



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

AMPLIFICACIÓN DE INTENSIDAD DE
ESPECTROSCOPÍA POR ROMPIMIENTO
INDUCIDO POR LÁSER INCREMENTANDO
LA ABSORCIÓN DEL OBJETIVO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

P R E S E N T A :

ISAAC EDMUNDO LÓPEZ CALDERÓN



TUTOR

MAYO VILLAGRÁN MUNIZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Índice general

Índice general	II
1 Introducción	5
1.1. Trabajos previos y motivación	5
1.2. Secciones	8
2 Espectroscopía por rompimiento inducido por láser	10
2.1. Contexto histórico	10
2.2. Espectroscopía de emisión atómica (AES)	12
2.3. Espectroscopía por Rompimiento Inducido por Láser (LIBS)	13
2.4. Ablación en sólidos y uso de líquidos	25
3 Arreglo Experimental	32
3.1. Arreglo LIBS	32
3.2. Perfilometría	35
4 Resultados y Análisis	36
4.1. Rugosidad	36
4.2. Espectros de líquidos utilizados	38
4.3. LIBS en aluminio solo y utilizando líquidos	40
5 Conclusiones y Trabajo Futuro	48
6 Bibliografía	50
A Parámetros de perfilometría	53

«*Fiat lux*»

Agradecimientos

Al Dr. Mayo Villagrán Muniz por la dirección de esta tesis, por su paciencia y el apoyo brindado desde un inicio recordándome el gusto por esta ciencia y todo lo que nos tiene por ofrecer. Gracias por todas sus enseñanzas.

A los miembros de mi Comité Tutor y de mi Jurado por la supervisión de este trabajo de tesis: Dra. Osmary Lissette Depablos Rivera, Dra. Citlali Sánchez Aké, Dr. Jesús Garduño Mejía y M. en C. José Luis Pérez Mazariego. Gracias por su dedicación y tiempo en sus comentarios y observaciones acertadas para refinar este trabajo. Un especial agradecimiento a todo el laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del ICAT, tanto doctores como compañeros, por su tan valiosa colaboración y disposición en todo momento en el desarrollo de esta tesis. Mostrando el valor de hacer ciencia en conjunto.

Agradezco el apoyo financiero otorgado por Proyectos PAPIIT-DGAPA-UNAM-IG100418.

A mis compañeros de laboratorio Gina y Fernando, por recibirme desde un inicio cálidamente y crecer juntos en nuestros experimentos y vidas. A la Dra. Karen Volke por incentivar mi gusto y fascinación por la rama de óptica con sus enriquecedoras clases, a la Dra. Citlali Sánchez por siempre recibir y responder mis dudas tanto como alumno como tesista. A la Dra. Osmary Depablos, por su calidez y siempre disposición en auxiliar, en especial para la obtención de perfiles de rugosidad para este trabajo. A la Dra. Bety de la Mora, por sus tan atinados consejos tanto académicos como personales, y quien me auxilió en todo momento en los manejos de químicos para este proyecto. Al Dr. Tupak García, por su siempre ojo crítico que nos hace no conformarnos con menos, además de proveer con su particular ingenio múltiples dispositivos y arreglos que auxiliaron la obtención de espectros de absorción y montajes útiles para este trabajo.

En resumen, gracias a todo este Laboratorio, por ser cómo son. Porque encontré ahí no solo un eficiente grupo de investigación de frontera, sino igual un equipo que trabaja como una familia. Siendo para mi todo lo que un laboratorio que se dedique a hacer ciencia debería apelar a ser.

Mi más profundo y querido agradecimiento es para mi familia. Para mis hermanos, Elda y Omar, por siempre estar. Por alentarnos, por ser mutuamente nuestros modelos a seguir y encontrar nuestro hogar no donde vivamos, sino donde nos encontremos. Y a mi madre, Rebeca, porque tu fuiste y sigues siendo mi principal inspiración en lograr lo que uno se proponga en medio de la adversidad. Siempre con la frente en alto, mis manos tomadas a ustedes y mi corazón enraizado a Dios.

Gracias por todo.

Resumen

Esta tesis está orientada a la búsqueda y análisis de técnicas para incentivar la amplificación de señales espectrales por medio de líquidos mientras se hace uso de la técnica LIBS. Teniendo como objetivo principal el determinar un factor de amplificación en la señal utilizando agua ionizada y Rodamina 6G como líquidos intermediarios en nuestro arreglo. Primeramente se prepararon las muestras a ablacionar de láminas de aluminio y se utilizó un perfilómetro óptico para hacer un barrido superficial para la medición de diversas rugosidades para estandarizar el experimento.

Se analizaron los espectros de absorción del agua ionizada y Rodamina 6G para considerar su uso en este experimento teniendo en cuenta la longitud de onda que emite el láser a utilizar. Posteriormente en un arreglo óptico mediante un láser de granate de itrio y aluminio ($Y_3Al_5G_{12}$) dopado con neodimio, usualmente abreviado láser Nd:YAG, en un umbral de energía de 6 a 75 mJ se tomaron perfiles espectroscópicos de las láminas de aluminio con y sin líquidos. Resultando en los análisis elementales de los diversos espectros obtenidos en los distintos casos propuestos, pudiendo así realizar una comparativa en búsqueda de amplificación.

Considerando los espectros resultantes de las muestras secas y con líquidos mencionados se obtuvo una amplificación con un factor de 1.6 a 2.6 de magnitud. Se analizaron estos resultados, así como igual comparamos esta amplificación con otros métodos que permiten la amplificación de la señal espectral. Finalmente, en esta tesis se plantea una propuesta sobre qué se puede mejorar en este experimento para un mayor refinamiento en su ejecución y por ende en lograr obtener un mayor factor de amplificación en futuros usos de esta técnica.

1 Introducción

Introducción

En esta sección hablaremos brevemente del camino a esta investigación, del por qué hacer uso de las técnicas aquí ejecutadas y una introducción de los resultados de este experimento. También se incluye un breviario de lo que se abordará en cada sección de esta tesis.

1.1. Trabajos previos y motivación

La técnica de espectroscopía por rompimiento inducido por láser (LIBS por sus siglas en inglés) consiste, grosso modo, en irradiar un material que se denomina como objetivo con un pulso láser para inducir un plasma. La luz de este plasma es descompuesta en su espectro de emisión permitiéndonos obtener un análisis cualitativo y cuasi-cuantitativo acerca de la composición elemental del objetivo. Esta técnica ha sido utilizada desde hace múltiples años y día con día siguen realizándose investigaciones y aplicaciones para diversas ramas científicas (Sección 2).

Por lo mismo, la búsqueda de amplificar la señal que se puede obtener experimentalmente de esta técnica tampoco es nada nuevo, pudiendo encontrar en trabajos más recientes publicados en 2016 el depósito de gotas de una solución coloide con nanopartículas de oro como método para la amplificación de esta señal (NELIBS) [1]. En 2018 se reportó con la implementación de estas mismas nanopartículas, pero ahora utilizando monocapas de oro en lugar de gotas [2]. En ambos casos se encontró amplificación en la señal de al menos un orden de magnitud mayor (a diferencia de si no se hubieran utilizado las nanopartículas). De igual manera diversos trabajos [4, 5, 6] han ahondado en el análisis del uso de líquido, tales como agua destilada. Usando estos líquidos en cantidades de microlitros como herramienta para facilitar la remoción de material, así como para reducir el umbral de ablación en el experimento en cuestión [7]. Mismos trabajos en los cuales ahondaremos posteriormente.

Por otro lado, existen técnicas más sencillas y baratas con las que se han realizado análisis e investigaciones, similares. Tales como la implementación de grafeno depositado en monocapas en la superficie de vidrios para la observación de las líneas atómicas del objetivo sin afectarlo o dañarlo significativamente [3].

En esta tesis se plantea la implementación de líquidos como medio para inducir la amplificación de la señal LIBS en los objetivos a ablacionar. A diferencia de la técnica que involucra el uso de nanopartículas o capas de grafeno, este método conllevaría un mínimo de preparación del material a utilizar. Se parte de la idea de implementar líquidos con un espectro de absorción caracterizado e irradiarlos con un láser que emita en su mismo intervalo espectral. Esperando de esta manera a que el líquido absorba la mayor cantidad posible de energía del pulso incidente resultando en una señal LIBS amplificada.

Las motivaciones detrás de este proyecto son expresadas a continuación. Primeramente, este experimento se llevó a cabo en el Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del ICAT, UNAM. Mismo laboratorio vanguardista en la temática de LIBS y cuyos investigadores han estado detrás de estas investigaciones utilizando nanopartículas de oro y grafeno para la amplificación de señales. En un esfuerzo de teorizar nuevas maneras para obtener estos resultados, se ha buscado diversificar la investigación sobre qué parámetros cambiar en las técnicas ya existentes (como utilizar capas delgadas de grafeno en lugar de nanopartículas) o buscar implementar medios completamente distintos como los que se presentan en esta tesis.

Por otro lado, la idea y motivación detrás de esta tesis es lograr proveer una manera alterna, sencilla y barata de obtener las amplificaciones de señales LIBS. Ya que no todos los laboratorios pueden disponer de la implementación de nanopartículas de oro o soluciones de grafeno para sus experimentos. Así como las complicaciones que conlleva el utilizar esta técnica en pruebas de campo fuera de un laboratorio sin aparatos especializados. Dado que existen pistolas láser que logran implementar el análisis elemental en terreno abierto en tiempo real [8], este proyecto propone una herramienta útil al adicionar un medio que permite obtener señales LIBS más claras por medio de la amplificación, sin necesidad de aumentar la densidad de energía inducida (que conllevaría el riesgo adicional de comprometer el material a analizar).

La técnica propuesta en esta tesis satisface el ser sencilla y barata. Teniendo nuestro objetivo de cuantificar la amplificación obtenida mediante el uso de líquidos. Resultando en un buen primer paso en el camino de refinar una técnica alterna que es fácil de implementar tanto en un laboratorio como en campo abierto para su uso.

1.2. Secciones

En la **Sección 2** de esta tesis se ahondará en las bases teóricas y el trasfondo histórico de la técnica de espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS). Repasando brevemente los parámetros fundamentales de la irradiación láser pulsada, así como la fenomenología de la ablación del material irradiado. Parámetros que son necesarios tener presente para un buen manejo de los equipos y obtener los espectros (atómicos o moleculares) deseados.

De igual manera se complementará con una breve introducción al funcionamiento óptico del perfilómetro utilizado, así como de los parámetros de medición de nuestro interés. Esto porque parte esencial de nuestro experimento es que sea reproducible. Considerando que tratamos con la deposición de líquidos, estas gotas depositadas pueden deformarse con mucha facilidad según el perfil topográfico de la muestra en las que son colocadas (placas de aluminio en nuestro caso). Siendo el aluminio el reportado con líneas espectrales características alrededor de 394.4 nm según la base de datos del NIST [9]. Por lo que nos dedicaremos a buscar una manera de volver reproducible este experimento buscando distintos tratamientos para las superficies de las placas de aluminio utilizadas, garantizando un depósito de gotas reproducible. De ahí nuestro interés en el análisis topográfico con el uso y entendimiento de un perfilómetro.

Posteriormente en la **Sección 3** se hablará brevemente del arreglo experimental utilizado. Se presenta un diagrama de un arreglo LIBS base acompañado de una descripción del camino óptico del pulso láser desde que es irradiado por un láser Nd:YAG hasta que se induce la ablación del material a analizar. Describiendo el cómo descomponemos y analizamos esta luz con los aparatos correspondientes.

Después de ello en la **Sección 4** hablaremos sobre los resultados obtenidos en los perfiles topográficos de las distintas placas de aluminio y cómo se tomó una decisión sobre cuál tratamiento superficial fue el idóneo para este experimento. Prosiguiendo entonces con la técnica LIBS, utilizando los distintos líquidos ya caracterizados según su espectro de absorción óptica. Reportaremos los resultados obtenidos de las pruebas de LIBS con las placas de aluminio solas (sin ningún líquido) para posteriormente compararlas con la implementación de las gotas depositadas de agua ionizada y Rodamina 6G. Logrando así obtener un factor de amplificación característico de cada líquido.

Finalmente en la **Sección 5** hablaremos sobre las conclusiones que estos resultados nos reflejan. Aunque se obtuvo una pequeña amplificación comparada con otros trabajos previos, se destacan las ventajas de la aplicación de este método sobre el resto. Se proponen sugerencias para pruebas pertinentes que pueden refinar esta técnica, así como qué estudios podrían ser sucesores para este método de amplificación.

2 Espectroscopía por rompimiento inducido por láser

2.1. Contexto histórico

Desde la asimilación en el siglo XIX sobre el hecho de que cada elemento emite luz en distintos colores, el camino de la evolución y desarrollo de las técnicas espectroscópicas ha sido largo y escabroso. Transitando desde la invención del primer láser pulsado en 1960 por Ted Maiman hasta la aplicación de la técnica espectroscópica de rompimiento inducido por láser (*LIBS* por sus siglas en inglés) en la misión espacial en Marte de los 2000s [10].

La técnica LIBS ha mostrado su prevalencia por poco más de medio siglo en las técnicas espectroscópicas contemporáneas y esto puede deberse a diversas razones. En parte puede ser por su sencilla ejecución, usando tanto en sus arreglos experimentales como en su teoría la comprensión de óptica geométrica, una de las ramas más antiguas del quehacer científico [11].

En parte de igual manera por crecer en un contexto científico donde la física cuántica ya estaba estableciéndose en teoría y práctica, permitiendo de esta manera refinar los láseres pulsados (herramienta intrínseca de esta técnica) y reducir cada vez más la ventana temporal de cada pulso (**Sección 2.3**), evolucionando desde los láseres continuos hasta los láseres pulsados que hoy en día alcanzan velocidades de emisión en femtosegundos [12].

2.1. CONTEXTO HISTÓRICO

O, por último, quizás su prevalencia puede deberse en parte a su muy amplia aplicación a las diversas ramas científicas más allá de la óptica. Siendo posible emplear la técnica LIBS en temas de investigación de biología, química, estadística, medicina, arte o aplicaciones en ingeniería para sensores, calibradores, restauración, entre otros. Hay una clara tendencia al alza respecto a las publicaciones científicas desde las primeras investigaciones de LIBS en 1970 hasta los 2000s (Figura 2.1).

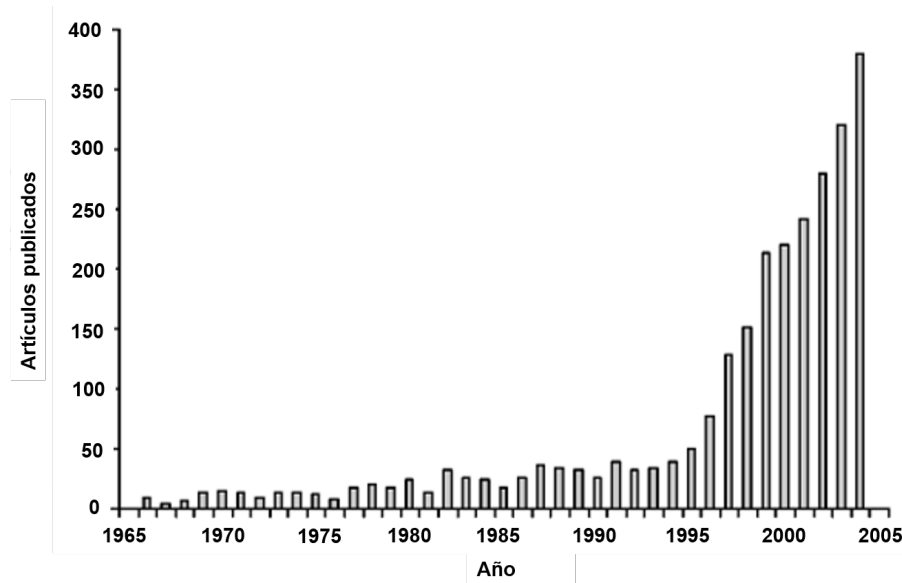


Figura 2.1: Cantidad de artículos publicados respecto a LIBS desde 1970-2005 con un total aproximado de 1140. Imagen tomada de Active Areas of Investigation [12], Cremers-Sabsabi, pp. 15

Tan solo en el 2019 hubo un aproximado de 11,500 artículos publicados donde hacen uso o investigación de esta técnica de igual manera (Figura 2.2).

Al adaptarse sus aplicaciones a tan diversas y variadas ramas científicas es de esperar que el método LIBS siga creciendo y prevaleciendo junto con ellas como en un inicio lo hizo de igual manera con las ramas de óptica y física cuántica. Por lo que el estudio e investigación de esta técnica no solo sigue siendo relevante, sino igualmente imprescindible al ser una técnica espectroscópica muy particular, con sus respectivas ventajas y desventajas. Pero con la suficiente flexibilidad para adaptarse y verse como una herramienta de análisis elemental contemporánea.

2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA (AES)

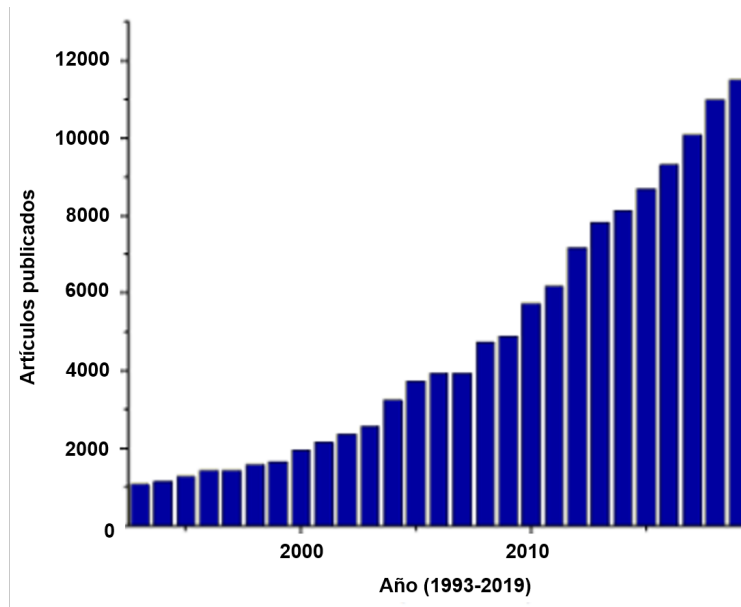


Figura 2.2: Cantidad de artículos publicados respecto a LIBS en los últimos 20 años según el acervo en línea de Google Academics [13]

2.2. Espectroscopía de emisión atómica (AES)

LIBS es considerado un método espectroscópico de emisión atómica (AES por sus siglas en inglés) [14] dado que se puede obtener información sobre la composición elemental de la muestra irradiada utilizando esta técnica. Algunos de los requerimientos de una técnica AES están constituidos por

- Irradiar una muestra favoreciendo la liberación de iones
- Excitación de átomos
- Detección de la luz emitida

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

La espectroscopía por rompimiento inducido por láser (LIBS) es, como su nombre lo indica, una técnica espectroscópica que consta de utilizar un láser para inducir un plasma (ya sea en el aire, vacío, líquido, gas o sólido) y aprovechar la información proporcionada por la luz emitida durante la ablación para obtener su información elemental. Por lo cual primordialmente esta técnica consta de: un láser pulsado, un plasma, un objetivo a ablacionar y una manera de recolectar la luz irradiada por aquel.

2.3. Espectroscopía por Rompimiento Inducido por Láser (LIBS)

En esta sección abordaremos brevemente la teoría y detalles detrás de la ejecución de la técnica LIBS. Pasando desde cómo se pulsa un láser y la importancia de esto en la técnica, el láser utilizado en este proyecto, la evolución de un plasma, así como la información que podemos obtener de éste y cómo capturar y descomponer su luz.

Láser pulsado

La investigación utilizando el método LIBS ha ido de la mano desde la creación de los primeros láseres. Ya que si bien no fue hasta 1960 la aparición de dicho dispositivo, la investigación acerca de la emisión atómica es un análisis químico que ha sido abordado desde el siglo XIX [15]. Por lo que la llegada del láser trajo consigo el favorecer la inducción de plasmas, facilitando así de gran manera el análisis AES. Por lo que no es de sorprender que tanto el estudio LIBS, como la evolución técnica del láser, hayan ido a la par.

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

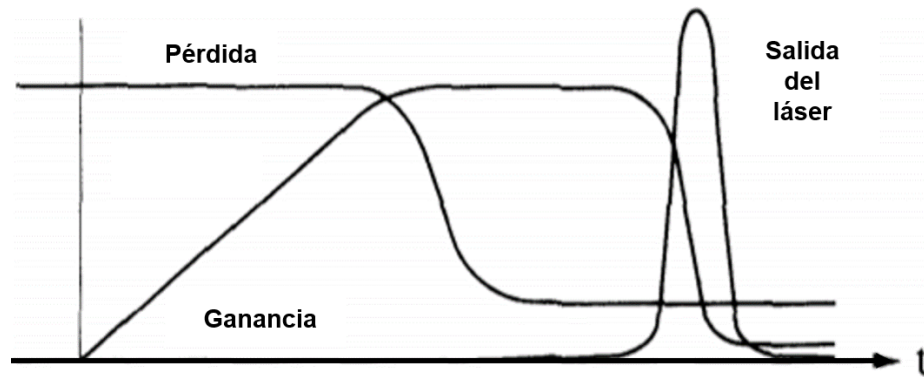


Figura 2.3: Diagrama de la salida del pulso láser de la cavidad resonante implementando el Q-Switch. Imágen tomada de Q-Switching [15], Silvafast, pp 439.

Entre estos avances quizás el más significativo para el método LIBS haya sido la implementación del Q-switch en los láseres. El método de Q-switch consta en interferir en la cavidad de un láser mientras hay ganancia dentro de la misma. Al suceder la interrupción de manera súbita, restableciéndose instantes después de la oscilación (que también ocurre de manera súbita), se eleva el factor de calidad Q de la cavidad, y se favorece la creación de un pulso de salida del láser con considerable energía (Figura 2.3).

Este pulso energético y de alta potencia facilita de gran manera su implementación en experimentos para inducir la creación de un plasma en un medio. Justo por el mecanismo implementado del Q-switch, el pulso liberado de manera súbita seguirá un perfil gaussiano en su distribución [10].

Aterrizado a sus aplicaciones esto tiene consecuencias directas en el perfil del impacto inducido por el plasma en la superficie a ablacionar, teniendo a la vez relación directa con la duración del pulso. Si el pulso tiene una duración de microsegundos el plasma dejará en el objetivo irradiado un perfil esférico, si el pulso tiene una duración de femtosegundos la interacción con el material es tan súbita que permite la evaporación en una zona más específica del material [10].

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

Y, por otro lado, un pulso con duración de nanosegundos procede como una interacción intermedia entre estos dos perfiles. Por su duración tiene la interacción suficiente con el material para calentar y evaporizar la superficie irradiada de una manera semejante a un pulso con duración de microsegundos, pero lo logra de una manera menos uniforme (Figura 2.4).

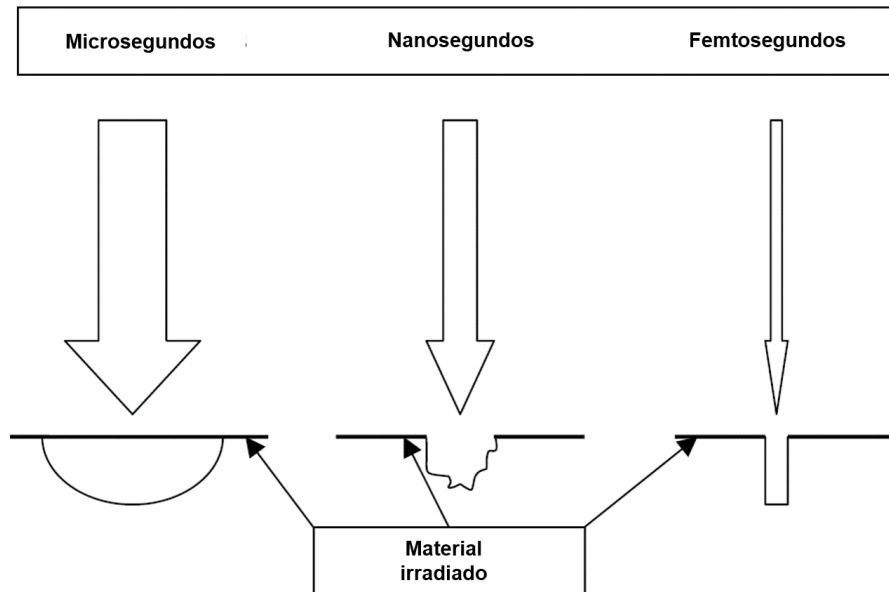


Figura 2.4: Comparativa conceptual de los perfiles de ablación causados por un pulsos láser con distintas duraciones. Imagen tomada de Basics of LIBS Plasma, Cremers, pp. 45 [10]

Láser Nd:Yag

En los experimentos asociados a esta tesis se usó un láser pulsado cuyo medio activo está conformado por material cristalino de granate de Itrio y aluminio dopado con Neodimio $Y_3Al_5G_{12}$, usualmente abreviado láser *Nd:YAG*. Este láser utiliza un sistema Q-Switch (**Sección 2.3**) con celdas pockels como parte de la cavidad resonante (Figura 2.5) y es bombeado por lámparas de flash (aunque este tipo de láser igual puede ser bombeado por otros láseres [15]).

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

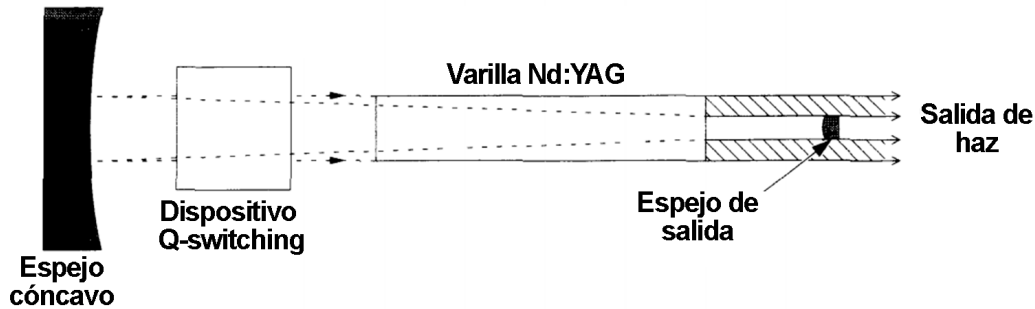


Figura 2.5: Diagrama de la cavidad resonante de un láser Nd:YAG utilizando una celda pockels para el Q-Switching. Imagen tomada Laser Cavities [15], Silvafast, pp. 439

Este láser utiliza un sistema de bombeo doble elíptico (Figura 2.6), que está conformado por dos lámparas de flash en los extremos y en el centro el medio activo de una barra de Nd:YAG.

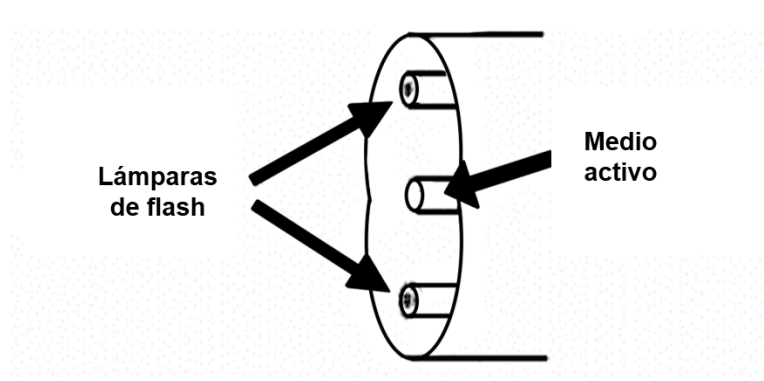


Figura 2.6: Diagrama del sistema de bombeo doble elíptico con el medio activo en el centro y las lámparas de flash en los focos geométricos.

En la Figura 2.7 podemos ver un diagrama interior [15] de este tipo de láser Nd:YAG, donde se observa la posición de las lámparas en los focos geométricos, la barra del medio activo (Nd:YAG) y el resto de la cavidad resonante para la salida del haz. El láser Nd:YAG emite fundamentalmente en el infrarrojo cercano a $1.064 \mu\text{m}$ (NIR). Siendo posible por medio de cristales no lineales obtener el segundo, tercer y cuarto armónico en su emisión. Logrando radiación láser en 532 nm, 355 nm y 266 nm respectivamente.

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

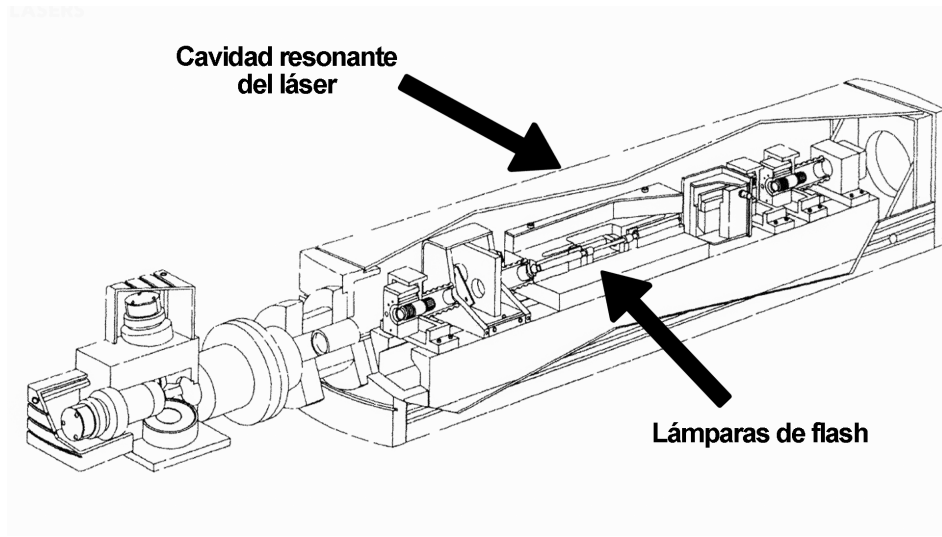


Figura 2.7: Diagrama del interior de un láser de Nd:YAG. Imagen tomadad de Neodymium Yag and Glass Lasers [15], Silvafast, pp. 551.

Las aplicaciones del láser Nd:YAG son más flexibles justo al ser un láser pulsado y contar con la capacidad de ajustársele la emisión en diversas longitudes de onda. Siendo usado principalmente para marcar objetivos industrialmente, en medicina para cirugías oculares (como cataratas) al usarse para cortes membranales, en cortes electrónicos por su facilidad de enfoque microscópico o uso militar para rastreo de objetivos [15].

Plasmas y espectros de absorción

Como ya mencionamos anteriormente un plasma se puede inducir en diversos medios. Pero si nos enfocamos en el caso de incidencia del pulso energético en un objetivo sólido, posteriormente al impacto de un pulso lo suficientemente energético ocurrirá lo que se denomina la ablación del material (remoción superficial del objetivo irradiado). Las propiedades de esta ablación dependen tanto del material irradiado como de las características del pulso incidente.

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

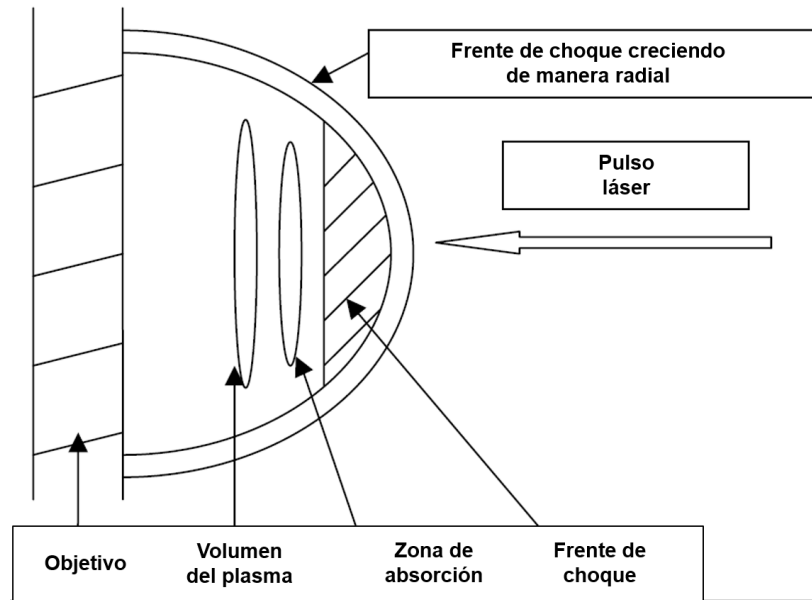


Figura 2.8: Diagrama de las partes del perfil de un plasma al momento de ablacionar con un material incidido por un pulso láser. Imagen tomada de Postbreakdown phenomena on solid surfaces, Cremers, pp. 42 [10]

La cronología de los sucesos de la ablación inicia con el pulso incidendo en el material induciendo la creación del plasma. El pulso rápidamente calienta, derrite y evapora el objetivo irradiado.

En este punto el plasma se encuentra ionizado, mientras que parte de la energía del pulso láser sigue labrando la superficie y parte es absorbida por el plasma. Favoreciendo entonces la interacción atómica con éste (remoción de la composición del material). Por lo que la luz del plasma resultante contendrá la información atómica del material irradiado, permitiendo el análisis espectroscópico de la misma si se le descompone (refracta) [10].

El objetivo de producir ablación láser igual conlleva saber el umbral de energía requerida en el pulso incidente para iniciar la evaporación del material. Moenke-Blankenburg [16] propone el modelo de estimación de la energía mínima necesaria en dicho pulso:

$$I_{min} = \frac{\rho L \nu \kappa^{\frac{1}{2}}}{\Delta t^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{W}{cm^2} \right] \quad (2.1)$$

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

Donde ρ representa la densidad del material objetivo, L_v el calor latente de evaporación, κ la difusividad térmica del material objetivo y Δt la duración del pulso. En el arreglo experimental de este proyecto se utilizaron placas de aluminio como material objetivo, el cual en su forma pura requiere una energía mínima de $I_{min}=1.75 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ [9].

Como describimos en la Figura 2.4, el pulso incidente al causar ablación desprende material de la composición de la superficie del objetivo. La cantidad máxima de masa que puede ser evaporada mediante un pulso láser está estimado por [10]:

$$M = \frac{E(1 - R)}{[C_p(T_b - T_0) + L_v]} \quad (2.2)$$

Donde E es la energía del pulso incidente, R la reflectividad de la superficie, C_p el calor específico, T_b el punto de ebullición del material objetivo, T_0 la temperatura del medio de ablación (sea del cuarto experimental, una cámara aislada, etc) y L_v el calor latente de evaporación del material.

Por otro lado, igual es importante considerar con qué longitud de onda se ablacionará el objetivo. Como mencionamos con anterioridad, la formación del plasma dependerá tanto del material irradiado como de las características del pulso incidente. Una relación directa entre estos dos es la longitud de onda del pulso láser con el comportamiento de la absorción del material en dicho umbral. Teniendo cada material un espectro de absorción característico.

Por ejemplo, el agua pura tiene un espectro de absorción característico en un intervalo del infrarrojo y el infrarrojo lejano (Figura 2.9). Por lo que irradiar una muestra de este líquido con un pulso que emita en este intervalo dará por resultado la mayor absorción energética posible del pulso incidente. A diferencia de si el material fuera irradiado por una longitud de onda en una región más o menos energética.

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

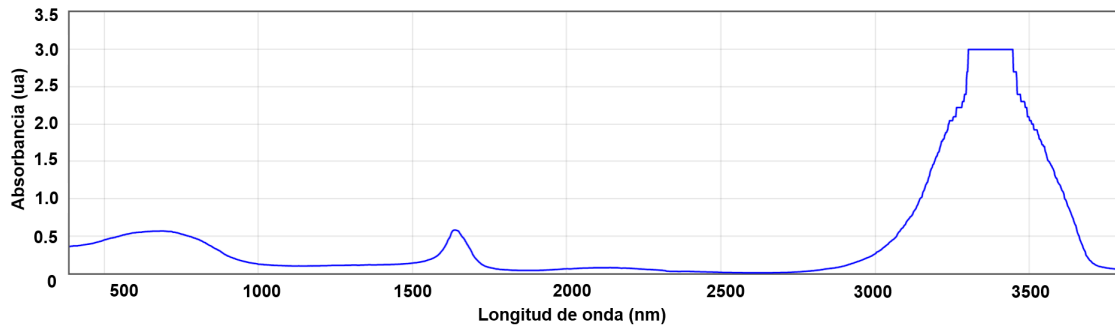


Figura 2.9: Espectro de absorción de agua obtenida en la base de datos del NIST [9]

En este proyecto se utilizará un láser Nd:YAG que emite pulsos de 10 ns de duración. Siguiendo la relación del máximo de material que se puede evaporar con determinada energía asignada al pulso láser se tiene que para el aluminio (el material utilizado en este proyecto) disparándole un pulso con energía de 185 mJ y con una longitud de onda de 532 nm da por resultado una cantidad de material evaporado de 10 a 100 nanogramos presentes en el plasma [18].

Es importante puntualizar que el material ablacionado al llegar a interactuar con el plasma (considerando que éste es muy energético) puede dar lugar a múltiples reacciones tales como formación de partículas, átomos o moléculas. Las cuales pueden deberse a la interacción de la muestra irradiada al excitar los átomos de su composición, o a una interacción con el medio donde se está ablacionando (medio ambiente, vacío con algún gas en específico, etc.).

Por lo que la evaporación de elementos dentro del plasma al momento de ablacionar no necesariamente refleja la composición atómica del material irradiado. Esto se puede tomar en consideración en el análisis del espectro atómico de diversas maneras, principalmente en cuánta luz del plasma se analiza o controlando la duración del pulso (ya que como vimos en la Figura 2.4 un pulso más breve no permite que se prolongue la interacción con el material irradiado).

Recolección de luz

La metodología LIBS recae totalmente en el análisis espectroscópico, que a su vez se construye enormemente en el análisis y recolección de luz de una manera idónea para obtener la mayor información posible de la ablación inducida. Después de la ablación láser en una muestra irradiada el siguiente paso a realizar es la recolección de la luz emitida por el plasma. La cual se descompondrá en espectros de emisión y de esta manera se logrará obtener información atómica y molecular del material removido por el plasma.

El plasma inducido se suele concentrar cercano al punto focal de una lente en un arreglo experimental LIBS (**Sección 3.1**). Por lo que el volumen del plasma, al estar concentrado en un punto espacial en específico, facilita su obtención por medio de un arreglo óptico enfocado en este mismo punto de ablación. Una vez recolectada la luz ésta es refractada en un espectrógrafo, pasando por una ICCD y finalmente se procede a un análisis computacional de estos perfiles de intensidad.

Para el análisis computacional se sigue una metodología de obtención de datos que consta de dos pasos claves: en qué momento se recolectará la luz (*time delay/gate delay*) y por cuánto tiempo se recolectará la luz (*time width/gate width*) [10]. Una vez que se tiene montado un arreglo idóneo para la recolección de la luz, estos dos parámetros son necesarios para la obtención de espectros.

El tiempo de retraso (*time delay* en inglés y como es citado usualmente) es, por medio del espectrómetro y una cámara ICCD, el tiempo retardado en que la cámara utilizará la obturación para capturar la luz recibida del plasma en cuestión. Un pulso láser habitual en la técnica LIBS tiene una duración aproximada de 10 nanosegundos, a una frecuencia de 10 Hz entre pulsos y donde el plasma ablacionado tiene una duración aproximada de 10 microsegundos [14]. El plasma, desde su creación hasta su extinción, pasa por etapas que se distinguen por cómo el material irradiado reacciona al fuerte choque energético del pulso láser, así como con la atmósfera que le rodee.

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

El plasma, desde su inducción hasta su desaparición, pasa por diversas etapas. Las cuales son distinguidas por cómo irradiamos el material, los tiempos de observación de la luz emitida, en qué clase de atmósfera se está induciendo el plasma, entre otros parámetros. El tiempo de espera (time width) es, como su nombre lo menciona, el grosor temporal por el cual se estará recibiendo luz. Una vez que se ha definido el tiempo de retraso con el momento preciso en que la obturación de la ICCD empezará a recibir luz, es con el tiempo de espera en el que definimos por cuánto tiempo se estará recolectando dicha luz. .

En la Figura 2.10 Miziolek ilustra estos dos procesos. Donde t_d es el tiempo de retraso (time delay) para recolectar luz después del disparo del pulso láser y t_b el tiempo de espera (time width) con la ventana temporal de esta recolección. Como igual podemos observar en la Figura 2.10, una vez que incide el pulso láser en los primeros nanosegundos, seguido de la emisión continua del plasma, tenemos diversos momentos importantes para la información que podemos obtener del plasma, todo dependiendo directamente del instante en que se empieza a recolectar la luz.

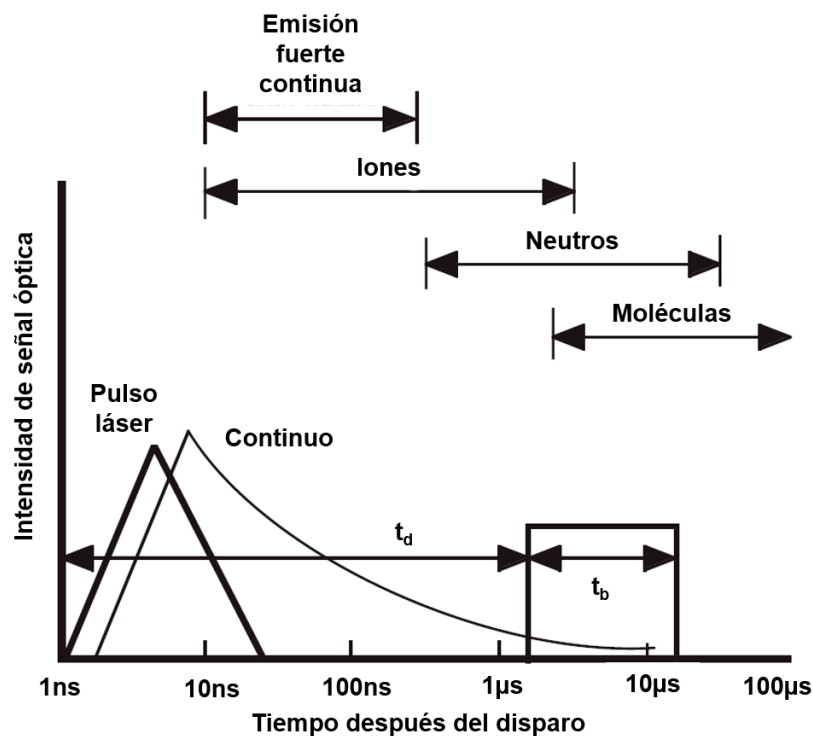


Figura 2.10: Diagrama de la información brindada por un plasma en distintas ventanas temporales. Imagen obtenida de The Libs Method in Brief [14], Miziolek, pp. 7.

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

En sus primeros instantes del plasma la ionización del sistema es muy alta. Conforme se hacen las recombinaciones electrón-ion y el plasma se enfría van quedando átomos neutros, y por último moléculas [10]. Al pico y periodo de altísima intensidad en los primeros instantes del plasma se le denomina *Bremsstrahlung* [10,19]. Periodo en el cuál por el choque energético ocurren emisiones de fotones por la aceleración y desaceleración de electrones. Estos electrones libres causados por las colisiones cuando son capturados en alguno de los niveles de energía atómicos ceden su energía cinética en forma de fotones. Lo que resulta en un inicio muy energético que se refleja en la intensidad espectral, pero conforme el plasma se enfría el *Bremsstrahlung* decae rápidamente. Permitiendo una mejor apreciación del espectro atómico de la ablación.

En la Figura 2.11 se puede apreciar un espectro atómico en sus primeros momentos. Notemos que en su primer instante, t_1 , los picos atómicos apenas son visibles, mientras son fuertemente opacados por un espectro continuo de fondo. Este es el *Bremsstrahlung*. Conforme avanza el tiempo con un t_2 mayor que t_1 , el plasma se enfría y la señal energética del *Bremsstrahlung* decae permitiendo una mejor apreciación del espectro atómico del material ablacionado. Y, finalmente, en un t_3 mayor que t_2 el mismo plasma se va enfriando, reduciendo la intensidad óptica hasta desaparecer.

Por ello es primordial el entendimiento de la ventana de retraso (gate delay en inglés y como es citado usualmente) y ventana de espera (gate width) al momento de capturar la luz por medio de un programa computacional y un detector ICCD. Ya que como podemos ver en la Figura 2.10 la ventana de retraso es necesaria para saber en qué momento empezar a capturar luz. No capturarla en los primeros instantes, para no saturar la señal con el *Bremsstrahlung*, pero tampoco dejar que se enfríe el plasma o no serán visibles los picos de emisión.

2.3. ESPECTROSCOPIA POR ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

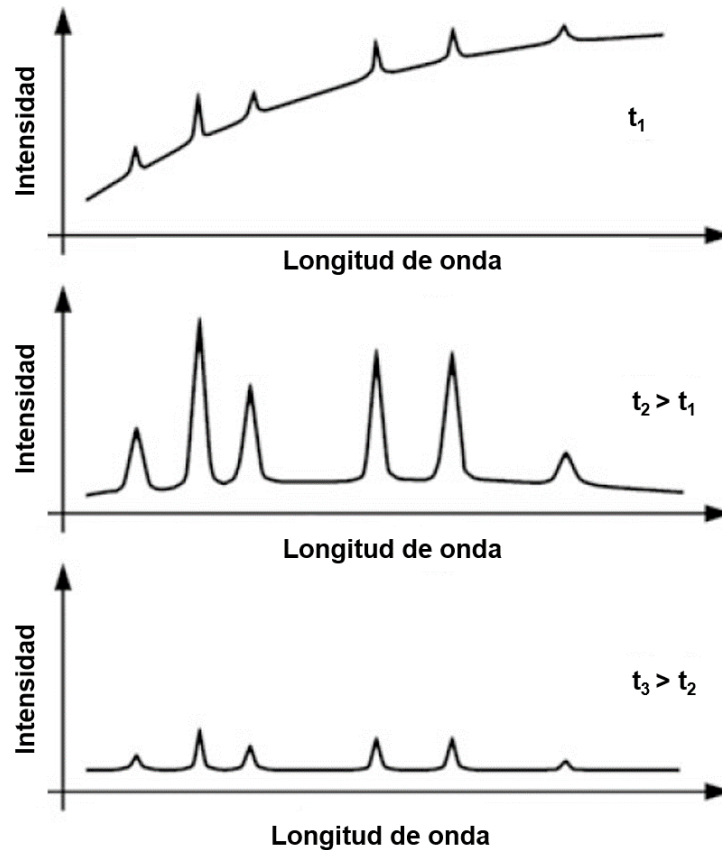


Figura 2.11: Diagrama comparativo del ruido de fondo causado por el Bremsstrahlung y cómo se va disipando con el tiempo. Imagen tomada de Time resolve spectroscopy [19], Donges, pp. 332.

Asimismo la ventana de espera nos permite controlar qué tanta luz capturar, esto con el fin de mejorar la señal. Aunque la obtención de picos delgados más finos (y precisos) está relacionado primeramente con el tiempo de respuesta del detector, el tener un control sobre cuánta luz capturar nos permite evitar saturar la señal. O, de igual manera, el que se tenga un control de ambos parámetros nos es de utilidad si se quiere obtener espectros moleculares dejando una ventana lo suficientemente abierta para capturar esta información de la ablación.

Dispositivo de Carga Acoplada Intensificada (ICCD)

Parte de los dispositivos electrónicos esenciales para espectroscopía atómica es el ICCD (por sus siglas en inglés de *Intensified Charge-Couple Device*). El cual es un dispositivo electrónico que transforma la luz recibida en el momento de ablación a una señal electrónica, asociando cada cierta cantidad de electrones recibidos a un perfil de intensidad de pixeles.

La luz irradiada por el plasma es difractada en un espectrógrafo y las señales del espectro electromagnético son amplificadas antes de entrar a la CCD, donde son traducidas en información digital gracias a diferencias de voltaje. Siendo posible tener datos cuantitativos de las señales correspondientes a cada longitud de onda asociada a la radiación del plasma observado [20].

La ICCD al amplificar la señal entrante igual puede causar ruido en los espectros resultantes. Por lo que se suele controlar esta intensidad y refinar los espectros de intensidad por medio de calibrar la ventana de retraso y la ventana de espera computacionalmente.

2.4. Ablación en sólidos y uso de líquidos

En el método LIBS, como ya se ha mencionado, se puede inducir plasmas en gases, líquidos o sólidos. Cada uno de estos casos conlleva una fenomenología distinta, pero compartiendo las características básicas de un plasma ya descritas en la **Sección 2.3**. La mayoría de los estudios de investigación LIBS se suelen enfocar más en el rompimiento inducido en gases, pero su aplicación a sólidos, líquidos y aerosoles ha tenido igual impacto por sus ventajas y aplicaciones [10]. En esta sección nos enfocaremos principalmente en la ablación láser inducida en sólidos al ser el material que utilizaremos en nuestro experimento. Así como mencionar la relevancia del uso de líquidos en nuestra técnica basado en trabajos previos.

Ablación y remoción de material en sólidos

La ablación láser en sólidos tiene características propias que la diferencian del rompimiento inducido en gases. Importando tanto el tipo de material sólido que se irradia (materiales transparentes, opacos, metales, entre otros) como las características del pulso (cantidad de energía, duración del pulso) [20].

En pulsos de escala en nanosegundos a mayor duración del pulso, menor temperatura inducida y mayor profundidad alcanza la remoción de material después de inducirse la vaporización de la superficie Figura 2.12.

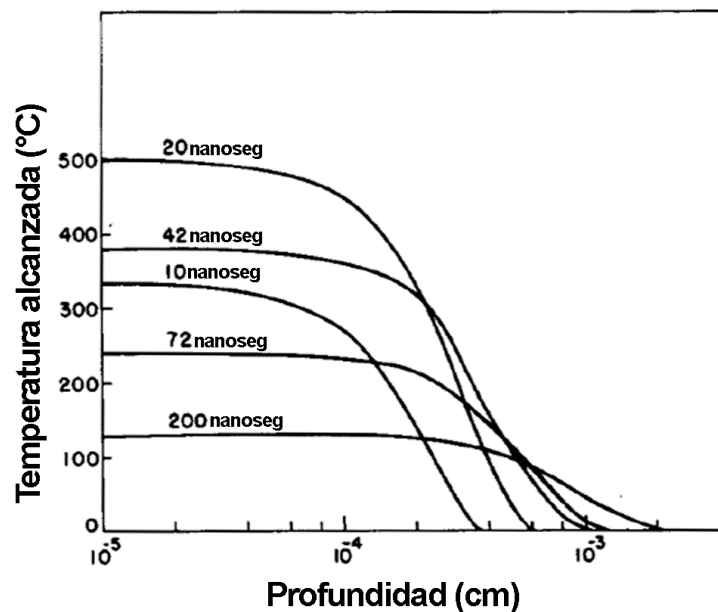


Figura 2.12: Gráfica relacionando la temperatura alcanzada por el plasma superficialmente en el objetivo contra la profundidad de ablación del material para diferentes duraciones del pulso láser. Imagen tomada de Journal of Physics [21], Ready.

Uso de líquidos

En publicaciones recientes [5, 6] se ha ahondado más en la utilidad de usar líquidos (tales como agua destilada), más en específico en cantidad de microgotas, para una remoción más significativa del material que se está ablacionando. Por un lado, se tiene que a mayor tamaño de una microgota mayor remoción de material [4]. Así como el hecho de que el uso de estas microgotas favorece reducir el umbral de ablación [7], y por ende que requiramos menor energía inducida en el pulso para lograr la remoción del material [4].

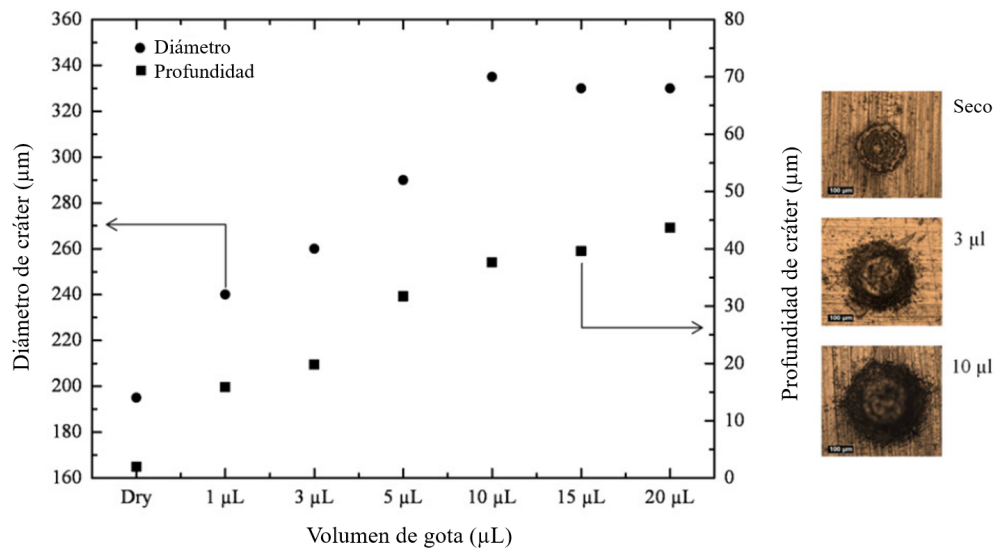


Figura 2.13: Relación entre el volumen de gota en una dosis de microlitros contra el diámetro de cráter después de la ablación. Gráfica e imágenes tomadas del artículo Laser induced breakdown spectroscopy of metals covered by water droplets, L.M. Cabalín (2012) [4].

Perfilometría

En este experimento en particular se utilizaron sólidos como objetivo de ablación con placas de aluminio, un metal muy maleable. Por lo mismo si lo observamos desde un objetivo microscópico podemos ver con facilidad cómo de placa en placa de este material puede variar mucho el relieve de su superficie. Teniendo unos característicos “surcos” fácilmente deformables (Figura 2.14).

2.4. ABLACIÓN EN SÓLIDOS Y USO DE LÍQUIDOS

Nuestro experimento está orientado a utilizar líquidos como material intermediario aprovechando sus características de absorción y emisión de la luz inducida para la amplificación de la señal LIBS del aluminio. En este sentido nos importa bastante el poder depositar el líquido en los objetivos sólidos de una manera que se garantice (o aproxime) la reproducibilidad del experimento. Por lo que ahondaremos en la fenomenología y técnica de análisis topográfico de estas superficies.

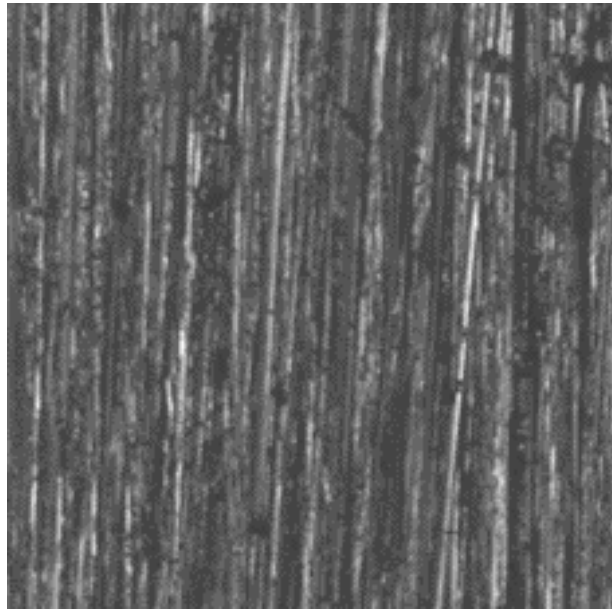


Figura 2.14: Fotografía obtenida usando un perfilómetro Zygo [22] de placas de aluminio en una escala de resolución de $0.042 \mu\text{m}$. Podemos distinguir los surcos en la superficie del material.

El depósito del líquido puede variar mucho entre muestras justo por esta rugosidad variable de la superficie del aluminio. Siendo necesario el análisis de estos relieves topográficos para una mejor estandarización de cada placa. Utilizando así un perfilómetro que trabaja por medio del método de análisis de superficie de “Interferometría de Luz Blanca para Escaneo” (SWLI por sus siglas en inglés) o igual conocido como “Interferometría coherente de escaneo” (CSI por sus siglas en inglés de *Coherence Scanning Interferometry*) [23].

2.4. ABLACIÓN EN SÓLIDOS Y USO DE LÍQUIDOS

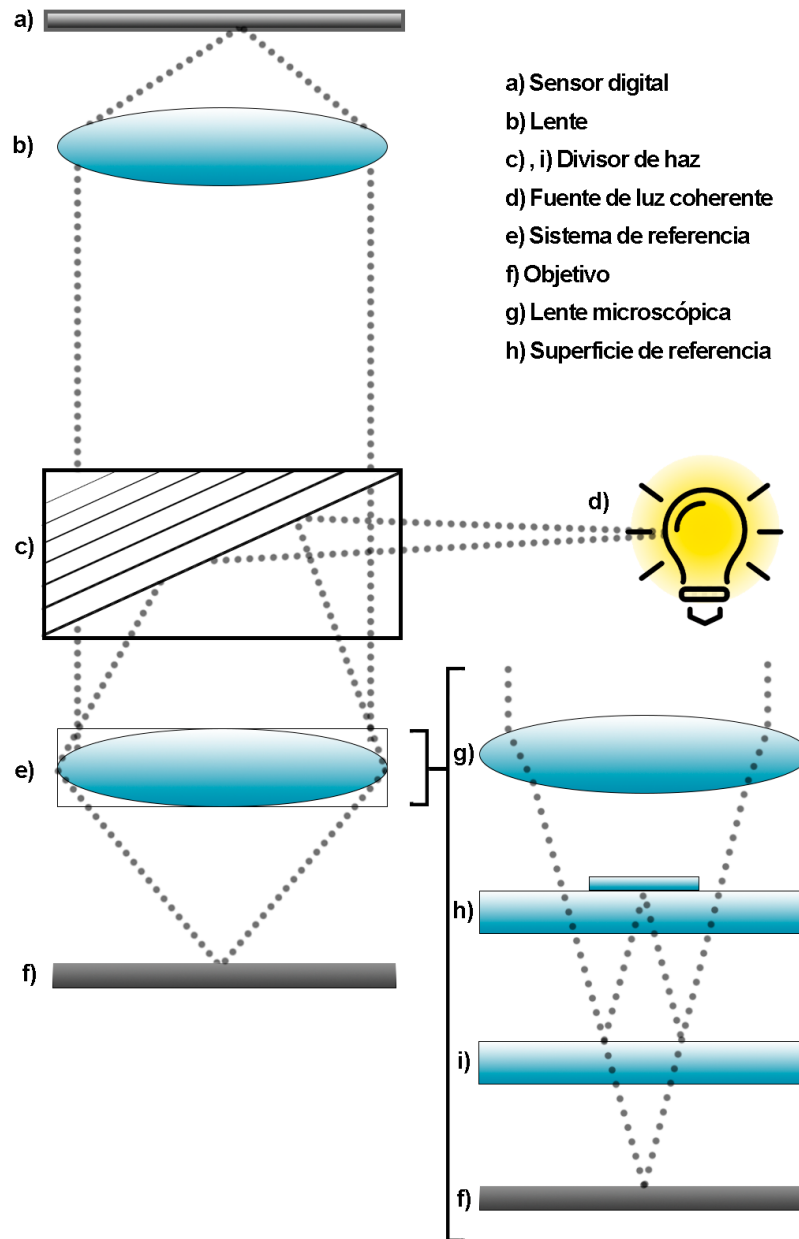


Figura 2.15: Diagrama de un interferómetro de Maul, mismo que se usa en el perfilómetro Zygo utilizado en este proyecto. Diagrama basado en Coherence Scanning Interferometry [23], NPL, pp 6.

2.4. ABLACIÓN EN SÓLIDOS Y USO DE LÍQUIDOS

La fenomenología detrás de esta técnica de análisis CSI es utilizar la interferometría para obtener señales resultantes en patrones constructivos y destructivos de ondas electromagnéticas nacientes de una misma fuente de luz coherente. Usualmente en la industria para estos perfilómetros (de marcas como Zygo, Mahr, Polytec, entre otros) utilizan modelos que usan de base una estructura de interferómetro de Maul (Figura 2.15).

La fuente utilizada en estos perfilómetros suele ser luz blanca (por ello el nombre la técnica SWLI) al tener menor coherencia que la luz monocromática y facilitando así la detección de las franjas de interferencia [15]. En la Figura 2.15, el sensor digital (**a**) asocia a cada pixel un valor de intensidad de la luz recibida de las franjas de los patrones de interferencia. La lente (**e**) se puede desplazar para hacer que el camino óptico recorrido por los haces de luz sea el mismo, ocasionando interferencia constructiva resultante en las crestas de la muestra observada (Figura 2.16). Siendo así posible un mapeo topográfico de la placa en cuestión.

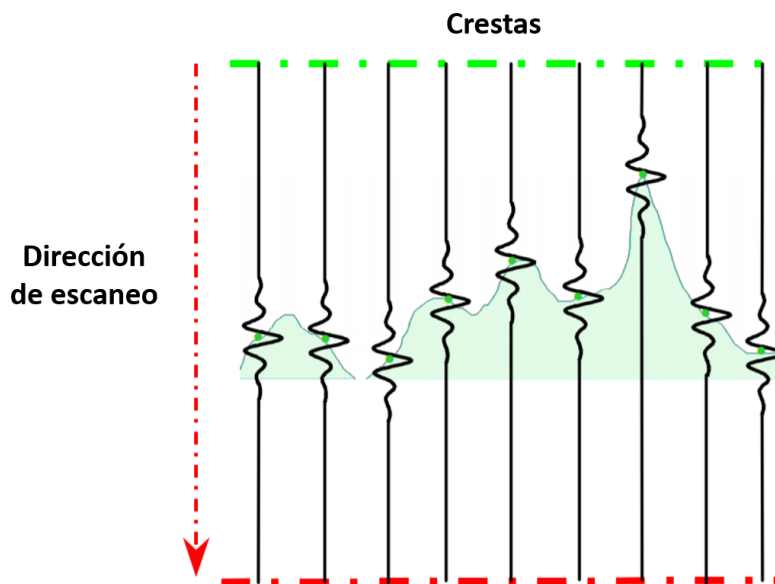


Figura 2.16: Diagrama ilustrativo de cómo se mapea la superficie de muestras por medio de la técnica SWLI. Imagen tomada de Coherence Scanning Interferometry [23], NPL, pp 6.

2.4. ABLACIÓN EN SÓLIDOS Y USO DE LÍQUIDOS

Las mediciones que estos perfilómetros pueden arrojar van desde dos hasta tres dimensiones. Siendo los parámetros de amplitud más utilizados S_q , S_a y S_z [23]. Las cuales representan:

- S_q La raíz cuadrada del valor medio de la altura de la superficie de la muestra

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint z^2(x, y) dx dy}$$

S_q suele ser la medida más reportada al hablar de rugosidades ya que es un parámetro que se relaciona con cómo la luz es reflejada sobre una superficie.

- S_a La media aritmética de las alturas

$$S_a = \frac{1}{A} \int |z(x, y)| dx dy$$

- S_z

Altura máxima de la superficie. Se define como la suma de las crestas más altas y los valles más profundos en el mapeo topográfico de la superficie analizada. Usualmente se usa S_q y S_z para una descripción de rugosidades en superficies.

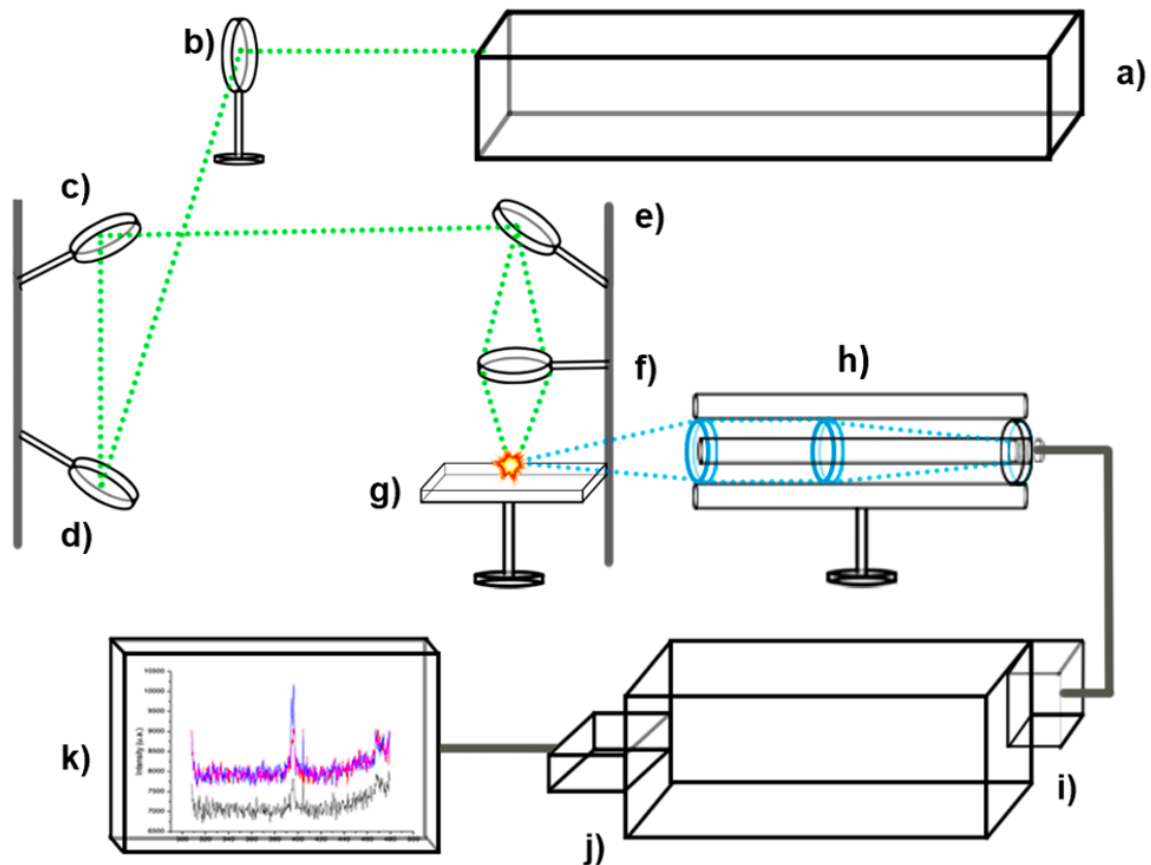
3 Arreglo Experimental

En esta sección se hablará brevemente de los equipos utilizados y su montaje en esta tesis. El arreglo experimental ilustrado (Figura 3.1) corresponderá a la técnica de caracterización de materiales por ablación, mientras que en la medición de rugosidad nos limitaremos a solo hablar del dispositivo de perfilometría.

3.1. Arreglo LIBS

En la Figura 3.1 podemos ver un diagrama del arreglo experimental utilizado en este proyecto para la técnica espectroscópica LIBS. Iniciando con **(a)** el láser. En este experimento se usó un láser tipo Nd:Yag. Este láser utiliza un sistema Q-Switch (**Sección 2.2**) y es bombeado por lámparas de flash (aunque este tipo de láser igual puede ser bombeado por otros láseres [15]). Las características del pulso utilizado son: Energía en un umbral de 6 ± 1.91 mJ - 74.9 ± 2.1 mJ, frecuencia de 5 Hz, duración de 10 ns y longitudes de onda en el 2do armónico en 532 nm.

3.1. ARREGLO LIBS



a) Láser Nd:Yag

b-e) Espejos duales con recubrimientos para 532 nm y 1064 nm

f) Lente convergente

g) Objetivo a ablacionar

h) Arreglo óptico

i) Espectrógrafo

j) ICCD

k) Monitor

Figura 3.1: Esquema que presenta el arreglo LIBS utilizado

Posteriormente de (b)-(e) son los espejos duales para 1064-532nm para redireccionar el pulso a una lente convergente (f) e incidiendo el haz en un punto de la muestra de aluminio (g). Al producirse el plasma se captura la luz de éste por medio del objetivo microscópico (h) para redireccionar la luz en una fibra óptica directo a (i)-(j), el espectrógrafo y la ICCD (Sección 2.3).

3.1. ARREGLO LIBS

Desde el monitor (**k**) se configura el generador de pulsos (PTG Programming timing generator por sus siglas en inglés) que sincroniza y modifica la ventana de retraso de 700ns (en cuánto tiempo se empezará a capturar la luz) y una ventana de espera a 900ns (por cuánto tiempo se capturará la luz). Observando así en el monitor el espectro con la información elemental (**Sección 2.3**) del material ablacionado.

Sin embargo, recordemos que este experimento está orientado a la amplificación de la señal LIBS por medio de líquidos. Planeando así tomar ventaja del espectro de absorción de diversos líquidos para irradiar las muestras de aluminio con diversas longitudes de onda. En este proyecto se utilizaron líquidos tales como Rodamina 6G y agua desionizada.

Para la obtención de sus espectros de absorción de los líquidos se utilizó una fuente de Deuterio-Tungsteno Halógeno de la marca Ocean Optics [24], con un alcance de longitudes de ondas en el intervalo de 190nm-2.5 μ m (Figuras 4.2 y 4.3). La muestra era irradiada con esta fuente para posteriormente ser analizada utilizando un espectrógrafo Ocean Optics. Catalogando así los líquidos según su espectro de absorción.

Los líquidos fueron depositados con una micropipeta en las placas de aluminio. Estas muestras fueron lijadas (**Sección 3.2**) para tener una topografía superficial más homogénea, siendo así posible un depósito de gotas más estable y constante (que no se esparza la gota, se deforme, etcétera). Facilitando así la reproducibilidad del experimento.

Una vez depositada la gota en el objetivo (**g**) se disparaba el pulso láser, la energía de este pulso láser es absorbida por la gota e inmediatamente (según la frecuencia asignada) un segundo pulso incide en la superficie del aluminio. Teniendo así la remoción del material, ocasionando ablación en la superficie de la muestra, generando un plasma cuya luz es capturada, esta luz es descompuesta y finalmente analizada hasta llegar al monitor. Obteniendo así la información elemental del material ablacionado.

3.2. PERFILOMETRÍA

Basta con realizar la técnica LIBS con presencia y ausencia de las microgotas para poder comparar si las intensidades de las señales atómicas y moleculares tienen un aumento, disminución o son indiferentes a la presencia de un líquido que tenga un espectro de absorción coincidente con la longitud de onda irradiada por el láser. Posibilitando así una comparativa en si hay o no amplificación de esta señal LIBS.

3.2. Perfilometría

Las muestras que se usaron como objetivos en este proyecto fueron placas de aluminio. Las cuales fueron desbastadas con lijas de grano 220, 320, 600, 1200 y 1500 (cada número equivale a la distancia entre granos en la superficie de la lija, a menos número más rugosa es la lija y viceversa). Se usó esta variedad de lijas para así comparar cuál dejaba en las placas de aluminio una topografía superficial con la menor desviación estándar del promedio del valor S_q (**Sección 2.4**) y por ende una superficie con una rugosidad más uniforme. Facilitando así el depósito de gotas.

Cada placa de aluminio tratada de manera homogénea con las distintas lijas fue posteriormente analizada para obtener su rugosidad superficial con un perfilómetro Zygo Modelo Nexview 7300 en un área de análisis de 3.01 x 3.01 mm. Se obtuvieron los valores S_a , S_q y S_z de cada placa con cada lija. Siendo así posible el catalogar las distintas placas respecto a su rugosidad y qué número de lija nos garantiza una mejor reproducibilidad en el tratamiento de las muestras.

4 Resultados y Análisis

En esta sección hablaremos de los resultados obtenidos mediante la perfilometría para la rugosidad de las muestras y criterio para elegir una rugosidad idónea. De igual manera mostraremos las características de los líquidos utilizados. Y por último expondremos nuestros resultados LIBS para el aluminio solo y utilizando Rodamina 6G y agua desionizada para una comparación de intensidades de señal.

4.1. Rugosidad

Para la preparación de las muestras se utilizaron 25 placas de aluminio, con grupos de 5 placas preparadas de manera homogénea con distintas lijas. Distinguiéndolas por grupos como: placa tipo 1 (lija 320), placa tipo 2 (lija 220), placa tipo 3 (1200), placa tipo 4 (600) y placa tipo 5 (1500).

4.1. RUGOSIDAD

En la Figura 4.1 podemos observar las fotografías de profundidad en placas pertenecientes a cada uno de estos cinco grupos, donde cada una refleja qué tanto cambia la topografía de las muestras entre los distintos tipos de lija y densidad de grano. No obstante, es importante mencionar que estas imágenes no tienen igual escala de profundidad, por lo tanto la apreciación topográfica es solo ilustrativa.

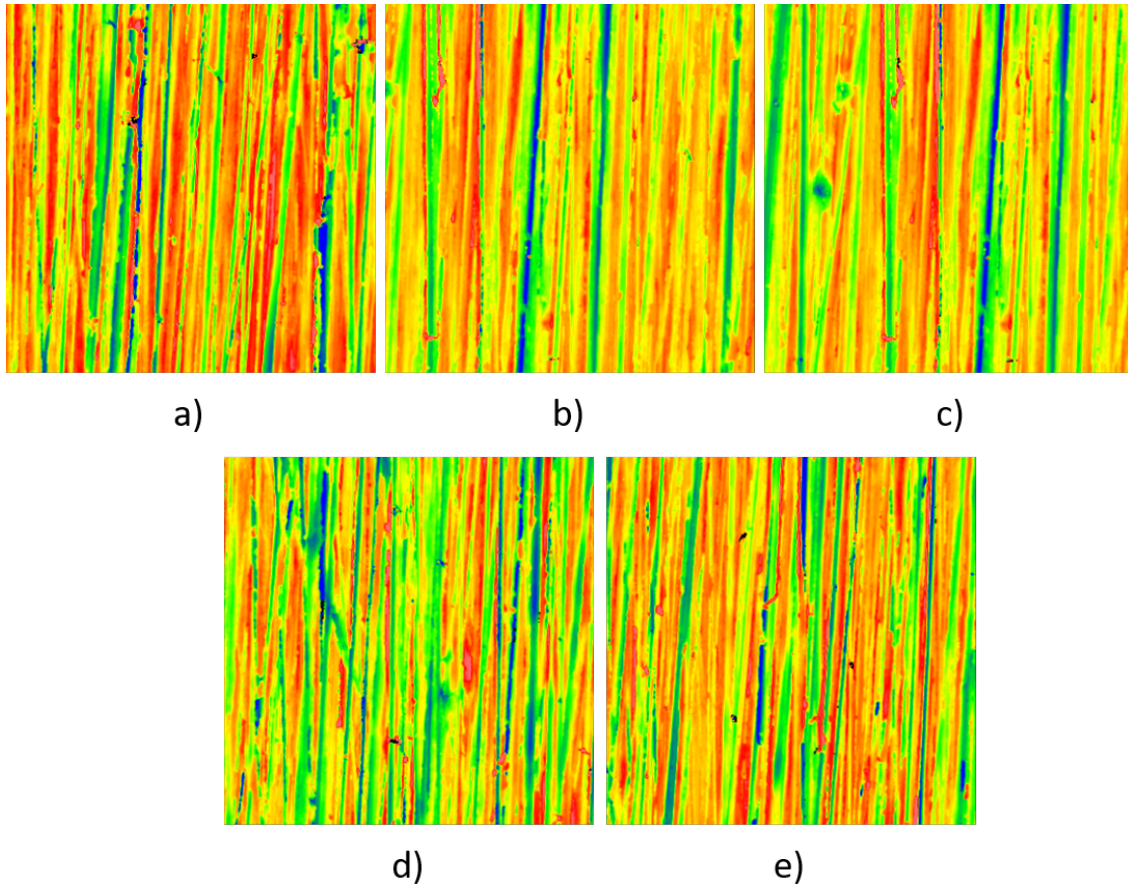


Figura 4.1: Perfiles de rugosidad de diversas placas de aluminio tratadas con distintas lijas con diferente densidad de grano en una escala de resolución de $0.042 \mu\text{m}$. Perteneciendo la imagen a) a la placa tipo 1, la imagen b) a la placa tipo 2, y así sucesivamente

4.2. ESPECTROS DE LÍQUIDOS UTILIZADOS

En el Apéndice reportamos todos los datos obtenidos para S_q , S_a y S_z (**Sección 2.4**). Pero aquí nos limitaremos a reportar los datos obtenidos del parámetro S_q y la desviación estándar de este parámetro entre muestras. Obteniendo así los resultados expuestos en la Tabla 4.1.

	Placa 1 (μ m)	Placa 2	Placa 3	Placa 4	Placa 5
	1.586	1.105	0.74	0.627	0.693
	1.628	1.12	0.691	0.752	0.793
	1.691	1.178	1.178	0.874	0.819
	1.68	1.075	0.603	0.945	0.853
	1.63	1.227	0.586	0.732	0.728
	1.509	1.236	0.609	0.872	0.891
D.E.	66.75×10^{-3}	66.90×10^{-3}	225.25×10^{-3}	117.08×10^{-3}	74.89×10^{-3}

Tabla 4.1: Tabla de resultados de valores S_q en las placas tratadas con las distintas lijas para diferentes perfiles topográficos. D.E: Desviación estándar.

Como podemos observar, se obtuvo la menor desviación estándar entre muestras lijadas del grupo de la placa 1. Por lo que utilizaremos la lija con grado 320 para preparar las muestras de placas de aluminio, asegurando una reproducibilidad en el depósito de gotas sobre estas placas sin que éstas se deformen debido a la rugosidad superficial.

4.2. Espectros de líquidos utilizados

Se utilizaron dos líquidos principalmente: Rodamina 6G y agua desionizada. Al tratarse de un material nocivo se trató a la Rodamina 6G con todas las medidas de seguridad siguiendo la ficha técnica proporcionada por Thermo Fisher [25]. Tales como el uso de guantes, gafas, mascarilla y correcto depósito de residuos peligrosos.

4.2. ESPECTROS DE LÍQUIDOS UTILIZADOS

Utilizando la lámpara de Deuterio-Tungsteno se obtuvo el espectro de absorción de la Rodamina 6G (Figura 4.2). Que como podemos ver tiene una alta absorbancia en el intervalo de longitudes de onda alrededor de los 500 nm. Siendo un líquido idóneo para comprobar la eficiencia de irradiarlo con una fuente de luz que emita en ese mismo intervalo. Tal como el láser Nd:YAG usado en su segundo armónico en 532 nm.

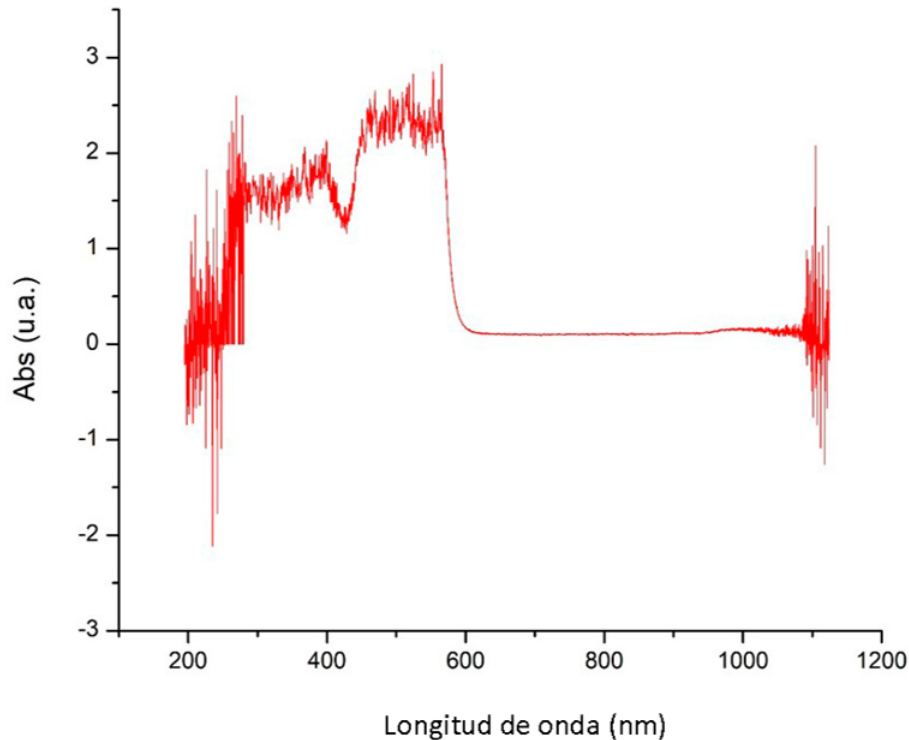


Figura 4.2: Espectro de absorción de la Rodamina 6G

Por otro lado, para el agua desionizada se obtuvo de igual manera su espectro de absorción (Figura 4.3). El cual es coherente en sus crestas vistas en su espectro ya reportado en la Figura 2.9 obtenida del NIST [10], teniendo una cierta absorbancia en los 500 nm y siendo en el infrarrojo e infrarrojo lejano la zona con mayor absorbancia para este líquido. Siendo idóneo para llegar a hacer pruebas con el segundo armónico (532 nm) de igual manera.

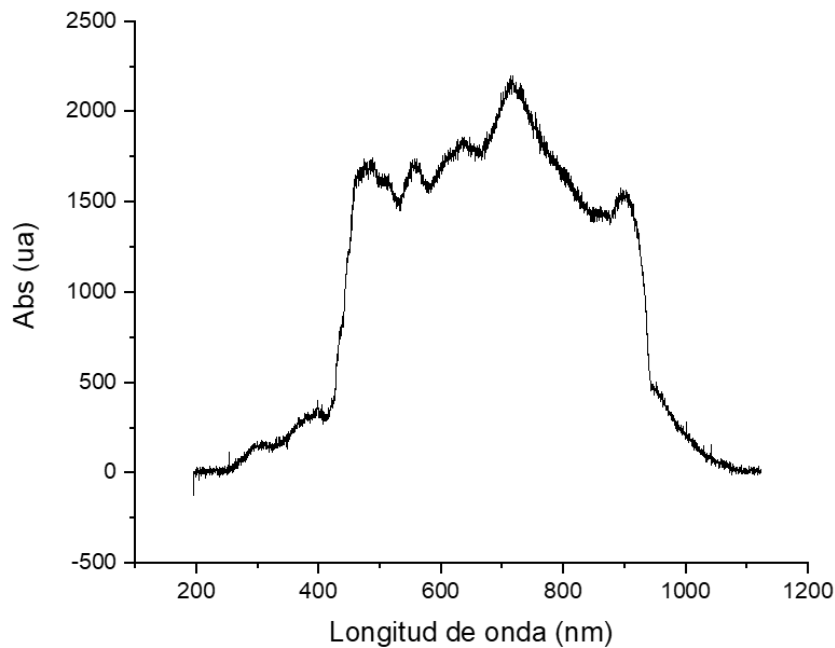


Figura 4.3: Espectro de absorción del agua desionizada

4.3. LIBS en aluminio solo y utilizando líquidos

Para esta técnica LIBS se utilizó un láser Nd:YAG operando en 532nm a una frecuencia de 5Hz, con potencia aproximada de 50 mJ - 77 mJ, spot de 1.62 mm y pulsos de duración de 10 ns. La incidencia del pulso láser fue normal a la superficie irradiada llegando con un perfil gaussiano característico de un laser YAG a la superficie de la muestra objetivo. La ICCD emparejada al espectrógrafo fue configurada con ventanas temporales establecidas con una ventana de espera de 900 ns y un ventana de retraso de 700 ns.

4.3. LIBS EN ALUMINIO SOLO Y UTILIZANDO LÍQUIDOS

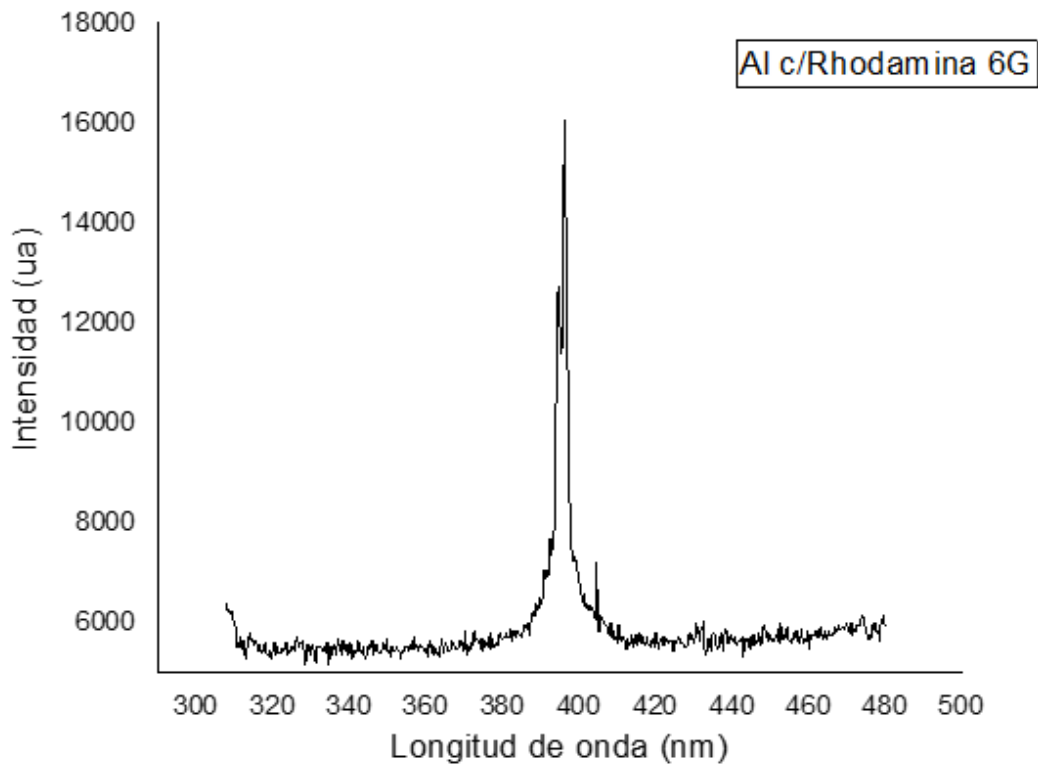


Figura 4.4: Espectro del aluminio utilizando Rodamina 6G, láser emitiendo en la longitud de onda de 532nm a 60 mJ

Como vimos en la **Sección 2.3**, dependiendo de la ventana temporal que establezcamos podremos obtener distintos espectros, ya sea correspondientes al perfil atómico de la muestra o al molecular por su interacción con el ambiente donde se esté ablacionando.

En la Figura 4.4 se muestra un ejemplo de esto obteniendo el pico característico del aluminio (394 nm), así como en la Figura 4.5 se puede apreciar tanto el pico característico del aluminio y cómo momentos después este pico atómico decrece y tiene lugar el espectro molecular del AlO [26] con su pico característico (484 nm). Nos enfocamos en buscar la amplificación tanto del perfil atómico del aluminio cómo del AlO utilizando los líquidos según su espectro de absorbancia.

4.3. LIBS EN ALUMINIO SOLO Y UTILIZANDO LÍQUIDOS

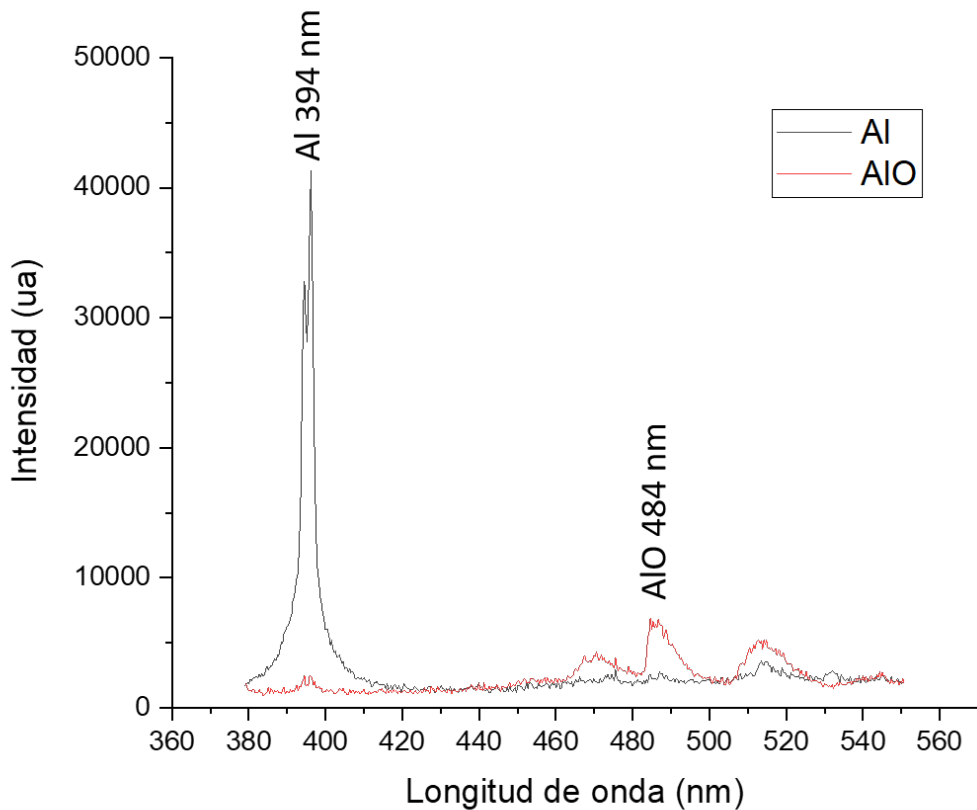


Figura 4.5: Espectro atómico del aluminio y molecular de AlO. Ambos de la misma muestra con agua desionizada y siendo capturados con ventanas temporales distintas

En la Figura 4.6 podemos observar una comparación del espectro de AlO utilizando el aluminio solamente y utilizando 10 microlitros de Rodamina 6G depositada, ambas muestras irradiadas a 532nm. Una vez obtenidos ambos espectros se tomó de igual manera el ruido de fondo, usando una toma con los mismos parámetros de las ventanas temporales, pero sin la presencia del plasma. Este perfil de ruido blanco se toma como línea base en los espectros obtenidos en esta tanda de repeticiones. Restándolo en cada uno de éstos pudiendo así ser comparables en igualdad de parámetros. Esta metodología se repitió para los espectros siguientes de igual manera.

4.3. LIBS EN ALUMINIO SOLO Y UTILIZANDO LÍQUIDOS

En el caso de la Figura 4.6 con la comparativa del espectro de AlO en aluminio seco contra el uso de Rodamina 6G se obtuvo una amplificación del espectro molecular con factor de **2.19** de magnitud utilizando la Rodamina 6G.

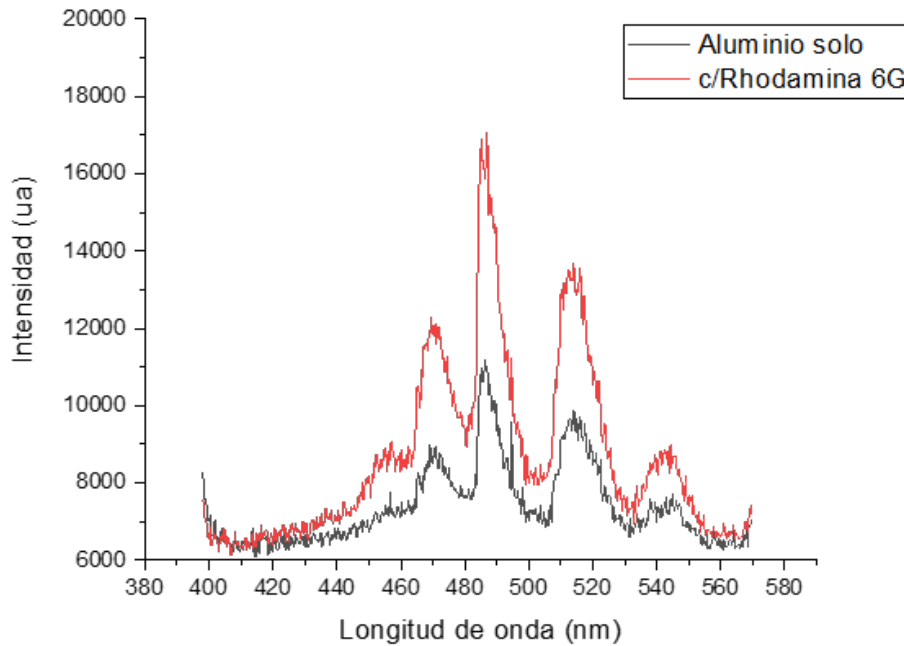


Figura 4.6: Comparación del espectro de AlO utilizando Rodamina 6G y sin utilizarla

Por otro lado, en la Figura 4.7 y Figura 4.8 se tiene una comparación de los espectros atómicos del aluminio, irradiado con energía de 57 mJ y 75 mJ respectivamente. En el caso de la muestra irradiada a 57 mJ se obtuvo una amplificación con factor de **2.59**, mientras que en el caso de la muestra irradiada a 75 mJ se obtuvo una amplificación con factor de **1.5**.

4.3. LIBS EN ALUMINIO SOLO Y UTILIZANDO LÍQUIDOS

Pudiendo estar ligada esta diferencia a que, como se menciona en la Sección 2.4, el uso de las microgotas reduce la cantidad de energía necesaria para que haya ablación. Por lo que usar mayor potencia de la requerida para la evaporación y ablación del material podría estar ligada a mayor fenomenología térmica que esté ocurriendo en esta transferencia de energía que requeriría mayores pruebas para su análisis.

Esta primera obtención de una amplificación ligada al uso de líquidos puede ser atribuida a diversos factores. Primero, como se menciona en la Sección 2.4, el uso de microgotas favorece la remoción de material y reduce el umbral de ablación, permitiéndonos obtener un espectro con menor energía requerida en el pulso en igualdad de condiciones [4]. Así como puede ser el hecho de que a su vez esté jugando un factor importante el aprovechamiento del arreglo con los perfiles de absorción del líquido utilizado y la longitud de onda seleccionada. Siendo esto último lo que teorizamos en el experimento de esta tesis y que requeriría mayores pruebas para su comprobación.

Proseguimos con la estandarización de la rugosidad de las muestras, favoreciendo así la reproducibilidad del depósito de microgotas en las placas de aluminio. Llevando a cabo en tandas de 20-30 repeticiones los depósitos de gotas. Pudiendo así ver en la Tabla 4.2 una comparación de las amplificaciones LIBS resultantes utilizando los distintos líquidos ya caracterizados.

Espectro	Línea guía	Líquido	Energía	Factor
AlO	484nm	Rodamina 6G	20 mJ	2.19
Aluminio	394nm	Agua desionizada	75 mJ	1.5
Aluminio	394 nm	Agua desionizada	57 mJ	2.59

Tabla 4.2: Tabla con los factores de amplificación resultantes utilizando diferentes líquidos en la técnica LIBS

4.3. LIBS EN ALUMINIO SOLO Y UTILIZANDO LÍQUIDOS

En los distintos espectros reportados en la Tabla 4.2 se utilizaron distintas líneas guías reportadas en el NIST. Para el factor de amplificación se tomó en cuenta el restar el ruido de fondo, obteniendo una toma con los mismos parámetros de las ventanas temporales, pero sin la presencia del plasma. Para la comparativa entre espectros ya aterrizados en la línea base se realizó un análisis integral del área bajo la curva de cada uno.

En todos estos análisis se utilizó como referencia de pico los mencionados con anterioridad (394 nm Al y 484 AlO), teniendo una variación del 8 % entre máximos de intensidad de un mismo pico. Es decir, durante una serie de pulsos en una misma placa la variación del máximo de intensidad obtenida en estos picos rondaba el porcentaje mencionado.

Podemos notar, como ya se mencionó con anterioridad, una distinción en el uso de energías distintas con un mismo líquido. Así como una relativa diferencia entre usar agua desionizada comparado con un pulso más energético en el caso de la Rodamina 6G. El factor de amplificación obtenido es pequeño comparado con los reportados en trabajos previos utilizando grafeno o nanopartículas, sin embargo, la amplificación aún así existe. Así como igual podemos ver la misma tendencia del favorecimiento de remoción de material descrita en trabajos previos.

Hay algo importante que comentar respecto al uso de Rodamina 6G en el experimento de esta tesis. Siendo un líquido que requiere bastantes medidas de seguridad, se dificultó la manipulación de éste para usarlo en distintos barridos de energía, así como en poder ir variando el depósito en distintos volúmenes. Por lo que aunque podemos apreciar una clara amplificación en la Tabla 4.2 con el uso de microgotas, para una mejor comparación (tanto con otros líquidos como con su propio umbral de ablación) sería pertinente hacer más pruebas al respecto.

4.3. LIBS EN ALUMINIO SOLO Y UTILIZANDO LÍQUIDOS

Podemos ver una amplificación presente tanto en el uso de Rodamina 6G como de agua desionizada. Como mencionamos con anterioridad, serían necesarios mayores análisis futuros (barridos de energía, búsqueda de umbral, volumen del líquido) para poder caracterizar de mejor manera el uso de Rodamina 6G y compararla con demás líquidos.

La facilidad de uso e implementación del agua desionizada en este proyecto nos hace verla como una alternativa fácil y sencilla de utilizar para buscar esta misma amplificación con respecto a la Rodamina 6G (sin mencionar los cuidados que además el uso de este líquido conlleva). Pudiendo ser utilizada el agua desionizada tanto en un laboratorio como en pruebas de campo, así como no requerir protección especial, permitiendo mayor soltura para su manejo y manipulación en un experimento.

Por último, recalcamos que el montaje de este experimento requiere prácticamente un mínimo de preparación de los líquidos intermediarios, bastando la caracterización de sus espectros de absorción, el conocimiento de la longitud de onda del láser utilizado (532 nm en este caso) y el depósito fácil de estos líquidos tanto en experimentos dentro de laboratorios especializados, así como en pruebas de campo. Sin mencionar lo económico y sencillo que es la implementación del método aquí descrito, utilizando agua desionizada en estos factores de amplificación reportados.

4.3. LIBS EN ALUMINIO SOLO Y UTILIZANDO LÍQUIDOS

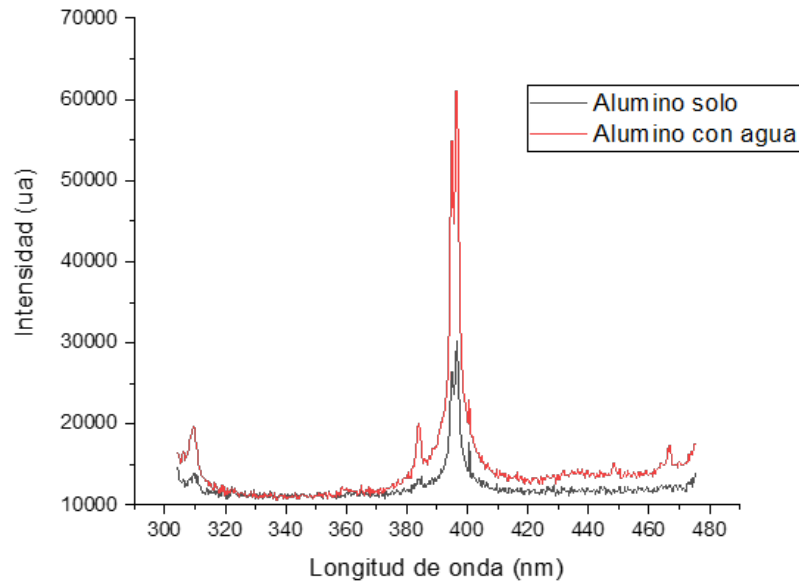


Figura 4.7: Comparación del espectro de aluminio utilizando agua desionizada ($10 \mu l$) y sin utilizarla a 57 ± 2.6 mJ

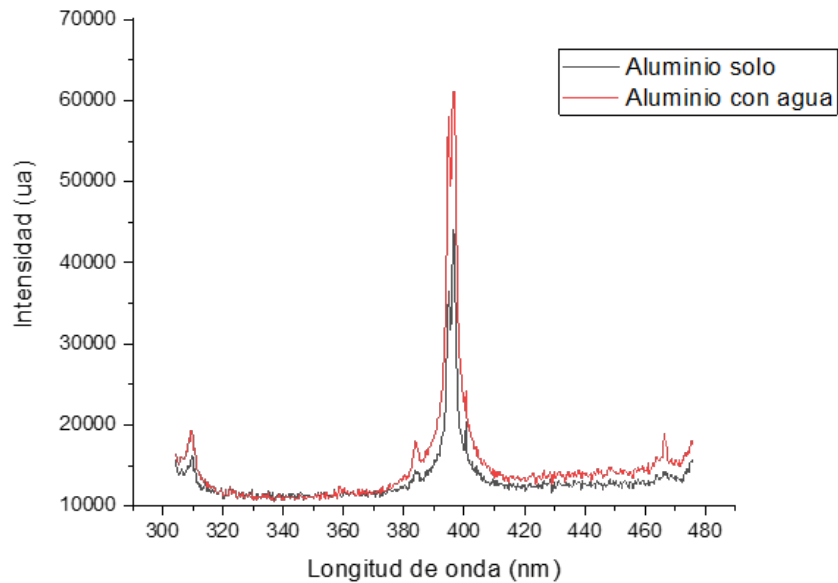


Figura 4.8: Comparación del espectro de aluminio utilizando agua desionizada ($10 \mu l$) y sin utilizarla a 75 ± 2.1 mJ

5 Conclusiones y Trabajo Futuro

La técnica de análisis elemental de la espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS) ha demostrado ser una herramienta apreciable en investigaciones y aplicaciones por sus diversas ventajas de implementación. Por lo mismo el uso de diversas técnicas adicionales para refinar o amplificar estas señales se han vuelto parte intrínseca de este método.

Esta tesis se enfocó en específico en la búsqueda de amplificación de la señal elemental LIBS utilizando líquidos. A partir del análisis de sus espectros de absorción se puede aprovechar para utilizar la mayor cantidad posible de energía incidente de los pulsos irradiando en una longitud de onda especificada, para que así mayor cantidad de energía sea utilizada en la ablación láser del material y se refleje como una amplificación en la señal LIBS resultante.

Después de un estudio y preparación del experimento para asegurar su reproducibilidad de depósito de gotas (tales como análisis de perfiles de rugosidad) y habiendo caracterizado los espectros de absorción de los líquidos utilizados, se procedió al análisis de amplificación LIBS. Teniendo como el resultado principal en esta tesis que obtuvimos con el uso de agua desionizada una amplificación de al menos un factor 1.5 de magnitud (comparada con el espectro sin la presencia de los líquidos) y a lo más un factor 2.6 de magnitud, usando agua desionizada en ambos casos.

Misma amplificación que basado en trabajos previos podemos ligar en parte a las ventajas que trae consigo la implementación de microgotas de agua en el objetivo a ablacionar. Permitiendo mayor remoción del material y disminuir el umbral de ablación en el mismo proceso. Así como igual esto puede sugerir la propuesta inicial de esta tesis, el aprovechamiento de las características espectrales del líquido respecto a la longitud de onda del pulso incidente. Mayores pruebas serían requeridas para la comprobación de esto.

Se propone para futuros refinamientos de este trabajo analizar los umbrales mínimos de ablación para una mejor apreciación de la amplificación que estos líquidos pueden inducir. De igual manera el uso de Rodamina 6G en este proyecto fue meramente para asegurarnos completamente de usar un líquido que absorbe en el intervalo espectral del segundo armónico del láser Nd:Yag (532nm). Una vez satisfecho este análisis con el uso de la Rodamina 6G, creemos que se puede sustituir por colorantes para alterar a voluntad el espectro de absorción de líquidos menos dañinos a la salud, así como el poder utilizar otros líquidos que requieran medidas de seguridad menos estrictas para su manipulación en caso de que no se contara con el equipo requerido.

Los colorantes vegetales son buenos prospectos con los que se podría iniciar este análisis de amplificación de la señal LIBS. Pudiendo con mayor facilidad manejar las cantidades de líquido en las microgotas, buscando una remoción de material idónea y que se reduzca el umbral de ablación. Como igual el poder manipularlo con mayor soltura según el espectro de absorción que se requiera con los colorantes, buscando comprobar que la amplificación está ligada a esta característica.

6 Bibliografía

[1] De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Gaudiuso, R., Koral, C., Valencia, G. (2016). Perspective on the use of nanoparticles to improve LIBS analytical performance: Nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS).

[2] C. Sánchez-Aké, T. García-Fernández, J.L. Benítez, M.B. de la Mora, M. Villagrán-Muniz (2018). Intensity enhancement of LIBS of glass by using Au thin films and nanoparticles. *Spectrochimical Acta Part B: Atomic Spectroscopy*.

[3] B. Stefanuka, C. Sánchez-Aké, J.L. Benítez, O. Depablos-Rivera, T. García-Fernández, S. Negrete-Aragón, M. Villagrán-Muniz (2020). Laser-induced breakdown spectroscopy enhancement of glass by few-layer graphene coating. *Spectrochimica Acta Part B* 167.

[4] L.M. Cabalín, A. González, V. Lazic, J.J. Laserna. Laser induced breakdown spectroscopy of metals covered by water droplets. *Spectrochimica Acta Part B* 74-75 (2012).

[5] Dongsik Kima, Bukuk Oha , Ho Lee. Effect of liquid film on near-threshold laser ablation of a solid Surface. *Applied Surface Science* 222 (2004)

-
- [6] Hyun Wook Kang, Ho Lee, Ashley J. Welch. Laser ablation in a liquid-confined environment using a nanosecond laser pulse. *J. Appl. Phys.* 103, 083101 (2008)
- [7] C. Dowding. *Advances in Laser Materials Processing, Ablation threshold* (2010).
- [8] Z-300 LIBS Analyzer. (2021). Sci Aps.
- [9] Atomic Spectra Database. (2020). NIST.
- [10] Cremers, D. A., Radziemski, L. J. (2013). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (2nd ed.). Editorial Wiley.
- [11] Vohnsen, B. (2004). A Short History of Optics. *Physica Scripta*, T109, 75.
- [12] Wang, D., Wang, Y., Liao, C. (2015). Femtosecond laser micro-machining on optical fiber. *Laser Surface Engineering*, 359–381.
- [13] Google Scholar. (2021). Google Académico.
- [14] Miziolek Andrzej W., Palleschi V., Scechter I. (2006). *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Editorial Cambridge University Press.
- [15] Silfvast, W. T. (1996). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press.
- [16] Moenke-Blankenburg, L. (1989). *Laser Micro Analysis*, John Wiley Sons, Inc.
- [17] Cremers, D.A. and A.K. Knight (2000). Laser-induced breakdown spectroscopy. In. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed. R.A. Meyers, John Wiley Sons, Ltd, Chichester: 9595–9613.
- [18] Multari, R.A., L.E. Foster, D.A. Cremers and M.J. Ferris (1996). The effects of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy.

[19] Donges, A., Noll, R. (2014). *Laser Measurement Technology: Fundamentals and Applications*. Springer.

[20] Singh, J. P., Thakur, S. (2007). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier.

[21] Ready, J. F. (1965). Effects Due to Absorption of Laser Radiation. *Journal of Applied Physics*, 36(2), 462–468.

[22] Zygo NewView 7300. (2021). Lambda Photometrics.

[23] Leach R., Brown L., Jiang X. (2008). Guide to the measurement of smooth Surface topography using coherence scanning interferometry. Measurement Good Practice Guide No. 108. National Physical Laboratory.

[24] Deuterium Tungsten Halogen Sources. (2021). Ocean Insight.

[25] Ficha de datos de seguridad Rodamina 6G. (2019). Thermofisher Scientific.

[26] Piehler, T. N., DeLucia, F. C., Munson, C. A., Homan, B. E., Miziolek, A. W., McNesby, K. L. (2005). Temporal evolution of the laser-induced breakdown spectroscopy spectrum of aluminum metal in different bath gases. *Applied Optics*, 44(18), 3654.

[27] Harvey, D. (2021, 10 mayo). Atomic Emission Spectroscopy. Chemistry LibreTexts.

[28] Colao, F., Lazic, V., Fantoni, R., Pershin, S. (2002). A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(7), 1167–1179.

A Parámetros de perfilometría

Aquí se enlistan los diversos valores obtenidos de las placas de aluminio l tratadas con las distintas lijas (**Sección 4**). Teniendo como parámetros los valores Sq (la raíz cuadrada del área de la muestra), Sa (la media aritmética de las alturas topográficas) y Sz (la altura máxima de la superficie).

En esta tesis solo se requirió del valor Sq para la toma de decisiones respecto a qué perfil topográfico nos era de conveniencia, sin embargo aquí reportamos los demás factores obtenidos por medio del perfilómetro Zygo (**Sección 3**). Esperando sean de utilidad para alguien con necesidad de los otros parámetros en sus propios experimentos.

Placa	Sa	Sq	Sz
1	1.223	1.586	19.019
	1.179	1.628	18.0,32
	1.256	1.691	17.611
	1.305	1.680	19.449
	1.267	1.630	17.717
	1.153	1.509	18.549

Placa	Sa	Sq	Sz
2	0.832	1.105	17.173
	0.861	1.120	17.498
	0.893	1.178	15.385
	0.852	1.075	10.557
	0.939	1.227	17.514
	0.944	1.236	15.690

Placa	Sa	Sq	Sz
3	0.579	0.740	13.915
	0.525	0.691	12.724
	0.93	1.178	15.385
	0.489	0.603	10.319
	0.440	0.586	14.796
	0.436	0.588	12.440

Placa	Sa	Sq	Sz
4	0.455	0.627	9.712
	0.512	0.752	16.881
	0.593	0.874	14.661
	0.647	0.945	15.268
	0.496	0.732	12.616
	0.613	0.872	12.794

Placa	Sa	Sq	Sz
5	0.514	0.693	11.642
	0.606	0.793	13.433
	0.628	0.819	13.151
	0.655	0.853	16.951
	0.564	0.728	10.945
	0.701	0.891	14.789