elementos del sistema se encuentran montados sobre una mesa óptica de pequeñas dimensiones, la cual a su vez se inserta de forma rígida en una maleta de plástico. De esta forma se logra un equipo portátil, con dimensiones de 40 x 20 x 15 cm y peso de 5 Kg. En la figura 3 se observa una fotografía del equipo, denominada MicroLIBS.



**Figura 2.** Esquema del tren de pulsos en régimen de Q:Switch pasivo.

**Figura 3.** Fotografía del sistema MicroLIBS. ▶



## 3 Resultados y discusión

Con el fin de establecer una comparación, el láser que se observa en el esquema experimental de la figura 1, se sustituye en un esquema análogo por un láser, también de Nd:YAG con Q:Switch electroóptico. En este caso, el pulso láser de energía de 0.14 J se focalizó en un área de 1 mm de diámetro, lográndose una fluencia de 4.6 J/cm<sup>2</sup>, similar a la empleada en el esquema anterior, pero con una duración del pulso único de 20 ns.

En la figura 4, se observan los espectros capturados en ambos casos. Los espectros escogidos para ilustrar la

comparación, fueron obtenidos en muestras de espinas de Tuna, el fruto del Nopal. Como se puede apreciar, se identifican claramente varios picos asociados a la emisión de Calcio II, Oxígeno I e incluso una banda asociada a CN. Estos picos, al igual que el resto del espectro, tienen una señal más intensa y definida para el caso del sistema que aplica el tren de pulsos.

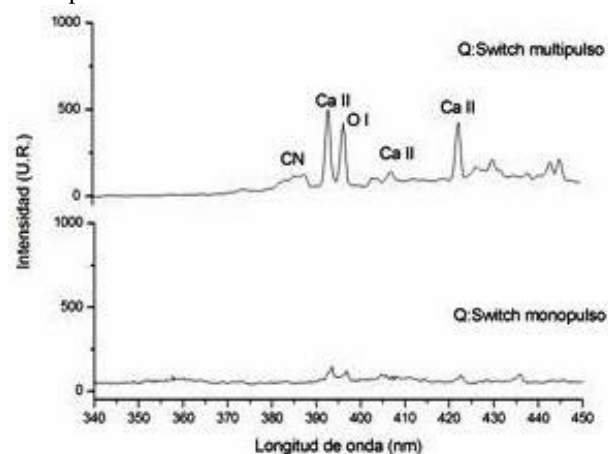
Estos resultados pueden explicarse a través de un proceso de varios pasos<sup>8</sup>. Inicialmente, se produce la absorción del primer pulso láser en la superficie de la muestra, con el consecuente sobrecalentamiento por encima del punto de fusión. Esto provoca la ablación explosiva de material, su ruptura y el rápido calentamiento de la atmósfera circundante, acompañado de una fuerte emisión electrónica. El flujo de vapor se expande y produce una onda de choque, la cual en su movimiento, arrastra tras de sí una zona de baja presión. La presión inicial se restablece unos 100  $\mu$ s después, según estimados experimentales<sup>9</sup>.

Al incidir los pulsos subsiguientes, separados entre sí por algunas decenas de microsegundos, las condiciones de interacción para estos son iguales a las del primero excepto por la presencia de la mencionada zona de baja presión y una emisión electrónica (ruido), mucho menor, pues en ese tiempo el flujo de electrones ha desaparecido. Por otra parte, la intensidad más elevada de las líneas, se explica por la excitación adicional que los pulsos subsiguientes producen en el vapor de material eyectado inicialmente. De esta forma, el empleo de trenes de pulso mediante un Q:Switch pasivo, permiten obtener intensidades de emisión más elevadas y una mejor relación señal ruido.

## 4 Conclusiones

Se desarrolló un equipo de LIBS compacto, portátil y de bajo costo relativo. El uso de un modulador pasivo de YAG:Cr como Q:Switch, permite simplificar el diseño y disminuir costos en comparación con Q:Switch electrónicos, siendo por otra parte un elemento más duradero que el LiF. La emisión de trenes de pulsos como medio excitador, contribuye a lograr una intensidad más elevada en la emisión de plasma y una mejora sustancial de la relación señal-ruido en comparación con sistemas de

monopulso.



**Figura 4.** Espectros LIBS capturados en un sistema con láser de Q:Switch multipulso (arriba) y monopulso (abajo).

## Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por CONACYT.

## Referencias

1. T. R. Loree, L. J. Radziemski and D.A. Cremers, "Laser Plasmas for Chemical Analysis", *Electro-Opt. Sys. Des.*, 18, 35, (1982).
2. D. A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, and J.D. Winefordner. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 27, 257, (1997).
3. K. Song, Y.I. Lee, and J. Sneddon, *Appl. Spectrosc. Rev.* 32, 183, (1997).
4. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, and G. Cristoforetti, *Spectrochim. Acta, Part B* 57, 1115, (2002).
5. D. R. Anderson, C. W. McLeod, T. English, A. Trevos Smith. *Appl. Spectrosc.*, 49, 691, (1995).
6. D.J.O. Orzi, G.M. Bilmes. *Appl. Spectrosc.*, 58, 1475, (2004).
7. G. Galbacs, V. Budavari, Z. Geretovszky, *J. Anal. At. Spectrom.*, V 20, 974, (2005).
8. E. Zabello, V. Syaber, A. Khizhnyak, *Proc. SPIE*, V 5024, 220, (2003).
9. V. I. Konov, P. I. Nickitin, A. M. Prohorov, *Pisma v ZETF*, 39, 11, 837, (1992).