



The Abdus Salam
International Centre for Theoretical Physics

United Nations
Educational, Scientific
and Cultural Organization

International Atomic
Energy Agency

FIRST ICO-ICTP-TWAS Central American Workshop in Lasers, Laser Applications and laser Safety Regulations



M8: Solid State Lasers (SSL) and their Applications Pulse Laser Deposition

Prof. Luis V. Ponce
CICATA IPN

INDICE

- Principios básicos
- Equipamiento
- Ventajas
- Procesos físicos
- Aplicaciones

Espectroscopia de plasma inducido por láser

Esta técnica es conocida por varios nombres (aunque la más extendida sea la primera):

- LIBS (*Laser-induced breakdown spectroscopy*): Espectroscopia de disociación inducida por láser.
- LIPS (*Laser-induced plasma spectroscopy*): Espectroscopia de plasma inducido por láser.
- LSS (*Laser spark spectroscopy*): Espectroscopia de chispa inducida por láser.

Es un tipo de espectroscopía atómica que emplea como fuente de excitación láseres de alta energía

- Puede analizar cualquier material
- Permite el microanálisis
- Puede ser portátil
- Análisis express
- No requiere preparación de la muestra

Analogía: plasma = pequeño sol

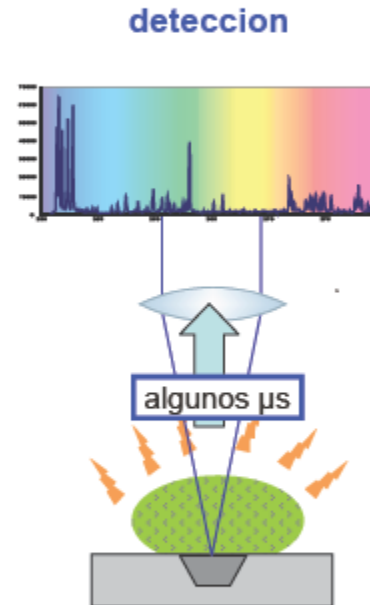
Interacción láser sólido
(superficie): sólido \rightarrow vapor

Diferentes
regímenes de
interacción
absorción /
reflexión /
transmisión



Focalización de un haz láser sobre la muestra : calentamiento brutal de la superficie

\rightarrow Vaporización mas rápida que la difusión térmica

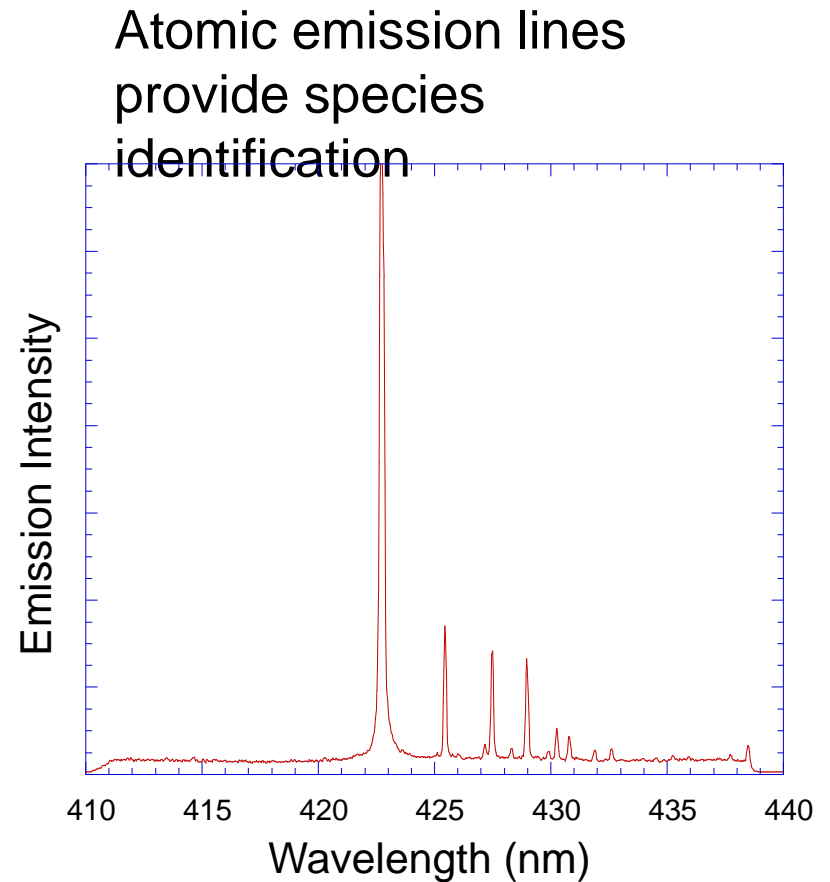
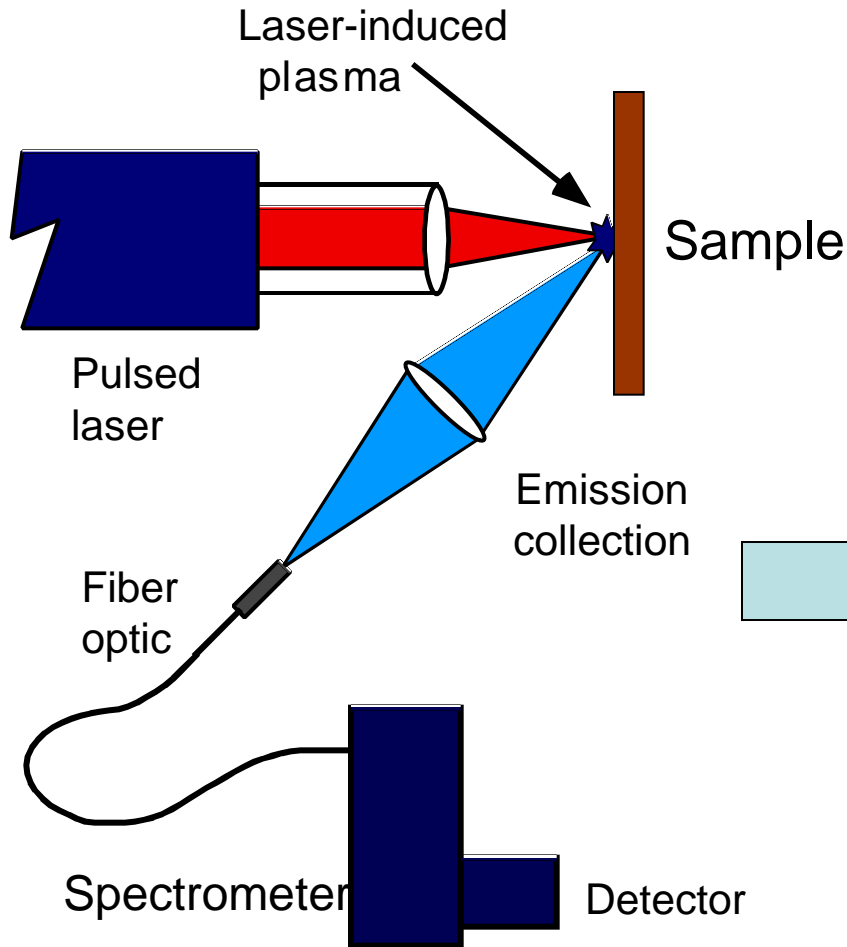


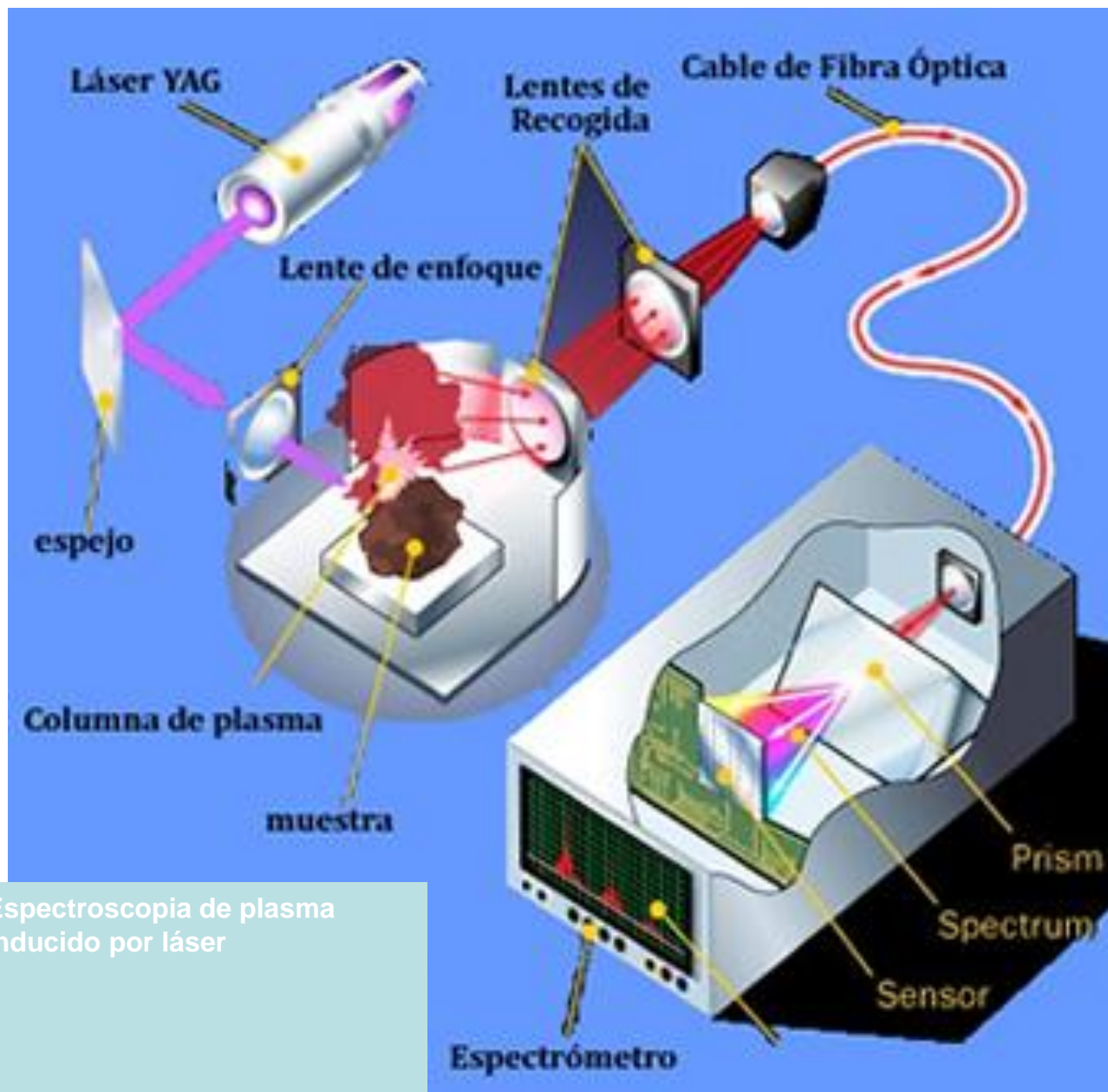
Creación de un plasma y de un cráter

Relajación por emisión de luz

\rightarrow Aplicación en análisis elemental

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)





Espectroscopia de plasma inducido por láser

Parámetros físicos que influyen en el proceso

Parámetros físicos:

Propiedades térmicas del material de la muestra


Coefficiente de absorción y reflexión del material

Temperatura de equilibrio (densidad electrónica n_e , temperatura plasma T_p) del plasma

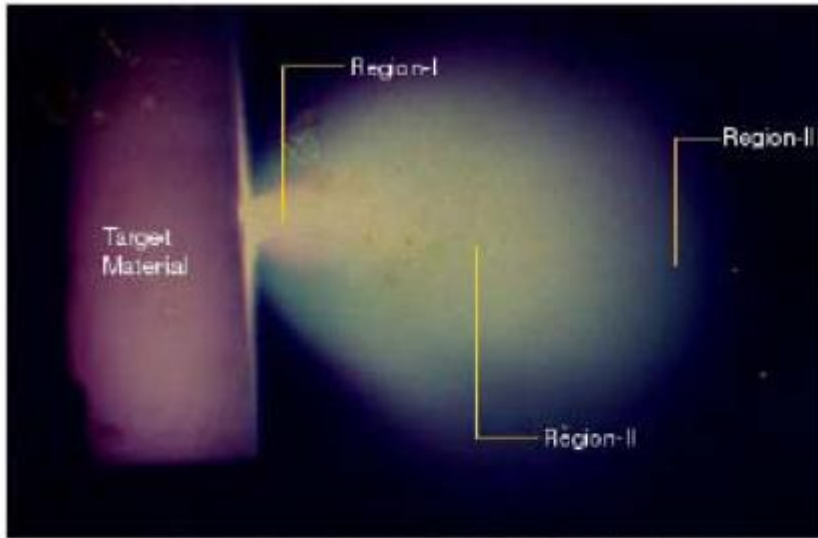
Velocidad de expansión del plasma ($\mu\text{m} / \text{ns}$)

Láser: longitud de onda, duración del pulso, potencia pico

Procesos físicos:

- Ondas de choques térmicas et mecánicas
- Ablación: Proceso non lineal, efecto de umbral, (necesidad de laceres pulsados)
- Ionización inducida por colisiones electrones con átomos
- Recombinación radiativa e- con iones
- Bremsstrahlung inverso e- con iones electrones de energía mas grande efecto de  avalancha electrónica
- Ionización multifotónica,
- Relajación por emisión de luz y colisiones
- Vaporización

Zonas características del plasma



Laser produced plasma plume from a metal target

Based on physical composition, laser induced plasma can be divided into three regions. Please see the image above.

- **Region-I:** This is the central or core region. This is the plasma emission close to the sample surface, where the temperature is maximum and most species are in ionised state.
- **Region-II:** This is the mid region. Here apart from ionised species, both neutral and certain number of molecular species are present.
- **Region-III:** It is the extended region of the plasma. Here plasma temperature is comparatively lower and larger density of molecular species present.

Potencia pico de laseres pulsados:

P (pico) en $W = \text{Energia por pulso (J)} / \text{duracion del pulso (s)}$

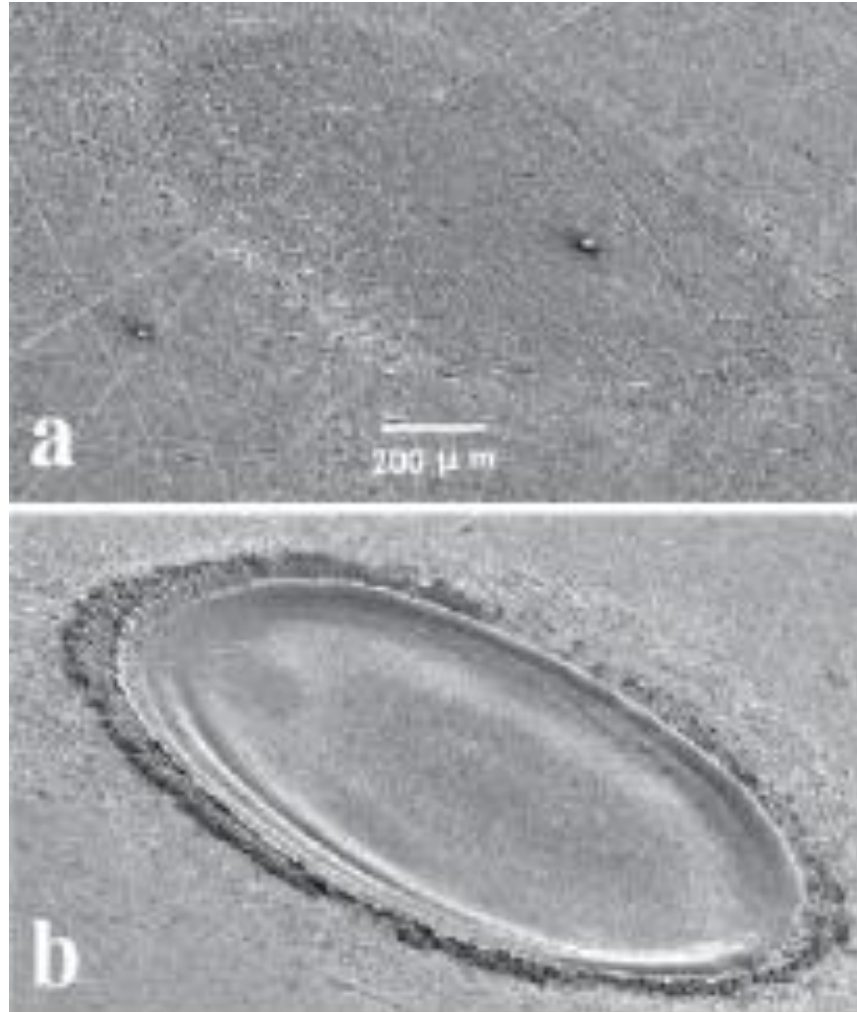
Ejemplo:

10 mJ/5 ns (2 MW)

10 mJ/100 fs (0,1 GW)

Generación de plasma únicamente posible con una alta densidad temporal y espacial de los fotones

LIBS: Microanalysis



Característica espectral y temporal del plasma: tipo de emisión

- Con un atraso temporal pequeño (con relación al tiro láser) la emisión se parece a un continuum : emisión del cuerpo negro, cuya característica corresponde a la temperatura de equilibrio – a un instante dado - del plasma

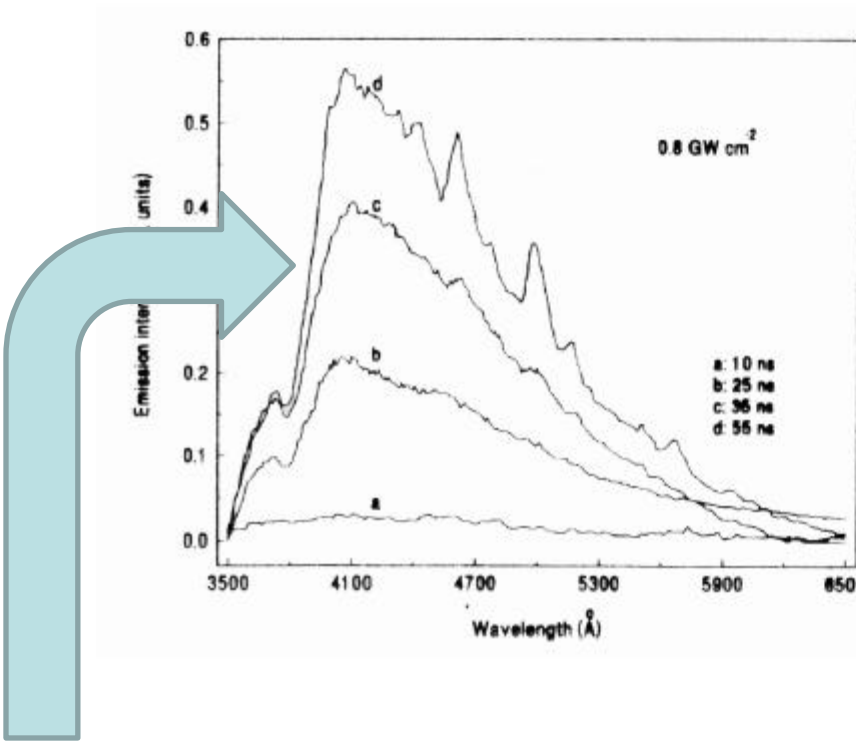
continuum

falta de selectividad

- con atraso mas largo la emisión es debida a la presencia de neutros excitados y de iones (fluorescencia atómica)

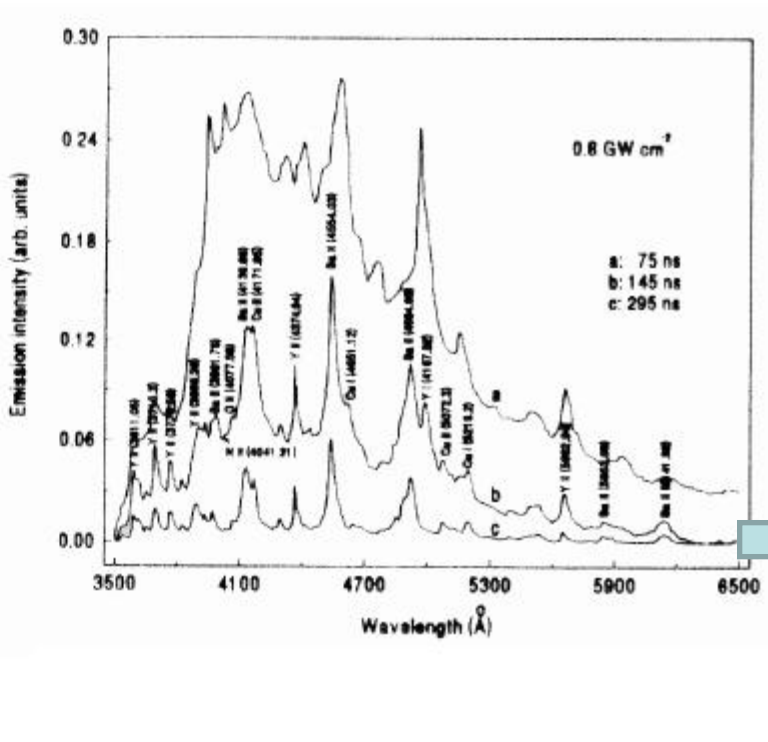
selectividad y aplicaciones analíticas

- El espectro de la emisión del plasma evoluciona con el tiempo desde el tiro láser



continuum

falta de selectividad



El espectro de la emisión del plasma evoluciona con el tiempo desde el pulso láser

Proceso de formación del plasma

- eyección de la materia
- interacción con el haz incidente que forma el plasma (ionización rápida de los elementos),
- Enfriamiento relativamente rápido del plasma.

El tiempo de establecimiento del plasma corresponde al tiempo de subida de la emisión (50 ns)

tiempo de enfriamiento del orden de $0,5\mu\text{s}$.

La emisión entre 10 y 50 ns es muy larga espectralmente, refleja la temperatura de cuerpo negro del plasma.

quasi-continuum emisión de frenaje de los electrones (Brehmstrahlung) y recombinación radiativa.

Hasta un atraso de **145 ns después el pulso láser**, es el fondo continuo que domina

La emisión que tiene el tiempo de vida mas largo es de los neutros, los iones se observan solo por un periodo corto.

Medida de la temperatura de un plasma

- Aproximación de la existencia de un equilibrio térmico local en el plasma.
- Esta aproximación de ETL es la más usada en el estudio de plasmas y emplea el hecho de definir a la temperatura electrónica como la que describe el estado de ionización y de excitación del plasma.
- Además, considera que las **colisiones es el proceso predominante por encima de los radiativos**, por lo que las pérdidas de energía por radiación son poco importantes (49) y, como se ha indicado, establece una distribución de Boltzmann entre los niveles de energía discretos. Se pueden seguir, por tanto, varios criterios para establecer la existencia o no de ETL

Importancia de utilizar un gas de protección o vacío

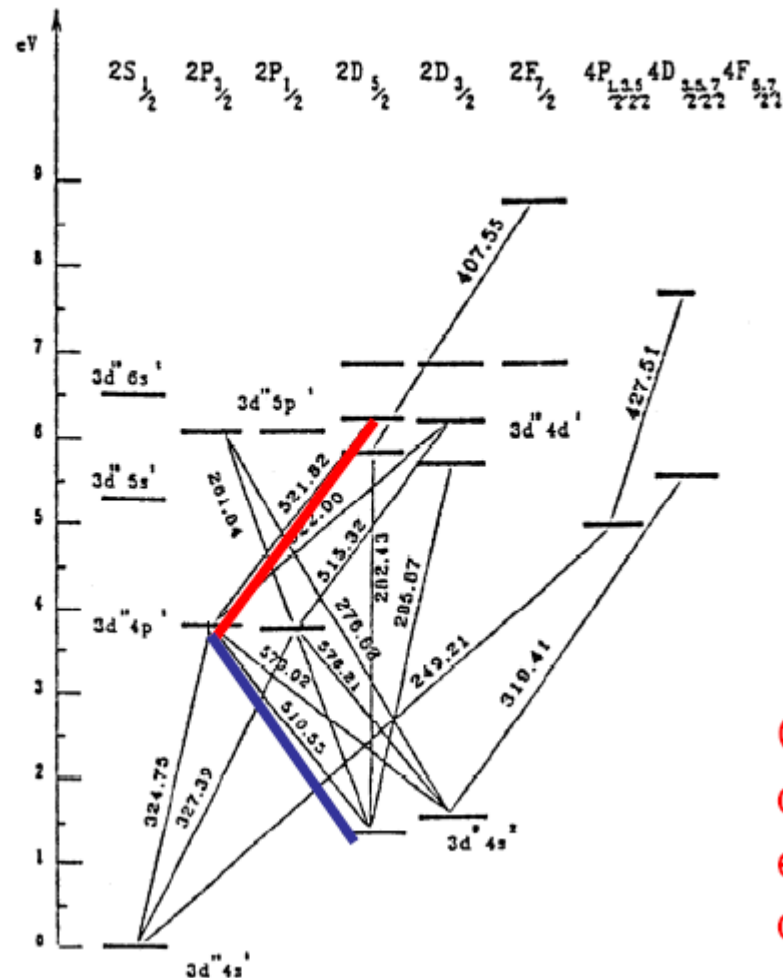
- Eso permite de no tener los efectos de la presencia de oxígeno
- (proceso de oxidación y de “quenching” de la emisión)
- Generalmente no se requiere de trabajar bajo vacío
- El gas del medio ambiente limita la expansión del plasma
- Menor tamaño en medio ambiente que en vacío

Conocimiento de la espectroscopia del elemento

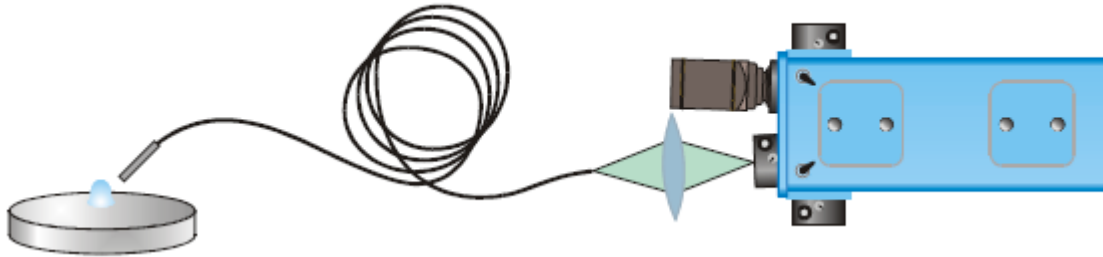
Las líneas de emisión de un elemento en particular, son características a dicho material pues resultan de las transiciones entre los niveles intrínsecos a dicho material

Esto permite identificar el elemento a partir de su espectro de emisión, como si se tratara de una huella dactilar

Cu: état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$



Detección: Instrumentación asociada



- La emisión luminiscente es transmitida a un espectrometro

Analisis
multielemental



Espectrometro
multicanal

Estudio de la
transición del
plasma



Detector de pulso

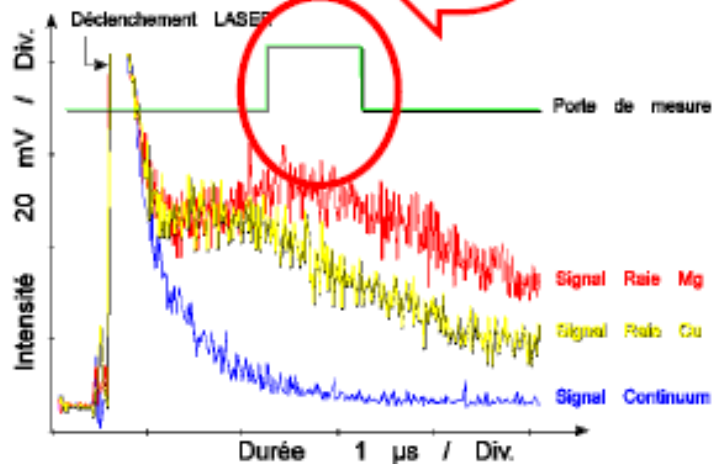
Hay que tener una detección sincronizada

detección sincronizada

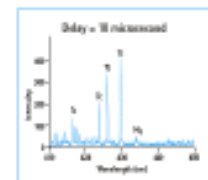
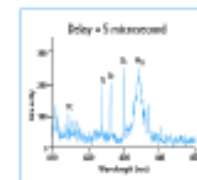
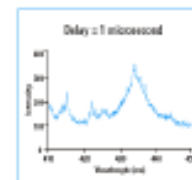
Evolucion con el tiempo de las líneas de émission de los elementos presentes en el plasma

Atraso + duracion de déteccion adaptables

evolucion de los señales con el tiempo



Ejemplo de la evolución de la firma espectral à diferentes momentos



El atraso optimal depende del tiempo

Estrategia de detección por el análisis elemental

Análisis espectral → dispersión de la luz mas medida de $f(\lambda)$

Diferentes sistemas de análisis espectral

- monocanal → monochromador (detecta una longitud de onda) mas medida de la intensidad con un fotomultiplicador (PM)

se requiere un elemento móvil (rejilla) para variar λ (necesidad de una calibración)

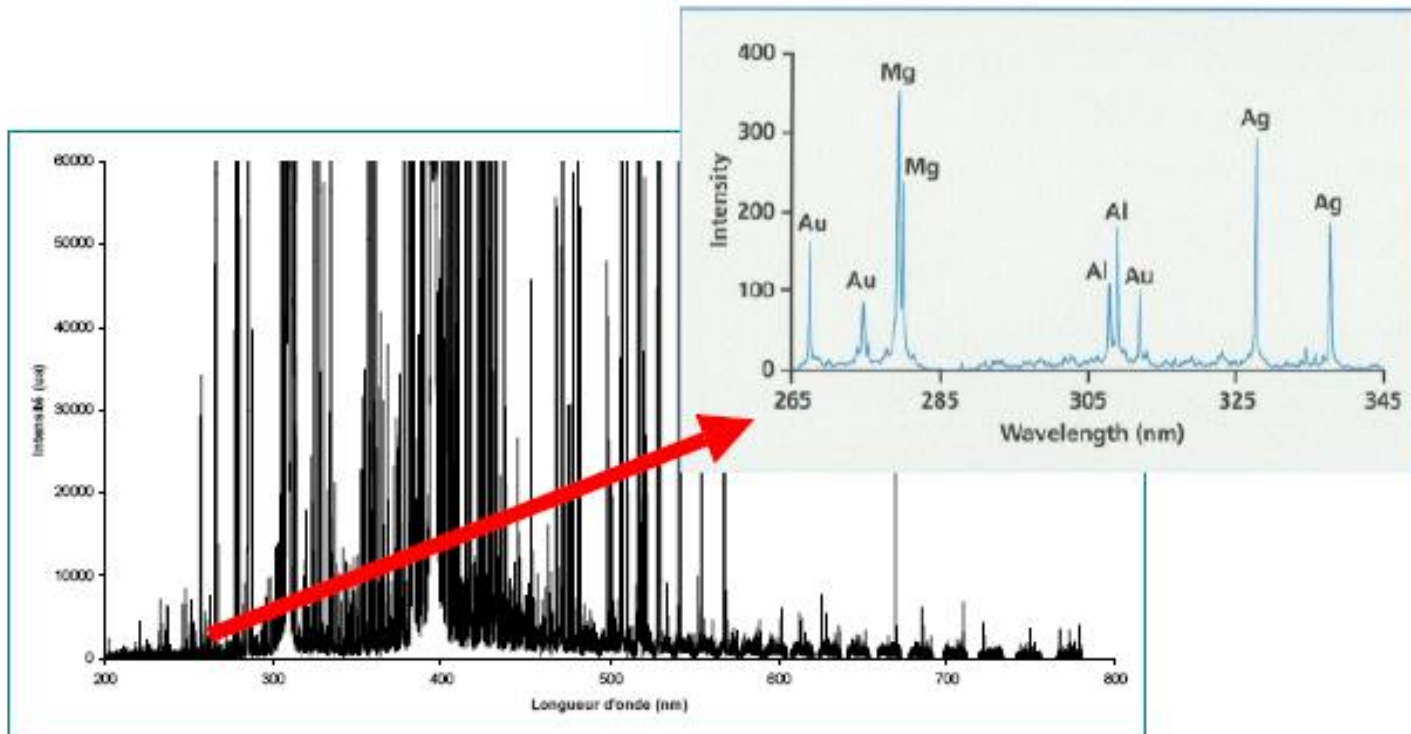
- multicanal → espectrómetro mas detector de tipo CCD

- espectro total hasta de 200 – 900 nm

- Adaptado a la análisis multielemental

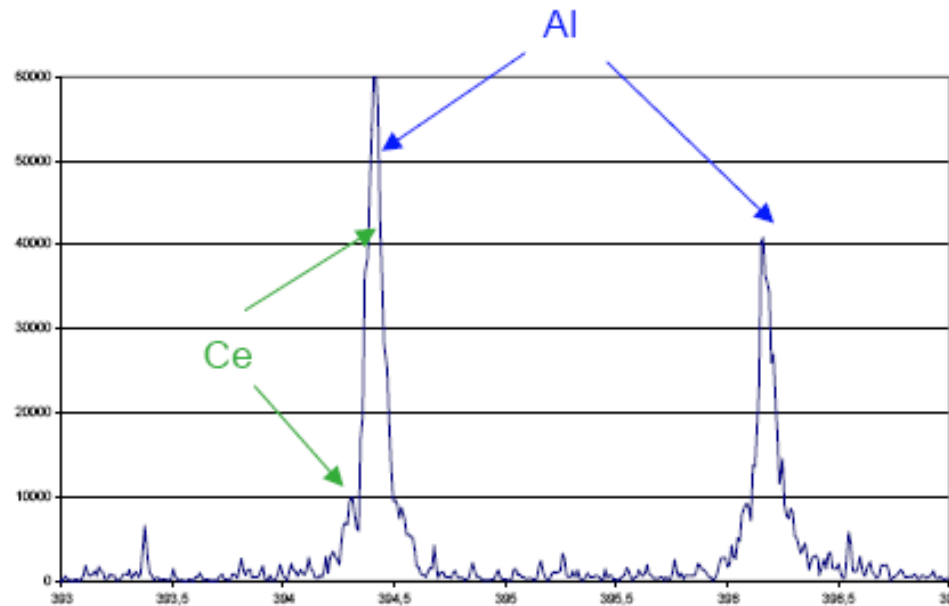
→ Posibilidad de cartografía

Adquisición con espectromètre à rejilla de tipo Méchelle : 200 – 800 nm



Elección de la longitud de onda

- Mejor sensibilidad y reproducibilidad
- Minimizar las interferencias espectrales

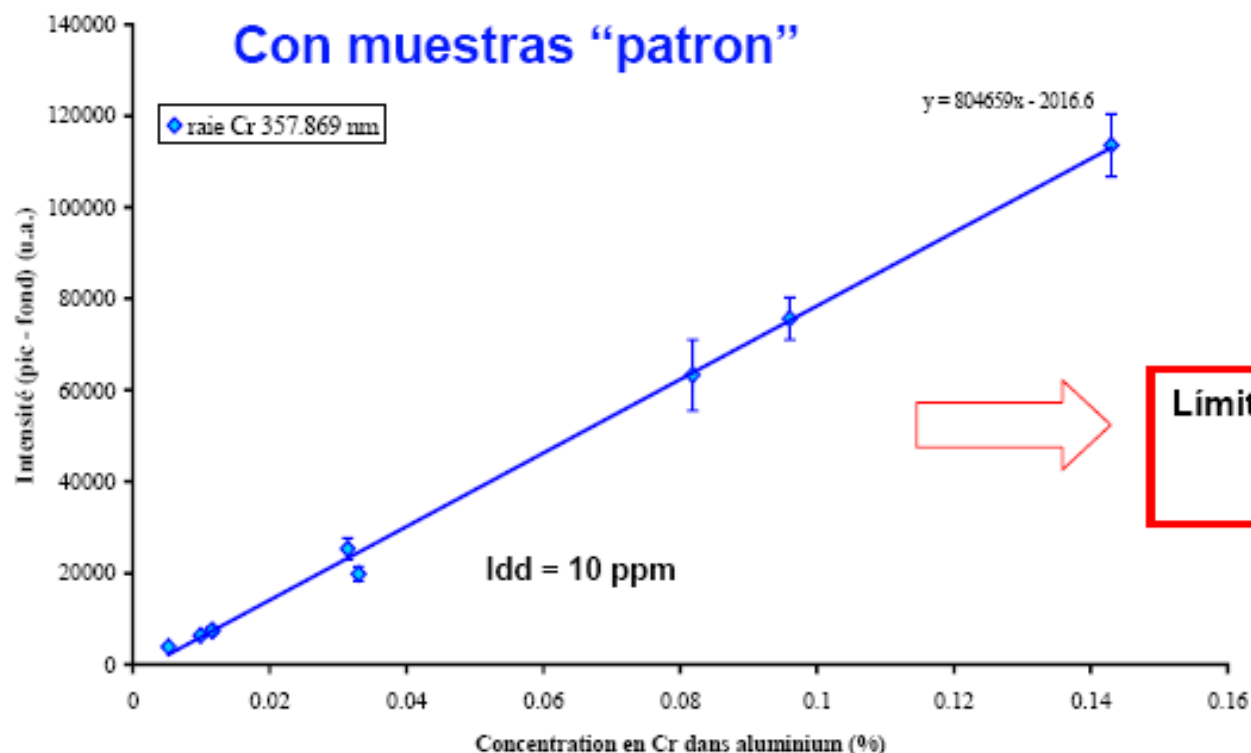


Lineas del Aluminio a 394.403 y 396.153nm y las del Cerio a 394.275 nm (sin interferencia) y 394.389 nm (con interferencia).

análisis cuantitativo

Es necesaria una calibración – en condiciones experimentales

Con muestras “patron”



Límite de detección = $3 \cdot rms$

→ hasta ppm

Curva de respuesta del Cromo en el Aluminio

Plasma inducido por láser :

Versatilidad Sencillez

1- Ventajas comunes con las otras técnicas que utilizan la emisión :

Análisis **elemental simultáneo** : en principio todos los elementos son detectables

2- Ventajas específicas :

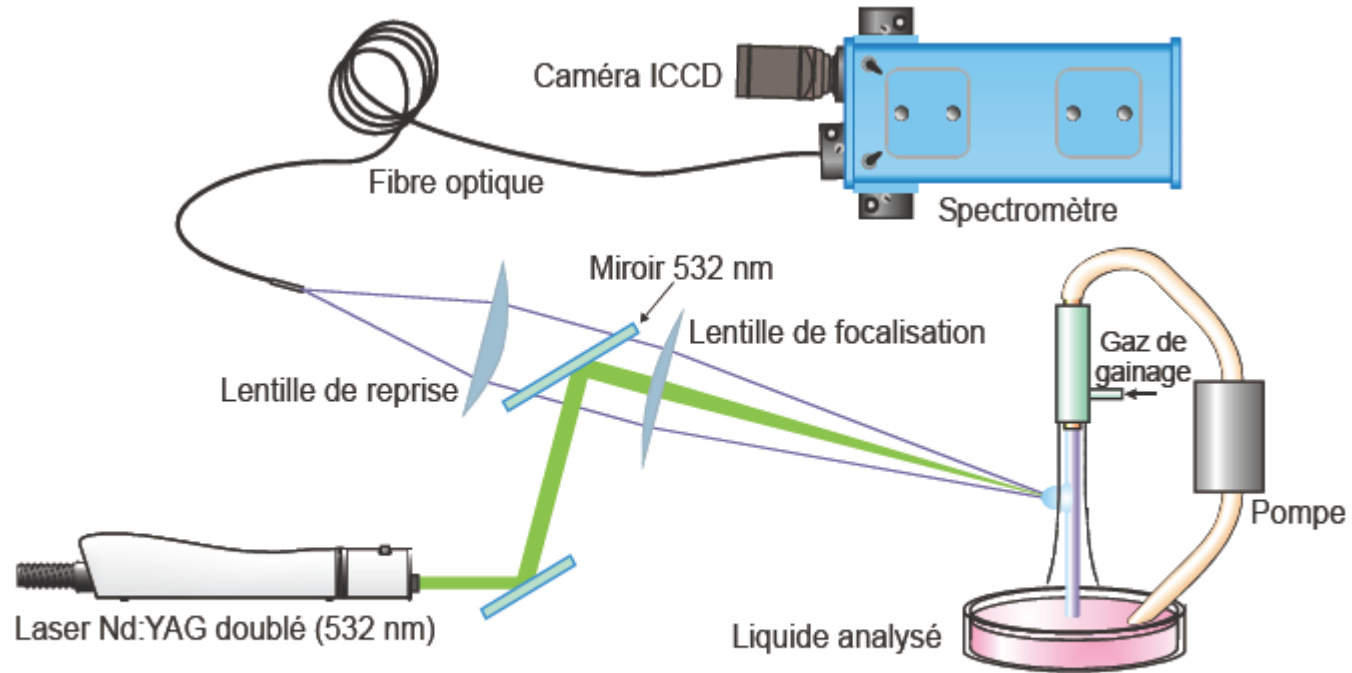
+ Análisis **de cada tipo de muestra sin preparación previa**

- sólidos conductores y non conductores, polvos (compactados o no)
- materia en fusión, líquidos, suspensiones
- aerosoles, gases

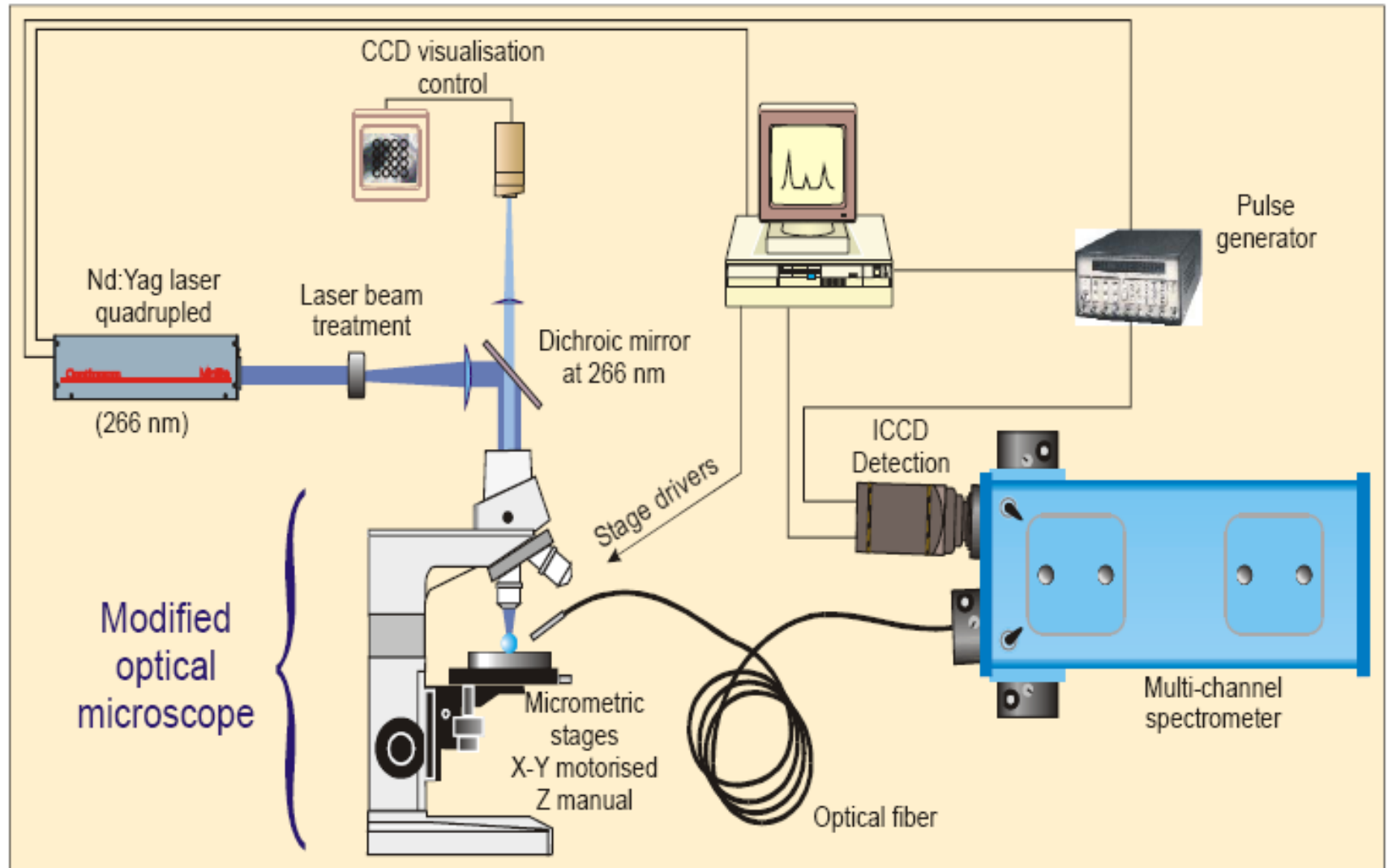
Análisis en tiempo real **sin contacto y a distancia** en cada tipo **de atmósfera** (natura y presión),

+ Microanálisis debido a la posibilidad de focalizar el haz láser

Macro Ablación Láser - Líquidos



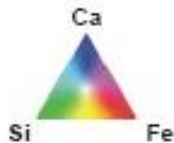
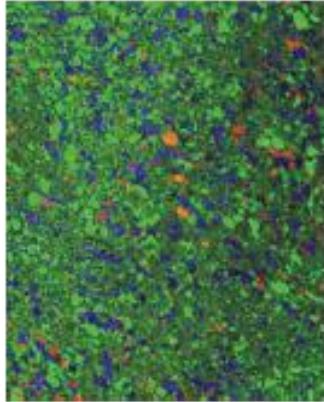
LIBS MICROMUESTRAS



Micro Ablation Láser - Cartografías

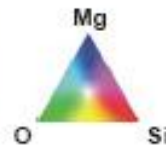
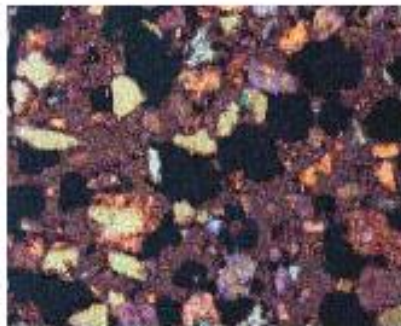
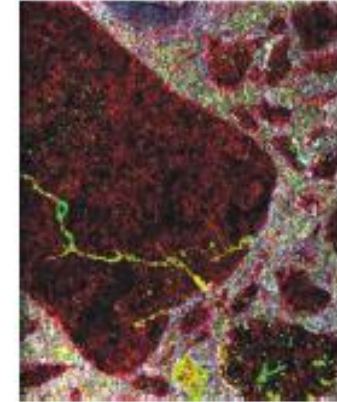
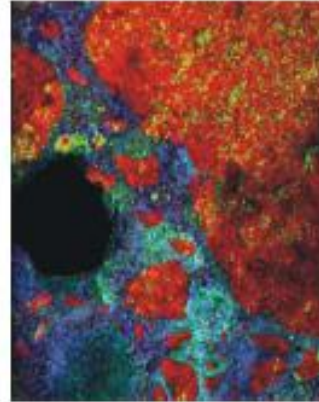
Arcillas (Pozo)

Résolution 10 μm



Hormigón con titanio (partículas de 100 à 300 nm)

Résolution 10 μm



Mezcla de cenizas y fluidos volcánicos
(gases atrapados)

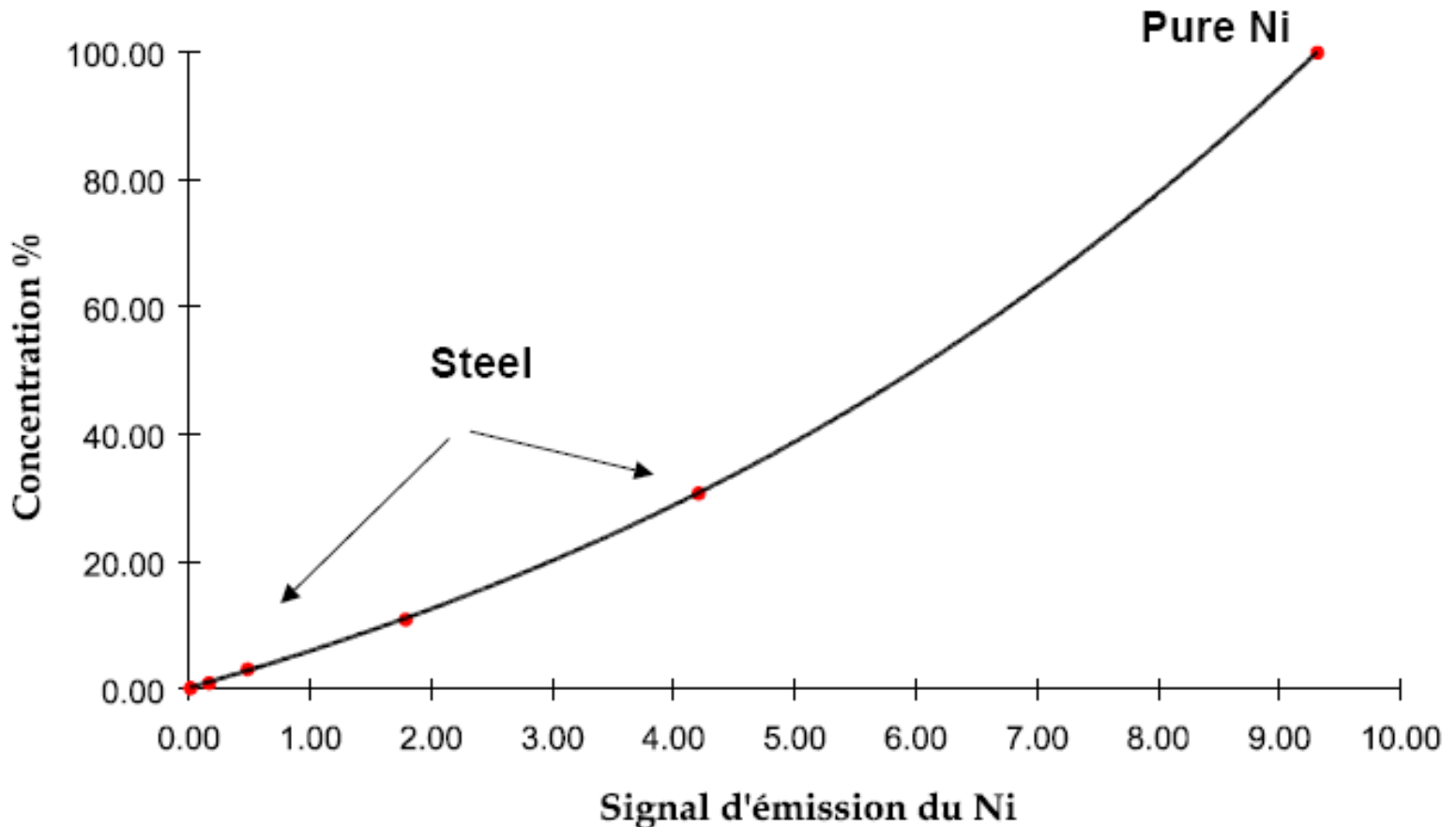
Résolution 10 μm

Tamaño de imágenes : 1,6 x 2 mm

Micro Ablation Laser - Cartografías

Calibration

Ni in steel sample (lateral resolution **6 μm**)



Aplicaciones



Geología



Farmacia



Miniaturización
:medidas en el campo

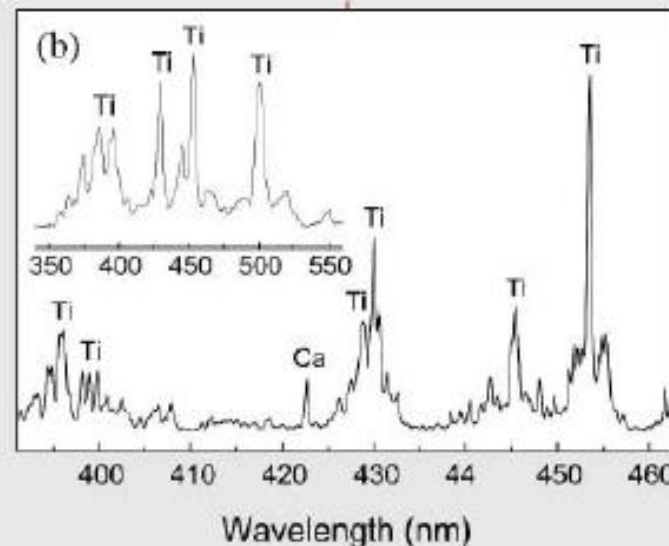
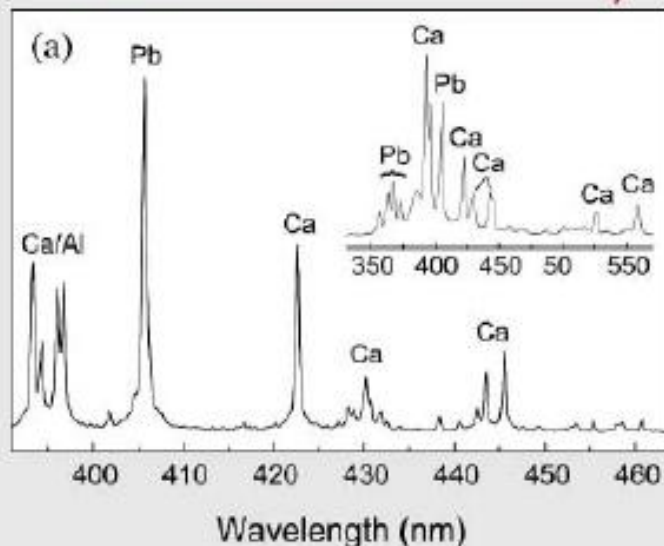
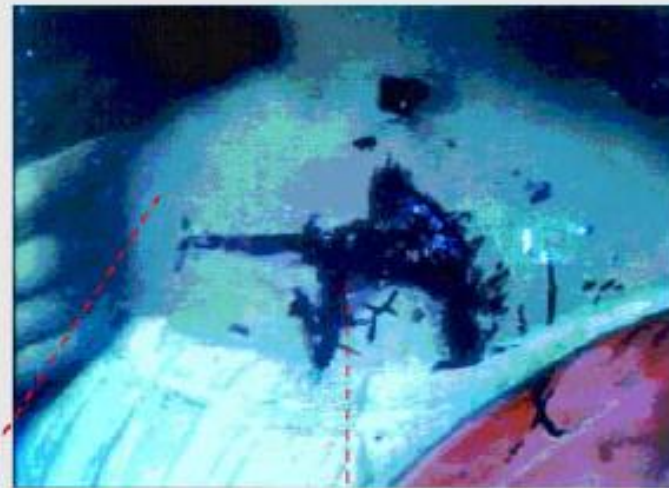


FIG. 6. LIBS spectra of original paint (a) and retouching (b) taken in the examination of the oil painting shown. The detail image has been obtained under UV illumination. Characteristic emission due to lead is observed in the original paint (Pb: 401.96, 405.78, 438.65 nm; also Ca: 393.37, 396.85, 422.67, 428.30–431.87, 443.50 and 443.57, 445.48–445.66 nm; and Al: 394.40, 396.15 nm; resolution 0.5 nm), while titanium emission is obvious in the retouched area (Ti: 390–403, 428.60/428.74, 430.06–430.59, 445.09–445.74, 453.32–453.60 nm; resolution 0.5 nm). The inset spectra have been taken at the same areas of the painting at 2 nm resolution, covering a wider spectral range. Pb and Ti emission lines/features are marked. $\lambda_{exc} = 355$ nm.

APLICACIONES. EJEMPLO



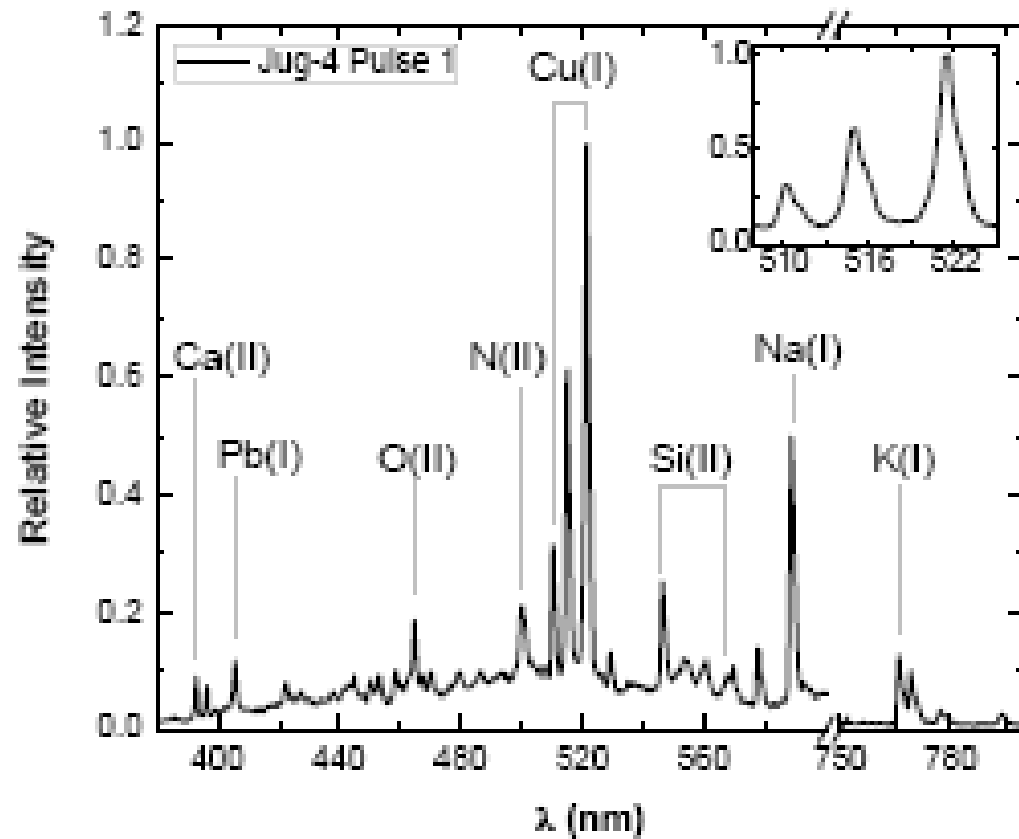


Figure 3. LIBS spectra obtained for four different points on the metal jug.



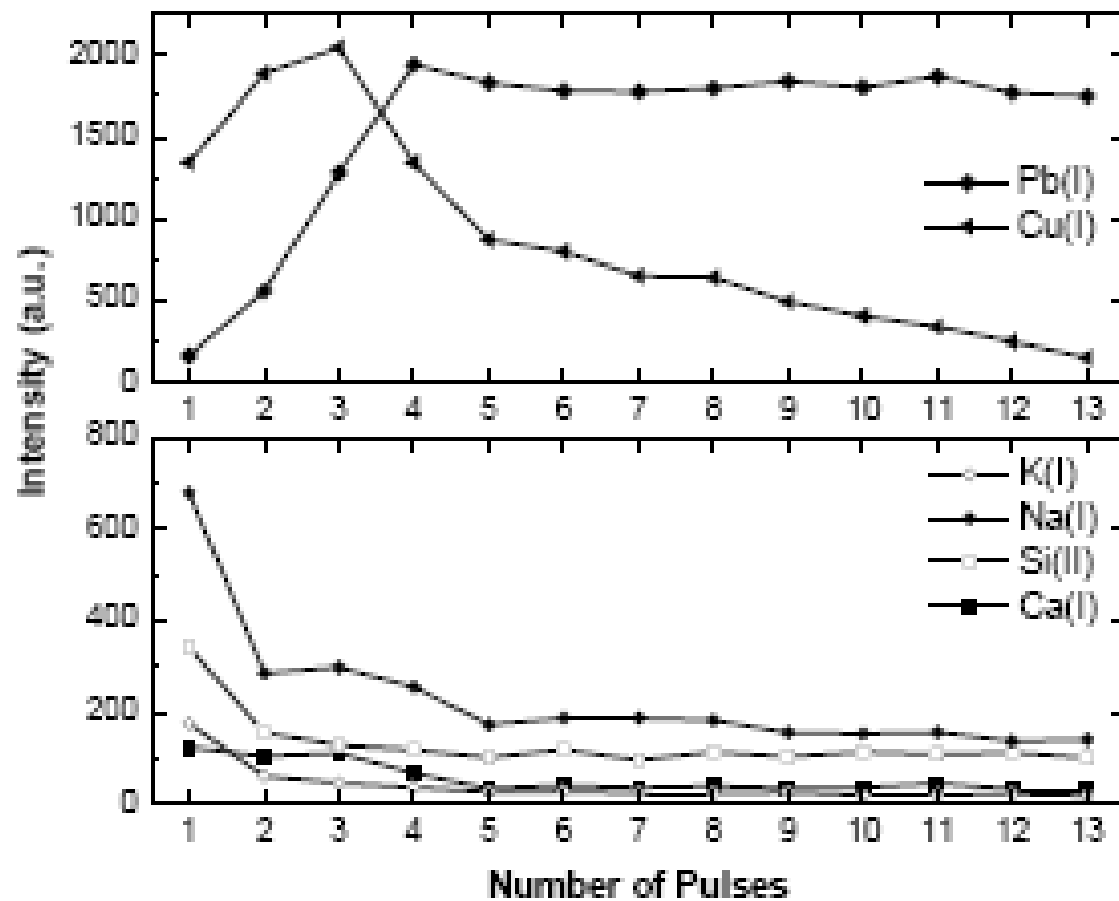
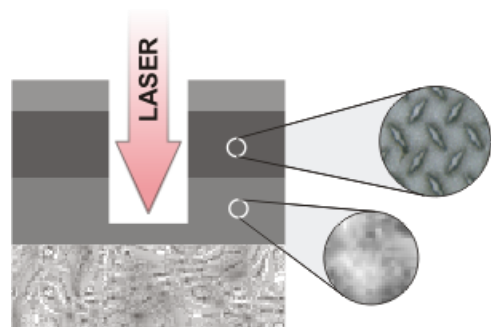


Figure 4. History of the elemental composition of the jar as a function of depth: Ca (II) (393.36 nm), Pb (I) (405.78 nm), Cu (I) (521.82 nm), Si (II) (546.68 nm), Na (I) (588.99 nm) and K (I) (766.48 nm).

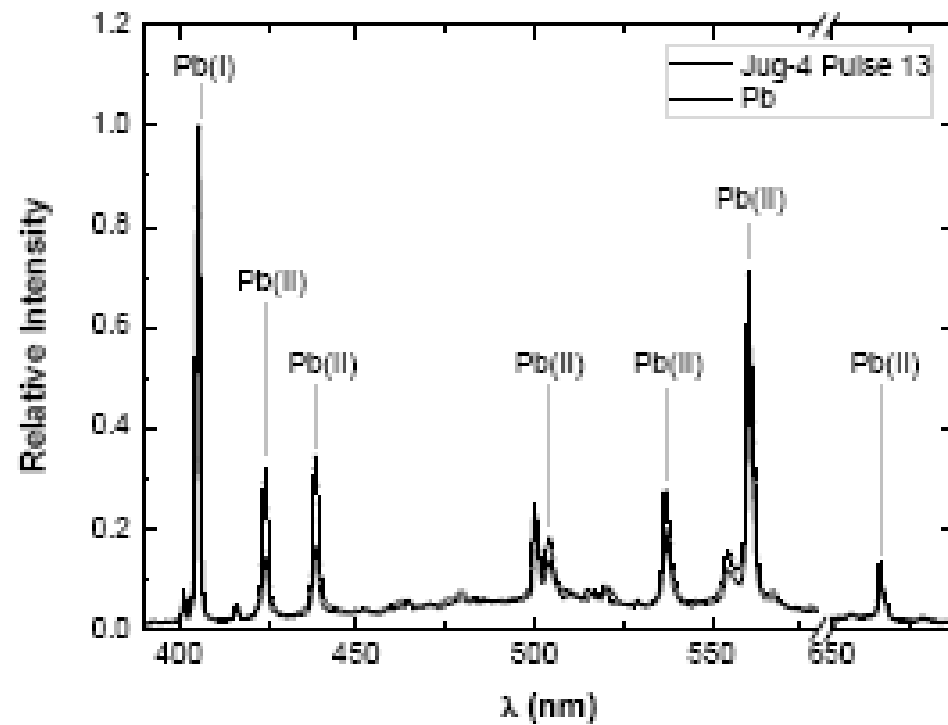


Figure 5. Comparison between the spectra of the metal jug and standard Pb.

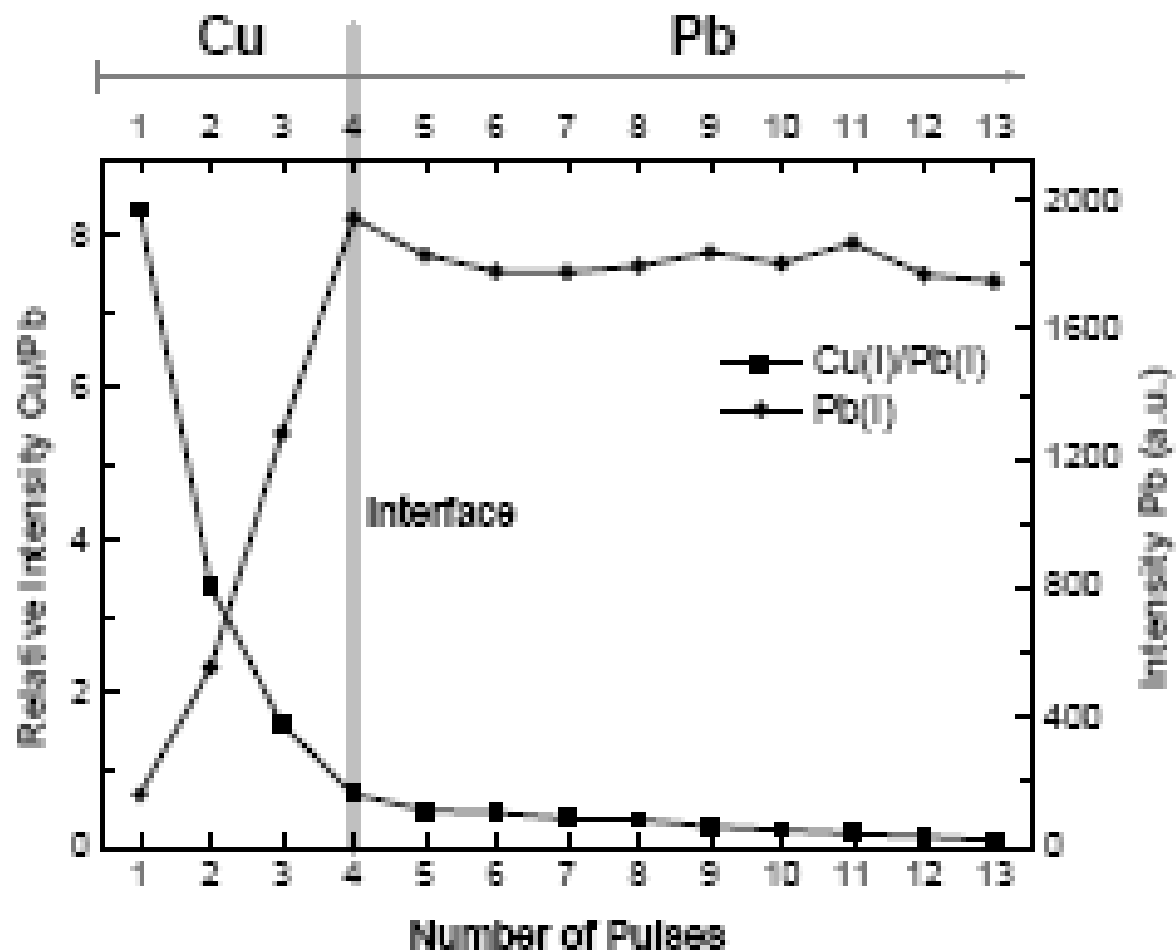


Figure 6. Detailed behavior of the Cu/Pb rate and Pb relative intensity.

EJEMPLOS

Analisis de contaminantes en
los suelos



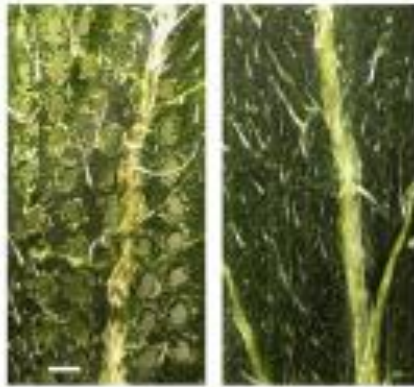
LIBS at the Olympics - Salt Lake City



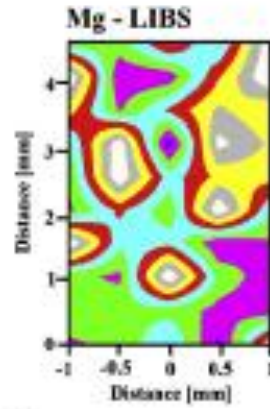
Analisis de patines
de bobsleigh en los
juegos olimpicas

portable LIBS (D. Cremers LANL USA)

Mapeado composicional



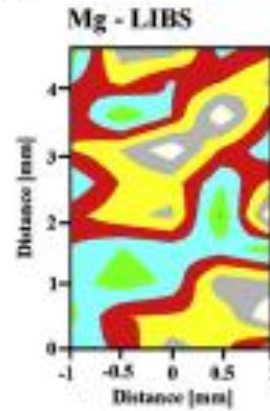
a)



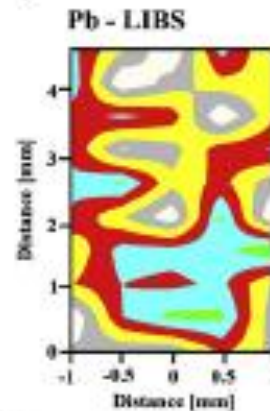
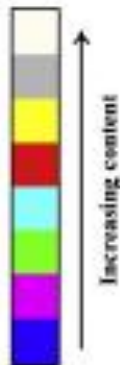
b)



A)



B)



Idea : Utilizar la Ablación Láser para analizar la composición de rocas y suelos marcianos.

Los objetivos :



Establecer la posibilidad realizar análisis a distancia hasta 10 m (20 es posible) de rocas y suelos marcianos

Proyecto NASA - CEA



Futuro

- Medidas sin estándares
- Miniaturización
- Modelaje, simulación
- <http://www.arl.army.mil/www/default.cfm?page=250>
- <http://www.arl.army.mil/www/default.cfm?page=462>

GRACIAS