

DISEÑO, DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE ABLACIÓN LÁSER PARA EL MICROANÁLISIS DE MUESTRAS SÓLIDAS

DESIGN, DEVELOPMENT AND EVALUATION, OF AN ABLATION LASER SYSTEM FOR THE MICROANALYSIS OF SOLID SAMPLES

*Wiler Bottoni, Manuel Caetano y Vincent Piscitelli**

RESUMEN

Se diseñó, construyó y evaluó de un sistema de micro-ablación láser micro-LIBS para el análisis de muestras sólidas. Cráteres con diámetros 33-68 μm se obtienen con pulsos de energía láser entre 7 - 46mJ. Para crear estos cráteres se utilizó una lente objetiva de 20X y 0,45 de apertura numérica. Se estudia y aprecia una correlación lineal positiva entre el diámetro del cráter y la intensidad de radiación. Se estudiaron las figuras de méritos analíticas de los elementos plomo y hierro a través de las curvas de calibración correspondiente donde se observa una diferencia en la sensibilidad de las curvas de calibración de ambos elementos. Los límites de detección obtenidos para el plomo y el hierro fueron de 0,21 y 0,13 % respectivamente, nos indica que la técnica utilizada es capaz de detectar estos elementos de concentración mencionados

ABSTRACT

We designed, built and evaluated a micro laser ablation system (micro-LIBS) for solid sample analysis. Craters between 33-68 mm in diameter were obtained with pulses of energy laser between 7 – 46 mJ. A 20 X objective lens and numerical aperture 0.45 was used to create these craters. The influence of the intensity of radiation of the laser upon the diameter of the crater produced was studied, appreciating a positive linear correlation between the diameter of the crater and the intensity of radiation. The figures of merit analysis of lead and iron elements, through calibration corresponding curves is observed where a difference in the sensitivity of both elements calibration curves have been studied. The detection limits obtained for lead and iron were 0.21 and 0.13% respectively, which indicates that the technique is capable of detecting those elements to the levels of concentration mentioned.

Palabras Clave: LIBS, Microanálisis, láser, Ablación.

Keywords: LIBS Microanalyses, Laser, Ablation

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia de plasma inducido por láser se ha convertidos en una tecnología viable para el estudio de muestras sólidas. Esta tecnología está basada en el espectro de emisión del

plasma que es inducido en la superficie de la muestra cuando un pulso de un láser de alta energía, es focalizado. En los sistemas convencionales de LIBS la región de interacción de la radiación sobre la muestra típicamente se encuentra sobre los cientos de micrómetros de área afectada. Debido a su versatilidad y al poco tratamiento previo de la muestra, LIBS se ha convertido en los últimos años, en una herramienta importante para el análisis espectroquímico de una gran variedad de materiales, además de

Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias.
Escuela de Química. Paseo Los Ilustres, Urb. Valle
Abajo. Apartado Postal 20513. Caracas 1020-A. E-mail*:
vincent.piscitelli@ciens.ucv.ve

la posibilidad de proporcionar información en tiempo real de una muestra, en cualquier estado físico y bajo todas las posibles condiciones del entorno, convirtiéndola en una excelente alternativa de análisis en sistemas en línea (Meissner *et al.*, 2004). En LIBS investigaciones recientes, se han diversificado en aquellas que buscan mejorar las condiciones de análisis y aquellas que se basan en sus virtudes para explorar nuevas fronteras de estudio. Esta última tendencia está enfocada en este trabajo, donde aprovechado las nociones básicas de ópticas y aplicando conceptos de microscopía, se busca implementar el análisis de muestras mediante espectroscopía de plasma inducido por láser a escala micrométrica.

Recientemente, el análisis a escala microscópica ha tomado una gran importancia, ya que, una muestra de composición heterogénea puede ser estudiada por partes, sin perder información espacial contenida en ella, permitiendo de esta manera, el análisis de muestras de alto valor cultural como, obras de arte, reliquias arqueológicas o muestras de interés científico y de poca disponibilidad: oclusiones en rocas, pistas de semiconductores, muestras biológicas (García-Yuso *et al.*, 2002; Acquaviva *et al.*, 2004; Clark, 2002; Colao *et al.*, 2002; Melessanaki *et al.*, 2002; Lucena *et al.*, 1998, etc). El poco volumen de muestra que es necesario para el análisis permite realizar estudios de composición sobre las superficie con una resolución lateral o de profundidad espacial, que no es posible con los métodos tradicionales (Sale *et al.*, 2006). Esto último, permite obtener un mapa, tanto de superficie como de profundidad, relativa a la concentración de los analitos con resoluciones micrométricas, en muestras donde la homogeneidad es crítica.

Para este fin dos tendencias han surgido dentro de las investigaciones en LIBS: Una de ella implica la introducción de un microchip láser, con lo cual se induce la formación de un plasma microscópico para el estudio en LIBS (Winefordner *et al.*, 2005; Lopez-Moreno *et al.*, 2005), con la desventaja de que, si bien los

cráteres generados son de tamaños cercanos a los 5 mm, son láseres de muy alta frecuencia por lo que el análisis pulso a pulso no es posible, ya a la larga el área afectada es muy grande. La otra línea, seguida en este trabajo, consiste en el empleo de los conceptos de microscopía para generar cráteres que estén cerca de los límites de difracción de la luz empleada (Franz *et al.*, 1989; Gornushkin *et al.*, 1999; Kossakovski y Beauchamp, 2000), con puntos focales definidos por parámetros ópticos. El empleo de láseres de estado sólido, acoplados a microscopios ópticos compuestos, permite el muestreo pulso a pulso, además de la observación del área de impacto y así garantizar el análisis químico en el área deseada.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La primera parte de este estudio, consistió en la construcción del microscopio con el sistema de ablación y detección acoplado que nos permitiera generar cráteres de tamaños micrométricos; y siendo el análisis por LIBS de la superficie nuestro objetivo final, definiremos la resolución lateral del análisis como el diámetro del cráter y la resolución axial del análisis como la profundidad del cráter. A fin de garantizar los mejores valores de resolución posibles, se escogió trabajar la muestra en el plano focal de la lente objetiva, en lugar de uno de los planos de imágenes, como en microscopía.

El sistema (Figura 1) contiene una fuente láser Q-switched Nd: YAG en su radiación fundamental (1064 nm). El haz de radiación laser se direcciona a través de la mesa óptica mediante el empleo de espejos dicróicos de alta energía, adecuados y acondicionados mediante el empleo de un expansor de haz de 10 X. Este haz expandido se direccionaba a través de una lente objetiva de alta energía marca Nikon de aumento 20X y apertura numérica 0,45, con una distancia focal de 19 mm. La expansión previa del ancho del haz de radiación permite homogenizar el haz por un filtrado mecánico de la región central del

haz y cubrir completamente la lente objetiva, de forma tal que garantiza la apertura numérica reportada por el fabricante. Esta radiación finalmente interactúa con la muestra, la cual está soportada sobre un sistema manual de traslación XY de resolución $0,1 \mu\text{m}$. La radiación generada por el plasma del láser es recogida a 35° con respecto a la horizontal, mediante el empleo de una fibra óptica de grado UV monomodo de $25 \mu\text{m}$ de diámetro de núcleo y direccionada hasta la entrada de un espectrofotómetro de Mechelle provisto de una cámara espectroscópica intensificada i-CCD, marca ANDOR modelo Mechelle 500. Con el objeto de garantizar el ajuste de la fibra óptica y mejor ubicación, está soportada mecánicamente mediante un sistema de

trasladadores, al cañón del microscopio, lo cual permite que, una vez encontrada la mejor posición de trabajo, el sistema de detección se mueva a la par del sistema de enfoque y garantizar que siempre las condiciones de detección, como son: la distancia fibra plasma, el ángulo de la fibra así como su posición XY respecto al plasma, permanezcan constantes.

Incorporado al sistema de micro-ablación se encuentra el microscopio, que permite la visualización de la muestra y además sirve de sistema de enfoque del haz de ablación. Siendo nuestro interés las muestras sólidas, el trabajo se realiza con una iluminación lateral o por reflexión. La radiación reflejada con la información de la imagen es

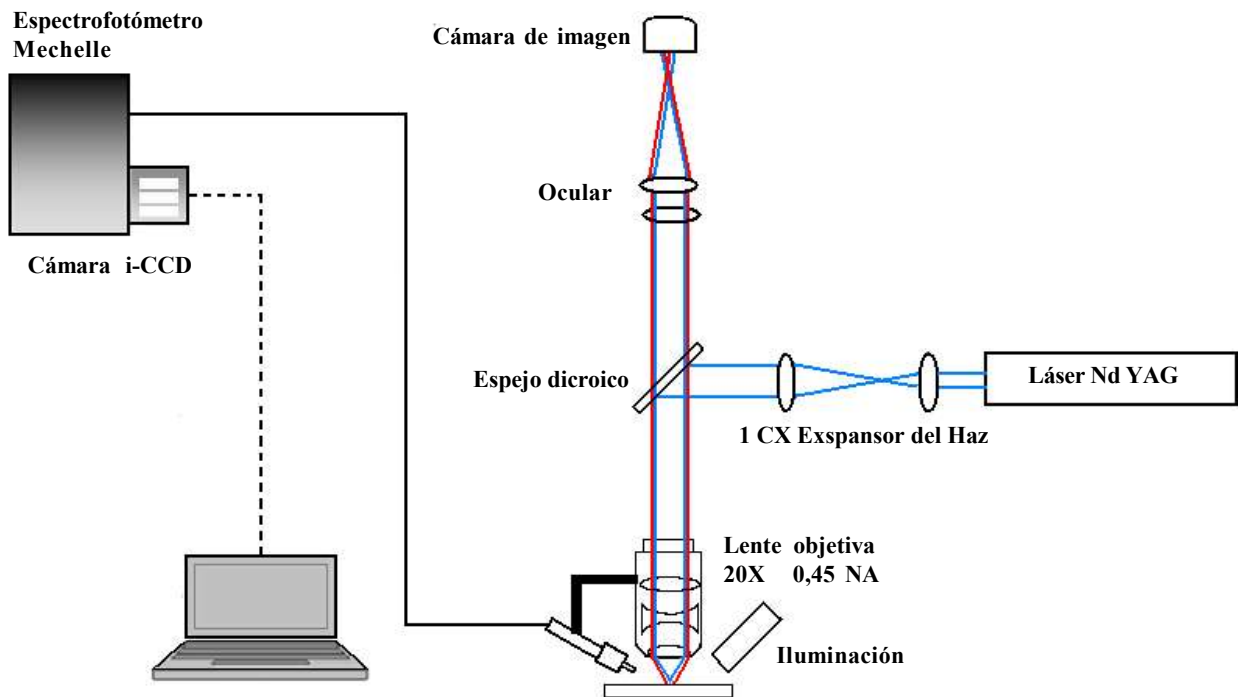


Figura. 1. Esquema del Sistema de micro- LIBS.

amplificada mediante la lente objetiva y un sistema de dos lentes oculares de distancias focal total de 5 cm, para finalmente ser proyectada sobre la superficie de una cámara CCD de imágenes de 480 líneas de resolución.

Esta configuración permite garantizar que, una vez enfocada la muestra por medio de la imagen, estar seguros de que la misma se encuentra en el plano focal de la lente objetiva y dispuesta para el proceso de ablación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia de la intensidad de radiación del láser con respecto al diámetro del cráter producido sobre la muestra

El tratamiento de la luz como un frente de onda y la simplificación de haces paralelos permiten predecir un tamaño de punto focal para la lente objetiva, que depende de su apertura numérica y de la longitud de onda de la radiación incidente. En nuestro caso el valor del tamaño del punto focal es alrededor de 5 mm. Esta predicción, pareciera indicar que el tamaño de los cráteres debe encontrarse con valores superiores o iguales al demarcado por el mismo límite de

difracción de la luz, pero, lo que no considera este cálculo es la intensidad de la radiación y cómo ésta afecta el tamaño del cráter generado. En la figura 2 se observa el perfil de uno de los cráteres generados que son medidos empleando un interferómetro de luz Blanca marca Zygo. Ello implica el estudio de la influencia de la energía incidente sobre el tamaño del cráter de ablación. En la figura 3, se aprecia en principio una correlación lineal entre el diámetro del cráter y la intensidad de radiación sobre la muestra, es decir, a medida que se aumenta la energía del haz del láser aumenta el diámetro del cráter formado y viceversa, siendo esta dependencia el resultado del fenómeno de interacción láser-materia. El tamaño de los cráteres obtenidos son de alrededor de 33-60 μm de diámetro, con energías de láser que van desde 8-50 mJ. Si bien estos valores de tamaños de cráteres son muy superiores a los predichos, se espera que para trabajos con energías en el orden de los microjoules se genere un quiebre en la curva, y se tienda al valor predicho, tal como se reporta en Piscitelli (2010).

Observando la correlación lineal que presenta el tamaño de los cráteres con la intensidad de radiación sobre la muestra, se procedió a estudiar

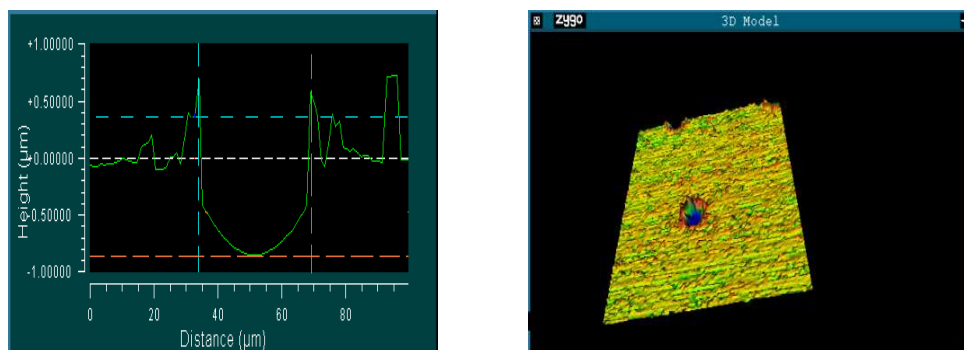


Figura 2. Micro cráteres de ablación obtenidos a diferentes energías (33 μm), empleando una longitud de excitación de 1064 nm, para el estándar BCS551 a 7,72 mJ.

como afecta la energía de la radiación láser sobre diferentes matrices. Para ello se comparó el tamaño de los cráteres producidos sobre dos estándares, constituidos por matrices diferentes: una matriz de cinc (NIST-626) y el otro una matriz de cobre (BCS551). Ambas matrices son afectadas por la radiación incidente (Fig. 3), hay diferencia en la pendiente de las curvas indicando mayor afectación en la muestra de cinc. Estas observaciones están acorde con la dureza del elemento (2,5 por el Zn y 3,0 para el Cu). Una posible respuesta para este hecho, es la interacción laser-materia, en la cual es más susceptible la remoción de material sobre una muestra con una dureza más baja, ya que, esta depende de los enlaces entre los átomos que forman la estructura del material.

Los límites de detección para el plomo y el hierro se encontraron de 0,23 y 0,13 % respectivamente. En la figura 4 podemos observar la

curva de calibración relativa para la línea 405 del plomo en una serie de muestras estándares empleada como calibración. Estos valores indican que la técnica permite detectar con fiabilidad analitos de plomo y hierro que estén a la misma o mayor concentración al límite de detección, de cada elemento. El diseño de un sistema de ablación para el microanálisis de muestras sólidas, contribuye a reforzar la característica no destructiva de la técnica de LIBS para el análisis de materiales sólidos.

CONCLUSIÓN

Se Obtuvieron cráteres de 33 μm a una energía de 7,7 mJ, en la cual, el efecto de la intensidad de radiación láser sobre la matriz era directamente proporcional, observando que la dureza del material juega un papel importante en cuanto a la remoción de material de la superficie y por ende del diámetro del cráter obtenido, en

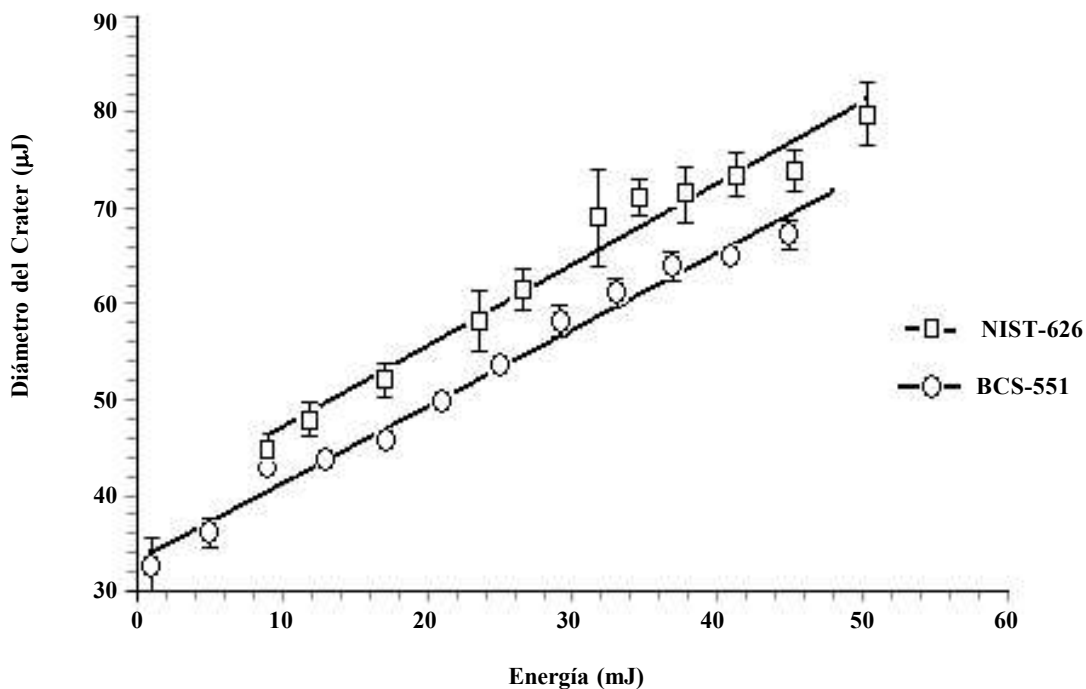


Figura 3. Diámetro del cráter *versus* la intensidad de radiación.

otras palabras, se encontró evidencia de la dependencia del efecto matriz sobre el tamaño del cráter. Finalmente, a través del sistema de ablación láser para el microanálisis de muestras

sólida diseñado en este trabajo de investigación, se logró detectar cantidades mínimas de plomo y hierro a concentraciones de 0,21 y 0,13 % respectivamente.

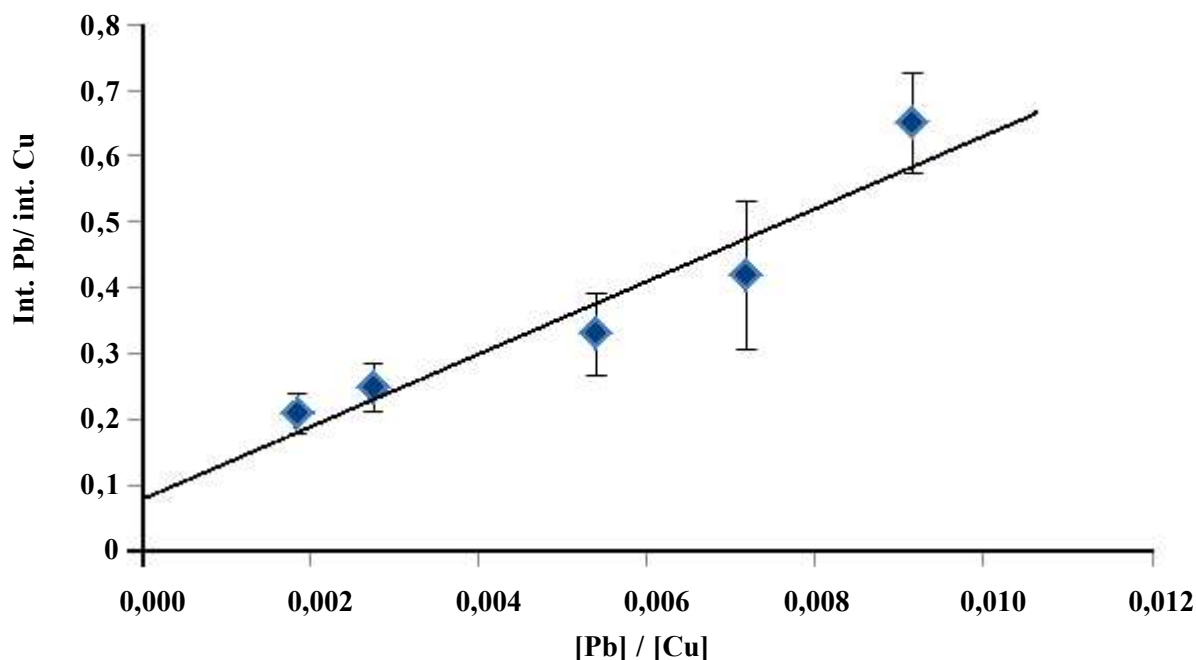


Figura 4. Curva de calibración para el Pb en la serie BCS(551-556).

LITERATURA CITADA

- ACQUAVIVA, S., M. L. DE GIORGI, C. MARINI AND R. POSO
2004. Elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy as restoration test on piece of ordance. *Journal of Cultural Heritage*, 5: 365.
- CLARK, R. J. H.
2002. Pigment identification by spectroscopy means: arts/science interface *Comptes Rendus Chimie.*, 5: 7.
- COLAO, F., R. FANTONI, V. LAZIC AND V. SPIZZICHINO
2002. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analysis of artworks-application on multi-layered ceramics and copper based alloys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57: 1219.
- FRANZ, L., S. WOLFANG, B. K. JAC AND N. KAY
1989. Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser produced sample plumes. *Microchimica Acta*, V98: 185.
- GARCÍA-AYUSO, L. E., J. MADOR-HERNANDEZ, J. M. FERNANDEZ-ROMERO, AND M. D. LUQUE DE CASTRO
2002. Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chimica Acta* 457: 247.
- GORNUSHKIN, I. B., B. W. SMITH, H. NASAJPOUR AND J. D. WINEFORDNER
1999. Identification of solid materials by correlation analysis using a microscopy laser-induced plasma spectrometer, *Anal. Chem.* 71: 5157.

JAMES, D. WINEFORDNER, NICOLÓ OMENETTO,
BENJAMIN SMITH, IGOR B. GORNASHKIN AND K.
AMPONSAH-MANAGER

2005. Microchip laser ablation of metals: investigation of the ablation process in view of its application to laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 544.

KOSSAKOVSKI, D. AND J. L. BEAUCHAMP

2000. Topographical and chemical microanalysis of surfaces with a scanning probe microscope and laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chem.*, 72: 4731.

LOPEZ-MORENO, C., K. AMPONSAH-MANAGER,
BENJAMIN SMITH, IGOR B. GORNASHKIN, NICOLÓ
OMENETTO, S. PALANCO, J. J. LASERNA AND JAMES D.
WINEFORDNER

2005. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 552.

LUCENA, P., L. M. CABALIN, E. PARDO, F. MARTIN, L. J.
ALEMANY AND J. L. LASERNA

1998. Laser induced breakdown Spectrometry of vanadium in titania supported silica catalysts. *Talanta.* 47: 143.

MEISSNER, K., T. LIPPERT, A. WOKAVN AND D.
GUENTHER

2004. Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS. *Thin solid films*, 453-454: 316-322,

MELESSANAKI, K., M. MATEO, S. C. FERRENCE, P. P.
BENTANCOURT AND D. ANGLOS

2002. the application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied Surface Science*, 197-198: 156.

SALE, B., J. L. LACOUR, P. MAUCHIEN, P. FICHET, S.
MAURICE AND G. MANCHES

2006. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61: 301.

PISCITELLI, V.

- 2010 Trabajo de Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV, 2010.