



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

USO DE CAPAS DE GRAFENO PARA MEJORAR LA
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
TRANSPARENTES MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE
ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

RENATA COLINA TENORIO



DIRECTOR DE TESIS:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Colina
Tenorio
Renata
55 48 66 05 03
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
312582878

2. Datos del Tutor

Dra.
Citlali
Sánchez
Aké

3. Datos del sinodal 1

Dr.
José Julio Emilio Herrera
Velázquez

4. Datos del sinodal 2

Dra.
Edna Magdalena
Hernández
González

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Hugo
Martín
Sobral

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Francisco
Morales
Leal

7. Datos del trabajo escrito

Uso de capas de grafeno para mejorar la caracterización de materiales transparentes mediante espectroscopía de rompimiento inducido por láser

81 p.
2022

A mis papás con mucho cariño, a Lili con muchas risas.

Agradecimientos

Le agradezco a mis papás y a mi hermana Lili por el apoyo y el ejemplo. A todos los que estuvieron conmigo durante estos años, gracias por la amistad y el apoyo.

Agradezco a la doctora Citlali Sánchez Aké por sus enseñanzas, apoyo, paciencia y buen humor durante este trabajo. Igualmente agradezco al doctor José Luis Benítez Benítez por enseñarme a realizar muestras para este y futuros trabajos.

Agradezco al proyecto PAPIIT IN103621 por la beca recibida, al proyecto CONACyT CB A1-S-23112 por proveer financiamiento para desarrollar la investigación y al ICAT por la beca interna para la obtención de grado.

Índice general

1. Marco teórico	11
1.1. Plasmas	11
1.1.1. Características generales de los plasmas	11
1.1.2. Plasmas inducidos por láser	14
1.2. Espectroscopía	17
1.2.1. Líneas espectrales	19
1.3. LIBS	22
1.3.1. Aspectos fundamentales de plasmas en LIBS	22
1.3.2. Rompimiento inducido por láser en: sólidos, gases y líquidos	24
1.3.3. Análisis de espectros de LIBS	26
1.3.4. Modificaciones para mejorar las intensidades resultantes de LIBS	31
1.4. Grafeno	33
1.4.1. Método de deposición química de vapor	38
2. Desarrollo experimental	39
2.1. Preparación de muestras	39
2.2. Montaje experimental	41
2.3. Análisis de espectros	46
3. Resultados y discusión	47
4. Conclusiones	62
5. Apéndices	64
5.1. Espectroscopía Raman	64
5.2. Anchos de líneas espectrales	65
5.3. Notación de espectros	66
5.4. Segunda comparación entre diferentes energías de ablación con rejilla de $1200\frac{l}{mm}$	67
5.5. Relaciones entre intensificación y características de líneas espectrales	69
5.6. Barrido en un rango de energía de 20 mJ a 120 mJ con todos los puntos obtenidos (vidrio con grafeno)	71
5.7. Barrido temporal de varias líneas espectrales (vidrio con grafeno)	71
5.8. Relaciones SNR en función del tiempo de retraso	72
Bibliografía	73

Índice de figuras

1.	Pluma de vapor de un láser con sus diferentes secciones señaladas [52]	14
2.	Ciclo de la formación de un plasma por ablación láser [1]	17
3.	Esquema de transiciones electrónicas.	18
4.	Representación de los espectros resultantes de cada transición electrónica [25].	18
5.	Esquema de un espectrómetro de Czerny-Turner [3].	19
6.	Líneas espectrales con perfiles Gaussianos, de Lorentz y Voigt [3].	21
7.	Montaje experimental típico para hacer espectroscopía de plasma inducido por láser [3].	22
8.	Demostración gráfica de los parámetros de <i>gate width</i> y <i>gate delay</i> con periodos temporales importantes después de la formación del plasma en los cuales predominan emisiones de diferentes especies [1,3].	23
9.	Diagrama de la evolución de un plasma que inicia en una superficie plana y se expande en dirección al láser [3].	24
10.	Comparación de dos muestras de turbalina después de que se les aplica LIBS: a) la muestra es ablacionada directamente. b) la muestra tiene nanopartículas de oro (AuNPs) como mediadoras entre el láser y la muestra misma [7].	25
11.	Ejemplo de una curva de calibración con tres regiones de sensibilidad a diferentes concentraciones [3].	28
12.	Ejemplos de autoabsorción. Izquierda: foto tomada de [3]. Derecha: foto tomada de [40].	29
13.	Representación gráfica de cómo el grafeno puede enrollarse en nanotubos o empaquetarse para formar grafito [20].	34
14.	Estructura de bandas del grafeno: en amarillo se observan los puntos de Dirac K, puntos en donde se tocan la banda de valencia y la de conducción [18].	34
15.	Espectro UV-VIS para $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$ capas de grafeno [18].	37
16.	Izquierda: imagen de cómo se coloca la lámina de cobre en el tubo de cuarzo, mismo que se coloca en un horno marca OTF-1200X. Derecha: configuración del horno para el procedimiento de recocido.	40
17.	Izquierda: láminas de Cu terminado el proceso de recocido suspendidas en una solución de nitrato férrico y agua destilada. Derecha: capas de grafeno flotando en agua destilada.	40
18.	Ejemplo de muestras con las que realizamos este trabajo. Encerrados en rojo se observa el grafeno adherido al vidrio.	41
19.	Izquierda: transmitancias del grafeno de 8 diferentes muestras. Derecha: aumento de las transmitancias del grafeno de las mismas 8 muestras.	41
20.	Montaje experimental	42
21.	Esquema demostrativo de resolución temporal. Parámetros típicos utilizados en LIBS [3].	45
22.	Esquema demostrativo de cómo se midieron los parámetros de <i>gate width</i> y <i>gate delay</i> en el osciloscopio.	45
23.	Ejemplo gráfico del análisis de espectros obtenidos de un vidrio limpio (G: línea negra) y de un vidrio con una capa de grafeno (GG: línea roja). Ambos espectros fueron obtenidos con una energía del pulso de 60 mJ, $GW = 1\mu s$ y $GD = 1\mu s$.	46
24.	Comparación de espectros de un vidrio limpio en la misma región espectral, pero con diferente red.	48
25.	Comparación de espectros correspondientes a un primer pulso de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con misma energía, GD y GW, pero diferente red de difracción.	49
26.	Comparación de espectros de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con tres energías diferentes, $GW=1\mu s$, $GD=1\mu s$ y primer pulso	51

27.	Comparación de espectros de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con diferente número de pulsos en $CWL=251$ nm, $E=60.4\pm 1.6$ mJ, $GW=200$ ns, $GD=10$ μs , rejilla espectral de $2400 \frac{l}{mm}$	52
28.	Rango de intensificaciones de diferentes elementos para $E=44.9 \pm 2.2$ mJ con $GW=10\mu s$ y $GD=200$ ns	54
29.	Rango de intensificaciones de diferentes elementos para $E=60.4 \pm 1.6$ mJ con $GW=10\mu s$ y $GD=1\mu s$	55
30.	Intensificación <i>vs</i> energía para Mg I	56
31.	Intensidad <i>vs</i> energía para vidrio solo y vidrio con grafeno.	57
32.	Intensidad <i>vs gate delay</i> para vidrio solo y vidrio con grafeno con diferentes energías en cada caso.	59
33.	Espectro Raman típico para el grafeno [18].	65
34.	Comparación de espectros de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con tres energías diferentes y red de $1200 \frac{l}{mm}$	68
35.	Relaciones de intensificación con nivel de energía inferior (a), potencial de ionización (b) y probabilidad de transición (c) para $E=60.4 \pm 1.6$ mJ, $GD=200$ ns y $GW=10 \mu s$	70
36.	Intensidad <i>vs gate delay</i> para vidrio con capas de grafeno para todos los puntos	71
37.	Intensidad <i>vs gate delay</i> para vidrio con capas de grafeno de 9 líneas espectrales	71
38.	Relaciones entre SNR y tiempo de retraso para vidrio solo ($E=150\pm 1.5$ mJ) y para vidrio con grafeno ($E=80\pm 1.9$ mJ)	72

Índice de ecuaciones

1. Ecuación simplificada de Saha	11
2. Ionización fraccionaria	11
3. Longitud de Debye	12
4. Ecuación de Saha	12
5. Criterio de McWhiter	12
6. Comparación entre longitud del plasma y λ_D	13
7. Número de electrones en la esfera de Debye	13
8. Parámetro del plasma	13
9. Frecuencia angular de un plasma	13
10. Valor crítico de densidad de electrones	16
11. Intensidad de radiación emitida por un plasma	21
12. Condición para un plasma ópticamente delgado	21
13. Curva de calibración	27
14. Constante de estructura fina α	35
15. Transmitancia del grafeno	35
16. Reflectancia del grafeno	35
17. Absorbancia del grafeno	35
18. Índice de refracción del grafeno	35
19. Relación de frecuencias de Bohr-Einstein	36
20. Relación de frecuencias de Bohr-Einstein (λ)	36
21. Ley de Bouguer-Lambert-Beer	37
22. Relación entre transmitancia del grafeno y α	38
23. Intensificación	45
24. Distribución Lorentziana	63
25. Ancho de línea espectral	63
26. Cálculo de densidad de electrones mediante ensanchamiento Stark	63
27. Perfil de línea Gaussiano	63
28. Perfil de línea Lorentziano	64
29. Cálculo de densidad de electrones mediante ensanchamiento de Stark	64
30. Ensanchamiento Doppler	64

Resumen

La espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS) es una técnica poco invasiva que permite el análisis elemental de muestras a partir de la identificación de líneas espectrales. Consiste en el uso de láseres pulsados de alta potencia que evaporan las capas superficiales de dicha muestra; siempre que la energía del láser supere un cierto valor conocido como umbral de ablación, se genera un plasma en la superficie de la muestra cuya emisión óptica permite la identificación elemental de la misma.

Los vidrios transparentes transmiten la mayor parte de la luz que se les incide, por esta razón para obtener el espectro de emisión de un vidrio se necesita una energía del láser muy alta, que puede dañar a la muestra. A causa de esto existen modificaciones de esta técnica que, entre otras cosas, permiten su aumento de sensibilidad y evitan daños a la muestra. En este trabajo utilizamos capas de grafeno como modificador de LIBS ya que, entre otras propiedades, absorbe luz en las regiones del visible y el infrarrojo.

El objetivo de este trabajo es, principalmente, determinar el aumento de intensidad del espectro de emisión de un vidrio transparente *soda-lime* al colocarle capas de grafeno sobre su superficie. Como objetivos secundarios buscamos establecer de qué depende este aumento de intensidad y cuáles son los mejores parámetros experimentales (energía de ablación, tiempo de retraso, tiempo de detección, red espectral) para obtenerla.

Para realizar estos experimentos, utilizamos capas de grafeno sintetizadas por deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés: *chemical vapour deposition*: método químico que consiste en deposición al vacío para obtener materiales sólidos, típicamente películas delgadas), sobre la superficie de vidrios de portaobjetos de sílice, arena y sosa (*soda lime glass*). Los experimentos consistieron en analizar los espectros de emisión del plasma generado en la superficie del vidrio con grafeno y los espectros de emisión del plasma generado en la superficie del vidrio solo. Éstos se realizaron con diferentes parámetros experimentales de energía de ablación del láser, parámetros temporales de tiempo de retraso entre la salida del pulso láser y su detección y tiempo de detección de la señal del láser y red espectral, con el objetivo de determinar cuáles son óptimos.

La comparación de ambos espectros nos indicó que el grafeno, en efecto, nos permite obtener espectros de emisión del vidrio con menores energías que las necesarias para el vidrio solo. Ésta se observa tanto en los mismos espectros como en la relación gráfica entre intensidades de emisión del vidrio solo y con grafeno, y las energías utilizadas. A partir de esta comparación determinamos que el uso de grafeno en la superficie del vidrio disminuye el umbral de ablación de éste, como consecuencia de esto, podemos trabajar con menores energías del láser para obtener un espectro de emisión del vidrio sin dañarlo. La razón principal de esta disminución en el umbral de energía es la propiedad de absorción del grafeno, pues éste al absorber la energía del láser causa que su temperatura aumente, luego entonces por transferencia de calor aumenta la temperatura del vidrio, por lo que es más fácil lograr la evaporación de la muestra.

Otro resultado importante de este trabajo fue la determinación de los parámetros experimentales tanto con los que obtenemos mejores intensidades de emisión del vidrio con grafeno, como con los que obtenemos mejores intensificaciones o factores de mejora. Determinamos qué tanto intensificaciones y aumento de intensidades de emisión dependen fuertemente de la energía del láser y del tiempo de retraso entre el pulso láser y su detección. Con el uso de grafeno obtenemos intensificaciones de hasta 8.282 con una energía de 44.9 ± 2.2 mJ (es decir, la intensidad de las señales de emisión del vidrio aumentan 8.282 veces con una capa de grafeno en su superficie). Al aumentar la energía a 60.4 ± 1.6 mJ obtenemos intensificaciones en el rango de 1.287 a 3.589. Respecto al tiempo de retraso, determinamos que las capas de grafeno nos permiten trabajar en un rango de 400 ns a 800 ns.

Introducción

La espectroscopía de rompimiento (a plasma) inducido por láser (LIBS por sus siglas en inglés: *laser-induced breakdown spectroscopy*) es una técnica de espectroscopía que se utiliza para el análisis de composición elemental de diferentes materiales, mediante la identificación de líneas espectrales. Consiste en el uso de láseres pulsados de alta potencia para evaporar capas superficiales de la muestra que se quiera analizar, de tal manera que, siempre que la energía supere un cierto valor (conocido como umbral de ablación), se pueda formar un plasma. El análisis espectroscópico de la emisión óptica del plasma permite la identificación de líneas espectrales que se pueden relacionar a los elementos presentes en la muestra.

Esta técnica es considerada un método valioso para el análisis espectral de diversas muestras, pues es un método considerado poco invasivo, que requiere mínima a nula preparación de la muestra y que puede ser utilizado en campo. Sin embargo su utilidad depende de su sensibilidad, misma que en algunos casos es menor que la de otras técnicas de caracterización elemental. Una estrategia que se han utilizado para mejorar la sensibilidad de LIBS es el uso de nanopartículas metálicas; a esta modificación se le conoce como NELIBS (nuevamente por sus siglas en inglés: *nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy*) que consiste en colocar nanopartículas metálicas en la superficie de la muestra como mediadora entre el láser y la muestra que se quiera analizar [7].

NELIBS afecta la interacción entre el láser y la muestra ya que mejora el acoplamiento entre ésta y el pulso láser. Esta mejora puede deberse a dos mecanismos; el primero es la interacción del pulso láser con las nanopartículas causa que los electrones conductores de las nanopartículas comiencen a oscilar, esto aumenta el campo electromagnético de la muestra y se genera un campo eléctrico cerca de la superficie de la muestra. Como consecuencia, la intensidad del pulso láser aumenta localmente. El segundo mecanismo es la existencia de resonancia entre la longitud de onda del pulso láser incidente y los plasmones de superficie de las nanopartículas metálicas. Cuando esto ocurre las nanopartículas absorben parte de la energía del láser, por tanto las nanopartículas y la región que las rodea se calientan; luego la energía térmica se transmite a la superficie de la muestra; el resultado es la evaporación de ésta en una región y una excitación eficiente del plasma que tendrá iones y electrones tanto de las mismas nanopartículas, como de la muestra [7,8].

Este trabajo se basa en esta modificación a LIBS. Recientemente se ha explorado el uso de capas de grafeno (monocapas de carbono) para estudiar la técnica LIBS en vidrios transparentes. Debido a la transparencia de éstos, para poder obtener un buen análisis elemental, se necesita trabajar con energías del láser muy altas, de alrededor de 150 mJ, pues mucha de la luz que incide sobre el éste es transmitida y por esta razón se puede dañar su superficie. Las capas de grafeno, igual que el caso de nanopartículas metálicas, absorben la radiación del láser incidente y facilitan la formación del plasma. Entre las propiedades del grafeno está el hecho de que su absorción óptica es muy buena en las regiones del visible y el infrarrojo cercano. Para optimizar este proceso de medición entre los pulsos láser y la muestra por absorción, es necesario estudiar el efecto que tienen multicapas de grafeno colocadas en la superficie de un vidrio transparente, la energía del pulso láser y parámetros experimentales tales como la red espectral, tiempo de retraso entre el inicio del pulso láser y su detección y el tiempo de exposición de la señal del láser, sobre la emisión de las muestras [18,58].

En un trabajo anterior se exploró por primera vez el efecto que tienen multicapas de grafeno en la superficie de vidrios transparentes. Ahí se analizó el efecto de diferentes energías de ablación sobre el área ablacionada (fluencia) y diferentes números de capas de grafeno en los espectros de emisión de un vidrio solo, medidos en una única región espectral. Ya que se estableció que en efecto el grafeno mejora la señal de emisión de un vidrio transparente, el objetivo de mi trabajo es determinar el aumento de intensidad de líneas de emisión del vidrio solo, cuando colocamos capas de grafeno en su superficie. Como objetivos secundarios busco también identificar de qué dependen las intensificaciones que se obtienen en las señales de LIBS y cuáles son los mejores parámetros experimentales para obtenerlas en diferentes regiones espectrales [58].

En este trabajo obtuve los espectros de varias zonas espectrales de vidrios transparentes *soda-lime* con capas de grafeno

en su superficie. Estas capas fueron sintetizadas mediante un método conocido como CVD (*chemical vapor deposition*: deposición química de vapor), en el cual como sustrato se utilizó una lámina de cobre; al pasar esta lámina por un proceso de recocido en un horno con metano como fuente de carbono, se genera una capa de grafeno que envuelve la lámina de cobre. Terminado este proceso, se coloca la lámina de cobre con el grafeno en una solución de agua destilada y nitrato férrico que disuelve el cobre de tal manera que únicamente quede flotando en dicha disolución el grafeno. Posteriormente, con el vidrio que se quiere ablacionar se pesca la capa de grafeno para así obtener la muestra con la que se trabajará en los experimentos. Para estimar el número de capas de grafeno con las que se trabajó, se hizo UV-Vis a las muestras tomando el espectro de transmitancia del vidrio como línea base. Para esto, se asumió que únicamente tenemos transmitancia y absorbancia en nuestra muestra, sin considerar reflectancia. Con los espectros de transmitancia que se obtuvieron, se calculó la absorbancia de cada muestra; posteriormente se utilizó el hecho de que una monocapa de grafeno absorbe el 2.3% de la luz que se le incide, y que esta absorbancia aumenta conforme el número de capas de grafeno aumenta, para obtener el número de capas resultantes de nuestra muestra. Se trabajó con 6 a 7 capas de grafeno [18, 19, 29].

Trabajamos con un montaje típico de esta técnica: hicimos incidir el haz de un láser pulsado de Nd:YAG con $\lambda = 355$ nm y duración de pulso de nanosegundos en la muestra de vidrio con grafeno; colocamos ésta en dos mesas motorizadas que nos permitían mover la muestra en diferentes direcciones a lo largo de los ejes y y z con el propósito de no ablacionar el mismo punto de la muestra más de una vez. Enfocamos el haz del láser en la muestra con una lente delgada; captamos con una fibra óptica la emisión del plasma que generamos; conectamos la fibra óptica a nuestro sistema de detección; éste consistió en un espectrómetro que tiene conectado una cámara ICCD, misma que es controlada por un controlador. Estos experimentos consistieron en comparar los espectros de emisión del vidrio solo y del vidrio con grafeno con diferentes energías del láser, parámetros experimentales temporales (tiempo de retraso y tiempo de detección) y red espectral.

En este trabajo expongo los resultados que obtuvimos en tres partes: primero presento los espectros de emisión del vidrio con y sin grafeno con diferentes energías del láser y parámetros temporales. Con estos espectros se obtuvo una comparación gráfica que indicó que el grafeno aumenta la señal de emisión del vidrio a menores energías; en otras palabras, el uso de grafeno disminuye el umbral de ablación del vidrio. Para esto previamente obtuvimos espectros de emisión del vidrio solo con diferentes redes espectrales con el fin de determinar cuál rejilla nos conviene para iniciar la comparación de espectros con y sin grafeno. También, previo al inicio de la comparación, determinamos con los espectros del vidrio cuáles serían las líneas espectrales a rastrear en el resto de los experimentos. Determiné éstas líneas con base en la composición elemental de los vidrios (un vidrio de portaobjetos *soda-lime*).

La segunda parte de los resultados consistió en, una vez determinadas las líneas espectrales a rastrear, obtener su intensificación con los diferentes espectros que obtuvimos. Es decir, quisimos determinar cuánto aumenta la intensidad de cada línea espectral del vidrio cuando le colocamos capas de grafeno. Para ello se hizo el cociente entre la intensidad de una línea espectral proveniente del vidrio con grafeno, y la intensidad de esa misma línea espectral ahora proveniente del vidrio solo. Posteriormente quisimos establecer de qué dependen las intensificaciones que obtuvimos, para lo que se hicieron gráficas de barras para diferentes elementos con distintos parámetros experimentales de energía del láser y parámetros temporales. De aquí siguió una serie de intentos para determinar la dependencia entre parámetros experimentales o propiedades de líneas espectrales, y las intensificaciones obtenidas.

Enfoqué la tercera y última parte de este trabajo en analizar el efecto que tiene colocar capas de grafeno en el vidrio en las intensidades de líneas espectrales con diferentes energías y tiempos de retraso. Para lo cual se hizo un barrido de energías y parámetros temporales fijos, y posteriormente un barrido de tiempos de retraso con energía y tiempo de detección fijos. Realizamos nuevamente este análisis para el vidrio solo y vidrio con grafeno. Esta nueva selección de líneas se basó en las líneas con las que trabajamos más en la segunda parte de los resultados. Con estos barridos de energías y tiempos de retraso pudimos comprobar de nuevo que el grafeno, por su propiedad de absorción óptica en el visible y el infrarrojo cercano, disminuye el umbral de ablación del vidrio. Esto nos permite obtener espectros de emisión de vidrios (y en general materiales transparentes) a menores energías, lo que evita dañar muestras. Estos resultados también nos acotaron los parámetros experimentales de tiempo de retraso y energía del láser, que fueron los parámetros que nos causaron más variaciones en nuestros espectros, para futuros experimentos con muestras de vidrio calibradas y diferente número de capas de grafeno.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Plasmas

1.1.1. Características generales de los plasmas

El concepto de plasma describe una amplia variedad de sustancias macroscópicamente neutras que contienen tanto electrones libres como moléculas o átomos ionizados que muestran un comportamiento colectivo debido a las fuerzas de Coulomb de largo alcance. Sin embargo no todos los medios con partículas cargadas pueden ser considerados como plasmas, para que una colección de partículas cargadas y neutras sea considerada como un plasma debe cumplir ciertos criterios que serán mencionados más adelante [2].

En el universo la materia está clasificada en términos de sólidos, líquidos, gases y plasmas. La principal distinción entre los primeros tres es la diferencia de las fuerzas de los enlaces que mantienen unidas a las partículas. El que alguna sustancia se encuentre en alguno de estos estados depende de la energía cinética aleatoria (energía térmica) de sus átomos o moléculas, es decir de su temperatura; el equilibrio entre la energía térmica de esta partícula y las fuerzas de unión entre partículas determinan el estado. Cuando la energía es suficiente, un gas molecular puede, de manera gradual, disociarse en un gas atómico como resultado de colisiones entre aquellas partículas cuya energía cinética supera la energía de unión molecular. A temperaturas suficientemente elevadas un número considerable de átomos tendrá suficiente energía cinética para, a través de colisiones, superar la energía de unión de los electrones de los orbitales externos, lo que resulta en un gas ionizado o plasma. Es importante notar que esta transición no es un cambio de fase ya que no ocurre a temperatura constante [2].

Los plasmas pueden ser generados al aumentar la temperatura de una sustancia hasta el punto de obtener una cierta ionización fraccionaria: partiendo de una versión simplificada de la ecuación de Saha (ecuación 1), que relaciona el estado de ionización de un gas en equilibrio termodinámico a su temperatura y presión y será definida más adelante, se puede determinar hasta qué punto se debe elevar la temperatura para obtener un plasma [53]:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} e^{\frac{-U_i}{K_B T}} \quad (1)$$

con n_i el número por m^3 de iones y n_n el número por m^3 de partículas neutras, T la temperatura de un gas en K, K_B la constante de Boltzmann y U_i la energía de ionización del gas [53].

A temperatura ambiente: $n_n \approx 3 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$, $T \approx 300 \text{ K}$ y $U_i = 14.5 \text{ eV}$ (para nitrógeno), la ionización fraccionaria definida por [53]:

$$\frac{n_i}{n_i + n_n} \approx \frac{n_i}{n_n} \quad (2)$$

es del orden de: $\frac{n_i}{n_n} \approx 10^{-122}$. Al aumentar la temperatura, hasta que U_i sea del orden de $K_B T$ entonces $\frac{n_i}{n_n}$ aumenta de manera abrupta y se puede entonces obtener un plasma. Si la temperatura se sigue aumentando, n_n será menor que n_i y el plasma estará completamente ionizado [53].

Los plasmas se caracterizan (entre otras cosas) por su cuasi-neutralidad macroscópica. En condiciones de equilibrio y sin presencia de fuerzas externas en un volumen del plasma que contenga un gran número de partículas sin exceder la longitud característica de variación de parámetros como densidad y temperatura, la carga eléctrica neta

dentro del plasma es cero. A pesar de esto, en un plasma se tienen perturbaciones en el potencial electrostático que son consecuencia del movimiento térmico aleatorio de iones y electrones, lo que provoca que se acumule carga en una región menor que las dimensiones del plasma cuya longitud característica es del orden de la longitud de Debye λ_D [1,28]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 K_B T}{n_e e^2}} \quad (3)$$

con ε_0 la permitividad eléctrica del vacío, n_e la densidad de electrones y e la carga del electrón. En física de plasmas esta longitud es una escala a través de la cual partículas cargadas generan un apantallamiento del campo eléctrico en un plasma [28].

Si un plasma está localizado en un sistema cerrado, entonces cada proceso que ocurre está en equilibrio con su proceso inverso y estos ocurren con la misma razón de proporcionalidad, a esto se le conoce como principio de balance detallado. Si éste es el caso, la distribución de los niveles de energía de los electrones sería la misma que la de un sistema en equilibrio termodinámico total. Este plasma se puede caracterizar por su temperatura, presión y densidad de cada especie. La radiación corresponde a la de un cuerpo negro y puede ser descrita con la ley de Planck. La población del estado excitado obedece a la distribución de Boltzmann y la distribución de velocidades es maxwelliana. Sin embargo, en un plasma real ocurren desviaciones del estado de equilibrio, por ejemplo la radiación puede escapar del plasma lo que afectaría al principio de balance detallado (este término se refiere a que la razón con la que ocurre cierto proceso es igual a la razón con la que ocurre su proceso inverso). Si el equilibrio termodinámico del plasma se mantiene en una zona del mismo, se dice entonces que el plasma está en un equilibrio local termodinámico (ETL). En este caso, todavía puede describir la velocidad de iones y electrones con la distribución de Maxwell-Boltzmann, la distribución de población de estados excitados de los iones con la distribución de Boltzmann y la distribución de energía de los fotones con la distribución de Planck [28,33].

Bajo equilibrio termodinámico, el grado de ionización y la temperatura de los electrones están relacionados a través de la ecuación de Saha [2]:

$$\frac{N_{i+1} + N_e}{N_i} = \frac{2}{\lambda^3} \frac{g_{i+1}}{g_i} \exp\left(-\frac{E_{i+1} - E_i}{K_B T}\right) \quad (4)$$

con: N_i la densidad de átomos en el estado i -ésimo de ionización (es decir con “ i ” electrones retirados); g_i la degeneración de estados para los iones “ i ”; E_i la energía necesaria para quitar “ i ” electrones de un átomo neutro; N_e la densidad de electrones y λ la longitud de onda de De Broglie [2].

Este régimen de equilibrio termodinámico local es válido para plasmas altamente densos. Éstos alcanzan ETL mediante colisiones fuertes entre iones y electrones y entre electrones y electrones. El criterio más conocido para denotar la existencia de ETL es el criterio de McWhirter (5) que define la mínima densidad de electrones que debe estar presente en un plasma para determinar que éste esté en equilibrio termodinámico local. Cabe mencionar que ésta es una condición necesaria mas no suficiente para determinar ETL [2,28].

$$N_e \geq 1.6 * 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \quad (5)$$

con ΔE la energía de transición más alta para la cual se satisface esta condición y T la temperatura del plasma A esta expresión se le conoce como criterio de McWhirter [2,28].

El equilibrio termodinámico se alcanza primero entre átomos y iones por un lado, y por otro lado entre electrones, posteriormente entre ellos. Esto porque en una colisión la energía se reparte de manera más equitativa entre partículas con masa similar [2].

Los plasmas también pueden ser generados a través de procesos de ionización que aumentan el grado de ionización hasta superar el equilibrio termodinámico. Los procesos más comunes para lograr esto son fotoionización y descargas eléctricas en gases [1,2].

- Fotoionización: ionización ocurre por la absorción de fotones incidentes cuya energía es mayor al potencial de ionización del átomo absorbente. El exceso de energía del fotón se transforma en energía cinética del par electrón-ión que se forma.
- Descarga eléctrica: se aplica un campo eléctrico a través del gas ionizado lo que acelera a los electrones libres a energías lo suficientemente altas para ionizar a otros átomos vía colisiones. El campo aplicado transfiere energía

de manera más eficiente a los electrones que a los iones, lo que implica que la temperatura de los electrones es mayor que la de los iones.

Antes de detallar propiedades y características de los plasmas, es importante definir los criterios para poder establecer su definición. El primer criterio es que la longitud del plasma L sea mayor que la longitud de Debye [28]:

$$L \gg \lambda_D \quad (6)$$

Otra condición es el apantallamiento de Debye: para que éste tenga significado estadístico el número de electrones que rodean a un ión debe ser suficientemente grande, el número de electrones en la esfera de Debye está dado por [28]:

$$N_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D N_e = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\epsilon_0 K_B T}{N_e^{\frac{1}{3}} e^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

y se debe satisfacer:

$$N_D \gg 1 \quad (8)$$

a N_D se le conoce como parámetro del plasma [28].

Un tercer criterio es la frecuencia del plasma: cuando éste es perturbado de su condición de equilibrio, los campos eléctricos que resultan provocan movimientos colectivos que restauran la (cuasi) neutralidad del plasma. Estos movimientos oscilatorios están caracterizados por una frecuencia natural de oscilación llamada frecuencia del plasma [1,28].

Dichas oscilaciones son de alta frecuencia ya que los iones no pueden seguir el movimiento de los electrones ya que éstos tienen una mayor masa, los electrones oscilan alrededor de los iones y la atracción coulombiana actúa como fuerza de restitución. La frecuencia angular correspondiente es [28]:

$$\omega_{Pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Estas oscilaciones son amortiguadas por las colisiones entre electrones y partículas neutras y la frecuencia con la que éstas ocurren (ν_{ne}) debe ser menor a la frecuencia del plasma [1].

Las propiedades de los plasmas dependen de las interacciones entre partículas que en su mayoría son de carácter electromagnético, los efectos cuánticos son despreciables. La principal característica que distingue al comportamiento de los plasmas de aquel de sólidos y fluidos es la existencia de efectos colectivos. Debido al largo alcance de las fuerzas electromagnéticas, cada partícula cargada en el plasma interactúa simultáneamente con otras partículas cargadas, lo que da lugar a efectos colectivos [2].

Hay una distinción importante entre interacciones de dos partículas cargadas (*charged-charged*) y de una partícula con carga y una neutra (*charged-neutral*). Por un lado una partícula con carga está rodeada de un campo eléctrico e interactúa con otras partículas cargadas de acuerdo a la ley de Coulomb; por otro lado las partículas neutras y con carga interactúan a través de campos de polarización eléctrica producidos por la distorsión de la nube electrónica de partículas neutras al pasar cerca de una partícula cargada. El campo asociado con partículas neutras involucran fuerzas de corto alcance, por lo que sus interacciones son efectivas sólo para distancias interatómicas lo suficientemente pequeñas para perturbar a los electrones orbitales [2].

Una segunda distinción que debe hacerse nuevamente en términos de las interacciones entre partículas, es entre plasmas débilmente ionizados y fuertemente ionizados. En el primer caso las interacciones entre partículas neutras y partículas cargadas dominan sobre las interacciones entre partículas cargadas; en el segundo caso se tiene lo contrario, las interacciones entre partículas cargadas dominan sobre las de partículas neutras y cargadas. Conforme el grado de ionización aumenta, las interacciones de Coulomb se vuelven más importantes de tal manera que en un plasma completamente ionizado todas las partículas están sujetas a múltiples interacciones de Coulomb [2].

Gracias a que en un plasma los electrones tienen una alta movilidad, los plasmas generalmente son buenos conductores eléctricos y térmicos; por su alta conductividad eléctrica únicamente admiten campos electrostáticos en dirección a algún campo magnético que pueda estar presente. Los plasmas presentan gradientes de densidad que causan que las partículas se difundan de zonas más densas a zonas menos densas; porque los electrones no son pesados, tienden a difundirse más rápido que los iones, esto implica una separación de cargas y por ende una polarización del campo

eléctrico. Este campo aumenta la difusión de los iones y disminuye la de los electrones para que así la difusión de ambos tenga la misma velocidad. Este tipo de difusión se conoce como “difusión ambipolar” [2].

Otra característica importante de los plasmas es su habilidad de sustentar una gran variedad de fenómenos ondulatorios tales como ondas longitudinales electrostáticas del plasma y ondas electromagnéticas transversas de alta frecuencia. También fenómenos como la disminución o el aumento de la amplitud de onda: procesos disipativos (colisiones) causan que la energía sea transferida del campo de la onda electromagnética a las partículas del plasma lo que provoca una disminución en la amplitud de la onda. Por el contrario también es posible tener modos con amplitudes crecientes como resultado de inestabilidades del plasma que transfieren energía de éste a la onda [2].

Tal vez la característica del comportamiento de los plasmas más relevante para este trabajo es la emisión de radiación. El interés principal en la radiación de plasma cae en el hecho que se puede utilizar para inferir propiedades del mismo. Los mecanismos que causan al plasma a emitir o absorber radiación se pueden agrupar en dos categorías: radiación por emisión de átomos o moléculas y radiación por cargas aceleradas. Al mismo tiempo que se tiene ionización en un plasma, el proceso inverso denotado como recombinación de los iones y electrones para formar partículas neutras también está ocurriendo. Como resultado, la radiación normalmente es emitida como las partículas excitadas que se formaron durante el proceso de decaimiento de la recombinación al estado base. Esta radiación constituye las líneas espectrales de los plasmas. Cuando una partícula cargada es acelerada emite radiación, de la misma manera cuando una partícula cargada es frenada por alguna especie de interacción colisional la radiación que emite se conoce como *bremstrahlung* (del alemán y quiere decir “radiación de frenado”). Si la partícula cargada permanece libre antes y después de la interacción el proceso se denota como *bremstrahlung* libre-libre, por el contrario si la partícula cargada es capturada por otra conforme emite radiación, se le conoce al proceso como radiación libre-ligada. Esto se discutirá con detalle más adelante [1, 2].

1.1.2. Plasmas inducidos por láser

Al proceso de remoción de material de una superficie sólida cuando ésta es irradiada con un haz láser, se conoce como ablación láser o fotoablación. Cuando la irradiancia (la potencia del láser por unidad de área [$\frac{W}{cm^2}$]) de un láser es menor a $10^7 \frac{W}{cm^2}$ se tienen mecanismos de ablación láser térmicos, la temperatura de la muestra irradiada se eleva y como consecuencia el blanco de la muestra que fue irradiada se derrite y se evapora. Sin embargo si la irradiancia está en el rango de $10^7 \frac{W}{cm^2}$ a $10^{11} \frac{W}{cm^2}$ los mecanismos involucrados en la ablación son: fusión, sublimación evaporación e ionización. Posteriormente a la evaporación de la muestra, la masa evaporada se ioniza mediante la absorción de luz incidente (en el caso de ionización por absorción de fotones) y se forma un plasma. En otras palabras, el pulso de un láser le entrega energía a la superficie de la muestra durante un intervalo muy corto de tiempo que de manera instantánea excita, ioniza y evapora al material a una pluma (*plume*) de vapor caliente. La siguiente imagen muestra la representación gráfica de esta pluma de vapor: [2, 3, 52].

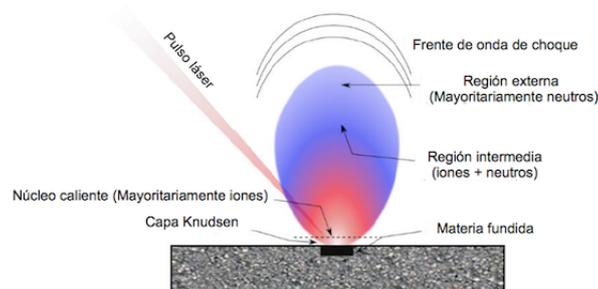


Figura 1: Pluma de vapor de un láser con sus diferentes secciones señaladas [52]

La imagen anterior (fig 1) muestra varias zonas del plasma dentro de las cuales se encuentran tres regiones importantes: cerca de la superficie de la muestra está la parte del plasma más densa y con mayor temperatura, a esta parte se le conoce como núcleo del plasma. Por la alta temperatura de esta zona, la materia ahí está ionizada. Adaycente al núcleo del plasma está la capa Knudsen en la cual las partículas logran equilibrio en su distribución de velocidades; en la región media del plasma, iones y neutros (es decir moléculas y átomos) coexisten debido a los continuos procesos de ionización y recombinación. La región externa del plasma es relativamente fría, domina la población de elementos neutros y puede absorber la radiación proveniente del núcleo y la región intermedia del plasma. Finalmente tenemos

ondas de choques externas a la pluma del plasma. Estas ondas son producidas por la expansión explosiva del plasma [52].

Básicamente, el láser interactúa con los electrones del material o la muestra vía transferencia de energía y excitación; los electrones libres absorben energía y aceleran, mientras que los electrones ligados son excitados a niveles de energía más altos siempre y cuando los fotones del láser coincidan con la brecha energética de los átomos. La energía absorbida posteriormente es emitida por los electrones acelerados como radiación electromagnética, o disipada como energía térmica. Los plasmas inducidos por láser son una consecuencia de la absorción de la energía del láser por el material [52].

Con ablación por láseres pulsados el material de una muestra es expulsado de la superficie de la misma por interacción con láseres pulsados de alta potencia: este tipo de ablación permite que se suprima la disipación de la energía de excitación más allá del volumen que está siendo ablacionado durante el pulso; para pulsos de nanosegundos esto se logra si el grosor de la capa ablacionada por pulso, Δh , es del orden de la profundidad de penetración térmica $l_T \approx 2(DT_1)^{\frac{1}{2}}$ o la profundidad de penetración óptica $l_\alpha \approx \alpha^{-1}$. D representa la difusividad térmica del material, T_1 la duración del pulso láser y α la absorción óptica del material. La tasa de expulsión supera normalmente $\frac{1}{10}$ de monocapa por pulso; este tipo de ablación se ve influenciado por propiedades de bulto del material [52, 54].

Los mecanismos de ablación son diferentes para pulsos de duración corta (\approx ns) y ultra corta (\approx ps y \approx fs), esto se debe a las diferencias en el acoplamiento del láser con la materia a diferentes escalas temporales. La ablación por pulsos cortos (que es el tipo de ablación con la que trabajamos) se caracteriza por mecanismos térmicos, no térmicos y una combinación de éstos. Estos mecanismos también son conocidos como foto-térmicos, foto-químicos y foto-físicos, respectivamente. Para el caso de los pulsos de \approx ps y \approx fs, los mecanismos térmicos no son dominantes [52].

Si el material excitado rápidamente convierte la energía absorbida del láser en calor, entonces altas temperaturas se concentran cerca de la superficie del material, lo que conlleva a la ablación de la superficie de la muestra. Esta ablación es gobernada por el mecanismo foto-térmico. Si los fotones del láser incidente tienen una energía suficientemente alta, la absorción de ésta puede inducir defectos en el material o causar el rompimiento de enlaces de átomos, iones o moléculas. Estos defectos y rompimiento de enlaces pueden de manera individual causar ablación del material, y a esta ablación se le conoce como foto-química. Ahora si la ablación es el resultado de procesos térmicos y no térmicos, se tendrá ablación foto-física [52].

Con ablación de pulsos cortos se tienen intensidades del láser relativamente bajas, cercanas al umbral de ablación. A bajas intensidades gobierna el proceso de explosión de Coulomb: la energía del láser absorbida acelera electrones, y si esta energía es suficiente para superar la energía de unión y la función de trabajo del material, electrones son expulsados de la superficie del mismo y forman una nube cargada de electrones arriba de la superficie del material. Esto deja el rastro de una densidad de carga de iones en la superficie, lo que crea una separación de cargas; el campo eléctrico en dicha separación puede ser lo suficientemente fuerte que puede “arrancar” iones del material, lo que tiene como resultado la remoción de las capas superficiales del mismo [52].

La ablación por láser puede dividirse en 3 fases:

1. Rompimiento de enlaces e ignición del plasma
2. Expansión y enfriamiento del plasma
3. Expulsión de partículas y condensación

El proceso de ablación láser comienza con la absorción de energía eléctrica (\approx fs) y termina con la recondensación de partículas (\approx ms). El proceso de ignición del plasma incluye el rompimiento de enlaces y blindaje del plasma durante la interacción del pulso láser con la materia, este último término se refiere lo siguiente: conforme se ablaciona el material, el plasma se calienta y se expande, lo que lleva a la creación de un blindaje de los materiales de la superficie del material; por la influencia de la pluma del plasma, la energía incidente del láser gradualmente disminuye conforme la pluma se sigue expandiendo [52].

El inicio de la formación del plasma se caracteriza por su intensidad que depende de la longitud de onda del láser ($I_P = I_P(\lambda)$) tal que la intensidad del plasma debe ser mayor a la intensidad del láser I_λ que ablaciona y ocasiona la evaporación de la muestra; al incrementar la intensidad del plasma la pluma se expande, eventualmente se desacopla de la muestra y se propaga en dirección perpendicular a la superficie irradiada. Cabe señalar que en los plasmas inducidos por ablación láser la duración de la pluma de emisión es larga a comparación tanto con el tiempo de vida de la radiación de las especies emitidas, como la duración del pulso láser; esto indica que la emisión del plasma no es una consecuencia directa del mecanismo de foto-excitación, sino el proceso secundario de la excitación de impacto de

los electrones térmicos [1, 3, 28].

Los mecanismos de rompimiento de enlaces influyen en la cantidad y forma de energía (cinética, de ionización y excitación) que adquieren los átomos. Para pulsos de nanosegundos de irradiancias menores a $10^8 \frac{W}{cm^2}$ el mecanismo dominante de ignición del plasma es la vaporización térmica; para pulsos de picosegundos con irradiancias entre $10^8 \frac{W}{cm^2}$ y $10^{13} \frac{W}{cm^2}$ tanto mecanismos térmicos como no térmicos contribuyen a la ignición del plasma. Para pulsos de femtosegundos de irradiancias mayores a $10^{13} \frac{W}{cm^2}$ el principal mecanismo de rompimiento de enlaces (es decir ignición del plasma) es no-térmico, es decir explosión de Coulomb [52].

La expansión del plasma depende de la masa inicial y de la energía de la pluma, este proceso está gobernado por las propiedades iniciales del plasma (densidad de electrones, temperatura y velocidad) después del pulso láser y la expansión del medio. Durante el primer microsegundo después del pulso láser la expansión de la pluma es adiabática, posteriormente el mecanismo dominante de pérdida de energía es la radiación de línea (radiación proveniente de una sola longitud de onda) [52].

La formación de partículas y condensación tiene lugar durante el decaimiento y enfriamiento del plasma. Inicia cuando la temperatura del plasma llega al punto de ebullición del material y se detiene al llegar a la temperatura de condensación del mismo [52].

La cantidad de masa evaporada de la muestra es afectada por un fenómeno llamado “apantallamiento del láser” que ocurre cuando la parte final del pulso del láser es absorbida por el plasma. Esto ocurre cuando la densidad de electrones alcanza un valor crítico n_c [28]:

$$n_c \approx \frac{10^{21}}{\lambda^2} cm^{-3} \quad (10)$$

Para la producción de plasmas por ablación láser se tiene dos pasos básicos que conllevan a la ablación por excitación óptica: el primero es la generación de electrones libres que sirven como receptores iniciales de energía a través de colisiones con fotones y partículas neutras. El segundo paso es la ionización de avalancha en la región focal [1].

Existen dos mecanismos principales para la generación de electrones libres: el primero involucra la absorción de la radiación del láser por los electrones cuando éstos chocan con átomos neutros; si los electrones adquieren suficiente energía pueden ionizar al sólido o gas (este trabajo sólo se enfocará en la ablación en sólidos, específicamente sólidos transparentes). Esto lleva a un rompimiento en cascada (*cascade breakdown*), que se refiere a que la concentración de electrones aumentará exponencialmente con el tiempo. Para este primer mecanismo se deben cumplir las siguientes condiciones: [34]

1. Que se tenga un electrón inicial en el volumen focal (volumen de una muestra que es detectado de manera eficiente)
2. Que los electrones adquieran una energía mayor a la energía de ionización del gas o a la brecha de energía del sólido.

El segundo método se conoce como ionización multifotónica (MPI: *multiphoton ionization*) e involucra la absorción simultánea por átomos o moléculas de suficientes fotones tales que provoquen ionización [34].

La absorción de fotones lleva a la ionización y a tener electrones libres: éstos son acelerados por el campo eléctrico asociado al pulso óptico en el periodo entre colisiones que actúa para termalizar la distribución de energía de los electrones. Conforme la energía de los electrones aumenta, las colisiones producen ionización, otros electrones y se tiene mayor absorción de energía lo que lleva a que ocurra una avalancha de ionización, aumento en la densidad de electrones y aumento de temperatura. Para el fotón la absorción ocurre a causa del *bremstrahlung* inverso. Cuando la superficie irradiada es un sólido, a la irradiancia mínima que se necesita para generar un plasma se le conoce como umbral de ablación (este no es el caso para líquidos o gases). Posteriormente la ablación el plasma se expande en todas direcciones desde su volumen focal. La velocidad de expansión es mayor hacia la lente que converge el haz del láser que ablaiona y genera el plasma ya que la energía óptica “entra” al plasma desde esa dirección. La expansión inicial del plasma es del orden de $10^5 \frac{m}{s}$. [1]. La siguiente figura muestra el ciclo de formación de un plasma inducido por láser.

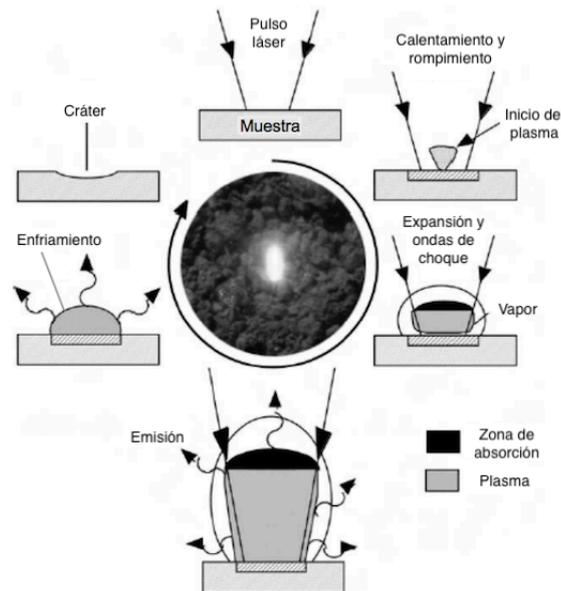


Figura 2: Ciclo de la formación de un plasma por ablación láser [1]

Entre el inicio y el decaimiento del plasma, evoluciona a través de varias fases transitorias conforme éste crece e interactúa con el ambiente. Existen tres modelos para describir la propagación y expansión de un plasma inducido por láser: combustión asistida por láser (LSC: *laser-supported combustion*), detonación asistida por láser (LSD: *laser-supported detonation*) y radiación de ondas asistida por láser (LSR: *laser-supported radiation waves*). Estos modelos difieren en las predicciones de las propiedades de opacidad y transferencia de energía del plasma al ambiente. Los modelos que se utilizan para los plasmas inducidos por láser son LSC y LSD, en estos modelos los plasmas tienen temperatura y densidades relativamente bajas y la frontera entre éstos y el ambiente es lo suficientemente transmitiva como para permitir que penetre la radiación incidente del láser (para longitudes de onda mayores a las del láser de CO_2 : $10.4 \mu\text{m}$) [1].

A lo largo de la fase de la expansión el plasma emite señales de emisión de especies atómicas y moleculares. Se enfría y decae y las partículas que lo conforman liberan energía de varias maneras. Los iones y electrones se recombinan para formar tanto partículas neutras como moléculas. La energía es liberada mediante conducción y radiación [1].

La evolución de un plasma está interconectada al muestreo de un material o blanco sobre el cual el láser incide y a la emisión de líneas de iones y partículas neutras que son la base de LIBS [1].

1.2. Espectroscopía

Si consideramos a un grupo de átomos a temperatura ambiente, todos los electrones esencialmente residen en el estado base de todos esos átomos. Si se les aplica energía (en forma de colisiones, corriente eléctrica o radiación absorbida), los electrones más externos con números cuánticos más grandes son bombeados a estados excitados de energía. Estos electrones excitados eventualmente decaen de regreso al estado base cuando la fuente de energía o bombeo se retira [24].

En un sistema atómico se emiten y se absorben fotones durante las transiciones electrónicas de un estado energético a otro. La absorción de un fotón es acompañada por la excitación de un átomo, cuando éste decae emite un fotón con la energía que es la de la excitación del átomo. Si consideramos ahora dos niveles de energía E_1 , E_2 con poblaciones por cm^3 N_1 , N_2 respectivamente, un átomo puede absorber o emitir un fotón con energía $E_2 - E_1 = h\nu_{12}$ (con ν la frecuencia del fotón que es absorbido de E_1 a E_2) mediante uno de los siguientes tres procesos [24] :

1. Emisión espontánea: un electrón con energía E_2 puede decaer espontáneamente a un estado energético E_1 siempre y cuando E_1 sea un estado accesible. El fotón que se emite tendrá una energía $h\nu_{21}$ y la probabilidad por segundo de que ocurra esta transición es A_{21} [24].
2. Absorción: al haber radiación externa con densidad $\rho(\nu_{12})$, un electrón puede absorber un fotón con energía $h\nu_{12}$ (con ν_{12} la frecuencia del fotón que es emitido cuando cae el electrón de E_2 a E_1) y así pasar de un nivel energético menor E_1 o uno mayor E_2 . Esta probabilidad de transición es de ρB_{12} [24].

3. Emisión estimulada: nuevamente al haber radiación externa esta vez con densidad $\rho(\nu_{12})$ un electrón puede decaer del estado E_2 al estado E_1 por emisión estimulada (que es el principio de funcionamiento del láser). En este caso la probabilidad de transición es de ρB_{21} [24].

La absorción de radiación que acompaña la formación de plasma y la emisión de radiación del plasma caliente, son producidas por distintas transiciones electrónicas: ligado-ligado, ligado-libre y libre-libre. A los estados ligados se les asocia una energía negativa mientras que a los estados libres se les asocia una energía positiva y ambos estados son separados por el nivel cero de energía [25]. La siguiente figura muestra un esquema de estas transiciones:

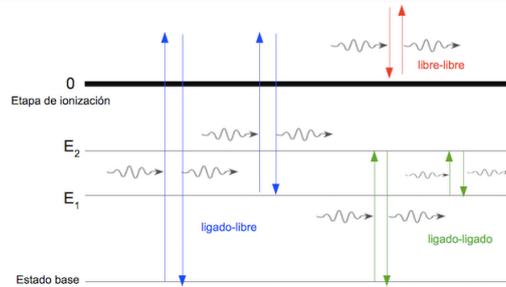


Figura 3: Esquema de transiciones electrónicas.

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 con mayor energía (E_2) a uno con menor energía E_1 . O bien puede ocurrir el proceso inverso debido a la absorción de un fotón con la energía ya mencionada. En un espectro estas transiciones se observan como líneas de emisión o absorción, por lo que a este tipo de espectro también se le conoce como “de líneas de emisión” [25].

En las transiciones ligado-libre un fotón es emitido cuando un electrón libre es capturado por un ión (este caso se conoce como fotorecombinación); en el proceso inverso (conocido como fotoionización) un electrón ligado absorbe un fotón con la energía suficiente para liberarse del potencial del átomo. El excedente de energía mayor a la energía de ionización del electrón se transforma en energía cinética del electrón libre que puede tomar cualquier valor positivo, por esta razón estas transiciones producen espectros de emisión y absorción continuos. Además tienen la particularidad de mostrar discontinuidades llamadas bordes de recombinación, por lo que a estos espectros también se les conoce como espectros de radiación de recombinación [25].

Finalmente en las transiciones libre-libre, un electrón libre que choca con un ion puede emitir un fotón sin perder toda su energía cinética de manera que permanece libre, en otro caso el electrón puede absorber un fotón y adquirir mayor energía cinética. A estas transiciones se les denomina Breemstrahlung (radiación de frenado) o Breemstrahlung inverso, ya que el electrón puede ser frenado o acelerado (según se tenga Breemstrahlung o Breemstrahlung inverso, respectivamente) en el campo eléctrico del ion y en el proceso de radiación puede perder o ganar energía. Al igual que la transición anterior, estos espectros son continuos [25]. La siguiente figura muestra un ejemplo de espectro de emisión de un plasma de hidrógeno:

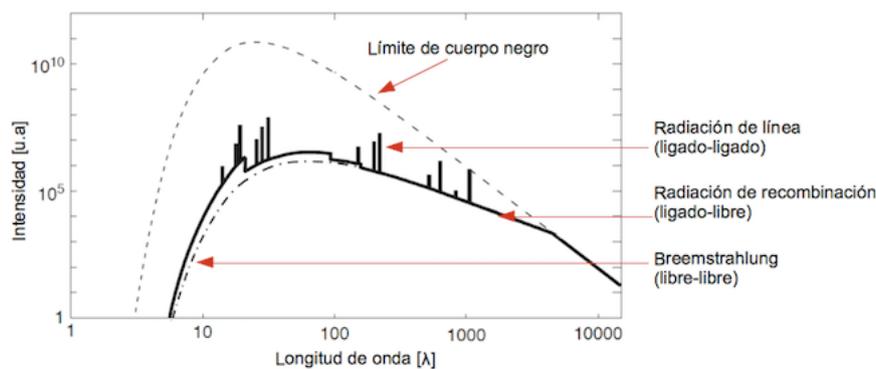


Figura 4: Representación de los espectros resultantes de cada transición electrónica [25].

Cabe mencionar que en los plasmas inducidos por láser (LIP por sus siglas en inglés: *laser induced plasma*) los electrones de alta energía pueden penetrar al blanco. Esto modifica al espectro de breemstrahlung ya que los electrones

son frenados como resultado de su interacción con la materia sólida.

La espectroscopía de la radiación emitida por un plasma inducido por láser (LIP: *laser induced plasma*) puede ser utilizada para obtener parámetros físicos característicos tales como temperatura, densidad de electrones y densidades de iones y átomos, ya que las líneas espectrales y emisión de continuo del plasma dependen de éstos. Las características de este tipo de plasmas dependen de las condiciones experimentales que incluyen la irradiancia y tamaño del spot del láser, la muestra y la atmósfera que la rodea [26].

Los plasmas inducidos por láser son fuentes de espectroscopía que experimentan una evolución temporal rápida de sus parámetros característicos que comienza desde la formación del plasma durante la absorción del pulso láser. Al formarse este tipo de plasma a presión atmosférica con energías del pulso láser altas, generalmente es suficiente trabajar con una resolución temporal del orden de 100 ns para medir la evolución de la emisión de la línea espectral que tiene lugar en la escala temporal de microsegundos [26].

Este tipo de plasmas son espacialmente no homogéneos. Los parámetros característicos de los plasmas tienen distribuciones espaciales con gradientes significativos y estas distribuciones evolucionan con el tiempo. En muchos casos las medidas de emisión de un plasma integrado espacialmente resultan útiles, sin embargo se tiene un mayor interés en la caracterización resuelta espacialmente. La habilidad para lograr esto último depende de la selección del sistema recolector de luz, del espectrómetro y del detector. Porque los métodos de espectroscopía óptica de emisión para la caracterización de LIP dependen de los perfiles de línea de varias líneas espectrales, la resolución y rango espectral son propiedades importantes de los sistemas experimentales, ya que se busca determinar intensidades relativas y anchos de línea [26].

La configuración más común para hacer caracterización de LIP utiliza espectrómetros Czerny-Turner (figura 5) con detectores de estado sólido (éstos son detectores en los que un material semiconductor como silicón o germanio constituye el medio detector. Consisten en una unión p-n a través de la cual se produce un pulso cuando una partícula de radiación ionizante la atraviesa). Con este espectrómetro la luz del plasma incide sobre la rendija de entrada. La luz incide sobre el primer espejo que colima la luz y la dirige a la rejilla. Idealmente esta rejilla estará completamente iluminada por la luz reflejada por el primer espejo para poder lograr una potencia de resolución máxima. La luz es reflejada de la rejilla a diferentes ángulos según la longitud de onda. Posteriormente esta luz incide sobre un segundo espejo que enfoca la luz ahora en forma de espectro hacia un plano focal. Un arreglo de detectores capta la luz conservando su distribución horizontal a lo largo del plano focal. Para un típico montaje experimental con este espectrómetro y una cámara ICCD con buena resolución, el rango espectral es de aproximadamente 10 nm; la posibilidad de detectar un rango espectral es una ventaja para la caracterización de plasmas inducidos por láser ya que permite que se utilicen un gran número de líneas espectrales lo que a su vez aumenta la precisión de la determinación los elementos presentes en la muestra [3,26].

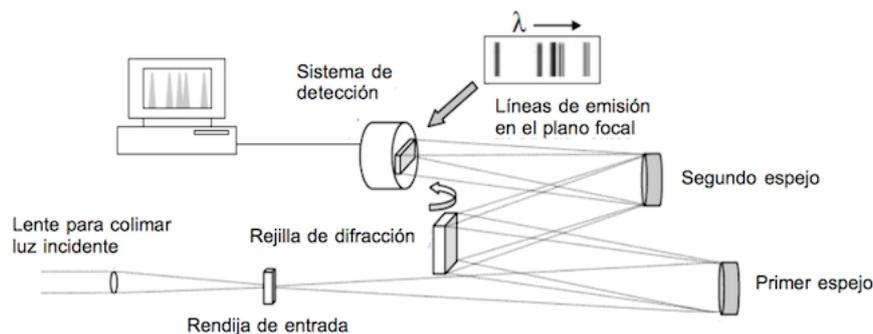


Figura 5: Esquema de un espectrómetro de Czerny-Turner [3].

1.2.1. Líneas espectrales

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

La intensidad de las líneas depende de la probabilidad de transición (que están relacionadas con propiedades intrínsecas del átomo de la especie correspondiente a la línea) y de las condiciones de excitación. Las líneas de mayor intensidad se conocen como líneas persistentes, pues siempre están presentes en el espectro de emisión de un elemento aún cuando éste se encuentre en concentraciones bajas. Las líneas espectrales que provienen de transiciones entre el nivel excitado

más bajo del átomo y el estado base se llaman “líneas de resonancia”, éstas se explican con mayor detalle en la sección 1.3.3. [3, 28].

En el caso ideal de un átomo libre la intensidad de radiación de una línea tiene una distribución Lorentziana. A esta distribución de intensidad en un intervalo de frecuencias se conoce como “ancho natural de línea” y $\frac{\gamma}{2\pi}$ es el ancho de la misma a la mitad de su altura [3].

Sin embargo al haber colisiones, el átomo no se puede considerar libre mas que para densidades atómicas muy bajas, lo que implica que el perfil de línea cambia además de por colisiones entre partículas neutras, por el efecto Doppler (que se comentará en la sección 5.2). Cuando el átomo está rodeado por un plasma denso, los mecanismos de ensanchamiento son despreciables a comparación con el ensanchamiento causado por partículas cargadas, es decir ensanchamiento de Stark que también se explica con detalle en la sección 5.2 [3, 28].

La resolución espectral es un criterio esencial para evaluar cualquier método espectroscópico que se define como el mínimo intervalo ($\delta\nu$ o $\delta\lambda$) entre dos líneas espectrales que puede ser distinguido por este método. Un parámetro alternativo es la potencia de resolución espectral que se define como $\frac{\nu_0}{\delta\nu}$ o $\frac{\lambda_0}{\delta\lambda}$ con ν_0 y λ_0 la frecuencia y longitud de onda promedio de estas dos líneas distinguibles [56].

La resolución espectral para cualquier tipo de espectrómetro está limitada por el ancho instrumental, mismo que es determinado por el ancho de rejilla, la dispersión angular de elementos de dispersión espectral (como prismas, rendijas o interferómetro de Fabry-Perot) y el efecto de difracción de una apertura limitada. Por estas razones la potencia de resolución espectral de espectrómetros convencionales que utilizan ya sea prismas, rejillas o interferómetro de Fabry-Perot como elementos de dispersión, es del orden de 10^4 , 10^5 y 10^6 respectivamente [56].

La principal técnica de diagnóstico de plasmas involucra la relación entre propiedades del mismo y características de líneas espectrales: su ancho está relacionada con la temperatura del plasma y densidad de electrones, mientras que la forma y cambios pueden diagnosticar el mecanismo principal de ensanchamiento, los perfiles de líneas espectrales son determinados por los mecanismos dominantes de ensanchamiento [3].

En el estudio de transiciones en cualquier tipo de espectroscopía, tienen una anchura finita. Para espectros en el UV y en el visible el límite de resolución justamente viene de un ensanchamiento Doppler, lo que forma a una curva con perfil Gaussiano. Con el movimiento térmico de átomos, aquellos que viajen hacia el detector con una cierta velocidad v tendrán un desplazamiento de frecuencia (gracias al desplazamiento Doppler) que difiere de las frecuencias de los átomos en reposo. El desplazamiento Doppler amplía o ensancha las líneas de absorción o emisión: si un átomo en reposo es excitado por un fotón, al regresar a su estado original emite luz con una frecuencia ω'_o (diferente a su frecuencia original ω_o). Si el átomo se mueve a una velocidad v , $\omega'_o = \omega_o(1 + \frac{v}{c})$ [3, 32].

El ensanchamiento natural de línea que surge de la incertidumbre de energías de los estados involucrados en transiciones electrónicas y el debido a colisiones con especies neutras, conlleva a un perfil de línea simétrico Lorentziano [3].

Usualmente ambos perfiles son de magnitudes comparables y el perfil de línea resultante que se obtiene es una combinación de éstos y se conoce como perfil de Voigt. Mientras que el perfil Gaussiano va a dominar cerca de la longitud de línea central, el perfil de Lorentz dominará en los extremos [3], como se observa en la siguiente figura:

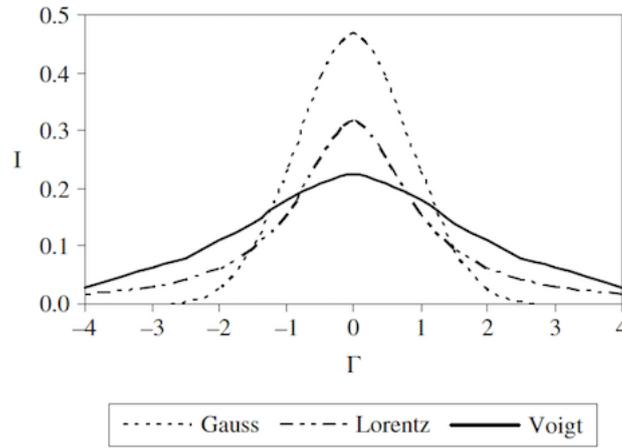


Figura 6: Líneas espectrales con perfiles Gaussianos, de Lorentz y Voigt [3].

El ensanchamiento debido a colisiones se utiliza para describir el efecto de colisiones de átomos o moléculas neutras. Las colisiones con iones y electrones resultan en ensanchamiento de Stark y es el tipo de ensanchamiento predominante en LIBS. Nuevamente esto se explica con mayor detalle en la sección 5.2.

Bajo condiciones normales de LIBS las contribuciones más importantes a los anchos de las líneas espectrales son del efecto Stark y del ensanchamiento Doppler. Los anchos de línea naturales están relacionados a los anchos de los niveles de energía por $\Delta E \Delta t > \hbar$ con ΔE el nivel de energía y Δt el tiempo de vida. Para una transición entre dos niveles de energía con tiempos de vida naturales de 10 ns, el ancho de línea espectral natural es aproximadamente de $\sqrt{2}$ el ancho del nivel energético o 7×10^{-4} /cm [3].

Se dice que un plasma es ópticamente delgado cuando la radiación emitida atraviesa y escapa del plasma sin esparcimiento o absorción significativa. La intensidad de la radiación emitida por un plasma está dada por [3]:

$$I(\lambda) = \left[\frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] [1 - \exp(-\alpha(\lambda)L)] \quad (11)$$

donde ϵ es la emisividad, α el coeficiente de absorción y L la longitud del plasma. Cuando α es pequeño se obtiene la condición para que un plasma sea ópticamente delgado [3]:

$$I(\lambda) = \left[\frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] [\alpha(\lambda)L] \approx \epsilon(\lambda)L \quad (12)$$

El método más usado para determinar diferentes parámetros del plasma está basado en la emisión ópticamente delgada de líneas espectrales; la determinación de la densidad de electrones por efectos de ensanchamiento Stark y la medición de temperatura que se puede obtener via las ecuaciones de Boltzmann y Saha-Boltzmann, requieren que las líneas espectrales sean ópticamente delgadas. Si esta condición no se satisface, es decir si las líneas que se están utilizando para la caracterización tienen auto-absorción, entonces sus perfiles de línea estarán saturados y por lo tanto van a mostrar anchuras distorsionadas con áreas que resultarán en valores de densidad de electrones y temperatura incorrectos [3].

Condiciones para obtener emisión ópticamente delgada se pueden verificar al revisar que las líneas de emisión no resonantes muestren el mismo ancho de línea a diferentes posiciones axiales. Este método se basa en el hecho que si ocurriera autoabsorción, se notaría a densidades de potencia altas y los anchos de línea cambiarían en diferentes posiciones axiales por las diferentes densidades del plasma [26].

La emisión de un plasma inducido por láser frecuentemente no se produce en condiciones ópticamente delgadas debido al fenómeno de autoabsorción. Mediciones de las formas e intensidades de líneas espectrales que sufren este fenómeno han sido utilizadas para la caracterización de estos plasmas. Existen varios métodos para corregir autoabsorción y tanto las intensidades corregidas resultantes como los anchos de línea han sido utilizados para caracterización de plasmas vía espectroscopía óptica de emisión [26].

Uno de los métodos para cuantificar el efecto de autoabsorción en la intensidad de las líneas de emisión de un plasma inducido por láser se basa en la medida del ancho de línea de la línea autoabsorbida y en la evaluación de la densidad de electrones del ensanchamiento Stark de una línea ópticamente delgada. Con este método se obtiene una ecuación

que relaciona el ancho de línea afectado por este fenómeno, con la densidad de electrones, el ensanchamiento Stark de la línea y la autoabsorción del pico de la misma. Con esta ecuación se obtiene un coeficiente de autoabsorción que es necesario para corregir la intensidad del pico [26].

1.3. LIBS

La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS por sus iniciales en inglés: *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*) también llamada LIPS (*Laser-induced Plasma Spectroscopy*) o LSS (*Laser Spark Spectroscopy*) es una técnica analítica que se ha estado desarrollando durante las últimas dos décadas. Esta técnica utiliza un láser pulsado a baja energía y una lente convergente para generar un plasma que evapora una pequeña cantidad de alguna muestra de la que se quiera saber su composición elemental, esta muestra puede ser un sólido, líquido, gas o aerosol. En LIBS una porción de la luz del plasma es recolectada, un espectrómetro dispersa la luz emitida por átomos y iones excitados en el plasma, un detector almacena las señales de emisión y finalmente son digitalizadas para mostrar un espectro resultante. Los espectros emitidos se utilizan para determinar los elementos que conforman a la muestra (el procedimiento experimental de este trabajo se mencionará con detalle en la sección 2) [3]. La siguiente figura muestra un montaje típico para hacer LIBS:

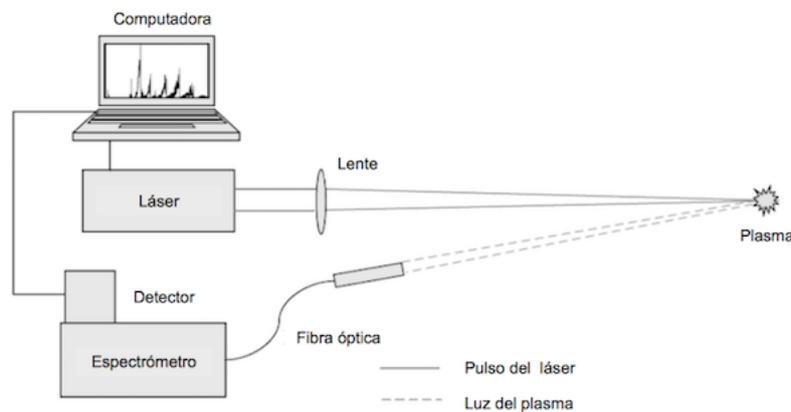


Figura 7: Montaje experimental típico para hacer espectroscopía de plasma inducido por láser [3].

1.3.1. Aspectos fundamentales de plasmas en LIBS

Los plasmas de LIBS caen en la categoría de plasmas con ionización débil. La caracterización espacial de los plasmas producidos por un pulso láser es dependiente del tiempo y se conoce como morfología del plasma [3].

El inicio, formación y decaimiento de los plasmas en LIBS (en general los plasmas por ablación láser) involucran como se mencionó anteriormente, procesos complejos: la absorción de la radiación del láser incidente ocurre mediante bremsstrahlung inverso que su vez involucra colisiones de tres cuerpos entre fotones, electrones y átomos o moléculas. La excitación de niveles de energía específicos en diferentes átomos es igualmente compleja y depende de factores como el equilibrio termodinámico (se explicará este concepto con detalle más adelante) y de interacciones con otros átomos y moléculas [3].

Después de que el pulso láser termina, el plasma decae a lo largo de un intervalo de $1 \mu s$ a varios μs . A tiempos tempranos la ionización del plasma es alta. El espectro que se observa cambia conforme el plasma evoluciona temporalmente; poco tiempo después de la interacción y se pueden observar espectros de iones y del continuo (que es la “luz blanca” del plasma que contiene poca información de espectroscopía). Este continuo que se debe al bremsstrahlung y a recombinaciones donde como ya se mencionó, en el primero fotones son emitidos por electrones acelerados o frenados en colisiones, y en el segundo un electrón libre es capturado en un nivel de energía y libera su exceso de energía cinética en forma de un fotón, decae con el tiempo más rápidamente que las líneas espectrales debido a la recombinación de iones con electrones libres. Conforme el plasma evoluciona, la recombinación de electrones con iones átomos neutros y posteriormente moléculas se forman. El estudio de los espectros de LIBS muestra de manera inmediata información cualitativa de la composición de la muestra [3].

La resolución temporal de la luz del plasma permite el discernimiento a favor de la región donde predominan las señales de interés [3]. Para esto introduciré dos conceptos fundamentales para el estudio de esta técnica [3]:

- *Gate delay (GD) o time delay (t_d)* representa el retraso entre el inicio del pulso láser a la apertura de la ventana temporal durante la cual la señal será aceptada.
- *Gate width (GW o t_b)* representa cuánto tiempo dicha ventana detectora está abierta.

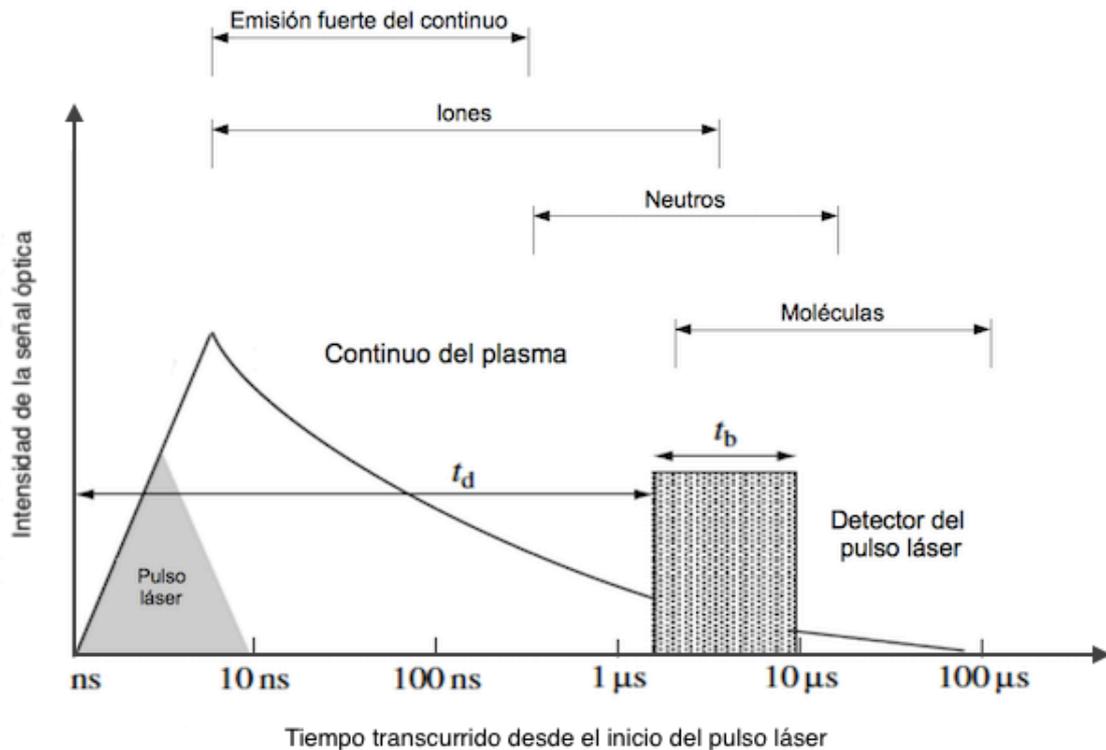


Figura 8: Demostración gráfica de los parámetros de *gate width* y *gate delay* con periodos temporales importantes después de la formación del plasma en los cuales predominan emisiones de diferentes especies [1, 3].

Esta dependencia temporal lleva a la estrategia experimental de utilizar un retraso en el tiempo para hacer mediciones de LIBS. Porque el espectro temprano contiene Bremsstrahlung y continuo de recombinación que decae rápidamente, las señales de iones y elementos neutros normalmente no son muestreadas hasta después de microsegundos en la evolución del plasma. En ese momento las líneas de emisión atómica se vuelven más intensas. A tiempos tempranos el ancho de las líneas espectrales está dominado por el efecto Stark (que se explicará más adelante) debido a la alta densidad de electrones y de iones. Es importante notar que los anchos de línea son dependientes de la especie de la misma y pueden ser afectadas por la presión y el ambiente donde se realiza el experimento [3].

Respecto a la temperatura del plasma, ésta normalmente alcanza decenas de miles de grados poco después del inicio del plasma para un pulso láser con energías de 10 mJ a 100 mJ y longitudes focales de la lente de 5 cm a 20 cm, lo que resulta en irradiancias en el rango de $10^9 \frac{W}{cm^2}$ a $10^{11} \frac{W}{cm^2}$, sin embargo es importante remarcar que lo que nos importa, más que la distancia focal, es el área del spot (el área del punto de ablación). Las temperaturas del plasma se pueden determinar por métodos de espectroscopía, sin embargo esto resulta complicado por la naturaleza de los láseres pulsados. Generalmente los plasmas por ablación de láseres pulsados no inician estando en equilibrio, pero evolucionan a ese estado. Normalmente los electrones inician a una temperatura cinética mayor y eventualmente llegan al equilibrio con átomos más pesados a través de colisiones. Porque la transferencia de momentum es pequeña en colisiones entre cuerpos con diferentes masas, la escala temporal para que los electrones y átomos lleguen a un equilibrio llega a ser alta [3].

Para una evaluación precisa de los parámetros de un plasma se debe considerar el grosor o la anchura del mismo. En plasmas delgados la reabsorción de la radiación es despreciable, por lo que en el análisis espectroscópico la radiación no autoabsorbida es evaluada considerando la suma de todas las emisiones espectrales a lo largo de nuestra ventana. Por el contrario, en plasmas ópticamente gruesos el atrapamiento de radiación lleva al fenómeno de autoabsorción en el análisis de espectroscopía [4]. Este concepto se tratará con más detalle en las siguientes secciones.

El propósito de la técnica de LIBS es crear un plasma ópticamente delgado y en equilibrio termodinámico (local), este último aspecto se puede validar mediante el criterio de McWhirter que, como ya se mencionó, define la densidad de electrones mínima que necesita estar presente en un plasma para poder determinar la existencia de ETL [3, 55].

1.3.2. Rompimiento inducido por láser en: sólidos, gases y líquidos

LIBS es una técnica que se utiliza para el análisis de gases, líquidos, sólidos, partículas suspendidas en gases y en líquidos (aerosoles e hidrosoles, respectivamente). A continuación presento brevemente una descripción de las particularidades de LIBS en gases y en líquidos y una explicación más detallada de esta técnica en sólidos.

En gases se utiliza menos energía en el proceso de atomización, lo que permite que más energía se utilice para la excitación. En general, a mayor irradiancia mayor es la tasa de iones a átomos neutros. Los umbrales de ablación son ligeramente mayores en gases (donde a este concepto se le conoce como “umbral de rompimiento”) que en superficies sólidas a menos que el gas en cuestión sea un aerosol. En este caso el volumen del plasma depende tanto de la energía del pulso como de la longitud de onda del láser. Los gases moleculares pueden ser completamente disociados por el plasma lo que permite que la composición molecular neta de dicho gas pueda inferirse [1].

Los líquidos pueden ser analizados formando el plasma por ablación láser en la superficie del líquido o en gotas del mismo. Si el líquido es transparente a la longitud de onda de excitación del láser, el plasma puede formarse debajo de la superficie del líquido. Al comparar el plasma que se forma en el líquido con el que se forma en el aire, el primero decae de manera más rápida, las líneas de emisión son más anchas y la temperatura es menor [1].

En sólidos, el rompimiento en superficies y la ablación son fenómenos complejos. Dependiendo de la presión en la superficie el rompimiento puede ser iniciado por ionización multifotónica (para presiones bajas) o por Bremsstrahlung inverso (para presiones altas). Ambos casos son seguidos de una avalancha de ionización. Los umbrales de ablación son de 2 a 4 órdenes de magnitud menor que en el caso de gases. Estos umbrales son extremadamente sensibles a la pureza del material, la preparación de la superficie y partículas que se adhieren a la muestra, por esta razón LIBS en sólidos presenta algunos problemas, ya que se puede tener rompimiento en las superficies de elementos ópticos o de la misma muestra lo que causarían, además de daños a la muestra, esparcimiento de la radiación del láser [1, 3].

Las irradiancias típicas reportadas para rompimiento en sólidos, están en el rango de $10^8 \frac{W}{cm^2}$ a $10^{11} \frac{W}{cm^2}$. Cuando la irradiancia del láser es lo suficientemente alta para causar una pluma de plasma, su borde o frontera rápidamente se calienta, se derrite y evapora al material a una capa por encima de la superficie, posteriormente parte de la energía del láser calienta el material evaporado. Mientras el plasma esté débilmente ionizado, parte de la energía del láser continúa a través de la superficie y parte es absorbida ya sea por el plasma o por el material o muestra detrás de este. A altas energías el plasma puede volverse opaco para el haz del láser de manera que protege a la superficie mientras el frente del plasma crece en dirección al láser. Esto ocurre cuando la frecuencia del plasma es mayor que la frecuencia del láser [3].

En la siguiente imagen muestro la formación de un plasma en una superficie plana que se expande hacia el láser:

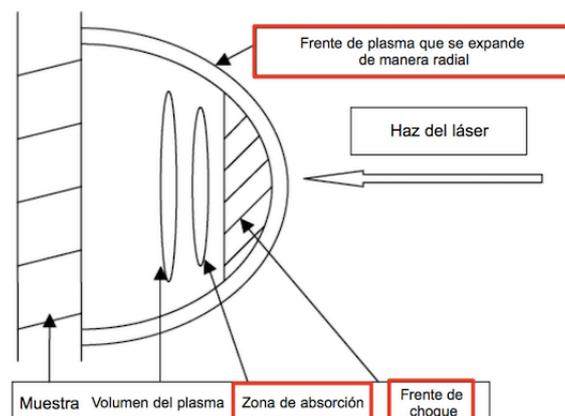


Figura 9: Diagrama de la evolución de un plasma que inicia en una superficie plana y se expande en dirección al láser [3].

En la figura anterior (9) podemos identificar 3 regiones importantes: frente del plasma, frente de choque y zona de absorción. A intensidades bajas del láser el frente de choque precede a la zona de absorción que a su vez está acoplado al frente del plasma; en el modelo de bajas intensidades tanto la energía del choque depositada en la atmósfera detrás, como la radiación del plasma tienen que mover a la zona de absorción hacia el haz del láser. A este modelo se le conoce como onda de combustión asistida por el láser. A intensidades mayores que en el caso anterior, el frente de choque es lo suficientemente fuerte para calentar el gas, lo que lleva a la absorción del haz del láser. Esto a su vez implica que la zona de absorción está detrás del frente de choque y ambos están delante del frente del plasma (que es el caso que se observa en la figura 9). A este modelo se le llama onda de detonación asistida por el láser. Finalmente a intensidades muy altas la radiación del plasma es suficiente para calentar la atmósfera frente a ella al punto de que esta radiación se vuelve absorbente, lo que lleva a la zona de absorción a acoplarse al plasma. A esto se le conoce como onda de radiación asistida por el láser [3].

Cuando la irradiancia incidente no es mucho mayor que el umbral de ablación, el plasma de LIBS cae en el régimen LSD (*laser supported detonation*: detonación asistida por láser) al expandirse al aire con presión atmosférica [3].

En muchos estudios se ha observado la evolución y formación del plasma como función del tiempo, posición y longitud de onda del láser. Respecto a éste último se ha observado que longitudes de onda grandes ($10.6 \mu\text{m}$ que corresponde al láser de CO_2) tienen un efecto diferente que longitudes de onda menores (248 nm correspondientes al láser de KrF): la longitud de onda mayor es absorbida en mayor medida en el plasma encima de la superficie, pues la absorción varía como el cuadrado de la longitud de onda (λ^2). Esto protege de manera efectiva a la superficie de absorción de la energía restante del pulso láser. A menores longitudes de onda un mayor porcentaje de esta energía impacta sobre la superficie [1].

Como se observa en la figura 2, una vez que se enfría el plasma, se tiene un cráter en la superficie de ablación y es importante mencionar que las dimensiones del cráter influyen en los resultados analíticos que se obtienen con LIBS además que la energía del láser se acopla mejor al sólido durante la formación del cráter. La proporción de la profundidad del cráter al diámetro del mismo influye en cuánta energía es acoplada en la superficie: cuando esta proporción es mayor a 5, la energía se acopla 10 veces más que para una superficie plana. Un cráter en el sólido a ablacionar también afecta la temperatura y densidad de electrones del plasma [1].

LIBS en sólidos transparentes. Para materiales transparentes la ablación puede ocurrir ya sea en la superficie del material o dentro del mismo. Una de las principales ventajas de usar LIBS es que es posible obtener información multiespectral con un sólo pulso del láser, sin embargo un problema con esta técnica al aplicarla a muestras transparentes está relacionado con su alto índice de refracción. Para materiales transparentes se necesita una fluencia del láser mayor a la necesaria para producir en plasmas en sólidos opacos para poder obtener un espectro claro. Nuevamente, esto se debe a que mucha de la energía del láser es transmitida a través del material en lugar de su superficie directamente, lo que causa daños en la superficie de ablación que se requiere para LIBS [7, 12].

En la siguiente imagen observamos una comparación entre dos muestras de turmalina después de que se les aplicó LIBS: en una de las muestras (a) observamos dos “series” de cráteres consecuencia de la ablación láser, mientras que en la segunda muestra (b), al tener un recubrimiento de nanopartículas de oro (que se discutirán más adelante) no presenta ningún daño visible [7].

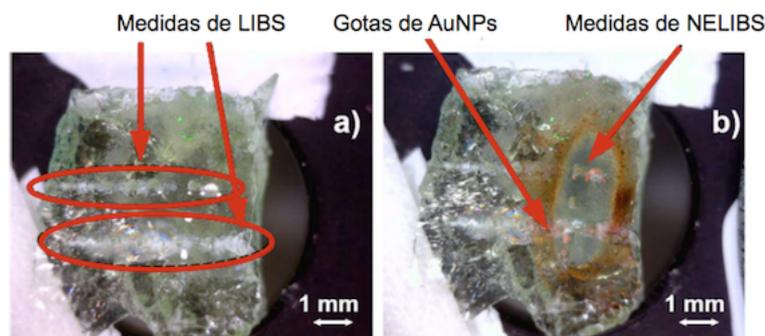


Figura 10: Comparación de dos muestras de turmalina después de que se les aplica LIBS: a) la muestra es ablacionada directamente. b) la muestra tiene nanopartículas de oro (AuNPs) como mediadoras entre el láser y la muestra misma [7].

El material en el que se enfocó este trabajo fue el vidrio. Los vidrios son materiales complejos con una gran variedad de composiciones químicas y compuestos por varios elementos, son líquidos metaestables sin un orden de largo alcance. La estructura de los vidrios se basan en enlaces Si-O que forman las unidades básicas del vidrio en forma de tetraedros [5, 45].

Respecto a sus propiedades térmicas, el vidrio siempre está en un estado de desequilibrio termodinámico y está continuamente relajándose hacia una fase líquida estable o metaestable. Conforme la temperatura aumenta el comportamiento eléctrico del vidrio no es tan diferente al comportamiento de un semiconductor, en vidrios los portadores de carga térmica son iones de sodio. Una característica desafiante de los vidrios es su viscosidad, ya que cambia por órdenes de magnitud con la temperatura y es altamente sensible al historial térmico. Los vidrios no experimentan un derretimiento o fusión brusco, sino un ablandamiento gradual. Para simplificar, se utiliza una temperatura de transición del vidrio T_g para caracterizarlos: a esta temperatura T_g el comportamiento del vidrio cambia de un sólido frágil-elástico a un derretimiento viscoso. A temperatura ambiente la viscosidad del vidrio es de 10^{18} Pa-s, T_g es la temperatura en la cual la viscosidad del vidrio es igual a $10^{12.3}$ Pa-s [44, 45]. A continuación presento una tabla con propiedades físicas y mecánicas de los vidrios:

Coefficiente de Poisson	0.22
Temperatura de transición (T_g)	530 ° C
Densidad	$2.45 \frac{g}{cm^3}$
Índice de refracción	1.52
Módulo de Young	72 GPa
Coefficiente de expansión lineal	$8.9 \times 10^{-6} C^{-1}$
Coefficiente de expansión térmica	$10 \frac{ppm}{\circ C}$

Tabla 1.1: Propiedades del vidrio *soda-lime* [45, 46].

Los materiales transparentes y en general los vidrios siempre han sido reconocidos por sus propiedades ópticas favorables. Mientras que hay un buen entendimiento de las ecuaciones de Maxwell para electrodinámica, todavía se tienen varios retos relacionados con el origen de propiedades particulares ópticas, eléctricas y magnéticas de los vidrios. El vidrio que utilizamos en estos experimentos fue un vidrio de sílice, arena y sosa (*soda-lime glass*) y la diferencia principal entre éste y un vidrio de cuarzo fundido (que es vidrio de silicio amorfo puro en el que no hay óxidos de metal que puedan disociar y soltar iones de metales y oxígeno) es su transmisión óptica: la eliminación de metales en este último tipo de vidrio lleva a una transmisión óptica superior. El vidrio de cuarzo es transparente desde el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta, mientras que en nuestro tipo de vidrio (vidrio tipo *soda-lime* o vidrio de sílice, arena y sosa) la transmisión en el UV está fuertemente atenuada [45].

En la formación de un plasma con densidad alta en un sólido dieléctrico (como es el caso de un vidrio) lleva a un cambio notorio en sus propiedades ópticas, particularmente un aumento en la reflectividad óptica ocurre cuando la densidad de electrones libres alcanza la densidad crítica. Cuando se excede el umbral de fluencia se forma un plasma denso, lo que causa un brinco en la reflectividad óptica [6].

Se han hecho experimentos que miden cuánta energía de un láser incidente de duración de pulso de femtosegundos transmite una muestra de vidrio de sílice fundido en función de la distancia focal. Formar un plasma en la superficie de una muestra ópticamente transparente reduce la fracción de luz transmitida. Este experimento encuentra que cuando la intensidad máxima se acerca al umbral de ablación se tienen pérdidas por transmisión del $\approx 20\%$ independientemente de la distancia. Estas pérdidas se deben a la absorción de fotones [6].

Cuando el enfoque está cerca de la superficie de la muestra, la intensidad del láser supera al umbral sobre un área amplia y la luz transmitida es “interrumpida” por el plasma de superficie generado. El área del plasma de superficie que bloquea a la luz del láser decrece cuando en enfoque se aleja de la muestra, lo que lleva a que la transmisión de la luz aumenta con la distancia [6].

1.3.3. Análisis de espectros de LIBS

El componente principal de cualquier análisis de LIBS, ya sea cualitativo o cuantitativo es el espectro de emisión que se obtiene del plasma, cabe mencionar que esta tesis está enfocada en un análisis cualitativo. Cada disparo del láser

atomiza una porción de la muestra en el volumen focal del pulso y produce un plasma que excita y re-excita átomos para emitir luz, la luz del plasma es captada y grabada. Las cantidades recolectadas pueden ser una región espectral (obtenida mediante un detector ICCD, su funcionamiento se explica más adelante) o la longitud de onda de emisión de un conjunto de líneas (detección por un tubo foto-multiplicador usando un policromador). Del espectro resultante las intensidades de las líneas de emisión de los analitos son determinadas [3].

Existen muchos factores a considerar al momento de identificar una línea de emisión de un elemento particular. En todos los casos la longitud de onda de la línea de emisión es el primer parámetro de identificación. Las longitudes de onda de los elementos están listadas en varios compendios, sus entradas típicas por elemento en estas compilaciones incluyen: longitud de onda, potencial de ionización, intensidad relativa, y niveles de energía superiores e inferiores. En estos listados se utiliza la nomenclatura que **(I)** significa un átomo neutro, **(II)** un átomo una vez ionizado, etc. Además de emisiones de átomos se pueden observar emisiones de moléculas simples en algunas muestras. En general, concentraciones altas de elementos que componen a la molécula deben estar presentes para que emisiones moleculares se puedan observar [3].

Análisis de los espectros de LIBS revelan los elementos en una muestra que están presentes en concentraciones por encima del límite de detección [3]. Este parámetro está definido por IUPAC (Unión internacional de Química Pura y Aplicada: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) como [3]:

El límite de detección (LOD por sus iniciales en inglés: “limit of detection”), expresado como la concentración c_L o cantidad q_L se deriva de la medida más pequeña x_L que puede ser detectada con una certeza razonable para algún proceso analítico. El valor de x_L viene dado por $x_L = x_{bi} + ks_{bi}$ donde x_{bi} es el promedio de medidas “blancas” (es decir que no tienen un analito), s_{bi} la desviación estándar de dichas medidas y k es un factor numérico escogido de acuerdo al nivel de confianza que se busca.

La relación entre la señal medida y la masa o concentración está dada por la pendiente de la curva de calibración $m = \frac{\Delta c_L}{\Delta x_L}$. Tenemos

$$c_L = c_{bi} + ks_{bi}m$$

pero c_{bi} típicamente es cero (no hay concentración de analito en la muestra “blanca”), por lo que obtenemos [3]:

$$c_L = ks_{bi}m \quad (13)$$

La ecuación 13 se utiliza normalmente para obtener el límite de detección con $k = 3$. Idealmente este valor de k correspondería a un intervalo de confianza del 95 %, pero porque s_{bi} se determina mediante un número pequeño de medidas, es más razonable buscar un intervalo de confianza del 90 % [3].

El límite de detección se debe considerar como la cantidad mínima de analito que puede estar presente y no como la cantidad mínima de muestra que puede ser medida. Este parámetro se puede ver afectado por varios parámetros de medida como la energía del pulso láser, los valores de GD y GW al igual que las características de la muestra.

La emisión de la luz de un plasma es un evento de poca duración que involucra recolectar luz en un tiempo de aproximadamente 20 μs . El láser es una fuente de excitación pulsada que prepara (atomiza) a la muestra y excita al material atomizado en cada pulso. Inestabilidades inherentes de cada pulso relacionadas con lograr una cierta estabilidad de los pulsos del láser y perturbaciones del plasma por características de la muestra y el procedimiento de muestreo, sirven para limitar la reproducibilidad de las medidas, es decir la cercanía de las medidas entre sí llevadas a cabo bajo las mismas condiciones experimentales [3].

Típicamente muchas medidas individuales se guardan y los resultados de cada una se promedian para obtener un espectro o una medida promedio, ésta puede repetirse varias veces y cada repetición es conocida como una réplica. En una medida, se asume que la muestra es uniforme y que es lo suficientemente grande para de la misma obtener varios espectros individuales que al ser promediados, toman en cuenta las variaciones de las propiedades de la muestra [3].

Los espectros también pueden ser promediados para tomar en cuenta diferencias pulso a pulso que resultan de pequeñas diferencias en la excitación del plasma en cada pulso. El número de medidas promediadas para producir una sola medida de LIBS están determinadas por varios factores [3]:

1. Homogeneidad de la muestra: homogeneidad lateral y de profundidad. Muestras más uniformes requerirán menos medidas para obtener información representativa de la composición de la misma.
2. Querer maximizar precisión y exactitud dentro del método de muestreo.

3. Análisis del ciclo de trabajo (número de medidas y tiempo).
4. Método de muestreo: se deben de contestar las preguntas ¿la distancia entre la lente y la muestra es fija? ¿Se tienen partículas de la ablación interceptando pulsos subsecuentes que puedan perturbar la formación del plasma?

Al hacer medidas réplica, las condiciones experimentales deben de mantenerse constantes. Los resultados de éstas se usan para determinar la precisión de las medidas y aumentar la exactitud de la determinación o identificación de elementos.

Un análisis cuantitativo comienza con la determinación de la respuesta del sistema para una concentración o masa dada del analito a estudiar, usualmente esto toma la forma de una curva de calibración de la respuesta instrumental *vs* la masa absoluta o concentración (% partes-por-millón (ppm)) del elemento a detectar. Para este análisis las condiciones que se utilizan para preparar la curva de calibración deben ser las mismas que cuando la muestra es analizada [3].

La figura 11 muestra un ejemplo de esta curva a partir de la señal (intensidad o área bajo la curva) de una línea espectral previamente identificada en función de la concentración de alguna muestra:

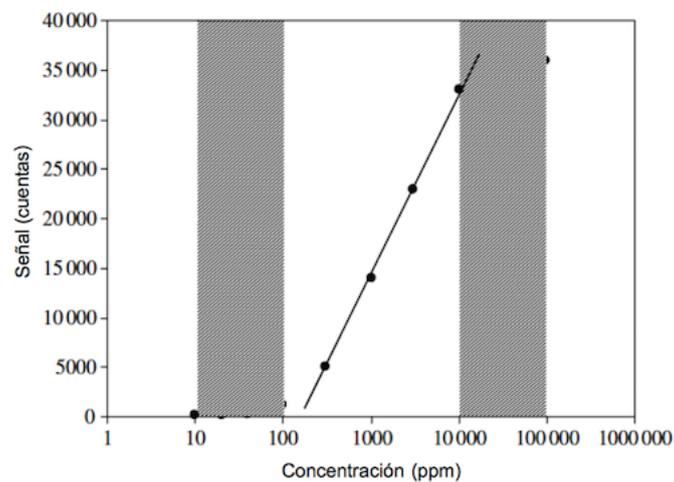


Figura 11: Ejemplo de una curva de calibración con tres regiones de sensibilidad a diferentes concentraciones [3].

En un caso ideal habrá una relación lineal entre la respuesta del elemento y la masa o concentración en todo el rango investigado, y un ajuste lineal a los datos pasaría por el origen (0,0). También, idealmente, la señal se duplicará en magnitud si la concentración se duplica. El rango de concentración de masa en el cual la curva de calibración es lineal se denomina como “rango dinámico lineal”: un comportamiento no lineal se observará en las regiones con concentraciones bajas o altas. A la pendiente de esta curva se le conoce como sensibilidad y hace referencia al cambio en la señal para un cambio incremental en la masa o concentración. Conforme la pendiente aumenta, un cambio fijo en la señal se relaciona con un cambio pequeño en la concentración. Como se muestra en la figura 11 normalmente la curva de calibración se grafica como la señal *vs* la concentración [3].

Nuevamente haciendo referencia a la figura 11, esta curva de calibración muestra pérdidas de sensibilidad a concentraciones bajas y altas en ambos lados de la región lineal, cabe mencionar que porque la escala de concentración es logarítmica, la región que describo como lineal es en realidad exponencial. La pérdida de sensibilidad (reflejada en el aplanamiento de la curva) para bajas concentraciones se puede deber a varias razones: que la interferencia espectral de la línea analítica con la concentración de la especie que interfiere permanezca constante conforme la concentración del analito decrece. El que una especie interfiera o se traslape con la emisión del analito en una medición de LIBS está relacionado a la resolución del sistema de detección y a los parámetros temporales que se utilizan al momento de obtener el espectro. En la práctica, el ancho de línea y la resolución espectral del método determinarán si las líneas interfieren, conforme más baja sea la resolución, mayor será la probabilidad de tener interferencia espectral [3].

A tiempos cortos ($t_d < 1\mu s$) las líneas espectrales pueden ensancharse al punto de que se tengan traslapes. Para un retraso mayor ($t_d \approx 2\mu s$) el ensanchamiento puede decrecer al punto en el que se tenga suficiente resolución para que las líneas se puedan monitorear sin interferencia. Este ensanchamiento dependiente del tiempo se debe a efectos como en ensanchamiento Stark y Doppler que varían conforme decae el plasma. En presencia de estos tipos de ensanchamiento, líneas que interfieren no se pueden resolver mediante un espectrógrafo de alta resolución, ya que el ensanchamiento

sucede en el mismo analito [3].

Una segunda razón es que se determine un fondo constante de la concentración del analito que no se haya incluido en su concentración original y finalmente determinar incorrectamente la señal del analito tal que una porción del fondo sea incluida en lo que se asume que sólo es la señal del mismo [3].

Existe un fenómeno conocido como efecto de autoabsorción que causa que la línea espectral de un espectro de emisión esté distorsionada, aumenta el ancho de dicha línea y reduce su intensidad. Este efecto se manifiesta por una hendidura conocida como autoinversión (*self-reversal* o *self-inversion*) en el centro de la línea espectral. Es decir, el fenómeno de autoabsorción es intrínseco en la interacción de radiación y plasmas, por lo que este fenómeno siempre estará presente en plasmas. Cuando un plasma no es homogéneo y la absorción en el centro de la línea espectral es mayor que en los extremos, el centro de la línea es más oscuro [39, 40].

Por la alta densidad y temperatura de los átomos en el microplasma y los gradientes de densidad de los electrones, la capa exterior del plasma estará poblada por átomos “fríos” que en su mayoría están en el estado base. El núcleo central del plasma contendrá átomos excitados con mayor densidad, conforme éstos decaen al estado base los fotones emitidos que corresponden a transiciones resonantes tendrán mayor probabilidad de ser absorbidos por los átomos fríos en las capas más externas, esto reduce la intensidad observada de la línea de emisión. Conforme la concentración de átomos en la muestra aumenta, también el número de átomos fríos en las capas externas del plasma por lo que la autoabsorción se vuelve evidente [3].

En el trabajo de Aguilera *et al.* [41] se estudió de manera experimental el cambio de autoabsorción en la evolución temporal del plasma. En este estudio se midió la evolución temporal de la intensidad de líneas espectrales al igual que de la autoabsorción y se explicaron las discrepancias en el comportamiento de las líneas de elementos neutros y de iones. Este estudio muestra que aunque las intensidades de las líneas neutras disminuyen en un etapa tardía de la evolución del plasma, la autoabsorción aumenta; en contraste, las intensidades de las líneas iónicas decaían rápidamente con la evolución del plasmas pero su autoabsorción exhibía variaciones temporales pequeñas [40].

En el trabajo de Tang *et al.* [42] se analizaron las relaciones entre autoabsorción y las condiciones físicas involucradas en los niveles de energía y la matriz de la muestra (es decir los elementos presentes en la muestra de interés que no incluyen al analito). Este estudio demuestra que la autoabsorción es proporcional a la probabilidad de transición, concentración elemental de la muestra, degeneración del nivel superior y longitud de onda y es inversamente proporcional al nivel de energía inferior [40].

La pérdida de sensibilidad a concentraciones altas en su mayoría se debe al fenómeno de autoabsorción. Éste se observa típicamente para líneas de emisión en las cuales el nivel de energía inferior de la transición es el estado base o cercano al estado base (a estas líneas también se conocen como líneas resonantes), esto es porque estas transiciones son específicas de cada elemento o longitud de onda. Una especie dada tiene una alta probabilidad de reabsorber un fotón emitido por un átomo de su misma especie [3].

Las siguientes figuras ilustran cómo se da este fenómeno. Los espectros circulados en rojo muestran autoabsorción, que es la manifestación de este fenómeno:

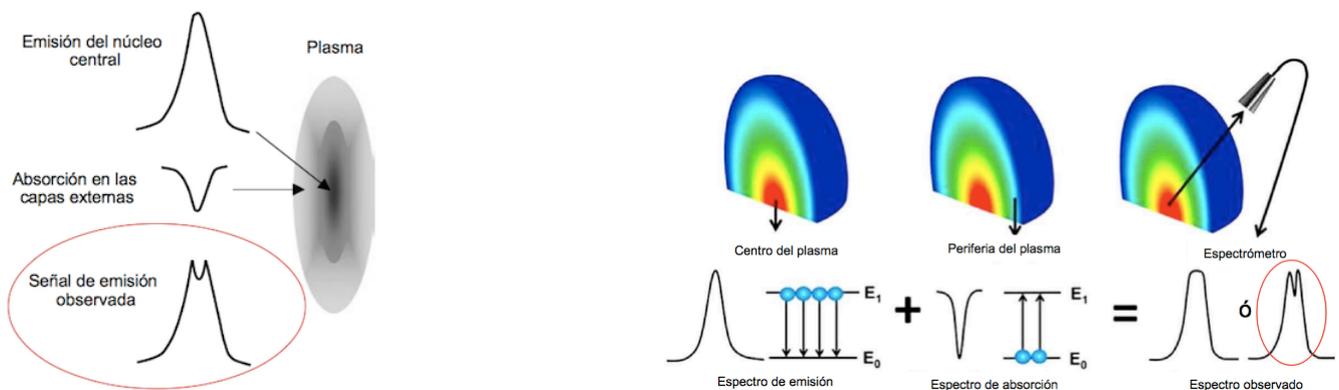


Figura 12: Ejemplos de autoabsorción. Izquierda: foto tomada de [3]. Derecha: foto tomada de [40].

La pérdida de sensibilidad también se puede deber a la saturación del detector, es decir, la intensidad de la luz sobre el detector es tal que ya no se tiene una respuesta lineal de la señal del detector al cambio en la intensidad de la luz [3].

Mientras que el análisis cualitativo busca establecer la presencia de un elemento dado en una muestra, el análisis cuantitativo busca establecer la cantidad de un elemento dado. Como un propósito secundario del análisis cualitativo está la identificación de materiales y para esto, se deben considerar los siguientes puntos [3]:

1. Conocimiento de la muestra: con esto me refiero a que saber cuál es la composición elemental básica de una muestra, puede ayudar al análisis espectroscópico.
2. Intensidades relativas de las líneas de emisión de las tablas de longitudes de onda: de dichas tablas se pueden determinar las intensidades relativas para cada longitud de onda y se pueden utilizar como guía para la identificación de líneas espectrales.
3. La ionización del elemento: si dos elementos tienen líneas que interfieren espectralmente y una de ellas pertenece a una especie neutra y la otra a una especie doble o triplemente ionizada, es más probable que la línea que se observa corresponda a la especie neutra. A pesar de que las especies ionizadas una vez normalmente se observan en un plasma de LIBS, observar etapas de ionización mayores en el aire es poco probable. Las líneas con potenciales de ionización de 6 eV o menos son más probables de ser identificadas que las líneas con potenciales de ionización mayores a 10 eV.
4. Condiciones experimentales: éstas pueden determinar qué elementos se están observando. Por ejemplo, en el aire emisiones debidas a Fe I y Fe II se observan con un potencial de ionización del Fe I de 7.86 eV, sin embargo en el vacío se pueden observar emisiones de Fe II a pesar de que su potencial de segunda ionización es de 16.18 eV.
5. Observación de múltiples líneas intensas: muchos elementos tienen varias líneas de emisión intensas por lo que si una de éstas es observada, las otras del mismo elemento también deben estar presentes.

Un factor que afecta todas las medidas de LIBS, incluso para la identificación de líneas en una muestra, es la condición de la superficie.

Para identificar un material en un conjunto de materiales en una muestra se utilizan los patrones que se forman en los espectros por las intensidades de líneas espectrales. Al analizar el espectro se pueden distinguir materiales basándose en la aparición o ausencia de ciertas líneas de en las intensidades relativas de las líneas de diferentes elementos. Otro tipo de identificación de materiales se basa en el conteo de átomos: a pesar de que LIBS no puede dar información estructural directamente de la muestra, en ciertas circunstancias puede revelar el número de ciertas especies atómicas en la misma [3].

La habilidad de realizar una sola medida de LIBS utilizando un pulso tiene varias aplicaciones, entre ellas organizar un grupo de materiales de acuerdo a su composición. La velocidad con la cual se puede llevar a cabo esta organización depende en primer lugar de las condiciones de las superficies de las muestras en el grupo: como ya mencionamos LIBS es una técnica de análisis de superficie, por esta razón es importante que la composición de la superficie sea indicativa de la composición “de bulto” de la muestra. Dependiendo de en qué condición esté la superficie, únicamente pocas ablaciones del láser se necesitan para obtener una buena representación de la muestra o, por el contrario, se pueden necesitar de decenas de segundo a centenas de segundo de pulsos de ablación [3].

En segundo lugar se tiene el tipo de análisis que se quiere hacer (de elementos en mayor o menor medida u oligoelementos): el criterio para organizar materiales se puede designar en diferentes niveles. Por ejemplo si por un lado el grupo inicial contiene materiales que entre ellos difieren sólo por algunos elementos y éstos son oligoelementos, entonces la superficie de la muestra requerirá más promedios para aumentar la calidad de los datos y así determinar con más precisión la composición de la muestra y observar diferencias de concentraciones de los elementos en las muestras a analizar. Por otro lado si la organización de materiales se debe llevar a cabo a tal nivel que sólo involucre a elementos mayoritarios, entonces se necesitan menos repeticiones para obtener un promedio [3].

Finalmente el tipo de análisis más complicado es el que involucra un conjunto de muestras que tienen diferencias de composición pequeñas, por ejemplo aleaciones de acero o aluminio. Mediante curvas de calibración para cada muestra del conjunto, se puede obtener la concentración de elementos correspondientes a cada muestra, así es posible identificar cada muestra del conjunto [3].

De los objetivos fundamentales de cualquier técnica de análisis está el poder dar un alto análisis cuantitativo, es decir, poder determinar con precisión y exactitud la concentración de uno o varios elementos en una muestra (ppm), la masa

absoluta de algún elemento o la concentración de la superficie.

En un análisis de LIBS hay muchos parámetros que afectan la precisión y exactitud de una medida. Algunos de éstos pueden ser controlados, como la estabilidad de la energía del pulso láser y otros dependen de la muestra en sí y del procedimiento de muestreo, sobre los cuales no se tiene mucho control. La siguiente tabla muestra algunos parámetros que afectan un análisis cuantitativo de LIBS:

Fuente	Factor	Comentarios
Láser	Energía del pulso láser, potencia del pulso láser, tasa de repetición	Normalmente estable dentro de cierto porcentaje para operar a temperatura constante.
Detector	Ganancia	Mantener constante.
	Linealidad de respuesta	Operar en la región de respuesta lineal o cambiar la ganancia para mantener linealidad.
Parámetros de muestreo	Distancia entre lente y muestra	Se puede mantener mediante un sistema de enfoque automatizado; no es un problema para distancias focales grandes. El uso de un haz colimado para formar el plasma puede minimizar estos efectos.
	Cambios en la transmisión del camino óptico desde/hacia la muestra	Absorción o esparcimiento del pulso láser en el camino óptico hacia la muestra por gases o aerosoles.
	Cambios en la atmósfera encima de la muestra	La presión y composición del gas afectan propiedades del plasma y de la ablación.
Muestra	Uniformidad de la composición	Se requieren suficientes repeticiones para obtener una muestra representativa.
	Uniformidad de la superficie	
	Efectos de matriz química	Bajo ciertas condiciones experimentales, se pueden reducir sus efectos.
	Efectos de matriz física	

Tabla 1.2: Factores que afectan el análisis cualitativo de LIBS [3].

1.3.4. Modificaciones para mejorar las intensidades resultantes de LIBS

Como ya se mencionó, el componente básico de cualquier medida de LIBS es el espectro de emisión resultante de un plasma y para analizar ya sea cualitativamente o cuantitativamente esta emisión, se deben de tomar en cuenta varios factores tanto de la muestra que se quiere analizar, los componentes ópticos del experimento, como el mismo plasma que se crea.

LIBS es una técnica que principalmente depende de su sensibilidad. Actualmente se estudian varias técnicas para mejorar este aspecto al igual que para mejorar su límite de detección (LOD) tales como: doble pulso, confinamiento espacial, descarga de pulso rápido, LIBS libre de calibración y el uso de nanopartículas metálicas, por mencionar algunos. A continuación explico las bases de estas modificaciones para LIBS [10].

Doble pulso: LIBS de doble pulso (DP-LIBS *Dual Pulse LIBS*) tiene mejor sensibilidad y una señal de emisión que puede llegar a ser uno o dos órdenes de magnitud más estable que la señal de emisión de LIBS dependiendo de las propiedades físicas del blanco y de la energía asociada al nivel excitado superior de la transición del analito. Ocurren dos efectos principalmente: el primero es que la cantidad de materia ablacionada por DP-LIBS es mayor que para LIBS: el gas detrás la onda de choque inducida como consecuencia del primer pulso del láser es lo suficientemente caliente como para calentar la superficie del blanco o de la muestra, lo que aumenta su profundidad de penetración. En segundo lugar el plasma inducido por el segundo pulso láser se expande dentro de un ambiente con una temperatura

alta gracias a la expansión del plasma del primer pulso. Estos efectos resultan en un tiempo de decaimiento mayor ya que la transferencia de energía del plasma al ambiente que lo rodea ocurre más lento que en LIBS convencional, lo que causa una temperatura promedio más alta y una señal de emisión más estable [13].

Confinamiento espacial: La técnica de confinamiento espacial ha sido extensivamente investigada y aplicada en LIBS para mejorar la intensidad de su señal, así como para mejorar la repetitividad pulso a pulso. Esta técnica se basa en la idea de la onda de choque reflejada de la pared de la cavidad que comprime al plasma que se expande, lo que aumenta la razón de colisiones entre partículas (lo que mejora la emisión del plasma ya que aumenta la tasa de excitación). Es importante saber cómo tanto el plasma inducido por el láser como la onda de choque se expanden e interactúan entre sí en un cierto plazo de tiempo para así determinar la mejor ventana de tiempo en la cual obtener el espectro del plasma comprimido y para poder determinar qué sección del plasma está más comprimida [15].

Pulso de descarga rápida: La espectroscopía por ablación láser con pulso de descarga rápida es una técnica que se desarrolla un circuito de descarga de pulsos rápidos a alto voltaje que se combina con ablación láser para aumentar la emisión del plasma [16].

LIBS libre de calibración: LIBS libre de calibración (CF-LIBS *Calibration Free LIBS*) es la aproximación de un análisis cuantitativo de varios elementos de un espectro de LIBS que se basa en la medida de la intensidad de una línea, las propiedades del plasma (densidad de los electrones del plasma y su temperatura) y en la suposición de una población de Boltzmann de los niveles excitados, que no requiere el uso de curvas de calibración [16].

NELIBS: NELIBS (*Nanoparticle-Enhanced LIBS*) es una variante de LIBS basada en el depósito de nanopartículas metálicas (NPs) en la superficie de la muestra que se quiere analizar antes de ser irradiada por el láser para así mejorar la señal de emisión. Las nanoestructuras metálicas y sus propiedades plasmónicas han sido ampliamente utilizadas en espectroscopía láser. Cuando un sustrato con nanopartículas en su superficie es irradiado con el láser, su campo electromagnético mejora localmente y se induce a bajas irradiancias una corriente medible que se debe a la emisión del campo de electrones [8].

Las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas tienen una fuerte dependencia en su forma, tamaño, composición y alrededores dieléctricos. En años recientes, estas propiedades han sido explotadas: nanopartículas de oro, plata y cobre han sido utilizadas en vitrales para producir color, el origen de estos colores se debe a la absorción resonante de la luz por pequeñas esferas metálicas. A esta absorción resonante, causada por una excitación colectiva de los electrones en la banda de conducción en las nanopartículas metálicas, que a su vez son excitadas vía un campo electromagnético, se le conoce como “plasmones de superficie localizado” (LSP: *localized surface plasmon*). El término “plasmones” describe al cuanto de una excitación elemental asociada a un movimiento colectivo dipolar de alta frecuencia, más tarde este término se adoptó para plasmón resonante de superficie (SPR) y es la excitación del plasmón que viene acompañada por una mejora del campo local, lo que es explotado en varias técnicas de espectroscopía [9].

El uso de nanopartículas plasmónicas puede ser determinante para controlar la interacción entre el láser y la muestra, esto es porque las nanopartículas afectan directamente el apareamiento del campo electromagnético del láser con el material irradiado: el pulso láser interactúa principalmente con las NPs, éste induce una oscilación coherente y colectiva de los electrones conductores en las NPs metálicas lo que amplifica el campo incidente que a su vez aumenta el campo eléctrico cerca de la superficie de la partícula en la brecha de las NPs, esto induce un aumento local en la intensidad del haz incidente del láser lo que a su vez induce una ablación más rápida. Si el pulso láser es resonante con los plasmones de superficie de las NPs metálicas en la muestra, la mayor parte de la energía del láser es absorbida por éstas y ocurre un aumento en la temperatura tanto de las NPs como de sus alrededores. Posteriormente la energía es “transportada” térmicamente hacia la muestra desde las NPs y como consecuencia se induce una evaporación local de la muestra que resulta en una excitación del plasma muy eficaz [8, 11].

Para dieléctricos (como el vidrio) a los que se les coloca nanopartículas metálicas el mecanismo por el cual se obtiene una mejora en la señal de emisión es diferente al mecanismo que siguen los materiales conductores; en los dieléctricos la transferencia de calor de las NPs al sustrato es considerablemente más importante que la contribución de la emisión del campo de electrones [12].

Uno de los aspectos más importantes en métodos de ablación láser en muestras transparentes está relacionado con su alto índice de refracción, ya que éste causa que el pulso láser penetre más allá de la superficie de la muestra, lo que causa daños y rupturas en la misma. El uso de nanopartículas de oro (Au-NPs) en la superficie de muestras transparentes permite un análisis de la composición de éstas mediante LIBS sin producir daños dentro o sobre las muestras [7].

Para lo anterior, se utiliza un pulso láser en resonancia con los plasmones de superficie de las NPs para que éstas absorban la mayor cantidad de la energía láser. Esta absorción preferencial permite la inducción de ablación o rompimiento de la capa de NPs depositada sobre la muestra, y no el rompimiento de la muestra en sí. Como consecuencia únicamente las capas superficiales de la muestra transparente fueron evaporadas al plasma y como resultado se obtiene un espectro con más información que si no se hubieran utilizado NPs, y al mismo tiempo la muestra no presenta daños visibles [7, 12].

Existen diferentes técnicas estándar para analizar vidrios, éstas incluyen fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, fluorescencia de rayos X, espectroscopía de masa de plasma acoplado inductivamente y emisión atómica de plasma acoplado inductivamente [5]. Varios de los métodos que menciono, han sido utilizados para mejorar la señal de emisión de LIBS de vidrios transparentes.

Gerhard *et al.* [5] realiza un análisis elemental de vidrios transparentes con una precisión de aproximadamente 10 % con CF-LIBS (LIBS libre de calibración). En este artículo además de trabajar con LIBS libre de calibración, por un lado realizan cálculos basados en equilibrio termodinámico local para corregir las curvas de calibración. Por otro lado sus cálculos incluyen las medidas de oxígeno (normalmente LIBS se realiza en aire a presión atmosférica, por lo que la contribución del oxígeno se ignora y su cuantificación es difícil por la contribución del aire al plasma de emisión). Estas medidas resultan útiles ya que para verificar su exactitud, las comparan con el valor esperado de la contribución estequiométrica de los óxidos que componen al vidrio. Finalmente este artículo concluye que la exactitud de las medidas por CF-LIBS dependen fuertemente del retraso entre el pulso láser y su detección.

Sánchez-Aké *et al.* [12] utilizan NELIBS para este mismo propósito. Este trabajo menciona que la irradiación de un láser pulsado sobre películas delgadas de oro, colocadas en la superficie de un vidrio transparente, permite por un lado la modificación de la morfología de la superficie de la película delgada (es decir, la formación de nanopartículas de oro) y por otro lado aumenta la señal de emisión de LIBS de dicho vidrio. La presencia de oro ya sea como película delgada o como nanopartículas, favorece la formación del plasma de emisión que está compuesto por oro y por los elementos del sustrato (en este caso, vidrio). Por lo tanto es posible observar la emisión óptica del vidrio a menores irradiancias que con las que se trabajan en LIBS convencional

Abdel-Harith *et al.* [63] propone un método con BRELIBS para mejorar las relaciones señal a ruido (SNR) de espectros de LIBS de vidrios transparentes. La idea de BRELIBS (Back Reflection Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es beneficiarse de un reflector metálico (usualmente cobre o plata) en contacto directo con la parte posterior de la superficie de la muestra transparente. Los reflectores para el haz enfocado de luz láser lo fuerzan a pasar a través de la pluma del plasma inducida inicialmente en la superficie frontal de la muestra. El haz de luz reflejado vuelve a calentar la pluma del plasma, como consecuencia aumenta la intensidad de la luz emitida por el plasma. El espectro que se obtiene de BRELIBS logra un aumento en la relación SNR a comparación de la relación que se obtiene a partir de un espectro de LIBS sin un reflector.

Dimitria *et al.* [64] utilizan un método de doble pulso de LIBS (DP-LIBS) que produce tanto un aumento en las señales de emisión, como ablación del material; los aumentos de las señales de emisión son de aproximadamente 40 veces las señales con LIBS convencional. El primer pulso del láser se hace incidir de manera paralela a la muestra y se enfoca arriba de la misma para producir un plasma de aire. Aunque este primer plasma generado por el primer pulso calienta la muestra, éste está lo suficientemente lejos de la superficie para asegurar que ni la ablación de la muestra ni su emisión sean observables. La emisión de DP-LIBS se observa en el plasma que es creado por el segundo pulso láser, que es enfocado en la superficie de la muestra.

1.4. Grafeno

En este trabajo se estudió una aproximación diferente a la ablación en materiales transparentes (específicamente vidrios). En vez de utilizar nanopartículas metálicas, se estudió el efecto de monocapas de grafeno sobre vidrios. A continuación se explican con detalle propiedades del grafeno y cómo es que colocarlo sobre un vidrio mejora la señal de emisión de LIBS.

El grafeno es una de las varias alotropías de carbono. Es un material de grosor atómico con un arreglo cristalino tipo hexagonal, puede enrollarse en nanotubos o empaquetarse para formar grafito. Las láminas de grafeno están formadas por átomos de carbono con hibridación sp^2 unidos mediante enlaces covalentes, posee anillos hexagonales con orbita-

los π en la dirección z que forman un arreglo cristalino y sus portadores de carga son fermiones de Dirac sin masa [18,20].

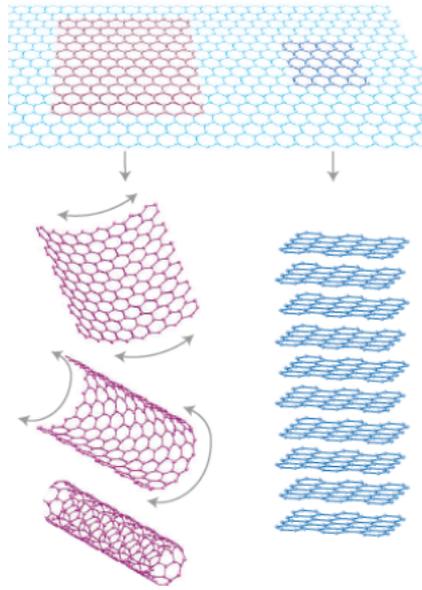


Figura 13: Representación gráfica de cómo el grafeno puede enrollarse en nanotubos o empaquetarse para formar grafito [20].

La hibridación sp^2 se obtiene al combinar los orbitales $2s$ con $2p_x$ y $2p_z$ para generar tres orbitales σ . Los orbitales π están ortogonales a los orbitales σ y es en el orbital π donde está el electrón débilmente ligado que puede saltar de un orbital a otro y como consecuencia, el grafeno posee propiedades electrónicas a bajas energías [18].

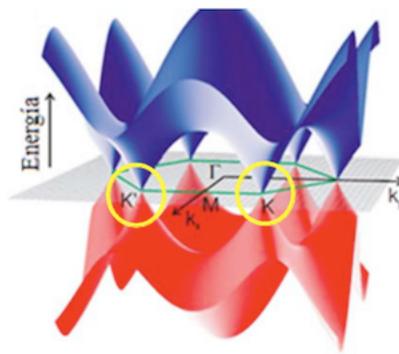


Figura 14: Estructura de bandas del grafeno: en amarillo se observan los puntos de Dirac K, puntos en donde se tocan la banda de valencia y la de conducción [18].

La figura 14 tomada del trabajo [18], muestra la estructura de bandas del grafeno que se obtiene al graficar su función de dispersión. En esta figura se observa que las bandas de valencia y de conducción se tocan en ciertos puntos conocidos como puntos de Dirac y porque el nivel de Fermi pasa por esos puntos, al grafeno se le considera un semimetal. Cabe mencionar que en estructura de bandas, el nivel de Fermi se considera un nivel hipotético de energía de un electrón que tiene una probabilidad del 50% de ser ocupado en cualquier momento. La posición de este nivel en relación con los niveles de energía es un factor crucial para determinar propiedades eléctricas [18].

Este material tiene una estructura electrónica simple: es un semiconductor sin brecha prohibida con portadores de carga tanto electrones como huecos. Para más de tres capas de grafeno esta estructura se complica, pues comienzan a aparecer más portadores de carga y las bandas de valencia y de conducción se traslapan. Como un semiconductor sin brecha prohibida, el grafeno muestra un efecto eléctrico ambipolar en el que los portadores de carga pueden ser sintonizados de manera continua entre electrones y huecos en concentraciones altas de hasta 10^{13} cm^{-2} con movilidades a temperatura ambiente de hasta $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [18,20,47].

La estructura electrónica del grafeno y su linealidad de la estructura de bandas en los puntos de Dirac dan lugar a propiedades ópticas particulares. Porque como ya se mencionó, el grafeno no posee una brecha energética, éste es opaco en la región del visible. La opacidad del grafeno está definida por la constante de estructura fina α (*fine structure constant*), que cuantifica la fuerza de las interacciones electromagnéticas entre partículas elementales con carga [18,19].

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (14)$$

Como consecuencia de su estructura electrónica y de su espesor (de un átomo), el grafeno absorbe $\pi\alpha = 2.3\%$ de luz blanca incidente. Para explicar mejor este punto introduciré el concepto de conductancia óptica σ , a partir de este concepto se pueden explicar las propiedades ópticas del grafeno. La conductancia óptica hace referencia a la conductividad eléctrica en presencia de un campo eléctrico alternado. El término “óptica” implica que se está cubriendo todo el rango de frecuencias. La conductividad de los fermiones de Dirac en el grafeno debe ser una constante universal $G = \frac{e^2}{4\hbar}$, eso implica que cantidades como la transmitancia y la reflectancia también deben ser universales [18,19]:

$$T \equiv \left(1 + \frac{2\pi G}{c}\right)^{-2} \quad (15)$$

$$R \equiv \frac{1}{4}\pi^2\alpha^2 T \quad (16)$$

para incidencia de luz normal. Esto nos da la opacidad o absorción del grafeno $(1 - T) \approx \pi\alpha$ para una capa. Las expresiones para T y R en términos de constantes fundamentales que no involucran directamente parámetros del material, es un resultado de las propiedades electrónicas y estructurales del grafeno. Respecto a esta última propiedad, es importante mencionar que las propiedades mecánicas del grafeno incluyendo el módulo de Young y fuerza de fractura, han sido investigadas mediante simulaciones numéricas que muestran que el grafeno sin ningún defecto tiene un módulo de Young de 1 TPa y una fuerza de fractura de 130 GPa [19,47].

De acuerdo a la teoría electrodinámica clásica, tanto la transmitancia como la reflectancia de una monocapa de grafeno dependen de esta conductividad que a su vez determina las propiedades ópticas del grafeno vía α . Experimentalmente se ha observado que el grafeno tiene una reflectancia del 0.01% y una transmitancia del 97.7% [29,30].

Al incrementar el número de capas de grafeno la absorción total de éstas es proporcional a la absorción de la monocapa [18]:

$$A = N(2.3\%) \quad (17)$$

con N el número de capas de grafeno en la región del visible al IR cercano [18].

La conductancia óptica está compuesta por una contribución interbanda y una intrabanda. La importancia de cada una depende del intervalo espectral de interés. Por un lado en el infrarojo la respuesta óptica está dominada por la contribución intrabanda, ya que se debe a procesos de cargas libres por lo que se puede describir el modelo de Drude, que explica las propiedades de transporte de los electrones en diferentes materiales. Por otro lado la contribución interbanda describe la región del visible al IR cercano. Respecto al índice de refracción del grafeno, estudios argumentan que éste parámetro tanto para el grafito como para el grafeno se puede expresar de manera general con la siguiente expresión [18,47]:

$$n = 3 - i\frac{C}{3\lambda} \quad (18)$$

con i la unidad imaginaria, $C = 5.446 \mu\text{m}$ ajustando el espectro experimental como una función de la longitud de onda [47].

Se describen a continuación una técnica para caracterizar capas de grafeno: espectroscopía UV-Vis. La espectroscopía Raman 5.1 es otra técnica para lograr esta caracterización.

La espectroscopía óptica está basada en la relación de frecuencias de Bohr-Einstein:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad [22] \quad (19)$$

que un estado energético discreto de átomos o moléculas E_i con la frecuencia ν de la radiación electromagnética [22]. En espectroscopía sin embargo, esta relación se expresa con λ :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad (20)$$

La frecuencia de radiación ya sea emitida o absorbida ν o λ puede ser asignada a diferencias de energía específica. La espectroscopía de absorción UV-Vis abarca un rango muy pequeño de frecuencias o longitudes de onda, no obstante este rango es de extrema importancia ya que estas diferencias de energía corresponden a aquellas de los estados electrónicos de átomos y moléculas [22].

La energía molecular está constituida básicamente por su energía vibracional (E_v), rotacional (E_r) y electrónica (E_e) y se cumple que $E_e > E_v > E_r$. En ciertas moléculas y átomos los fotones en el UV-Vis tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles de energía electrónicos, sin embargo ésta es superpuesta por los niveles energéticos vibracionales y rotacionales [31].

La ley de Bouguer-Lambert-Beer forma las bases físico-matemáticas de las mediciones de absorción de luz en gases y soluciones en las regiones del visible y el ultravioleta [22].

$$\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log_{10}\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \equiv A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (21)$$

donde

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

es la absorbancia,

$$T = \frac{I}{I_0} * 100\%$$

la transmitancia y ϵ el coeficiente de extinción de la muestra absorbente, éste indica cuán fuertemente una sustancia absorbe luz en una cierta longitud de onda por unidad de masa o concentración molar. Es una cantidad característica de una sustancia que depende de λ y a la correlación funcional entre este coeficiente y la longitud de onda se conoce como “espectro de absorción de un compuesto” [22].

I_0 es la intensidad de la luz monocromática que entra a la muestra e I la intensidad de luz que sale de la muestra; c es la concentración de la sustancia y d la longitud atravesada por la luz en la muestra o sustancia. Dependiendo de la construcción y modo de operación del equipo con el que se realice esta espectroscopía, la relación $\frac{I}{I_0}$ se muestra como un valor de la transmitancia o de la absorbancia [22].

Aunque la técnica de UV-Vis no es tan local como la espectroscopía Raman, también se utiliza para caracterizar el grafeno ya que permite dar un promedio del número de capas que se tienen dentro del área del haz de luz de prueba. La siguiente imagen muestra cómo cambia la transmitancia (y por lo tanto la absorbancia) en $\lambda=550$ nm del grafeno con el número de capas [18].

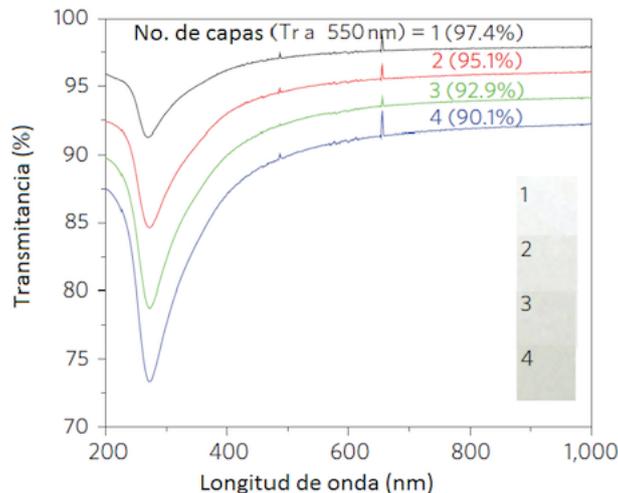


Figura 15: Espectro UV-VIS para $n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$ capas de grafeno [18].

El coeficiente de absorción (α) determina hasta qué punto cierta longitud de onda puede penetrar un material antes de que éste la absorba, por ejemplo, un material con un coeficiente de absorción bajo absorbe mal la luz, y si dicho material es suficientemente delgado será transparente a la longitud de onda que no pudo ser absorbida. Este parámetro depende tanto del material como de la longitud de onda.

Un estudio obtuvo que el coeficiente de absorción óptica del grafeno en diferentes concentraciones en soluciones acuosas, en un rango de longitudes de onda de 350 nm a 1000 nm depende fuertemente del tamaño de las escamas o copos (*flakes*) de grafeno. La transmitancia medida y la absorbancia derivada de T en este rango de longitudes de onda muestran que la transmitancia decrece conforme la concentración del grafeno en la solución acuosa aumenta. Experimentalmente este estudio obtiene un valor promedio de α medido en $\lambda=660$ nm de: $\langle \alpha_{660nm} \rangle \approx 2500 \frac{mL}{mgm}$ [50].

En otro estudio que demuestra cómo cambian las transmitancias y reflectancias de diferentes polímeros con capas de grafeno de diferentes grosores, se obtiene α para diferentes regiones del espectro electromagnético. En este estudio relacionan las transmitancias medidas experimentalmente con el coeficiente de absorción con la siguiente expresión [51]:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \rightarrow T = e^{-\alpha d} \quad (22)$$

para reflectancias pequeñas y d el grosor de la muestra [51].

Este estudio reafirma que α depende principalmente de la transmitancia y por lo tanto está directamente relacionada con la concentración de grafeno en una muestra. Para el rango de 400 nm a 1700 nm se obtiene $\alpha \approx 170 \text{ cm}^{-1}$ y para el rango de 1700 nm a 6000 nm obtienen $\alpha \approx 270 \text{ cm}^{-1}$ [51].

Antes de terminar esta sección, quiero mencionar algunas propiedades térmicas del grafeno. Diferentes medidas de las propiedades térmicas del grafeno han revelado una conductividad térmica por encima de la del grafito. La conducción de calor en materiales de carbón usualmente está dominada por fonones, esto se explica por los enlaces fuertes tipo sp^2 que resultan en transferencias térmicas eficientes gracias a las vibraciones de la red [48].

Hasta ahora no hay un consenso para las propiedades termofísicas del grafeno, incluyendo su conductividad térmica y calor específico. Se ha predicho que el calor específico del grafeno es el mismo que para el grafito y para nanotubos de carbono por encima de 100 K, sin embargo este parámetro se puede ver influenciado por varios factores que incluyen el sustrato base, rotación atómica y ancho del nanolástón. Experimentalmente se encontró que el calor específico del grafeno es de $710 \frac{J}{(KgK)}$, que va de acuerdo con la predicción teórica ($700 \frac{J}{(KgK)}$). Teóricamente se predice que la conductividad térmica del grafeno también está influenciada por diversos aspectos como dimensiones laterales, sustrato base, número de capas, tipos de defectos entre otros. Los datos experimentales para grafeno suspendido (es decir, que no está en ningún sustrato) muestran que la conductividad térmica está en un rango de $600 \frac{W}{mK}$ a $5000 \frac{W}{mK}$. Experimentalmente se han obtenido valores de conductividad térmica de $840 \frac{W}{mK}$ hasta $1500 \frac{W}{mK}$ sin ser afectadas por el tamaño o el sustrato; en otro estudio se ha observado que la conductividad térmica disminuye conforme el número de capas aumenta. Estos valores fueron obtenidos con una densidad del grafeno de $2272 \frac{Kg}{m^3}$ [48, 49].

1.4.1. Método de deposición química de vapor

El método de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés: *chemical vapor deposition*) es un proceso utilizado en la producción de revestimientos o películas delgadas en algún sustrato vía una reacción química de precursores en fase gaseosa. Es un proceso de síntesis en el cual compuestos químicos en fase gaseosa reaccionan cerca o sobre un sustrato para formar un depósito sólido [61, 62].

Una reacción de CVD está gobernada por termodinámica, indica si la reacción va a proceder y hacia qué dirección; y por cinética, que define el proceso de transporte y determina la tasa de los mecanismos de control, es decir, qué tan rápido ocurre la reacción [61].

La termodinámica química estudia, entre otras cosas, la interrelación entre varias formas de energía y la transferencia de esas energías de un sistema químico a otro de acuerdo a la primera y segunda ley de la termodinámica. En el caso de CVD, esta transferencia ocurre cuando los compuestos gaseosos introducidos en la cámara de deposición (que se explicará más adelante) reaccionan para formar un sólido. Esta es una reacción heterogénea, lo que significa que involucra un cambio de estado (de gas a sólido). Un proceso CVD está sujeto a dinámica de fluidos. El fluido (que en este caso es una combinación de gases) es forzado a través de tubos, válvulas y cámaras y al mismo tiempo, es el objeto de variaciones grandes de temperatura y de presión (en menor medida) antes de entrar en contacto con el

substrato donde se llevará a cabo la reacción. La secuencia de pasos de esta reacción se explica a continuación [61].

En un inicio, los gases reactivos son transportados al reactor. Estos gases son sometidos a reacciones en fase gaseosa para formar reactivos intermedios y bi productos gaseosos a través de reacciones homogéneas. Los reactivos iniciales e intermedios son adsorbidos a la superficie caliente del susbtrato y se difunden sobre la superficie [62].

Las reacciones subsecuentes son heterogéneas en la interfase gas-sólida, éstas llevan a la formación continua de películas delgadas a través de crecimiento de nucleación. Finalmente cualquier producto gaseoso y especie que no haya reaccionado, son arrastradas de la zona de reacción (la superficie del substrato). Estas reacciones ocurren cuando la temperatura es lo suficientemente alta [62].

Para el crecimiento de grafeno la selección adecuada del substrato a utilizar es esencial para crecimiento por CVD, pues diferentes habilidades de catálisis y diferentes solubilidades de carbón, resultan en diferentes modos de crecimiento del grafeno [62].

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1. Preparación de muestras

Las muestras que se utilizaron para estos experimentos consistieron en vidrio cubierto con capas de grafeno (FLG: *few layers graphene*). Para obtener estas capas se siguió el método de deposición química de vapor o CVD por sus iniciales en inglés (*chemical vapor deposition*) que se explica a continuación.

El método CVD normalmente se utiliza para producir películas delgadas; es un proceso en cual un sustrato es expuesto a uno o varios precursores químicos; éstos son sustancias necesarias para producir otra mediante los compuestos que la constituyen en la primera etapa de un proceso químico; en etapas posteriores de este proceso, el precursor actúa como sustrato y puede ya sea reaccionar o descomponerse en la superficie del sustrato y así producir el depósito de película delgada que se busca. Ya depositado el precursor químico en fase gaseosa sobre el sustrato, éste absorbe al precursor y produce en fase condensada un material específico [18, 36].

Utilizamos como sustrato láminas de cobre, normalmente se utilizan metales de transición (elementos cuya configuración electrónica del orbital d está parcialmente llena de electrones). Trabajamos con cobre porque debido a su configuración electrónica, tiene poca reactividad con los átomos de carbono. Como fuentes de carbono usualmente se utiliza metano, hexano o acetileno; nosotros trabajamos con metano (CH_4) y, como gas de arrastre utilizamos hidrógeno (H_2). En los procesos de síntesis de CVD se trabaja en un rango de temperaturas de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$; con cuál se trabaje depende del tipo de sustrato que se esté utilizando y de si se está trabajando a presión atmosférica o al vacío. Para nuestras muestras trabajamos a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y a presión atmosférica, pues a esta temperatura los átomos de carbono son poco solubles en la lámina de cobre [18].

La preparación de las muestras inicia limpiando la lámina de cobre con acetona. Posteriormente la colocamos dentro de un tubo de cuarzo que se coloca en un horno OTF-1200X, de tal manera que la lámina de cobre quede dentro del horno (como se observa en la figura siguiente). Posteriormente inyectamos un flujo de hidrógeno de 15 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto, por sus siglas en inglés *standard cubic centimeter per minute*) durante 4 a 5 minutos, con el propósito de “limpiar” el sistema y mantener una atmósfera puramente de hidrógeno; mantuvimos constante este flujo durante toda la síntesis. A continuación programamos las temperaturas de trabajo como se indica a continuación: en 60 minutos la temperatura del horno alcanzaría los $1000\text{ }^\circ\text{C}$; 40 minutos después de que se alcance esta temperatura y manteniéndola constante, inyectamos un flujo de metano de 50 sccm durante 30 minutos, durante este tiempo las moléculas de metano se rompen en átomos de cobre y de hidrógeno, lo que permite que los átomos de carbono se incrusten sobre la lámina de cobre de tal manera que se empiecen a formar pequeñas zonas de grafeno. Al mantenerse este ambiente (CH_4/H_2), el crecimiento de grafeno es tal que puede cubrir toda a superficie de la lámina de cobre; a este procedimiento al que se le llama recocido (*annealing*). [36] Posteriormente detuvimos el flujo de metano y la temperatura comenzó a disminuir hasta llegar a temperatura ambiente. En este momento detenemos el flujo de hidrógeno y podemos sacar la lámina de cobre. La siguiente figura (17) muestra gráficamente este proceso.

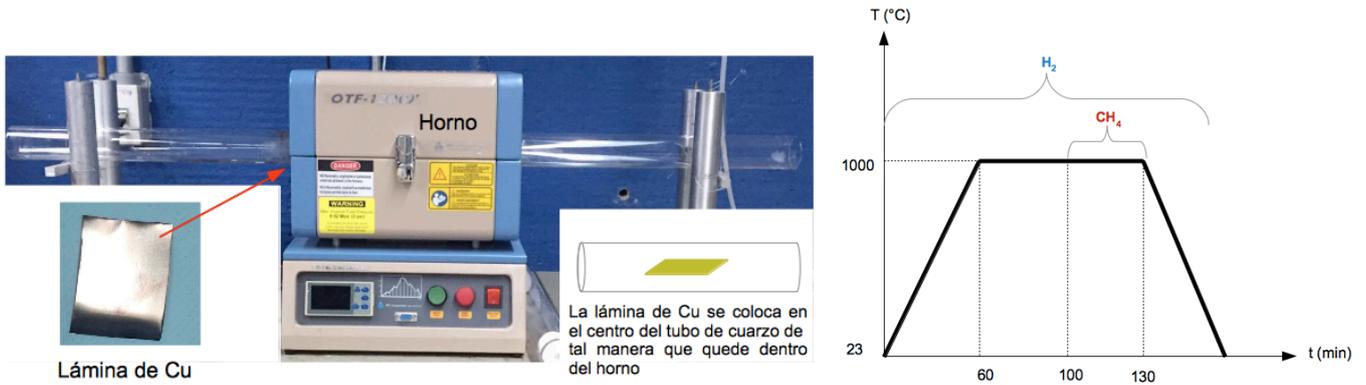


Figura 16: Izquierda: imagen de cómo se coloca la lámina de cobre en el tubo de cuarzo, mismo que se coloca en un horno marca OTF-1200X. Derecha: configuración del horno para el procedimiento de recocido.

Al sacar la lámina de cobre del proceso de recocido la colocamos suspendida durante 24 a 48 horas en una disolución de 8.583 g de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, nitrato de hierro III) en 45 ± 0.1 ml de agua destilada. Previo a este paso, cortamos los bordes de la lámina de cobre con el propósito de seccionar las capas de grafeno, pues éstas envuelven la lámina de cobre, y la cortamos en rectángulos, cuyo tamaño es el de nuestras capas de grafeno. El propósito de colocar las láminas en esta solución de manera suspendida (es decir que las láminas no se hundan) es que el cobre se disuelva y las capas de grafeno queden flotando sobre la solución, como se observa en la siguiente figura (18).

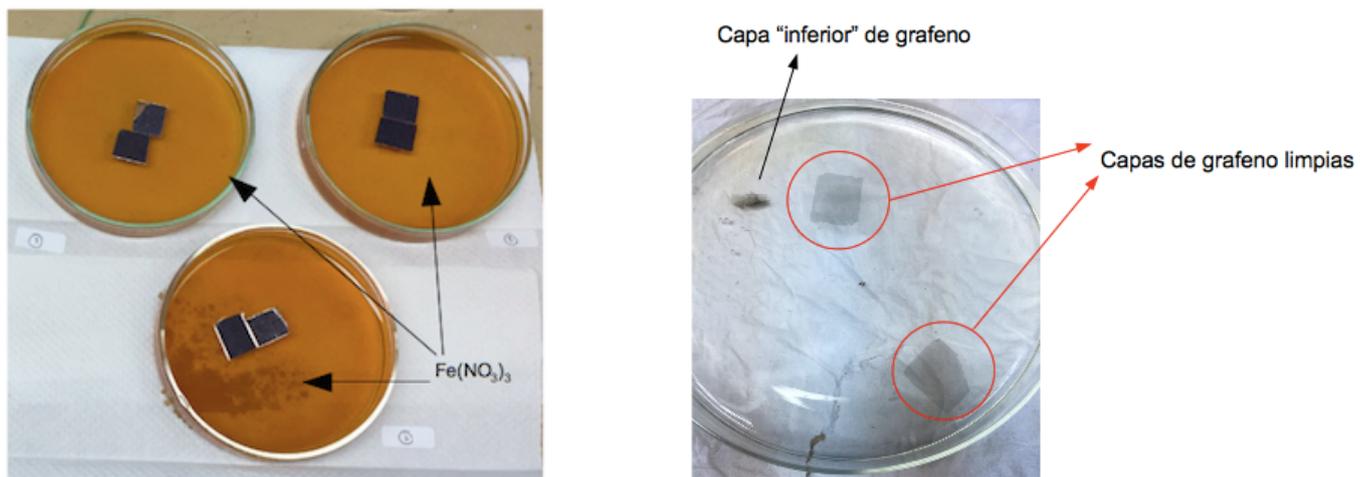


Figura 17: Izquierda: láminas de Cu terminado el proceso de recocido suspendidas en una solución de nitrato férrico y agua destilada. Derecha: capas de grafeno flotando en agua destilada.

Antes de colocar el grafeno en el vidrio que queremos ablacionar, las capas se deben limpiar de cualquier residuo de cobre o nitrato férrico que todavía puedan tener; para ello se coloca cada capa de grafeno en agua destilada. Repetimos dos veces este procedimiento de limpieza con el propósito de asegurarnos que las capas de grafeno no quedaran con cualquier tipo de residuo. Finalmente, limpiamos con acetona el vidrio de portaobjetos que queremos ablacionar y con éste “pescamos” la capa de grafeno ya limpia, de manera que cubriera únicamente una sección de nuestro vidrio, y una vez atrapada, dejamos que el vidrio se seque para así obtener nuestra muestra. En la siguiente imagen (figura 18) se observa cómo se ven estas muestras.

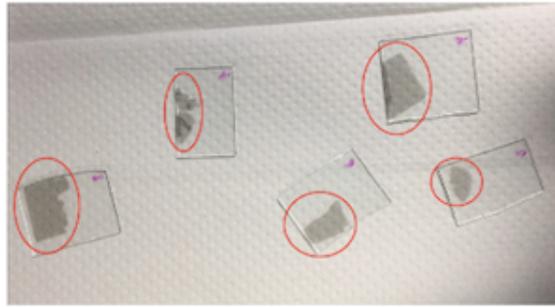


Figura 18: Ejemplo de muestras con las que realizamos este trabajo. Encerrados en rojo se observa el grafeno adherido al vidrio.

La caracterización de nuestras muestras se hizo mediante UV-VIS (explicada en la sección 1.4). Para esto primero calibramos el programa OceanView; posteriormente medimos la transmitancia del vidrio solo; esta medida sería nuestra línea base para que después, gracias a que colocamos nuestra muestra en unas mesas de desplazamiento controlado, midiéramos la transmitancia del vidrio con grafeno. Nuestro objetivo fue trabajar solo con la transmitancia del grafeno que medimos en $\lambda=550\text{ nm}$ ya que sabemos que en esa longitud de onda una capa de grafeno absorbe el 2.3% de la luz que se le incide.

Para obtener la absorbancia simplemente restamos la transmitancia a $T + A = 100\%$. Finalmente con la ecuación 15 obtuvimos el número de capas de grafeno resultantes de la síntesis CVD. La siguiente figura (19) muestra las transmitancias obtenidas.

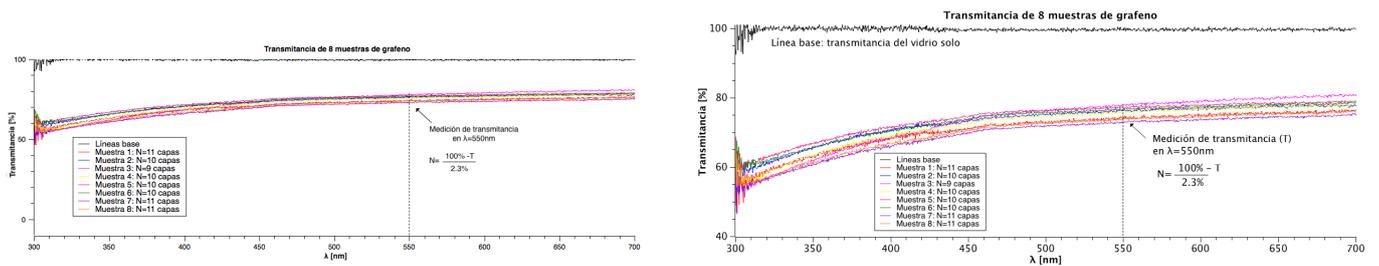


Figura 19: Izquierda: transmitancias del grafeno de 8 diferentes muestras. Derecha: aumento de las transmitancias del grafeno de las mismas 8 muestras.

2.2. Montaje experimental

En este trabajo utilizamos la técnica de LIBS sobre muestras de vidrio con capas de grafeno, para estudiar cómo el grafeno afecta la intensificación de los espectros de emisión. Con el objetivo de determinar las condiciones experimentales a seguir y hacer una primera identificación de líneas espectrales, realizamos un primer experimento con el siguiente montaje:

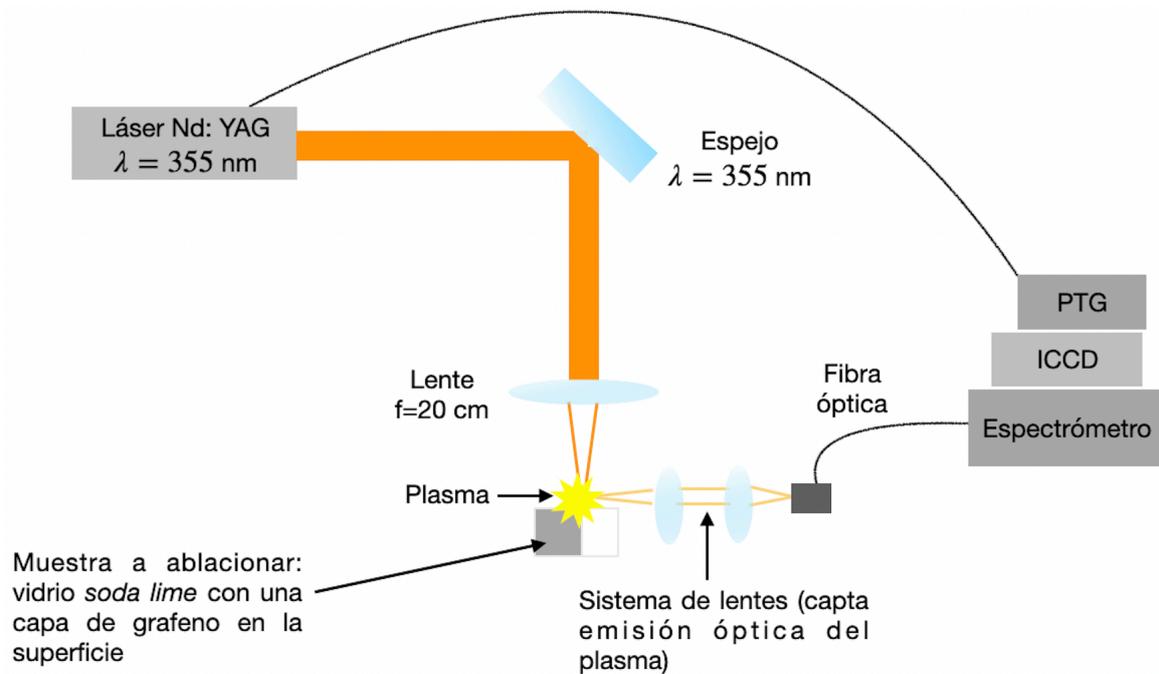


Figura 20: Montaje experimental

Se utilizó un láser de alta potencia de Nd: YAG que tiene emisión fundamental en 1064 nm y que es el más comúnmente utilizado en LIBS; sin embargo trabajamos con el tercer armónico ($\lambda=355 \text{ nm}$). A continuación se explica su funcionamiento. Se dispara una lámpara que produce luz de banda ancha (que es la luz de bombeo o de excitación) que se extiende a las regiones del visible, cerca del ultravioleta y cerca del infrarrojo. Un pequeño porcentaje de esta luz de bombeo es absorbida por iones dopados en el material de laseo que en este caso son iones de neodimio (Nd) en un cristal YAG (granate de itrio y aluminio *yttrium aliminum garnet*) [3].

Debido a los niveles electrónicos de los iones de neodimio en la barra o varilla del láser, si el bombeo de la lámpara es lo suficientemente fuerte, se puede establecer una inversión de población en la cual el nivel superior de la transición atómica de laseo está más poblada que el nivel inferior de la transición. Un fotón que pase a través de la barra del láser con la misma frecuencia que la transición del láser, experimentará ganancia o amplificación, al inducir el decaimiento del nivel superior al inferior de algunos de los iones (es decir, por emisión estimulada). Si la barra está dentro de una cavidad resonante compuesta por dos espejos, se puede lograr una amplificación significativa de la luz a la longitud de onda de la transición de laseo [3].

En LIBS son necesarios pulsos de alta potencia ($\approx 5 \text{ MW}$) para formar un microplasma al enfocar el láser en un punto pequeño. Estas potencias pueden lograrse fácilmente utilizando un láser pulsado y con Q-switch. Esto último hace referencia a una técnica para obtener pulsos de luz cortos y con considerable energía, así al modular las pérdidas dentro de la cavidad, se modula el factor Q, que es una medida del amortiguamiento de los modos del resonador del láser. En el caso de este láser se utiliza un obturador Q-switch electro-óptico que se coloca en la cavidad para prevenir que fotones con la longitud de onda del láser recorren el camino entero de la cavidad e induzcan emisión estimulada, así se obtiene que la inversión de población entre los niveles superiores e inferiores de la transición de laseo sea mayor. Cuando el Q-switch es activado por un *trigger* o *gate pulse*, permite que los fotones realicen varias travesías en la cavidad del láser, lo que resulta en un pulso con alta potencia y de corta duración. [3].

La frecuencia fundamental de este láser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) puede modificarse generando armónicos al hacer pasar el pulso del láser a través de un material birrefringente (típicamente se utilizan cristales KDP, cristal disodiohidrógeno fosfato en inglés *potassium dihydrogen phosphate*) que es transparente a la frecuencia fundamental del láser Nd: YAG al igual que a las frecuencias recorridas. Típicamente las conversiones de energía son del 50 %; en el caso más simple la longitud de onda fundamental de $\lambda = 1064 \text{ nm}$ se convierte a $\lambda = 532 \text{ nm}$ (segundo armónico), que a su vez se puede duplicar a $\lambda = 266 \text{ nm}$, que corresponde al cuarto armónico. Si se combina la longitud de onda residual de $\lambda = 1064 \text{ nm}$ con las convertidas de $\lambda = 532 \text{ nm}$, puede obtenerse el tercer armónico de $\lambda = 355 \text{ nm}$, que le corresponde al 25 % de la energía [3]. La frecuencia se puede variar con un controlador externo, lo que nos permite trabajar con frecuencias desde 1 Hz hasta 10 Hz. La duración del pulso es de 6 ns.

Para obtener luz pulsada del láser normalmente se trabaja con un láser de onda continua en conjunto con un modulador o interruptor externo que transmita la luz sólo para los intervalos de tiempo seleccionados. Una manera más eficiente para obtener luz pulsada es encender y apagar el mismo láser con un modulador interno diseñado para que la energía se acumule durante el tiempo de apagado, y se libere durante el tiempo de encendido. La energía puede acumularse en el resonador en forma de luz a la que se le permite escapar periódicamente, o en el sistema atómico en forma de una inversión de población que, al igual que en el caso anterior, se libera periódicamente, lo que permite que el sistema que oscile. Ambas maneras posibilitan que se generen pulsos cortos del láser con potencias pico mayores que la potencia constante que puede brindar un láser de onda continua [60].

Existen cuatro métodos comunes que se utilizan como moduladores internos: cambio de ganancia, cambio del factor Q, descarga de cavidad y bloqueo de modo. En este experimento, por el tipo del láser con el que trabajamos, el modulador interno fue cambio del factor Q, que se explica a continuación: la salida del láser se apaga al aumentar las pérdidas del resonador (que afecta al factor de calidad Q) de manera periódica con la ayuda de un amortiguador modulado dentro del resonador. Porque el mecanismo de bombeo continúa entregando potencia constante, la energía se acumula en átomos en forma de una diferencia de población durante el tiempo de apagado o de pérdidas. Cuando no se tienen pérdidas (durante el tiempo de encendido), la diferencia de población acumulada es liberada, lo que genera pulsos cortos de luz [60].

Los pulsos de un láser con cambio del factor Q (Q-switch) se logran al cambiar el coeficiente de pérdidas del resonador α_r de un valor alto durante el tiempo de apagado, a un valor pequeño durante el tiempo de encendido. Esto se puede lograr, entre otras maneras, colocando un modulador que periódicamente introduce pérdidas en el resonador; se da un tiempo de retardo entre que se abre la lámpara y se abre el Q-switch. Para el láser con el que trabajamos, a este tiempo de retardo se le conoce como Best E0 Delay y es un parámetro inversamente proporcional a la energía del láser [60].

La siguiente tabla muestra la relación entre este parámetro y las energías que utilizamos para estos experimentos. Es importante hacer notar que el Best E0 Delay no será el mismo en las diferentes ocasiones en las que se utilizó el láser; lo que estamos buscando son las mismas energías para nuestros experimentos aunque en cada ocasión una misma energía tenga diferentes Best E0 Delay.

Best E0 Delay	Energía [mJ]
3270	7.5 ± 1.2
2700	80.5 ± 2.4
2800	60.4 ± 1.6
2850	52.3 ± 2.3
2900	44.9 ± 2.2

Tabla 2.1: Relación entre el parámetro Best E0 Delay y las energías del láser a 355 nm

Nuestro láser se colocó de tal manera que incidía sobre un espejo que además de tolerar alta potencia, refleja la longitud de onda $\lambda=355$ nm, mismo que desvía el haz del láser 90° . Posteriormente el haz pasaba por una lente convergente con distancia focal de 20 cm, que enfoca el haz; este haz colimado incidía sobre nuestra muestra. La separación entre esta lente y la muestra fue de 19 cm. Trabajamos con la longitud de onda del láser de $\lambda = 355$ nm, porque a pesar de que el vidrio que usamos deja pasar las tres longitudes de onda del láser, en la región del visible, el grafeno absorbe mejor en $\lambda = 355$ nm que en $\lambda = 532$ nm. Antes de continuar con el resto del montaje experimental, presento los parámetros del láser que utilizamos.

Longitud de onda (nm)	355 nm
Duración del pulso (ns)	6 ns
Tasa de repetición (Hz)	5 Hz
Número de pulsos	5

Tabla 2.2: Parámetros del láser

Para cada pulso se generó un plasma del cual captamos el espectro LIBS, lo que resultó en 5 espectros a analizar.

La muestra fue un vidrio Corning con la mitad de éste con capas de grafeno (ver sección 2.1). Ésta se colocó sobre dos

motores que tenían la función de desplazar la muestra en dirección y y en dirección z , a manera de no ablacionar la misma región del vidrio y del vidrio con grafeno. La dirección x se mantuvo constante desde el inicio del experimento, no fue controlada por los motores, fue controlada manualmente. El plasma formado de partículas tanto de las monocapas de grafeno como del vidrio se crea en la superficie de éste, ya que ahí se enfocó el láser. El sistema de detección óptico que dirige la luz emitida por el plasma a una fibra óptica, se alineó con ayuda de dos láseres (Nd: YAG y un láser auxiliar de HeNe con longitud de onda 632.8 nm (rojo)) rasantes a la muestra; es decir utilizamos el láser de Nd:YAG que era enfocado con el sistema previamente descrito y un láser auxiliar que iluminaba una fibra óptica conectada al sistema recolector de lentes (diferente a la fibra óptica que recolecta y lleva la luz de la emisión óptica del láser al espectrómetro) y buscamos que ambos *spots* estuvieran en el mismo punto (en altura) y rasantes al vidrio. La emisión óptica del plasma es captada por un sistema de lentes convergentes que lo lleva a una fibra óptica conectada a un espectrómetro Spectra-Pro 500i con distancia de camino óptico de 500 mm; éste tiene un sistema óptico con corrección de astigmatismo, triple rejilla de difracción ($150 \frac{l}{mm}$, $1200 \frac{l}{mm}$ y $2400 \frac{l}{mm}$, que hacen referencia al rango de longitudes de onda que podemos observar) en configuración Czerny-Turner con una resolución de 0.05 nm en 435.8 nm [36]. Es importante mencionar que tanto policromadores como espectrómetros deben estar calibrados, por medio de una fuente de calibración con líneas espectrales que pueden ser inequívocamente identificadas y asociadas a una longitud de onda específica. Un método de calibración común utiliza una lámpara espectral de mercurio o una lámpara de cátodo hueco [3].

Al espectrómetro o monocromador se conectó una cámara ICCD (dispositivo de carga acoplada intensificada o *intensified charged-coupled device*) PI-MAX/PI-MAX2 que permite la obtención de imágenes y espectros que involucran una intensidad muy baja de luz. Si se quieren registrar exposiciones en tiempos muy cortos, se puede utilizar esta cámara, ya que al tener muy poca cantidad de luz, es necesario aumentar la cantidad de fotones. La cámara ICCD funciona de la siguiente manera:

Un fotón incidente se concentra en el fotocátodo de un tubo intensificador de imágenes y se genera un fotoelectrón; éste amplifica electrónicamente el fotón; al salir del tubo golpea una placa de fósforo que convierte a los electrones en luz visible. Esta luz es acoplada a la cámara CCD utilizando un arreglo de fibras ópticas desde la salida del intensificador de imágenes hasta la parte del frente de la ventana de la CCD. La imagen a la salida del intensificador de imágenes es traducida a la entrada de la CCD. Después de haber sido detectada por la CCD, un controlador PTG (*programmable timing generator*) lee la imagen, la digitaliza y la transfiere a una computadora para que pueda ser procesada.

Los espectros que se obtienen con la cámara ICCD tienen un alto grado de amplificación y resolución y además permiten, mediante un generador de pulsos, una resolución temporal con 2 ns. Aplicando la técnica de fotografía rápida, la cámara ICCD posibilita el análisis temporal de la evolución del plasma en el espacio, y si la cámara se acopla al espectrómetro, se puede capturar el espectro del plasma de ablación. Antes de seguir con la descripción de los experimentos, explicaré de manera más detallada el concepto de resolución temporal en LIBS.

La resolución temporal de la luz del plasma en LIBS permite discernir a favor de una región donde la señal de interés predomine; es decir ayuda a monitorear la evolución del plasma, diferenciar la luz del continuo y clasificar características espectrales. Esta resolución es especialmente valiosa para reducir interferencias entre características espectrales que aparentemente se muestran en la misma o adyacente longitud de onda, pero en diferentes ventanas temporales [3]. Como se mencionó en la sección de marco teórico, el concepto *gate delay* representa el retraso desde el inicio de la señal láser hasta la apertura de la ventana de detección de la señal, y el *gate width* representa la longitud temporal de dicha ventana, a la cual se le puede llamar tiempo de exposición o de detección. Las siguientes figuras muestran una explicación gráfica de este aspecto de LIBS.

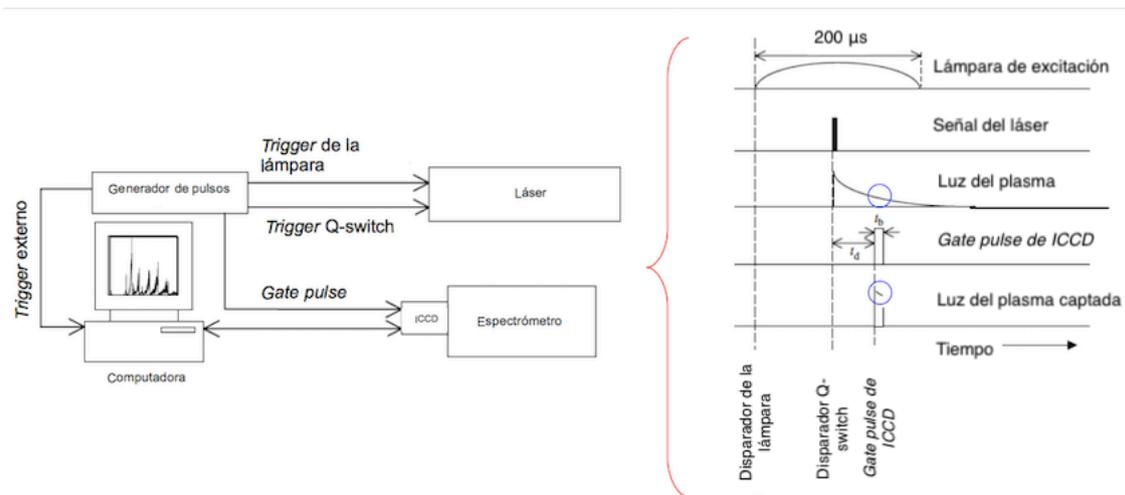


Figura 21: Esquema demostrativo de resolución temporal. Parámetros típicos utilizados en LIBS [3].

Respecto a la figura 21 tanto la lámpara de excitación como el Q-switch son disparados por un generador de pulsos sincronizados al sistema de adquisición de datos que es controlado por una computadora. El generador de pulsos produce un disparo externo que registra el tiempo del detector con el pulso láser, normalmente se utiliza un generador de pulsos de 4 canales para que cada uno de los 3 pulsos (lámpara, Q-switch, ICCD) se pueda variar de manera independiente. Esto permite que el tiempo de detección se pueda colocar con retraso nulo con respecto a la señal del láser [3].

La configuración que utilizamos para estos experimentos fue más sencilla: obtuvimos una señal electrónica del láser que conectamos al controlador PTG de la cámara, trabajamos con una configuración “maestro-esclavo”, en la que el maestro (láser) le indica al esclavo (controlador PTG) cuándo saldrá el pulso, dependiendo del tiempo de retraso que nosotros indicamos. Es decir, con el controlador PTG pudimos controlar el parámetro de retraso temporal desde el momento en el que la señal del láser es recibida [3].

La cámara se conecta a una computadora y se puede controlar mediante el programa Winspec32®. Con este programa se puede modificar el retraso entre los pulsos láser y el disparo de la cámara, seleccionar el tiempo entre muestreos, el tiempo de exposición o detección, la ganancia de la señal y la posibilidad de ver el espectro en diversas interfaces gráficas.

En caso de querer observar la señal del láser se conecta un fotodiodo a un osciloscopio. Un tubo fotomultiplicador es un transductor extremadamente fotosensible que transforma luz en corriente eléctrica. Por un lado, el osciloscopio tiene la función de mostrar una gráfica con la variación de la intensidad de la luz medida por el tubo fotomultiplicador; por otro lado se pueden sincronizar láseres pulsados (los parámetros de *gate width* y *gate delay*) mediante los fotodiodos acoplados a éste.

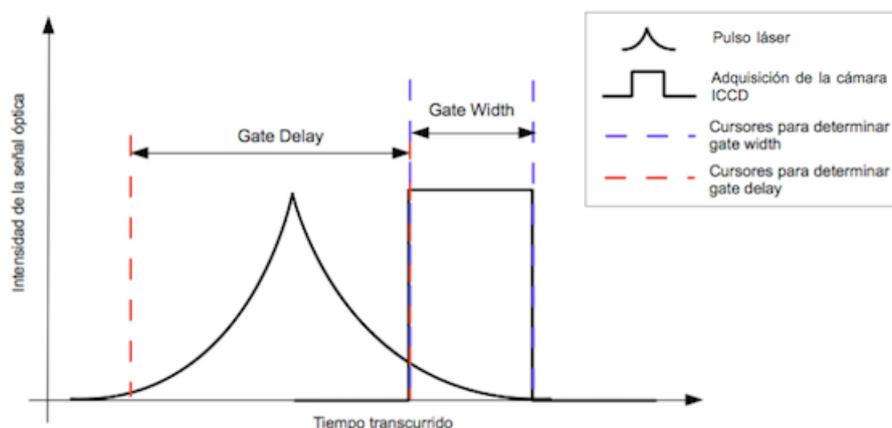


Figura 22: Esquema demostrativo de cómo se midieron los parámetros de *gate width* y *gate delay* en el osciloscopio.

2.3. Análisis de espectros

Los análisis de los espectros se hicieron con el programa SciDavis®. En el apéndice 5.3 explico con más detalle cómo se clasificaron los espectros obtenidos para su análisis. Primero se determinó el ruido de fondo de ambos espectros, por medio un programa de Python que lo determinaba tanto para el espectro del vidrio solo como para el del vidrio con grafeno; en ocasiones se trabajó con el mismo fondo para ambos espectros. Posteriormente con el lector de programa SciDavis se determinaron las intensidades de ambos espectros para las longitudes de ondas que mostraban líneas o picos prominentes. A cada intensidad tomada se le restó su respectivo fondo (nuevamente para ambos espectros) y con estos datos, para cada longitud de onda se calculó la intensificación de la misma:

$$\text{intensificación} = \frac{\text{intensidad}(GG) - \text{fondo}_{GG}}{\text{intensidad}(G) - \text{fondo}_G} \quad (23)$$

La siguiente imagen muestra gráficamente cómo se hizo este análisis.

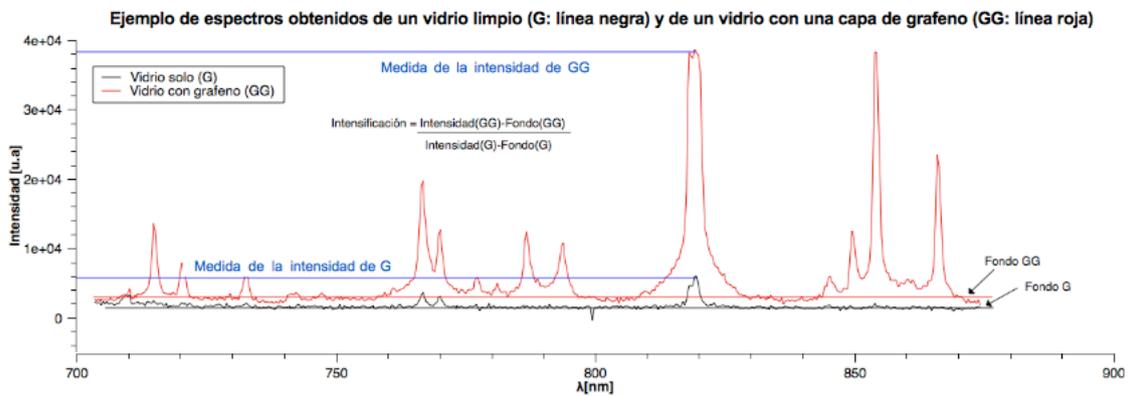


Figura 23: Ejemplo gráfico del análisis de espectros obtenidos de un vidrio limpio (G: línea negra) y de un vidrio con una capa de grafeno (GG: línea roja). Ambos espectros fueron obtenidos con una energía del pulso de 60 mJ, $GW = 1\mu s$ y $GD = 1\mu s$.

Capítulo 3

Resultados y discusión

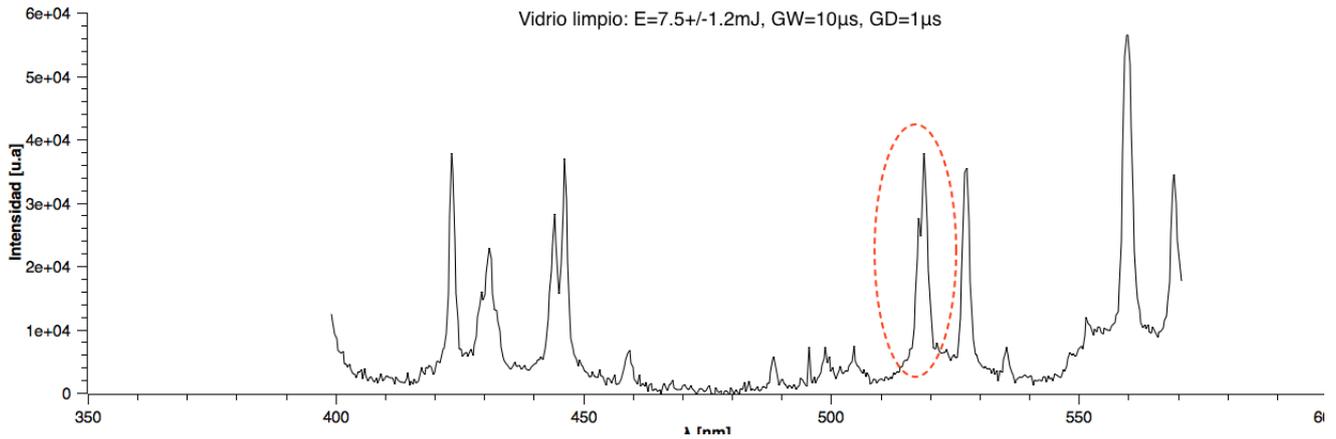
En la sección anterior se describió el procedimiento que seguimos para estos experimentos. En esta sección presento los resultados obtenidos con la siguiente estructura: en la primera parte expongo las primeras identificaciones de líneas espectrales y las primeras comparaciones entre los espectros del vidrio solo y del vidrio con grafeno (6 a 7 capas de grafeno). También muestro una comparación de estos dos espectros obtenidos con diferentes energías, la rejilla del espectrómetro que se utilizó y el número de pulsos. De esta primera parte acotamos 19 líneas espectrales para rastrear en futuros experimentos que planeamos de acuerdo con los resultados que obtuvimos en la primera parte.

En la segunda parte, presento las relaciones entre las intensificaciones de las líneas espectrales previamente seleccionadas y la energía. Estas relaciones se hicieron para espectros con los mismos parámetros de tiempo de detección y tiempo de retraso, respectivamente. Aquí incluyo la misma comparación entre espectros provenientes del vidrio solo y con grafeno, ahora para elementos individuales y así poder observar cómo se comporta la intensificación de un elemento neutro a diferentes energías, y cómo se comporta ese mismo elemento una vez ionizado nuevamente a diferentes energías. Los resultados que obtuvimos de esta segunda parte del análisis fueron una segunda acotación de líneas espectrales y una acotación de parámetros temporales para los experimentos que presento en la tercera y última parte de esta sección.

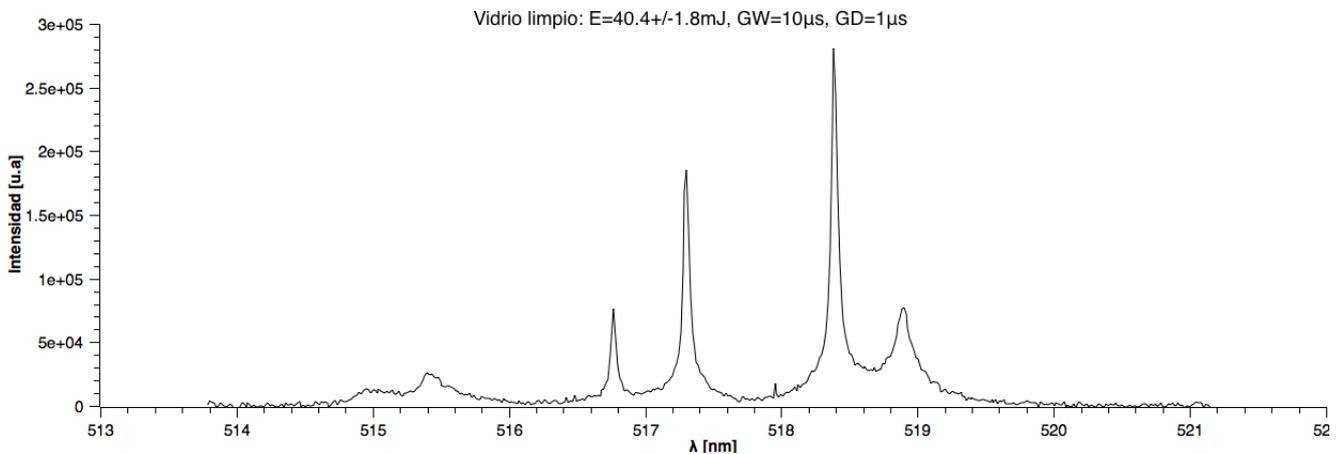
En la última parte nos concentramos no en la intensificación ($\frac{GG}{G}$) de líneas espectrales, pero en el efecto del grafeno en los espectros que obtuvimos que son, al igual que en la primera parte, gráficas comparativas. De igual manera, presento tanto para los espectros del vidrio solo como para los espectros de vidrio con grafeno, gráficas que muestran la intensidad (mas no intensificación) del vidrio solo y con grafeno, en función de la energía y del parámetro experimental de *gate delay*. Con esta última comparación quisimos observar si hay algún punto en la evolución temporal del plasma, en el cual la intensidad obtenida sea óptima.

Las notación que presento en las gráficas y sus explicaciones en este capítulo es la siguiente: GW (*gate width*) hace referencia al tiempo de exposición o detección, GD (*gate delay*), al retraso temporal entre el inicio de la señal láser y su detección, CWL (*central wavelenght*), a la longitud de onda central que estamos observando en cada espectro.

En la figura 24 presento dos espectros de un vidrio solo (es decir, sin grafeno) en una misma región y mismos parámetros temporales (*gate width* y *gate delay*); la diferencia principal entre ellos es la rejilla del espectrómetro que utilizamos. El objetivo de estas primeras gráficas es hacer un contraste entre la resolución que cada rejilla nos da y comparar los espectros que obtenemos en cada caso.



(a) Espectro del vidrio limpio en CWL 485 nm con $E=7.5\pm 1.2$ mJ, $GW=10 \mu s$, $GD=1 \mu s$, con una red de $150 \frac{l}{mm}$ y ganancia 0



(b) Espectro del vidrio limpio en CWL 517 nm con $E=40.4\pm 1.8$ mJ, $GW=10 \mu s$, $GD=1 \mu s$ una red de $2400 \frac{l}{mm}$

Figura 24: Comparación de espectros de un vidrio limpio en la misma región espectral, pero con diferente red.

Al comparar este espectro (figura 24a), con el correspondiente para la rejilla de $2400 \frac{l}{mm}$ (figura 24b) observamos que todo este último corresponde a la sección marcada en un círculo en el espectro que obtuvimos con la rejilla de $150 \frac{l}{mm}$. Para el segundo espectro utilizamos una energía mayor que para el primero. Es evidente que con mayor resolución podemos distinguir mejor las líneas espectrales; sin embargo nos fue útil hacer primero este experimento observando 180 nm para una primera identificación de líneas espectrales que, posteriormente, confirmaríamos con los espectros que obtuvimos a mayor resolución. El cambiar de rejilla espectral nos permite distinguir 2 líneas muy juntas. Aquí es importante mencionar que el concepto de resolución espectral está relacionado con el de resolución espacial. Éste es uno de los parámetros más importantes de un espectrómetro, pues determina el número máximo de líneas espectrales que el puede distinguir; las rejillas de difracción con más líneas producen patrones de difracción más nítidos, lo que nos permite distinguir entre dos picos o líneas espectrales vecinas. En espectrómetros con un arreglo dispersivo (que es nuestro caso) hay 3 factores principales que determinan la resolución espectral: la rendija de entrada, la rejilla de difracción y el detector. La rendija determina el tamaño mínimo de la imagen que se puede formar en el detector; la red de difracción determina el rango total de longitudes de onda del espectrómetro y el detector marca el número máximo y tamaño de puntos que pueden digitalizar un espectro (número y tamaño de píxeles). Para calcular la resolución espectral ($\delta\lambda$) de un espectrómetro, se necesita saber el ancho de la rendija de entrada (W_s), el rango espectral del espectrómetro ($\Delta\lambda$), el ancho del píxel (W_p), el número de píxeles en el detector (n) y un factor conocido como factor de resolución (RF) que está determinado por la relación entre el ancho de la rendija de entrada y el ancho del píxel. Esta información se puede resumir en:

$$\delta\lambda = \frac{RF \times \Delta\lambda \times W_s}{n \times W_p}$$

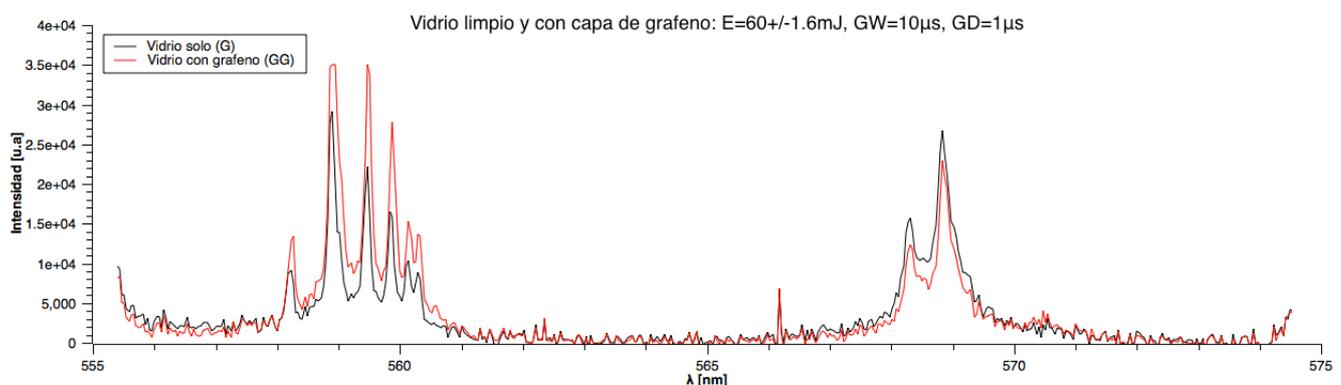
Este valor se puede incrementar aumentando el número de líneas de la rejilla de difracción [59].

También es importante remarcar que, a pesar de que en los experimentos subsecuentes trabajamos con la rejilla de

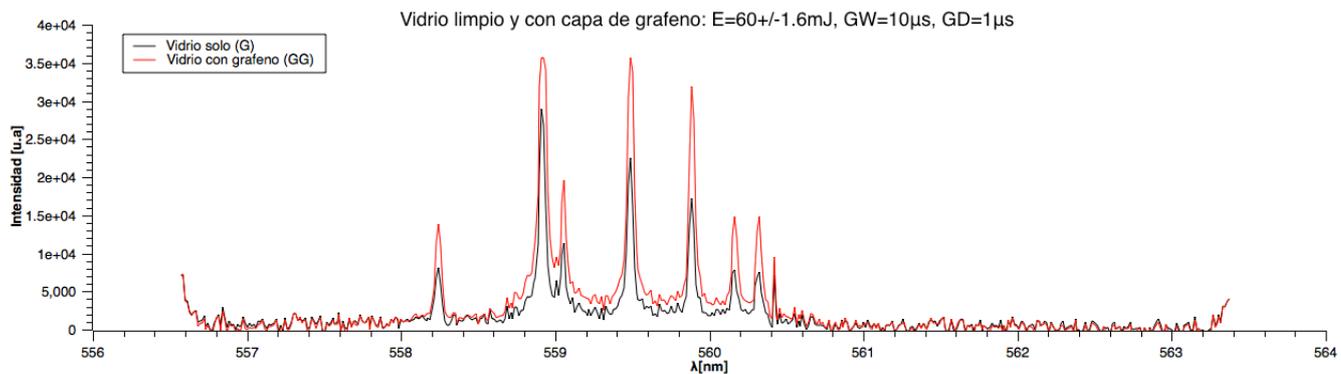
$2400 \frac{l}{mm}$ para obtener mayor resolución, obtenemos también menos intensidad, esto lo observamos en la figura 24: con la rejilla de $2400 \frac{l}{mm}$ obtenemos intensidades de aproximadamente 50000 a 300000 con una energía de $E=40.4\pm 1.8$ mJ, mientras que con la rejilla de $150 \frac{l}{mm}$ obtenemos un rango de intensidades de 10000 a 60000 con aproximadamente 30 mJ menos de energía ($E=7.5\pm 1.2$ mJ).

El vidrio que utilizamos para estos experimentos fue un vidrio marca Corning de sílice, arena y sosa (o *soda-lime silica glass*) con la siguiente composición: 73 % SiO_2 , 15 % Na_2O , 7 % CaO , 4 % MgO y 1 % Al_2O_3 . Justamente esta composición nos indicó qué elementos buscar en ambos experimentos: los elementos que buscamos en NIST-ASD (National Institute of Standards and Technology-Atomic Spectra Database) fueron: Fe I, Fe II, O I, O II, Si I, Na I, Na II, Al I, Al II, Ca I, Mg I y Mg II (en la sección 1.3.3 aclaro a qué se refiere la notación espectral I y II). Sin embargo, puesto que hicimos estos experimentos a presión atmosférica, descartamos para los análisis posteriores el hierro y el oxígeno (tanto neutros como ionizados).

Las siguientes gráficas muestran comparaciones gráficas de un espectro de vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con la misma energía (60.4 ± 1.6 mJ), $\text{GD}=1 \mu\text{s}$ y $\text{GW}=10 \mu\text{s}$ ahora uno de los espectros lo obtuvimos con la rejilla de $1200 \frac{l}{mm}$ y con la rejilla de $2400 \frac{l}{mm}$.



(a) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) tomado con la red de $1200 \frac{l}{mm}$ en CWL 568 nm, $E=60\pm 1.6$ mJ, $\text{GW}=10 \mu\text{s}$, $\text{GD}=1 \mu\text{s}$

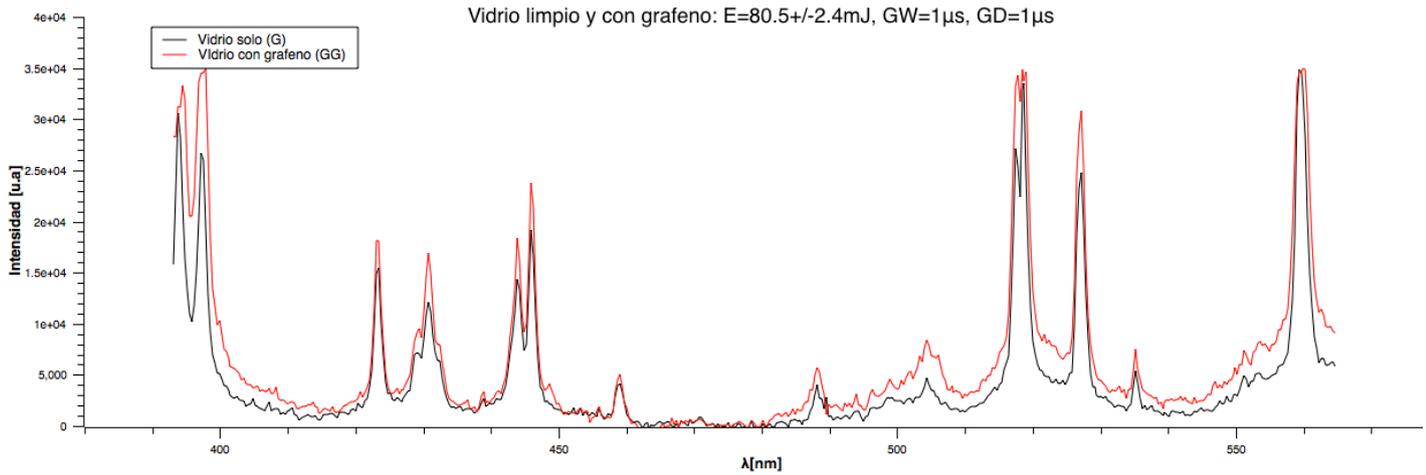


(b) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) tomado con la red de $2400 \frac{l}{mm}$ en CWL 560 nm, $E=60\pm 1.6$ mJ, $\text{GW}=10 \mu\text{s}$, $\text{GD}=1 \mu\text{s}$

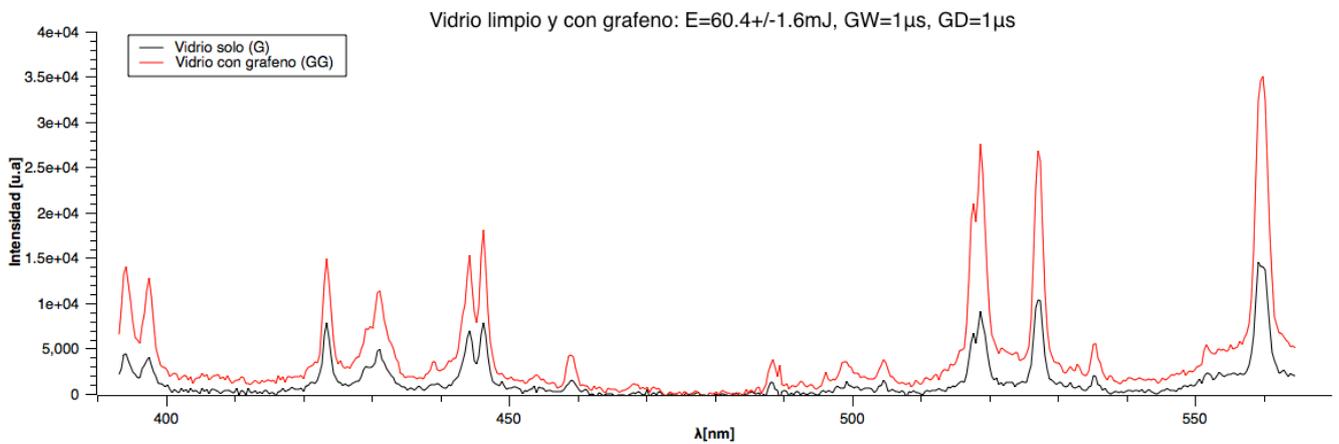
Figura 25: Comparación de espectros correspondientes a un primer pulso de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con misma energía, GD y GW, pero diferente red de difracción.

Con estas primeras gráficas, especialmente la figura 25b, observamos que colocar grafeno produce una intensificación en la intensidad de emisión del vidrio; es decir, con la misma energía pudimos obtener líneas espectrales con mayor intensidad. De manera análoga a las gráficas anteriores (figura 24), observamos nuevamente que obtenemos mejor resolución (que como ya mencioné, implica una identificación de líneas espectrales más clara) con la rejilla de $2400 \frac{l}{mm}$. También es importante mencionar que, nuevamente con el objetivo de obtener espectros tales que permitieran una buena identificación de líneas espectrales para así obtener claramente su intensificación, fuimos cambiando la ganancia para diferentes regiones; sin embargo ésta fue la misma al comparar espectros del vidrio solo y del vidrio con grafeno.

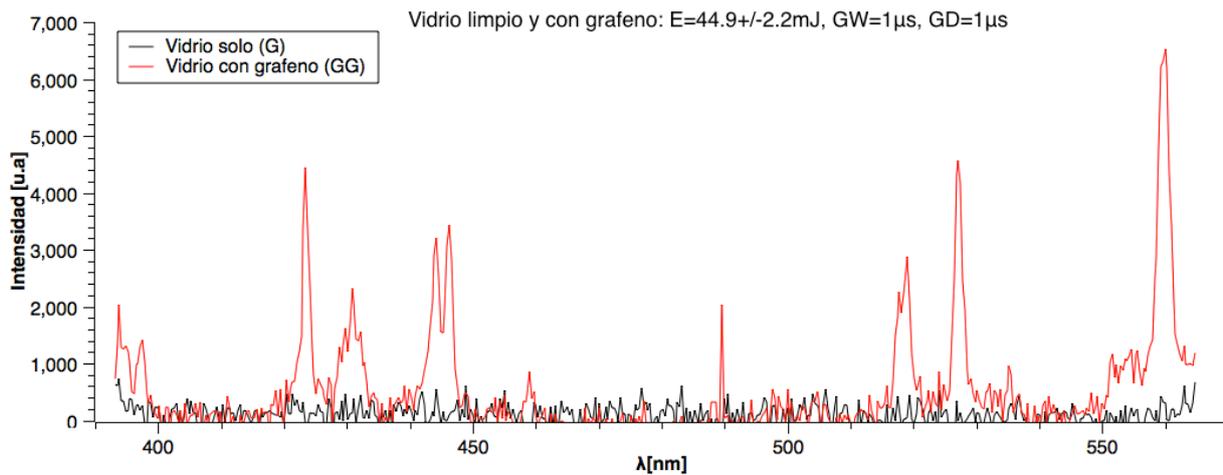
Posteriormente quisimos ver si la intensificación de los espectros (su factor de mejora, cuánto más intensifica un espectro al colocarle grafeno) tiene alguna relación con la energía con la que estemos ablacionando. Los siguientes espectros en una misma región espectral y obtenidos con la rejilla de difracción de $150 \frac{l}{mm}$, muestran esta comparación.



(a) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) en $CWL=479 \text{ nm}$, con $E=80.5 \pm 2.4 \text{ mJ}$, $GW=1 \mu\text{s}$, $GD=1 \mu\text{s}$



(b) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) en $CWL=479 \text{ nm}$, con $E=60.4 \pm 1.6 \text{ mJ}$, $GW=1 \mu\text{s}$, $GD=1 \mu\text{s}$



(c) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) en $CWL=479 \text{ nm}$, con $E=44.9 \pm 2.2 \text{ mJ}$, $GW=1 \mu\text{s}$, $GD=1 \mu\text{s}$

Figura 26: Comparación de espectros de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con tres energías diferentes, $GW=1 \mu\text{s}$, $GD=1 \mu\text{s}$ y primer pulso

El objetivo de trabajar con la rejilla de difracción de $150 \frac{l}{mm}$ fue observar el comportamiento global de los espectros, sin enfocarnos en líneas espectrales específicas. Más adelante rastreamos ciertas líneas espectrales (los criterios con

los cuales elegimos estas líneas se mencionan más adelante) para estimar su intensificación al colocar multicapas de grafeno en la superficie de nuestros vidrios.

En primera instancia, podemos observar que el espectro con mayor intensidad tanto del vidrio solo como del vidrio con grafeno es el espectro con mayor energía (figura 26a). Sin embargo fue al comparar las intensificaciones entre este espectro y el que obtuvimos con energía de 60.4 ± 1.6 mJ (figura 26b), cuando podemos notar de manera cualitativa que la diferencia entre las intensidades que obtenemos del vidrio solo son menores a las que obtenemos del vidrio con grafeno. Un ejemplo cuantitativo es para $\lambda = 527.3$ nm, donde obtenemos una intensificación de 2.58; mientras que para el espectro de la figura 26a con energía $E = 80.5 \pm 2.4$ mJ, la intensificación en esa misma longitud de onda es de 1.24. Es decir con $E = 60.4 \pm 1.6$ mJ obtenemos una intensificación de más del doble que la que obtenemos para una energía de $E = 80.5 \pm 2.4$ mJ. Esto puede deberse a que, como se mencionará más adelante, al colocar grafeno en la superficie del vidrio, su umbral de energía de ablación disminuye, por lo que a bajas energías podemos obtener más material del plasma de emisión. Sin embargo si aumenta la energía, el plasma que producimos ya contiene información del vidrio sin necesidad de usar grafeno; por esta razón las intensidades que obtenemos con $E = 80.5 \pm 2.4$ mJ nos dan una intensificación menor que para menores energías.

Finalmente el espectro que obtuvimos a menor energía, figura 26c muestra intensidades considerablemente menores que los dos espectros anteriores. Con estos tres espectros podemos decir por un lado, que parece haber una relación directamente proporcional entre la intensificación y la energía utilizada (esto se discutirá más adelante) y, por otro lado, puesto que no obtenemos líneas espectrales para el vidrio solo con una energía de 44.9 ± 2.2 mJ pero sí con una energía de 60.4 ± 1.6 mJ, que el umbral de la ablación del vidrio se encuentra aproximadamente entre estos dos valores.

En el apéndice 5.4 muestro una nueva comparación entre tres energías diferentes ahora con una mayor resolución (rejilla de $1200 \frac{l}{mm}$).

Para terminar esta primera parte de los resultados, a continuación presento una serie de espectros de una misma región, tomados con una energía de 60.4 ± 1.6 mJ y con la rejilla de mayor resolución pero cada espectro es un pulso diferente:

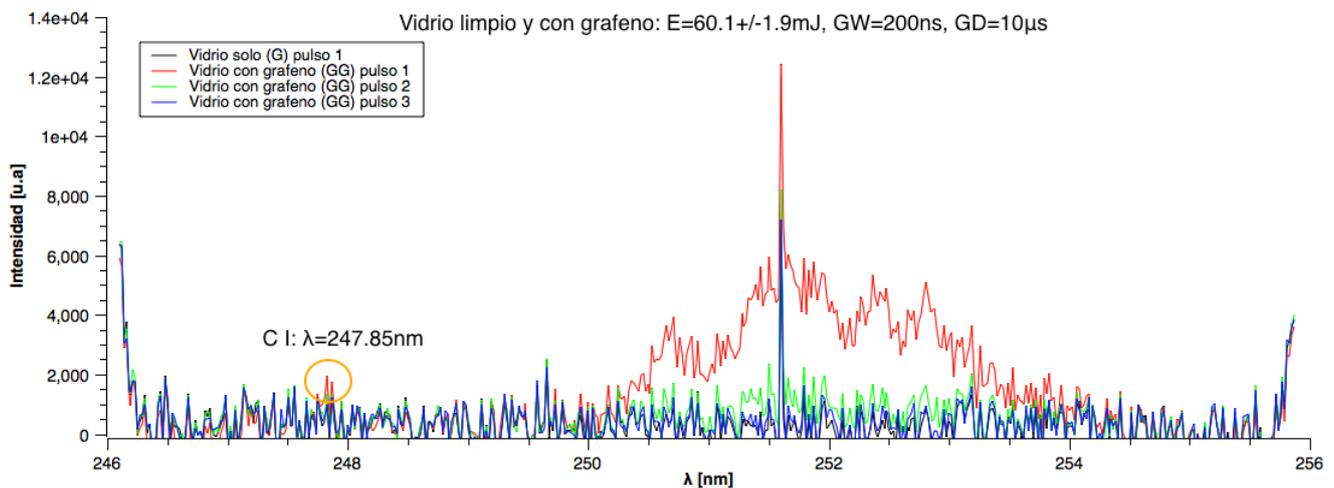


Figura 27: Comparación de espectros de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con diferente número de pulsos en $CWL = 251$ nm, $E = 60.4 \pm 1.6$ mJ, $GW = 200$ ns, $GD = 10 \mu s$, rejilla espectral de $2400 \frac{l}{mm}$

El propósito de estos espectros es mostrar gráficamente porque, a pesar de siempre haber ablacionado con 5 pulsos, únicamente utilizamos los espectros del primero. Observamos que en el espectro que resulta de este primer pulso (espectro rojo) se muestra una banda para el vidrio con grafeno entre 250 nm a 254 nm; sin embargo para los pulsos siguientes estos espectros en esa misma región son planos. Esto puede deberse a que el primer pulso evapora o remueve completamente el grafeno del vidrio, por lo que los pulsos siguientes únicamente están ablacionando vidrio solo, por lo que no vemos diferencia entre ambos espectros (rojo y negro) para los dos pulsos siguientes (verde y azul). Aquí menciono que la línea de carbono que estuvimos rastreando en este experimento, fue $\lambda = 247.85$ nm, que señalo en naranja en la figura 27. De Giacomo *et al.* [8] mencionan que el método NELIBS (ver 1.3.4) trabaja en modo de un solo pulso, y que después de éste la capa de nanopartículas metálicas es removida por completo por el mismo pulso láser y por la onda de choque inducida por el láser: en modo de múltiples pulsos, la interacción entre los

pulsos subsecuentes con el substrato se afectaría, porque parte de las nanopartículas ya fueron removidas. De manera similar y haciendo referencia al uso de grafeno, B. Stefanuk *et al.* [58] analizan el efecto del número de pulsos láser en la intensidad de los espectros de LIBS para diferentes fluencias. Aquí concluyen que el tercer pulso no produce emisión de LIBS y lo atribuye a que el carbón que resta en la muestra es escaso para que pueda disminuir el umbral de ablación. Dependiendo de la fluencia del láser, se podía o no observar un espectro con un segundo pulso. Por un lado, ambos artículos son congruentes con el resultado que obtuvimos, pues en los dos casos concluyen que únicamente el primer pulso (y dependiendo de la fluencia o energía, el segundo pulso) es útil para obtener una señal de emisión de LIBS. Sin embargo, por otro lado, no podemos establecer que para diferentes energías de ablación del láser los pulsos subsecuentes al primero nos den un espectro de emisión, ya que hicimos este análisis únicamente con una energía.

Con estos primeros experimentos, en los que hacemos una comparación entre espectros de vidrio solo y con grafeno con diferentes parámetros (número de pulsos, energía y rejilla utilizada), acotamos los parámetros con los que obtuvimos mejores resultados, así como líneas espectrales específicas a rastrear en experimentos posteriores, cuyos resultados expongo a continuación. Previo a esto, presento una tabla con las líneas espectrales (longitud de onda y elemento correspondiente) que rastreamos el resto de este trabajo, junto con su probabilidad de transición (A_{ij}), si es o no resonante la línea, su potencial de ionización y sus niveles de energía. También en esta misma tabla señalo las líneas que, según la literatura [3], se han observado con más frecuencia en diferentes espectros.

$\lambda[nm]$	Elemento	A_{ij}	Resonancia	Potencial de ionización [eV]	Niveles de energía [cm^{-1}]
247.85	C I	e^7		11.26	21648.030-61981.83211
252.41	Si I	e^8		8.1516	77.115-39683.163
252.85	Si I	e^7		8.1516	223.157-39760285
279.55	Mg II	e^8	Sí	15.03	0-35760.285
285.21	Mg I	e^8	Sí	7.6462	0-5051.264
285.28	Na I	e^5	Sí	5.1390	0-35042.85
288.11	Na I	e^8		5.1390	265689.62-300387.82
288.15	Si I	e^8		8.1516	6298.850-40991.884
393.36	Ca II	e^8	Sí	11.87	0-25414.40
394.40	Al I	e^7	Sí	5.9857	0-25347.756
422.68	Al I	e^6		5.9857	121483.50-145135.31
422.74	Al II	e^6		18.82	121486.50-145131.93
517.26	Mg I	e^7		7.6464	21840.46-41197.403
568.44	Si I	e^6		8.1516	39955.053-57541.918
568.82	Na I	e^7		5.1390	16973.366-34548.729
645.07	Na II			47.28	
765.76	Mg I	e^6		7.6462	41197.403-54252.726
769.15	Mg I	e^6		7.6462	46403.065-59400.763
880.67	Mg I	e^7		7.6462	35051.264-46403.065

Tabla 3.1: 19 líneas a rastrear en futuros experimentos de este trabajo [37, 38].

Como ya se mencionó, por un lado, descartamos el hierro y el oxígeno (tanto el elemento neutro como ionizado), porque realizamos nuestros experimentos en aire a presión atmosférica; a pesar de que nuestro vidrio contiene oxígeno, no podríamos distinguir el oxígeno proveniente de éste y del ambiente. Por otro lado, elegimos estos elementos por la composición del vidrio que utilizamos, así como por el grafeno que colocamos. Para poder hacer la reducción a 19 líneas, nos basamos en la cercanía de la longitud de onda que observábamos en cada pico de nuestros espectros con la longitud de onda que mostraba NIST o Kurucz [37, 38]. El segundo factor que tomamos en cuenta fue la probabilidad de transición y si la línea en cuestión es o no resonante, ya que las líneas resonantes tienden a ser muy intensas. Relacionado con este segundo factor está el hecho de que tomamos en cuenta los niveles de energía de estas líneas pues si el nivel de energía inferior es cero, el elemento en cuestión parte desde su estado base y la transición al primer estado excitado requiere menos energía que la necesaria para el resto de las transiciones. Por esta razón las líneas resonantes son las más intensas para cualquier átomo neutro o ión en cualquier espectro. El último factor que tomamos en cuenta fue el potencial de ionización. Según Cremers, [3] a pesar de que en plasmas de LIBS se han observado especies una vez ionizadas, la observación de una ionización mayor (en el aire) es poco probable; las líneas con potenciales de ionización menores a 6 eV son más probables de ser observadas que aquellas con potenciales de ionización mayores a 10 eV; por ejemplo las líneas correspondientes a 394.40 nm y 517.26 nm (señaladas en la tabla anterior en negritas), correspondientes a Al I y Mg I respectivamente, ambas con potenciales menores a 6 eV, son las líneas que más se han observado en espectros para diferentes experimentos [3]; y cabe mencionar que éstas fueron dos líneas que observamos

a lo largo de nuestros experimentos. Más adelante hicimos una segunda selección de líneas espectrales para otra serie de experimentos (que se presentan en la tercera sección de este capítulo), en cursivas señalo cuáles fueron las líneas con las que seguimos trabajando.

Como se observa en la tabla anterior tenemos longitudes de onda muy cercanas entre ellas mismas, por ejemplo para $\lambda=285.21$ nm (Mg I) y $\lambda=285.25$ nm (Na I), ambas son resonantes pero aquí consideramos que, a pesar que la probabilidad de transición es tres órdenes de magnitud mayor para el magnesio, el potencial de ionización del sodio es menor a 6 eV, por lo que de acuerdo con Cremers [3], es más probable que la línea que estemos observando sea esta última. Para el caso de $\lambda=288.11$ nm (Na I) y $\lambda=288.15$ nm (Si I), ambos tienen la misma probabilidad de transición y el potencial de ionización del silicio es tal que es menos probable que estemos observando esa línea; sin embargo tenemos que tomar en cuenta que estamos trabajando con vidrio con 73% SiO₂, por lo que decidimos elegir esa línea a seguir en los experimentos que siguieron. Sin embargo, la cercanía entre estas líneas nos causó problemas en la segunda parte del análisis de los resultados.

La línea de carbono que elegimos para rastrear en nuestros espectros fue, como se muestra en la tabla anterior, $\lambda=247.85$ nm correspondiente a C I; este valor es conocido de los niveles excitados de configuración del carbono respecto a su estado base $2p^2 \ ^3P_0$ [3]. Seguimos esta línea ya que está aislada del resto de las líneas de su espectro de emisión.

La segunda parte de estos resultados tiene como objetivo mostrar los rangos de intensificaciones que obtenemos para diferentes elementos con diferentes parámetros experimentales de energía y tiempos de retraso. En un inicio quisimos estudiar cómo cambiaban las intensificaciones de diferentes líneas con diferentes energías, específicamente, quisimos explorar si existe un comportamiento directamente proporcional entre estas dos cantidades; es decir estudiar si la intensificación de una línea aumenta conforme aumenta la energía, lo que se manifestaría con una pendiente positiva para las diferentes líneas. Sin embargo, esto no fue posible ya que para poder hacer este análisis requeríamos que las líneas espectrales que presento en la tabla 3.1 tuvieran los mismos parámetros experimentales de tiempo de retraso, tiempo de detección, rejilla espectral y ganancia, lo cual no teníamos.

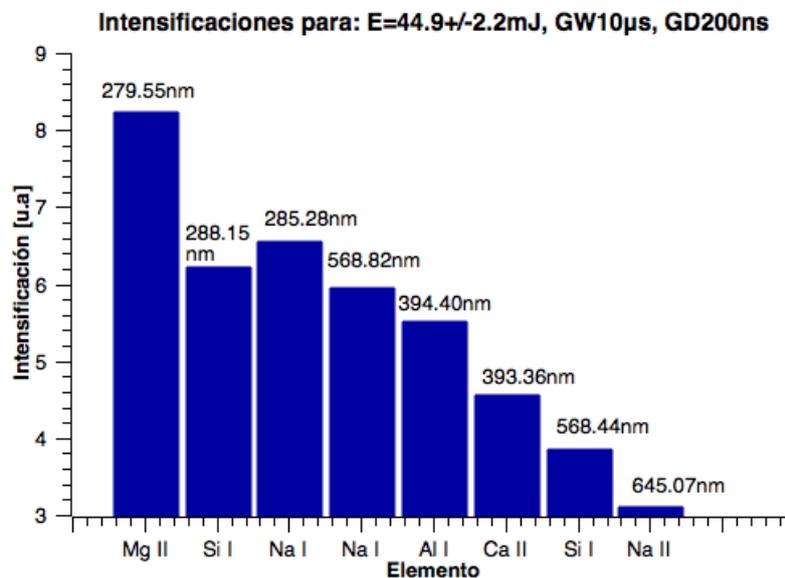


Figura 28: Rango de intensificaciones de diferentes elementos para $E=44.9 \pm 2.2$ mJ con $GW=10\mu s$ y $GD=200$ ns

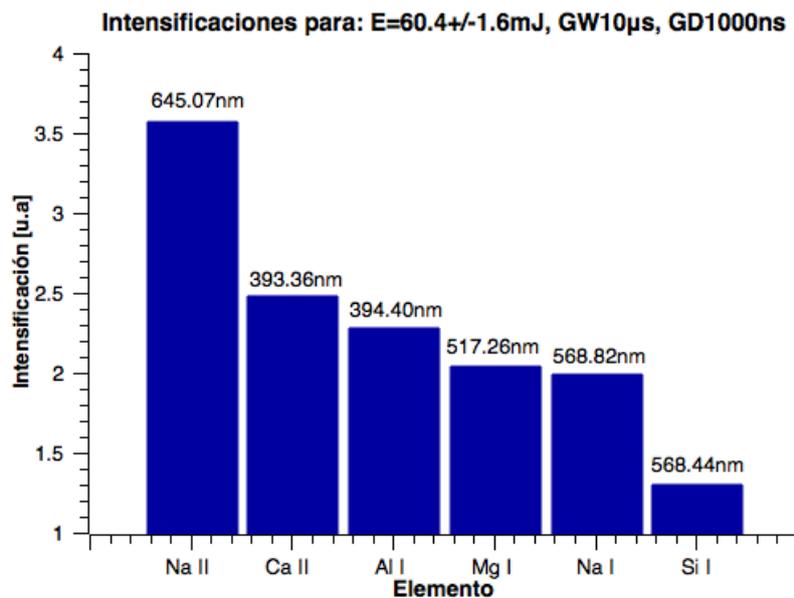


Figura 29: Rango de intensificaciones de diferentes elementos para $E=60.4 \pm 1.6 \text{ mJ}$ con $GW=10\mu\text{s}$ y $GD=1\mu\text{s}$

En las gráficas anteriores se observan las intensificaciones obtenidas con diferentes parámetros experimentales para ciertas líneas espectrales. A pesar de que en ambas gráficas hay elementos que coinciden, éstas no son comparables justamente porque se tomaron con diferentes valores de energía y de tiempo de retraso. Sin embargo, observamos en la gráfica de la figura 29 que el mayor valor de intensificación, que justamente nos dice cuánto cambia la intensidad de líneas espectrales entre ambos espectros (vidrio solo y con grafeno), es de aproximadamente 3.5. Nuevamente, el grafeno disminuye el umbral de energía de ablación; es decir, disminuye el valor de la energía a partir del cual ya podemos observar el espectro de emisión del vidrio: el que la máxima intensificación en este caso sea de 3.5 nos indica que podríamos disminuir la energía del láser incidente con la que estamos trabajando. Respecto al tiempo de retraso ($GD=1000 \text{ ns}$), remito a la figura 8: con un tiempo de retraso de microsegundos comienzan a muestrearse las señales de iones y átomos, lo que se observa en líneas espectrales más intensas, pues al tener las intensificaciones que presento en la figura 29 podemos afirmar que incluso sin grafeno, por el argumento anterior del umbral de energía de ablación del vidrio, las líneas espectrales que observemos serán intensas.

Ahora observamos la gráfica de la figura 28. En este caso tanto la energía de ablación como el tiempo de retraso son menores y la máxima intensificación que obtenemos es de 8.28 y la mínima de 3.1, menos de un orden de magnitud que la máxima intensificación de la gráfica en la figura 29. Esto nos dice que con $E=44.9\pm 2.2 \text{ mJ}$ no observaríamos un espectro de emisión del vidrio solo lo suficientemente intenso como para obtener información de la muestra, por lo que tiene sentido usar grafeno, ya que las diferencias en intensidades de estas líneas espectrales entre ambos espectros, están en un rango de 3.1 y 8.2. Realizamos esta gráfica con espectros que obtuvimos con un tiempo de retraso de 200 ns, 800 ns menos que la gráfica de la figura 29. Nuevamente remito a la figura 8: según esta figura, 200 ns se considera un espectro temprano, donde domina el espectro de emisión del continuo al igual que bremsstrahlung. Al integrar sobre este rango temporal, la luz blanca del plasma (como se conoce a la luz causada por radiación de recombinación y bremsstrahlung) interfiere con la detección de líneas de emisión más débiles. Las intensificaciones que obtenemos nos indican que tenemos diferencias de intensidades de aproximadamente 3 a 8 veces mayor para el espectro de emisión del vidrio con grafeno; esto parece indicarnos indicar que el tiempo de retraso también es afectado por el efecto del grafeno sobre vidrios transparentes.

Lo que estas dos gráficas nos dicen (figuras 28 y 29) es que para obtener un valor alto de intensificación de líneas espectrales, en otras palabras, para que la cuantificación del cambio en intensidad de líneas espectrales provenientes del espectro de emisión del vidrio y del vidrio con grafeno sea mayor, necesitamos trabajar con energías de ablación bajas, pero por arriba del umbral de ablación del vidrio y con tiempos de retraso cortos. También podemos decir que el parámetro de ventana de detección de la emisión del plasma no parece afectar estos valores. Elegimos estas líneas nuevamente porque sus parámetros experimentales coincidían; excluimos la línea del carbono (C I en 247.85 nm) porque su intensificación diverge, pues el carbono está presente en el grafeno mas no en el vidrio (por lo que su intensidad de emisión en este último caso sería cero).

Ya que podemos observar que cuando trabajamos con menor energía y menor tiempo de retraso, los elementos neutros tienden a alcanzar una mayor intensificación que los elementos ionizados, pero que si aumentamos la energía y el

tiempo de retraso, esta tendencia cambia y son los elementos ionizados los que alcanzan una intensificación mayor, pensamos que se podía hacer un análisis por separado entre intensificación y energía para elementos neutros y ionizados. Sin embargo, al tener pocos datos con los mismos parámetros experimentales y al no hacer repeticiones de estos experimentos porque las muestras con las que trabajamos eran escasas, no nos fue posible afirmar este comportamiento. La siguiente figura muestra las intensificaciones en función de la energía para el magnesio I en 517.26 nm. La línea punteada en el valor de intensidad igual a 1 indica que no hubo intensificación; es decir, las intensidades que obtuvimos de la señal de emisión del vidrio solo y del vidrio con grafeno fueron iguales, no hubo factor de mejora al colocar grafeno.

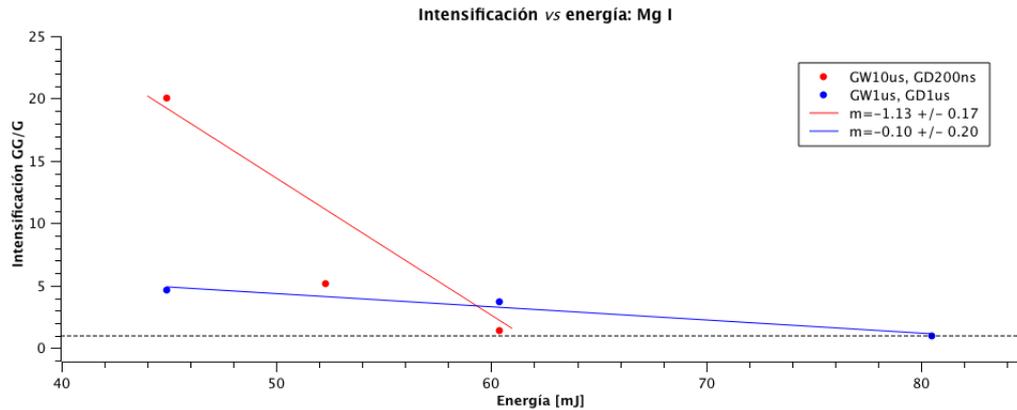


Figura 30: Intensificación vs energía para Mg I

En la figura anterior (fig 30) observamos que el magnesio neutro sigue la tendencia de tener una pendiente negativa para dos parámetros temporales diferentes. Con el resto de los datos que obtuvimos no siempre se observó este comportamiento o no teníamos los suficientes datos con los mismos parámetros experimentales para analizarlo. El que la relación entre intensificación y energía sea diferente para elementos neutros y iones no es concluyente; sin embargo, es un aspecto que en trabajos futuros, con muestras calibradas, podría estudiarse.

Con el propósito de identificar de qué depende la intensificación de estas líneas espectrales, hicimos un segundo análisis de las gráficas 28 y 29, que tuvo como objetivo determinar una relación entre intensificación y los elementos en sí con las que estamos trabajando; es decir, los potenciales de ionización, probabilidades de transición y niveles de energía inferiores de las líneas espectrales (parámetros que presento en la tabla 3.1) con las que estuvimos trabajando. Específicamente, quisimos observar si la intensificación es directa o inversamente proporcional a alguno de estos parámetros. En el apéndice 5.5, se muestran las gráficas obtenidas, que no nos proporcionaron información acerca de cómo características intrínsecas de cada elemento afectan la intensificación.

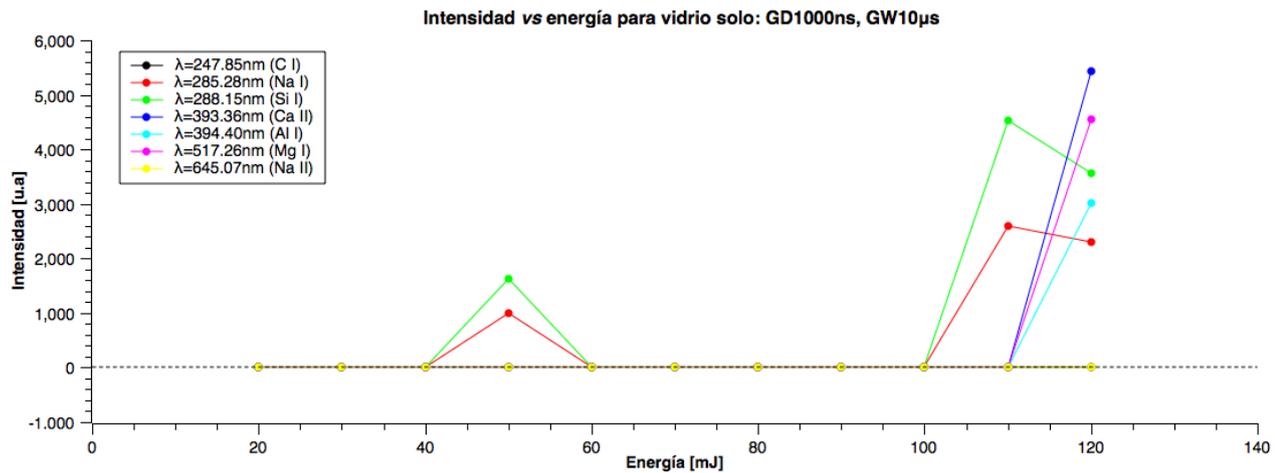
Abdelhamid *et al.* [57] analizan cómo la forma (nanocubos, nanocables y nanoesferas) de nanopartículas metálicas de plata en la superficie de sustratos de aluminio, zinc y silicio puede afectar su señal de LIBS y cómo afecta las intensificaciones que obtienen para cada muestra. En este artículo, las intensificaciones obtenidas no se ven afectadas por el tipo de sustrato de la muestra (el que sea o no metal); es decir, las intensificaciones tampoco parecen ser afectadas por características de las muestras. Sin embargo sí se ven afectadas por la forma de las nanopartículas, consideradas por los autores como un parámetro experimental. Estos resultados nos indican cuánto aumente la intensidad del espectro de un vidrio sólo depende de los parámetros experimentales con los que se estén trabajando (desde parámetros temporales y energía del pulso láser hasta cuántas capas de grafeno estemos utilizando, que podemos analizar en futuros experimentos), mas no de la composición del mismo vidrio.

El objetivo de la tercera parte de estos resultados es analizar con mayor profundidad el efecto de la energía de ablación y tiempo de retraso en las intensidades de emisión del vidrio solo y del vidrio con grafeno por separado, mas no en las intensificaciones. En otras palabras, queremos ver el efecto que tiene el grafeno sobre el vidrio con estos dos parámetros; para lo cual acotamos otra vez qué líneas serían las que rastrearíamos en estos nuevos experimentos. Elegimos estas líneas principalmente con base en aquellas con las que trabajamos en la parte anterior de estos resultados; es decir cuáles fueron las líneas más presentes en el análisis de la sección anterior. Como ya mencioné, la tabla 3.1 muestra en cursivas las 8 líneas con las que realizamos este análisis.

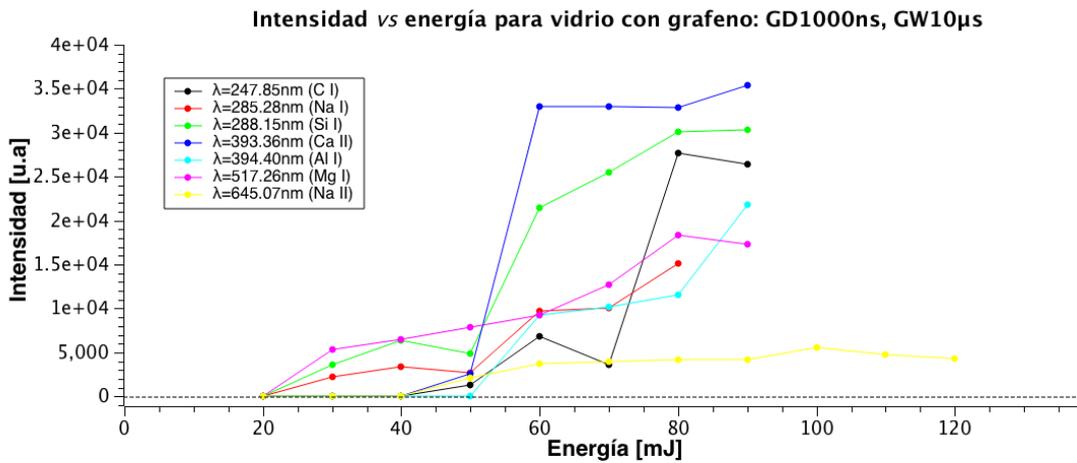
Para esta última serie de experimentos, hicimos primero un barrido de energías, dejando el resto de los parámetros experimentales fijos y, posteriormente un barrido del parámetro de tiempo de retraso con el resto de los parámetros experimentales fijos, incluyendo la energía. Entre estos parámetros incluyo la ganancia; por esta razón hubo ocasiones en las que para cierta ganancia teníamos un buen espectro para el vidrio solo pero saturación para el vidrio con grafeno, y

en otras ocasiones, teníamos un buen espectro (no saturado) para el vidrio grafeno pero no observábamos señal de emisión para el vidrio solo. Por esta razón, en esta sección de los resultados trabajamos con las intensidades del vidrio solo y con grafeno por separado, y no con intensificaciones que no se ven afectadas por las ganancias con las que trabajamos.

A continuación presento dos gráficas de intensidad en función de la energía para las 8 líneas que presento en la tabla 3.1 para vidrio solo y con grafeno. Este barrido de energía va desde 20 mJ hasta 120 mJ. Pevio a este experimento, hicimos pruebas para determinar nuevamente los mejores parámetros de GD y GW; éstos fueron influenciados por los resultados anteriores, por lo que trabajamos con un rango similar a éstos. Sin embargo, al trabajar con una muestra nueva de vidrio con grafeno, los parámetros fueron diferentes. Basándonos en las pruebas que realizamos, decidimos que, para intentar mantener la ganancia constante (y poder realizar una comparación), trabajaríamos con un GD=1000 ns y un GW=10 μ s.



(a) Intensidad vs energía para vidrio solo



(b) Intensidad vs energía para vidrio con grafeno

Figura 31: Intensidad vs energía para vidrio solo y vidrio con grafeno.

Haciendo una primera comparación entre ambas gráficas, observamos que el umbral de ablación es mucho mayor para un vidrio solo que para un vidrio con grafeno. En el primer caso observamos que el umbral de ablación es mayor a 100 mJ, específicamente 100 ± 1.6 mJ. Como contraste en la gráfica de intensidad en función de energía para el vidrio con grafeno, el umbral de ablación está en un rango de 30 ± 1.8 mJ a 60 ± 1.5 mJ. Los dos puntos de la figura 31a) en $E=50 \pm 1.4$ mJ correspondientes al Na I en $\lambda=285.28$ nm y al Si I en $\lambda=288.15$ nm son anómalos y los atribuimos a una posible irregularidad en la superficie de la muestra de vidrio solo o a que tal vez ablacionamos una región del vidrio que ya había sido ablacionada, lo que evidentemente provoca cambios en la superficie. Este experimento tendría que repetirse en muestras calibradas para asegurarnos del resultado. La intensidad correspondiente al Na I en $\lambda=285.28$ nm en $E=90 \pm 1.6$ mJ también resultó en un punto anómalo que escondía el comportamiento del resto de los puntos. Incluyo en el apéndice 5.6 la gráfica de intensidad en función de la energía para vidrio con grafeno con todos los puntos.

De estas gráficas observamos que tanto la línea de Na I en $\lambda=285.28$ nm como la línea de Si I en $\lambda=288.158$ nm tienen un umbral de ablación menor en ambos casos que el resto de las especies; para el caso del vidrio solo el umbral de

ablación es el mismo que para el resto de las líneas. Sin embargo para el caso del vidrio con grafeno, los umbrales de ablación cambian: al igual que para las líneas de Na I y Si I, para Mg I el umbral de ablación es de 30 ± 1.8 mJ, este umbral aumenta a 50 ± 1.4 mJ para la línea de C I, Ca II y Na II y finalmente para la línea de Al I el umbral de ablación es mayor que en los casos anteriores, en 60 ± 1.5 mJ, pero aun así menor que en el caso del vidrio solo. Cabe mencionar que para el grafeno, las intensidades de emisión son de uno a dos órdenes de magnitud mayores a las señales de emisión para el vidrio solo.

Estas gráficas son una segunda comprobación (consideramos la primera comprobación “gráfica” los espectros de las figuras 25 y 26) de que el grafeno aumenta la señal de emisión de un vidrio a una energía menor que la que utilizaríamos para un vidrio solo con lo que podríamos evitar dañar la muestra. Mencioné que el uso de multicapas de grafeno en la superficie del vidrio disminuye su umbral de ablación, esto se debe a la propiedad de absorción del grafeno, pues permite que la energía del láser sea transmitida al vidrio con mayor eficacia. Pensamos que el umbral de ablación disminuye por transferencia de calor: la energía incidente del láser que es absorbida por el grafeno aumenta la temperatura de la superficie del vidrio. Esta transferencia de calor es suficiente para inducir rompimiento en el vidrio debajo del grafeno, sin causar daños en el vidrio. B. Stefanuk *et al.* [58] mencionan que la eficiencia de la transferencia de calor entre grafeno y vidrio depende tanto de la uniformidad y defectos de las capas de grafeno, como de la rugosidad de la muestra: por un lado, si las capas de grafeno tiene defectos (como rupturas o regiones donde hay más grafeno que en otras) que puedan afectar su uniformidad, la transferencia de calor puede no ser uniforme en toda la superficie y por lo tanto el aumento de temperatura en la superficie del vidrio puede ser diferente en distintas regiones. A pesar de que aún se podría inducir rompimiento en la superficie de la muestras, los espectros de LIBS resultantes podrían ser afectados. Por otro lado, respecto a la rugosidad del vidrio, esto puede causar que no toda la capa de grafeno se adhiera de la misma manera a la superficie de la muestra, lo que nuevamente puede afectar los espectros resultantes [58].

Como mencioné en la sección anterior, lo que más parece afectar la intensificación del grafeno, más que características intrínsecas de cada línea o especie, son los parámetros de energía y tiempo de retraso. En estos experimentos quisimos observar cómo cambia la intensidad de estas líneas de emisión para el vidrio solo y con grafeno con diferentes tiempos de retraso. Para llevarlos a cabo hicimos un barrido en GD de manera análoga al barrido de energía de los experimentos anteriores. En esta ocasión el parámetro de tiempo de retraso fue el mismo que el experimento anterior; sin embargo las energías fueron diferentes para los espectros del vidrio solo, donde trabajamos con 150 ± 1.5 mJ, y los espectros del vidrio con grafeno donde trabajamos con 80 ± 1.9 mJ.

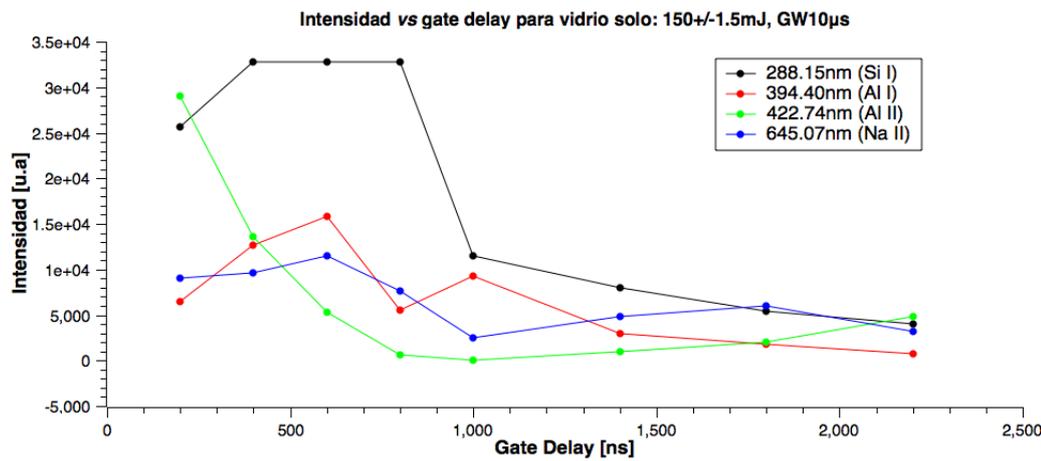
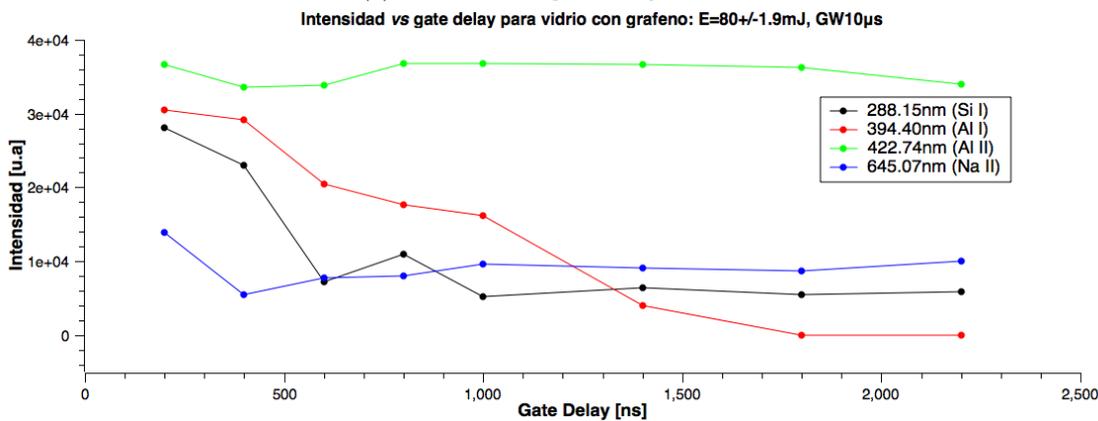
(a) Intensidad vs gate delay vidrio solo con $E=150 \pm 1.5$ mJ(b) Intensidad vs gate delay vidrio solo con $E=80 \pm 1.9$ mJ

Figura 32: Intensidad vs gate delay para vidrio solo y vidrio con grafeno con diferentes energías en cada caso.

Las gráficas anteriores (figura 32) muestran, por un lado, que la caída en intensidad de las líneas espectrales provenientes del vidrio con grafeno ocurre a tiempos mayores que para las líneas provenientes del vidrio solo. Por otro lado, en $GD=2200$ ns (que fue el mayor tiempo de retraso en nuestro barrido) las intensidades de las líneas del vidrio solo decaen a nivel de ruido, (entre 842.7 y 5000), mientras que para las líneas de vidrio con grafeno, las dos líneas de elementos ionizados (Al II en $\lambda=422.74$ nm y Na II en $\lambda=645.07$ nm) decaen a una intensidad mayor (34060 y 10040 respectivamente) y las dos líneas de elementos neutros decaen (al igual que para la figura 32a)) a nivel de ruido.

Estas gráficas nos indican que el uso de capas de grafeno en la superficie del vidrio nos permite observar emisión del vidrio a tiempos mayores con una energía 70 veces más baja, que la que necesitaríamos para observar emisión del vidrio sólo; además que en el último caso es muy probable que estemos observando ruido. En las gráficas anteriores (figura 31) podemos observar que el Si I en $\lambda=288.15$ nm es un elemento con bajo umbral de ablación (a comparación del resto de los elementos en estas gráficas); sin embargo no parece haber una relación entre el umbral de ablación de cada elemento y su “tiempo de vida” en el plasma de emisión.

Nuevamente hago referencia a la figura 8, que nos indica que a tiempos de detección tempranos (entre 10 ns hasta 10 μs aproximadamente) se tienden a observar más iones, y a tiempos mayores de detección (entre 100 ns hasta 30 μs aproximadamente) se tienden a observar más elementos neutros. Porque nosotros trabajamos con un barrido temporal desde 200 ns hasta 2200 ns en ambos casos (figuras 32 a) y 32 b)), debimos haber observado las líneas espectrales de elementos ionizados con mayor intensidad que las líneas de elementos neutros. No constatamos esta tendencia en el barrido temporal del vidrio solo, pero sí en el barrido temporal del vidrio con grafeno.

En el apéndice 5.7 muestro un barrido temporal de varias líneas espectrales provenientes del vidrio con grafeno (que incluyen las cuatro líneas que presento en la figura 32). No se muestra en esta sección, porque resultó complicado observar el comportamiento de líneas espectrales en este barrido temporal; sin embargo, la adjunto en esa sección para mostrar el comportamiento del carbono C I en $\lambda=247.85$ nm. Por un lado, es evidente que no seguimos esta línea en el caso del vidrio solo, pues como mostramos en la gráfica de la figura 31a), nunca observamos esta línea en los espectros

resultantes del vidrio solo. Por otro lado, en la figura 31b) podemos observar que la intensidad de este elemento es baja en comparación del resto de las líneas. Alcanza su mayor intensidad de 9830 en GD=800 ns y a partir de ese momento decae hasta no ser observable en GD=1400 ns. Para contrastar hago notar que en este momento de retraso, las intensidades del resto de las líneas son tales que éstas siguen siendo observables. Como nos indica la ecuación 18, la absorción del grafeno depende de su número de capas: una monocapa de grafeno absorbe el 2.3% de la luz incidente, nuestros experimentos estuvieron hechos con muestras de 6 a 7 capas de grafeno, lo que nos da una absorbancia del 18% al 20%. En futuros experimentos valdría la pena explorar si para un número mayor de capas de grafeno (que implicaría una mayor absorbancia), su intensidad máxima en el mismo rango de tiempos de retraso aumenta y si ésta se encuentra en el mismo punto de este rango, es decir GD=800 ns.

Como menciono en la parte dos de estos resultados, las intensidades de emisión (y por ende, las intensificaciones) dependen principalmente de la energía de ablación y del tiempo de retraso GD. Este último análisis parece indicarnos que el parámetro de GD ideal para obtener intensidades de emisión significativas es un GD=800 ns.

Tognogni *et al.* [65] mencionan que se pueden usar dos medidas para determinar la calidad del espectro obtenido. Una medida es la relación señal a la desviación estándar del ruido (SNR por sus siglas en inglés *signal to noise ratio*) y la otra, la relación señal a fondo (PBR por sus siglas en inglés *peak to base ratio*). La reproducibilidad de los espectros puede variar por varios factores, como el tipo y la naturaleza de la muestra, factores ambientales y parámetros experimentales. Es posible realizar un análisis estadístico y obtener ambas relaciones para así, determinar la calidad de los espectros que obtuvimos. Sin embargo, este mismo artículo menciona que para obtener una buena medida de SNR, generalmente se necesitan entre 25 a 50 repeticiones del espectro. No nos fue posible realizar esto, ya que la teníamos pocas muestras para trabajar y hacer repeticiones implicaba evaporar grafeno y reducir el número de experimentos que podíamos hacer.

Sin embargo, Álvarez-Trujillo *et al.* [66] realizan un análisis SNR con medidas de un solo espectro. Hacen este análisis a partir de un cociente entre la intensidad de una línea de emisión (con el fondo de su respectivo espectro restado) y la desviación estándar del ruido de dicho espectro; es decir de la zona del espectro donde no se tienen líneas espectrales, nuevamente con el fondo restado:

$$SNR = \frac{I}{\sigma_{ruido}}$$

Éste fue el análisis que decidimos hacer para poder optimizar cuál era el mejor parámetro de tiempo de retraso al trabajar con vidrio y con vidrio con grafeno. También nos fue útil para observar la tendencia de este mismo parámetro. Para esto graficamos la relación señal a ruido en función del tiempo de retraso. Al no tener repeticiones, muestro estas gráficas en el apéndice 5.8.

Este trabajo tuvo bases en el uso de nanopartículas metálicas como mediadoras entre un pulso láser y alguna muestra que se quiera ablacionar (NELIBS). Las diferencias entre LIBS y NELIBS son, principalmente, los diferentes métodos de ablación y excitación que afectan las características del plasma en el caso de un sustrato metálico: por la expulsión instantánea de electrones por las nanopartículas, la excitación del plasma en las primeras etapas de su expansión es diferente para NELIBS que para LIBS; por esta razón, en el primer caso la temperatura de excitación y el grado de ionización del plasma son más altos que en el segundo caso. La diferencia de la dinámica del plasma entre ambos métodos sugiere, según DeGiacomo *et al.* [8], que se requieren diferentes optimizaciones de los sistemas de detección en ambos casos. En mi trabajo, a pesar de usar vidrio, que es un dieléctrico y no un metal, encontramos un resultado similar: las intensidades del vidrio con grafeno y sin grafeno fueron obtenidas con parámetros experimentales diferentes, a pesar de no utilizar nanopartículas como mediador entre nuestra muestra y el pulso láser, sino multicapas de grafeno [8].

En ese mismo artículo, [8] DeGiacomo *et al.* mencionan que NELIBS puede ser utilizado tanto para muestras metálicas como para dieléctricas; en dieléctricos (que es nuestro caso) el aumento del campo eléctrico no es suficiente para causar la expulsión de electrones del sustrato y pueden ocurrir dos fenómenos que dependen de la irradiancia del láser y de la longitud de onda de excitación. Con muestras de silicón amorfo (un semiconductor) y dopado, este artículo menciona que en el primer caso, LIBS no muestra mejora en la señal de silicio, pero en el segundo caso con NELIBS una emisión 10 veces mayor (es decir, la intensidad aumenta 10 veces con NELIBS) puede ser detectada. En mi trabajo la justificación de por qué el grafeno en la superficie de vidrios aumenta la intensidad de su espectro de emisión se basa principalmente en la absorción del grafeno. Como ya dije, entre las propiedades del grafeno está que en la región del visible y el infrarrojo (B. Stefanuk *et al.* [58] mencionan que el grafeno absorbe desde el ultravioleta hasta un rango de terahertz), una monocapa de grafeno absorbe el 2.3% de la luz que se le incide; esto es más de lo que absorbe el vidrio transparente (que transmite casi el 100% de la luz que se le incide), nosotros aprovechamos esta propiedad pues el grafeno absorbe la energía del láser, como consecuencia aumenta la temperatura de las multicapas de grafeno y por transferencia de calor, aumenta la temperatura de la superficie del vidrio, lo que induce en este caso

rompimiento de la muestra.

B. Stefanuk *et al.* en este mismo artículo [58] comprueban que trabajando con más capas de grafeno (12 a 14) se obtienen mejores resultados, pues más capas de grafeno absorben más energía. Sin embargo, también explican que demasiadas capas de grafeno pueden inhibir la formación del plasma ya que la mayor parte de la energía del pulso estaría gastada en ablacionar el grafeno y no en el rompimiento del vidrio [58].

En este trabajo nos concentramos en una región pequeña del espectro y trabajamos con muestras limitadas, lo que nos impidió hacer repeticiones de los experimentos. Sin embargo puede ser un primer paso para estimar cuánto aumenta la señal de emisión del vidrio al colocarle grafeno en otras regiones y para otros elementos.

Capítulo 4

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo fue determinar si una multicapa de grafeno (que consiste en 6 a 7 monocapas de grafeno), obtenida mediante CVD sobre un vidrio del tipo *soda-lime*, aumentaba la señal de emisión de LIBS del mismo. Los resultados que obtuvimos demuestran que esto es cierto para un rango de longitudes de onda de 200 nm a 900 nm, sin embargo este aumento en intensidad en los espectros que obtuvimos depende fuertemente de los parámetros experimentales con los que estemos trabajando, específicamente la energía y el retraso temporal o *gate delay*.

Respecto a de qué dependen las intensificaciones de los elementos que elegimos de los espectros resultantes, no podemos afirmar que éstas se relacionen con aspectos intrínsecos de las líneas espectrales, tales como sus niveles de energía, potencial de ionización o probabilidad de transición. Sin embargo, estas tres propiedades resultaron útiles al momento de discernir entre líneas con separaciones espectrales pequeñas (en nuestro caso, tuvimos separaciones espectrales de hasta 0.07 nm). Este análisis nos lleva a concluir que las intensificaciones dependen de la energía y del tiempo de retraso.

Mientras que la primera parte del análisis de este trabajo nos inclina a confirmar que el grafeno mejora la señal de emisión de LIBS de un vidrio transparente, la tercera parte del análisis de los resultados nos da una segunda confirmación de esto. Concluimos que además de que los umbrales de energía de ablación son significativamente mayores (con una diferencia de 70 mJ) para un vidrio solo que para un vidrio con una multicapa de grafeno, las intensidades que se alcanzan en este segundo caso son de uno a dos órdenes de magnitud mayores que para un vidrio solo.

Este resultado podría complementarse con el último análisis de esta tesis, enfocado en el tiempo en que las intensidades de distintas líneas espectrales tardan en decaer. Basándonos en la figura 30 y en la tabla 8 concluimos que una monocapa de grafeno nos permite un mayor tiempo de retraso, y nos acota, junto con la figura 29, que los parámetros experimentales óptimos para futuros experimentos de este estilo son un tiempo de detección de 10 μ s, un tiempo de retraso en un rango de 400 ns a 800 ns y un rango de energías de 80 mJ a 100 mJ.

En la última parte del capítulo anterior esta idea estuvo basada en NELIBS. Sin embargo pensamos que el uso de grafeno puede ser más eficiente para obtener mejoras en la señales de emisión del vidrio, tanto en la justificación de por qué el uso de grafeno como mediador mejora la señal de LIBS, cuanto en la síntesis de ambos mediadores (nanopartículas metálicas y grafeno). En la bibliografía revisada acerca del uso de nanopartículas en LIBS, se menciona que el tamaño, la forma y la distancia de las nanopartículas son factores a considerar al momento de hacer NELIBS, mientras que con grafeno hay menos factores a considerar. La deposición de nanopartículas metálicas en un sustrato es más complicada que la deposición de capas de grafeno. Me baso en la bibliografía consultada de NELIBS y en la síntesis por CVD de capas de grafeno para decir que posiblemente es más sencillo controlar parámetros experimentales del grafeno que de las nanopartículas.

Trabajos futuros. Como mencioné en el capítulo anterior, puesto que teníamos muestras de vidrios con grafeno limitadas, no nos fue posible hacer repeticiones de varios experimentos. Por lo que consideramos que un trabajo a futuro sería la repetición de éstos, ahora con parámetros experimentales (principalmente de energía y parámetros temporales) más acotados y muestras calibradas. También queremos analizar cómo afecta el grafeno en la superficie del vidrio con diferentes longitudes de onda del láser.

Nuevamente, B. Stefanuk menciona que se obtienen mejores resultados con más capas de grafeno en la superficie del vidrio, por esta razón queremos elegir ciertas líneas espectrales (que sepamos que han sido reportadas en otros trabajos y que no tengamos lugar a dudas de qué línea estamos observando) para analizar sus intensidades de emisión en función del número de capas de grafeno y tal vez, delimitar un rango ideal de número de capas en el cual la señal

de LIBS mejora. Con este fin también tendríamos que delimitar los parámetros experimentales de síntesis CVD para obtener muestras de grafeno con más capas sin perder uniformidad.

Capítulo 5

Apéndices

5.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se ha convertido en una de las técnicas más populares para la caracterización de carbón amorfo y desordenado [21]. Antes de explicar cómo funciona esta técnica mencionaré brevemente el efecto en el que se basa. Este efecto se produce cuando hay una interacción de la luz con la materia y ésta es esparcida; se puede ver como procesos inelásticos entre fotones que colisionan con la materia. Por un lado cuando los fotones inciden sobre el material llegan con una energía $h\nu_0$ de tal manera que después de interactuar con la materia los fotones salen con esta misma energía, es decir se tiene un proceso elástico y a este esparcimiento se le conoce como esparcimiento de Rayleigh. Por otro lado puede ocurrir que los fotones salgan esparcidos con una energía ya sea mayor o menor que la incidente, $h(\nu_0 \pm \nu_{mol})$ en donde la energía $h\nu_{mol}$ puede corresponder a movimientos de los electrones de la molécula, vibraciones de los átomos o iones o a rotaciones moleculares. A las frecuencias de esparcimiento del efecto Raman, $\nu_0 - \nu_{mol}$ y $\nu_0 + \nu_{mol}$ se le denominan frecuencia de Stokes y anti-Stokes respectivamente y hacen referencia a las unidades de la diferencia de los máximos de banda en un espectro de emisión o absorción. Cuando un átomo absorbe un fotón, gana energía y entra a un estado excitado, para que el átomo pueda relajarse de nuevo debe emitir un fotón y así perder energía. Si el fotón emitido tiene una energía menor a la del fotón absorbido, se tiene un desplazamiento de Stokes, en el caso contrario se tendría un desplazamiento anti-Stokes.

La espectroscopía Raman es una técnica que se utiliza para determinar los modos vibracionales de moléculas y propiedades electrónicas de un material. Se utiliza una fuente de luz monocromática que al interactuar con las vibraciones de la molécula resulta en que la energía de los fotones de la fuente de luz (normalmente un láser) se desplacen hacia arriba o hacia abajo. Este desplazamiento en energía da información de los modos vibracionales del sistema. Esta técnica es particularmente útil para el grafeno nuevamente por la ausencia de brecha energética que permite que todas las longitudes de onda incidentes sean resonantes, como consecuencia el espectro Raman contendrá información tanto de la estructura atómica del grafeno como de sus propiedades electrónicas. La dispersión Raman de fonones está en gran parte determinada por cómo los electrones se mueven, interactúan y se dispersan, por esta razón cualquier variación en las propiedades electrónicas de la muestra (debidas a daños, bordes, dopamiento o campos magnéticos) afectarán la posición, ancho e intensidades de las bandas de este espectro [21].

La siguiente figura muestra el espectro Raman típico para una sola capa de grafeno. Aquí observamos 3 bandas denominadas por D, G y G' también conocida como 2D. Cada banda corresponde a una frecuencia vibracional de un enlace del grafeno. El pico G localizado en $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ y el pico 2D en $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ son causados por las vibraciones ópticas en el plano, y fonones de frontera de segundo orden, respectivamente. Ha sido propuesto que se puede utilizar espectroscopía Raman para distinguir entre el número de capas (para hasta 5 capas de grafeno) por la forma, el ancho y la posición del pico 2D. Al aumentar el número de capas de grafeno las bandas o picos que se observan en el espectro Raman se mantienen, con la diferencia que la intensidad de éstos disminuye [18,47].

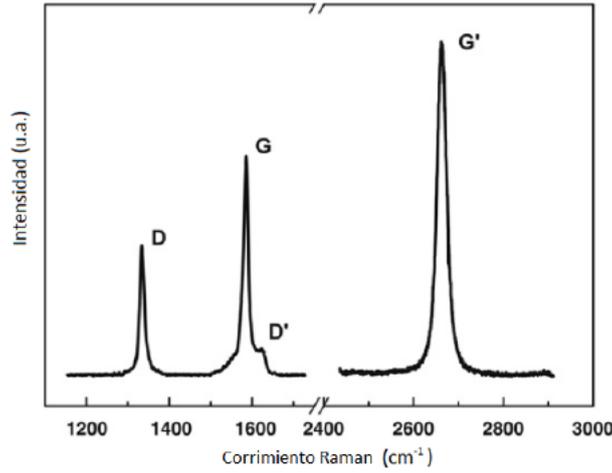


Figura 33: Espectro Raman típico para el grafeno [18].

5.2. Anchos de líneas espectrales

Una distribución Lorentziana tiene la forma [28]:

$$I(\nu) = I_o \left(\frac{\gamma}{4\pi} \right)^2 / [(\nu - \nu_o)^2 + \left(\frac{\gamma}{4\pi} \right)^2] \quad (24)$$

donde I_o es la intensidad de la frecuencia central ν_o del perfil y γ es la constante de amortiguamiento de la radiación relacionada con el tiempo de vida del estado excitado [3].

La forma de la línea y los cambios que ésta sufre nos indican el mecanismo principal de ensanchamiento, mismos que nos indican los perfiles de las líneas espectrales [3].

Recordamos que el ancho de una línea espectral está relacionado con la temperatura y la densidad de electrones de un plasma con las siguientes expresiones respectivamente [57]:

$$\text{Ln} \left[\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{A_{ki} g_k} \right] = - \frac{E_k}{K_B T} + \text{Ln} \left[\frac{CF}{U(T)} \right] \quad (25)$$

con I_{ki} la intensidad de una línea espectral, λ_{ki} la longitud de onda de la misma, A_{ki} su probabilidad de transición, g_k su peso estadístico para el nivel energético superior, E_k la energía del nivel excitado. K_B la constante de Boltzmann, C la concentración de alguna especie de donde provenga la línea espectral, F el factor experimental y $U(T)$ la función de partición. Normalmente el segundo término se desprecia ya que la función de partición nos da la probabilidad de que el sistema está en un estado específico [57].

La siguiente expresión relaciona la densidad de electrones con el ancho a la mitad de la altura (FWHM) de una línea con ensanchamiento Stark [57]:

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = 2w \left(\frac{Ne}{10^{16}} \right) \quad (26)$$

con Ne la densidad de electrones que se calcula a partir del ensanchamiento de Stark de alguna línea aislada y w el parámetro de impacto del electrón [57].

Un perfil de línea gaussiano tiene la siguiente forma [57]:

$$I(\sigma) = \left(\frac{4\text{Ln}(2)}{\pi\Gamma^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-4\text{Ln}(2)(\sigma - \sigma_o)}{\Gamma^2} \right] \quad (27)$$

con $\Gamma = \left(\frac{8KT\text{Ln}(2)}{Mc^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_o$ el ancho a la mitad de la altura (FWHM: *full width at half maximum*), M la masa de la especie y σ_o la longitud de onda central de la transición, este perfil de línea resulta de un ensanchamiento Doppler que se debe al movimiento térmico de los iones o átomos emisores. Este tipo de ensanchamiento tiene un FWHM

$\Delta\lambda_{1/2}^D = (7.16 * 10 \times -7)\lambda(\frac{T}{M})^{\frac{1}{2}}$ con T temperatura de los emisores en K y M el peso atómico en amu [43].

Como se menciona en la sección 1.2.1 el ensanchamiento de línea que surge de la incertidumbre de energías de los estados involucrados en transiciones electrónicas y que se debe a colisiones con especies neutras, resulta en un perfil de línea simétrico Lorentziano que se expresa de la siguiente manera [3]:

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(\sigma - \sigma_o) + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (28)$$

Se menciona en la sección 1.2.1 que el tipo de ensanchamiento que predomina en LIBS es el ensanchamiento de Stark: un nivel energético en un campo eléctrico se divide en sub niveles de acuerdo al valor absoluto del número cuántico m_j que representa el componente z del momento angular total J . En el efecto Stark las transiciones entre niveles de diferente m_j no son simétricas respecto a la posición no perturbada, lo que resulta en una línea desplazada asimétrica. El campo eléctrico que causa el efecto Stark en los plasmas de LIBS resulta principalmente de colisiones con electrones, con pequeñas contribuciones debidas a colisiones con iones. Este tipo de ensanchamiento tiene un FWHM de $\Delta\lambda_{1/2}^S = (2.5 \times 10^{-9})\alpha_{1/2}Ne^{\frac{2}{3}}$ con Ne la densidad de electrones y $\alpha_{1/2}$ un parámetro a la mitad del ancho de la línea de H_β en 4861 Å, que es una línea utilizada en el diagnóstico de plasmas [3, 43].

El ancho de línea con ensanchamiento Stark se puede utilizar para calcular la densidad de electrones en plasmas con la siguiente expresión [3]:

$$\omega_{Total} \sim [1 + 1.75A(1 - 0.75r)](\frac{n_e}{10^{16}}\omega) \quad (29)$$

con A un parámetro que da la contribución de los iones, r la tasa de la distancia promedio entre iones al radio de Debye y ω la mitad del ancho Stark a la mitad de la altura causada por la densidad de electrones [3].

Conforme la masa atómica crece, los anchos de Doppler disminuyen. Incluso para varias líneas fuertes que se originan de niveles superiores que están lejos del límite de ionización, el ensanchamiento de Stark puede dominar. Cabe mencionar que el ancho Doppler únicamente depende de la temperatura absoluta y de la masa atómica de la especie emitida [3]:

$$\Delta\lambda_D = 7.2 \times 10^{-7}(\frac{T}{M})^{\frac{1}{2}}\lambda_o \quad (30)$$

con M la masa atómica.

5.3. Notación de espectros

Para comenzar el análisis de espectros el primer paso es convertir la digitalización de éstos de un formato **.spe** a un **.txt**. Es importante mencionar que cada uno de los espectros obtenidos tenían la siguiente notación:

$$GG - r1200 - CWL285 - gd200ns - gw10\mu s - g1 - p1 - 4 - 1$$

Previo el análisis del vidrio con y sin grafeno se realizaron diversos análisis para el vidrio solo. En este caso nuestra nomenclatura era:

$$G - r1200 - CWL285 - gd200ns - gw10\mu s - g1 - 1acc$$

donde *1acc* se refiere al número de acumulaciones que se hicieron. El objetivo de este análisis fue determinar el umbral de energía de ablación del vidrio solo, determinamos que este umbral depende del número de pulsos y no nos era útil hacer acumulaciones. En el apéndice 5.3 se muestra una tabla que indica a qué se refieren cada uno de estos términos.

A continuación presento una tabla que indica a qué se refiere cada elemento en la notación de los espectros con los que trabajamos. Estos elementos fueron importantes para analizar los espectros que obtuvimos.

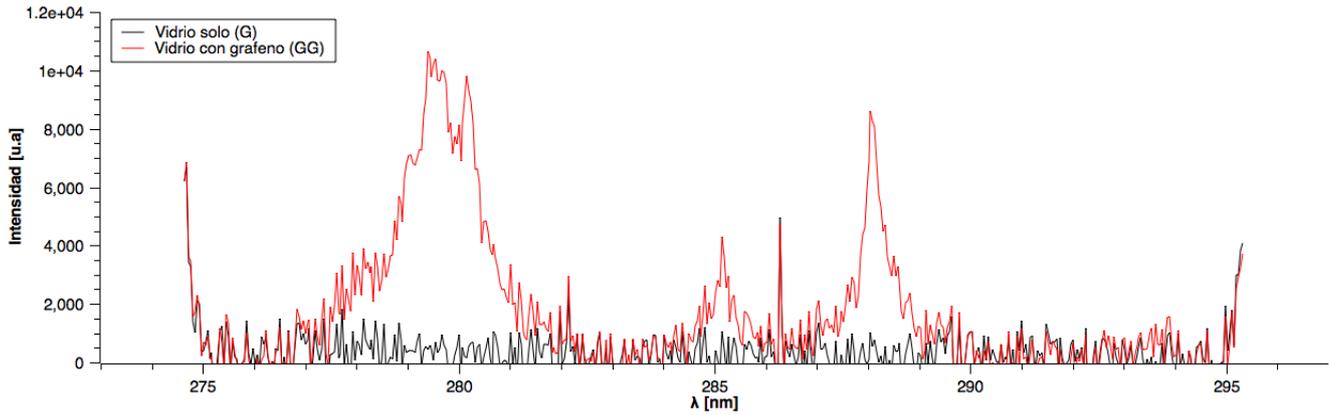
Nomenclatura	Significado
G o GG	Indica si estamos trabajando con vidrio limpio (G: glass) o con grafeno (GG: glass + graphene)
r	Indica la red con la que se está trabajando
CWL	“central wavelength” indica en qué región del espectro estamos. Junto con la información de la red se puede determinar cuántos nanómetros estamos observando.
GD	Gate delay: tiempo de retraso entre el pulso láser y el detector
GW	Gate width: tiempo de exposición o de apertura del detector
g	Ganancia: proceso en el cual el medio transfiere parte de su energía a la radiación electromagnética emitida lo que provoca un aumento en la potencia óptica.
p1-4-1	Número de pulso con el que trabajamos. En este caso obtuvimos 4 pulsos y nuestro espectro corresponde al primero de esos cuatro.

Tabla 5.1: Nomenclatura de espectros

5.4. Segunda comparación entre diferentes energías de ablación con rejilla de $1200 \frac{l}{mm}$

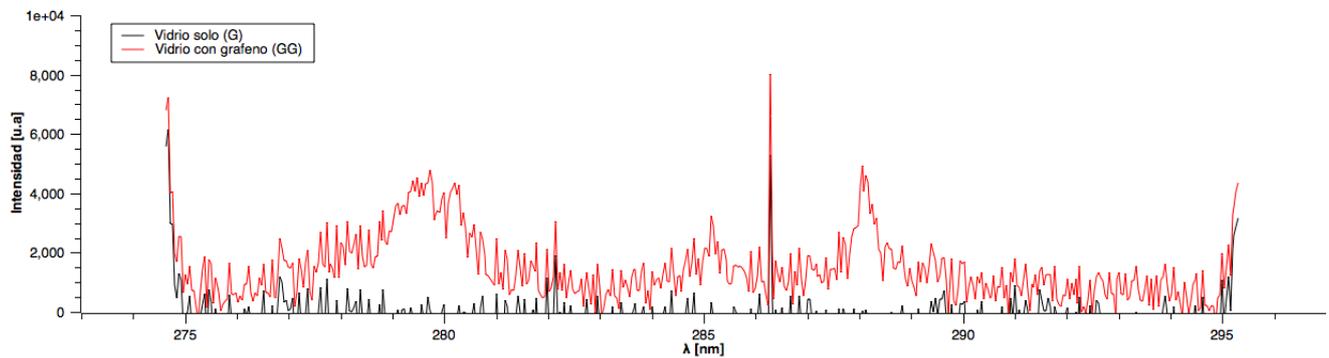
Los siguientes espectros muestran nuevamente una comparación entre tres energías diferentes ahora con mayor resolución (red de $1200 \frac{l}{mm}$):

G y GG: CWL 285nm, E=60.4+/-1.6mJ, GW=200ns, GD=10μs, red 1200, g30, p1



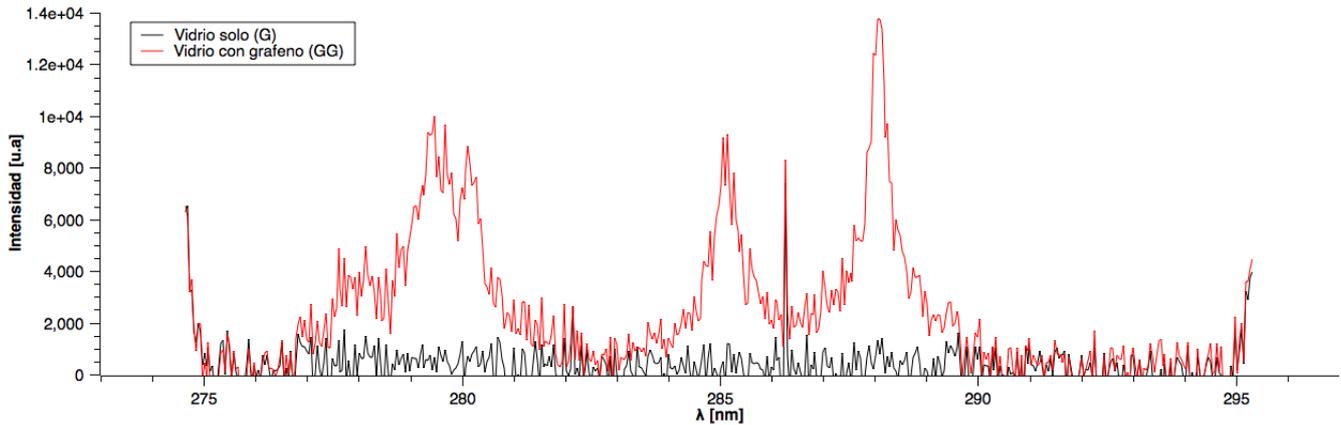
(a) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) con $E=60.4 \pm 1.6\text{mJ}$

G y GG: CWL 285nm, E=52.3+/-2.3mJ, GW=200ns, GD=10μs, red 1200, g30, p1



(b) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) con $E=52.3 \pm 2.3\text{mJ}$

G y GG: CWL 285nm, E=44.9+/-2.2mJ, GW=200ns, GD=μs, red 1200, g130, p1



(c) Espectro para vidrio solo (G-negro) y con 6 a 7 capas de grafeno (GG-rojo) con $E=44.9 \pm 2.2\text{mJ}$

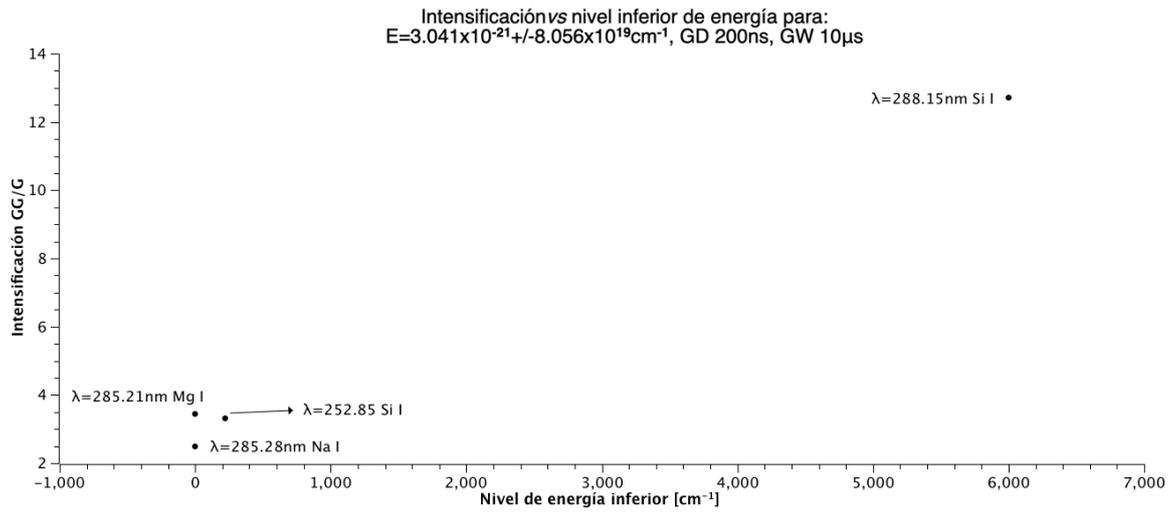
Figura 34: Comparación de espectros de un vidrio limpio y con 6 a 7 capas de grafeno con tres energías diferentes y red de $1200 \frac{l}{mm}$

A diferencia de la figura (fig 26) aquí no se ve claro el aumento de intensidad del vidrio con grafeno conforme aumenta la energía, ya que esperaríamos que para una energía de $52.3 \pm 2.3 \text{ mJ}$ (fig 34b) la intensidad fuera mayor que para una energía de $44.9 \pm 2.2 \text{ mJ}$ (fig 34c). Estos dos valores de energías son cercanos, por lo que podemos atribuir las diferencias en intensidades que obtenemos a las ganancias: para el caso de menor energía (fig 34c) trabajamos con una ganancia de 130, mientras que con mayor energía (fig 34b) nuestra ganancia fue menor. También es importante recalcar que en ninguno de estos tres espectros observamos intensidad para el vidrio solo. Haciendo una comparación entre los dos conjuntos de espectros presentados podemos decir que los parámetros experimentales que determinan estos resultados, además de la energía, son los parámetros temporales, es decir el tiempo de detección (*gate width*) y el tiempo de retraso (*gate delay*). Los espectros de la figura 26 fueron tomados con una ventana de detección y un tiempo de retraso de $1 \mu\text{s}$, los espectros de la figura 34 fueron tomados con una mayor ventana de detección ($\text{GW}=1$

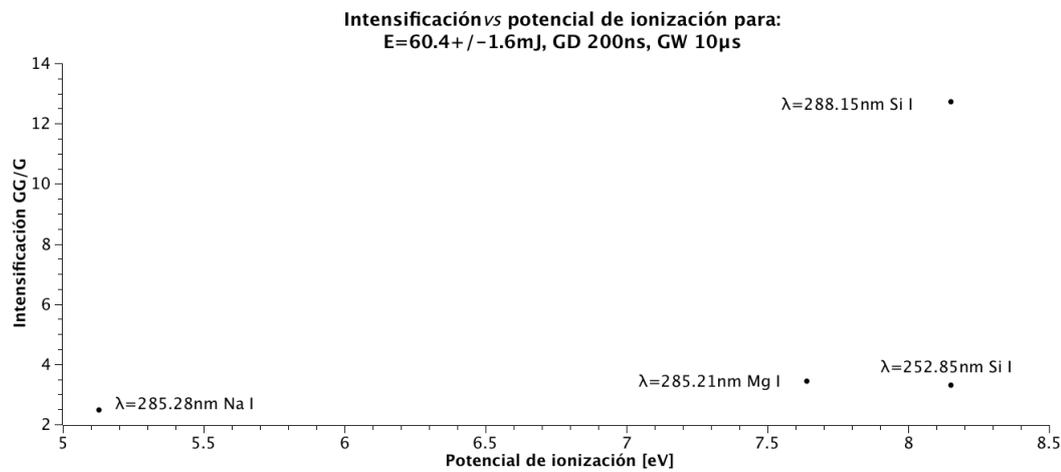
μs) pero el tiempo de retraso fue menor, es decir el plasma se formó antes ($GD=200$ ns). La discusión del efecto de estos parámetros sobre los espectros se discute con detalle en la sección de resultados, sin embargo podemos decir que una mayor ventana de detección resulta en espectros más ruidosos.

5.5. Relaciones entre intensificación y características de líneas espectrales

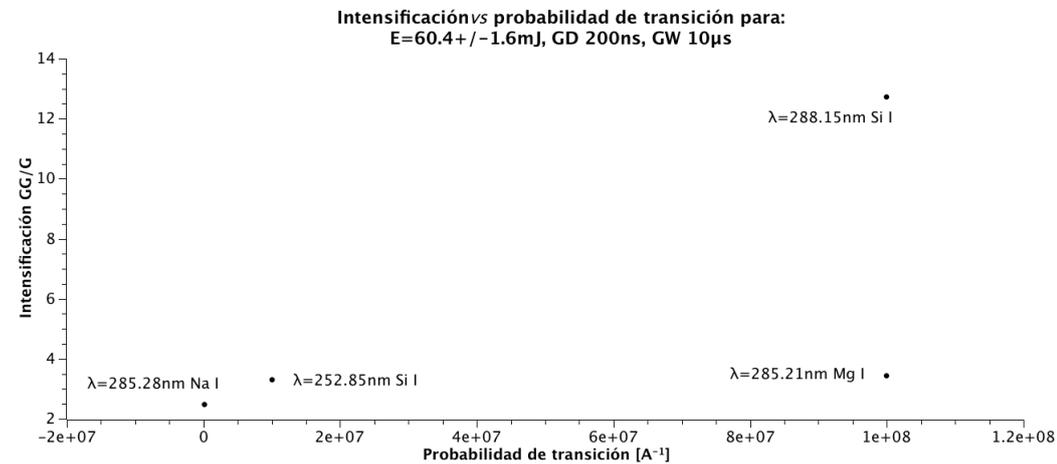
A continuación presento un conjunto de tres gráficas para $E=60.4\pm 1.6$ mJ con $GD=200$ ns y $GW=10$ μs que muestran la relación entre intensificación de distintas líneas espectrales en función de nivel inferior de energía, potencial de ionización y probabilidad de transición.



(a) Intensificación vs E_{inf}



(b) Intensificación vs potencial de ionización



(c) Intensificación vs A_{ij}

Figura 35: Relaciones de intensificación con nivel de energía inferior (a), potencial de ionización (b) y probabilidad de transición (c) para $E=60.4 \pm 1.6 \text{ mJ}$, $\text{GD}=200 \text{ ns}$ y $\text{GW}=10 \mu\text{s}$

Aquí muestro las relaciones entre intensificación y nivel inferior de energía, potencial de ionización y probabilidad de transición únicamente para las líneas espectrales con $E=60.4 \pm 1.6 \text{ mJ}$, $\text{GD}=200 \text{ ns}$ y $\text{GW}=10 \mu\text{s}$, ya que ni para las líneas con $E=44.9 \pm 2.2 \text{ mJ}$, $\text{GD}=200 \text{ ns}$ y $\text{GW}=10 \mu\text{s}$ y las líneas con $E=60.4 \pm 1.6 \text{ mJ}$, $\text{GD}=1 \mu\text{s}$ y $\text{GW}=10 \mu\text{s}$ tampoco obtuvimos información.

A partir de la figura anterior (35) observamos que no parece haber ninguna relación entre cuánto intensifica una línea

espectral específica (es decir, su intensificación) y su nivel inferior de energía (es decir, el que sea o no línea resonante no afecta la intensificación), su potencial de ionización y su probabilidad de transición. De este análisis podemos argumentar entonces que la intensificación de líneas espectrales para vidrio con carbono, depende principalmente de la energía de radiación, de los tiempos de retraso y de detección.

5.6. Barrido en un rango de energía de 20 mJ a 120 mJ con todos los puntos obtenidos (vidrio con grafeno)

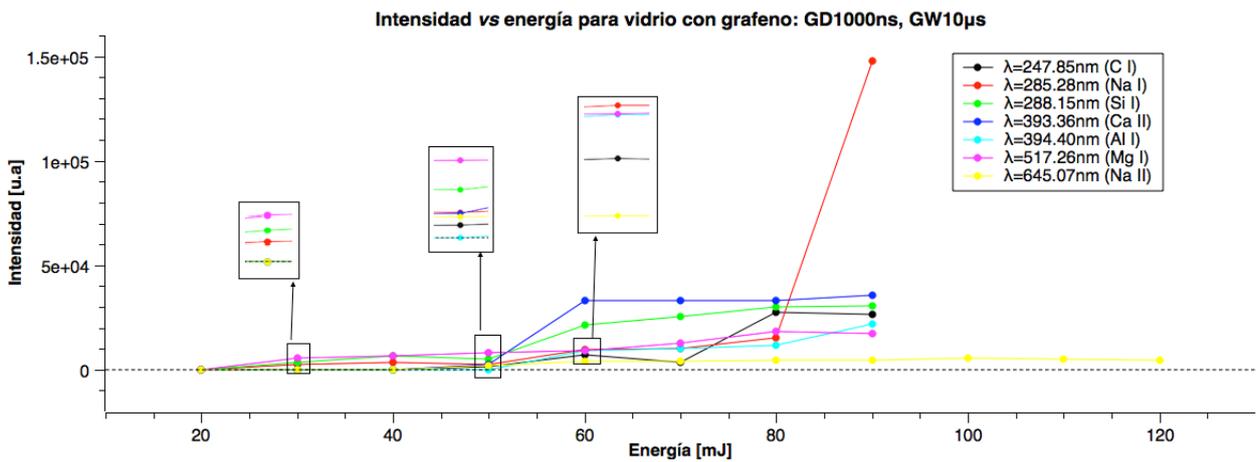


Figura 36: Intensidad vs gate delay para vidrio con capas de grafeno para todos los puntos

5.7. Barrido temporal de varias líneas espectrales (vidrio con grafeno)

Muestro a continuación el barrido temporal de 9 líneas espectrales provenientes del vidrio con grafeno.

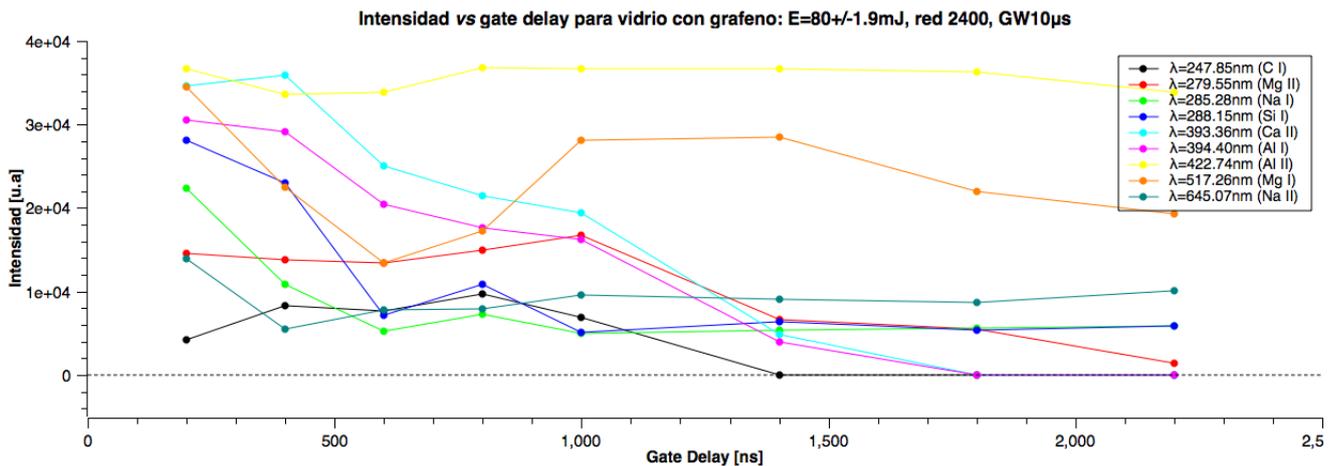
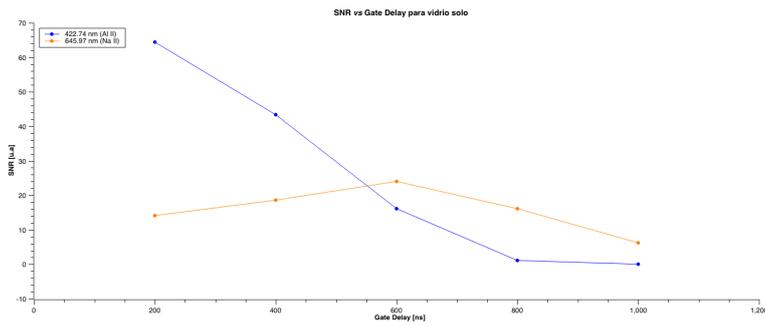


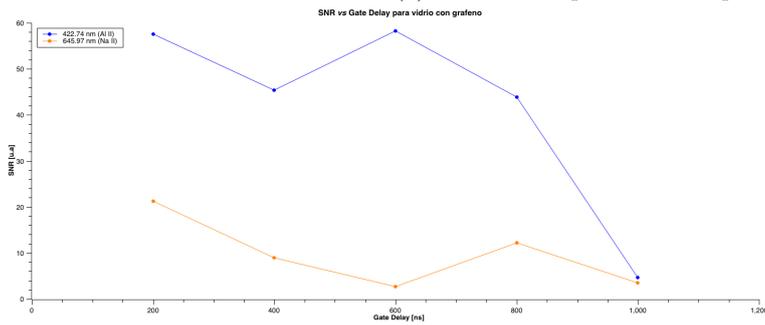
Figura 37: Intensidad vs gate delay para vidrio con capas de grafeno de 9 líneas espectrales

Nos enfocamos en la línea espectral del carbono C I en $\lambda = 247.85$ nm (línea negra) y observamos, como menciona en la sección de Resultados, que la mayor intensidad está en en 800 ns tiempo para el cual otras líneas espectrales son más visibles (es decir, son más intensas).

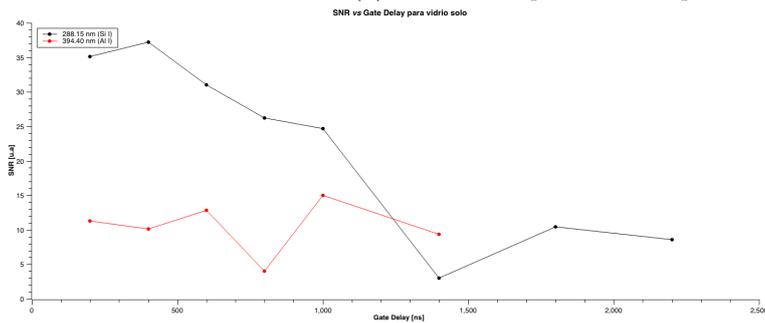
5.8. Relaciones SNR en función del tiempo de retraso



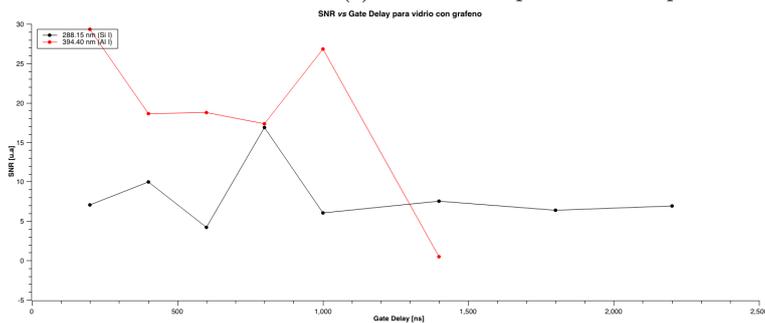
(a) SNR vs tiempo de retraso para iones en vidrio solo



(b) SNR vs tiempo de retraso para iones en vidrio con grafeno



(c) SNR vs tiempo de retraso para neutros en vidrio con grafeno



(d) SNR vs tiempo de retraso para neutros en vidrio con grafeno

Figura 38: Relaciones entre SNR y tiempo de retraso para vidrio solo ($E=150\pm 1.5$ mJ) y para vidrio con grafeno ($E=80\pm 1.9$ mJ)

Bibliografía

- [1] Miziolek, Palleschi, Schechter. “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Fundamentals and Applications”, Cambridge, 2006,
- [2] Bittencourt J.A, “Fundamentals of Plasma Physics”, tercera edición, Springer, 2004
- [3] Cremers, Radziemski, “Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy”, John Wiley and Sons, Ltd, 2006
- [4] Rezaei Fatemen, “Optically thick-laser induced plasmas in spectroscopy analysis” , Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions, 2016
- [5] Gerhard, Hermann, Mercadier, Loewenthal, Axente, Luculescu, Sarnet, Sentis, Viöl, “Quantitive analysis of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon”, Spectrochimica Acta Part B 101 (2014) 32-45
- [6] Linde, Schüler, “Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction”, recibido 1995, J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 13, No. 1/2016
- [7] Koral, Dell’Aglío, Gaudiuso, Alrifai, Torelli, De Giacomo, “Nanoparticle-Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy for the noninvasive analysis of transparent samples and gemstones”, 2018, Talanta 253-258
- [8] De Giacomo, Dell’Aglío, Gaudiuso, Koral, Valenza, “Perspective on the use of Nanoparticles to improve the LIBS analytical performances: Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy (NELIBS)”, J. Anal At. Spectrom. 2016
- [9] F Hubenthal, “Noble Metal Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties”, Elsevier, Alemania, 2016
- [10] Jiacen Liu, Zongyu Hou, Tianqi Li, Yangting FGU, Zhe Wang, “A comparative study of nanoparticle-enhanced laser induced breakdown spectroscopy”, J. Anal At. Spectrom, 2020
- [11] Dell’Aglío Alrifai, De Giacomo, “Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy (NELIBS), a first review”, Elsevier, Spectrochimica Acta Part B 148 (2018) 105-112
- [12] Sánchez-Aké, García-Fernández, Benítez, de la Mora, Villagrán-Muniz, “Intensity enhancement of LIBS of glass by using Au thin films and nanoparticles”, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018
- [13] De Giacomo, Dell’Aglío, De Pascale, M Capitelli, “From single to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples”, Elsevier, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007
- [14] Wu, Cheung, “Resonance-Enhanced Laser-Induced Plasma Spectroscopy for Multielement Analysis in Laser Ablative Sampling”, Applied Spectroscopy Vol55, 2001
- [15] Fu, Hou, Wang, “Physical insights of cavity confinement enhancing effect in laser-induced breakdown spectroscopy”, Optics Express Vol24, 2016
- [16] Zhou, Li, Shen, Chen, Long, “Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge”, Optics Express Vol18, 2010
- [17] Tognoni, Cristoforetti, Legnaioli, Palleschi, “Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art”, Elsevier, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010
- [18] Benítez Benítez José Luis, tesis para obtener el grado de doctor “Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno”, 2016
- [19] Nair, Blake, Grigorenko, Novoselov, Booth, Stauber, Peres, Geim, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene”. Brevia, Science Magazine, 2008

- [20] Geim, Novoselov, “The rise of graphene”, *Nature Materials*, Vol6, 2007
- [21] Ferrari, Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene”, *Nature Nanotechnology*, 8, 2013
- [22] Heinz-Helmut Perkampus, “UV-VIS Spectroscopy and its Applications”, Springer Laboratory, 1992
- [23] Adhikari, Perello, Biswas, Ghosh, Van Luan, Park, Yao, Rotkin, Hee Lee, “Determining the Fermi level by absorption quenching of monolayer graphene by charge transfer doping”, *Nanoscale*, vol44, 2016
- [24] Silfvast T. William, “Laser Fundamentals”, segunda edición, Cambridge University Press, Reino Unido, 2004
- [25] Kunze Hans-Joachim, “Introduction to Plasma Spectroscopy”, Springer Series on Atomic, Optical and Plasma Physics, 2009
- [26] Aragón, Aguilera, “Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods”, Elsevier, *Spectrochimica Acta Part B*, 2008
- [27] Karazi, Ahad, Benyounis, “Laser Micromachining for Transparent Materials”, Elsevier, 2017
- [28] Bolaños Puchet Marduk, tesis para obtener el título de físico, “Espectroscopía de rompimiento inducido por láser en configuración de dos blancos ortogonales”, 2010
- [29] Selvakumar, Biswas, Krupanidhi, Barshilia, “Enhanced optical absorption of graphene-based heat mirror with tunable spectral selectivity”, Elsevier, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 186 (2018), 149-153
- [30] Adhikari, Perello, Biswas, Ghosh, Van Luan, Park, Yao, Rotkin, Hee Lee, “Determining Fermi level by absorption quenching of monolayer graphene by charge transfer doping”, *Nanoscale*, 2016
- [31] Owen Tony, “Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy”, Agilent Technologies, Alemania, 2000
- [32] Endo, Linuma, “Atomic Beam Spectroscopy-Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry”, segunda edición, Academic Press, 2010
- [33] J.L. Shohet, “The Local Thermal Equilibrium Model-Encyclopedia of Physical Science and Technology”, tercera edición, Academic Press, 2001
- [34] Cremers, Radziemski, “Laser-Induced Plasmas and Applications”, Taylor and Francis, 1989
- [35] Aviles Flores Juan Manuel, reporte técnico para obtener el título de ingeniero en nanotecnología “Depósito de multicapas de grafeno por CVD”, 2020
- [36] Operating Instructions. Acton Research Corporation. Spectra-Pro 500i
- [37] “NIST: Atomic Spectra Database Lines Form”, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/linesform.html>
- [38] “Atomic Spectral Line Database from CD-ROM 23 of R.L Kurucz”, <https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [39] Amamou, Bois, Ferhat, Redon, Rossetto, Ripert, “Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 77, 2003.
- [40] Houm Zhang, Zhao, Wang, Zhang, Ma, Dong, Yin, Xiao, Jia, “Mechanisms and efficient elimination approaches of self-absorption in LIBS”, *Plasma Sci. Technol.* 21, 2019
- [41] Aguilera, Aragón, “Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption”, *Spectrochimica Acta Part B* 63, 2008
- [42] Tang, Li, Hao, Tang, Zhu, Guo, Li, Zeng, Duan, Lu, “Multielemental self-absorption reduction in laser-induced breakdown spectroscopy by using microwave-assisted excitation”, *Optics Express*, vol26, número 9, 2018
- [43] “Basic Atomic Spectroscopic Data. References and Notes for Carbon (C)”, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/carbontable7.htm#J66>
- [44] Mauro John C, “Grand challenges in glass science”, *Frontiers in materials*, 2014
- [45] Franssila Sami, “Introduction to Microfabrication”, segunda edición, editorial Wiley, Reino Unido, 2004

- [46] Kolli, Hamidouche, Bouaouadja, Fantozzi, "HF etching effect on sandblasted soda-lime properties", *ElSevier Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009)
- [47] Zhu, Murali, Cai, Li, Suk, Potts, Ruoff, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications", *Advanced Materials*, 22, 2010
- [48] Balandin Alexander A. "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials", *Nature Materials*, Vol10, 2011
- [49] Li, Xia, Zhang, Li, Takahashi, Zhang, "Measurement of specific heat and thermal conductivity of supported and suspended graphene by a comprehensive Raman optothermal method", *Nanoscale Royal Society of Chemistry*, 2017
- [50] Ojrzynska, Wroblewska, Judek, Malolepszy, Duzynska, Zdrojek, "Study of optical properties of graphene flakes and its derivatives in aqueous solutions", *Optical Express*, Vol28, No5, 2020
- [51] Zerenska-Chudek, Lapinska, Wroblewska, Judek, Duzynska, Pawlowski, Witowski, Zrodej, "Study of the absorption coefficient of graphene-polymer composites", *Nature Scientific Reports*, 2018
- [52] Chaudhary, Haider Rizci, Ali, "Laser-Induced Plasma and its Applications", *Plasma Science and Technology Progress in Physical States and Chemical Reactions*, capítulo 10, 2016.
- [53] Chen F. Francisi, "Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Volume 1: Plasma Physics", segunda edición, editorial Plenum Press, capítulo 1, 1984.
- [54] Bäuerle Dieter, "Laser Processing and Chemistry", cuarta edición, editorial Springer, capítulo 12, 1996
- [55] Cristoforetti, De Giacomo, Dell'Aglio, Legnaioli, Tognoni, Palleschi, Omenetto, "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion", *ElSevier, Spectrochimica Acta Part B* 65, 2010
- [56] He Guangsheng, Liu H. Song, "Physics of Nonlinear Optics", editorial World Scientific, 1999
- [57] Abdelhamid, Attia, Harith, "Significance of the nano-shapes in nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy", *J. Anal. Al. Spectrom*, 2020
- [58] Stefanuk, Sánchez-Aké, Benítez, Depablos-Rivera, García-Fernández, Negrete-Aragón, Villagrán, "Laser induced breakdown spectroscopy enhancement of glass by few-layer graphene coating", *Elsevier, Spectrochimica Acta Part B*, 2020
- [59] Wolfe L. William, "Introduction to Imaging Spectrometers" editorial SPIE Press, capítulo 4, 1997
- [60] Saleh, Teich, "Fundamentals of Photonics", editorial Wiley and Sons, capítulo 14, 2001
- [61] Pierson Hugh, "Handbook of Chemical Vapor Deposition: principles, technology and applications", editorial William Andrews, capítulos 1, 2, 2012
- [62] Sun, Yuan, Gao, Yangm Chhowalla, Gharahcheshmeh, Gleason, Choi, Hong, Liu, "Chemical vapour deposition", *Nature Reviews. Methods Primers*, 2021
- [63] Abdel-Harith, Elhassan, Abdel-Salam, Ali, "Back-reflection-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy (BRELBS) on transparent materials: Application on archaeological glass", *ElSevier, Analytica Chimica Acta* 1184, 2021
- [64] Stratis, Eland, Angel, "Enhancement of Aluminium, Titanium and Iron in Glass using Pre-ablation Spark Dual-Pulse LIBS", *Applied Spectroscopy*, Volumen 54, número 12, 2000
- [65] Tognoni, Cristoforetti, "Signal and noise in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: an introductory review", *Elsevier, Optics and Laser Technology* 79 (2016), 164-172
- [66] Álvarez-Trujillo, Ferrero, Laserna, "Preliminary studies on stand-off laser induced breakdown spectroscopy detection of aerosols", *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, 2008