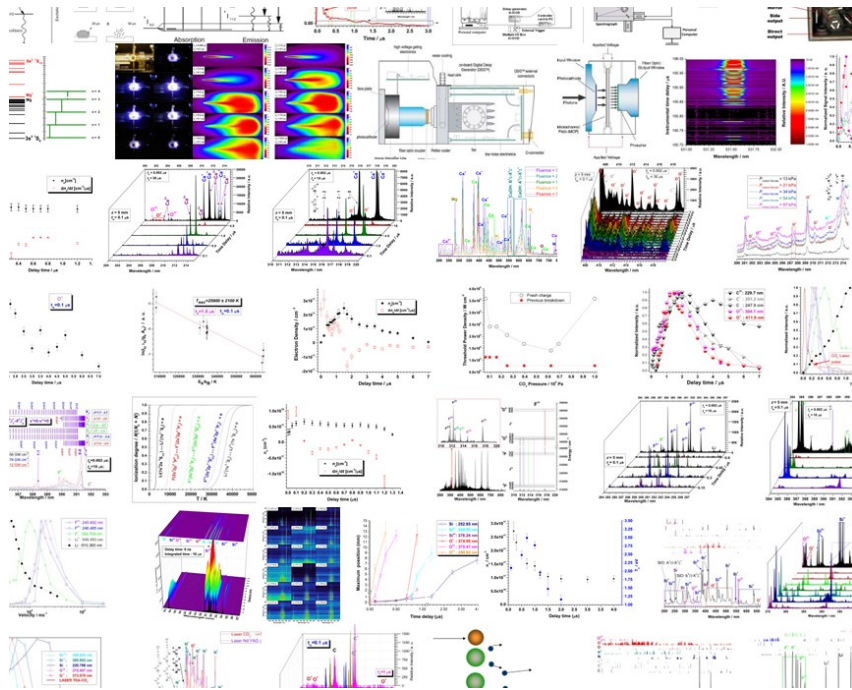


Tesis Doctoral

Evolución y Dinámica de Plasmas Inducidos por Láser



Autor: Juan Pablo Cid Velasco

Director: Dr. Joaquín Juan Camacho

Madrid, 2015

Agradecimientos

Agradezco a las Instituciones que han permitido el desarrollo del presente trabajo: a la Universidad Autónoma de Madrid, donde se desarrolló el grueso del análisis, y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, sin cuyas instalaciones no habría sido posible ningún resultado. Quería manifestar de un modo particular a los Doctores Joaquín Juan Camacho, por su dirección y paciencia, Jose Manuel López Poyato, por su comprensión y orientación, y Luis Díaz Sol, por su apoyo y solidaridad; así como a las Licenciadas Marina Casas Angulo y Verónica Oliver Álvarez de Lara por su compañerismo, ánimo y correos.

Agradezco a Virginia su sacrificio y apoyo durante todo este tiempo. Espero poder compensárselo durante el resto de mi vida. Agradezco a mis padres su preocupación y auxilio permanentes. Sin duda alguna, este trabajo también es mérito suyo. Agradezco a mis hermanos su comprensión y renuncia durante estos años. Agradezco a mi familia, tanto de sangre como política, su constante aliento y afecto. Agradezco a mis amigos y conocidos el haberme acompañado en los momentos menos académicos de estos años y en especial, por orden alfabético, Alberto, Anselmo, Arturo, Carlos, Cesar, Gerardo y Héctor. Y, por último, agradezco a HCA y UTAE el refugio que me han aportado.



No existe mayor belleza que dos haces de 532 nm

Índice de Contenidos

Resumen.....	5
Índice de Figuras.....	9
1. Introducción.....	13
2. Fundamentos de LIBS	17
2.1 <i>Naturaleza del Plasma</i>	19
2.2 <i>Formación y evolución del plasma</i>	20
2.2.1 Absorción del láser en sólidos	21
2.2.2 Mecanismos de Inicio	22
2.2.3 Propagación de frentes de onda.....	26
2.2.4 Ecuación del grado de continuidad	29
2.2.5 Umbral de ruptura	32
2.2.6 Interacción entre el láser y el plasma	37
2.3 <i>Análisis de un plasma de LIB</i>	39
2.3.1 Equilibrio Termodinámico Local	39
2.3.2 Radiación de líneas y radiación del continuo	41
2.3.3 Ensanchamiento de las líneas. Determinación de la densidad electrónica	42
2.3.4 Determinación de las temperaturas.....	46
2.3.5 Grado de ionización del plasma: ecuación de Saha.....	48
2.3.6 Láser: parámetros y propiedades focales.....	49
3. Parte Experimental	53
3.1 <i>Montajes experimentales</i>	54
3.1.1 LIBS con TEA-CO ₂	54
3.1.2 LIBS con Nd:YAG	55
3.2 <i>Componentes de circuitos ópticos</i>	56
3.3 <i>Láseres</i>	58
3.3.1 Láser Pulsado TEA-CO ₂	58
3.3.2 Láser Nd-YAG	59
3.4 <i>Muestra y su posicionamiento</i>	59
3.5 <i>Espectrógrafos y detectores</i>	60
3.5.1 Espectrógrafos.....	61
3.5.2 Detectores	62
3.6 <i>Consideraciones temporales</i>	64
4. Presentación de resultados	69
4.1 <i>Estudio espectroscópico resuelto en el tiempo del plasma de CO₂ inducido por un láser pulsado de CO₂ de alta potencia</i>	71
4.2 <i>Estudio resuelto en el tiempo del plasma de Fluoruro de Litio durante la ablación nanotemporal</i>	84

Índice de Contenidos

4.3	<i>Estudio resuelto en el tiempo del plasma de CaO inducido por láser</i>	95
4.4	<i>Evolución temporal de la pluma de plasma de SiO ablacionado por un láser infrarrojo</i>	101
5.	Conclusiones	109
	Bibliografía	113
	Anexo I: Tabla de Abreviaturas	119

Resumen

“Yo he venido a hablar de mi libro.”

Francisco Umbral

*Intervención en el programa televisivo
“Queremos saber más” (1993)*

La espectroscopia de ruptura inducida por láser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) es una técnica de análisis y caracterización de sólidos, líquidos, gases y aerosoles [1-4]. La irradiación de una muestra con un láser pulsado de alta potencia puede resultar en la emisión explosiva de átomos, moléculas e iones por rotura dieléctrica [5-6]. Las características del plasma, así como su composición, temperatura de excitación y densidad electrónica, son aspectos muy importantes para la comprensión de los procesos en su interior y deducir sus propiedades. Entre las posibles técnicas de diagnóstico de dicho plasma, la técnica de espectroscopia óptica de emisión (Optical Emission Spectroscopy, OES) junto con la resolución temporal y espacial, posee ventajas para evaluar el origen de las especies formadas y la dinámica de su expansión.

Se ha estructurado la presente tesis en los siguientes capítulos, con sus respectivos objetivos:

1.- Introducción. Se realizará una breve introducción al tema del presente trabajo.

2.- Fundamentos de LIBS. Se expondrán y desarrollaran los fundamentos de la técnica LIBS.

3.- Parte Experimental. Se expondrán los montajes experimentales, equipos empleados y la preparación de muestras.

4.- Presentación de resultados. En él se agrupan y presentan los resultados de los estudios mediante LIBS de las especies químicas en los plasmas formados inducidos por los láseres empleados. Este capítulo será el grueso, recogiendo los resultados realizados más relevantes y que han sido publicados y/o presentados a la comunidad científica en congresos internacionales. En ellos se ha estudiado el plasma inducido al

focalizar un láser de alta potencia en el interior de un gas o sobre una superficie sólida. Para ello se recogió el espectro de emisión, se analizaron las distintas especies presentes y se realizó el seguimiento de la intensidad de las líneas de los átomos, iones y moléculas, empleadas para calcular la temperatura electrónica y el ensanchamiento debido al efecto Stark, lo que permitió calcular la densidad electrónica. En el caso de gases, se prestó especial atención a la variación producida en la emisión espectral de las distintas especies con cambios de presión de gas o de intensidad de radiación, así como al umbral en el que se produce la ruptura de la muestra. Se realizó una evaluación de la dinámica de la expansión y formación de las diferentes especies para distintos tiempos tras la llegada del pulso laser, empleado para poder obtener los tiempos de vuelo (time of flight, TOF) con el uso de OES. A través de las curvas de TOF se obtuvo tanto la velocidad como las distribuciones cinéticas, para estas se enunció los posibles mecanismos que las justificarían. A través de la evolución temporal de la densidad electrónica, se estimó el tiempo y la constante de recombinación de tres cuerpos. Las muestras fueron elegidas debido a que no existían estudios previos.

Como muestra gaseosa se estudió el CO_2 . El dióxido de carbono es uno de los gases de efecto invernadero responsables de la temperatura en la Tierra y el gas más abundante en la atmosfera de Marte. Hasta el momento se habían desarrollado en el seno del grupo de investigación múltiples estudios en distintos gases. Durante los estudios de aire, N_2 y O_2 se pudo confirmar la presencia de CO_2 . Como complemento de dichos estudios se realizó este trabajo, investigando el plasma de CO_2 inducido. Se estudiaron los procesos termoquímicos y los cambios en el plasma. Se investigaron las emisiones espectrales de distintas especies como función de la presión de CO_2 y la irradianza del láser. Se midieron los umbrales de ruptura con el objetivo de determinar el proceso responsable de la iniciación. Se discutió la dinámica de la expansión del plasma y la formación de las especies C , C^+ , C^{2+} , O^+ y O^{2+} a distintos tiempos, con respecto a la llegada del pulso láser a la muestra. Los perfiles del tiempo de vuelo de las especies C^+ , C^{2+} , O^+ y O^{2+} se utilizaron para establecer una estimación de sus correspondientes constantes de recombinación de tres cuerpos.

Dentro de los estudios sobre muestras sólidas se optó por estudiar el Fluoruro de Litio (LiF) como primera muestra. El LiF es un material entre cuyos usos más habituales se podría destacar el de materiales ópticos (ventanas) o dosímetros de termoluminiscencia (comúnmente llamados por sus siglas inglesas TLD). Las razones fundamentales para su empleo fueron su disponibilidad y su alta pureza, permitiendo esta realizar un minucioso estudio sin la presencia de especies adicionales. Este trabajo recoge el estudio de un plasma inducido sobre una superficie sólida. Se estudió el plasma de LiF inducido a una presión ambiente de 4 Pa. Se encontró que el plasma

estaba fuertemente ionizado. La emisión observada es debida a la relajación electrónica de las especies excitadas. La temperatura de excitación pudo ser estudiada a distintos tiempos tras la llegada del haz láser incidente mediante el análisis algunas líneas de F^{2+} . Se estudió, también, la influencia de la irradianza en la formación del plasma. Se investigó el perfil temporal de las especies Li , Li^+ , F , F^+ , F^{2+} , F^{3+} y F^{4+} . Se obtuvo la densidad electrónica mediante el ensanchamiento Stark de especies de F^+ . Los perfiles del tiempo de vuelo de las especies Li^+ , F^+ , F^{2+} y F^{3+} se utilizaron para poder establecer las constantes de recombinación de tres cuerpos de cada especie.

Tras adquirir una comprensión profunda de los sólidos se decidió el estudio de algunos óxidos.

El óxido de calcio es uno de los productos más conocidos desde la antigüedad y con más aplicaciones. Entre estas están las industriales, construcción, protección del Medio Ambiente y agricultura. Se encontró que el plasma estaba fuertemente ionizado. La emisión observada es debida a Ca , Ca^+ , Ca^{2+} , O , O^+ , O^{2+} , así como algunas bandas moleculares de $CaOH$. Se investigó el perfil temporal de dichas especies atómico/iónicas. El ensanchamiento Stark se estudió para poder obtener la densidad electrónica. Se emplearon los TOF de Ca , Ca^+ y Ca^{2+} para realizar la estimación de la constante de recombinación de tres cuerpos.

El monóxido de silicio se emplea para proteger materiales. La emisión observada del plasma estaba originada por especies fuertemente ionizadas (Si^+ , O^+ , Si^{2+} , O^{2+} y Si^{3+}), neutras (Si y O) y algunas bandas de emisión débil del SiO ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$; $b^3\Pi - X^1\Sigma^+$). La emisión del plasma fue estudiada atendiendo a resolución en distancia desde la muestra, resolución en longitud de onda de emisión y resolución temporal. Se investigó el perfil temporal de las especies Si , Si^+ , Si^{2+} , O^+ y O^{2+} . La temperatura de excitación pudo ser estudiada a distintos tiempos tras la llegada del haz incidente mediante el análisis de algunas líneas de Si^{2+} . Se obtuvo la densidad electrónica mediante el método basado en el ensanchamiento Stark de Si^+ . La variación de la intensidad de emisión con la distancia fue estudiada con asistencia de los espectros 2D.

5.- Conclusiones. En este punto se presentarán las conclusiones de los trabajos presentados.

Índice de Figuras

Figura 1.1 Número de publicaciones de LIBS por año desde 1970 hasta 2013. Se encuentran indicados eventos de relevancia destacada.	14
Figura 2.1 Propuesta de secuencia fotográfica de un plasma de CO ₂ inducido por un láser pulsado de infrarrojo.....	18
Figura 2.2 Etapas de la formación y evolución de un plasma típico inducido por un láser de nanosegundos.	20
Figura 2.3 Vista esquemática de la EII. Se reproduce, desde arriba hacia abajo, el movimiento de los electrones (esferas azules) y el estado de las partículas (esferas naranjas para el fundamental y verde para el ionizado).	22
Figura 2.4 Vista esquemática del mecanismo de MPI. Se reproduce, a la izquierda, las energías de los estados del Mg (negro) y Mg ⁺ (rojo). A la derecha (verde) la absorción en niveles virtuales de 4 fotones para producir la ionización de Mg a Mg ⁺ con un láser de Nd:YAG de 532 nm.	24
Figura 3.1 Vista esquemática de la configuración más empleada con el láser TEA-CO ₂ . En la esquina superior izquierda, se añade una imagen fotográfica del plasma de CO ₂ formado, así como una escala e indicaciones de la posición del objetivo auxiliar y la dirección y sentido del haz de excitación.	55
Figura 3.2 Vista esquemática de la configuración más empleada con el láser de Nd:YAG. Se añade una indicación de los ejes empleados.	56
Figura 3.3 Fotografía de un montaje experimental y sus elementos vistos desde el extremo más remoto. El elemento más próximo es parte de un láser de Nd:YAG con su carcasa abierta. A la salida del láser se muestran numerosos componentes de los circuitos ópticos empleados, la celda de vacío y el sistema de detección	58
Figura 3.4 Izquierda, ciclo láser de la línea de longitud de onda 10.6 μm del láser de TEA-CO ₂ ; derecha, fotografía del Láser TEA-CO ₂ empleado.....	58
Figura 3.5 Izquierda, niveles energéticos más relevantes para el láser de Nd-YAG; derecha, láser Litron de la familia del empleado.....	59
Figura 3.6 Fotografía de las celdas de vacío empleadas en las medidas de gases y/o presiones controladas. En la fotografía también se observan varias lentes y la rendija de entrada al espectrógrafo.....	60
Figura 3.7 Identificación de los elementos de un espectrógrafo Andor® Sr-500i del tipo Czerny-Turner. El recorrido de la luz se produce desde una de las entradas para ser enviada hacia un espejo que lo envía a la red de difracción que separa la luz en dirección a un segundo espejo que la refleja a la salida del espectrógrafo, donde será registrada por el detector.....	62
Figura 3.8 Diseño esquemático (arriba derecha) y detalle (arriba izquierda) de una cámara ICCD. Fotografía ICCD (abajo derecha), modelo I-Star DH-734, y curva de eficiencia cuántica (abajo derecha). Imágenes reproducidas con autorización de Andor®.....	63
Figura 3.9 Caracterización de un pulso láser de Nd:YAG en longitud de onda (eje X), en resolución temporal (eje Y) y su intensidad (escala de colores).	65
Figura 3.10 Evolución temporal de la imagen de un plasma (intensidad en falso color normalizada para cada tiempo).	66
Figura 3.11 Vista esquemática de la historia temporal del plasma LIB de LiF. Se muestra el perfil temporal del pulso láser del TEA-CO ₂ . Los espectros en miniatura corresponden a los observados con distintos t_d y t_w	67

Índice de Figuras

Figura 4.1 Espectro LIBS de emisión del aire a presión atmosférica excitado por dos láseres de longitudes de onda distintas.	70
Figura 4.2 Vista general del espectro de emisión del plasma de CO ₂ . El plasma se formó a 33 kPa de presión, inducido por un láser TEA-CO ₂ , usando la línea de excitación 10P(14) de 10.532 μm, con una irradianza en el área focal de 2.6 GW cm ⁻²	71
Figura 4.3 Espectro de emisión LIBS de dióxido de carbono observado en el rango de 190-970 nm registrado a una presión de 33 kPa, excitado por la línea 10P(14), de 10.532 μm, de un láser TEA-CO ₂ (irradianza de 2.6 GW cm ⁻²)	74
Figura 4.4 Espectros de baja resolución: (a) LIBS de CO ₂ a una presión de 33 kPa, excitado por un láser TEA-CO ₂ empleando la línea 10P(14). (b) LIBS de N ₂ a una presión de 120 kPa, excitado por un láser TEA-CO ₂ empleando la línea 9P(28). (c) LIBS de O ₂ a una presión de 53 kPa, excitado por láser TEA-CO ₂ empleando la línea 10P(20). (d) LIBS de grafito a una presión de 4 Pa, excitado por láser TEA-CO ₂ empleando la línea 10P(20). (e) Lámpara de descarga de CO ₂ a baja presión.	75
Figura 4.5 Umbrales de formación del plasma de dióxido de carbono inducido por un láser TEA-CO ₂ a diferentes presiones; círculos abiertos para la carga fresca (sin ablación previa) y estrellas sólidas (después de una ablación previa).....	76
Figura 4.6 Espectros del plasma de CO ₂ resueltos en el tiempo inducidos por láser con 1.7 GW cm ⁻² registrados a distintos tiempos con una anchura temporal fija de 0.1 μs. El espectro integrado en el tiempo (retardo desde la llegada del láser de 0.002 μs acumulado durante 20 μs) se incluye en negro en el fondo de la figura.	77
Figura 4.7 Arriba, distribuciones de los TOF del LIBS de CO ₂ como función del tiempo de retardo de medida (con una anchura temporal de medida fija de 0.1 μs) para un láser de una irradianza de 1.7 GW cm ⁻² a una distancia constante de 5mm. Abajo, distribución de velocidades obtenidas desde los perfiles TOF.....	79
Figura 4.8 Ajuste lineal de Boltzmann para algunas líneas de transición de O ⁺ empleadas para estimar la temperatura de excitación a un tiempo de retardo de 1.5 μs. El dibujo también incluye el ajuste lineal de los datos (coeficiente de regresión de R ² ≈ 0.93). Las barras de error representan el 4% de incertidumbre.....	80
Figura 4.9 Evolución de la temperatura de excitación del plasma de CO ₂ resuelto en el tiempo a una presión de 33 kPa usando dos líneas de O ⁺ . Las barras de error representan una incertidumbre del 3%.	81
Figura 4.10 Evolución temporal de la densidad electrónica y su derivada para diferentes tiempos de medida desde la ignición del plasma a una irradianza de 1.7 GW cm ⁻² . Las barras de error estimadas de la densidad electrónica están basadas en la incertidumbre propagada desde las anchuras experimentales y las temperaturas.	82
Figura 4.11 Izquierda, estructura cristalina del fluoruro de litio. Derecha, fotografía de una muestra de fluoruro de litio.	84
Figura 4.12 Espectro LIBS de emisión del plasma de LiF inducido por el haz del láser de alta potencia de TEA-CO ₂ (con una irradianza de 1.5 GW cm ⁻² al utilizar la línea 10P(20) de longitud de onda 10.591 μm) comparado con las posiciones e intensidades relativas de F, F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , Li y Li ⁺ según figura en NIST.	85
Figura 4.13 A la derecha, espectro de emisión de plasma de LiF inducido por láser (1.5 GW cm ⁻²) a baja y alta resoluciones. A la izquierda, estructura fina de algunas líneas de F ²⁺ y vista esquemática observada.	86
Figura 4.14 Detalle del espectro de alta resolución del LIBS de LiF excitado por la línea láser TEA-CO ₂ de 10.591 μm en función de la irradianza y una asignación parcial de la banda 0-0 del sistema B ² Σ _u ⁺ - X ² Σ _g ⁺ de N ₂ ⁺	86

Índice de Figuras

Figura 4.15 Evolución de la temperatura de excitación del plasma de LiF resuelto en el tiempo dos líneas de F^{2+} . Las barras de error representan una incertidumbre del 5%.....	87
Figura 4.16 Dependencia del grado de ionización $N_j/(N_o + N_j)$ con la temperatura a presión constante de 4 Pa para Li, Li^+ , F, F^+ y F^{2+}	88
Figura 4.17 Distribución TOF de Li (610.365 nm), Li^+ (548.450 nm), F^+ (384.709 nm), F^{2+} (246.485 nm) y F^{3+} (245.692 nm) en función del tiempo, en incrementos de 0.1 μs , obtenidos a una distancia fija de 5 mm con una irradianza de 1.5 $GW\ cm^{-2}$	89
Figura 4.18 Espectros de plasma de LiF resueltos en el tiempo inducidos por láser con 1.5 $GW\ cm^{-2}$, registrados a distintos tiempos con una anchura temporal fija de 0.1 μs a una distancia fija de 5 mm. En ambas regiones espectrales se incluye el espectro integrado en el tiempo (retardo desde la llegada del láser de 0.002 μs acumulando durante 20 μs) en negro en el fondo.....	90
Figura 4.19 Distribución de las velocidades obtenidas de los perfiles TOF experimentales para Li (610.365 nm), Li^+ (548.450 nm), F^+ (384.709 nm), F^{2+} (246.485 nm) y F^{3+} (245.692 nm) a una distancia fija de 5 mm con una irradianza de 1.5 $GW\ cm^{-2}$	91
Figura 4.20 Evolución temporal de la densidad electrónica y su derivada respecto del tiempo a distintos tiempos tras la incidencia del haz láser con 1.5 $GW\ cm^{-2}$ a una distancia fija de 5 mm..	92
Figura 4.21 Izquierda, estructura cristalina del óxido de calcio. Derecha, fotografía de una muestra de óxido de calcio.....	95
Figura 4.22 Espectro de emisión del plasma de CaO en función de la fluencia del láser TEA- CO_2 utilizado para su inducción a una presión constante de 3 Pa.....	96
Figura 4.23 Espectros de plasma de CaO resueltos en el tiempo inducidos por láser (a 36 $J\ cm^{-2}$ el superior y 132 $J\ cm^{-2}$ el inferior), registrados a distintos tiempos con una anchura temporal fija de 0.1 μs a una distancia fija de 5 mm. En ambas regiones espectrales se incluyen espectros integrados en el tiempo.....	97
Figura 4.24 Distribución TOF de O^{2+} (201.33 nm), O^+ (407.59 nm), Ca (585.75 nm), Ca^+ (210.32 nm) y Ca^{2+} (212.30 nm) en función del tiempo, en incrementos de 0.1 μs , obtenidos a una distancia fija de 5 mm con una fluencia de 36 $J\ cm^{-2}$	98
Figura 4.25 Evolución temporal de la densidad electrónica y su derivada para diferentes tiempos a una fluencia de 36 $J\ cm^{-2}$. Las barras de error estimadas de la densidad electrónica están basadas en la incertidumbre propagada desde las anchuras experimentales y las temperaturas.....	99
Figura 4.26 Espectro LIBS de emisión del plasma de SiO inducido por el haz del láser de alta potencia de TEA- CO_2 (con una fluencia de 35 $J\ cm^{-2}$), comparado las posiciones e intensidades relativas de Si, Si^+ , Si^{2+} , O, O^+ y O^{2+} según figura en NIST.....	101
Figura 4.27 Espectros de plasma de SiO resueltos en el tiempo inducidos por láser con 35 $J\ cm^{-2}$ con una anchura temporal fija de 0.1 μs a una distancia fija de 2 mm y una presión atmosférica de 4 Pa. Se incluye el espectro integrado en el tiempo (retardo desde la llegada del láser de 0.002 μs acumulando durante 20 μs) en negro en el fondo.....	102
Figura 4.28 Distribución TOF de O^+ (373.970 nm), O^{2+} (375.467 nm), Si (220.798 nm), Si^+ (385.602 nm) y Si^{2+} (380.654 nm) en función del tiempo, en incrementos de 0.1 μs , obtenidos a una distancia de 2 mm con una fluencia de 15 $J\ cm^{-2}$ y una presión atmosférica de 0.01 Pa.....	104
Figura 4.29 Evolución temporal de la densidad electrónica (estrellas negras) y temperatura electrónica (círculos azules) para diferentes tiempos de retraso desde la llegada del haz láser incidente de 35 $J\ cm^{-2}$ y 2 mm de distancia.....	104
Figura 4.30 Perfil de la emisión óptica 2D del plasma de SiO inducido por un láser pulsado TEA- CO_2 integrada a lo largo de la vida del plasma. La intensidad espectral (indicada en falso color) se muestra como una función de la longitud de onda y la distancia desde la superficie focal.....	105

Índice de Figuras

Figura 4.31 Evolución temporal del perfil de la emisión óptica 2D del plasma de SiO inducido por un láser pulsado TEA-CO ₂ . La intensidad de la emisión (indicada en falso color) responde a una escala única para todos los espectros 2D.	106
Figura 4.32 Evolución del máximo de emisión desde la superficie para distintas especies.....	107

1. Introducción

“Es muy importante que entendáis una cosa: El Sol emite y la Atmósfera absorbe. Si lo hacéis, la mecánica cuántica aplicada a la espectroscopia os parecerá fácil.”

Joaquín Juan Camacho

Clase Magistral introductoria de la asignatura “Aplicaciones de la mecánica cuántica a la Espectroscopia” de la licenciatura de Química (2010)

La espectroscopia de plasma inducido por láser, nombrado por las siglas de Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) es, a fecha de hoy, uno de los campos de estudio que se encuentra más activo en el área de la espectroscopia. Se trata de una técnica analítica con bastante controversia. Esta se produce desde su propio nombre. La traducción literal de LIBS no corresponde con el nombre propuesto en español, que sin embargo sí corresponde con la traducción literal del nombre original. Esta pequeña confusión procede del uso de tecnologías en la ciencia actual. El nombre original con el que fue bautizada la técnica fue Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIPS). El choque entre el lenguaje científico y el uso habitual de la palabra *lips* (labios en inglés) impuso un replanteamiento, aunque actualmente todavía se encuentra en uso. Anécdotas al margen, es difícil saber si el LIBS es la técnica de análisis definitiva o sólo una eterna promesa.

Para evaluar el impacto y su evolución de LIBS en la ciencia basta con realizar una consulta en Google académico [7] con el texto “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy” para saber su desarrollo. En la [Figura 1.1](#) se aprecia el número de coincidencias ofrecidas por esta herramienta. Para evitar interpretaciones dudosas, se incluye el año en el que Google comenzó oficialmente a indexar la red [8]. A pesar de que los datos anteriores al año 1998 no son el conjunto total, si no solamente los registrados, son representativos del número de trabajos. Se incluyen eventos destacados obtenidos desde la bibliografía [1]. Sobre la evolución temporal anterior a la aparición de Google sólo podríamos decir que LIBS fue una línea de investigación de pequeño impacto, hasta que permitió las detecciones en líquidos y aerosoles. La aparición de la primera unidad portátil asentó esta línea de investigación. La creación

de las conferencias bianuales internacionales de LIBS en el año 2000 fue un gran impulso. Pero el hecho de que fuera elegido como instrumental del Mars Rover Curiosity [9] puede considerarse que fue el mayor potenciador posible.

Como su nombre indica, LIBS vino tras la aparición del láser. Fue en 1962 [10] la primera vez que se hizo referencia clara a lo que sería la técnica actual. Durante esos estudios se empleaba el láser para cortar, más correctamente ablacionar, una muestra para producir una microemisión de material. Fue en el año siguiente cuando alguien llamó la atención al respecto. Un grupo vanguardista en el estudio de tecnología y materiales para laser indicó, primero en un congreso [5] y, después, durante el artículo consecuente [11], la observación de un fenómeno que hoy sabemos es el plasma inducido por láser. Desde entonces se han producido pocos cambios en cómo son los montajes de los instrumentos, aunque sus componentes sí han evolucionado mucho.

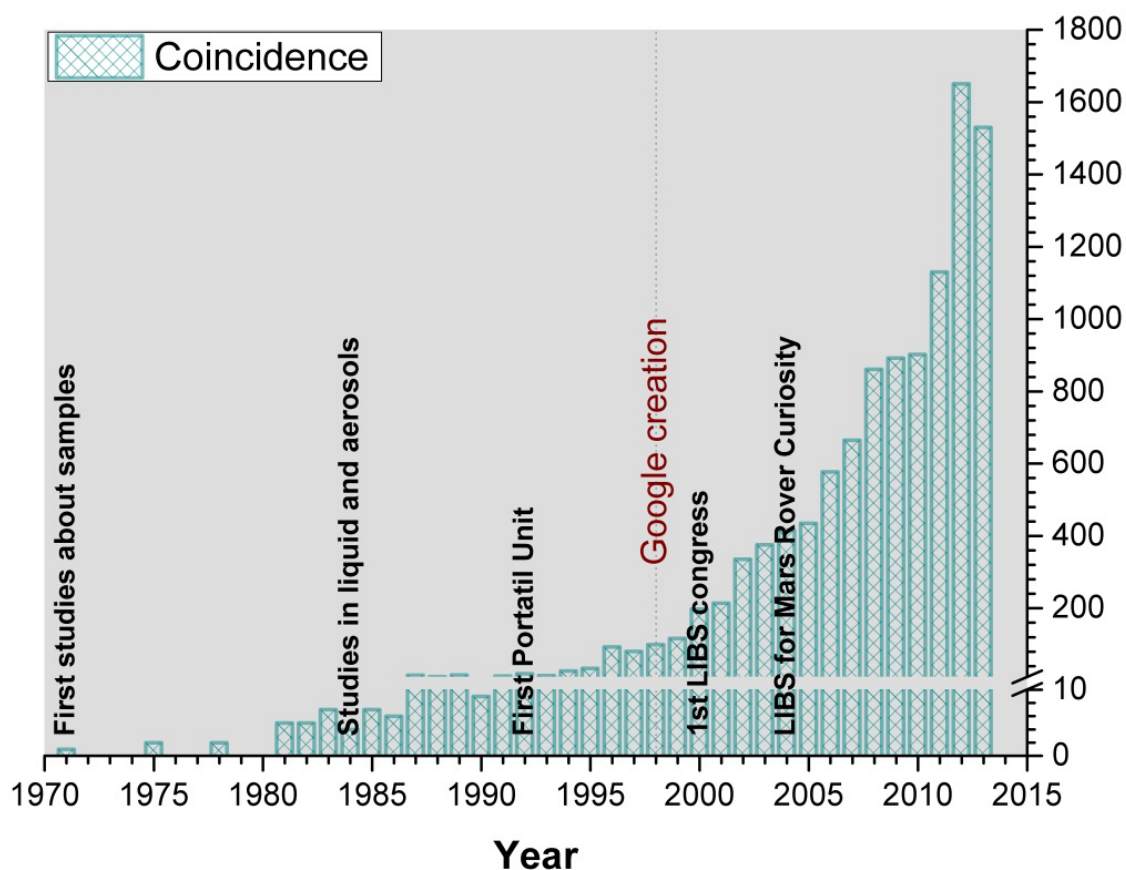


Figura 1.1 Número de publicaciones de LIBS por año desde 1970 hasta 2013. Se encuentran indicados eventos de relevancia destacada.

El funcionamiento de la técnica se describe a continuación. Se emplea un láser pulsado de alta energía. La luz del láser es conducida y concentrada al focalizar su haz por un circuito óptico hacía la muestra. La muestra se encuentra en un soporte o celda. Cuando el haz focalizado llega a la superficie de la muestra se produce la ablación de

material. El material arrancado de la muestra es vaporizado y después ionizado, alcanzándose el estado de plasma. Este plasma realiza emisiones de luz, características de las especies atómicas/iónicas/moleculares presentes. La luz emitida es recogida por un segundo circuito óptico para poder ser conducido al sistema de detección. En ocasiones, los dos circuitos ópticos comparten elementos. La duración típica del plasma generado, o más bien inducido, por láser es de unas cuantas millonésimas de segundo. Se emplea un sistema de sincronización para poder detectar el plasma. La información recogida por el detector, durante el intervalo de tiempo determinado, es recogida y enviada a un ordenador. Con la asistencia de herramientas informáticas es convertido en información útil.

2. Fundamentos de LIBS

“He subido a hombros de gigantes.”

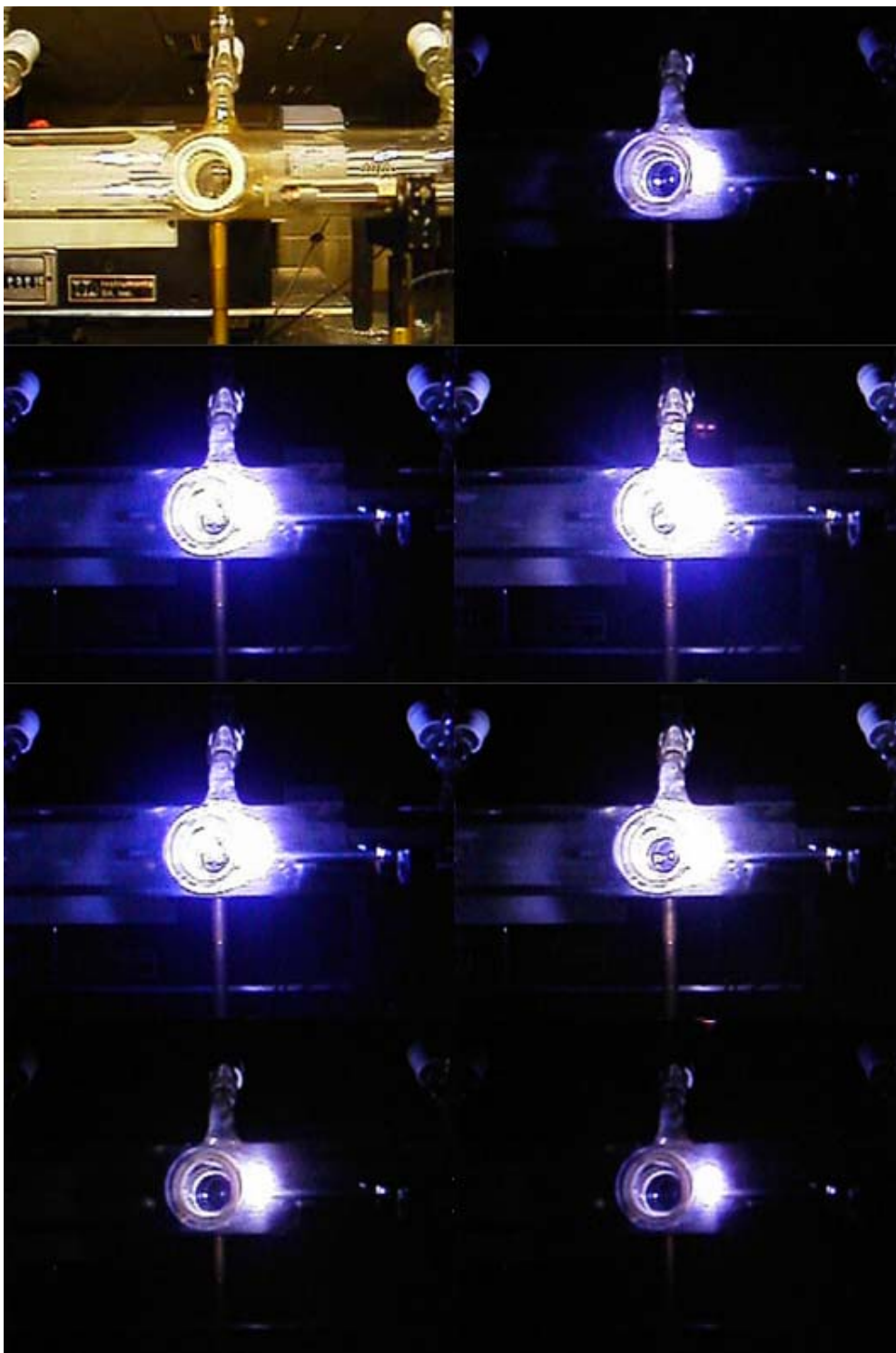
Isaac Newton

Cita de Bernardo de Chartes (S. XII) en su carta a Robert Hooke

La espectroscopia de plasma inducido por láser es una técnica analítica rápida, sencilla y que permite el seguimiento en tiempo real. Su fundamento se encuentra en el análisis del espectro de emisión generado en un plasma inducido por láser. Existen una gran cantidad de libros de textos y revisiones, como pueden ser [1], [3], [12-18], que repasan en profundidad las nociones fundamentales. Algunos autores denominan la técnica como LIPS. Básicamente se emplea OES como técnica de diagnóstico, al igual que en otras ramas similares de la espectroscopia como puede ser la de arco en horno de grafito. El tipo de operación es el de focalizar el haz en una pequeña superficie de la muestra y, al disparar el láser, producir una pequeña ablación de material generando una pluma de plasma con temperaturas entre 10000 y 30000 K. En los primeros instantes se produce la emisión del continuo de radiación, que carece de información de las especies presentes en la pluma [19]. Inmediatamente el plasma se expande a velocidades supersónicas y se enfría hasta colapsar [20]. Es durante la fase de expansión y enfriamiento cuando pueden estudiarse las líneas y bandas de emisión características procedentes de los átomos/iones y moléculas presentes. El retardo entre la formación del continuo y de las emisiones suele ser del orden de 1 μ s, razón por la que las medidas de mayor interés se suelen realizar con ese corte temporal. LIBS puede ser usada junto con otras técnicas láser, como por ejemplo la espectroscopia Raman o la fluorescencia inducida por láser, por lo que existen dispositivos comerciales combinando dichas técnicas.

Durante el desarrollo del presente trabajo se realizó la captura en video sobre soporte durante parte de los experimentos realizados. Dado que una cámara de video ordinaria realiza sólo 24 fotogramas por segundo, aproximadamente unos 42 milisegundos de duración cada uno, y que el láser suele operar con una frecuencia de 1 Hz (se induce un plasma por segundo que dura decenas de microsegundos), se estudió una filmación de 30 minutos. Se pudieron obtener 15 fotogramas, de los que sólo 7 no se encontraban afectados por efectos físicos que alteraron la imagen. La imagen

obtenida corresponde a la imagen real, es decir, en color real. Cada plasma posee un color real característico. En la [Figura 2.1](#) se propone una secuencia empleando estos fotogramas, partiendo de una imagen previa de la celda que se empleó para contener el gas.



[Figura 2.1](#) Propuesta de secuencia fotográfica de un plasma de CO_2 inducido por un láser pulsado de infrarrojo.

2.1 Naturaleza del Plasma

El plasma, el cuarto estado de la materia, se define como un conjunto de átomos, moléculas, iones y electrones libres, en el que las especies suelen actuar de forma colectiva, haciendo que posea una carga eléctrica global nula. Estas cargas hacen que sea un conductor eléctrico, mucho mejor que los metales. Es reactivo consigo mismo y muy sensible a los campos electromagnéticos. Los plasmas pueden producirse en la naturaleza, pero también es posible crearlos, de un modo eficaz, en laboratorios e industria. Al poder ser generados de forma controlada permite su uso en gran cantidad de aplicaciones, como pueden ser síntesis termonucleares, sistemas electrónicos, diseño de láseres y lámparas fluorescentes, entre otros.

El plasma ofrece tres grandes ventajas que hacen de él un campo atractivo para su aplicación en la química-física:

- la temperatura y densidad de energía que contienen algunos plasmas puede ser considerada significativamente superior a la de otras tecnologías;
- la capacidad de generar altas concentraciones de energía y especies químicas activas, como son los electrones, iones, átomos, moléculas y radicales, estados electrónicos excitados y fotones de múltiples longitudes de onda; y,
- los sistemas basados en plasmas se encuentran fuera de las condiciones de equilibrios termodinámicos típicos, pudiéndose alcanzar altas temperaturas locales a bajas temperaturas ambientales.

Estas posibilidades que ofrece el plasma permiten unas mejoras significativas en el campo de la química, quedando permitidas o incrementando reacciones normalmente imposibles en condiciones normales. En la naturaleza hay presentes plasmas, que son caracterizados por su densidad electrónica, n_e , y su temperatura electrónica, T_e . En la [Tabla 1](#) se indican algunos ejemplos.

Tabla 1 Densidades electrónicas y temperaturas típicas de algunos medios naturales.

Medio	n_e / cm^{-3}	T_e / K
Presión atmosférica	10^3	300
Ionosfera. 70-500 km de altura en la Tierra.	10^6	2300
Vientos solares. Formados originalmente en el Sol.	10	10^5
Corona solar. Situada alrededor del Sol.	10^8	10^6
Estrellas enanas blancas. Última fase de una estrella.	10^{30}	
LIBS	10^{18}	10^4

Al incrementar la temperatura del plasma, durante la formación, se realiza el paso a fase sólido y de ahí a gas. Si la temperatura se sigue incrementando, se empieza a producir la atomización y un número apreciable de los átomos, con temperaturas mayores, se pueden ionizar. Esto se posible porque los electrones libres y los cationes libres realizan la compensación de carga a escala macroscópica. Esta compensación se realiza mediante interacciones de fuerzas de Coulomb cuando las partículas cargadas se mueven de forma conjunta. Este tipo de interacciones son proporcionales al inverso del cuadrado de la distancia entre las partículas cargadas. A la vez que estas interacciones se producen, algunas de las partículas cargadas pueden interactuar con otras en el gas mediante procesos colisionales. Esto genera que se produzcan fenómenos como las inestabilidades del plasma y ondas [21].

2.2 Formación y evolución del plasma

La formación y evolución del plasma se encuentra recogida, de forma esquemática en la [Figura 2.2](#). Inicialmente, la energía del haz es focalizada en la superficie de una muestra. Se produce una absorción superficial de la energía. Se inician los procesos térmicos: el material empieza a fundirse y evaporarse. Se produce el inicio de la formación del plasma y la absorción del haz incidente por parte de este. Se produce la aceleración de las colisiones, las formaciones de distintos lóbulos de plasma y las interacciones con el ambiente circundante con el plasma. Se inicia la emisión espontánea de radiación. En este momento se inicia un rápido enfriamiento, el plasma empieza a condensarse y la pluma frena su expansión. Finalmente la pluma se contrae y colapsa, desapareciendo la emisión y siendo formado un cráter.

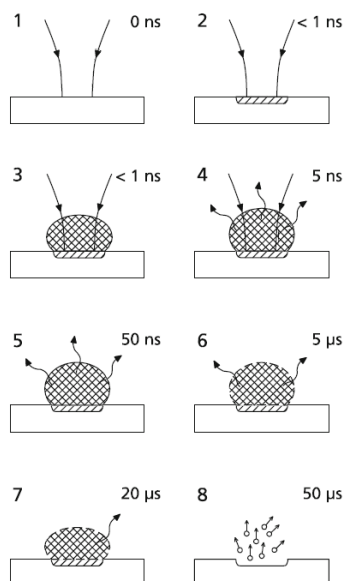


Figura 2.2 Etapas de la formación y evolución de un plasma típico inducido por un láser de nanosegundos.

2.2.1 Absorción del láser en sólidos

El interés en los plasmas inducidos por láser es debido a la interacción entre el láser y el sólido y a la generación del plasma consecuente, especialmente por las técnicas aplicadas en las tecnologías de procesamiento de materiales y análisis elemental de muestras. En concreto, los plasmas formados de sólidos al emplear láseres de nanosegundos se usan para realizar deposiciones de sólidos en capa fina, aplicándose con éxito en distintos materiales [22]. En los análisis de LIBS es muy importante tener en cuenta la absorción de la luz láser y que simultáneamente se producen el calentamiento del objetivo, la valorización y la formación del plasma mucho más rápido que la expansión del material arrancado [23]. Se asume que los procesos de ablación láser pueden ser diferenciados en dos pasos esquemáticos: la evaporación del objetivo y la formación del plasma inducido; y, la expansión del vapor en el vacío o el gas ambiental.

La interacción de un láser pulsado de alta potencia con un objetivo sólido implica la interacción entre el sólido y la formación del plasma. Cuando los procesos tienen lugar a una baja irradianza, el vapor producido por el pulso laser se comporta como un medio fino y el haz lo atraviesa con escasa atenuación. Los procesos físicos dominantes son la conducción térmica, la fusión y la vaporización del objetivo. Cuando los procesos tienen lugar a una alta irradianza, la temperatura del vapor es alta y se produce la excitación y la ionización. En este caso, el vapor absorbe el haz incidente, pudiéndose producir apantallamiento, dándose lugar la formación del LIB. Los procesos físicos dominantes son la interacción entre el láser y el plasma y la dinámica del plasma. Las ablaciones con láseres de femtosegundos y picosegundos se puede considerar que la transición entre sólido y vapor es directa, debido a que el pulso es tan corto en la escala temporal que se pueden despreciar los efectos térmicos. Sin embargo los pulsos de nanosegundos, la energía absorbida es empleada, primero, en fundir y, luego, en evaporar el material. De este modo la evaporización del material es debido al calentamiento de la muestra líquida, produciéndose pérdidas de energía en la conducción del calor en el objetivo. Los procesos de vaporización pueden ser descritos empleando la ecuación unidimensional de transferencia térmica de energía

$$\rho \cdot c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \alpha A I_0 \exp(-\alpha z) \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde T , ρ , c , k y A son, respectivamente, la temperatura, la densidad, el calor específico, la conducción térmica y la absorbancia superficial del objetivo; z es la coordenada normal a la superficie del objetivo; α y I_0 son, en este caso, la longitud de la absorción del láser y la intensidad del pulso incidente. La resolución exacta de la [Ec.1] es de gran dificultad, debido a las condiciones de contorno no-lineales para la

vaporización y la presencia de una interfase móvil entre el sólido y el líquido, por lo que siempre se recurre a aproximaciones numéricas. Para poder estimar el orden de magnitud de la irradiancia umbral para la vaporización, se pueden aplicar algunas simplificaciones en el balance energético. Para los pulsos de nanosegundos sobre objetivos metálicos, la profundidad de penetración térmica L_{th} cumple la condición $L_{th} \gg (2D\tau_p)^2$, donde $D = k/\rho c$ es el coeficiente de difusión térmica. Cuando la energía absorbida es almacenada en la capa del grosor de L_{th} dado que la escala temporal es suficiente para que se produzca la onda térmica de propagación en el objetivo. Para el caso de los metales, es necesaria mucha más energía para vaporizar que para fundir y la evaporación se produce cuando la energía por unidad de volumen en la capa es tan grande que se alcanza el calor latente de evaporación por unidad de volumen. La mínima energía para que se produzca la vaporización, F_{th} , está dada por la energía necesaria para fundir una capa superficial del orden de L_{th} :

$$F_{th} = \frac{\rho c (T_m - T_0) L_{th}}{A} \quad [\text{Ec. 2}]$$

donde T_m es la temperatura de fusión y T_0 es la temperatura inicial del objetivo. El umbral de fluencia crece con $(\tau_p)^2$ y depende de las propiedades térmicas y ópticas del objetivo.

2.2.2 Mecanismos de Inicio

El plasma se forma mediante la generación de electrones y el crecimiento de la densidad electrónica. El plasma inducido por láser suele producirse a través de dos mecanismos: Ionización de impacto electrónico (EII por sus acrónimos en inglés) e ionización multifotónica (MPI por sus acrónimos en inglés).

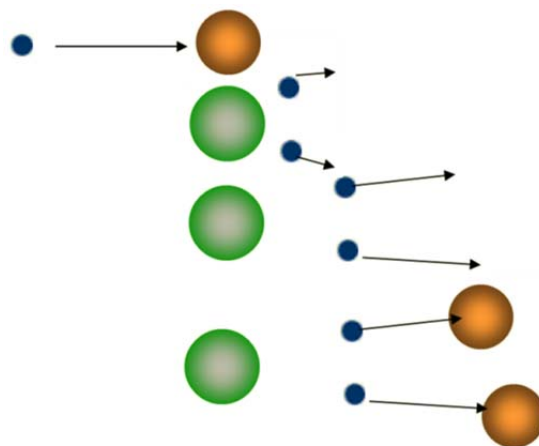
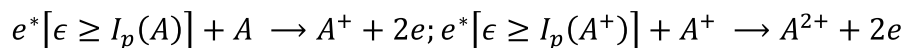


Figura 2.3 Vista esquemática de la EII. Se reproduce, desde arriba hacia abajo, el movimiento de los electrones (esferas azules) y el estado de las partículas (esferas naranjas para el fundamental y verde para el ionizado).

El proceso de impacto electrónico, [Figura 2.3](#), consiste en la absorción de un fotón ligero por un/os electrón/es, libre/s o casi libre/s. Este fotón absorbido produce un incremento en la energía cinética del electrón, permitiendo alcanzar la energía necesaria para poder ionizar un átomo o molécula, que liberaría otro electrón, de forma que se resumiría en la reacción $e + nh\nu + A \rightarrow e^* + A \rightarrow 2e + A^+$. De este modo se obtendría un mayor número de electrones disponibles para poder absorber más fotones. Por esta razón, a EI se le llama proceso de cascada de ionización o ionización en avalancha por efecto bremsstrahlung inverso (IB de sus acrónimos en inglés). Para que pueda producirse este mecanismo se precisan dos condiciones simultáneas: (i) un electrón libre o casi libre debe de encontrarse en el volumen sobre el que se focaliza el láser; y (ii) el electrón inicial debe aceptar una energía capaz de superar la energía potencial de ionización necesaria para el material sobre el que se focalizó el haz. La ionización por radiación cósmica (ionización natural) puede producir electrones casi libres. Aunque también puede producirse por el mecanismo MPI o por la ablación de una impureza presente. Como puede apreciarse en la [Tabla 1](#) de la página 19, la presión atmosférica la densidad electrónica es del orden de miles [24]. Estos electrones tienen un origen natural, producido por la radiación cósmica ionizante o radiación natural. La mayor parte de esos electrones se recombinan con elementos y moléculas de fuerte afinidad electrónica. El tiempo de vida media que posee un electrón libre es de 10^{-7} s, aunque en forma agregada pueden tener una vida media de 10^{-6} s que son liberados a un ritmo aproximado de $10 \text{ cm}^{-3} \text{ s}$. La probabilidad de encontrar un electrón libre en la región focal (en torno a 10^{-4} cm^{-3}) durante un pulso del láser (en torno a los 10^{-8} s) puede ser despreciable. La conclusión más evidente puede ser que sean generados por el propio láser. Estos electrones en el volumen focal podrían alcanzar la energía suficiente mediante IB, en el campo magnético del láser, por colisiones inelásticas con las especies presentes (neutras o iónicas tanto atómicas como moleculares). Durante las colisiones electrón-partícula se formarían dos electrones de menor energía, que estarían disponibles para iniciar el proceso de nuevo:



Una tercera especie es necesaria para la conservación de momento y energía durante la absorción óptica, ya sea un átomo, molécula o ion. El proceso de ionización en cascada es significativo a altas presiones y con pulsos de laser largos, debido a que con estas sí se da el tiempo suficiente para que las colisiones entre electrón-átomo o electrón-ion se produzcan. De acuerdo a la bibliografía [6], esta condición se determina cuando el producto de la presión del gas, P , y de la anchura temporal del pulso laser, τ_p , es mayor a 10^{-7} Torr s .

El proceso de Ionización multifotónica, Figura 2.4, consiste en la absorción simultánea de un número de fotones, n , necesarios para igualar el potencial de ionización, $I_p(A)$, de una especie, A , atómica o molecular. Podría escribirse de la forma registrada en la reacción $n h\nu + A \rightarrow A^+ + e + I_p(A)$; $n h\nu \geq I_p(A)$. El número de fotones, n , necesarios para arrancar un electrón de una especie es:

$$n = \frac{I_p + \varepsilon_{osc}}{h\nu} + 1 \quad [\text{Ec. 3}]$$

donde ε_{osc} es la energía de oscilación de un electrón libre en el campo magnético oscilante. Los procesos de ionización multifotónica han sido estudiados por varios autores y gran cantidad de trabajos de revisión se encuentran disponibles [6], [25-26]. De acuerdo a la teoría clásica de ablación en microondas [27], un electrón libre oscila en las oscilaciones de un campo magnético, E , de la onda electromagnética de un láser con frecuencia ω y longitud de onda λ (μm), y su oscilación energética, se mantiene constante.

$$\varepsilon_{osc} [eV] = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2} = \frac{e^2}{4m\pi c^3} I_w \lambda^2 = 4.67 \times 10^{-14} I_w \lambda^2 \quad [\text{Ec. 4}]$$

donde e es la carga del electrón y I_w es la intensidad del láser (irradianza en W cm^{-2}).

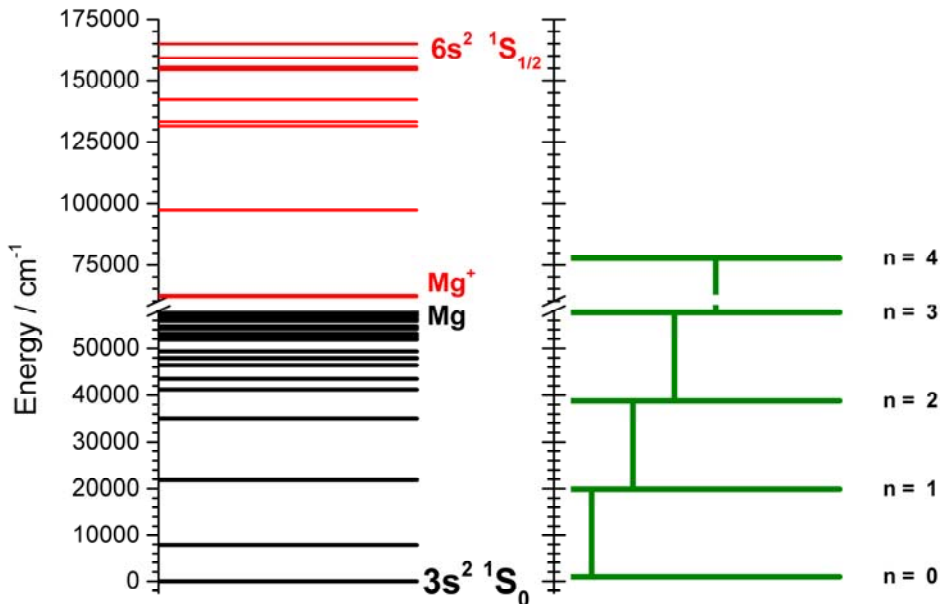


Figura 2.4 Vista esquemática del mecanismo de MPI. Se reproduce, a la izquierda, las energías de los estados del Mg (negro) y Mg⁺ (rojo). A la derecha (verde) la absorción en niveles virtuales de 4 fotones para producir la ionización de Mg a Mg⁺ con un láser de Nd:YAG de 532 nm.

Los cálculos de la probabilidad de que se produzca MPI, W_{MPI} , basados en teoría de perturbaciones de orden n ha sido propuesta por varios autores [6], [28-29]. Esta

probabilidad de la absorción simultánea de n fotones del láser para arrancar un electrón, puede ser expresada por la fórmula clásica [30] siguiente:

$$W_{MPI} [s^{-1}] \cong \omega n^{3/2} \left(1.36 \frac{\epsilon_{osc}}{I_p} \right)^n = 1.88 \times 10^{15} \lambda^{2n-1} \left\{ \frac{6.35 \times 10^{-14} I_W}{I_p} \right\}^n \quad [\text{Ec. 5}]$$

donde I_p está en unidades de electrón Voltio. Al estudiar esta ecuación, se destaca que la probabilidad de que se produzcan simultáneamente absorciones de fotones decrece con el número de fotones, n , necesarios para producir la ionización y que el grado de MPI es proporcional a la enésima potencia de I_W e inversamente proporcional a la enésima potencia de I_p . Por tanto, se puede predecir que la presión del gas tendrá una dependencia muy pequeña en el umbral de ionización. Aunque MPI puede aportar los electrones para las primeras instancias, no sería el mecanismo director, salvo en casos en que los efectos colisionales puedan despreciarse [29]: la longitud de onda del láser sea inferior a $1\mu\text{m}$ y presión inferior a 1 kPa. Otros estudios [28] demuestran que el efecto MPI muestra una naturaleza similar al efecto túnel y que los casos, en que el proceso de promoción de un electrón desde el estado enlazado hasta un estado libre bajo la influencia de un campo electromagnético oscilante, son limitados.

La mayor parte de los procesos MPI basados en teoría de perturbaciones de orden n demuestran que la probabilidad de absorción de n fotones puede ser simplificado a la expresión

$$W_{MPI} = AF^n \quad [\text{Ec. 6}]$$

donde $A = \frac{\sigma^n \tau_l^{n-1}}{(n-1)!}$, siendo F el flujo de densidad (unidades de fotones/cm²), σ es la sección eficaz de absorción del fotón y τ_l es la vida promedio de las especies excitadas.

Existen varios efectos que pueden influir significativamente en el grado de ionización, dada la presencia de un campo magnético fuerte. Un campo electromagnético fuerte puede disminuir el número de fotones necesarios en el proceso de fotoionización. Esto se debe a que dicho campo puede influir en los estados energéticos altos e intermedios y generar que se comporten de forma resonante. Un campo fuerte podría generar efectos de ensanchamiento y desplazamiento Stark de los niveles energéticos intermedios, generando que se comporten de forma resonante. Estos efectos poseen mayor relevancia cuando el modo de ionizarse el átomo es la casi-resonancia de los niveles intermedios. Otro efecto a tener en cuenta sería el debido al solapamiento de los niveles energéticos altos. Al integrarse estos bajo un campo magnético fuerte, puede resultar en un espectro casi-continuo. Este efecto podría afectar rebajando el potencial de ionización en el orden de 1 eV. Otro efecto que podría tener relevancia en la predicción del grado

de ionización puede ser los modos del láser. Los láseres pulsados suelen tener varios modos. Esto es debido a que al generar los pulsos se pierde parte de la monocromaticidad del láser, perdiéndose coherencia. La coherencia del haz es especialmente relevante, dado que al focalizarlo en una superficie pequeña podrían generarse filamentaciones y, estas, crear un reparto irregular de la energía del haz. Estos efectos se aprecian en los láseres de pulsos de nanosegundos y se consideran inexistentes en los de picosegundos.

La secuencia de una absorción IB y un posterior crecimiento del número de electrones, a través de EII, se produce si la intensidad del láser es suficiente como para reponer las pérdidas de electrones libres en el volumen focal debido a las pérdidas por difusión y recombinación. El mecanismo MPI es dominante sólo para bajas longitudes de onda de excitación, sin embargo a longitudes de onda altas EII puede verse dificultada para generar la cascada electrónica, debido a que MPI tendrá dificultades para generar los suficientes electrones libres. A altas intensidades de energía, el láser puede llegar a expulsar los electrones externos de sus órbitas por su campo eléctrico. Una vez iniciada su producción, el plasma inducido se puede generar mediante absorciones ópticas y EII. Los electrones atrapados en el campo magnético del láser ganan energía mediante colisiones IB y la pierden mediante colisiones elásticas e inelásticas con las especies neutras. Estas desactivaciones se producen en transferencias de energía con los niveles electro-roto-vibracionales de moléculas. Mientras unos electrones se pierden mediante recombinación, otros pueden producirse mediante colisiones ionizantes. A altas energías de pulso se generan electrones libres con energías que pueden superar la energía de ionización, generándose así un efecto de cascada cuando estos colisionan ionizando y liberando otros electrones. La emisión espectral resuelta en longitud de onda de LIBS no parece verse alterada por el mecanismo que generó su producción, sin embargo el mecanismo podría ser relevante dependiendo de la longitud de onda de la longitud de onda.

2.2.3 Propagación de frentes de onda

Después de que se inicie la ablación, el plasma se propagará en la misma dirección del haz, pero en sentido contrario, debido a la fuerte absorción. La formación de la onda de absorción se ha observado en algunos experimentos usando laser de CO₂ como fuente de excitación [31]. Los análisis teóricos de fotoablación y de la onda de absorción llevaron a un modelo hidrodinámico que ha sido aceptado [32], llegando a considerarse una base teórica en el campo. De acuerdo a este modelo, la propagación de la onda de absorción inducido por láser se produce del siguiente mecanismo: una pequeña zona del plasma es calentado por el haz láser, esto hace que se alcance la densidad crítica y se produce una fuerte absorción de la radiación láser; la densidad

electrónica en las zonas adyacentes se incrementa; la zona adyacente preionizada a la irradiada por el haz láser se calienta y se vuelve absorbente, haciendo que la zona del plasma fuertemente absorbente se propague en el sentido opuesto al haz láser.

Existen tres modos distintos de propagación de onda distintos: combustión asistida por láser (LSC por sus siglas inglesas de laser supported combustion), detonación asistida por láser (LSD por sus siglas inglesas de laser supported detonation) y radiación asistida por láser (LSR por sus siglas inglesas de laser supported radiation).

Onda de combustión asistida por láser. La ionización se produce inicialmente en la zona en la que la irradianza del láser es mayor y, después, a las zonas de menor irradianza. La expansión debida a la alta presión del plasma hacia el gas genera la onda. Sin embargo el plasma se propaga en la dirección y sentido opuesto al haz del láser. El plasma tiende a expandirse a lo largo del camino del láser, llamándose ablación móvil. La velocidad de la LSC viene dada por la expresión

$$V_{bw} = \frac{w_0}{\tau_p \tan \varphi} \quad [\text{Ec. 7}]$$

donde w_0 y φ es el radio mínimo y el ángulo de apertura del haz focalizado del láser, respectivamente.

Onda de detonación asistida por láser. La propagación a través de los mecanismos de LSD tiene lugar cuando el calentamiento del gas en la región en la que se produce la mayor absorción induce una onda de choque esférica. La propagación posterior al gas de alrededor genera que este sea calentado y preionizado. La parte de gas preionizado que también se encuentra irradiado por el haz láser absorbe la radiación y se vuelve opaco. La zona de absorción se expande siguiendo la onda de choque. La velocidad de la LSD viene dada por la expresión

$$V_{bw} = \left[\frac{2(\gamma^2 - 1)I_w}{\rho_0} \right]^{1/3} \quad [\text{Ec. 8}]$$

donde γ es la constante adiabática del gas y ρ_0 es la masa específica del gas. La energía específica que es inyectada al gas puede calcularse a través de la ecuación:

$$\varepsilon_{bw} = \frac{\gamma}{(\gamma^2 - 1)(\gamma + 1)} V_{bw}^2 \quad [\text{Ec. 9}]$$

Es importante destacar que tanto la velocidad de la LSD como la energía específica inyectada al gas son independientes de la estructura atómica del gas. El gas sólo influye en la onda de propagación por su masa específica y su constante

adiabática. Sin embargo, un cambio de la naturaleza del gas podría generar un cambio de presión en el caso de que γ permaneciera constante. Por ejemplo, la velocidad de la LSD del Argón es la misma que la del Xenón a presiones tres veces menores. La temperatura podría ser calculada para la energía específica a través de

$$\varepsilon_{bw} = \left(\frac{3}{2}\right) \frac{k_B T N_A}{M} \quad [\text{Ec. 10}]$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del plasma, N_A es la constante de Avogadro y M es la masa.

Onda de radiación asistida por láser. A altas densidades de potencia el plasma es calentado a temperaturas cercanas a los 10^2 eV. Debido a las grandes temperaturas alcanzadas, un plasma fuertemente ionizado puede irradiar al gas circundante en el rango de los ultravioletas y Rayos-X blandos.

Una vez preionizado, el gas en la zona irradiada por el haz del láser absorbe la radiación y se produce la LSC. El mecanismo de propagación dominante depende de las condiciones experimentales. Las ondas formadas en el caso de un ángulo de apertura pequeño del haz focalizado, altas densidades de potencia, pueden formar LSR. Para densidades de potencia moderadas o ángulos de apertura suficiente se formarían LSD. En general, cuando el pulso de energía láser es absorbido se forman los tres tipos de onda [33]. Las tres poseen distinta opacidad y transferencia energética del plasma al gas circundante. Atendiendo a la irradianza podría establecerse cuál de estas tres ondas sería la más relevante. Para valores bajos (inferiores a 1 MW cm^{-2}) dominaría la LSC. Se produce un choque precursor que se separaría de la zona de absorción y del plasma. La onda de choque resultante, transparente a la luz láser, generaría un incremento local de la densidad de gas, de la temperatura y de la presión. Para valores intermedios (entre 1 MW cm^{-2} y 4 GW cm^{-2}) dominaría la LSD, haciendo que el choque precursor sea lo suficientemente fuerte, y el gas se caliente lo suficiente, como para iniciar la absorción del láser sin ser necesario un calentamiento adicional desde la energía del plasma. La zona en la que se produce la absorción del plasma se expande en la misma dirección y velocidad que la onda de choque. A altos valores (superiores a 4 GW cm^{-2}) domina la LSR. El plasma se encuentra tan caliente que, antes de la llegada de la onda de choque, el gas es calentado a temperaturas tan altas que inicia la absorción del láser. Debido al fuerte calentamiento local por la onda de choque, la absorción del haz se inicia sin necesidad de cambios de densidad o de presión. La velocidad de la LSR en condiciones de irradiación crece a un ritmo mucho mayor que la LSC y la LSD.

2.2.4 Ecuación del grado de continuidad

El crecimiento, una vez formado el plasma, queda dirigido por la ecuación del grado de continuidad de la densidad electrónica [34] debido a los efectos combinados de EII y MPI

$$\frac{dn_e}{dt} = \nu_i n_e + W_{MPI} I_W^n N - \nu_a n_e - \nu_R n_e^2 + D_e \nabla^2 n_e \quad [\text{Ec. 11}]$$

ν_i es el grado de ionización por impacto, W_{MPI} es el coeficiente del grado de ionización multifotónica, I_W es la intensidad del láser, n es el número de fotones necesarios para MPI, N es el número de átomos/moléculas por unidad de volumen, ν_a es el grado de captura, ν_R es el grado de recombinación y D_e es el coeficiente de difusión. El término $\frac{dn_e}{dt}$ es el grado neto de variación de la concentración electrónica en un punto del volumen focal a un tiempo t tras la formación inicial de electrones. Al estudiar el lado derecho de [Ec. 11] vemos separadas las aportaciones: la primera la debida a la generación de electrones por impacto electrónico; la segunda el grado de MPI (el cuál fue explicado durante su mecanismo); y los siguientes, en orden respectivo, los términos de captura electrónica, recombinación y difusión.

El impacto de ionización viene definido al multiplicar n_e , densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen), por ν_i , grado de ionización por impacto. El grado de ionización por impacto hace referencia al ratio en el que los electrones son generados por efecto de colisiones ionizantes. Durante las primeras fases de formación del plasma inducido, las perdidas por recombinación no suelen ser relevantes. Sin embargo, los procesos de recombinación pueden contraponerse a las generaciones por EII y MPI, reduciendo la densidad de partículas cargadas en el interior del plasma. Si la constante del tiempo de recombinación es comparable o mayor que la duración del pulso, los electrones generados por los procesos de ionización puede producirse una contribución destacable a la absorción IB.

La captura electrónica viene definida al multiplicar ν_a , grado de captura electrónica, por n_e , densidad electrónica. Los plasmas inducidos por láser suelen perder electrones a través del mecanismo de captura, Estos mecanismos pueden ser a través de la disociación de dos cuerpos o de captura de tres cuerpos. El mecanismo de disociación de dos cuerpos puede expresarse de acuerdo a la reacción $e + AB \rightarrow A^- + B$. Para que este mecanismo se produzca los electrones han de alcanzar la energía necesaria para superar la diferencia energética entre la disociación de AB y la energía de captura electrónica de A . El mecanismo de captura de tres cuerpos puede expresarse como $e + AB + X \rightarrow AB^- + X$. Durante este proceso de captura aparece

un cuerpo adicional, X , que parece actuar como facilitador del proceso sin verse afectado.

La recombinación electrónica viene definida al multiplicar ν_R , grado de recombinación electrónica, por n_e^2 , cuadrado de la densidad electrónica. Cuando existe una gran densidad electrónica, como puede ser la cascada durante la ablación, se pueden producir pérdidas electrónicas mediante recombinación con iones presentes. Los mecanismos son muy similar a los de captura electrónica: $e + AB^+ + X \rightarrow AB + X$ y $e + AB^+ \rightarrow A + B$. Estudios teóricos [33] han permitido definir el grado de recombinación, recogido en la ecuación:

$$\nu_R = 8.8 \times 10^{-27} \frac{n_e^2}{T_e^{3.5}} [s^{-1}] \quad [\text{Ec. 12}]$$

donde n_e es la densidad electrónica en cm^{-3} y T_e es la temperatura electrónica en eV.

La difusión electrónica viene definida por la expresión $D_e \nabla^2 n_e$. Hace referencia a las pérdidas electrónicas producidas por el movimiento de salida de los electrones desde el volumen focal. Este mecanismo de pérdida electrónica es más relevante cuanto menor sea el diámetro del haz láser. Trabajos al respecto [6] sugieren que los efectos combinados de difusión electrónica y cascada electrónica podrían ser responsables de que la emisión óptica posea la distribución de escalón. Al considerar en el perfil de intensidad la capa externa de electrones alrededor del plasma, se descubrió que la densidad electrónica se desplazaba exponencialmente como

$$\langle v_e \rangle = \frac{2.408 D_e}{r^2} \quad [\text{Ec. 13}]$$

donde $\langle v_e \rangle$ es la velocidad electrónica promedio, D_e es el coeficiente de difusión electrónica y r^2 es el radio del haz del láser. La [Ec. 13] considera que la distribución de las pérdidas por difusión suelen producirse más debido a la forma del haz láser, habitualmente gaussiano, más que de escalón.

El decaimiento de la densidad electrónica en los plasmas inducidos por láser suele ser debido a la recombinación de los electrones con las especies iónicas. Estos procesos son los llamados recombinación radiativa y procesos de recombinación de tres cuerpos, en los que un tercer cuerpo suele ser un electrón o una partícula pesada. La variación de la densidad electrónica, n_e , en un plasma inducido queda dirigida por la ecuación de balance cinético [33], [35-36]

$$\frac{dn_e}{dt} = k_{ion}n_eN_i - k_{rec}n_e^2N_i \approx k_{ion}n_eN_i - k_{rec}n_e^3 \quad [\text{Ec. 14}]$$

donde N_i es la concentración de partículas pesadas (neutrales e iónicas), k_{ion} es la constante de ionización ($e^* + A \rightarrow A^+ + 2e$), en unidades de $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, y k_{rec} es la constante de recombinación de tres cuerpos entre electrones e iones ($2e + A^+ \rightarrow A^* + e$), en unidades de $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$. La energía excedente en el mecanismo de recombinación de tres cuerpos es transmitida como energía cinética a un electrón libre, que actúa como tercer cuerpo en el mecanismo. También puede ser convertida en radiación durante el proceso de recombinación radiativa de un electrón con un ion ($e + A^+ \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$). La sección eficaz de este proceso es relativamente baja y puede establecer, en condiciones de baja densidad de plasma, competición con la recombinación de tres cuerpos entre electrones e iones. La constante de recombinación de tres cuerpos puede expresarse como [37-38]

$$k_{rec} = 9.2 \cdot 10^{-27} Z^3 \ln \sqrt{Z^2 + 1} T_e^{-\frac{9}{2}} \quad [\text{Ec. 15}]$$

donde Z es el etapa de ionización y T_e es la temperatura electrónica (en unidades de eV).

Al estudiar la variación el balance cinético de la densidad electrónica, puede establecer las siguientes situaciones: $\frac{dn_e}{dt} = 0$ es la situación de equilibrio; $\frac{dn_e}{dt} \neq 0$ es la situación de desequilibrio, donde la ionización ($\frac{dn_e}{dt} > 0$) o la recombinación de tres cuerpos ($\frac{dn_e}{dt} < 0$) dominan sobre el equilibrio [33]. La segunda derivada del balance cinético, $Y = \frac{dn_e}{dt}$, con respecto de la densidad electrónica viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d^2Y}{dn_e^2} = -6k_{rec}n_e \quad [\text{Ec. 16}]$$

De este modo puede determinarse el tiempo de recombinación desde el valor de la constante de recombinación, siendo de la forma [35]:

$$t_{rec} = 1/(n_e^2 k_{rec}) \quad [\text{Ec. 17}]$$

A modo de resumen diremos que la formación de un plasma consiste generación de electrones libres o casi libres, generados a través de los mecanismos EII y MPI, según las condiciones. Tras la formación del plasma, la evolución se encuentra determinada por la [Ec. 11], donde se encuentran consideradas las aportaciones electrónicas (a través de EII y MPI) y las pérdidas electrónicas (a través de captura,

recombinación y difusión electrónicas). El descenso de n_e es debido a los procesos de recombinación radiativa y recombinación de tres cuerpos, en el que el tercer cuerpo puede ser un electrón o una partícula pesada. Estos mecanismos poseen una influencia directa en el desarrollo temporal de un plasma LIB, por lo que es preciso el uso de las técnicas espectroscópicas necesarias para poder realizar la resolución espectral de las especies en el interior de un plasma inducido por láser.

2.2.5 Umbral de ruptura

Se denomina Umbral de ruptura a la irradianza (recogido en la [Ec. 30] en la sección “Láser: parámetros y propiedades focales”) mínima necesaria para que pueda inducirse el plasma. El Umbral varía dependiendo del tipo de láser, de la muestra y de las condiciones en las que se realice. El Umbral de los gases suele ser mucho mayor que el de los sólidos y los líquidos. Las medidas precisas de la intensidad necesaria para iniciar la ablación precisan de un gran esfuerzo y son tediosas y difíciles. Los principales impedimentos son debidos a la dificultad de definir la región focal y la caracterización espacio temporal del haz láser en la región focal. Esto hace que se produzcan incertidumbres para poder obtener valores absolutos de la intensidad de radiación instantáneos. Los parámetros que permiten la caracterización de un haz son la polarización, longitud de onda, anchura espectral, duración, divergencia y sus distribuciones espaciotemporales de la intensidad. Estos parámetros se ven afectados por el montaje del propio láser (por ejemplo la cavidad resonante y el diámetro del haz) y de los sistemas ópticos empleados (por ejemplo las aberraciones de las lentes y los espejos). Lo recomendable sería detallar estos factores y parámetros a la hora de indicar los montajes experimentales, sin embargo es habitual encontrar en la literatura frecuentes omisiones de estos. Como resultado, muchos de los datos publicados son de poco valor, dado que sólo permiten conocer los órdenes de magnitud más que facilitar de forma detallada las condiciones experimentales. Por ello es frecuente encontrar publicaciones contradictorias o que llevan a difíciles interpretaciones.

En el caso de los gases es preciso alcanzar una concentración electrónica antes de que termine el pulso del láser. La ablación inducida por plasma suele definirse [21], [39] como multiplicar la densidad electrónica por un factor de 10^{13} , que correspondería a 43 generaciones electrónicas. Si multiplicáramos la densidad electrónica a presión atmosférica (10^3 cm^{-3} según se recoge en la [Tabla 1](#) de la página 19) por ese factor obtendríamos un $n_e \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, que corresponde con la densidad electrónica de los plasmas a presión atmosférica en la que dominan las IB electro-iónicas sobre las electro-neutras. Las IB electro-iónicas tienen mucha mayor eficiencia que las electro-neutras, debido a interacciones de Coulomb de largo alcance. Además,

los plasmas con una densidad electrónica del orden de 10^{16} cm^{-3} se encuentran ionizados de un modo casi instantáneo.

Para que pueda producirse la fotoionización es preciso alcanzar una concentración de electrones inducidos que sea igual a la densidad crítica para la longitud de onda del láser. La densidad crítica del plasma en función de la longitud de onda está recogida en la [Ec. 18]. Para el láser de TEA-CO₂ (excitación atmosférica transversal) empleado se obtuvo un valor típico de $n_{e,cr} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

$$n_{e,cr} [\text{cm}^{-3}] = \frac{m\omega^2}{4\pi e^2} \cong \frac{1.1 \times 10^{21}}{\lambda^2} [\mu\text{m}] \quad [\text{Ec. 18}]$$

La muestra gaseosa deja de ser transparente cuando la densidad electrónica supera la densidad crítica. Los electrones con energía impactan, disocian e ionizan las moléculas del gas, generando especies excitadas. De acuerdo a la ecuación de crecimiento de cascada [40], los electrones ganan energía desde el campo de radiación del láser por choques elásticos con los átomos neutrales a una velocidad de:

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{gain} = \left(\frac{e^2 F_E^2}{m}\right) \cdot \left[\frac{v_c^2}{\omega^2 + v_c^2}\right] \quad [\text{Ec. 19}]$$

donde F_E es el valor cuadrático medio del campo eléctrico, ω la frecuencia angular de la radiación y v_c es la frecuencia de colisión entre electrones y partículas neutras.

Existen modelos para tratar de describir la ablación óptica y computar el umbral de ruptura. Uno de ellos [21] está basado en el balance energético de los electrones, despreciando su distribución de energía. De acuerdo a ese trabajo la ablación tiene lugar cuando el calentamiento de los electrones por el láser induce la ganancia electrónica mediante IB hasta superar las pérdidas energéticas. Para ello se necesita que la irradianza (umbral de irradianza) sea

$$I_{las} \geq \frac{m c I_p}{4\pi e^2} \frac{\omega^2 + v_c^2}{v_c} \left[\frac{43}{\tau_p} \ln 2 + \frac{D_e}{\Lambda^2} + \frac{2m\langle\epsilon\rangle \ln 2 v_c}{M I_p} + \left(\alpha + \frac{\beta}{\Lambda^2} \right) v_c \right] \quad [\text{Ec. 20}]$$

donde m es la masa del electrón, e es la carga del electrón, c es la velocidad de la luz, I_p es el potencial de ionización, M es la masa atómica del gas, ω es la frecuencia angular del láser, v_c es la frecuencia efectiva de colisión entre electrones y partículas neutras, τ_p es la duración del pulso láser, D_e es el coeficiente de difusión, Λ es la longitud de difusión y $\langle\epsilon\rangle$ es la energía media de los electrones. Los términos α (adimensional) y β (longitud²) son parámetros dependientes de la estructura atómica del gas. Al estudiar el término del corchete, el primer término hace referencia a la generación de 43 electrones, necesarios para el inicio de la fractura; el resto de los

términos hacen referencia a las pérdidas electrónicas por difusión (segundo término), colisiones elásticas (tercer término) e inelásticas (cuarto término). Dado que las pérdidas por captura son despreciables, no se consideran en la [Ec. 20]. Las pérdidas debidas a colisiones, tanto elásticas como inelásticas, son proporcionales a ν_c , que se incrementa linealmente con la presión de gas, p . A bajas presiones, las pérdidas colisionales pueden ser despreciadas, haciendo que el calentamiento de los electrones a través de IB varíe linealmente con p , de acuerdo a $\nu_c^2 \ll \omega$. Por ello es que el umbral disminuye con p en el rango de las bajas presiones. Cuando p incrementa hasta un valor suficientemente alto, las pérdidas colisionales son mayores que las debidas a la generación electrónica o a la difusión. Si la desigualdad $\nu_c^2 \ll \omega$ se mantiene, las ganancias y las pérdidas son proporcionales a p y el umbral no se ve afectado por la presión. Esto quiere decir que existe una presión óptima para la cual el umbral es mínimo. De acuerdo a la [Ec. 20], el umbral de irradianza es directamente proporcional a la energía de ionización del gas. Es más, el umbral posee un mínimo a la presión en la que la frecuencia angular, ω , es igual a ν_c , la frecuencia efectiva de colisiones entre electrones y partículas neutras, como indica el término fuera del corchete. Dependiendo de sus magnitudes la difusión o captura electrónica puede verse limitada [41].

Desde la [Ec. 6] de la página 25, podemos obtener el flujo de intensidad umbral F_{th} para los procesos de MPI, siendo

$$F_{th} = \frac{1}{\sigma\tau_l} \left[\frac{n_{e,cr}\tau_l(n-1)!}{N_0 p \tau_p} \right]^{\frac{1}{n}} \quad [\text{Ec. 21}]$$

donde $n_{e,cr}$ es la densidad electrónica crítica para la ionización de un gas (del orden de 10^{16} electrones/cm³), N_0 es el número de átomos en un volumen de gas a una presión p de una atmósfera, τ_l es la vida media de las especies excitadas, τ_p es la duración del pulso láser y n es el número de fotones necesarios. Tal como indica la [Ec. 21], el flujo de intensidad umbral, F_{th} , depende de la presión del gas de la forma $p^{-1/n}$.

Estudiando en profundidad la [Ec. 20] se puede obtener mayor entendimiento. Se produce un control temporal, primer término entre corchetes, cuando la duración del pulso, τ_p , es tan corta que la tasa de crecimiento de la densidad electrónica induce una ruptura, excediendo las pérdidas. Esto es debido a que la irradianza umbral varía inversamente con la duración del pulso y la ablación se ve determinada por el producto de la intensidad y duración del pulso. Los procesos se ven controlados por la difusión, segundo término entre corchetes, cuando la ionización se produce en un volumen focal pequeño a baja presión de gas. El umbral de irradianza, en este caso, disminuye como Λ^{-2} con el tamaño de la focal y, también, p^{-2} con la presión del gas

en los rangos de presión que se cumple que $v_c \ll \omega$. Con respecto a los términos de pérdidas por captura electrónica y colisiones, tercer y cuarto término entre corchetes, se pueden considerar irrelevantes. Suelen depender del tipo y masa del gas. Para los gases inertes se puede despreciar las capturas. Las pérdidas energéticas debidas a las colisiones inelásticas adquieren relevancia sólo cuando se producen un gran número de estados excitados. El grado de capturas y la frecuencia de colisiones se pueden considerar dependientes de la presión del gas. A baja presión, para el caso de bajos pesos, la difusión electrónica fuera del volumen focal domina los términos de pérdidas. La longitud de difusión electrónica, Λ , puede ser estimada asumiendo que el volumen focal tiene una forma cilíndrica con radio $r = f \cdot \theta/2$ y longitud

$$l = (\sqrt{2} - 1) \frac{f^2 \theta}{d} \quad [\text{Ec. 22}]$$

donde f es la longitud focal de las lentes focalizadoras, θ es el ángulo de divergencia del haz láser y d es el diámetro del haz incidente en la lente. Para un haz redistribución gaussiana sería de la forma

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{2.405}{r}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \quad [\text{Ec. 23}]$$

Para el caso de una gran apertura numérica, es decir $\geq f/5$, la [Ec. 23] se puede simplificar a $\Lambda = r/2.405$. Empleando esta expresión con el valor de r en la [Ec. 13] de la página 30, el coeficiente de difusión sería

$$D_e = \frac{2\langle \epsilon \rangle}{3m\nu_{eff}} \quad [\text{Ec. 24}]$$

lo que permite poder evaluar las pérdidas energéticas debidas a la difusión electrónica.

Al estudiar las pérdidas debidas a las colisiones elásticas, las perdidas energéticas debidas a la difusión pueden ser despreciadas si se cumple la siguiente condición:

$$\nu_{eff} \gg \frac{4.81\sqrt{I_p M}}{\sqrt{3mf\theta}} \quad [\text{Ec. 25}]$$

A la hora de evaluar los valores de umbral existentes en la bibliografía se aprecia una gran dispersión entre unos y otros. Esta dispersión se puede atribuir a la gran cantidad de parámetros que se ven implicados en la ionización óptica. Algunos mecanismos influyen rebajando los umbrales de ablación. Por poner un ejemplo, en el estudio de la fotoionización de Argón con láser de rubí a presión atmosférica se produce la rebaja del 50% del umbral por efecto Penning al adicionar un 1% de Neón

[42]. Este fenómeno es debido a la ionización del Argón por colisiones producidas con los átomos de Neón excitados, producidos por los procesos de excitación resonante. Sin embargo este proceso resonante es despreciable, durante el uso de un láser de CO₂, dada la baja energía de los fotones y la escasa contribución del efecto Penning a la fotoionización en el rango espectral del infrarrojo lejano. Para los casos en que la radiación del láser posee alta energía de los fotones, las impurezas presentes con baja energía de ionización serían las responsables del descenso del umbral por un proceso MPI [43]. Pero este efecto no se observa para el caso del láser de CO₂, las impurezas gaseosas con potenciales de ionización bajos, como puede ser los radicales de hidrocarburos, pueden precisar la absorción simultánea de más de 50 fotones, cuya probabilidad es muy baja. Incluso puede darse el efecto contrario, dado que dichos radicales u otros originados durante una avalancha de ionización poseen una gran cantidad de niveles rotovibratoriales, los cuales pueden generar pérdidas electrónicas a través de colisiones inelásticas.

Algunos autores estudiaron el descenso del umbral al emplear blancos sólidos como iniciadores de la ablación. En un estudio [44] se comunicó un descenso de 100 veces del umbral empleando un láser de CO₂. La explicación de dicho descenso consistía en la generación de una onda de choque como efecto de respuesta a la fuerte ablación del material. Esta onda calentaría el gas circundante que, instantáneamente, se vería transformado en un plasma fuertemente ionizado. La fotoionización de un material sólido estaría dividida en un proceso de iniciación del plasma en múltiples pasos que se caracteriza por tres umbrales distintos [31]: el umbral de ablación del sólido, I_{vap} ; el umbral de fotoionización del material evaporado, I_{vap}^* ; y, por último, el umbral de ionización del gas circundante, I_{gas}^* . Para el caso de la ablación con un láser de CO₂, en el paso de ionización gas del material ablacionado, se produce la relación de densidad electrónica, n_e , con la densidad del gas de material ablacionado, n_{vap} , es $n_e/n_{vap} < 10^{-5} - 10^{-4}$. Como consecuencia de esta preionización, el número de generaciones electrónicas necesarias para una ionización completa se ven fuertemente reducidas del citado número de 43. Por ello, en la [Ec. 20] de la página 33, puede rechazarse el término de generación electrónica. También puede rechazarse las pérdidas por difusión, dado el gran volumen preionizado por la onda de choque. Para el caso específico de los gases, las pérdidas por colisiones inelásticas son mucho menores que las debidas a colisiones elásticas y la avalancha de ionización se ve determinada por el balance que se establece por el calentamiento IB de los electrones y las pérdidas por colisiones elásticas.

2.2.6 Interacción entre el láser y el plasma

La interacción entre la radiación láser y los electrones libres del plasma está descrita por el modelo de Drude, considerando el movimiento de los electrones en el campo del láser como un oscilador armónico. Para frecuencias de colisiones en las que se cumple $\nu_c^2 \ll \omega_p^2$, siendo ω_p la frecuencia de plasma, la constante dieléctrica viene determinada por $\epsilon \approx 1 - \omega_p^2/\omega^2$, donde ω es la frecuencia del láser. La fotoionización de los gases a presión ambiente está determinada por la igualdad entre la densidad electrónica y la densidad crítica. En las regiones en las que la densidad crítica es alcanzada, la frecuencia del plasma es igual a la frecuencia del láser y $n = 0$. El plasma se vuelve, en esa zona, totalmente reflectante. Existen pocos estudios en los que se haya estudiado la reflexión del haz láser. De hecho, los estudios muestran que cuando se alcanza la densidad crítica para formar el plasma la mayor parte de la energía incidente del láser se absorbe [45-47]. La cantidad de radiación reflejada es baja debido a la fuerte absorción en la zona cercana al plasma con densidad crítica. Atendiendo al láser, se exponen las conclusiones de dos de estos trabajos. Al emplear un láser de TEA-CO₂ en la fotoionización de hidrógeno [45], se midió la potencia transmitida y la reflejada. La potencia reflejada era del 2% en todos los experimentos. El mecanismo durante la formación del plasma, responsable de la absorción mayoritaria del haz, fue IB entre electrones y partículas neutras. Una vez formado el plasma fuertemente ionizado, EII o IB entre electrones y partículas ionizadas dominan debido a las interacciones de Coulomb de largo alcance entre partículas cargadas. Al emplear un láser de Nd:YAG de $\tau_p = 35 \text{ ps}$ y $I_w = 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ [46], se demostró que el 80% del láser incidente es absorbido en la fina zona en la que la densidad electrónica varía entre el 0.83 de la densidad crítica y la densidad crítica.

Algunos estudios teóricos y experimentales se han desarrollado con el objetivo de estudiar el efecto de IB. En los procesos IB se involucra la absorción de fotones por los electrones libres, que ganan energía del haz láser durante las colisiones con partículas neutras o ionizadas, provocando la ionización del vapor y la excitación electrónica por colisiones con los estados excitados y fundamentales de las partículas neutras. A través de un gran número de expresiones para la determinación del coeficiente de absorción IB la ecuación

$$\alpha_{IB} = 3.69 \cdot 10^8 \frac{n_e^2 \sum_i f_i Z_i^2}{\sqrt{T_e} \nu^3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{2\pi k_B T}} \right) \quad [\text{Ec. 26}]$$

fue propuesta [48] y es, actualmente, aceptada y empleada por un gran número de autores para estimar la absorción del plasma de la energía del láser. En la [Ec. 26] T_e está en unidades de K, n_e en unidades de cm^{-3} , f_i es la fracción de abundancia del ion y

Z_i es la carga del ion correspondiente. Al estudiar el término exponencial queda de manifiesto que IB es menos eficaz a frecuencias, ω , cortas de excitación, como son los ultravioletas, y va incrementándose al ir incrementando la frecuencia, hacia el visible y el infrarrojo. Sin embargo, el coeficiente de absorción IB depende tanto del grado de ionización del vapor en plasma como de la efectividad de los procesos de vaporización. La efectividad de los procesos de absorción IB depende de muchos factores que afectan a las propiedades termo-físicas y a la interacción del haz con las especies evaporadas, como puede ser el potencial de ionización y la estructura electrónica de los átomos evaporados. Los electrones generados tanto por MPI como EII pueden verse envueltos en los procesos de absorción IB. Sin embargo los electrones aportados directamente por el blanco realizan una contribución útil a la absorción IB durante los primeros momentos de la interacción entre el láser y el blanco auxiliar.

En el caso del láser de CO_2 , se puede realizar la aproximación $\left(1 - e^{-\frac{h\omega}{2\pi K_B T}}\right) \approx \frac{h\omega}{2\pi K_B T}$, por lo que la [Ec. 26] puede ser simplificada a

$$\alpha_{IB} = 1.8 \cdot 10^{-35} \frac{n_e^2}{T_e^{3/2}} \quad [\text{Ec. 27}]$$

donde α_{IB} está en unidades de cm^{-2} y T_e está en unidades de eV. Esta ecuación evidencia que la eficiencia de la absorción IB disminuye al incrementar la temperatura electrónica. Otros mecanismos de absorción de la energía son dominantes a altas temperaturas de plasma. Esto evidencia que durante los estudios descritos, las densidades de potencia usadas son de varios órdenes de magnitud superiores al umbral de ablación. Durante los procesos de ablación con láseres de IR, los electrones primarios proceden de la vaporización y pueden ser absorber los fotones del láser mediante IB por la baja densidad electrónica. Por ejemplo, con la longitud de onda del láser de CO_2 , α_{IB} puede ser mayor de 10^{-19} cm^{-2} a muy baja temperatura y densidad electrónica del plasma. A una irradiancia de 10^7 W cm^{-2} , el producto de la sección eficaz y del flujo de fotones da una probabilidad de aproximadamente 50% para una absorción fotónica IB en 10 ns. Esto produce un fuerte calentamiento electrónico y a la fotoionización incluso a bajas intensidades del láser. Debido a esta gran absorción de la radiación infrarroja en el plasma inducido, no es posible la transmisión efectiva de energía al objetivo y la densidad de vapor ablacionado y la ablación es de muy poca profundidad, incluso a altas intensidades de láser [31]. En los procesos de fotoionización con láseres visible o ultravioleta, la absorción IB es menos eficaz, pero el mecanismo MPI en los átomos excitados en el vapor puede tener un papel significativo.

El apantallamiento es el proceso en el que el haz láser no puede alcanzar la superficie de la muestra. Esto es debido a que la superficie del plasma inducido pasa a ser ópticamente densa. La última parte del pulso laser interactuaría con el plasma, en vez de ser absorbido o reflejado. Esto es debido a que electrones de la superficie del plasma, participantes en los procesos IB, interactuarían directamente con el haz. Las regiones en las que se produce el apantallamiento pueden ser descritas en función de la densidad electrónica, produciéndose la penetración sólo si la densidad electrónica es inferior a la densidad crítica. El interior del plasma es aquel en el que se ha alcanzado la densidad electrónica crítica para su formación, esta zona se denomina región de conducción. El plasma se vuelve opaco a la radiación. La región exterior, donde la densidad electrónica es inferior a la densidad crítica se denomina corona. La interfase entre las regiones de conducción y de corona se denomina superficie de densidad crítica. Dado que dicha interfase no puede ser infinitamente fina, se podría determinar la longitud máxima del plasma, l_p , asumiendo que la pluma posee una geometría esférica:

$$l_p = l f(\gamma) \left[\frac{E_p}{\rho(\infty) l_0^3} \right]^{\frac{1}{3\gamma}} \quad [\text{Ec. 28}]$$

donde l_0 es la longitud inicial de la pluma, $f(\gamma) \sim 1$, γ es el coeficiente adiabático y E_p es la energía térmica de la pluma.

2.3 Análisis de un plasma de LIB

En la mayoría de las técnicas espectroscópicas sólo son relevantes las estructuras de los átomos y/o moléculas estudiadas. Sin embargo en LIBS influyen también las propiedades del plasma en el entorno en el que se estudia. Esto es debido a los efectos de las interacciones de Coulomb de largo alcance que afectan a los iones, electrones y partículas neutras presentes. Estas interacciones influyen en las características de la emisión de varios modos. Pueden definir las densidades de población de los estados discretos de energía, el desplazamiento espectral, el ensanchamiento debido al efecto Stark, disminuir los potenciales de ionización de las especies, generar continuos de radiación y permitir la emisión de líneas normalmente prohibidas.

2.3.1 Equilibrio Termodinámico Local

Las descripciones de los plasmas de estrellas tratan de caracterizar las propiedades como conjunto, más que como especies individuales, de los átomos, las moléculas, los iones y los electrones presentes. Cuando existe un equilibrio termodinámico se pueden explicar las propiedades a través del concepto de

temperatura. Que se establezca un equilibrio termodinámico es una situación difícilmente alcanzable, pero existe una aproximación, de gran ayuda, denominada equilibrio termodinámico local (LTE por sus siglas en inglés). En LTE se asume que la distribución de las densidades de población electrónica es de origen exclusivo a procesos colisionales y que posee un grado lo suficientemente alto como para considerar que la distribución responde instantáneamente a cualquier cambio en las condiciones del plasma. En estas circunstancias, cada proceso se ve acompañado por su inverso y que los procesos ocurren en el mismo grado, manteniendo un equilibrio. Por ello, se asume que la distribución de la densidad de estado los niveles energéticos es la misma y que el sistema se encuentra en un equilibrio termodinámico completo. La distribución de las poblaciones se ve determinada por las leyes mecano-estadísticas de equiparación de los niveles energéticos y no precisa el conocimiento de las secciones eficaces para su cálculo. La densidad del plasma y su temperatura variarán en el espacio y el tiempo, haciendo que la distribución de la densidad de población a cada momento y lugar espacial dependan por completo de los valores locales de densidad, temperatura y composición química del plasma. Si los electrones libres se encuentran distribuidos a través de los niveles energéticos que se encuentran disponibles, sus velocidades poseen una distribución de Maxwell

$$dn_v = n_e 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T_e}\right) v^2 dv \quad [\text{Ec. 29}]$$

donde n_e es la densidad electrónica, m es la masa electrónica, k_B es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura electrónica y v es la velocidad de los electrones. La distribución de los niveles de población se ve descrito por las ecuaciones de Boltzmann [Ec. 30], para cada especie con el mismo grado de ionización, y de Saha [Ec. 31], para relacionar los grados consecutivos de ionización.

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{2k_B T_e}\right) \quad [\text{Ec. 30}]$$

$$\frac{N_{z+1,k} n_e}{N_{z,k}} = \frac{g_{z+1,k}}{g_{z,k}} 2 \left(\frac{2\pi m k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{p_{z,k}}}{k_B T_e}\right) \quad [\text{Ec. 31}]$$

En estas ecuaciones los números cuánticos se emplean para designar los niveles, i (inferior), j (superior) y k (último para el nivel fundamental), y las cargas iónicas, z y $z + 1$; N_i , N_j , $N_{z,k}$ y $N_{z+1,k}$ corresponden con las densidades de población de los niveles; g_i y g_j son los pesos estadísticos de los niveles energéticos E_i y E_j , respectivamente; $I_{p_{z,k}}$ es el potencial de ionización de z desde k . Las [Ec. 37], [Ec. 38] y [Ec. 39] sirven para describir los electrones en un plasma LTE. Para que se produzca un LTE completo se ha cumplir necesariamente la condición de que la velocidad de las

colisiones electrónicas sea mayor por un orden que la de las emisiones radiativas [49]. Esta condición facilita un criterio, denominado criterio de McWhirter [50], para la densidad electrónica crítica los niveles energéticos con una diferencia $\Delta E = E_j - E_i$

$$n_{e,cr} \geq \frac{5}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 z^7 \left(\frac{\Delta E}{z^2 E_H}\right)^3 \sqrt{\left(\frac{k_B T_e}{z^2 E_H}\right)} \cong 1.6 \cdot 10^{12} T_e^{1/2} (\Delta E)^3 \quad [\text{Ec. 32}]$$

donde α es el parámetro de estructura fina, a_0 es el radio de Bohr, E_H es el potencial de ionización del hidrógeno, $n_{e,cr}$ es la densidad electrónica crítica (cm^{-3}), es la temperatura electrónica (K) y $\Delta E = E_j - E_i$ es diferencia de los niveles energéticos (eV). Muchos plasmas no llegan a alcanzar un LTE completo, pero pueden ser considerados equilibrios termodinámicos parciales en el sentido de que la población de los niveles altos están suficientemente excitados como para establecer una relación poblacional del tipo Saha-Boltzmann con respecto a la población completa de toda la estructura fina de niveles del estado fundamental [49]. Para un átomo o ion que posea una estructura hidrogenoide, se emplean varios criterios térmicos o de límite de colisión para el número cuántico principal n_c para menor energía, en los que el equilibrio termodinámico mantiene una validez del 10%. Uno que posee una validez general es el criterio de Griem [50]:

$$n_{e,cr} \approx \left[\frac{10z^7}{2\sqrt{\pi}n_c} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 \right]^{2/17} \left(\frac{k_B T_e}{z^2 E_H}\right)^{1/17} \approx [(7 \cdot 10^{18} z^6 n_c)^{-17/2}] \frac{k_B T_e}{E_H} \quad [\text{Ec. 33}]$$

2.3.2 Radiación de líneas y radiación del continuo

La emisión radiativa de las líneas del plasma se genera por las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos discretos de los átomos, moléculas e iones. En un plasma ópticamente fino de longitud l [51], la integral de la intensidad de emisión I_{ji} para una transición entre los niveles j y i viene determinada por

$$I_{ji} = \frac{A_{ji} h \nu_{ji}}{4\pi} \int N_j ds = A_{ji} h \nu_{ji} N_j l \quad [\text{Ec. 34}]$$

donde N_j es la densidad de población del nivel alto j , $h \nu_{ji}$ es la energía del fotón emitida (correspondiente a la diferencia entre las energías de los niveles j y i), A_{ji} es el coeficiente de Einstein o probabilidad de transición espontánea. La integración se realiza por la profundidad de emisión del plasma, s , visto por el detector. La intensidad de radiación se mide en unidades de potencia por unidad de área y ángulo sólido. En ocasiones la probabilidad de transición se expresa a través de la fuerza del oscilador f_{ji} , que se define como la relación del número de oscilaciones clásicas del estado inferior necesarias para poder realizar la absorción de la misma línea [52]. Esta relación está vinculada con el coeficiente de Einstein en la forma

$$f_{ji} = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{mc^3}{8\pi^2\nu_{ji}} \frac{g_j}{g_i} A_{ji} \quad [\text{Ec. 35}]$$

La utilidad de f_{ji} es que carece de dimensiones, informando sólo de la fuerza relativa de la transición. Los valores específicos de la línea A_{ji} , g_i y g_j se pueden obtener de recopilaciones de consulta o de bases de datos electrónicas, como pueden ser NIST [53] o Kurucz [54].

El origen de la radiación continua es debido a las transiciones libre-enlazado y libre-libre. La emisión libre-enlazado o radiación de recombinación se debe a la captura de un electrón en un nivel enlazado por un ion, la energía del fotón emitido es la diferencia entre la energía original del electrón y la energía del nivel en el que es atrapado. La emisión libre-libre o radiación IB se debe a las interacciones de los electrones con los iones positivos, esta puede producirse en plasmas que están intercambiando energía entre las partículas cargadas. Esto suele ocurrir cuando una partícula cargada es acelerada o frenada. Para la mayoría de los casos de importancia, estas transiciones libre-libre se clasifican en el espectro bremsstrahlung o de ciclotrón. En el caso la radiación bremsstrahlung las cargas se ven aceleradas por los campos de Coulomb de las partículas cargadas. En el caso de la radiación ciclotrón la aceleración es debida al giro de las partículas cargadas en el interior de campo magnético. La radiación continua a una frecuencia concreta $I(\nu)$ es la suma de las contribuciones de todos estos procesos a la frecuencia dada. Por tanto

$$I(\nu)d\nu = \frac{1}{4\pi} \int n_e \sum_i N_i [\gamma(i, T_e, \nu) + \sum_p \alpha(i, j, T_e, \nu)] h\nu ds d\nu \quad [\text{Ec. 36}]$$

donde $\gamma(i, T_e, \nu)$ es la probabilidad de que un fotón de frecuencia ν se produzca en el campo de un átomo o ion (indicado como i) por un electrón de energía cinética media T_e que genera la transición libre-libre; $\alpha(i, j, T_e, \nu)$ es la probabilidad de que un electrón se vea implicado en una transición libre-enlazado al nivel j . La integración es para la profundidad del plasma, s .

2.3.3 Ensanchamiento de las líneas. Determinación de la densidad electrónica

El perfil de las líneas espectrales de LIBS se ha estudiado desde su primera observación. Para ello es muy importante el papel del análisis espectroquímico y la cuantificación de los parámetros del plasma. Las líneas espectrales observadas se encuentran siempre ensanchadas, debido a la resolución de los espectrómetros y a los fenómenos físicos intrínsecos. Las principales causas de este ensanchamiento son debido al efecto Doppler, la presión de resonancia y el efecto Stark. Además el centro de las líneas espectrales se encuentra desplazado de su longitud de onda nominal.

Existen varias razones por las que se producen el ensanchamiento y el desplazamiento. Los ensanchamientos se pueden agrupar en dos categorías: debidos a las condiciones locales y debido a las condiciones del conjunto. Las condiciones locales son debidas a que la emisión de las especies tiene lugar en una región muy pequeña, generalmente lo suficiente como para garantizar que se alcance el LTE. El ensanchamiento debido a las condiciones del conjunto es debido a la distribución espectral de la radiación transversal a su camino hacia el detector. Esto hace que la radiación detectada es la combinación de un número de regiones muy alejadas entre sí.

El principio de incertidumbre viene dado por el tiempo de vida de un estado excitado (debido a su decaimiento radiativo espontáneo) y la incertidumbre de su energía. Este efecto de ensanchamiento produce un perfil de tipo de Lorentz, que no se encuentra desplazado. La FWHM (de las siglas inglesas para anchura completa a media altura) de este ensanchamiento natural para una transición con tiempo de vida, dependiente de la probabilidad de decaimiento espontáneo, $\tau_{ji} = 1/A_{ji}$ es $\Delta\lambda_{FWHM}^N = \lambda^2 / (\pi c \tau_{ji})$. Sin embargo, el ensanchamiento natural es muy pequeño al compararlo con otras causas.

El ensanchamiento debido al efecto Doppler es debido al movimiento térmico de las distintas especies emisoras. Los átomos, iones y moléculas en el gas que se encuentran emitiendo poseerán una distribución de velocidades. Cada fotón emitido sufrirá un desplazamiento al rojo o al azul debido al efecto Doppler, dependiendo de la velocidad relativa del emisor con respecto del detector. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la amplitud de la distribución de las velocidades en el interior del gas. Por ello, cuanto mayor sea la combinación de regiones registradas y mayor sea la temperatura del gas, mayor será el ensanchamiento de la línea espectral. El ensanchamiento debido a efecto Doppler posee un perfil de tipo de Gauss, que no se encuentra desplazado. Si se asume una distribución de velocidades de Maxwell y un perfil de Gauss, se puede estimar el ensanchamiento FWHM debido a este factor como

$$\Delta\lambda_{FWHM}^D = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{Ec. 37}]$$

donde $\Delta\lambda_{FWHM}^D$ y λ están en unidades de Å, T es la temperatura de los emisores en K y M es la masa atómica en Dalton.

La presencia de partículas cercanas puede afectar a la radiación emitida por una partícula individual. Estas influencias pueden ser el ensanchamiento por la presión de impacto y ensanchamiento casi estático de la presión. El primero de ellos es debido a las colisiones de otras partículas con el emisor, interrumpiendo el proceso. Esto

depende tanto de la densidad como de la presión del gas. Este tipo de ensanchamiento posee un perfil del tipo de Lorentz, que posee un desplazamiento asociado. El segundo de ellos es debido a que la presencia de otras partículas genera un desplazamiento de los niveles energéticos, afectando a la longitud de onda de la emisión. Los tiempos en los que esto ocurre son mayores que los de los procesos emisión. Este efecto es dependiente de la densidad del gas y, en mayor medida, de la temperatura. El perfil de la línea se ve afectado dependiendo de la función de la fuerza perturbadora con respecto a la distancia de la partícula perturbada. También es posible que exista un desplazamiento del centro nominal de la línea. Los procesos de ensanchamiento por la presión se pueden clasificar, atendiendo a la naturaleza perturbadora, en cuatro:

1.- Ensanchamiento lineal por efecto Stark. Tiene lugar cuando se produce una interacción del emisor con el campo eléctrico. Esto genera un desplazamiento de las energías con relación lineal con el campo magnético (proporcional a E y $1/r^2$).

2.- Ensanchamiento por resonancia. Se produce cuando la partícula perturbadora es del mismo tipo que la partícula emisora. Esto puede generar la pérdida de energía en el proceso de intercambio. Tiene una dependencia proporcional a E y $1/r^3$.

3.- Ensanchamiento cuadrático por efecto Stark. Tiene lugar como resultado de un emisor con el campo eléctrico. Se produce un desplazamiento en los niveles de energía que es dependiente cuadráticamente con la fuerza del campo magnético, la dependencia es proporcional a E^2 y $1/r^4$.

4.- Ensanchamiento por fuerzas de Van der Waals. Se produce cuando la partícula emisora se encuentra perturbada por fuerzas de Van der Waals. Para los casos casi estáticos, el perfil se adapta a la forma de Van der Waals. El desplazamiento de energía se describe como una función de la distancia en las alas, del mismo modo que el potencial de Lennard-Jones, proporcional a E y $1/r^6$.

El ensanchamiento debido al efecto Stark se produce cuando un emisor, a una distancia r de un ion o electrón, se ve afectado por el campo eléctrico. El efecto Stark se produce en todos los átomos. Se trata del efecto más destacable en los espectros de emisión LIB. El ensanchamiento Stark de líneas bien discriminadas puede ser empleado para el cálculo de la densidad electrónica n_e (cm^{-3}). Para el caso de líneas de emisión que no sean de tipo hidrogenoide, se puede estimar el ensanchamiento y el desplazamiento debidos al efecto Stark a través de las expresiones [49-52]:

$$\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark} = 2W \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right) + 3.5 A \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right)^{\frac{1}{4}} \left(1 - B N_D^{-\frac{1}{3}} \right) W \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right) \quad [Ec. 38]$$

$$\Delta\lambda^{Desplazamiento} = D \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right) \pm 2 A \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right)^{\frac{1}{4}} \left(1 - B N_D^{-\frac{1}{3}} \right) W \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right) \quad [Ec. 39]$$

donde W es el parámetro de impacto electrónico o anchura media (Å), n_{ref} es un valor de referencia (10^{16} cm^{-3} para especies neutras y 10^{17} cm^{-3} para monoiónicas), A es el parámetro de impacto por efecto del ion (Å), B es un coeficiente de 1.2 para las líneas iónicas o de 0.75 para las líneas atómicas, D es el parámetro de desplazamiento electrónico (Å) y N_D es el número de partículas en una esfera de Debye, valiendo $N_D = 1.72 \cdot 10^9 T^{3/2} n_e^{-1/2}$. Los parámetros de impacto electrónico e iónico son funciones de la temperatura. Al desglosar la [Ec. 38], el primer término se refiere a la contribución electrónica del ensanchamiento y el segundo al iónico. En la [Ec. 39] el signo negativo hace referencia al rango de las altas temperaturas de aquellas líneas que tienen un valor negativo de D y W a bajas temperaturas. Dado que en las condiciones de LIBS el ensanchamiento Stark es predominante, en la [Ec. 38] se puede despreciar el factor de corrección iónico y simplificar a la [Ec. 39].

$$\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark} \approx 2W \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right) \quad [Ec. 40]$$

Los coeficientes de W son independientes de la densidad electrónica y poseen una variación suave con la temperatura electrónica. En la bibliografía [50] existen listados sencillos que incluyen los parámetros de impacto electrónico, W , parámetro de impacto por efecto del ion A , y desplazamiento electrónico, D . Bajo la aproximación de una situación casi estática, la interacción entre el lento movimiento de los iones y las especies radiactivas puede aproximarse a una perturbación que se mantiene casi constante durante el intervalo de tiempo en que las especies emiten. Tanto los iones hidrogenoides como los no hidrogenoides manifiestan el efecto Stark lineal. Bajo esta aproximación, la FWHM (Å) de una línea espectral hidrogenoide o no hidrogenoide viene dada por la expresión

$$\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark} = 8.16 \cdot 10^{-19} \left(1 - 0.7 N_D^{-\frac{1}{3}} \right) \lambda_0^2 (n_2^2 - n_1^2) \left(Z_p^{\frac{1}{3}} - Z_e \right) n_e^{\frac{2}{3}} \quad [Ec. 41]$$

donde λ_0 es la longitud de onda del centro de la línea, n_2 es el número cuántico principal del estado alto, n_1 es el número cuántico principal del estado bajo, Z_p es la carga nuclear del ion perturbador, Z_e es la carga nuclear de la especie emisora y n_e es la densidad electrónica (cm^{-3}). Aunque el perfil de las líneas depende de la

contribución electrónica, la FWHM no se ve afectada. La [Ec. 41] permite una muy buena estimación del ensanchamiento Stark en aquellas líneas hidrogenoides que no poseen desplazamientos Stark considerables, como puede ser las transiciones L_β , L_δ , H_β y H_δ . Sin embargo las líneas hidrogenoides que poseen desplazamientos Stark fuertes se encuentran influidas por las interacciones de los electrones con las especies hidrogenoides, como son las transiciones L_α y H_α . Como las líneas poseen un perfil del tipo de Lorentz, la FWHM para la transición L_α en la aproximación de impacto se puede expresar como

$$\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark} \approx 1.62 \cdot 10^{-17} \frac{n_e}{\sqrt{T}} \left(13.76 - \log \frac{n_e^{1/2}}{T} \right) \quad [Ec. 42]$$

donde $\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark}$ está en Å, T está en K y n_e está en cm^{-3} . Como muestran las [Ec. 41] y [Ec. 42], en la aproximación casi estática el ensanchamiento iónico varía $n_e^{2/3}$ y es independiente de la temperatura, mientras que el ensanchamiento colisional varía aproximadamente con n_e y es fuertemente dependiente de T . Sin embargo, para una estimación precisa de las [Ec. 41] y [Ec. 42] es preciso emplear el perfil completo de la línea para estudiar el ensanchamiento total de la línea, mientras que las [Ec. 41] y [Ec. 42] solo sirven para una estimación inicial.

2.3.4 Determinación de las temperaturas

La temperatura de excitación, T_{exc} , se puede calcular a partir de la ecuación de Boltzmann, [Ec. 30] en la página 40) asumiendo la existencia de un LTE (apartado 2.3.1 Equilibrio Termodinámico Local en la página 39). La temperatura del plasma depende del grado de ionización que posea. Para plasmas en LTE, cualquier punto puede ser descrito por sus valores locales de temperatura, densidad y composición química. Al estudiar dos líneas, λ_{ji} y λ_{nm} , de la misma especie y grado de ionización que posean distintos valores de los niveles de energía alto, $E_j \neq E_n$, la relación de intensidades relativas se pueden usar para calcular la temperatura de excitación del plasma a través de la [Ec. 43].

$$T_{exc} = \frac{E_j - E_n}{k_B \ln \left[\frac{I_{nm} \lambda_{nm} g_j A_{ji}}{I_{ji} \lambda_{ji} g_n A_{nm}} \right]} \quad [Ec. 43]$$

Para elegir el par de líneas a estudiar es recomendable que ambas se encuentren lo más cercanas en longitud de onda como sea posible, para evitar que la variación de la respuesta espectral del sistema de detección influya, y que posean energías de nivel alto tan separadas como sea posible, para evitar que los estados altos puedan estar influyéndose entre sí. Una buena elección de un par de líneas puede permitir una estimación de gran precisión de la temperatura de excitación del plasma.

Derivado de este método, la temperatura podría calcularse empleando un conjunto de líneas de estados altos distintos, de la misma especie y grado de ionización, extrayendo la pendiente al realizar la representación de Boltzmann del $\ln\left[\frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{g_j A_{ji}}\right]$ frente a E_j/k_B , a través de

$$\ln\left[\frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{g_j A_{ji}}\right] = C - \frac{E_j}{k_B T_{exc}} \quad [\text{Ec. 44}]$$

I_{ji} es la emisividad (en unidades de $\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1}$) de la línea espectral emisora correspondiente a la transición $j \rightarrow i$, λ_{ji} es la longitud de onda, g_j es el peso estadístico, A_{ji} es la probabilidad de Einstein de emisión espontánea de la transición y $C = \ln\left[\frac{h c N_j}{4 \pi Q(T)}\right]$, donde $Q(T)$ es la función de partición. Los valores de λ_{ji} , g_j , A_{ji} y E_j para las líneas de emisión elegidas se obtienen de las bases espectrales [53-54]. La elección de las líneas se basa en su fuerza del oscilador asociado, su precisión y su probabilidad de transición.

El espectro de emisión de las especies diatómicas muestra una estructura relativamente compleja, debido a la combinación de las transiciones electrónicas desde distintos estados rotacionales y vibracionales [55-57]. La intensidad de emisión de las bandas moleculares puede ser analizada para calcular la temperatura vibracional, T_{vib} . Para plasmas que se encuentran en LTE, la intensidad de una banda vibracional, $I_{v'-v''}$, específica, para la transición $v' - v''$, viene dada por la expresión

$$\ln\left(\frac{I_{v'-v''} \lambda_{v'-v''}^4}{q_{v'-v''}}\right) = A - \frac{G(v')hc}{k_B T_{vib}} \quad [\text{Ec. 45}]$$

donde A es una constante, $\lambda_{v'-v''}$ es la longitud de onda correspondiente a la cabeza de banda, $q_{v'-v''} = \left|\int_0^\infty \Psi_{v'}(R) \Psi_{v''}(R) dR\right|^2$ es el factor de Franck-Condon y $\frac{G(v')hc}{k_B}$ es la energía normalizada del nivel vibracional superior. Una representación lineal de $\ln\left(\frac{I_{v'-v''} \lambda_{v'-v''}^4}{q_{v'-v''}}\right)$ frente a la energía normalizada tendría una pendiente $-\frac{1}{T_{vib}}$.

El análisis de la intensidad de emisión de las líneas rotacionales de una banda vibracional permite la estimación de la temperatura rotacional efectiva T_{rot} . Para ello es necesario tener en cuenta los acoplamientos de Hund entre los estados electrónicos implicados en la transición. Al realizar la asignación del espectro rotacional es posible calcular T_{rot} al identificar el valor de J máxima para la cabeza de banda a través de la expresión

$$T_{rot} = \left(\frac{2B_v h c}{k_B} \right) \left(J_{max} + \frac{1}{2} \right)^2 \quad [\text{Ec. 46}]$$

donde B_v es la constante rotacional para el nivel vibracional alto v y J_{max} es el momento angular total en el máximo.

Otro sistema para estimar las temperaturas vibracionales y rotacionales sería emplear un programa de simulación espectral. Empleando un software desarrollado por el grupo [58], se calcula el espectro de la molécula diatómica sumando la intensidad de todos los niveles rotovibracionales y se convolucionan los resultados con el perfil de línea instrumental del sistema óptico. La intensidad de la emisión de una línea molecular se puede aproximar a

$$I_{v',J' - v'',J''} \approx \frac{64 \pi^4 \tilde{\nu}_{v',J' - v'',J''}^4}{3(2J'+1)} N_{v',J'} \bar{R}_e^2 q_{v',v''} S_{J',J''} \quad [\text{Ec. 47}]$$

donde $\tilde{\nu}_{v',J' - v'',J''}$ es el número de onda de la transición, $2J' + 1$ es la degeneración rotacional del estado alto, $N_{v',J'}$ es la población en el estado alto inicial, \bar{R}_e es el momento electrónico medio de la transición, $q_{v',v''}$ es el factor de Franck-Condon y $S_{J',J''}$ es el factor de Hönl-London [59]. El espectro simulado está basado en la comparación de los espectros experimentales y simulados para distintas distribuciones poblaciones rotacionales y vibracionales, dependientes de la temperatura.

2.3.5 Grado de ionización del plasma: ecuación de Saha

En los plasmas se produce una transición contante en el gas de átomos neutros y estados ionizados, que se encuentra determinado por la ecuación de ionización. Esta transición es, básicamente, un equilibrio químico en el que se encuentra desplazado desde el gas hasta el plasma al incrementar la temperatura. Considerando los tres primeros equilibrios de ionización de un átomo A con sus sucesivos potenciales de ionización (I_p): $A \leftrightarrow A^+ + e + I_p(A - I)$, $A^+ \leftrightarrow A^{2+} + e + I_p(A - II)$, $A^{2+} \leftrightarrow A^{3+} + e + I_p(A - III)$. Para cada equilibrio de ionización, considerando que los átomos y los iones se encuentran en su estado fundamental, el LTE de la reacción entre un grado de ionización (i) y su estado menos ionizado (0), a una temperatura T queda descrito por la ecuación de Saha

$$\frac{n_e N_i}{N_0} = \frac{g_e g_i}{g_0} \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^2} e^{-\frac{I_p}{k_B T}} \quad [\text{Ec. 48}]$$

donde $n_e = N_i$ son las densidades electrónicas y del ion en el segundo miembro del equilibrio de ionización y m es la masa del electrón. Desde esta ecuación se puede

estimar el grado de ionización α , asumiendo que $n_e = N_i$ y que el plasma es un gas ideal $P = Nk_B T$,

$$\alpha = \left[1 + \frac{g_e g_i}{g_0} P \frac{(2\pi m)^{3/2} (ek_B)^{1/2}}{h T^2} \exp\left(-\frac{I_p}{k_B T}\right) \right]^{-1/2} \quad [\text{Ec. 49}]$$

donde e es la carga del electrón y P es la presión del gas.

2.3.6 Láser: parámetros y propiedades focales

Las variables que pueden influir en las medidas de LIBS son debidas a los parámetros del láser (longitud de onda, energía, duración del pulso y fluctuaciones de energía en los pulsos entre otras), las propiedades focales, las condiciones ambientales, las propiedades físicas de la muestra y las ventanas temporales (tiempos de retardo y anchura de las medidas).

En LIBS se utilizan láseres de alta potencia para ablacionar una muestra sólida o fotoionizar las muestras de un gas para formar un plasma. El parámetro de energía es uno de los parámetros más influyentes para el cálculo del pico de potencia, P_W , (energía de pulso radiante en unidades de W) y la intensidad del pico láser, I_W , o irradianza (energía por unidad de área y tiempo en unidades de W cm^{-2}) que se describen como

$$P_W = \frac{E_W}{\tau_{FWHM}} \quad [\text{Ec. 50}]$$

$$I_W = \frac{P_W}{\pi r^2} \quad [\text{Ec. 51}]$$

donde E_W es la energía de pulso (en unidades de J), τ_{FWHM} es la duración de pulso en FWHM (en unidades s) y πr^2 es el área de la superficie focal (en unidades de cm^2). La fluencia en el área de la superficie focal, Φ_W (en unidades de J cm^{-2}), la densidad de flujo fotónico, F_{ph} (en unidades de $\text{fotones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), el campo electrónico, F_E (en unidades de V cm^{-1}), y la presión de radiación, P_R (en unidades de Pa), vienen descritas por las ecuaciones

$$\Phi_W = \frac{E_W}{\pi r^2} \quad [\text{Ec. 52}]$$

$$F_{ph} = \frac{I_W \lambda}{hc} \quad [\text{Ec. 53}]$$

$$F_E = \sqrt{\frac{I_W}{c \epsilon_0}} \quad [\text{Ec. 54}]$$

$$P_R = \frac{2I_W}{c} \quad [\text{Ec. 55}]$$

donde λ es la longitud de onda del láser, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y ϵ_0 es la constante eléctrica. Como puede apreciarse de estas ecuaciones, la intensidad de pico de láser, la fluencia, la densidad de flujo fotónico y el campo eléctrico es inversamente proporcional al área de la superficie focal. Para los LIBS, los parámetros indicados (I_W , Φ_W , F_{ph} , F_E y P_R) que se aplican a la muestra son más importantes que el valor absoluto de potencia láser. Para la formación del plasma, la fluencia del láser necesaria para superar los valores de umbral es habitualmente del orden de J cm^{-2} , para los láseres pulsados de nanosegundos [60]. Si la energía del láser es muy cercana al umbral, las fluctuaciones entre pulso y pulso pueden hacer difícilmente reproducibles las condiciones del plasma, reduciendo la precisión de las medidas. La intensidad de las líneas de emisión es proporcional a la energía del plasma mientras que el plasma inducido sea ópticamente fino en esa región. Cuando la energía del láser se incrementa demasiado, genera un plasma muy denso y caliente que puede absorber la energía del láser. Esto genera un incremento en la emisión del continuo y un descenso en la intensidad de señal. También la duración del pulso láser y las fluctuaciones entre pulsos pueden afectar a la reproductibilidad y, así, la precisión de LIBS.

La irradianza del láser en el área de la superficie focal es inversamente proporcional al tamaño del área focalizada. Para un haz láser con un perfil de Gauss, la cintura del haz focalizado [61] es

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_S} \quad [\text{Ec. 56}]$$

donde f es la longitud focal de las lentes y w_S es el radio del haz sin focalizar. La alta irradianza del láser en la posición focal puede ser mejorada al reducir la anchura de la cintura de pulso focalizada usando una longitud focal de lente menor. Sin embargo la divergencia se incrementa al reducir la cintura de pulso.

Por otro lado, la expansión angular de la luz láser generada por la difracción del plano de la onda al pasar por una abertura circular consiste en un punto brillante

rodeado por una serie de anillos brillantes. El ángulo de divergencia del haz, θ , medido en el límite del punto brillante viene dado por la expresión $\theta = 2.44 \lambda/d$, donde λ es la longitud de onda del láser y d es el diámetro de la apertura circular. Se puede demostrar que el haz de un láser, con una divergencia θ , que incide en una lente de longitud focal de la lente f , cuyo diámetro es varias veces mayor que la anchura del haz incidente, es focalizado en un punto límite de difracción de diámetro aproximadamente θf . Si la región focal del haz láser es aproximada a un perfil de forma cilíndrico, el tamaño del área focal, en términos de la longitud l , puede ser aproximada a la [Ec. 22] de la página 35.

Un haz con un perfil de Gauss es una idealización del láser con la menor divergencia posible. Un haz real posee una desviación que puede ser descrita por la tasa de propagación del haz M^2 :

$$M^2 = \frac{\pi d \Theta}{\lambda} \quad [\text{Ec. 57}]$$

donde d es el diámetro del haz y Θ es el ángulo de divergencia del haz.

Para la irradianza promedio (considerando un único pulso) en la cintura del haz:

$$I_f = \frac{E_W}{\tau_L \pi w_0^2} = \frac{\pi E_L D^2}{4 \tau_L f^2 \lambda^2 M^4} \quad [\text{Ec. 58}]$$

donde E_W es la energía del pulso, D es el diámetro de la apertura de las lentes focales iluminadas, τ_L es la FWHM (anchura completa a media altura) temporal del pulso, f es la longitud focal de las lentes, λ es la longitud de onda de irradiación y M^2 es la tasa de propagación del haz.

La cantidad de masa ablacionada puede ser calculada a través de la tasa de ablación, \dot{m} (en unidades de $\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), que se define como la masa ablacionada en la superficie focal durante el pulso. Existen varias modelizaciones de su cálculo, siendo la más aceptada [62]:

$$\dot{m} = 3 \cdot 10^3 I_a^{\frac{5}{9}} \lambda_l^{-\frac{4}{9}} N^{\frac{3}{8}} \quad [\text{Ec. 59}]$$

donde I_a es la irradianza del pulso láser (en unidades de 10^{11} W/cm^2), λ es la longitud de onda del láser (en unidades de μm) y N es el número atómico del material ablacionado (en unidades de Dalton).

3. Parte Experimental

“El movimiento se demuestra andando.”

Diógenes de Sinope

Argumentación durante un debate con Zenón de Elea (s. V a.C.).

Cuando el haz de un láser de alta potencia es focalizado sobre una muestra se produce su atomización (convertida en gas y separada en sus átomos). Este vapor atomizado es excitado e ionizado al absorber el exceso de energía. Como reacción al exceso de energía, se produce la emisión de luz del propio plasma. Esta luz emitida es la correspondiente a las transiciones de los niveles energéticos alcanzados, por tanto de longitudes de onda muy concretas. De este modo la luz emitida devuelve información específica sobre la naturaleza del plasma inducido.

Generalmente, los plasmas se forman desde microgramos de muestra ablacionada, extendiéndose unos milímetros en la dirección y sentido opuesto al láser, con duraciones de decenas de microsegundos, alcanzando temperaturas de entre 10 y 20 mil grados Kelvin y densidades electrónicas de exa-electrones (10^{18}) por centímetro cúbico.

El sistema de operación es el siguiente. Un láser pulsado de alta potencia es empleado como fuente de excitación. La salida entra a un circuito óptico, que se emplea para orientar y focalizar el haz sobre la muestra, cuyos componentes principales suelen ser espejos normales o dicróicos, rendijas, fibras y lentes. En una celda o soporte se sitúa la muestra. En ocasiones, se emplea una cámara estanca para generar condiciones de atmósfera concretas, como puede ser sustituir el aire por otro gas o controlar la presión. Cuando el haz focalizado incide sobre la muestra se producen los fenómenos, si se alcanzan las condiciones, responsables de la formación del plasma. Estos son absorción, ablación, eyección, atomización, ionización y recombinación. La emisión espectral producida en el plasma es conducida por un segundo circuito óptico hasta el sistema de detección. Este circuito óptico puede ser distinto del anterior o el mismo. La naturaleza de estos componentes vuelve a ser la misma: espejos normales o dicróicos, rendijas, fibras y lentes. El sistema de detección suele encontrarse compuesto de un prisma o una red de difracción y una cámara detectora.

3.1 Montajes experimentales

3.1.1 LIBS con TEA-CO₂

El diagrama esquemático de la configuración experimental empleada con el láser de TEA-CO₂, se encuentra representado en la [Figura 3.1](#). La configuración típica fue empleando el láser TEA-CO₂ (Lumonics modelo K-103). La frecuencia habitual de disparo fue de 1 Hz. Se situó un divisor de haz para desviar un 10% del haz en un circuito auxiliar, en este se situó, a necesidad, un detector de drenaje de fotones y un osciloscopio digital o un detector piroeléctrico. La energía del pulso fue monitorizada con un detector piroeléctrico (Delta Development Mark IV). Para definir el ángulo y la atenuación del pulso se empleó un diafragma de 17.5 mm de diámetro. Se focalizó el haz con lentes de NaCl de 24 o 40 cm de longitud focal sobre el objetivo. Las pérdidas energéticas pudieron ser estimadas situando el detector piroeléctrico antes y después de las lentes. El diámetro de la superficie sobre la que se focaliza el láser (en torno a 500 μm) fue medido en la posición del objetivo empleando el detector piroeléctrico. Con el fin de atenuar la intensidad del láser y, por tanto, la irradianza, se empleó un conjunto de atenuadores de CaF₂. Las muestras sólidas de alta pureza ($\approx 99.99\%$) se situaron en el interior de la celda de vacío. Para las muestras gaseosas se utilizó un blanco auxiliar de acero de 7 mm x 7 mm. La entrada del láser a la celda de vacío se realizó a través de una ventana de NaCl, mientras que el acceso óptico se es a través de dos ventanas de cuarzo. Las muestras se encontraban, inicialmente, a temperatura ambiente (298 K). El vacío se realizó con la asistencia de una bomba rotatoria, hasta una presión de 4 Pa.

La emisión óptica desde el plasma es capturada en relación de imagen 1:0.5 al interponer un prisma Dove, en la dirección transversal al haz incidente, por unas lentes de cuarzo (de longitud focal de 4cm) hacía la rendija de entrada a los distintos espectrómetros. La distancia desde el eje del plasma, y del láser, fue y = 16 cm. Las distancias de medida del plasma se realizaron a distintos valores de z. Aunque las lentes podrían generar pequeñas aberraciones cromáticas en las medidas OES, se realizaron correcciones geométricas para minimizar los efectos.

El equipo de detección empleado fueron los espectrógrafos 1/8 Oriel y ISA Jobin Yvon Spex y los detectores Andor DU420-OE y Andor iStar DH-734.

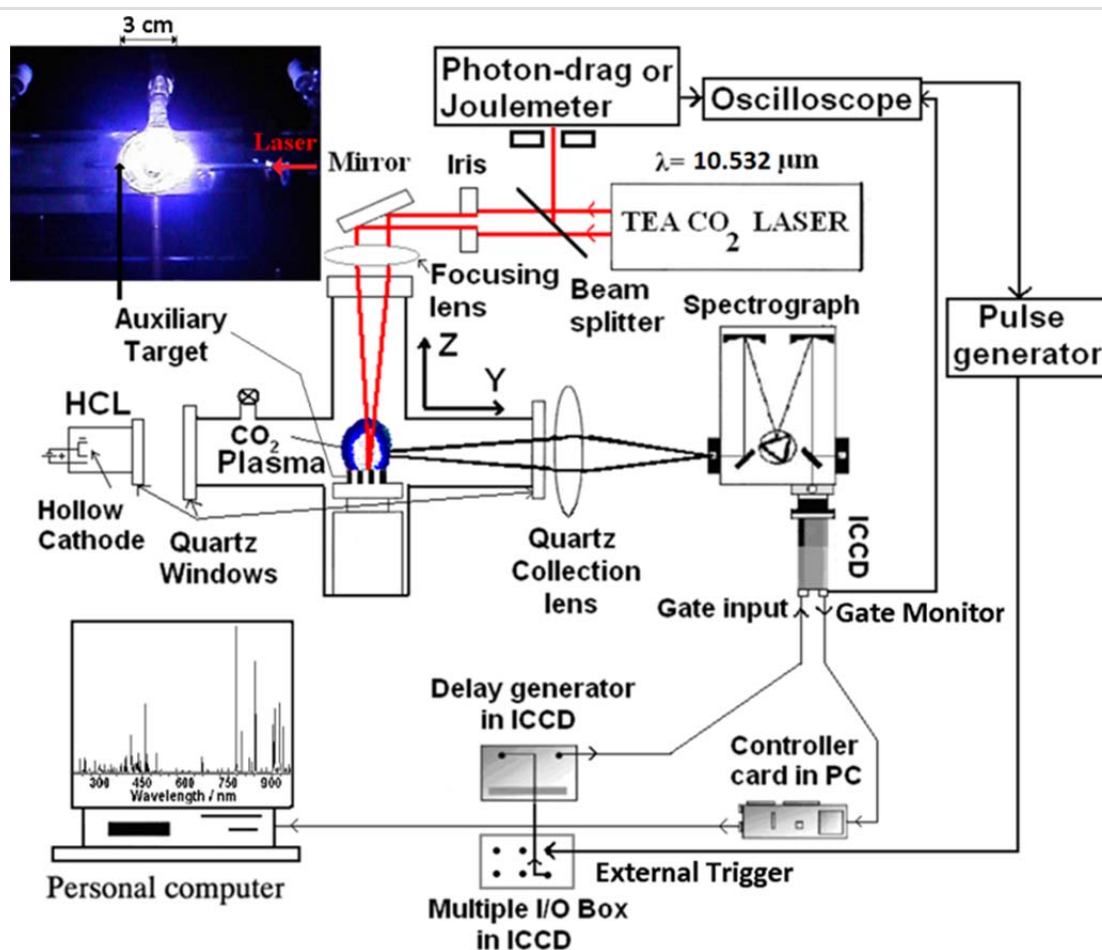


Figura 3.1 Vista esquemática de la configuración más empleada con el láser TEA-CO₂. En la esquina superior izquierda, se añade una imagen fotográfica del plasma de CO₂ formado, así como una escala e indicaciones de la posición del objetivo auxiliar y la dirección y sentido del haz de excitación.

3.1.2 LIBS con Nd:YAG

El diagrama esquemático de la configuración experimental empleada con el láser de Nd:YAG, se encuentra representado en la Figura 3.2. La configuración típica fue empleando el láser Nd-YAG (Litron LPY707G-10). La frecuencia habitual de disparo fue de 1 Hz. Se focalizó el haz con lentes de NaCl de 40, 100 o 140 cm de longitud focal sobre el objetivo. Las pérdidas energéticas pudieron ser estimadas situando el detector piroelectrónico antes y después de las lentes. El diámetro de la superficie sobre la que es focalizado el láser (en torno a 500 μm) fue medido en la posición del objetivo empleando blancos de Al y NaCl, estudiados después con técnicas de microscopía. Con el fin de atenuar la intensidad del láser y, por tanto, la irradianza, se empleó un atenuador interno del láser. Las muestras sólidas de alta pureza (≈ 99.99%) se situaron en el interior de la celda de vacío. Para las muestras gaseosas se utilizó un blanco auxiliar de acero de 7 mm x 7 mm. La entrada del láser a la celda de vacío se realizó a través de una ventana de NaCl, mientras que el acceso óptico se realiza a través de dos

ventanas de cuarzo. Las muestras se encontraban, inicialmente, a temperatura ambiente (298 K). El vacío se realizó con la asistencia de una bomba rotatoria, hasta una presión de 0.04 Pa.

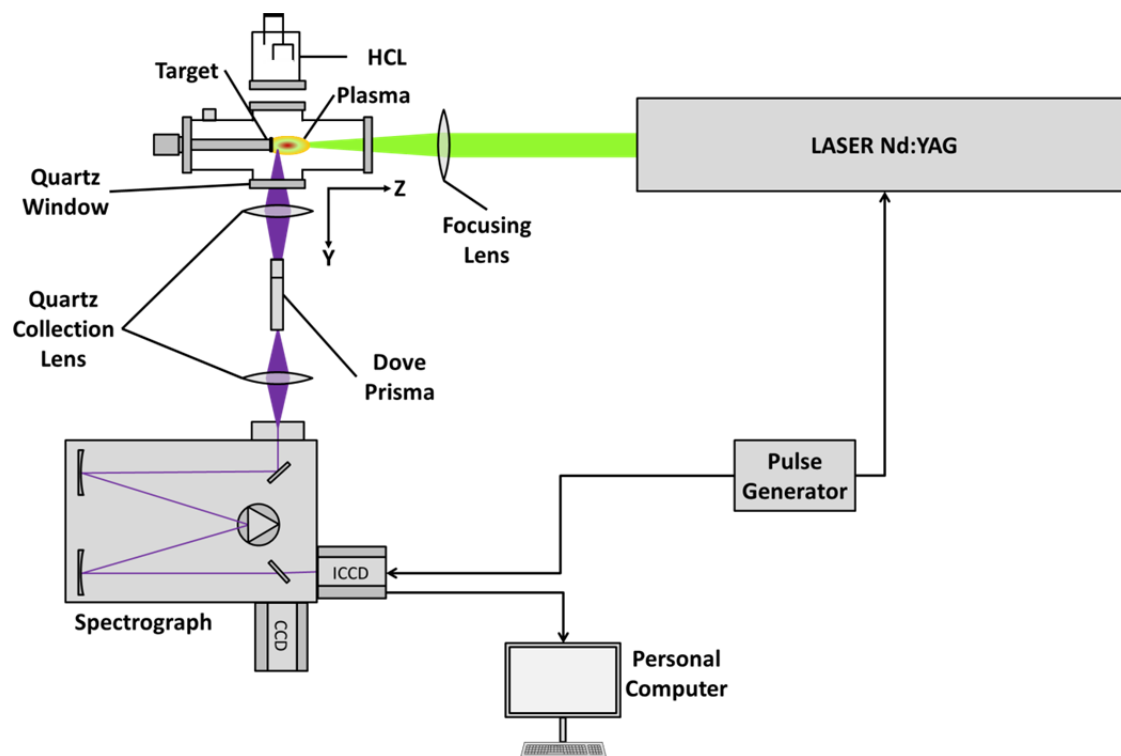


Figura 3.2 Vista esquemática de la configuración más empleada con el láser de Nd:YAG. Se añade una indicación de los ejes empleados.

La emisión óptica desde el plasma es capturada en relación de imagen 1:0.5 al interponer el prisma Dove, en la dirección transversal al haz incidente, por unas lentes de cuarzo (de longitud focal de 4cm) hacía la rendija de entrada a los distintos espectrómetros. Para las medidas de imagen se empleó medio prisma dove, para girar la imagen a la entrada del espectrógrafo. La distancia desde el eje del plasma, y del láser, fue $y = 0.5$ cm. Las distancias de medida del plasma se realizaron a distintos valores de z . Aunque las lentes podrían generar pequeñas aberraciones cromáticas en las medidas OES, se realizaron correcciones geométricas para minimizar los efectos.

3.2 Componentes de circuitos ópticos

En los circuitos ópticos se emplean distintos elementos, dependiendo de cuál sea la intención en el diseño de este. En la Figura 3.3 se encuentran fotografiados algunos de estos elementos. A continuación indicaremos los más empleados.

Parte Experimental

- Espejos y divisores de haz. Estos elementos son de especial utilidad para realizar cambios de dirección o añadir direcciones de propagación de luz en el mismo plano.

- Periscopios. Estos elementos permiten el cambio de plano del eje en el que se encuentra la luz. En ocasiones, los instrumentos o los circuitos ópticos se encuentran a distintas alturas respecto del banco de trabajo. Este elemento permite la corrección de alturas sin precisar alterar los montajes completos.

- Atenuadores y filtros. Estos elementos de densidad óptica conocida permiten la atenuación controlada de un haz o la eliminación de un rango espectral concreto. El uso de atenuadores es de gran utilidad para ajustar la luz sin necesidad de realizar ninguna modificación. El uso de filtros permite eliminar aberraciones en elementos reflexivos, como son los segundos órdenes en las redes de difracción, o descartar grandes intervalos de longitud de onda.

- Lentes. Estos elementos permiten focalizar, para contraer, o divergir, para expandir, de forma intencionada la luz. Al contraer la luz, los fotones quedan concentrados y, por tanto, su energía. También es útil para poder realizar la separación de la luz o introducirla en una fibra óptica. Cuando la luz es expandida, se mantienen las propiedades de coherencia durante una mayor distancia. Los haces serán expandidos cuando tengan que recorrer una gran distancia hasta su uso.

- Rendijas. Cuando la luz es pasada por una rendija sufre dispersión y es colimada. De este modo se le otorga un frente de onda plano y coherencia.

- Filtros polarizadores o polarizadores. Se trata de un elemento que permite el paso de la luz solo en una dirección de oscilación del campo electromagnético. Se emplean para poder seleccionar el plano de la luz, bloqueando el resto.

- Pockels cells. Se trata de un tipo de cristales birrefringentes, con distintos índices de refracción de la luz, que puede ser modificado al aplicar un campo eléctrico. Estos elementos se utilizan, junto con polarizadores, como interruptores ultrarrápidos.

- Prisma Dove. Este elemento permite invertir y rotar media circunferencia una imagen mediante un proceso de reflexión interna total. Durante los experimentos se empleó un prisma Dove, cortado por la mitad, para rotar la luz un cuarto de arco de circunferencia y obtener imágenes giradas de la pluma del plasma.

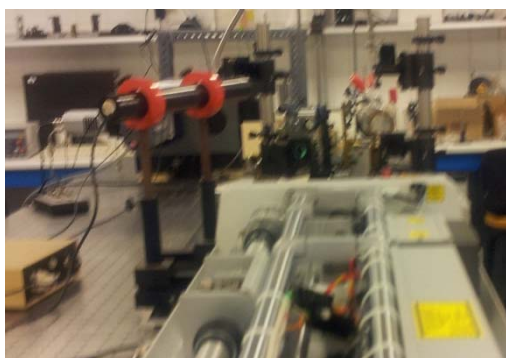


Figura 3.3 Fotografía de un montaje experimental y sus elementos vistos desde el extremo más remoto. El elemento más próximo es parte de un láser de Nd:YAG con su carcasa abierta. A la salida del láser se muestran numerosos componentes de los circuitos ópticos empleados, la celda de vacío y el sistema de detección

3.3 Láseres

3.3.1 Láser Pulsado TEA-CO₂

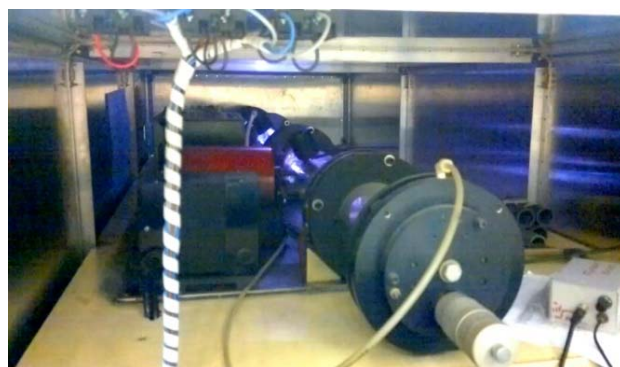
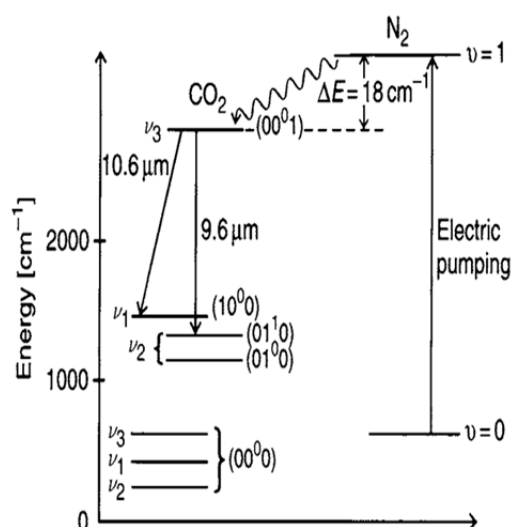


Figura 3.4 Izquierda, ciclo láser de la línea de longitud de onda 10.6 μm del láser de TEA-CO₂; derecha, fotografía del Láser TEA-CO₂ empleado.

El láser TEA-CO₂ (Lumonics K-103) opero con una mezcla 8:8:84 de CO₂:N₂:He. El láser está equipado con una óptica frontal multimodo de Ge (35% de reflectividad) y una red de difracción posterior de 135 estrías por milímetro optimizada para 10.6 μm . Las líneas del láser más empleadas fueron la 9P(28), de 9.621 μm , y la 10P(20), de 10.591 μm . La divergencia del haz fue de 3 mrad. El perfil temporal fue monitorizado con un detector de drenaje de fotones (Rofin Sinar 7415) y un osciloscopio digital (Tektronix TDS 540), consistiendo en un pico FWHM de 64 ns que posee entorno al 90% de la energía y una cola de baja energía que dura entorno a los 3 μs .

3.3.2 Láser Nd-YAG

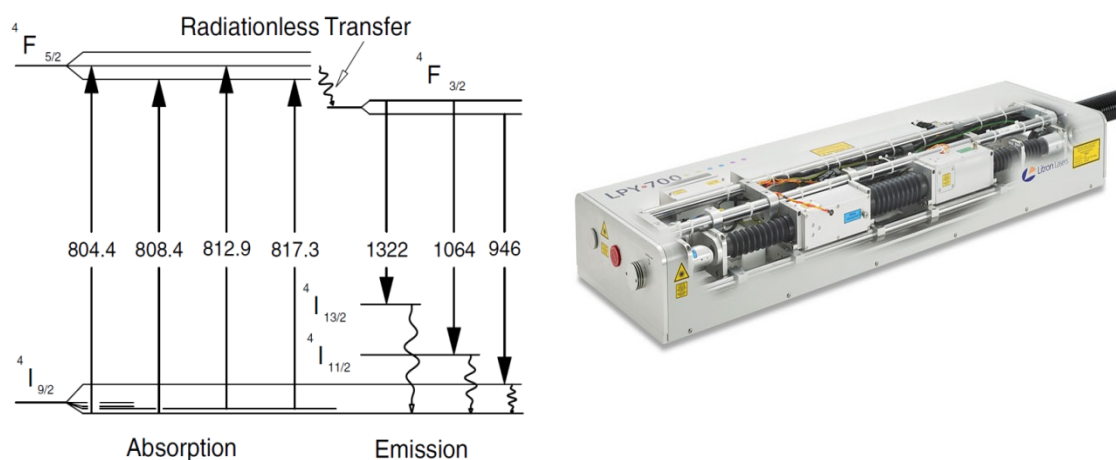


Figura 3.5 Izquierda, niveles energéticos más relevantes para el láser de Nd-YAG; derecha, láser Litron de la familia del empleado.

Se empleó un láser de Nd-YAG comercializado por Litron (LPY 707G-10). Se utilizó la línea fundamental de 1064 nm alcanzando energías de 850 mJ, empleando un generador de armónicos para generar la línea de 532 nm con energía máxima 425 mJ. La divergencia del haz fue de 0.5 mrad. El perfil temporal indicado por el fabricante consiste en un pico FWHM de 7 ns que posee entorno al 90 % de la energía y una cola de baja energía con una duración de 9 ns.

3.4 Muestra y su posicionamiento

Una de las grandes ventajas de LIBS es la nula preparación de muestra para el análisis. En ocasiones y dependiendo del estado de la muestra, se realizan preparaciones previas a fin de obtener su reproductibilidad. En la Figura 3.6 se indican los montajes empleados para posicionar las muestras en medidas de gases y/o de presión reducida.

En el caso de los gases es preciso aislar la zona del análisis, asistiéndose de una celda hermética y una bomba de vacío. La celda queda así a presión reducida (en nuestro caso alcanzado presiones del rango de las centésimas de pascal). Se inserta el gas a estudiar y se ajusta su presión. Las dificultades inherentes a la formación del plasma en gases hacen que, de por sí, no se pueda predecir dónde ni cuantos lóbulos tendrá la pluma formada. Con este fin se coloca un objeto sólido que hará la función de objetivo. De este modo se sitúa espacialmente dónde se formará el plasma y luego serán ajustados los parámetros para obtener un único lóbulo. De este modo se

consigue la reproductibilidad, siendo necesario considerar que el objetivo puede aparecer en el plasma emitido.

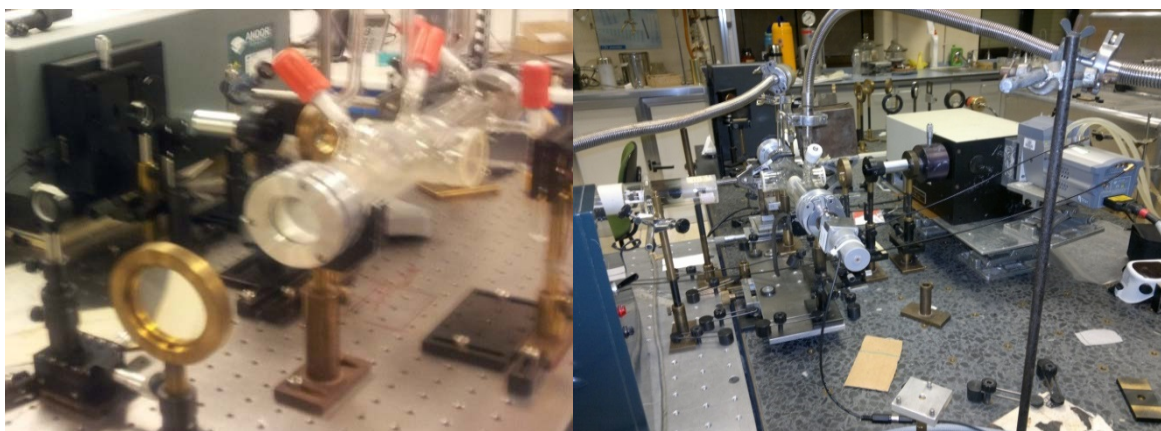


Figura 3.6 Fotografía de las celdas de vacío empleadas en las medidas de gases y/o presiones controladas. En la fotografía también se observan varias lentes y la rendija de entrada al espectrógrafo.

En el caso de sólidos tomados en condiciones normales y al aire, simplemente se posiciona la muestra en la posición determinada por los circuitos ópticos. En estos casos es preciso tomar consideraciones previas para evitar o identificar adecuadamente la ablación del aire [63]. Esto es debido, como indicamos en el párrafo correspondiente a las muestras gaseosas, a que la muestra puede actuar de germen en la formación de un plasma del gas. Con el fin de atenuar o eliminar la interferencia del aire durante el empleo de altas densidades de potencia sobre la muestra, se ha recurrido a la celda de vacío. De este modo se extrae el aire hasta quedar reducido a bajas cantidades, exactamente igual que en estudios de gases, pero sin modificar su contenido posteriormente.

El caso de los líquidos es, quizá, en el que se encuentra mayor dificultad. Durante el desarrollo del presente trabajo no se estudiaron muestras líquidas, aunque se evaluó como opción la congelación de la muestra. Otras opciones existentes son, por ejemplo, las de realizar la ablación en presencia de un campo magnético [64] o el empleo de eyectores o papeles de fijación [65].

3.5 Espectrógrafos y detectores

Los sistemas de detección consisten en dos elementos: espectroscopio y cámara. Cuando se encuentran acoplados se denomina espectrofotómetro o espectrómetro. En la actualidad se emplea también la denominación de espectrógrafo, por una cuestión histórica, ya que era la denominación para el uso de película

fotográfica, en vez de un dispositivo digital. La función de estos sistemas es el de convertir la luz en información que pueda ser estudiada con asistencia de un equipo informático.

3.5.1 Espectrógrafos

Existen varios tipos de espectroscopios, dependiendo del circuito óptico con el que este compuesto, pero su función es la de colimar y separar la luz, mediante el uso de rendija/s, colimador/es y elemento/s dispersivo/s. Los diseños más habituales en espectroscopia son los llamados Littrow, Ebert-Fastie, Paschen Runge, Echelle y Czerny-Turner. Este último diseño, y la variante de paso óptico cruzado, es el que se empleó en el trabajo que se presenta. En la [Figura 3.7](#) se presenta el interior del modelo Sr-500i comercializado por la casa Andor®. Al ser el de Czerny-Turner el más completo de los empleados, la explicación se centrará sobre él. La luz es introducida a través de una rendija situada en la entrada (*Side input o Direct input*). Desde la entrada es dirigida al espejo (*Mirror*). La luz llega colimada al elemento dispersivo, denominado red de difracción (*Grating*). El modelo concreto permite el montaje simultáneo y uso alternativo de tres redes de difracción distintos, situadas en una torreta motorizada (*Grating Turret*), que puede ser orientado para la selección de la longitud de onda al realizar la difracción. La luz separada es enviada a otro espejo que lo reflejará colimado hasta la salida (*Side output o Direct output*). El segundo espejo tiene como función ayudar a la red de difracción, dado que permite incrementar el camino óptico y la resolución espectral. Esta resolución es la diferencia, en unidades de longitud de onda, entre dos señales claramente distinguibles. A menor sea la resolución más capaz será el equipo de distinguir dos señales. Generalmente se habla de resolución FWHM, que es la distancia mínima a la que el instrumento podría diferenciar dos señales de tipo Gaussiano.

Se emplearon los siguientes espectrógrafos del tipo Czerny-Turner: 1/8 Oriel, con rendija de 25 μm y una red de difracción de 1200 estrías por milímetro, que permite trabajar en la región 200-1100 nm con una resolución de 0.13 nm en el primer orden; ISA Jobin Yvon Spex (modelo HR 320) con rendija de 10 μm y una red holográfica de 2400 estrías por milímetro, que permite trabajar en la región espectral 200-750 nm con una resolución de 0.12 nm en el primer orden; y, Andor Shamrock (modelo 500i) con rendija ajustable y con red seleccionable (1200, 1800 y 2400 estrías por milímetro), que permite trabajar en la región espectral 200-1800 nm con una resolución máxima de 0.043 nm en el primer orden.

Se emplearon lámparas de cátodo hueco (HCL por las siglas inglesas de Hollow Cathode Lamps) de Cu/Ne, Fe/Ne y Cr/Ar y la ablación de materiales puros (de pureza

superior al 99%) de Cu, Pb, Sn, Al y Fe para el ajuste de las longitudes de onda de los espectrógrafos.

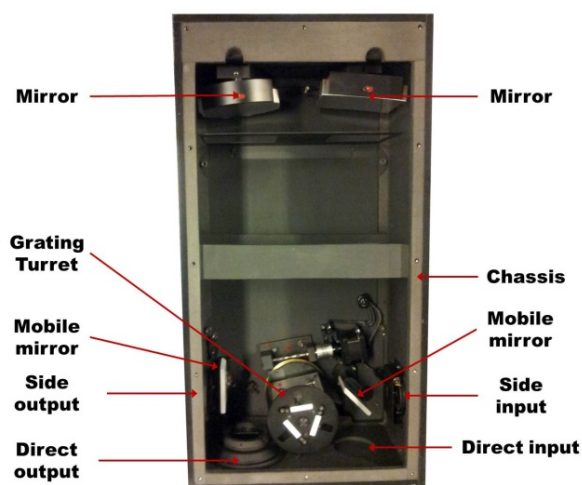


Figura 3.7 Identificación de los elementos de un espectrógrafo Andor® Sr-500i del tipo Czerny-Turner. El recorrido de la luz se produce desde una de las entradas para ser enviada hacia un espejo que lo envía a la red de difracción que separa la luz en dirección a un segundo espejo que la refleja a la salida del espectrógrafo, donde será registrada por el detector.

3.5.2 Detectores

Existen varios tipos de cámaras, dependiendo de la distribución de los distintos elementos que sirven de detectores y de cómo son convertidos los fotones, pero su función es la de convertir la luz en una señal electrónica. Básicamente su funcionamiento es similar al de las cámaras fotográficas digitales, la luz llega a un pixel fotosensible y este lo convierte en una señal electrónica que es transmitida a un dispositivo informático para su almacenamiento. Los detectores usados habitualmente en el campo de LIBS son tubos fotomultiplicadores (PMT por sus siglas inglesas de PhotoMultiplier Tube), fotodiodos de avalancha (APD por sus siglas inglesas de Avalanche PhotoDiode), fotodiodos puestos en orden (PDA por sus siglas inglesas de PhotoDiode Array), dispositivos acoplados de carga (CCDs por sus siglas inglesas de Charge Coupled Devices) y CCDs intensificada (ICCD por sus siglas inglesas de Intensified CCDs). Dado que los más completos e interesantes son las ICCD, la explicación se centrará en explicar este tipo [65-66], a su vez compuesto de otros. En la Figura 3.8 se muestra el diseño esquemático, una fotografía y la curva de rendimiento cuántico de una cámara ICCD. En la derecha se muestra el dispositivo completo desde la vista lateral. A la izquierda se ofrece un detalle de la fase de intensificación. Cuando la luz llega al dispositivo la luz es capturada por el fotocátodo (*Photocathode*). Cuando un fotón es capturado, un fotoelectrón es emitido y acelerado, por un fuerte campo magnético generado por un potencial eléctrico, en dirección a una pantalla luminiscente (*Phosphor*). Durante el camino hay interpuesta una placa con microcanales (*Microchannel Plate MCP*) que se encuentra sometida a otro potencial. De este modo, cuando un fotoelectrón alcanza suficiente energía puede extraer un

Parte Experimental

electrón secundario, mediante dislocación. Estos electrones terminan generando una nube de electrones al salir de la placa. La pantalla luminiscente realiza la reemisión de estos electrones como fotones. Esta emisión es acoplada en la salida (*Fiber Optic Output Window*) a una fibra óptica (*fiber optic coupler*). La fibra acoplada tiene una distorsión óptica muy alta, permitiendo el trabajo con bajas intensificaciones o ganancias. Al otro extremo de la fibra óptica se encuentra una CCD (*CCD sensor*). El sensor de la CCD es un conjunto de óxidos semiconductores que funcionan como condensadores. Cuando un fotón alcanza al semiconductor se genera la descarga del condensador, mediante la formación de un par electrón-hueco. El electrón liberado pasa al circuito electrónico y es repuesto por la carga acoplada. Los semiconductores son agrupados en un gran grupo (pixel), al que se le asigna un comportamiento. Cuando se produce la lectura de la corriente generada por un pixel, se asigna una señal electrónica proporcional al número de fotones que incidieron sobre él.

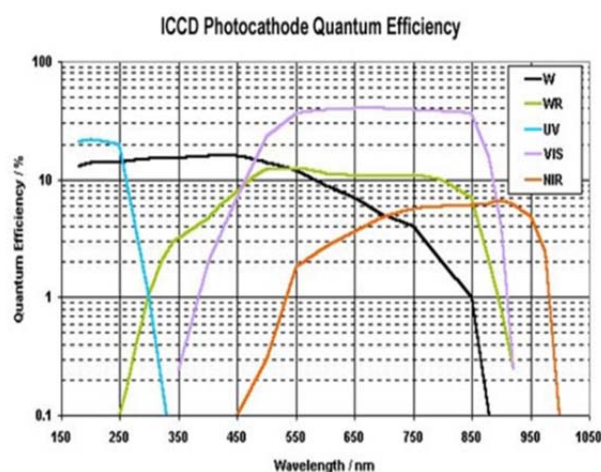
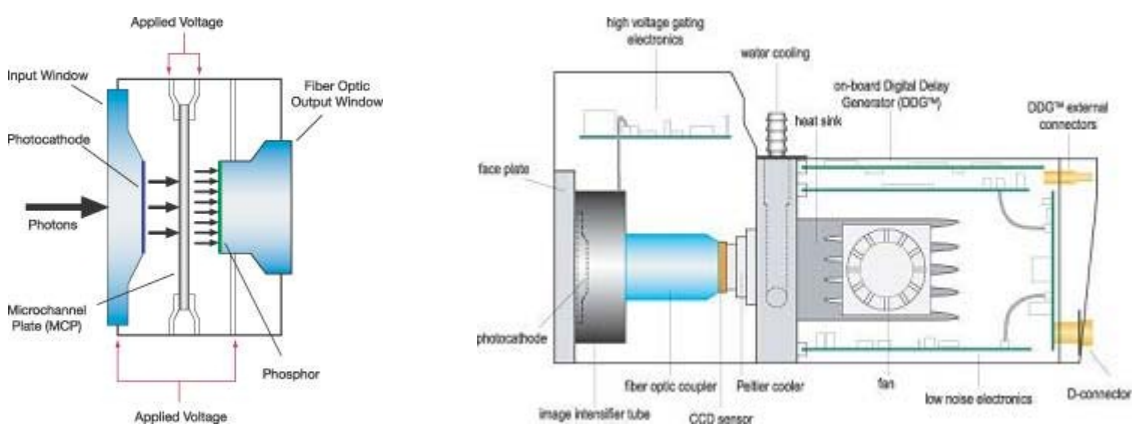


Figura 3.8 Diseño esquemático (arriba derecha) y detalle (arriba izquierda) de una cámara ICCD. Fotografía ICCD (abajo derecha), modelo I-Star DH-734, y curva de eficiencia cuántica (abajo derecha). Imágenes reproducidas con autorización de Andor®

Empleando el conjunto del espectrofotómetro, se puede realizar la separación de la luz y obtener una señal electrónica directamente proporcional a la intensidad de la luz (magnitud de flujo luminoso) para una longitud de onda asociada. También, empleando instrumentos de funcionamiento similar, se podría obtener imágenes o imágenes resueltas en longitud de onda.

Se emplearon los siguientes detectores, unidos a la salida del plano focal de los espectrógrafos, para detectar las emisiones ópticas del plasma inducido: Andor DE420-OE (de electrodo abierto), es una cámara del tipo CCD, con una matriz de 1024x256 píxeles de tamaño de $26 \times 26 \mu\text{m}^2$, que posee un sistema termoeléctrico de refrigeración para su trabajo a -30 C ; Andor iStar DH-720, es una cámara de tipo ICCD, con una matriz de 1024x1024 píxeles de tamaño de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, que posee un sistema termoeléctrico de refrigeración para su trabajo a -10 C ; y, Andor iStar DH-734, es una cámara de tipo ICCD, con una matriz de 1024x1024 píxeles de tamaño de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$, que posee un sistema termoeléctrico de refrigeración para su trabajo a -20 C .

El bajo ruido de la CCD permite la integración de tiempos largos y la detección de intensidades de emisión muy bajas. Se calibró la intensidad de respuesta de los sistemas de detección con una lámpara Osram (No. 6438 de 6.6 A y 200 W) y una lámpara de Hg/Ar.

3.6 Consideraciones temporales

A fin de poder comprender y estudiar el plasma se realizan los estudios resueltos en el tiempo. Cuando se produce la llegada del pulso del láser empieza a formarse el plasma, la duración de los fenómenos producidos tiene una duración temporal poco apreciable para los sentidos. Para poder registrar adecuadamente los procesos, es preciso emplear un circuito externo que nos consiga sincronizar temporalmente la señal del láser con el inicio de la detección. Este circuito funciona del siguiente modo: una señal electrónica es enviada, simultáneamente, al dispositivo del láser y al dispositivo de registro. Los retardos que se van produciendo son descritos a continuación. Cuando el láser recibe la señal de disparo, permite el paso de un pulso con un retardo, conocido, para su optimización. Este pulso es conducido por el circuito óptico, que genera un retardo adicional de difícil cálculo analítico, hasta el objetivo. Un vez la señal del láser incide sobre el objetivo, la luz emitida por el plasma es conducida hasta el detector, produciéndose retardos adicionales. Estos retardos, que se producen en el llamado camino óptico, son de difícil cálculo analítico pero triviales de forma experimental. Para identificar el tiempo cero u origen de la medida, se realiza la caracterización del perfil temporal del láser. En la [Figura 3.9](#) se presenta la caracterización de uno de los láseres empleados. En ella se puede ver representado la

intensidad (escala de colores) con respecto a la longitud de onda (eje X) y el retardo instrumental (eje Y) con respecto a la señal electrónica generada por el circuito externo. De este modo podría fijarse el origen de medida temporal en un retardo instrumental de $185.85 \mu\text{s}$, con un error de $0.035 \mu\text{s}$. La naturaleza de este error es debida a que el circuito externo de sincronización tiene una incertidumbre, debido a la dificultad de realizar una reproducibilidad electrónica perfecta entre señal y señal.

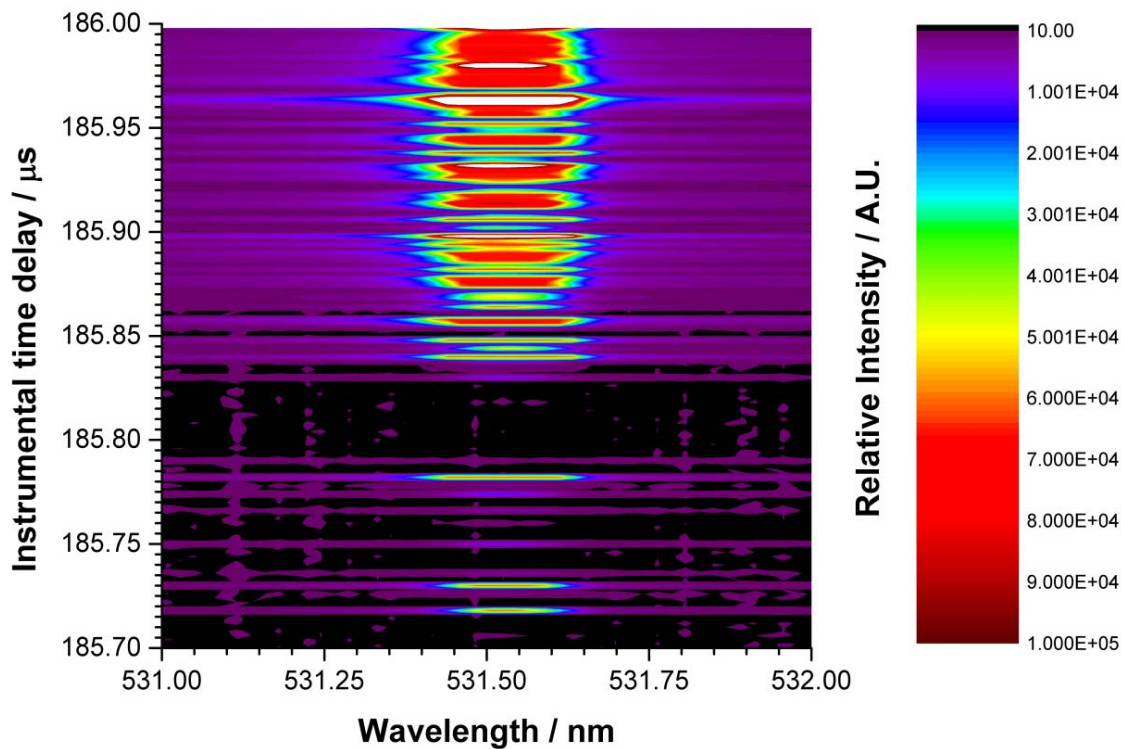


Figura 3.9 Caracterización de un pulso láser de Nd:YAG en longitud de onda (eje X), en resolución temporal (eje Y) y su intensidad (escala de colores).

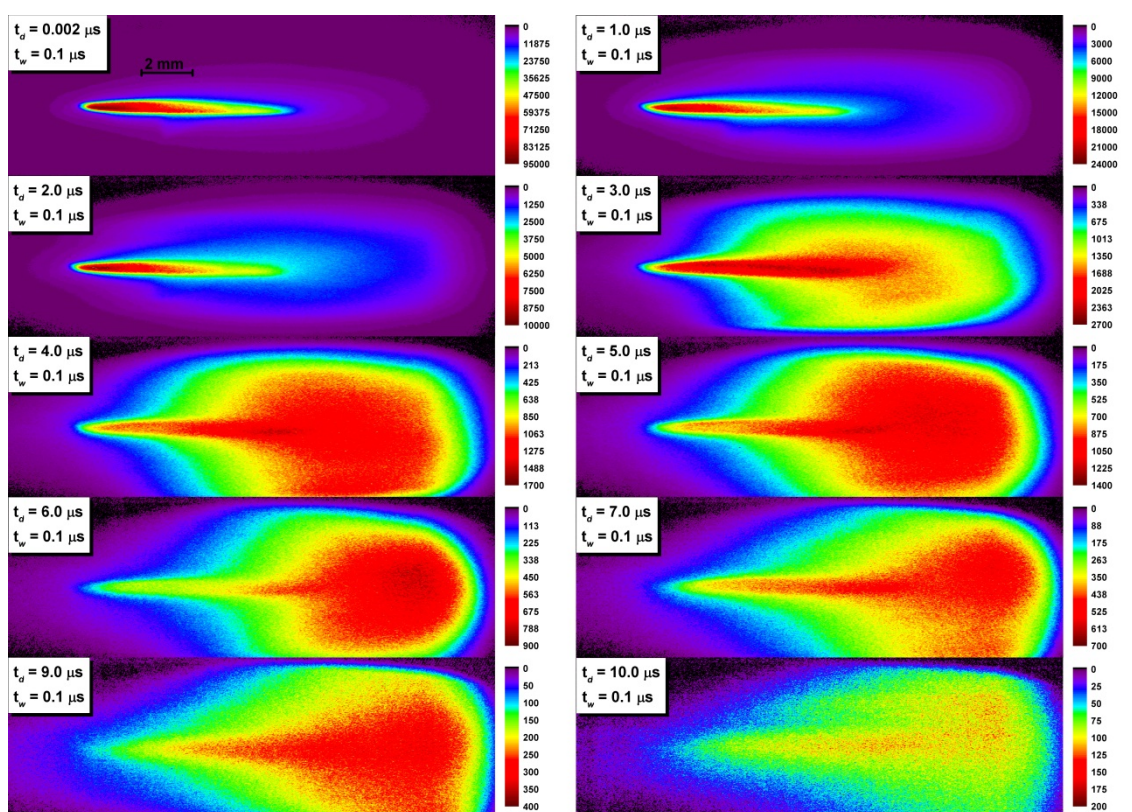
Una vez determinado el origen en la escala temporal se pueden realizar estudios resueltos en el tiempo, de esta forma se pueden conocer las evoluciones de la geometría y emisión de longitud de onda. Las señales corregidas son estudiadas de los siguientes modos:

- Espectros 1D, nombrados sencillamente espectros. En ellos se fijan los parámetros y las condiciones temporales de registro y se estudia su intensidad en función de la longitud de onda. Su empleo permite un ágil manejo de la información. En ocasiones existe una gran cantidad de espectros adquiridos en secuencia temporal con los mismos parámetros, presentándose juntos, como puede ser el de la Figura 3.9.

- Espectros 2D, nombrados sencillamente OES 2D o espectros de imagen. En ellos se adquiere, simultáneamente, múltiples espectros resolviendo la distancia desde

el objetivo fijando los parámetros y las condiciones temporales de registro. La [Figura 4.30](#), en la página 105, muestra cómo las distintas especies de un plasma inducido por láser se distribuyen en el espacio en un tiempo concreto.

- Imágenes. Este tipo de adquisiciones permiten obtener imágenes de la distribución de intensidades de emisión. Las cámaras pasan a funcionar en registro de intensidad, es decir, como cámaras fotográficas incapaces de distinguir el color. La dificultad de la corta duración de la pluma del plasma, al realizar su comparación con los tiempos de trabajo de las cámaras de uso fotográfico, hace que estas imágenes sean de gran interés para el estudio de la geometría, evolución y reproducibilidad de los lóbulos que lo forman. La [Figura 3.10](#) muestra cómo se forma y expande un plasma inducido por un láser.



[Figura 3.10](#) Evolución temporal de la imagen de un plasma (intensidad en falso color normalizada para cada tiempo).

Para realizar la sincronización, el láser operó en disparo interno y los detectores en modos externos y de retardos controlados. La señal de disparo saliente del láser se conduce directamente a la entrada de sincronización del detector. Para la correcta sincronización se considera el retardo de propagación, consistente en el retardo generado durante el transporte de la señal y el desplazamiento del haz hasta la muestra. El tiempo de retardo, t_d , es el tiempo transcurrido desde la llegada del haz al

Parte Experimental

objetivo y el inicio del registro del detector. La anchura del tiempo, t_w , es el tiempo durante el cual el detector registra la medida. Ambos parámetros se ajustan digitalmente para los detectores. Las resoluciones de retardo y anchura son de 25ps, si se emplea el osciloscopio electrónico, y, en caso contrario, de 2 ns. En la [Figura 3.11](#) se muestra una vista esquemática de la historia temporal de un plasma de LIBS. La llegada del láser se toma como referencia para el inicio de la escala temporal. Se muestran los espectros de emisión a distintos anchos y retardos de medida de un plasma de LiF, así como el perfil temporal del láser de TEA-CO₂.

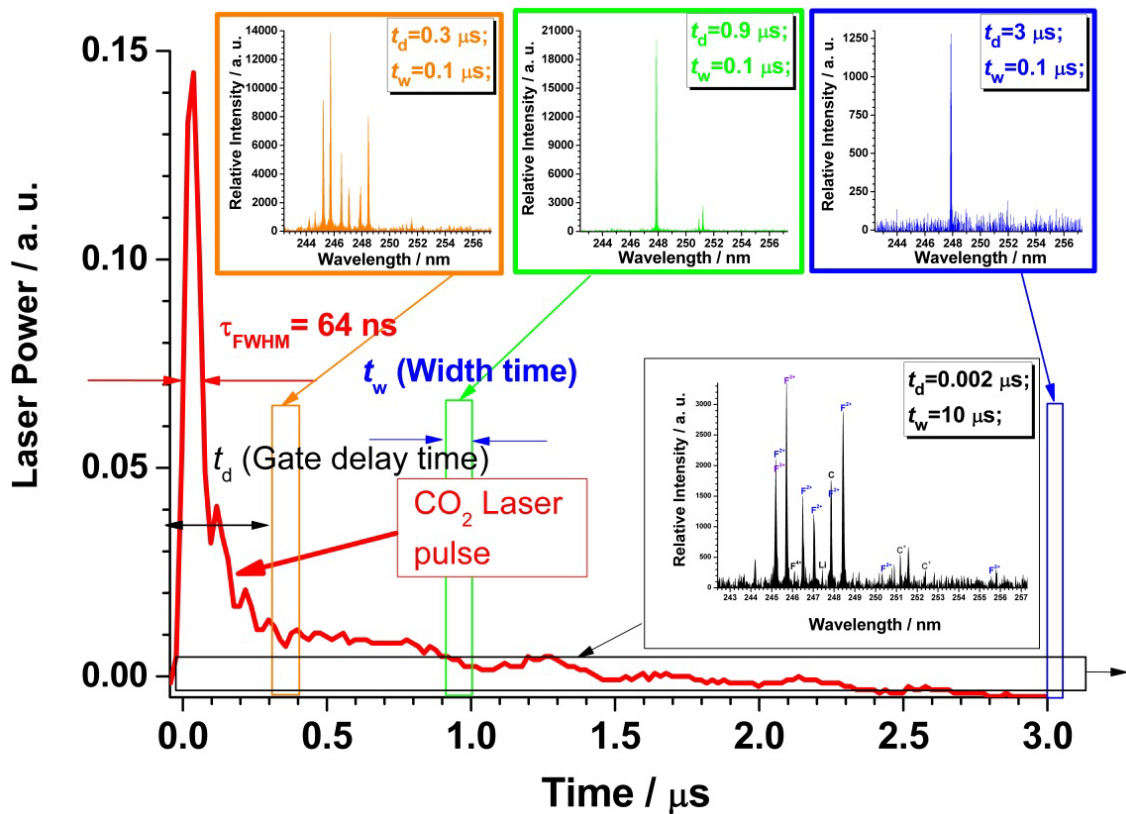


Figura 3.11 Vista esquemática de la historia temporal del plasma LIB de LiF. Se muestra el perfil temporal del pulso láser del TEA-CO₂. Los espectros en miniatura corresponden a los observados con distintos t_d y t_w .

4. Presentación de resultados

“No existe la materia como tal.”

Max Planck

*Discurso de aceptación del Premio Nobel de Física
(1918)*

Cuando un láser pulsado de alta potencia es focalizado sobre una muestra y se alcanza el umbral se producen, dependiendo del estado inicial de la muestra, la ablación, vaporización, atomización e ionización de la muestra. El inicio de la formación de un plasma inducido es muy repentino, generando la producción de altas densidades de electrones y la emisión característica de radiación, así como de una luz muy brillante junto con un ruido de chasquido muy distintivo. En la [Figura 2.1](#) de la página 18 se mostraron imágenes en color real de un plasma de CO₂, generadas por un pulso sencillo de TEA-CO₂. Aunque al ojo desnudo el plasma tenga un aspecto uniforme no es así, no posee una geometría esférica, si no alargada, y pueden formarse varias estructuras a lo largo de eje del láser, denominados lóbulos. Estos múltiples lóbulos pueden apreciarse prestando atención, revelando múltiples plasmas colineales. Se produce una expansión en sentido contrario al haz incidente, el cual responde al modelo de LSD propuesto en 2.2.3 Propagación de frentes de onda, en la página 26. La onda de choque se propaga desde la región focal al gas y el haz del láser actúa de conductor. Tras la formación inicial del plasma, el pulso aún dura lo suficiente en el volumen focal como para que el plasma formado pueda elevar su temperatura y se pueda producir absorción a través de IB. El plasma absorbe fuertemente la radiación, pudiendo llegar a bloquear la transmisión del haz a través de sí, debido al fenómeno llamado apantallamiento del plasma [67]. Las altas temperaturas y presiones que se producen en la absorción del plasma pueden generar una expansión térmica del plasma a altas velocidades, produciendo una señal acústica audible, ondas de choque y efectos de cavitación. La tendencia del plasma de expandirse en el eje del láser se suele denominar ionización móvil. La onda de choque calienta el gas circundante, el cual se ve transformado instantáneamente en plasma fuertemente ionizado.

Como puede observarse en la [Figura 4.1](#), una de las características más destacables es que las líneas y bandas espectrales que se pueden observar no están

Presentación de resultados

determinadas por la longitud de onda del láser empleado como fuente de excitación. La emisión registrada de las líneas de N, N⁺, O, O⁺ muestra que el origen de la emisión es debido a procesos inespecíficos de formación. Esto podría justificarse por un proceso EII. La presencia de especies moleculares refuerza este proceso colisional, al haberse formado por colisiones entre las especies atómicas e iónicas en el plasma.

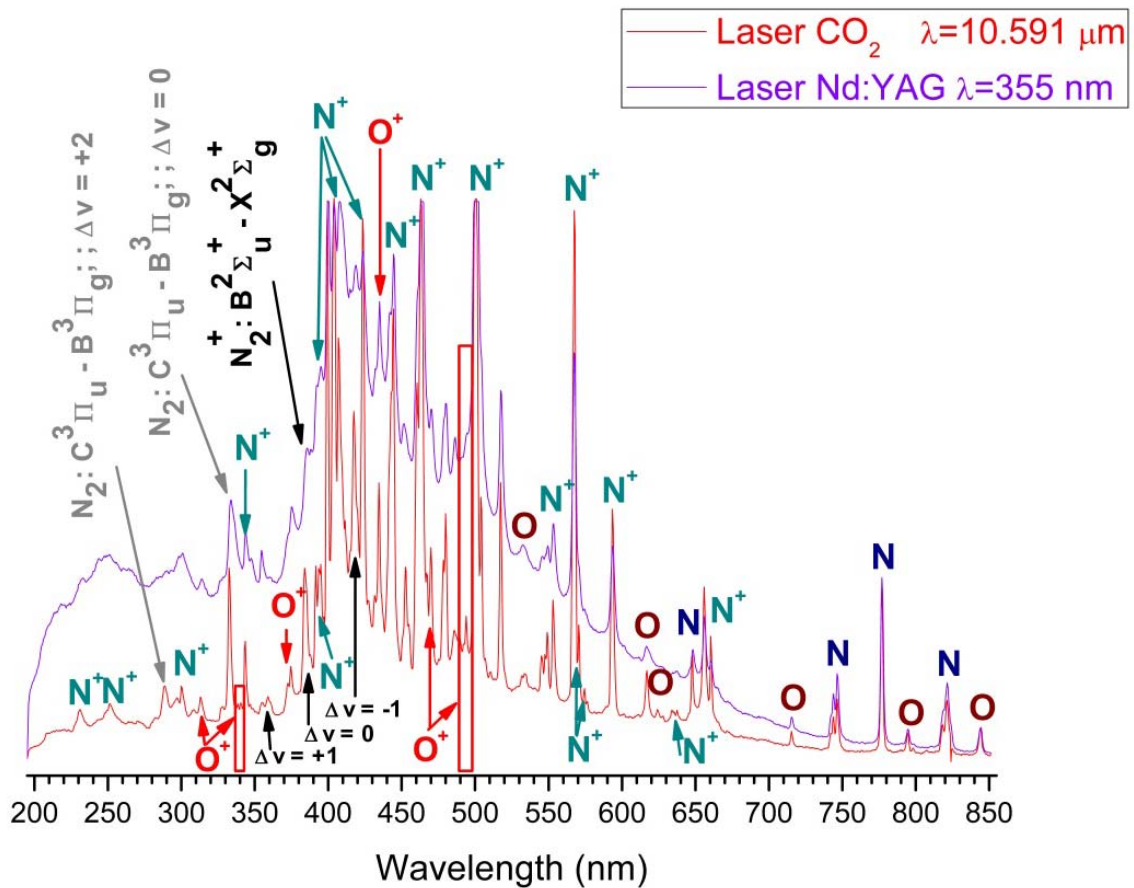


Figura 4.1 Espectro LIBS de emisión del aire a presión atmosférica excitado por dos láseres de longitudes de onda distintas.

4.1 Estudio espectroscópico resuelto en el tiempo del plasma de CO₂ inducido por un láser pulsado de CO₂ de alta potencia

Introducción. Como ejemplo de muestra gaseosa se estudió el CO₂. Se trata de uno de los gases responsables del efecto invernadero y muy relevante en los análisis. A lo largo del siguiente trabajo se identificaron las especies presentes, las condiciones para la formación del plasma, la evolución temporal de las especies identificadas, la temperatura y densidad electrónica en el tiempo. Finalmente se pudieron determinar los tiempos y constantes de recombinación para las especies identificadas.

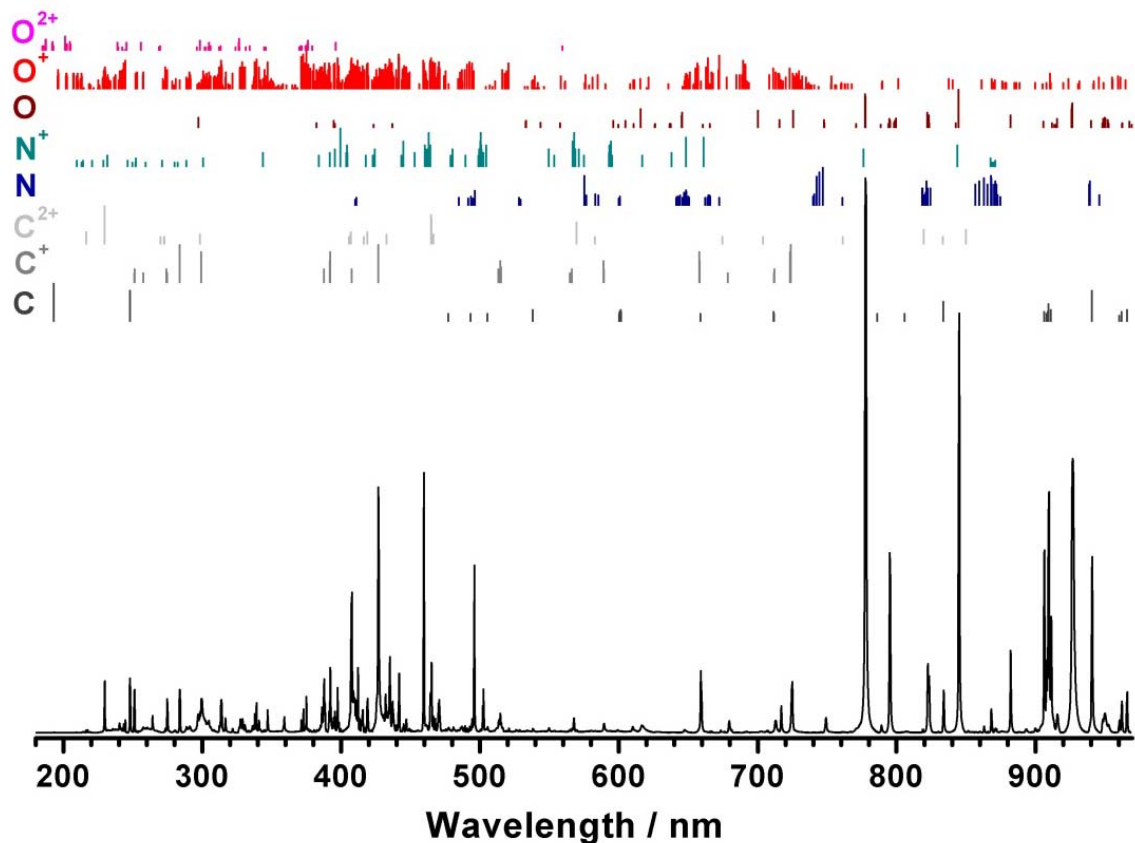


Figura 4.2 Vista general del espectro de emisión del plasma de CO₂. El plasma se formó a 33 kPa de presión, inducido por un láser TEA-CO₂, usando la línea de excitación 10P(14) de 10.532 μm , con una irradiancia en el área focal de 2.6 GW cm^{-2} .

Experimental. Se empleó el montaje LIBS, presentado en la [Figura 3.1](#) de la página 55. Se empleó la línea 10P(14), de 10.532 μm de longitud de onda, con irradiancias entre los 1.2 GW cm^{-2} y los 5.6 GW cm^{-2} . El gas empleado como muestra era de alta pureza (superior al 99.995%), con impurezas determinadas (N₂ inferior a 300 ppm, O₂ inferior a 15 ppm, componentes orgánicos volátiles inferior a 2 ppm, CO

Presentación de resultados

inferior a 1 ppm y vapor de agua inferior a 5 ppm). Antes de realizarse cualquier experimento, la celda fue descargada generando una presión de 4 Pa y cargada con CO₂ hasta la presión elegida de trabajo (oscilando entre los 6.4 kPa y los 101 kPa). Con el fin de poder determinar el lugar de la formación del plasma, se empleó una lámina de acero para hacer de germen del plasma.

Identificación de las especies. En la [Figura 4.2](#) se presenta la vista general del espectro LIBS de CO₂, con una comparación esquemática de las longitudes de onda e intensidades relativas de emisión de O²⁺, O⁺, O, N⁺, N, C²⁺, C⁺ y C [54] empleadas para su asignación. El espectro se obtuvo mediante seis acumulaciones de un espectrómetro de baja resolución.

Tabla 2 Bandas espectrales más intensas presentes en el espectro LIBS de CO₂

Especie	Transición	Sistema	λ (nm) $v'-v''$
C ₂	$E^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$	Bandas Freymark	214.29 0-0 ; 214.29 0-0 ; 214.26 1-1 ; 214.46 2-2 ; 214.91 3-3 ; 215.59 4-4 ; 216.51 5-5 ; 217.67 6-6 ; 219.06 7-7 .
C ₂	$e^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	Fox-Herzberg	273.32 0-2 ; 277.38 1-3 ; 281.79 2-4 . 438.25 2-0 ; 437.14 3-1 ; 436.52 4-2 ; 473.78 1-0 ; 471.60 2-1 ; 469.82 3-2 ;
C ₂	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	Bandas Swan	516.64 0-0 ; 513.05 1-1 ; 509.88 2-2 ; 563.64 0-1 ; 558.64 1-2 ; 554.15 2-3 ; 550.27 3-4 ; 547.10 4-5 ; 544.78 5-6 .
N ₂ ⁺	$B^3\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	Primer negativo	391.14 0-0 .
N ₂	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	Segundo positivo	315.93 1-0 ; 337.13 0-0 .
O ₂ ⁺	$A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$	Segundo negativo	289.03 2-3 ; 339.78 0-5 .
CN	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	Sistema violeta	359.04 1-0 ; 388.39 0-0 ; 387.20 1-1 ; 386.22 2-2 ; 385.46 3-3 ; 384.91 4-4 .
CN	$A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$	Sistema rojo	562.73 5-0 ; 575.10 6-1 ; 588.03 7-2 ; 601.67 8-3 ; 692.76 3-0 ; 709.00 4-1 .
O ₂	$b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$	Atmosférico infrarrojo	628.65 2-0 ; 688.24 1-0 ; 761.92 0-0 ; 770.83 1-1 .

La [Figura 4.3](#) muestra ampliado el espectro, en ella se encuentran identificadas, además de las líneas atómicas/iónicas, los sistemas moleculares observados que se encuentran recogidos en la [Tabla 2](#). En la ampliación de 190-310 nm se observa una fuerte emisión atómico/iónica (C, C⁺, O⁺ y O²⁺), así como las bandas moleculares de C₂ (E-A), C₂ (d-a), N₂⁺ (D-A) y O₂⁺ (A-X). La emisión dominante corresponde a C²⁺ (2p² ¹D₂ → 2s2p ¹P₁⁰ a 299.687nm), C (2p (²P⁰)3s ¹P₁⁰ → 2p² ¹S₀ a 247.856 nm) y C⁺ (2p³ ²D_{5/2}⁰ → 2s2p² ²P_{3/2}² a 251.206 nm y 2s²3p ²P_{3/2}⁰ → 2s2p² ²S_{1/2}² a 283.671 nm). En la ampliación de 300-435 nm se observa la emisión atómico/iónica (C⁺, C²⁺, O⁺ y O²⁺), así como las

Presentación de resultados

bandas moleculares de CN (*B-X*) y N₂ (*C-B*). La emisión más intensa corresponde al multiplete de C⁺ centrado en 426.7 nm ($2s^24f\ ^2F^0_{J'} \rightarrow 2s^23d\ ^2D_{J''}$), aunque también se aprecian emisiones de media intensidad de C⁺, C²⁺, O⁺ y O²⁺. En la ampliación de 430-565nm se encuentran presentes los segundos órdenes de difracción correspondientes a la emisión de C⁺ y C²⁺. Las líneas más intensas corresponden a C²⁺ ($1s^22p\ (^2P^0)3p\ ^3P_0 \rightarrow 1s^22s3s\ ^3S_0$ a 466.147 nm) y un multiplete de O⁺. También se observan emisiones de menor intensidad correspondientes a C, C⁺, O⁺, N⁺, H_β y a C₂ (*d-a*). En la ampliación de 560-695 nm se observa una fuerte señal, producto de la superposición de C⁺ ($2s^23p\ ^2P^0_{1/2} \rightarrow 2s^23s\ ^2S_{1/2}$ a 658.288), C ($2s^22p4d\ ^1P^0_1 \rightarrow 2s^22p3p\ ^1P_1$ a 658.761) y H_α. También se aprecian otras emisiones de menor intensidad de C⁺, C²⁺, O, N, N²⁺, CN (*A-X*) y O₂ (*b-x*). En las ampliaciones 690-825 nm y 820-970 nm se aprecia la emisión de O más intensa, en 777.2 nm, 844.6 nm y 926.6 nm. También se aprecia emisiones de menor intensidad de C, C⁺, C²⁺, N, O, O⁺, CN (*A-X*), C₂ (*A-X*) y O₂ (*b-X*). A efectos de asignación, al margen de la consulta de las bases espectrales [53-54], se realizó la comparación, recogida en la [Figura 4.4](#), con otros experimentos realizados por el grupo de investigación [68-70]. Como puede observarse, los espectros LIBS de CO₂, N₂, O₂ y grafito presentan predominantemente emisiones atómico/iónicas, mientras que el espectro de la lámpara de descarga de CO₂ es principalmente molecular.

Presentación de resultados

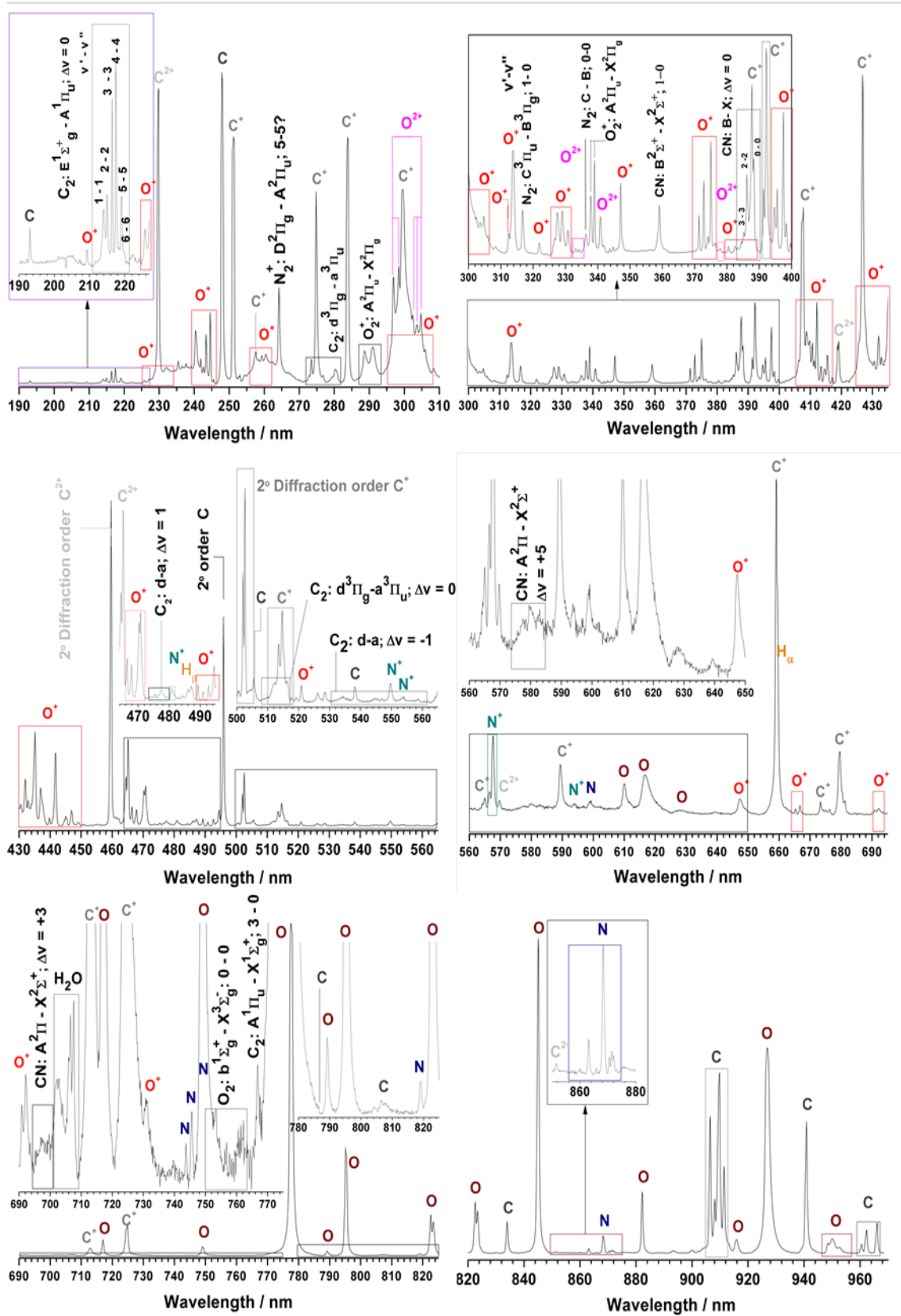


Figura 4.3 Espectro de emisión LIBS de dióxido de carbono observado en el rango de 190-970 nm registrado a una presión de 33 kPa, excitado por la línea 10P(14), de 10.532 μm , de un láser TEA- CO_2 (irradiancia de 2.6 GW cm^{-2}).

Presentación de resultados

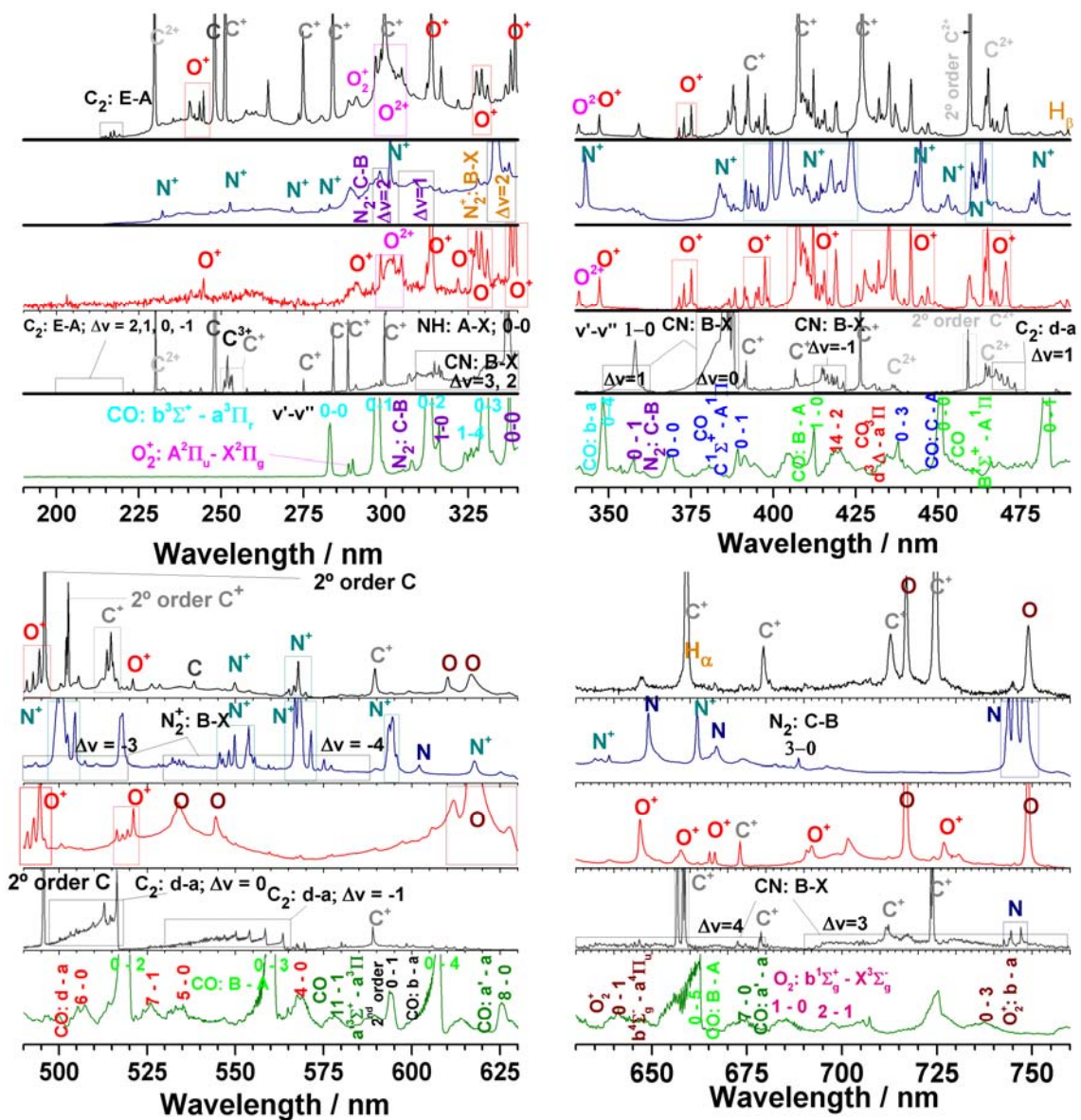


Figura 4.4 Espectros de baja resolución: (a) LIBS de CO_2 a una presión de 33 kPa, excitado por un láser TEA- CO_2 empleando la línea 10P(14). (b) LIBS de N_2 a una presión de 120 kPa, excitado por un láser TEA- CO_2 empleando la línea 9P(28). (c) LIBS de O_2 a una presión de 53 kPa, excitado por láser TEA- CO_2 empleando la línea 10P(20). (d) LIBS de grafito a una presión de 4 Pa, excitado por láser TEA- CO_2 empleando la línea 10P(20). (e) Lámpara de descarga de CO_2 a baja presión.

Estudio del umbral. La intensidad de umbral LIBS del dióxido de carbono se estudió en función de la presión. Para ello se realizaron dos experimentos: se introdujo gas sin haber sufrido ionización previa (carga fresca) y se fue incrementando paulatinamente la irradianza, hasta registrar la ablación; y una vez ionizado el gas se fue incrementando la irradianza hasta volver a producirse la ablación. Como puede observarse en la Figura 4.5 el umbral de carga fresca es mayor que el de aquel gas que ya ha sido ablacionado. El mínimo presente para el caso de carga fresca muestra que el

Presentación de resultados

mecanismo de avalancha de ionización se encuentra favorecido por una colisión asistida, tal como sugería la ecuación de crecimiento de cascada [40]. Los electrones ganan energía desde el campo de radiación del láser por choques elásticos con los átomos neutrales a una velocidad de:

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{\text{gain}} = \left(\frac{e^2 F_E^2}{m}\right) \cdot \left[\frac{v_c^2}{\omega^2 + v_c^2}\right] \quad [\text{Ec. 19}]$$

donde F_E es el valor cuadrático medio del campo eléctrico, ω la frecuencia angular de la radiación y v_c es la frecuencia de colisión entre electrones y partículas neutras. Estas colisiones son fuertemente dependientes de la presión, siendo muy poco frecuentes a presiones bajas y altas.

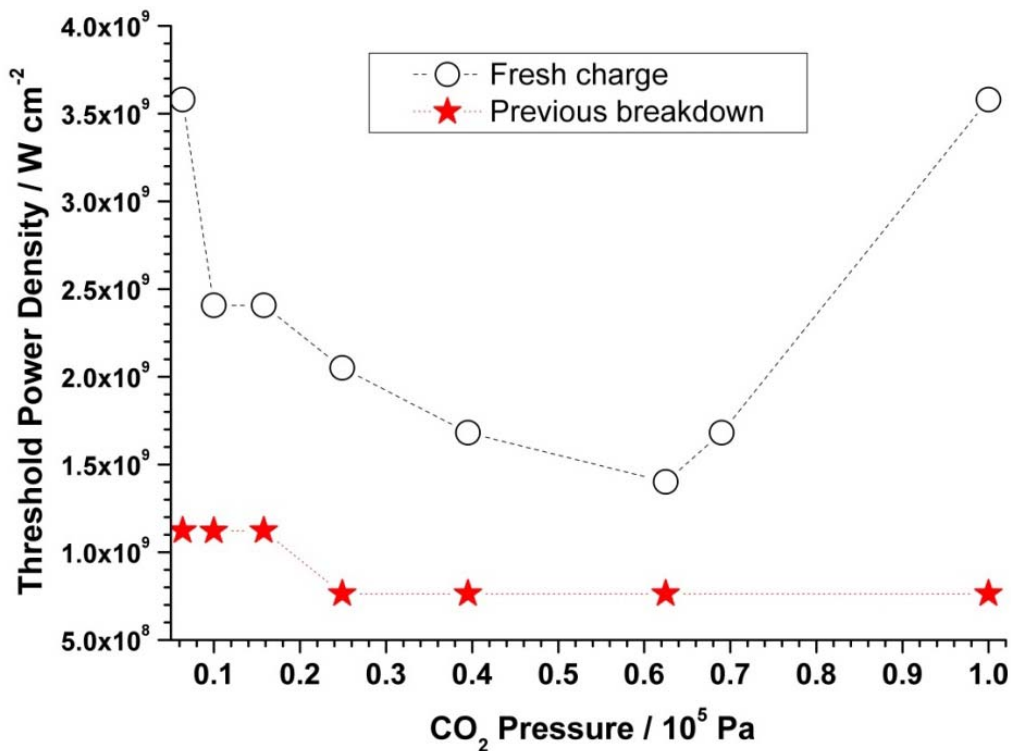


Figura 4.5 Umbrales de formación del plasma de dióxido de carbono inducido por un láser TEA-CO₂ a diferentes presiones; círculos abiertos para la carga fresca (sin ablación previa) y estrellas sólidas (después de una ablación previa).

Estudios temporales de las principales especies. Las medidas experimentales de espectros de emisión con resolución temporal se realizaron en diferentes regiones espectrales, con un tiempo de retardo en el intervalo de 0 μ s a 20 μ s y una distancia fija de 5 mm. La Figura 4.6 refleja algunos de los espectros más representativos de la evolución temporal del plasma

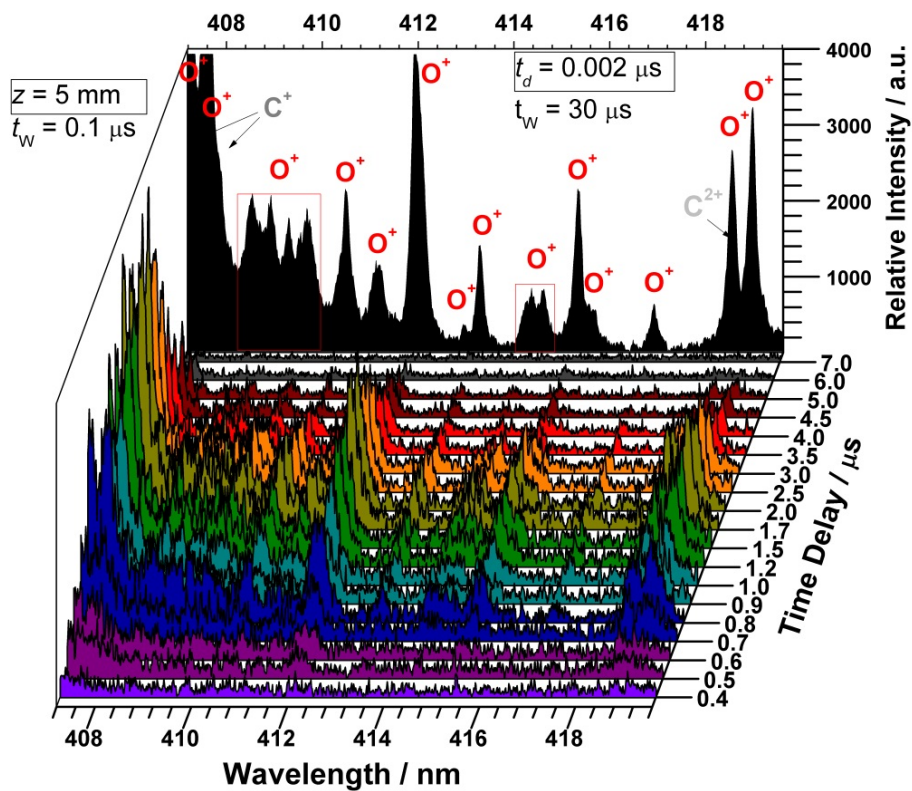
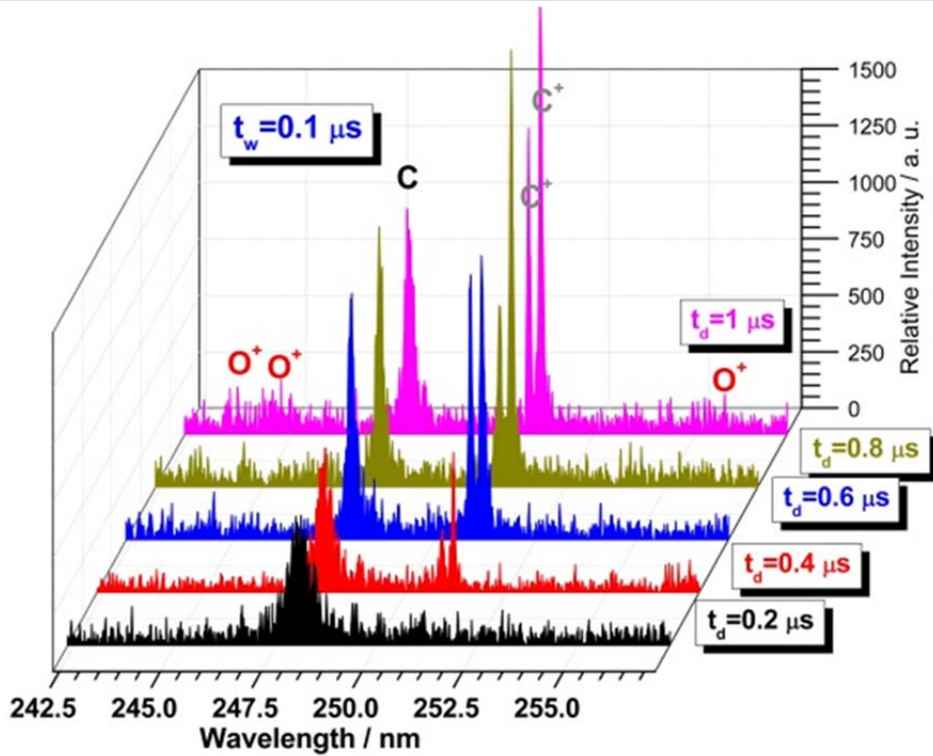


Figura 4.6 Espectros del plasma de CO₂ resueltos en el tiempo inducidos por láser con 1.7 GW cm⁻² registrados a distintos tiempos con una anchura temporal fija de 0.1 μs . El espectro integrado en el tiempo (retardo desde la llegada del láser de 0.002 μs acumulado durante 20 μs) se incluye en negro en el fondo de la figura.

Presentación de resultados

inducido por láser (1.7 GW cm^{-2}) de dióxido de carbono a distintos tiempos de retardo y una anchura temporal fija de $0.1 \mu\text{s}$ en dos regiones espectrales distintas. En los primeros instantes, $t_d \leq 0.1 \mu\text{s}$, no se aprecia ninguna línea de emisión y sí un débil continuo. Esta radiación de continuo es debido a transiciones libre-libre y libre-enlazado. Atendiendo a la evolución de las especies de carbono, en el intervalo $0.1 \mu\text{s}$ a $0.5 \mu\text{s}$ la emisión de C domina; a partir de $0.5 \mu\text{s}$ la intensidad de emisión de C^+ va incrementándose como consecuencia de la expansión, recombinación y calentamiento del plasma; y, finalmente, va desapareciendo la emisión hasta que a los $7 \mu\text{s}$ es prácticamente inapreciable. Es destacable que la línea de emisión de C es apreciable desde $t_d \geq 1 \mu\text{s}$, alcanzando el máximo en torno a $2.5 \mu\text{s}$ y pudiéndose detectar a tiempos de $15 \mu\text{s}$. Para el caso del oxígeno, la emisión de O^+ va aumentando cuando el tiempo se incrementa en el intervalo $0.5 \mu\text{s}$ a $1.5 \mu\text{s}$; sin embargo, a tiempos mayores de $1.5 \mu\text{s}$ la emisión va decayendo debido a la expansión y enfriamiento del plasma.

La evolución temporal de las intensidades espectrales de las especies atómico/iónicas a la distancia constante del objetivo se empleó para la construcción de perfiles TOF. La [Figura 4.7](#) muestra los perfiles TOF de líneas representativas para cada una de las especies estudiadas en los experimentos LIBS de dióxido de carbono realizados a una distancia de 5 mm : C (247.9 nm), C^+ (251.2 nm), C^{2+} (229.7 nm), O^+ (411.9 nm) y O^{2+} (304.7 nm). El perfil TOF de casi todas las líneas estudiadas puede describirse, aproximadamente, con una evolución creciente hasta un máximo único para C^+ y C^{2+} (a $1.7 \mu\text{s}$), para O^+ ($1.5 \mu\text{s}$) y O^{2+} ($1.2 \mu\text{s}$). En el caso de la curva de C se aprecian dos máximos situados a $1.8 \mu\text{s}$ y $4 \mu\text{s}$. Existe un ligero retardo entre las especies O^+ y O^{2+} con respecto a las especies de C^+ y C^{2+} . Este hecho parece razonable al considerar la energía cinética disponible tras la ruptura de los enlaces de CO_2 es menor cuando se generan especies de carbono libres (es preciso romper dos enlaces $\text{C} = \text{O}$) que cuando se generan especies de oxígeno libre (basta con romper un enlace $\text{C} = \text{O}$). También se destaca que la intensidad de emisión de las especies decrece más rápido cuanto mayor sea su grado de ionización. En conjunto, la duración de las especies ionizadas se produce en torno a los $6 \mu\text{s}$, mientras que la emisión atómica de C permanece hasta entorno a los $15 \mu\text{s}$. El ancho perfil de C podría ser debido, inicialmente, a la baja necesidad de energía para su formación y, en tiempos mayores, a la recombinación de los iones con los electrones libres para la formación de estados excitados. En la [Figura 4.7](#) se muestran la distribución de velocidades obtenidas desde los perfiles TOF. La distribución de velocidades de las especies O^+ y O^{2+} se encuentran centradas en 3.3 km/s , mientras que para las especies C^+ y C^{2+} es en torno a 25 km/s . El perfil de las distribuciones es similar. Esto indicaría que el proceso de formación de las especies iónicas es muy parecido. También se estudió la influencia de la irradianza en

Presentación de resultados

los perfiles TOF. Al incrementar la energía del pulso láser se produce un ensanchamiento y desplazamiento hacia tiempos menores para las especies iónicas.

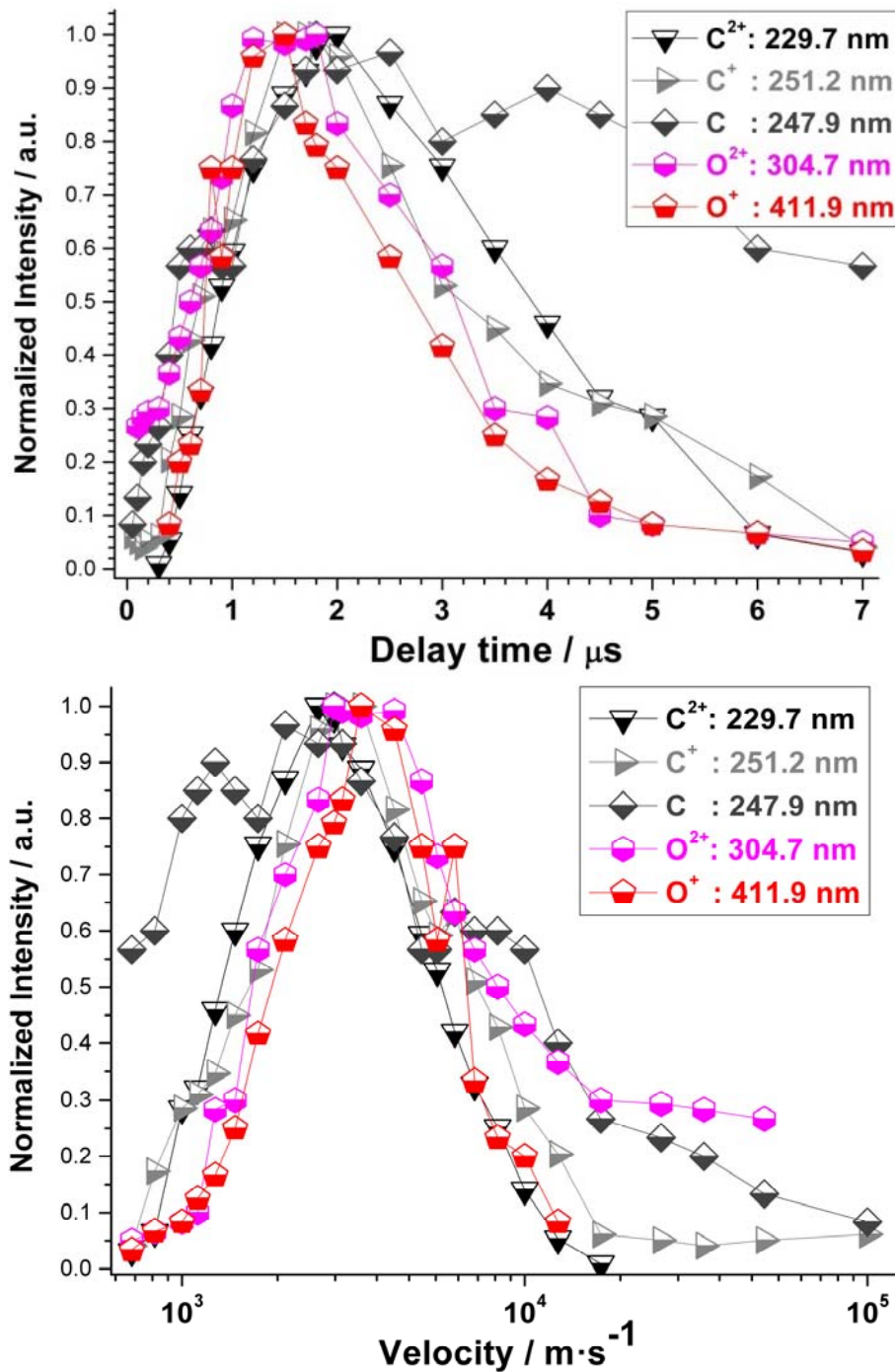


Figura 4.7 Arriba, distribuciones de los TOF del LIBS de CO_2 como función del tiempo de retardo de medida (con una anchura temporal de medida fija de $0.1 \mu s$) para un láser de una irradiancia de 1.7 GW cm^{-2} a una distancia constante de 5 mm. Abajo, distribución de velocidades obtenidas desde los perfiles TOF.

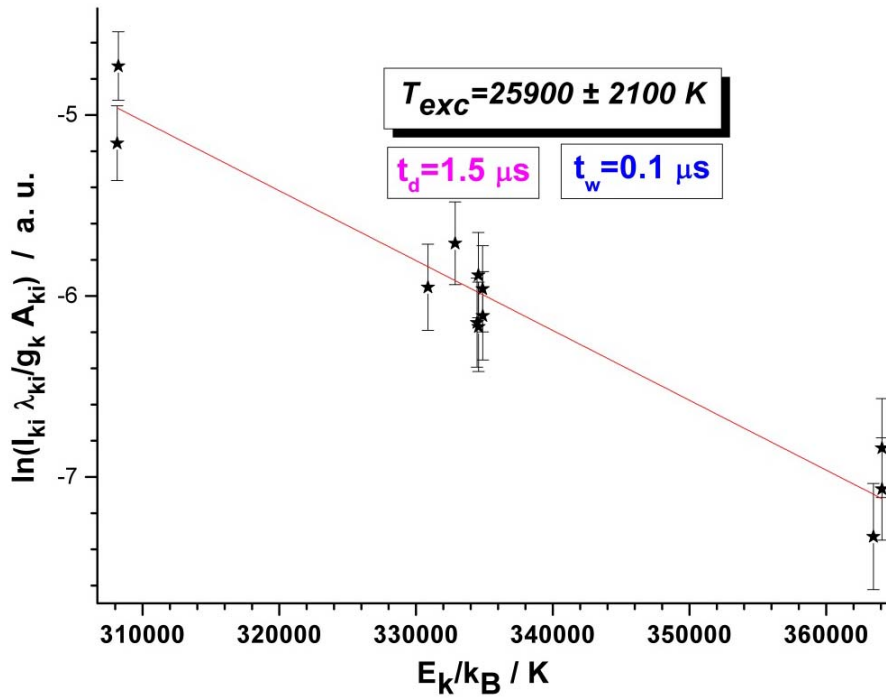


Figura 4.8 Ajuste lineal de Boltzmann para algunas líneas de transición de O^+ empleadas para estimar la temperatura de excitación a un tiempo de retardo de $1.5 \mu s$. El dibujo también incluye el ajuste lineal de los datos (coeficiente de regresión de $R^2 \approx 0.93$). Las barras de error representan el 4% de incertidumbre.

Temperatura del plasma. La temperatura del plasma fue calculada a un tiempo de $1.5 \mu s$, Figura 4.8, con la intensidad de varias líneas de O^+ , extrayendo la pendiente al realizar la representación de Boltzmann (ver sección 2.3.4 Determinación de las temperaturas), del $\ln\left[\frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{g_j A_{ji}}\right]$ frente a E_j/k_B , a través de la ecuación:

$$\ln\left[\frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{g_j A_{ji}}\right] = C - \frac{E_j}{k_B T_{exc}} \quad [\text{Ec. 44}]$$

donde I_{ji} es la emisividad (en unidades de $W m^{-3} sr^{-1}$) de la línea espectral emisora correspondiente a la transición $j \rightarrow i$, λ_{ji} es la longitud de onda, g_j es el peso estadístico, A_{ji} es la probabilidad de Einstein de emisión espontánea de la transición y $C = \ln\left[\frac{h c N_j}{4 \pi Q(T)}\right]$, donde $Q(T)$ es la función de partición. Los valores de λ_{ji} , g_j , A_{ji} y E_j para las líneas de emisión elegidas se obtienen de las bases espectrales (54) (55). El valor obtenido de la temperatura fue de $25900 K + 2100 K$. Al emplear el valor de la temperatura calculada, para un plasma que se encuentra en LTE, en el criterio de McWhirter (ver página 41) $n_{e,cr} \geq \frac{5}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 z^7 \left(\frac{\Delta E}{z^2 E_H}\right)^3 \sqrt{\frac{k_B T_e}{z^2 E_H}} \cong 1.6 \cdot 10^{12} T_e^{1/2} (\Delta E)^3$ [Ec. 32], la densidad electrónica, n_e , tendría un valor dentro del rango de $0.6 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ a $2.5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$.

Presentación de resultados

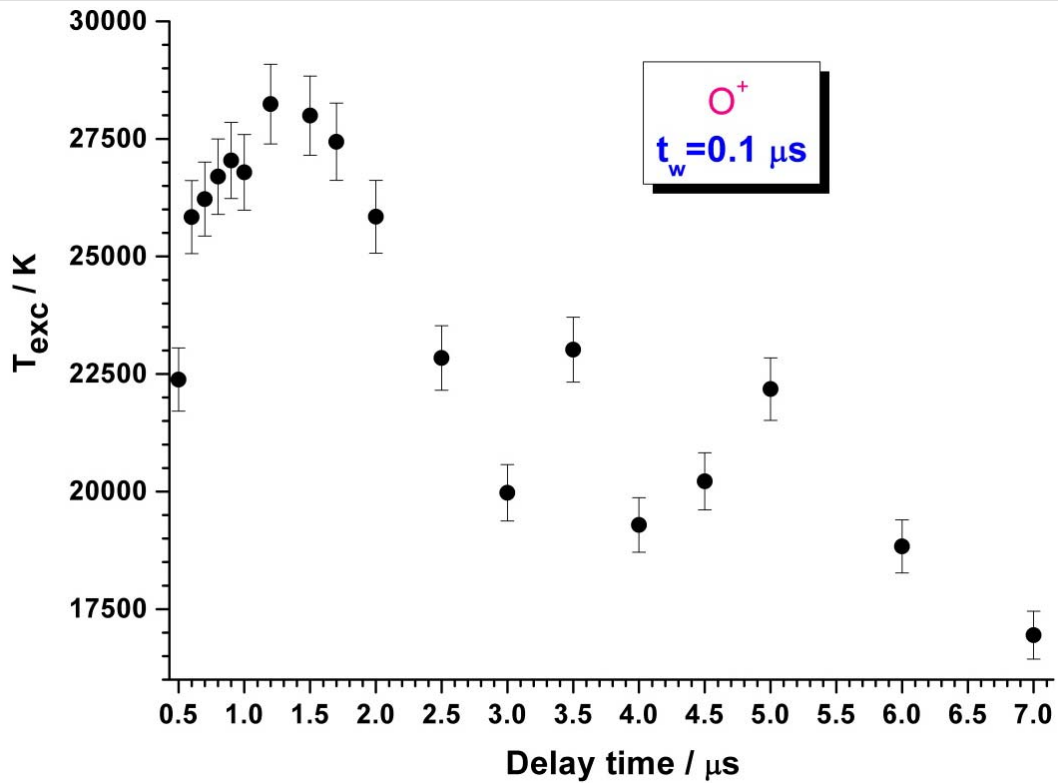


Figura 4.9 Evolución de la temperatura de excitación del plasma de CO_2 resuelto en el tiempo a una presión de 33 kPa usando dos líneas de O^+ . Las barras de error representan una incertidumbre del 3%.

Este rango es inferior al que se obtuvo del cálculo de la densidad electrónica obtenida por el ensanchamiento electrónico (ver más adelante). Tal como muestra la Figura 4.9, se utilizó la intensidad de dos líneas de O^+ (415.3 nm y 418.9 nm) para poder estimar la temperatura de excitación a distintos tiempos, empleando la siguiente ecuación (ver página 46):

$$T_{\text{exc}} = \frac{E_j - E_n}{k_B \ln \left[\frac{I_{nm} \lambda_{nm} g_j A_{ji}}{I_{ji} \lambda_{ji} g_n A_{nm}} \right]} \quad [\text{Ec. 43}]$$

En los primeros instantes tras la ablación, la emisión de las líneas de O^+ no pudo separarse debido a la fuerte intensidad del continuo de fondo emitido. Por esta razón la estimación de la temperatura se inicia a partir de los 0.5 μs . La temperatura se incrementa rápidamente, hasta alcanzar su máximo a un tiempo de 1.2 μs , momento a partir del que empieza a descender. El descenso de la temperatura es debido a la expansión adiabática del plasma, en la cual se produce la conversión de energía térmica en cinética.

Densidad electrónica. Se calculó la densidad electrónica a distintos tiempos empleando el ensanchamiento de la línea $\text{O}^+ 2s^2 2p^2 ({}^3\text{P}) 3d^4 \text{D}_J' \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3\text{P}) 3p {}^4\text{P}^0_{J''}$,

Presentación de resultados

situada en torno a 411.1 nm. Para ello se empleó (página 45) $\Delta\lambda_{FWHM}^{\text{Stark}} \approx 2W \left(\frac{n_e}{n_{\text{ref}}} \right)$ [Ec. 40], en la se substituyó los distintos valores experimentales de ensanchamiento Stark y de impacto electrónico, W , obtenidos de la bibliografía (61). La Figura 4.10 muestra la densidad electrónica en función del tiempo, así como su primera derivada con respecto al tiempo, en intervalos de 0.1 μs cuando se emplean pulsos láser de 1.7 GW cm^2 . El primer registro de densidad electrónica, a los 0.2 μs , es de aproximadamente $5.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La densidad electrónica va incrementándose hasta su máximo a 1.5 μs , en torno a $2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, tras lo que va descendiendo con el tiempo. A los 7 μs su valor había caído hasta $6.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, aproximadamente. El descenso de la densidad electrónica es debido a las recombinaciones entre iones y electrones en el seno del plasma. Esto es debido a los procesos de recombinación radiativa y recombinación de tres cuerpos, en estos últimos el tercer cuerpo puede ser una partícula pesada o un electrón.

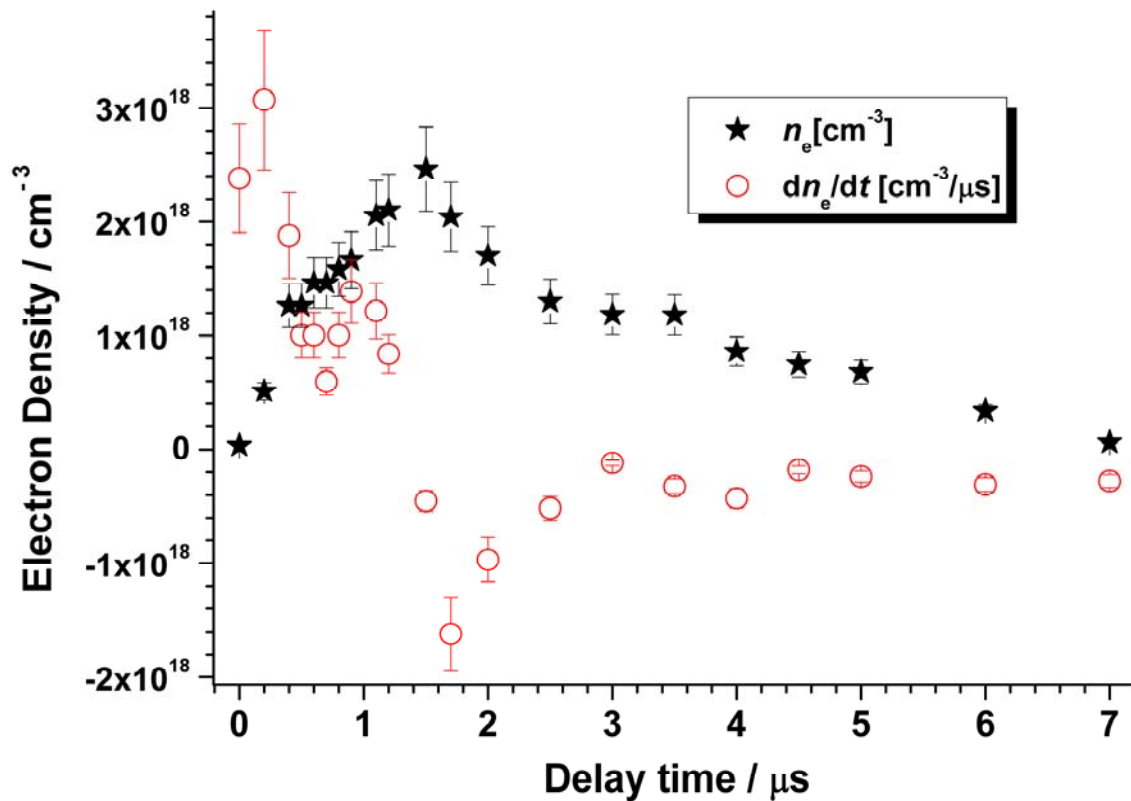


Figura 4.10 Evolución temporal de la densidad electrónica y su derivada para diferentes tiempos de medida desde la ignición del plasma a una irradiancia de 1.7 GW cm^{-2} . Las barras de error estimadas de la densidad electrónica están basadas en la incertidumbre propagada desde las anchuras experimentales y las temperaturas.

Constantes de recombinación. El equilibrio dinámico ($\frac{dn_e}{dt} = 0$) podría considerarse establecido al alcanzar los 1.35 μs . Cuando el tiempo es superior los procesos de recombinación de tres cuerpos son de mayor relevancia y cuando es inferior los de ionización. Al realizar un ajuste de un decaimiento exponencial de los TOF para las distintas especies, se puede establecer los tiempos de recombinación. El ajuste de la función, para cada uno de los perfiles TOF, fue realizado desde el máximo correspondiente a cada especie, alcanzados a tiempos mayores a 1.35 μs . Bajo estas consideraciones se calcularon los tiempos de recombinación de $1.7 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (O^+), $1.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (O^{2+}), $2.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (C^+) y $4.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (C^{2+}). A través de tiempo de recombinación se podría obtener el valor de la constante de recombinación, sustituyendo en la ecuación [35]: $t_{\text{rec}} = 1/(n_e^2 k_{\text{rec}})$ [Ec. 17]. Los valores resultantes de las constantes de recombinación fueron de $4.2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (O^+), $3.9 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (O^{2+}), $3.2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (C^+) y $1.7 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (C^{2+}).

4.2 Estudio resuelto en el tiempo del plasma de Fluoruro de Litio durante la ablación nanotemporal

Introducción. El Fluoruro de Litio es un material cristalino frecuentemente empleado en espectroscopia, microelectrónica y protección radiológica. Posee una menor solubilidad en agua que el cloruro sódico, lo que le otorga ventaja para la elección de materiales basados en sales. El fluoruro de litio posee una densidad de 2.635 g cm^{-3} , un punto de fusión de 845 K y un punto de ebullición de 1676 K. A lo largo del siguiente trabajo se identificaron las especies presentes, la influencia de la irradianza en la emisión, la evolución temporal de las especies identificadas, la temperatura, el grado de ionización y la densidad electrónica. Finalmente se pudieron determinar los tiempos y constantes de recombinación para las especies identificadas.

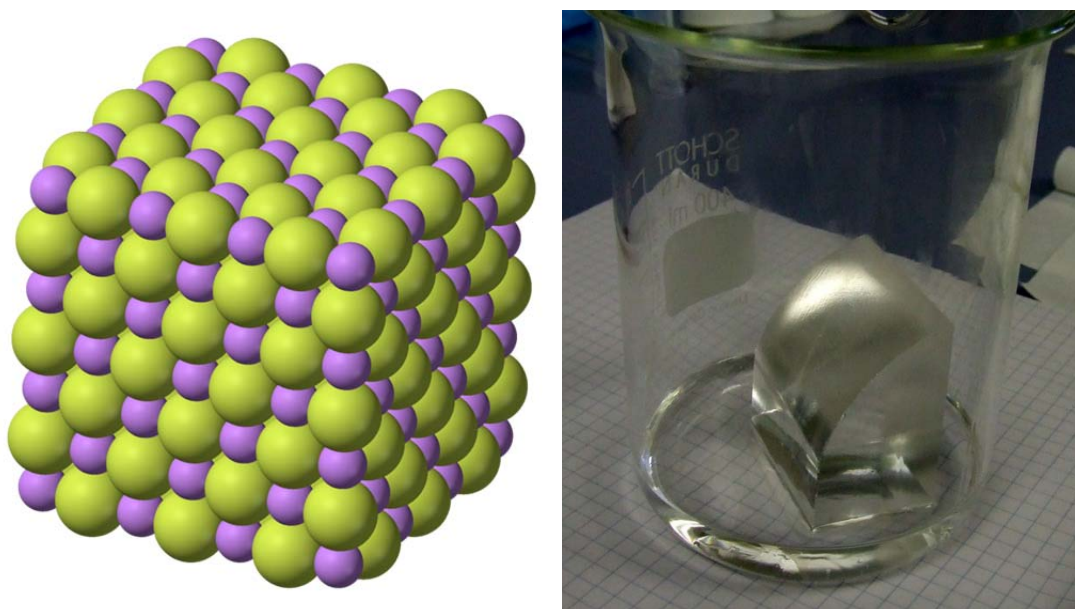


Figura 4.11 Izquierda, estructura cristalina del fluoruro de litio. Derecha, fotografía de una muestra de fluoruro de litio.

Experimental. Para este trabajo se empleó el montaje presentado en la [Figura 3.1](#) de la página 55. Se utilizó la línea 10 P (20) de 10.591 mm de longitud de onda, con irradianza en el intervalo de 0.18 GW cm^{-2} a 4.7 GW cm^{-2} . La muestra empleada fue un cristal de LiF. Antes de realizarse cualquier experimento, la celda fue descargada generando una presión de 4 Pa.

Identificación de especies. En la [Figura 4.12](#) se presenta la vista general del espectro LIBS de LiF, con una comparación esquemática e intensidades relativas de la emisión de F, F^+ , F^{2+} , F^{3+} , Li y Li^+ [54] empleadas para su asignación. Las emisiones más intensas corresponden con F^+ , Li y Li^+ . Es destacable indicar que la fuerte ionización del

Presentación de resultados

LIBS de LiF permite observar F^{3+} , ya que las líneas de emisión situadas en 217.144 nm, 229.829 nm y 245.692 nm no pueden ser debidas a otro emisor. Con la intención de poder realizar la asignación de una forma clara y sin ambigüedades se escaneó el espectro completo a alta resolución (en torno a 0.01 nm) con los mismos parámetros focales de láser: longitud de onda de 10.591 μm , energía de 734 mJ, potencia de 43.9 MW, irradianza de 1.5 GW cm^{-2} , una fluencia de 93.5 J cm^{-2} , flujo fotónico de $7.1 \cdot 10^{28}$ fotones cm^{-2} y campo eléctrico de 0.74 MV cm^{-1} . Un ejemplo de los estudios de alta resolución se muestra en la [Figura 4.13](#), donde se identifica la estructura fina de algunas líneas F^{2+} ($2s^2 2p^2(^3P)3p \ ^4D^0_J \rightarrow 2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^4P_J$; $2s^2 2p^2(^3P)3p \ ^2D^0_J \rightarrow 2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^2P_J$).

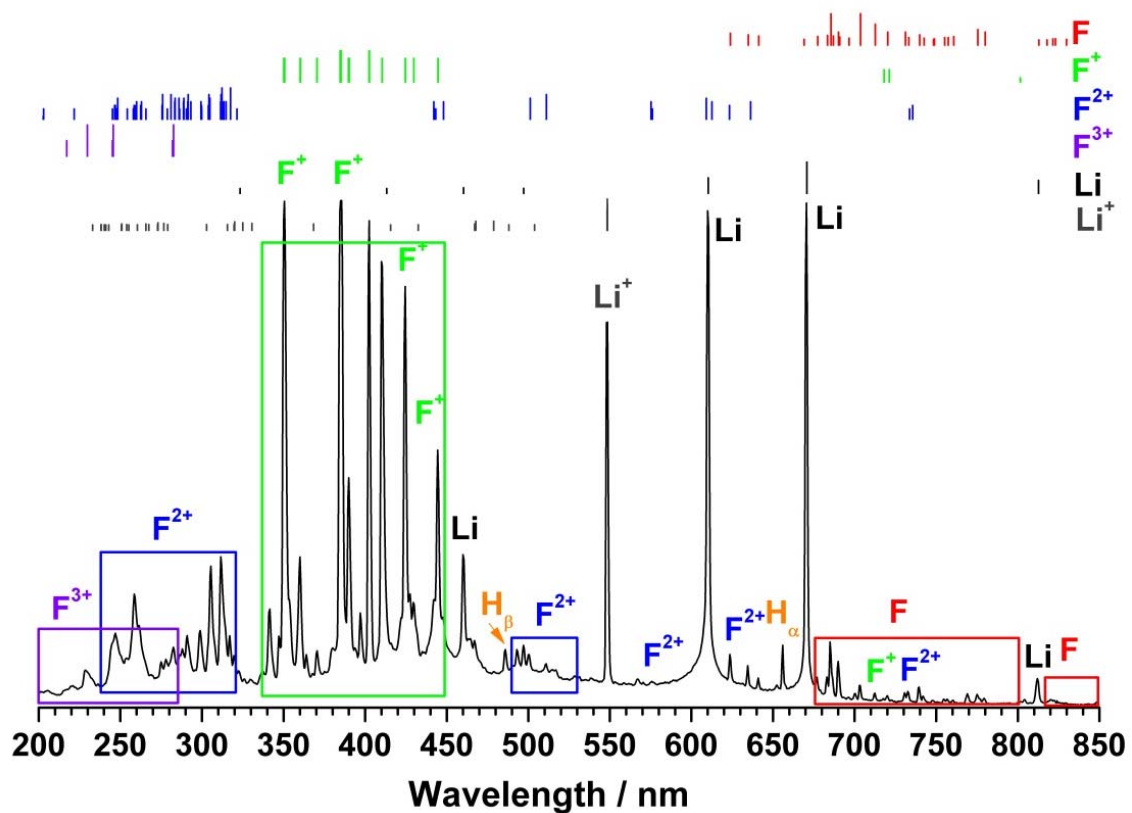


Figura 4.12 Espectro LIBS de emisión del plasma de LiF inducido por el haz del láser de alta potencia de TEA-CO₂ (con una irradianza de 1.5 GW cm^{-2} al utilizar la línea 10P(20) de longitud de onda 10.591 μm) comparado con las posiciones e intensidades relativas de F, F^+ , F^{2+} , F^{3+} , Li y Li^+ según figura en NIST.

Presentación de resultados

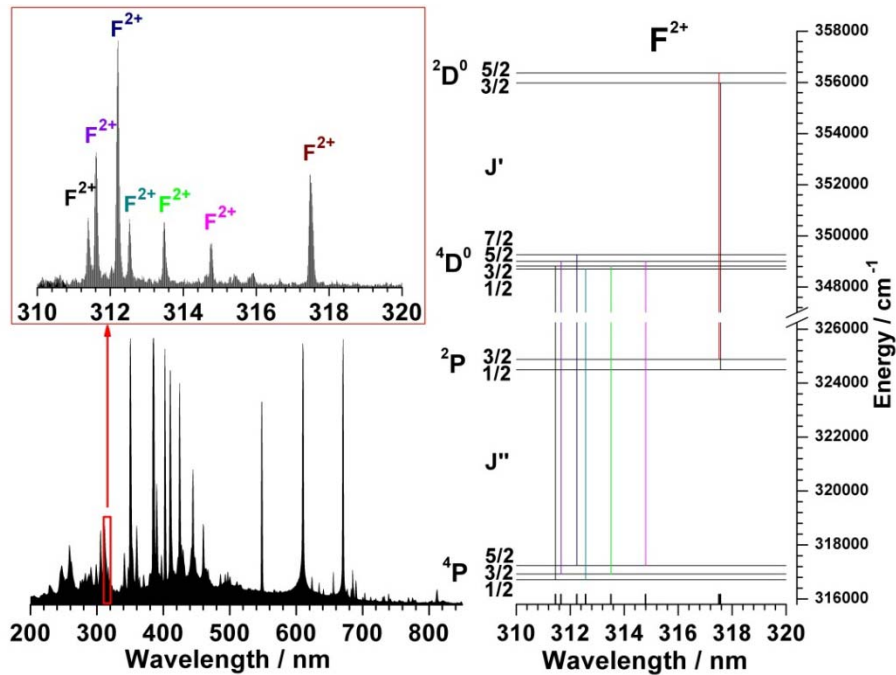


Figura 4.13 A la izquierda, espectro de emisión de plasma de LiF inducido por láser (1.5 GW cm^{-2}) a baja y alta resoluciones. A la derecha, estructura fina de algunas líneas de F^{2+} y vista esquemática observada.

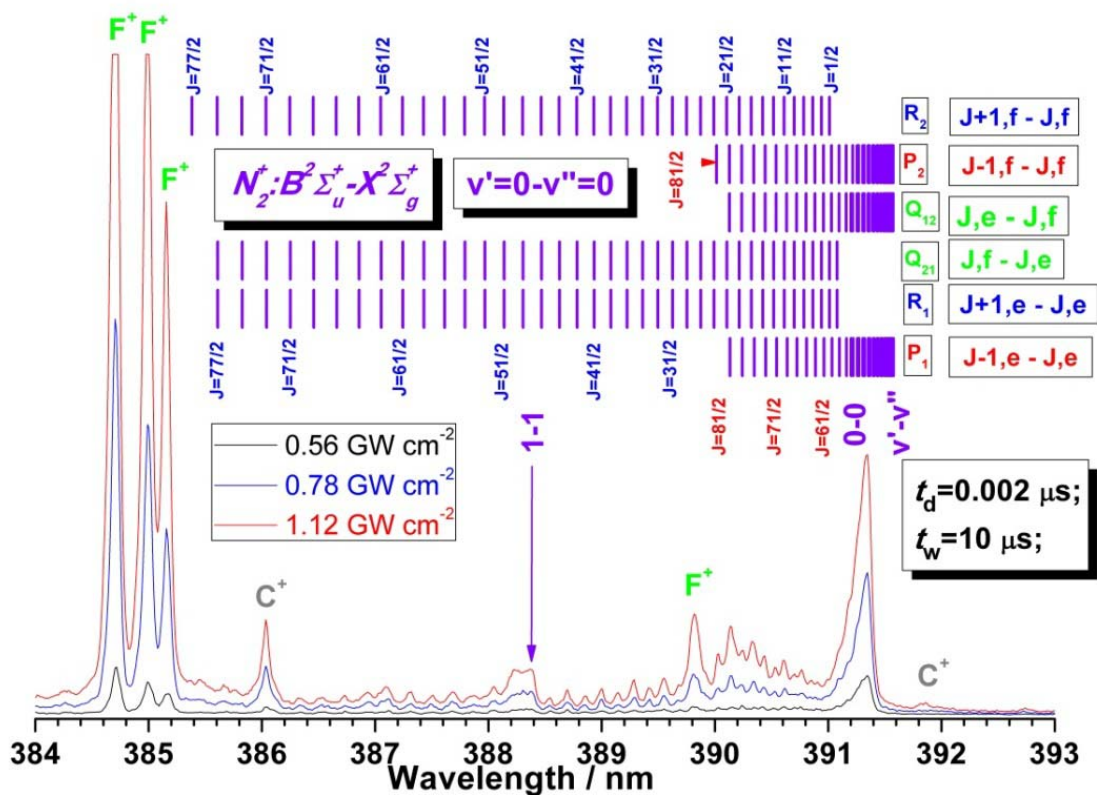


Figura 4.14 Detalle del espectro de alta resolución del LIBS de LiF excitado por la línea láser TEA- CO_2 de $10.591 \mu\text{m}$ en función de la irradiancia y una asignación parcial de la banda 0-0 del sistema $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ .

Presentación de resultados

Efecto de la irradianza. Se estudió la emisión del LIBS de LiF como función de la irradianza, como muestra la [Figura 4.14](#). Se observan las bandas de los sistemas primer negativo de N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) y segundo positivo de N_2 ($C^3\Pi_u - X^3\Pi_g$). En la figura se presenta la asignación del espectro rotacional (bandas P1, P2, R1, R2, RQ12 y PQ21) de la banda 0-0 de N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) (56) (58). Al incrementarse la irradianza se incrementa la emisión atómico/iónico y molecular. La emisión espectral de las líneas se encuentra más ensanchada a alta irradianza que a baja, como resultado de una mayor presión asociada al plasma. Se asume que el plasma LIBS es más energético y más ionizado a mayor energía del láser.

Temperatura. Se calculó la temperatura de excitación del espectro integrado mediante la representación de Boltzmann, página 47, $\left(\ln \left[\frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{g_j A_{ji}} \right] = C - \frac{E_j}{k_B T_{exc}} \right)$ [Ec. 44] de la intensidad relativa de algunas líneas de F^+ . El valor obtenido fue de $37800 \text{ K} \pm 3500 \text{ K}$. El error es debido a la incertidumbre de intensidades, longitudes de onda y probabilidades de transición. Se estimó la temperatura de excitación a distintos tiempos empleando el método simplificado de Boltzmann, página 46, $\left(T_{exc} = \frac{E_j - E_n}{k_B \ln \left[\frac{I_{nm}\lambda_{nm}g_j A_{ji}}{I_{ji}\lambda_{ji}g_n A_{nm}} \right]} \right)$ [Ec. 43]) para dos líneas de F^{2+} (288.8 nm y 293.3 nm). Como muestra la [Figura 4.15](#), la temperatura va incrementándose hasta alcanzar los 376000 K a los 0.4 μs , para ir disminuyendo de forma progresiva desde los 0.6 μs . El descenso de la temperatura es debido a la expansión adiabática del plasma, en la cual se produce la conversión de energía térmica en cinética.

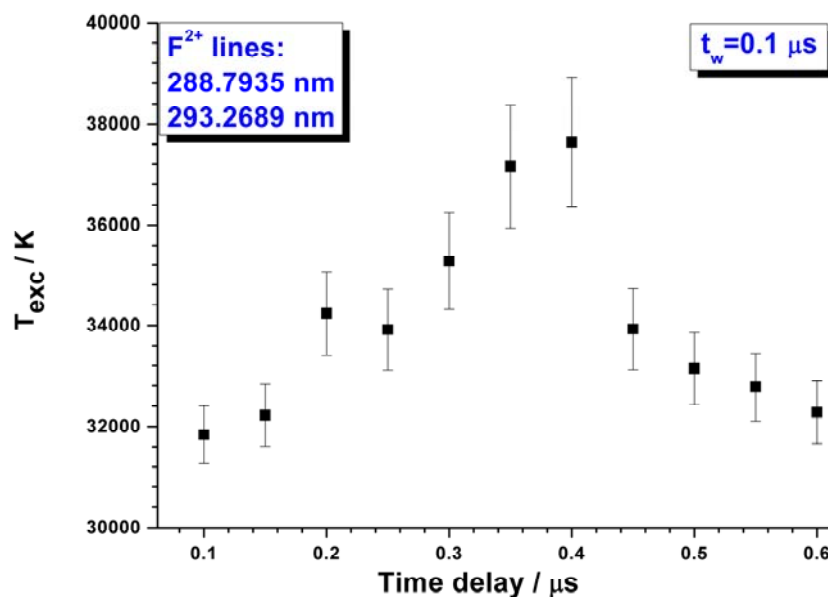


Figura 4.15 Evolución de la temperatura de excitación del plasma de LiF resuelto en el tiempo de las líneas de F^{2+} . Las barras de error representan una incertidumbre del 5%.

Grado de ionización. El grado de ionización de un plasma es un parámetro importante en los procesos LIBS. Considerando los sucesivos equilibrios de ionización $A \leftrightarrow A^+ + e + I_p(A - I)$, $A^+ \leftrightarrow A^{2+} + e + I_p(A - II)$ y $A^{2+} \leftrightarrow A^{3+} + e + I_p(A - III)$ para el fluoruro de litio y los respectivos potenciales de ionización ($I_p(\text{Li} - I) = 5.39172$ eV, $I_p(\text{Li} - II) = 75.64018$ eV, $I_p(\text{F} - I) = 17.42282$ eV, $I_p(\text{F} - II) = 34.97082$ eV y $I_p(\text{F} - III) = 62.7084$ eV) [71] se puede calcular el grado de ionización $N_j/(N_0 + N_j)$ en función de la temperatura a una presión constante. Para ello se emplearía la expresión, página 49,

$$\alpha = \left[1 + \frac{g_e g_i}{g_0} P \frac{(2\pi m)^{3/2} (e k_B)^{1/2}}{h T^2} \exp\left(-\frac{I_p}{k_B T}\right) \right]^{-1/2} \quad [\text{Ec. 49}]$$

En la [Figura 4.16](#) se encuentran representados los grados de ionización a una presión de 4 Pa. Los valores del grado de ionización, asumiendo el valor de temperatura de 35000 K, serían 1.00, 1.00, 0.68, 1.00 y 0.29 para F, F⁺, F²⁺, Li y Li⁺, respectivamente. Estos valores de ionización serían adecuados para poder explicar el espectro de emisión tan ionizado, [Figura 4.12](#), aunque los valores de ionización reales no son tan altos.

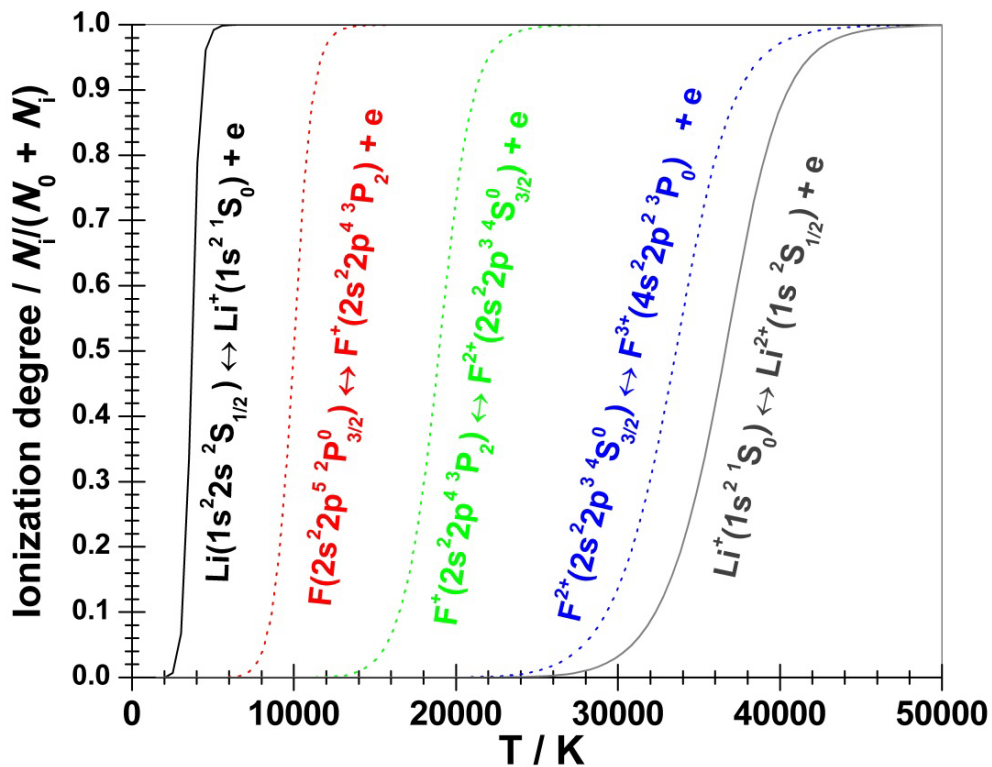


Figura 4.16 Dependencia del grado de ionización $N_j/(N_0 + N_j)$ con la temperatura a presión constante de 4 Pa para Li, Li⁺, F, F⁺ y F²⁺.

Estudios temporales de las principales especies. Las medidas experimentales de espectros de emisión con resolución temporal se realizaron en diferentes regiones espectrales, con un tiempo de retardo en el intervalo de 0 μs a 20 μs y una distancia fija de 5 mm. En la [Figura 4.18](#) se muestra, como ejemplo, el estudio

Presentación de resultados

resuelto en el tiempo de las regiones espectrales 284 nm a 297 nm y 384 nm a 394 nm. Como se puede observar en la primera región espectral, la emisión F^{2+} es dominante hasta alcanzar los 0.3 μs , momento a partir del cual va decreciendo su intensidad de forma paulatina (debido a fenómenos de recombinación radiativa entre iones y electrones), siendo detectable hasta tiempos de en torno a 1 μs . La segunda región espectral permite observar la evolución temporal de F^+ , así como la banda 0 – 0 del sistema $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ . A pesar de haber trabajado con una muestra de alta pureza de LiF se detectaron impurezas, achacadas al aire restante en la presión de 4 Pa, como indican la emisión de especies moleculares de nitrógeno, así como moléculas producto de la fragmentación de agua (H_2 y OH). El espectro se encuentra dominado en los primeros instantes por la emisión molecular de la banda $v'=0 v''=0$ de N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$). La emisión de F^+ empieza a observarse a partir de los 0.1 μs , incrementándose, hasta alcanzar el máximo alrededor de los 0.5 μs . Tras alcanzar el máximo va disminuyendo de forma progresiva, siendo todavía detectable a los 2 μs .

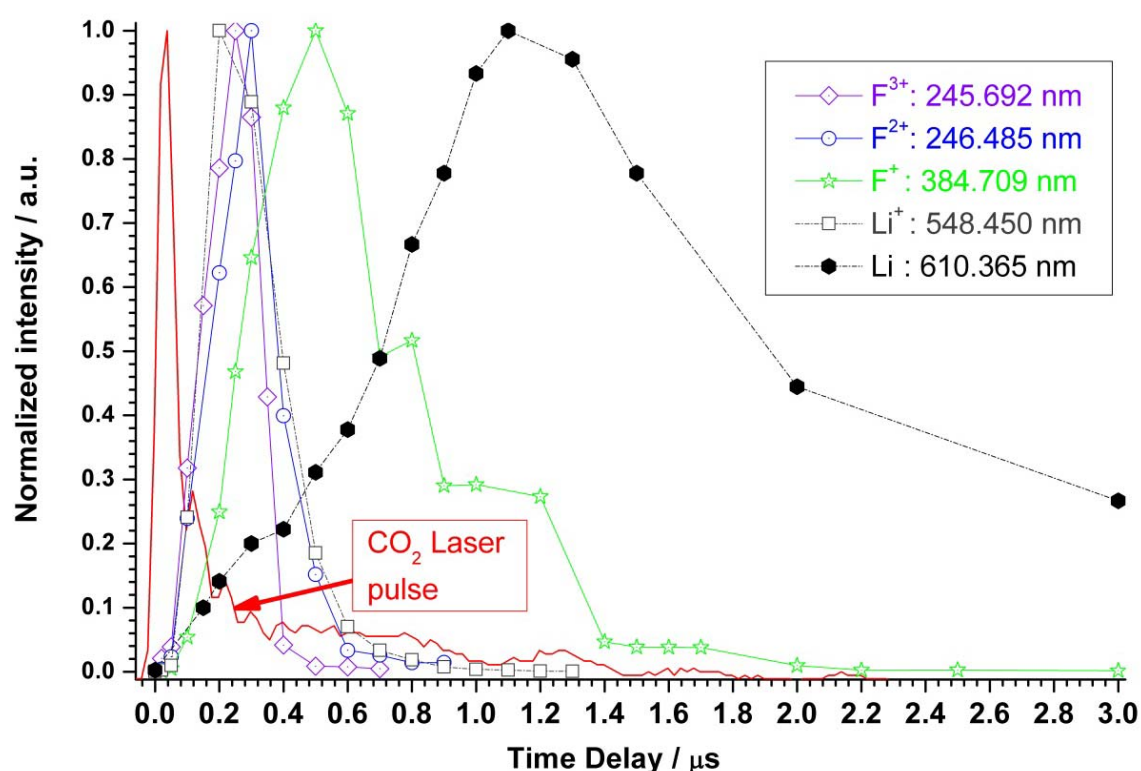


Figura 4.17 Distribución TOF de Li (610.365 nm), Li^+ (548.450 nm), F^+ (384.709 nm), F^{2+} (246.485 nm) y F^{3+} (245.692 nm) en función del tiempo, en incrementos de 0.1 μs , obtenidos a una distancia fija de 5 mm con una irradiancia de 1.5 GW cm^{-2} .

Presentación de resultados

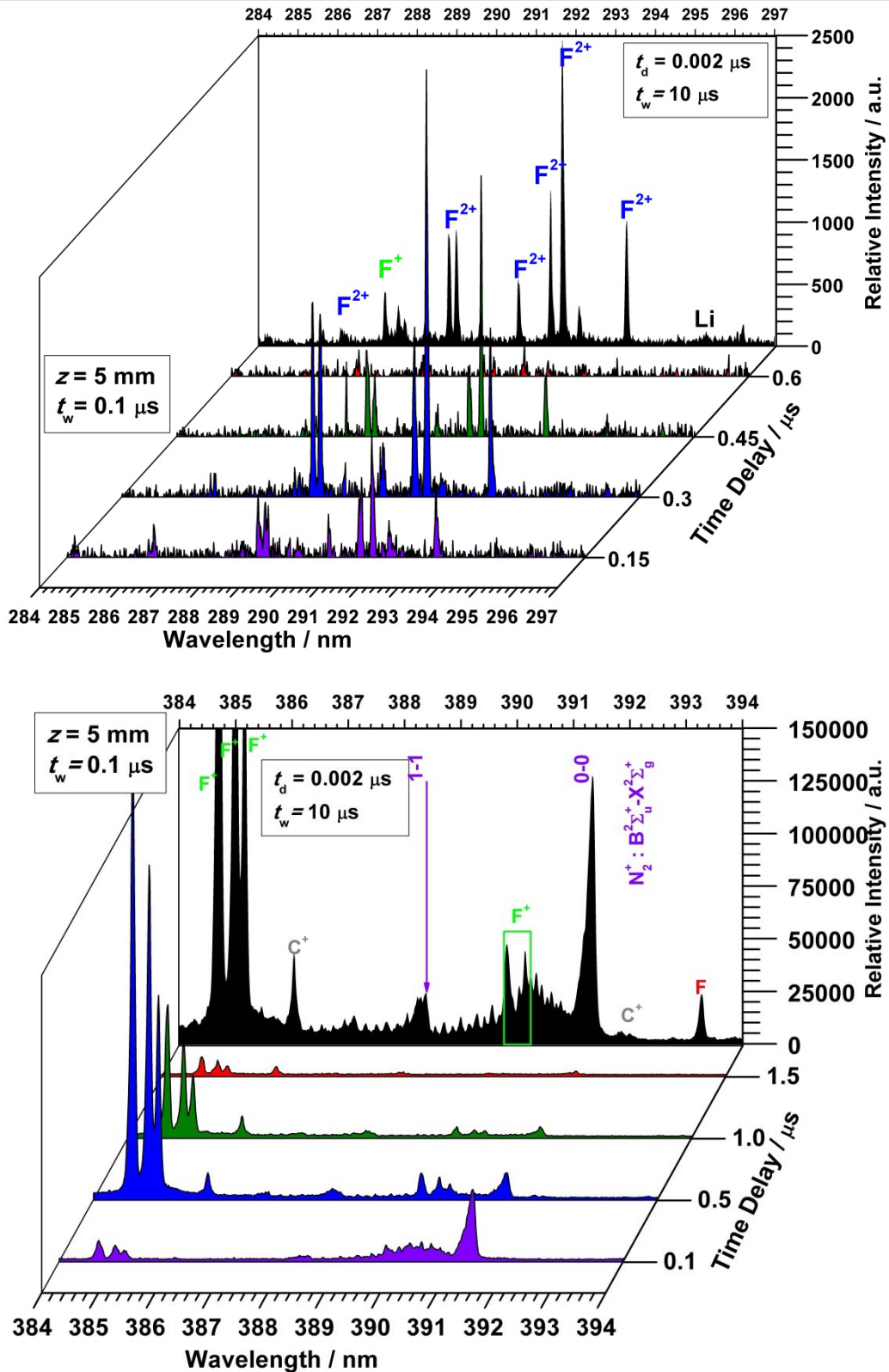
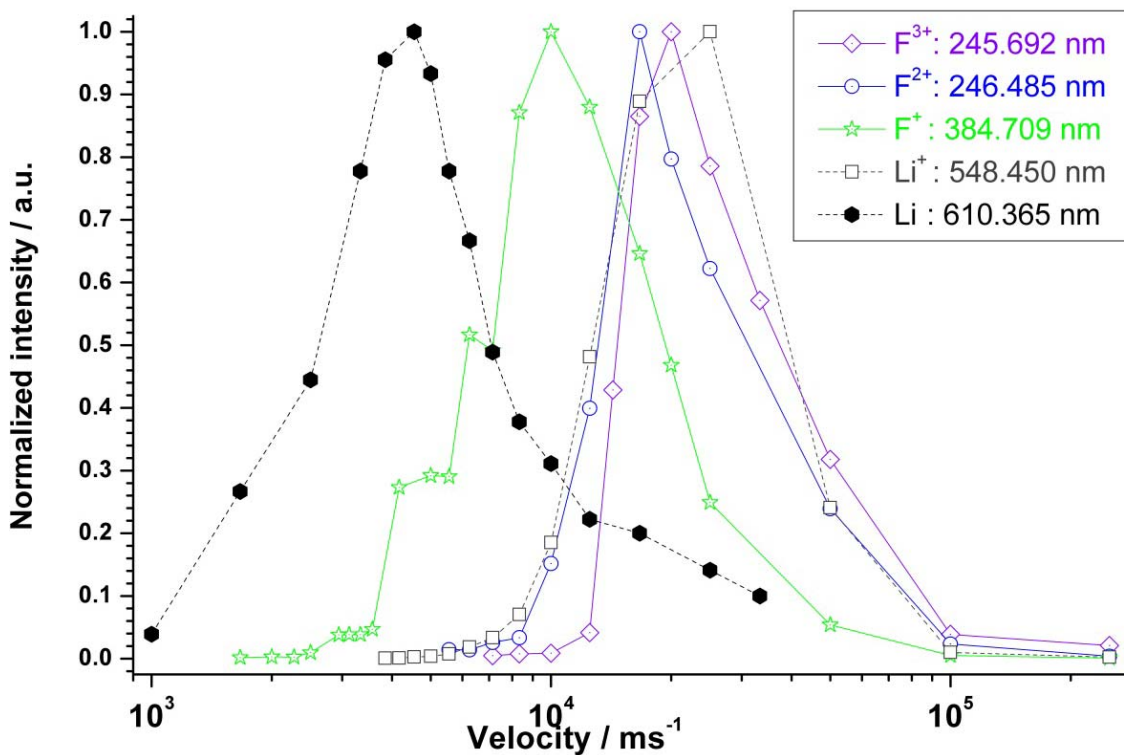


Figura 4.18 Espectros de plasma de LiF resueltos en el tiempo inducidos por láser con 1.5 GW cm^{-2} , registrados a distintos tiempos con una anchura temporal fija de $0.1 \mu\text{s}$ a una distancia fija de 5 mm . En ambas regiones espectrales se incluye el espectro integrado en el tiempo (retardo desde la llegada del láser de $0.002 \mu\text{s}$ acumulando durante $20 \mu\text{s}$) en negro en el fondo.

Presentación de resultados

La evolución temporal de las intensidades espectrales de las especies atómico/iónicas a una distancia constante de la muestra se empleó para la construcción de los perfiles TOF, de gran utilidad para el estudio de los aspectos dinámicos de un plasma. Al considerar la intensidad de emisión respecto el tiempo, se puede obtener una estimación de la velocidad de las distintas especies, dividiendo la distancia por el tiempo transcurrido.

La [Figura 4.17](#) muestra los perfiles TOF de líneas representativas para cada una de las especies estudiadas en los experimentos de Fluoruro de Litio realizados a una distancia de 5 mm: Li (610.365 nm), Li^+ (548.450 nm), F^+ (384.709 nm), F^{2+} (246.485 nm) y F^{3+} (245.692 nm). El TOF de la mayoría de las especies estudiadas se puede describir por la presencia de un máximo situado, aproximadamente, a 1.1 μs (Li), 0.2 μs (Li^+), 0.3 μs (F^{2+}) y 0.25 μs (F^{3+}). Para el caso del F^+ se encontró un máximo principal, a unos 0.5 μs , con algunos máximos de media intensidad. La emisión de las especies era observable a tiempos de 5 μs , 1 μs , 2.5 μs , 1 μs y 0.6 μs , siendo respectivamente para Li, Li^+ , F^+ , F^{2+} y F^{3+} .



[Figura 4.19](#) Distribución de las velocidades obtenidas de los perfiles TOF experimentales para Li (610.365 nm), Li^+ (548.450 nm), F^+ (384.709 nm), F^{2+} (246.485 nm) y F^{3+} (245.692 nm) a una distancia fija de 5 mm con una irradiancia de 1.5 GW cm^{-2} .

Como muestra la [Figura 4.19](#), la distribución de las velocidades, que se obtienen desde las distribuciones TOF, para las especies Li (610.36 nm; $1s^2 3d^2 D_1$, \rightarrow

Presentación de resultados

$1s^2 2p^2 P^0_{J'}$), Li^+ (548.45 nm; $1s 2p^3 P^0_{J'} \rightarrow 1s 2s^2 S_1$), F^+ (384.71 nm; $2s^2 2p^3 (^4S_0) 3p^5 P_{J'} \rightarrow 2s^2 2p^3 (^4S_0) 3s^5 S_2$), F^{2+} (246.48 nm) y F^{3+} (245.69 nm) estaban centradas a 4.5 km/s, 27.5 km/s, 12.8 km/s, 18.5 km/s y 22.4 km/s, respectivamente. Se estimó un error relativo del 15% para las medidas de distribución de velocidades.

Las distintas distribuciones de TOF y velocidad para cada una de las especies podrían ser debido a los diferentes mecanismos de formación. Para el caso de las especies F^+ se sugiere la presencia de varios procesos, como podría ser el proceso IB asociado al máximo de $0.5 \mu\text{s}$ ($\text{F} + h\nu + e^- \rightarrow \text{F} + e^{*-} \rightarrow \text{F}^{+*} + 2e^-$) o el de recombinación de tres cuerpos asociado al máximo de $0.8 \mu\text{s}$ ($\text{F}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{F}^+ + e^-$ y $\text{F}^+ + 2e^- \rightarrow \text{F} + e^-$). A raíz de estas observaciones se puede establecer que el origen de las especies Li^+ , F^{2+} y F^{3+} podría ser el cristal del LiF, mientras que Li y F^+ podrían ser producidas en el gas a una distancia del gas focal.

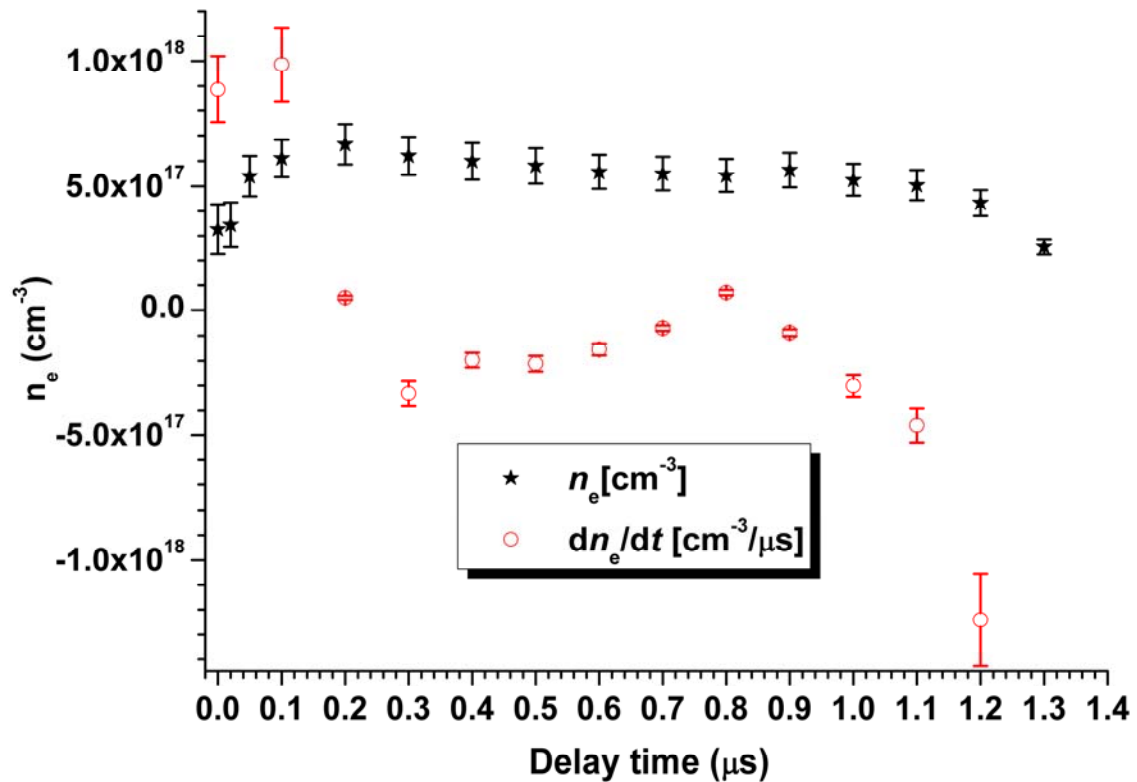


Figura 4.20 Evolución temporal de la densidad electrónica y su derivada respecto del tiempo a distintos tiempos tras la incidencia del haz láser con 1.5 GW cm^{-2} a una distancia fija de 5 mm.

Densidad electrónica. Se empleó el sistema de medida del ensanchamiento de las líneas para el cálculo de la densidad electrónica, mediante el uso de la expresión, página 45, $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{Stark}} \approx 2W \left(\frac{n_e}{n_{\text{ref}}} \right)$ [Ec. 40]. La estructura estudiada fue la correspondiente a Li^+ (548.45 nm; $1s 2p^3 P^0_{J'} \rightarrow 1s 2s^2 S_1$), los valores correspondientes al parámetro de impacto electrónico, W , (0.0293 nm a 0.0137 nm para temperaturas

Presentación de resultados

de plasma entre 5000 K y 40000 K) se obtuvieron de la bibliografía [49]. Al sustituir los distintos valores de ensanchamiento Stark en la [Ec. 40], página 42, fue posible obtener una distribución temporal de la densidad electrónica. La Figura 4.20 muestra la evolución temporal de la densidad electrónica y su primera derivada con respecto al tiempo. La densidad electrónica inicial es de aproximadamente $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, incrementándose a los $0.2 \mu\text{s}$ hasta los $6.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para después ir descendiendo con el tiempo. El descenso de la densidad electrónica es debido a las recombinaciones entre iones y electrones en el seno del plasma. Esto es debido a los procesos de recombinación radiativa y recombinación de tres cuerpos, en estos últimos el tercer cuerpo puede ser una partícula pesada o un electrón.

Constantes de recombinación. El decaimiento de la densidad electrónica en los plasmas inducidos por láser suele ser debido a la recombinación de los electrones con las especies iónicas. Estos procesos son los llamados recombinación radiativa y procesos de recombinación de tres cuerpos, en los que un tercer cuerpo suele ser un electrón o una partícula pesada. La variación de la densidad electrónica, n_e , en un plasma inducido queda dirigida por la ecuación de balance cinético

$$\frac{dn_e}{dt} = k_{\text{ion}} n_e N_i - k_{\text{rec}} n_e^2 N_i \approx k_{\text{ion}} n_e N_i - k_{\text{rec}} n_e^3 \quad [\text{Ec. 14}]$$

donde N_i es la concentración de partículas pesadas (neutrales e iónicas), k_{ion} es la constante de ionización ($e^* + A \rightarrow A^+ + 2e$), en unidades de $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, y k_{rec} es la constante de recombinación de tres cuerpos entre electrones e iones ($2e + A^+ \rightarrow A^* + e$), en unidades de $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. La energía excedente en el mecanismo de recombinación de tres cuerpos es transmitida como energía cinética a un electrón libre, que actúa como tercer cuerpo en el mecanismo. También puede ser convertida en radiación durante el proceso de recombinación radiativa de un electrón con un ion ($e + A^+ \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$). La [Ec. 14] es una aproximación de una ecuación más general, pero debido a las condiciones experimentales se pueden despreciar los otros términos. La constante de recombinación de tres cuerpos puede expresarse como

$$k_{\text{rec}} = 9.2 \cdot 10^{-27} Z^3 \ln \sqrt{Z^2 + 1} T_e^{-\frac{9}{2}} \quad [\text{Ec. 15}]$$

donde Z es el etapa de ionización y T_e es la temperatura electrónica (en unidades de eV).

Al estudiar la variación el balance cinético de la densidad electrónica, puede establecer las siguientes situaciones: $\frac{dn_e}{dt} = 0$ es la situación de equilibrio; $\frac{dn_e}{dt} \neq 0$ es la situación de desequilibrio, donde la ionización ($\frac{dn_e}{dt} > 0$) o la recombinación de tres

Presentación de resultados

cuerpos ($\frac{dn_e}{dt} < 0$) dominan sobre el equilibrio. La segunda derivada del balance cinético, $Y = \frac{dn_e}{dt}$, con respecto de la densidad electrónica viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d^2Y}{dn_e^2} = -6k_{rec}n_e \quad [\text{Ec. 16}]$$

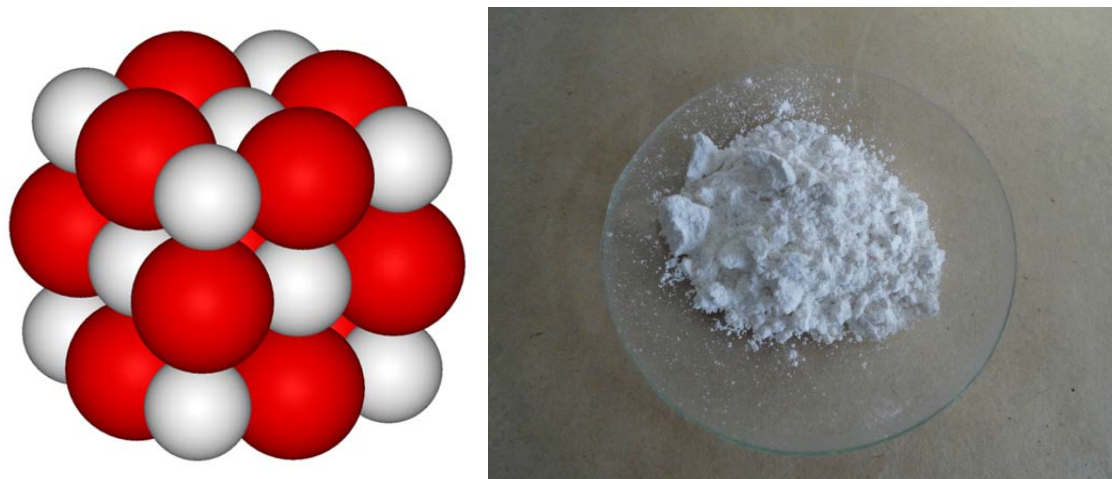
De este modo puede determinarse el tiempo de recombinación desde el valor de la constante de recombinación, siendo de la forma :

$$t_{rec} = 1/(n_e^2 k_{rec}) \quad [\text{Ec. 17}]$$

La condición de equilibrio dinámico ($\frac{dn_e}{dt} = 0$) se puede establecer a un tiempo de 0.2 μs , a tiempos inferiores la situación de ionización sería dominante y, posteriormente, la de recombinación de tres cuerpos. Para poder estimar las constantes de recombinación de tres cuerpos, los perfiles TOF de Li^+ , F^+ , F^{2+} y F^{3+} fueron ajustados a una función exponencial de decaimiento. El perfil de emisión debe ser corregido, puesto que los procesos de emisión espontáneos también están presentes. Los valores del coeficiente de Einstein son $2.28 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $1.31 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $6.15 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $2.87 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para las líneas de emisión estudiadas de Li^+ (548.35 nm), F^+ (384.709 nm), F^{2+} (246.485 nm) y F^{3+} (245.692 nm). El valor de estos valores hace que pueda ser rechazada la corrección para tiempos superiores a 0.2 μs . El ajuste de la función, para cada uno de los perfiles TOF, fue realizado desde el máximo correspondiente a cada especie, alcanzados a tiempos mayores a 0.2 μs . Teniendo en cuenta estas consideraciones, se calcularon los tiempos de recombinación de $t_{rec} = 0.23 \pm 0.04 \mu\text{s}$, $t_{rec} = 0.38 \pm 0.05 \mu\text{s}$, $t_{rec} = 0.10 \pm 0.01 \mu\text{s}$ y $t_{rec} = 0.11 \pm 0.04 \mu\text{s}$ respectivamente para Li^+ , F^+ , F^{2+} y F^{3+} . A través de estos tiempos de recombinación se obtienen las constantes de los procesos de recombinación, sustituyendo en la relación [Ec. 17]. Los valores resultantes fueron $1.4 \pm 0.3 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Li^+), $8.8 \pm 1.9 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (F^+), $2.7 \pm 0.4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (F^{2+}), y $3.0 \pm 1.2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (F^{3+}).

4.3 Estudio resuelto en el tiempo del plasma de CaO inducido por láser

Introducción. El óxido de calcio, [Figura 4.21](#), es uno de los materiales más empleados y conocidos de la historia y ampliamente utilizado como cemento. El óxido de calcio posee una densidad de 3.34 g cm^{-3} , un punto de fusión de 2886 K y un punto de ebullición de 3850 K. Se trata de un polvo blanquecino fácilmente soluble en agua. A lo largo del siguiente trabajo se estudió la emisión del plasma, fuertemente ionizado. Se identificaron las especies presentes y su evolución temporal. Se estudió la temperatura y la densidad electrónica. Por último, se determinaron los tiempos y las constantes de recombinación de las especies.



[Figura 4.21](#) Izquierda, estructura cristalina del óxido de calcio. Derecha, fotografía de una muestra de óxido de calcio.

Experimental. Para este trabajo se emplearon los montajes presentados en la [Figura 3.1](#) (página 55) y la [Figura 3.2](#) (página 56). La muestra precisó preparación previa, debido a su baja consistencia. Para ello, se introdujo el polvo en una prensadora, con el fin de generar una pastilla sometándolo a gran presión. Antes de realizarse cualquier experimento, la celda fue descargada generando una presión de 3 Pa.

Identificación de las especies. En la [Figura 4.22](#) se presenta la vista general del espectro LIBS de CaO en el rango de los 200 nm a los 850 nm y su emisión a distintas fluencias. Las emisiones más intensas son pertenecientes a las líneas de Ca y Ca^+ y las bandas moleculares de CaOH ($\text{A}^2\Pi\text{-X}^2\Sigma^+$; $\text{B}^2\Sigma^+\text{-X}^2\Sigma^+$). Las emisiones de media intensidad son debidas a las líneas de Ca^{2+} , O, H, N y Mg. Las emisiones de baja intensidad incluyen la banda molecular de CaOH ($\text{D}^2\Sigma^+\text{-A}^2\Pi$). Todos los espectros de la

Presentación de resultados

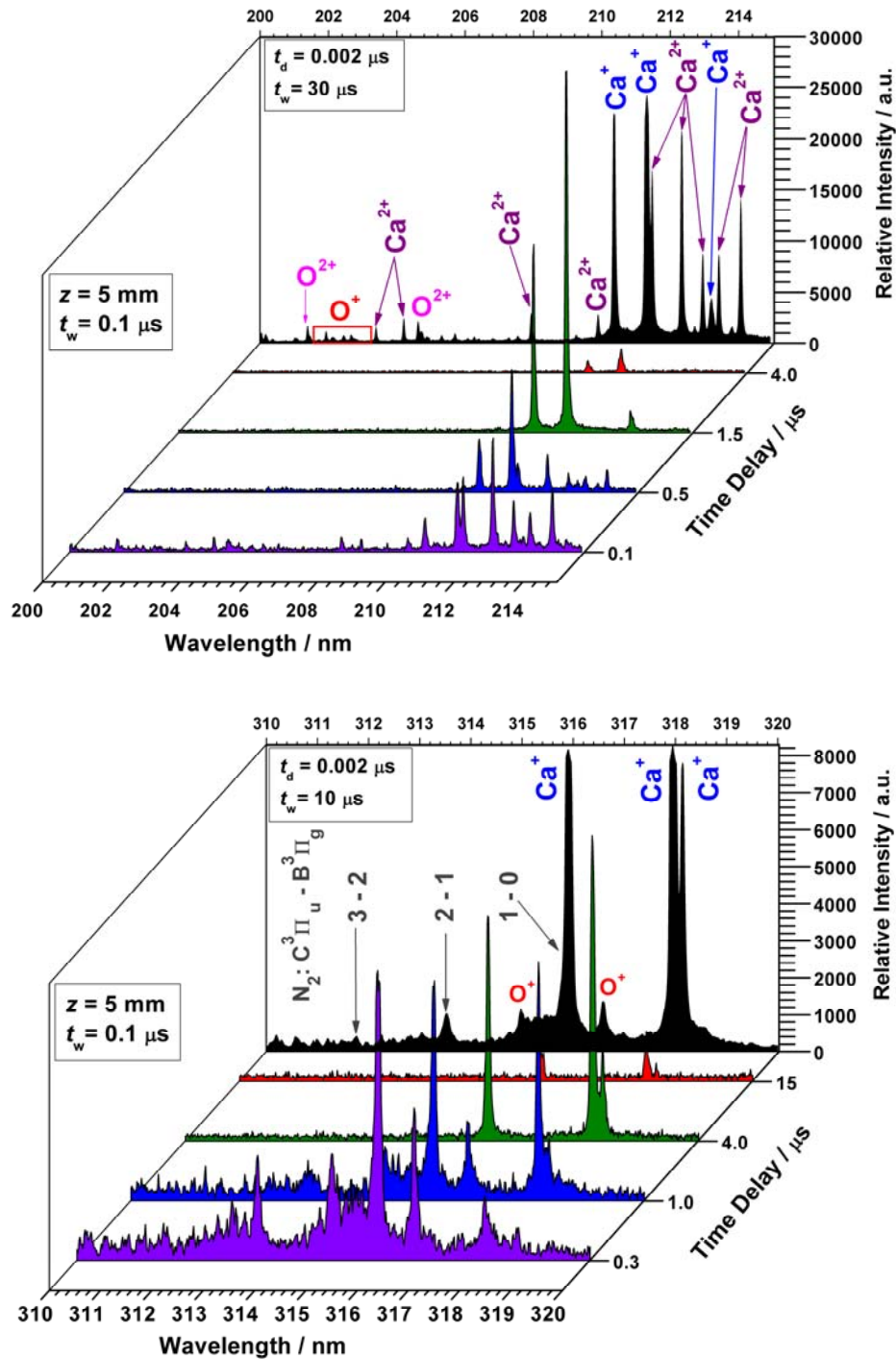


Figura 4.23 Espectros de plasma de CaO resueltos en el tiempo inducidos por láser (a 36 J cm^{-2} el superior y 132 J cm^{-2} el inferior), registrados a distintos tiempos con una anchura temporal fija de $0.1 \mu\text{s}$ a una distancia fija de 5 mm . En ambas regiones espectrales se incluyen espectros integrados en el tiempo.

Se empleó el estudio temporal de alta resolución para poder construir los perfiles TOF. En la Figura 4.24 muestra los perfiles TOF normalizados al generarlos con un láser de CO_2 de 36 J cm^{-2} a 5 mm de distancia para las líneas representativas del plasma de CaO: Ca^{2+} (212.30 nm ; $3p^54d^3F_4 \rightarrow 3p^54p^3D_3$), Ca^+ (210.32 nm ; $3p^65d^2D_{3/2}$)

Presentación de resultados

→ $3p^6 4p^2 \ ^2P_{1/2}$, Ca (585.75 nm; $4p^2 \ ^1D_2 \rightarrow 4s4p \ ^1P_1$), O^+ (407.59 nm; $2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^4F_{9/2} \rightarrow 2s^2 2p^3(^3P)3p \ ^4D^0_{7/2}$) y O^{2+} (201.33 nm). Los perfiles de Ca^{2+} y O^{2+} se pueden describir por un máximo, en torno a 0.2 μs . El perfil del Ca^+ puede describirse por un máximo local a 0.4 μs y un máximo absoluto a 1.5 μs . Los perfiles del Ca y del O^+ pueden describirse por un máximo pequeño, respectivamente a 0.3 μs y 0.2 μs , un máximo de media altura, ambos a 0.7 μs , y un máximo absoluto, respectivamente a 2 μs y 1.5 μs . Las especies eran detectables hasta tiempos de 10 μs (Ca), 6 μs (Ca^+ y O^+) y 0.7 μs (Ca^{2+} y O^{2+}).

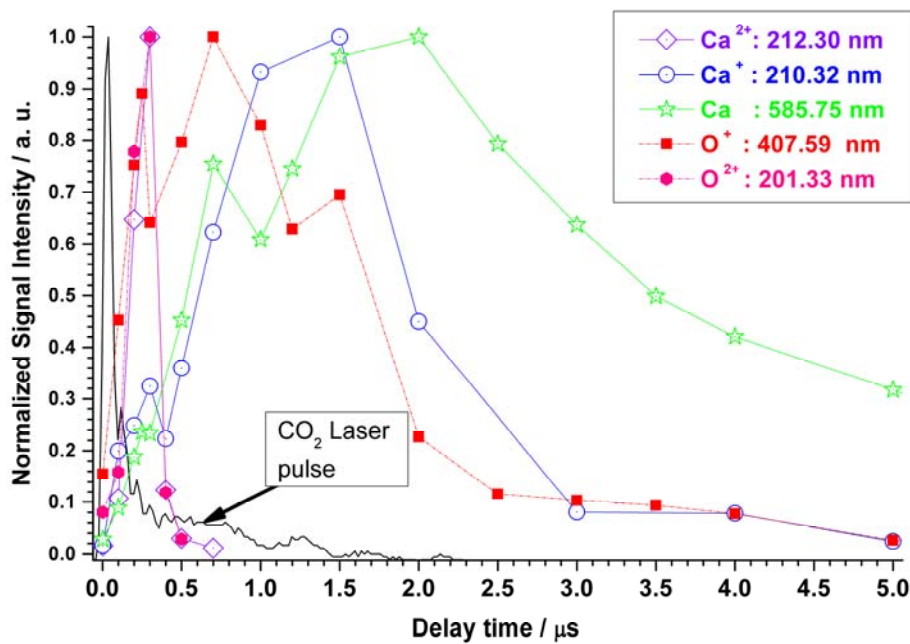


Figura 4.24 Distribución TOF de O^{2+} (201.33 nm), O^+ (407.59 nm), Ca (585.75 nm), Ca^+ (210.32 nm) y Ca^{2+} (212.30 nm) en función del tiempo, en incrementos de 0.1 μs , obtenidos a una distancia fija de 5 mm con una fluencia de $36 Jcm^{-2}$.

Los distintos comportamientos de las distribuciones de los TOF para cada una de las especies son debidos a diferentes mecanismos de formación. Para el caso del máximo a 0.3 μs de las especies de Ca^{2+} y O^{2+} , a 0.4 μs de Ca^+ y a 0.7 μs de O^+ se podría asociar con los procesos de ionización de impacto electrónico. El máximo a 1.5 μs de Ca^+ y O^+ y 0.7 μs de Ca son debidos a procesos de tres cuerpos de recombinación ion-electrón. El máximo de 1.5 μs de Ca es debido a excitación electrónica. Es complejo poder aclarar la razón exacta por la que aparecen los distintos picos de los perfiles TOF. Sin embargo sí se podría decir que Ca^{2+} y O^{2+} se producen sobre la muestra, mientras que Ca, Ca^+ , O y O^+ se generan fuera de la superficie focal.

Temperatura del plasma. Se estimó la temperatura del plasma en base a la intensidad relativa de algunas líneas de Ca^+ y Ca^{2+} mediante el método de Boltzmann,

Presentación de resultados

ver sección 2.3.4 Determinación de las temperaturas, ($T_{exc} = \frac{E_j - E_n}{k_B \ln \left[\frac{I_{nm} \lambda_{nm} g_j A_{ji}}{I_{ji} \lambda_{ji} g_n A_{nm}} \right]}$) [Ec.

43]) para varios tiempos desde la formación del plasma hasta $0.5 \mu\text{s}$ y desde $0.5 \mu\text{s}$ hasta $2 \mu\text{s}$. Las temperaturas calculadas pertenecen al rango desde los $22000 \pm 1300 \text{ K}$ hasta los $31000 \pm 1800 \text{ K}$.

Densidad electrónica. Se empleó el sistema de medida del ensanchamiento de las líneas para el cálculo de la densidad electrónica. La estructura estudiada fue la correspondiente a Ca^+ (220.5 nm ; $3p^6 4p \ ^2P^0_{1'} \rightarrow 3p^6 6s \ ^2S_{1/2}$), los valores correspondientes al parámetro de impacto electrónico, W , (0.0361 nm a 0.0277 nm para temperaturas de plasma entre 5000 K y 40000 K) se obtuvieron de la bibliografía [49]. Al sustituir los distintos valores de ensanchamiento Stark en, página 45, $\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark} \approx 2W \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right)$ [Ec. 40], fue posible obtener una distribución temporal de la densidad electrónica. La Figura 4.25 muestra la evolución temporal de la densidad electrónica con respecto al tiempo y su densidad. Las barras de error son debidas a las incertidumbres de las anchuras y temperaturas. La densidad electrónica inicial es de $1.38 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, incrementándose a los $0.2 \mu\text{s}$ hasta $1.62 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para ir descendiendo con el tiempo. El descenso de la densidad electrónica es debido a las recombinaciones entre iones y electrones en el seno del plasma. Esto es debido a los procesos de recombinación radiativa y recombinación de tres cuerpos.

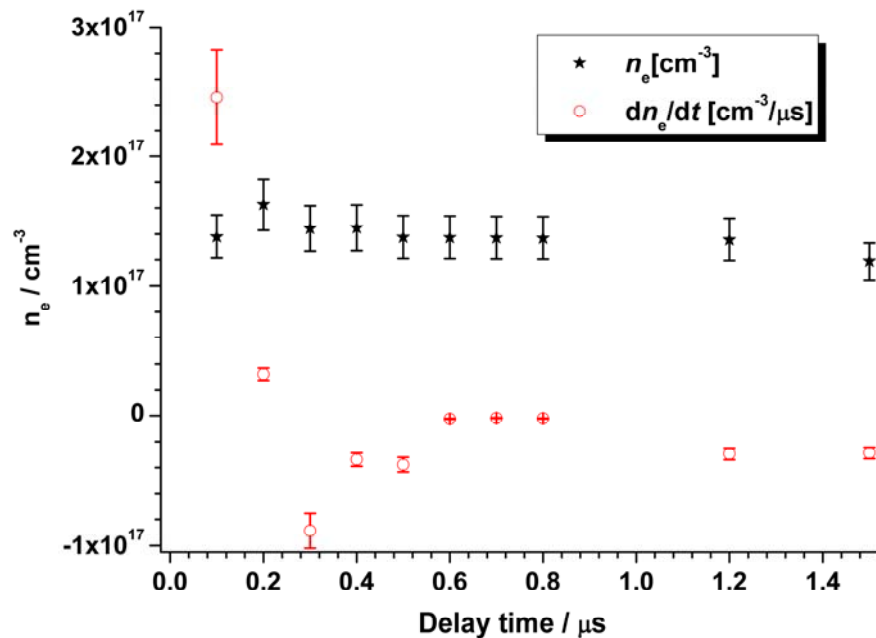


Figura 4.25 Evolución temporal de la densidad electrónica y su derivada para diferentes tiempos a una fluencia de 36 Jcm^{-2} . Las barras de error estimadas de la densidad electrónica están basadas en la incertidumbre propagada desde las anchuras experimentales y las temperaturas

Presentación de resultados

Constantes de recombinación. Atendiendo a densidad electrónica, se podría establecer las condiciones de equilibrio dinámico ($\frac{dn_e}{dt} = 0$) en un tiempo de 0.22 μs . Para poder estimar las constantes de recombinación de tres cuerpos, los perfiles TOF de Ca, Ca^+ y Ca^{2+} fueron ajustados a una función exponencial de decaimiento desde el máximo absoluto correspondiente a cada especie. La influencia de los procesos de emisión espontánea fue rechazada. Los tiempos de recombinación obtenidos fueron $t_{rec} = 2.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$, $t_{rec} = 0.58 \pm 0.06 \mu\text{s}$ y $t_{rec} = 0.046 \pm 0.001 \mu\text{s}$, para Ca, Ca^+ y Ca^{2+} respectivamente. A través de estos tiempos de recombinación se obtienen las constantes de los procesos de recombinación [35], sustituyendo en la expresión, página 31, $t_{rec} = 1/(n_e^2 k_{rec})$ [Ec. 17], obteniéndose los valores de $2.1 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Ca), $8.8 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Ca^+) y $1.1 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Ca^{2+}).

4.4 Evolución temporal de la pluma de plasma de SiO ablacionado por un láser infrarrojo

Introducción. El monóxido de silicio se emplea como material de recubrimiento en su forma polimérica lineal. Al ser expuesto al aire se forma una capa de dióxido de silicio. Se considera que es el óxido de silicio más común en el universo, debido a las observaciones de los objetos estelares. El monóxido de silicio posee una densidad de 2.13 g cm^{-3} , un punto de fusión de 1702 K y un punto de ebullición de 1880 K. A lo largo del siguiente trabajo se estudió la emisión del plasma, fuertemente ionizado. Se identificaron las especies presentes y su evolución temporal. Se estudió la temperatura y la densidad electrónica. Se determinaron los tiempos y las constantes de recombinación de las especies. Por último, se calculó la velocidad de las especies.

Experimental. Inicialmente se empleó el montaje presentado en la [Figura 3.2](#) de la página 56, aunque finalmente se optó por modificar el montaje presentado previo a modificación en la [Figura 3.3](#) de la página 58, para adaptarlo a espectros de imagen. Para ello la imagen del plasma fue rotada $\pi/2$ rad, introduciendo un prisma Dove entre dos lentes en el camino óptico, y la ICCD fue empleada en el modo de captura de imagen. Por ello la magnificación de la imagen pasó de 1:1 a 1:0.5.

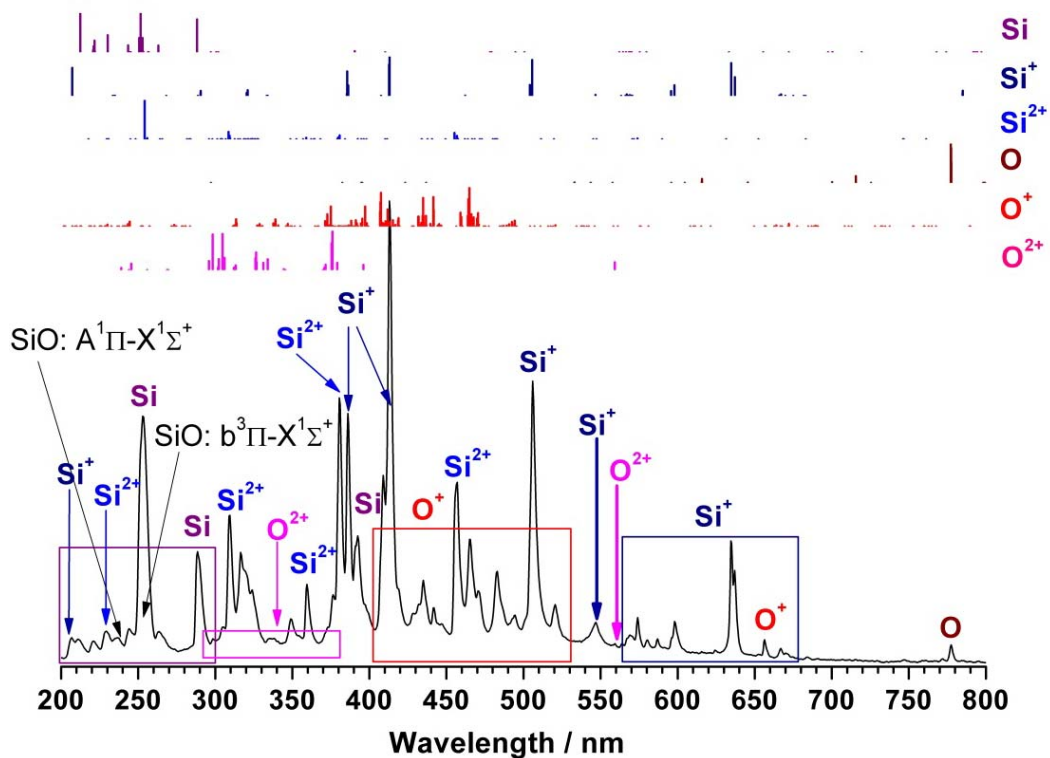


Figura 4.26 Espectro LIBS de emisión del plasma de SiO inducido por el haz del láser de alta potencia de TEA-CO₂ (con una fluencia de 35 J cm^{-2}), comparado con las posiciones e intensidades relativas de Si, Si⁺, Si²⁺, O, O⁺ y O²⁺ según figura en NIST.

Identificación de las especies. La Figura 4.26 muestra el espectro integrado en el tiempo, a una distancia de 2 mm desde el objetivo. La emisión más fuerte corresponde al Si^+ , la de media intensidad es debida al Si , Si^{2+} , O , O^+ y O^{2+} , así como las bandas moleculares de los sistemas $\text{A}^1\Pi - \text{X}^1\Sigma^+$ y $\text{b}^3\Pi - \text{X}^1\Sigma^+$ de SiO . En la figura se muestran las posiciones e intensidades relativas de Si , Si^+ , Si^{2+} , O , O^+ y O^{2+} obtenidas de la bibliografía [53].

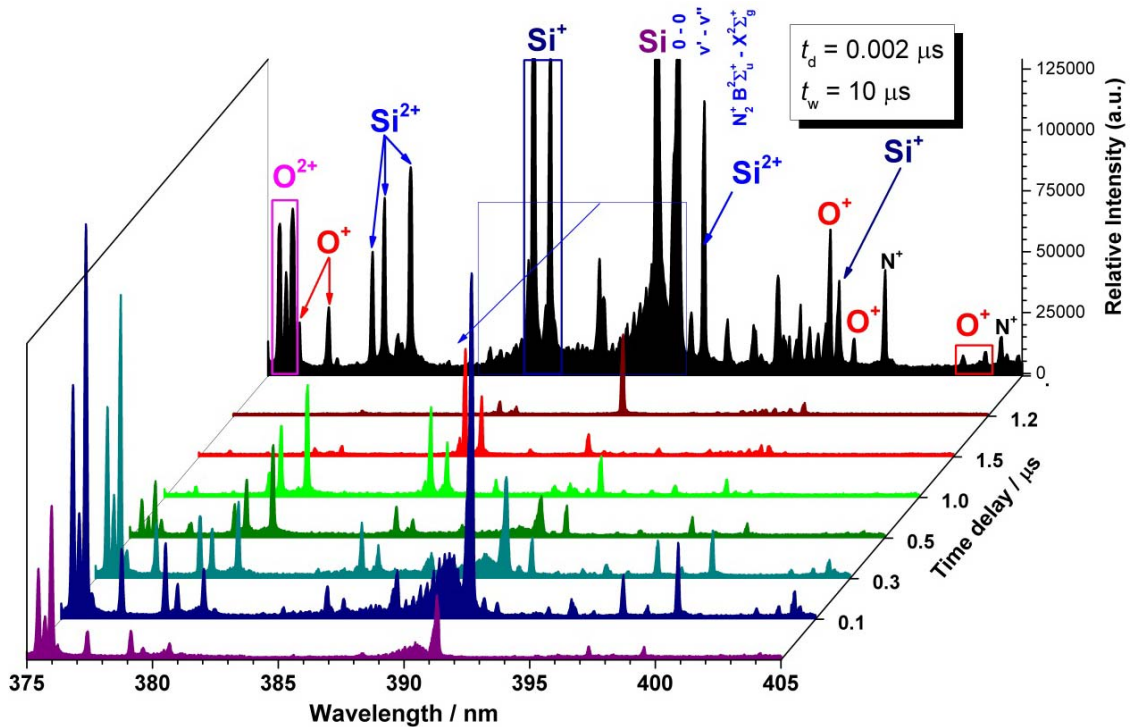


Figura 4.27 Espectros de plasma de SiO resueltos en el tiempo inducidos por láser con 35 J cm^{-2} con una anchura temporal fija de $0.1 \mu\text{s}$ a una distancia fija de 2 mm y una presión atmosférica de 4 Pa. Se incluye el espectro integrado en el tiempo (retardo desde la llegada del láser de $0.002 \mu\text{s}$ acumulando durante $20 \mu\text{s}$) en negro en el fondo.

Estudios temporales de las principales especies. Con el fin de poder comprender en profundidad los procesos que acontecen en el plasma inducido de SiO por láser, se realizó un estudio temporal de alta resolución espectral. Para ello se registró la emisión procedente del plasma a un tiempo desde la llegada del haz a la muestra, t_d , acumulando la emisión durante un tiempo, t_w . Parte de este estudio (región espectral de 375 a 405 nm) se encuentra reflejado en la Figura 4.27 donde se muestran los espectros resueltos en el tiempo registrados bajo condiciones fijas de fluencia (35 J cm^{-2}), distancia (2 mm), anchura temporal ($0.1 \mu\text{s}$) y presión de celda (4 Pa). En la Figura 4.27 también se incluye el espectro integrado ($t_d = 0.002 \mu\text{s}$ y $t_w = 20 \mu\text{s}$) en el tiempo para esa región espectral. A pesar de haberse empleado muestras de SiO de alta pureza se registró impurezas de N_2^+ , posiblemente debidas a las

Presentación de resultados

condiciones de vacío. Durante los primeros instantes de formación del plasma la emisión dominante es debida a las especies Si^{2+} y O^{2+} . Al incrementarse el tiempo la emisión se va trasladando de las especies doblemente ionizadas a las ionizadas y neutras.

Se empleó el estudio temporal de alta resolución, en condiciones de distancia constante, para poder construir los perfiles TOF. En la [Figura 4.28](#) se recoge la distribución de los perfiles TOF de líneas representativas para cada una de las especies, así como el pulso del láser empleado, a una distancia de 2 mm: O^+ (373.970 nm), O^{2+} (375.467 nm), Si (220.798 nm), Si^+ (385.602 nm) y Si^{2+} (380.654 nm). El TOF de la mayoría de las especies se puede describir por la presencia de un máximo situado, aproximadamente, a 1 μs (O^+), 0.7 μs (Si^{2+}) y 0.1 μs (O^{2+}). Para el caso de Si y Si^+ se encontró un máximo principal, respectivamente a unos 2 μs y 1.2 μs , con unos máximos locales de media altura, respectivamente a unos tiempos de 0.7 μs y 0.2 μs . El retardo entre los máximos de las especies doblemente ionizadas con el resto sugiere su recombinación con electrones para formar las especies monoionizadas y neutras. La emisión de las especies era observable a tiempos de 5 μs , 3 μs , 2 μs , 1.5 μs y 1 μs , siendo respectivamente para Si, Si^+ , O^+ , Si^{2+} y O^{2+} .

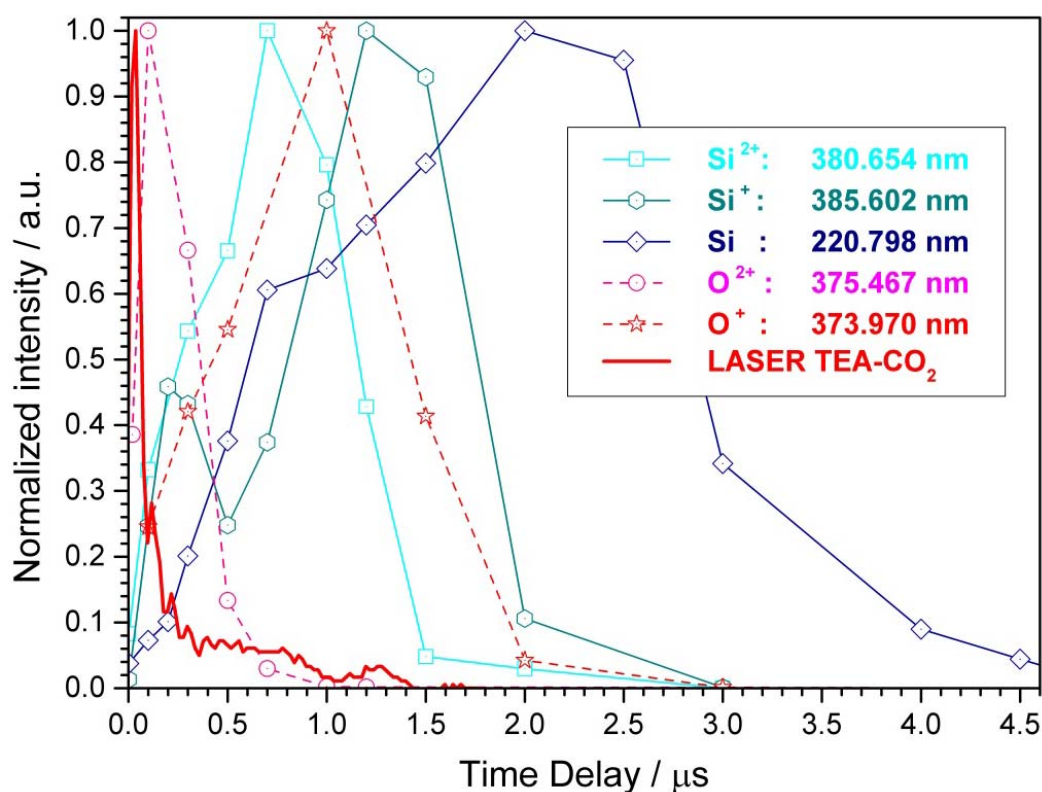


Figura 4.28 Distribución TOF de O^+ (373.970 nm), O^{2+} (375.467 nm), Si (220.798 nm), Si^+ (385.602 nm) y Si^{2+} (380.654 nm) en función del tiempo, en incrementos de 0.1 μs , obtenidos a una distancia de 2 mm con una fluencia de 15 J cm^{-2} y una presión atmosférica de 0.01 Pa.

Temperatura. Se utilizó la intensidad de dos líneas de Si^{2+} (380.654 nm y 392.447 nm) para poder estimar la temperatura de excitación a distintos tiempos, empleando el método simplificado de Boltzmann, ver sección 2.3.4 Determinación de las temperaturas, ($T_{\text{exc}} = \frac{E_j - E_n}{k_B \ln \left[\frac{I_{nm} \lambda_{nm} g_j A_{ji}}{I_{ji} \lambda_{ji} g_n A_{nm}} \right]}$) [Ec. 43]), tal como se muestra en la [Figura 4.29](#). Las barras de error son debidas a las incertidumbres de la intensidad. La distribución de la temperatura posee un máximo a 0.7 μs y un posterior descenso. Este descenso podría explicarse debido a la expansión adiabática del plasma, en la cual se produce la conversión de energía térmica en cinética.

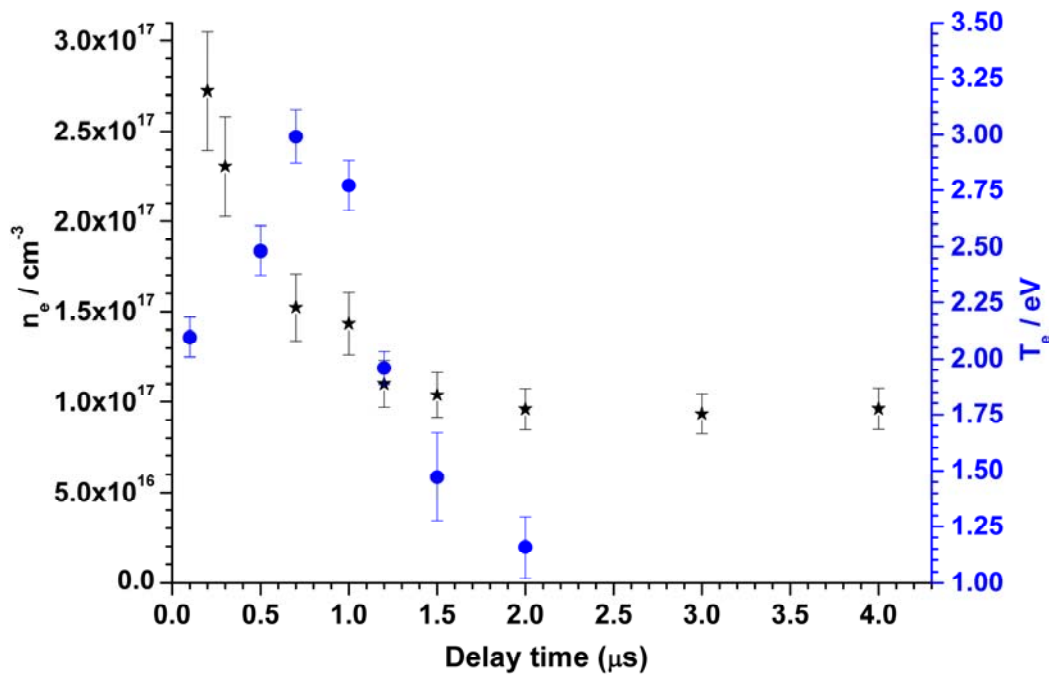


Figura 4.29 Evolución temporal de la densidad electrónica (estrellas negras) y temperatura electrónica (círculos azules) para diferentes tiempos de retraso desde la llegada del haz láser incidente de 35 J cm^{-2} y 2 mm de distancia.

Densidad Electrónica. Se empleó el sistema de medida del ensanchamiento de las líneas para el cálculo de la densidad electrónica. La estructura estudiada fue la correspondiente a Si^+ (385.8 nm ; $3s^2 4p \ ^2P^0_{j'} \rightarrow 3s 3p^2 \ ^2D_{j''}$), los valores obtenidos de parámetro de impacto electrónico, W , (0.0707 nm a 0.0429 nm para temperaturas de plasma entre 5000 K y 40000 K) se obtuvieron de la bibliografía [49]. Al sustituir los distintos valores de ensanchamiento Stark en, página 45, $\Delta \lambda_{\text{FWHM}}^{\text{Stark}} \approx 2W \left(\frac{n_e}{n_{\text{ref}}} \right)$ [Ec. 40], fue posible obtener una distribución temporal de la densidad electrónica. La [Figura 4.29](#) muestra la evolución temporal de la densidad electrónica con respecto al tiempo. Las barras de error son debidas a las incertidumbres de las anchuras y temperaturas. La densidad electrónica se pudo calcular a partir de $0.2 \mu\text{s}$,

Presentación de resultados

aproximadamente $2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, mostrando un continuo descenso. Al emplear los valores de temperatura calculada en el criterio de McWhirter, página 41, ($n_{e,cr} \geq \frac{5}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 z^7 \left(\frac{\Delta E}{z^2 E_H}\right)^3 \sqrt{\left(\frac{k_B T_e}{z^2 E_H}\right)} \cong 1.6 \cdot 10^{12} T_e^{1/2} (\Delta E)^3$ [Ec. 32]), se obtendrían unos valores de densidad electrónica en torno a los $0.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ante estos cálculos, se asume que se cumplen las condiciones LTE.

Estudio espacio-temporal. Se estudió la variación espacial de la emisión óptica de la intensidad de las líneas a distintas distancias para las especies presentes en el plasma de SiO. Para ello se tomaron imágenes espectrales en condiciones constantes de fluencia (72 J cm^{-2}) y presión ambiental de 0.01 Pa. La Figura 4.30 muestra un experimento típico en la región espectral 242.4 nm a 257.1 nm, en el que se tomó la integración temporal de la vida del plasma. Con la asistencia de este espectro se pudo identificar las especies presentes y su posición espacial más probable.

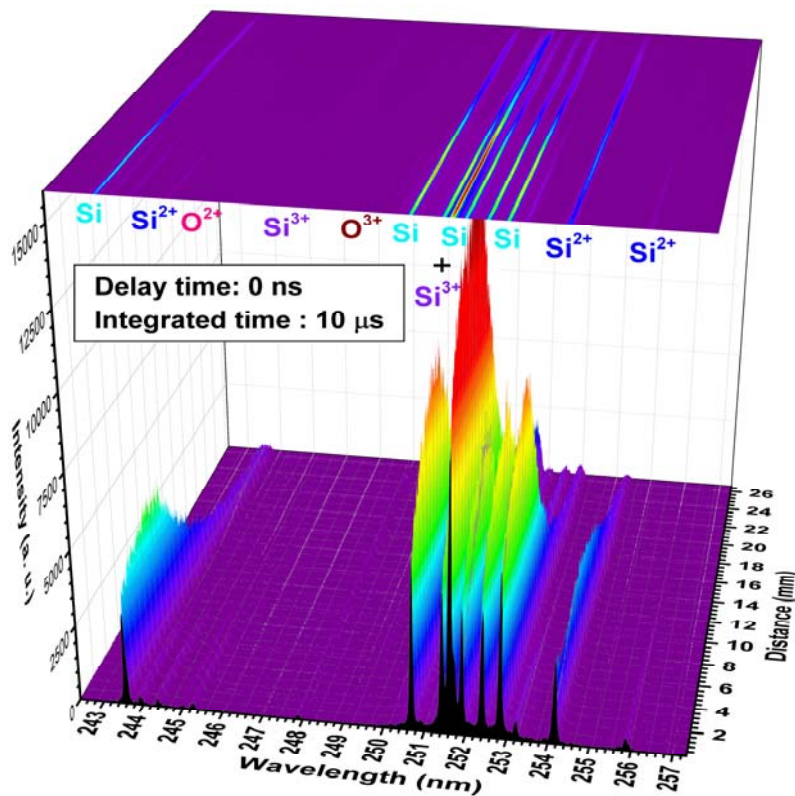


Figura 4.30 Perfil de la emisión óptica 2D del plasma de SiO inducido por un láser pulsado TEA-CO₂ integrada a lo largo de la vida del plasma. La intensidad espectral (indicada en falso color) se muestra como una función de la longitud de onda y la distancia desde la superficie focal.

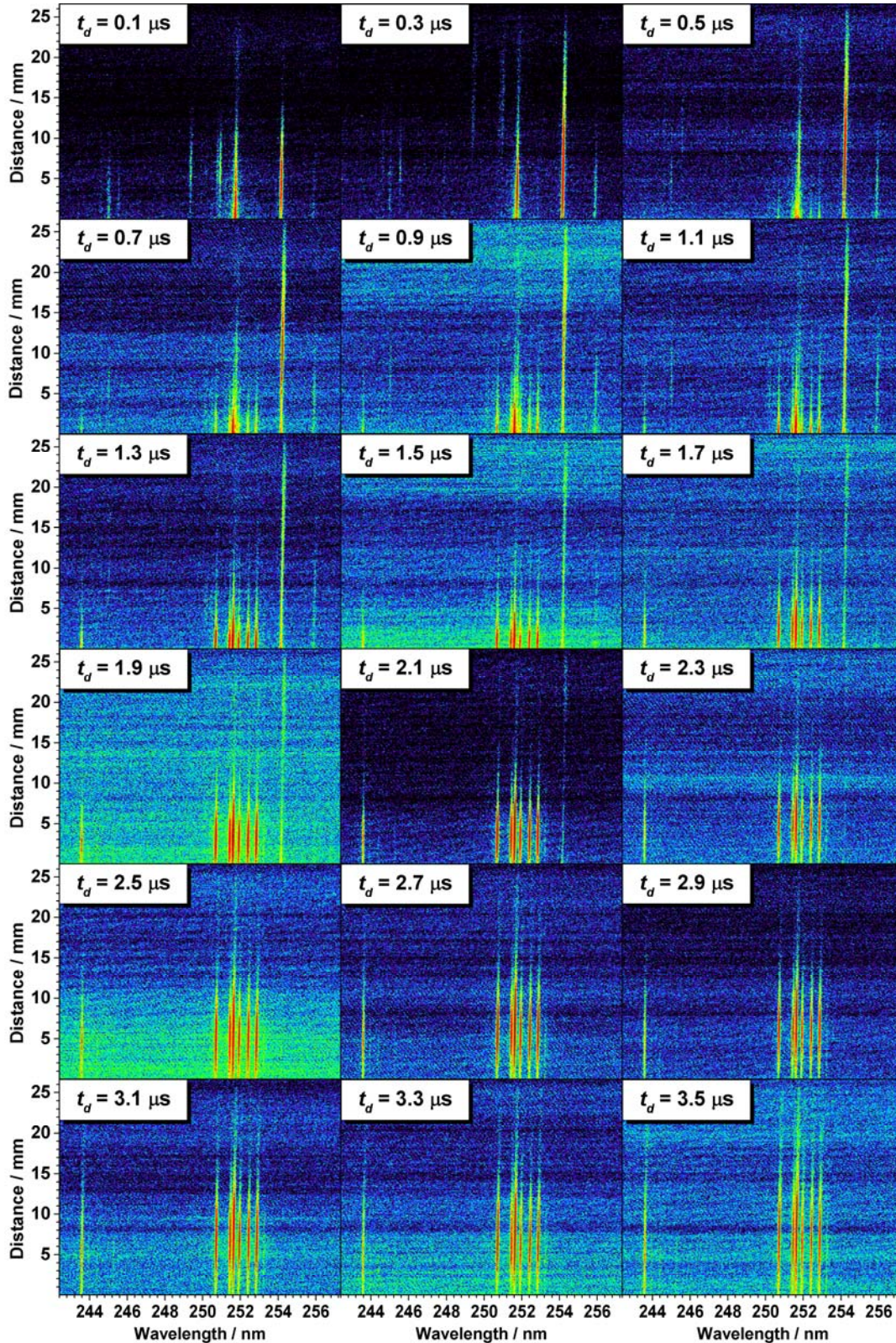
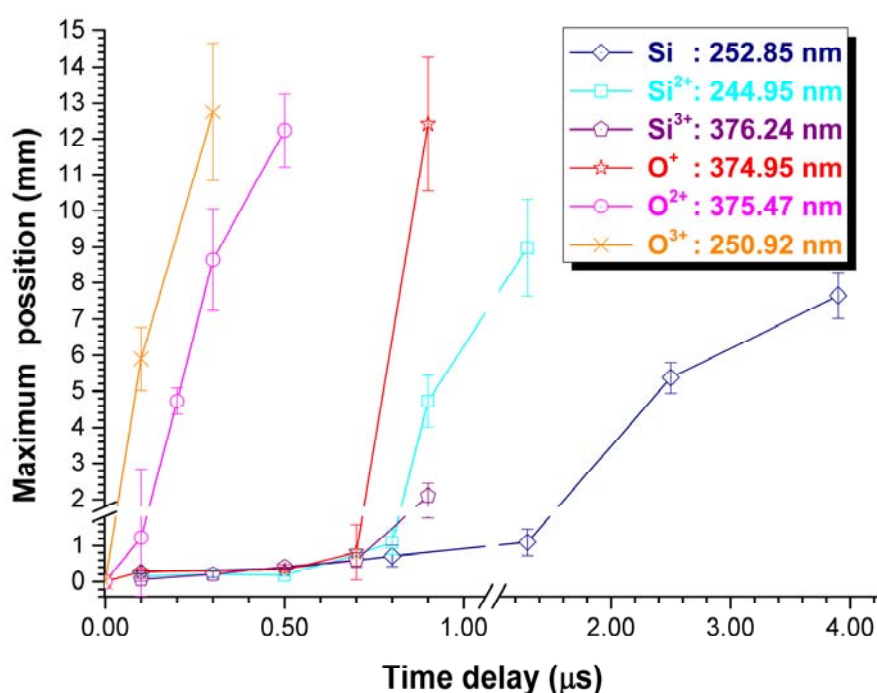


Figura 4.31 Evolución temporal del perfil de la emisión óptica 2D del plasma de SiO inducido por un láser pulsado TEA-CO₂. La intensidad de la emisión (indicada en falso color) responde a una escala única para todos los espectros 2D.

Presentación de resultados

Una vez identificadas las distancias de mayor probabilidad de formación espacial, se procedió estudiar su evolución espacial con el tiempo. Se tomaron espectros 2D en condiciones constantes (fluencia de 72 J cm^{-2} , presión ambiental de 0.01 Pa y anchuras temporales de $0.1 \mu\text{s}$) a distintos tiempos de retardo. La [Figura 4.31](#) muestra un estudio espacio-temporal típico en la región espectral 242.4 nm a 257.1 nm . La escala de distancia es referida desde la superficie focal en el eje del haz incidente y en sentido contrario. Como puede apreciarse, cada línea de emisión se desplaza, con el tiempo, alejándose de la superficie focal. El comportamiento de las líneas de emisión, con respecto a la posición espacial de emisión con el tiempo, es común para una especie dada y diferente entre especies.



[Figura 4.32](#) Evolución del máximo de emisión desde la superficie para distintas especies atómicas/iónicas en función del tiempo de retardo.

Se empleó el estudio espacio temporal para poder estudiar la evolución del máximo. En la [Figura 4.32](#) se encuentra recogido el avance, con respecto de la superficie focal, de emisión de líneas representativas para cada una de las especies: O^{3+} (250.92 nm), O^{2+} (375.47 nm), O^+ (375.95 nm), Si^{3+} (376.24 nm), Si^{2+} (244.95 nm) y Si (252.85 nm). Todas las especies parecen encontrarse en una forma encapsulada en el primer milímetro, donde no se produce separación entre ellas. Superado ese punto se expanden con una velocidad característica para cada especie, pudiéndose calcular a través de las pendientes de la [Figura 4.32](#): 20 km/s (O^{3+}), 13 km/s (O^{2+}), 7 km/s (Si^{2+}) y 1.2 km/s (Si). Como se deduce de estos valores, las velocidades de las especies más ionizadas son mayores. Si realizamos la comparación entre distintas especies con el

Presentación de resultados

mismo grado de ionización, O^{2+} y Si^{2+} , se aprecia que la especie más ligera es la más rápida. En números aproximados, la masa es casi doble, 15.999 uma (O) y 28.085 uma (Si), observándose esa misma relación para la velocidad.

5. Conclusiones

“Mis profesores han intentado enseñarme a pensar.”

Atribuido a Niels Bohr

Respuesta a Ernest Rutherford al término del examen de física para la obtención de la matrícula de honor, en la historia ficticia de Alexander Calandra.

En la presente tesis se han repasado algunos fundamentos de LIBS, desglosado las condiciones experimentales y presentado los trabajos desarrollados en las muestras. La selección de estas fue impulsada por el deseo de ampliar el conocimiento de las mismas de la forma aquí presentada, así como sus posibles aplicaciones en las diferentes disciplinas científicas, como puede ser física, ciencia de materiales, química, etc.

Al estudiar las muestras se identificaron las distintas especies presentes en el plasma, la influencia de la irradianza del láser, la influencia del umbral de formación del plasma, la evolución de las especies con el tiempo, las temperaturas electrónicas (plasma) y vibracionales (moléculas), la densidad electrónica, el tiempo de vuelo óptico de las especies, las distribuciones de velocidad, las constantes de recombinación y las velocidades de las especies. Estos estudios muestran que los parámetros fundamentales del plasma varían ampliamente con la naturaleza y composición de las diferentes muestras. Además, se sentaron las bases de estudio de evolución temporal de la morfología del plasma al variar estos parámetros.

LIBS-CO₂. Se formó y estudió el plasma de dióxido de carbono en el intervalo de presiones de 6.4 kPa y 101 kPa. La irradianza de láser empleada varió desde los 1.2 GW cm⁻² hasta los 5.6 GW cm⁻², siendo 1.7 GW cm⁻² la elegida para los estudios temporales. Se comparó el espectro LIBS-CO₂ con experimentos LIBS de muestras de grafito, aire, N₂, O₂ y lámparas de descarga de CO₂. Las especies identificadas en el plasma son atómico/iónicas (C, C⁺, C²⁺, H, N, N⁺, O, O⁺, O²⁺) y bandas moleculares: C₂ (los sistemas E¹Σ_g⁺ – A¹Π_u, e³Π_g – a³Π_u y d³Π_g – a³Π_u), CN (los sistemas B²Σ⁺ – X²Σ⁺ y A²Π_i – X²Σ⁺), N₂ (C³Π_u–B³Π_g), N₂⁺ (B³Σ_u⁺– X²Σ_g⁺), O₂ (el sistema b¹Σ_g⁺ – X³Σ_g⁻) y O₂⁺ (el sistema A²Π_u – X²Π_g). Se estudió el efecto de la irradianza del láser sobre el gas,

Conclusiones

encontrándose fuertes interacciones láser-gas y láser-plasma. Se observó un incremento de la intensidad atómica/iónica y molecular con el aumento de la intensidad del láser. A altas densidades de potencia, las líneas espectrales están más ensanchadas que a densidades de potencia bajas, debido a la alta presión de radiación asociada con el plasma. Se midieron las intensidades umbrales del proceso de ruptura en función de la presión del gas. La irradianza umbral de ionización del gas se veía reducida tras haber sido ionizado anteriormente. Cuando no había sido formado el plasma con anterioridad, el umbral de irradianza posee un mínimo a 62 kPa, demostrando que el mecanismo predominante en la formación del plasma es por ionización de impacto electrónico. La evolución temporal de las especies puede aproximarse a dos máximos locales para C (1.8 μs y 4 μs) y un máximo único para O^{2+} (1.2 μs), O^+ (1.5 μs), C^+ (1.7 μs) y C^{2+} (1.7 μs). La distribución de las velocidades de las especies se estimó, siendo de 3.3 km/s para O^+ y O^{2+} y de 25 km/s para C^+ y C^{2+} . La temperatura, calculada asumiendo un equilibrio termodinámico local desde los 0.5 μs ($22 \cdot 10^3$ K) hasta los 7 μs ($16 \cdot 10^3$ K), se puede describir por un máximo a los 1.2 μs ($28 \cdot 10^3$ K). Se determinó la densidad electrónica a través del ensanchamiento Stark, viéndose incrementada desde $5.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a los 0.2 μs , hasta el máximo de $2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a los 1.5 μs , y descendiendo posteriormente hasta los $6.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a los 7 μs . El equilibrio dinámico se alcanza a los 1.35 μs . Las constantes de recombinación de tres cuerpos calculadas fueron $4.2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (O^+), $3.9 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (O^{2+}), $3.2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (C^+) y $1.7 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (C^{2+}).

LIBS-LiF. Se formó el plasma de fluoruro de litio a una presión de 4 Pa. La irradianza del láser empleada varió desde los 0.18 GW cm^{-2} hasta los 4.7 GW cm^{-2} , siendo 1.5 GW cm^{-2} la elegida para los estudios temporales y de alta resolución. Las especies identificadas, descartadas las impurezas, en el plasma son F, F^+ , F^{2+} , F^{3+} , Li y Li^+ . La evolución temporal de las especies se describe, aproximadamente, con máximo principal a 0.2 μs (Li^+), 0.25 μs (F^{3+}), 0.3 μs (F^{2+}), 0.5 μs (F^+) y 1.1 μs (Li). Las distintas distribuciones de velocidad se estimaron, siendo 4.5 km/s (Li), 27.5 km/s (Li^+), 12.8 km/s (F^+), 18.5 km/s (F^{2+}) y 22.4 km/s (F^{3+}). La temperatura, calculada mediante el método simplificado de Boltzmann, se describe por un máximo de 37600 K, a los 0.4 μs . La densidad electrónica, calculada a través del ensanchamiento Stark, se va incrementando desde los $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, iniciales, hasta los $6.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a los 0.2 μs , para ir descendiendo con el tiempo. Al estudiar la derivada de la densidad electrónica con el tiempo, se pudo establecer que el equilibrio dinámico se alcanza a los 0.2 μs . Mediante el estudio del decaimiento de las distribuciones de tiempo de vuelo se determinaron las constantes de recombinación de tres cuerpos, siendo $1.4 \pm 0.3 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Li^+), $8.8 \pm 1.9 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (F^+), $2.7 \pm 0.4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (F^{2+}), y $3.0 \pm 1.2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (F^{3+}).

LIBS-CaO. Se formó el plasma de óxido de calcio a una presión de 4 Pa. La fluencia del láser empleada varió desde los 70 J cm^{-2} hasta los 300 J cm^{-2} , siendo 36 J cm^{-2} la más utilizada para los estudios temporales. Las especies identificadas, descartadas las impurezas, en el plasma son atómico/iónicas (Ca, Ca^+ , Ca^{2+} , O, O^+ y O^{2+}) y bandas moleculares de CaOH ($\text{A}^2\Pi\text{-X}^2\Sigma^+$; $\text{B}^2\Sigma^+\text{-X}^2\Sigma^+$ y $\text{D}^2\Sigma^+\text{-A}^2\Pi$). La evolución temporal de las especies consiste en un máximo absoluto a $0.2 \mu\text{s}$ (para Ca^{2+} y O^{2+}), $1.5 \mu\text{s}$ (O^+ y Ca^+) y $2 \mu\text{s}$ (Ca). El diferente perfil TOF de las especies indica que Ca^{2+} y O^{2+} se producen en la superficie de la muestra, mientras que para Ca, Ca^+ , O y O^+ no es el caso. Se temperatura electrónica fue determinada por el método de Boltzmann, alcanzándose valores de hasta $31000 \pm 1800 \text{ K}$. La densidad electrónica, calculada por el método del ensanchamiento electrónico, se va incrementando desde $1.38 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, hasta el máximo de $1.62 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a los $0.2 \mu\text{s}$, para ir descendiendo con el tiempo debido a los procesos de recombinación. El equilibrio dinámico se alcanza a los $0.22 \mu\text{s}$. Las constantes de recombinación de tres cuerpos se calcularon, mediante la modelización a un decaimiento exponencial de las distribuciones de los tiempos de vuelo, obteniéndose los valores de $2.1 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ (Ca), $8.8 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ (Ca^+) y $1.1 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ (Ca^{2+}).

LIBS-SiO. Se formó el plasma del monóxido de silicio a una presión de 4 Pa. La fluencia del láser empleada vario desde los 15 J cm^{-2} hasta los 72 J cm^{-2} , siendo 35 J cm^{-2} la más utilizada para los estudios temporales. Las especies identificadas, descartadas las impurezas, en el plasma son atómico/iónicas (Si, Si^+ , Si^{2+} , O, O^+ y O^{2+}) y bandas moleculares de SiO ($\text{A}^1\Pi - \text{X}^1\Sigma^+$ y $\text{b}^3\Pi - \text{X}^1\Sigma^+$). La evolución temporal de las especies, deducida desde los estudios resueltos en el tiempo, consiste en un máximo absoluto a $0.1 \mu\text{s}$ (O^{2+}), $0.7 \mu\text{s}$ (Si^{2+}), $1 \mu\text{s}$ (O^+), $1.2 \mu\text{s}$ (Si^+) y $2 \mu\text{s}$ (Si). El retardo observado entre las especies de Si, Si^+ y O^+ con respecto a los iones Si^{2+} y O^{2+} en los máximos en los tiempos de vuelo ópticos indican la recombinación de Si^{2+} y O^{2+} con electrones para formar dichas especies menos ionizadas o atómicas. La evolución de la temperatura con el tiempo se determinó a través del método simplificado de Boltzmann, pudiendo describirse como un máximo de 3eV a los $0.7 \mu\text{s}$. La densidad electrónica, obtenida a través del ensanchamiento Stark, mostró un continuo descenso desde el primer valor calculado, $2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a los $0.2 \mu\text{s}$. Al estudiar la evolución de las especies, en resolución temporal y espacial, se pudo determinar que las velocidades de expansión características, siendo mayores al incrementar el grado de ionización, de 20 km s^{-1} (O^{3+}), 13 km s^{-1} (O^{2+}), 7 km s^{-1} (Si^{2+}) y 1.2 km s^{-1} (Si). Al comparar entre distintas especies con el mismo grado de ionización, O^{2+} y Si^{2+} , se observa una mayor velocidad debido a la masa, guardándose relación similar entre las velocidades y las masas de las especies.

Bibliografía

- [1] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*.: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [2] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [3] J. P. Singh and S. N. Thakur, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. New York: Elsevier, 2007.
- [4] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Berlin: Springer, 2012.
- [5] P. D. Maker, R. W. Terhune, and C. M. Savage, "3rd International Conference Quantum Electronics," in *Optical Third Harmonic Generation*, New York, 1963, p. 1559.
- [6] C. G. Morgan, "Laser-Induced breakdown of gases," *Reports on progress in Physics*, vol. 38, no. 5, pp. 621-665, 1975.
- [7] Google. Google Academics. [En línea]. <http://scholar.google.es/> [Último acceso: 26 01 2014].
- [8] Google. [En línea]. <http://www.google.es/intl/es/about/company/history/> [Último acceso: 30 Noviembre 2013].
- [9] California Institute Technology. Jet Propulsion Laboratory. [En línea]. <http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/> [Último acceso: 30 11 2013].
- [10] F. Brech and L. Cross, "Optical microemission stimulated by a ruby laser," *Appl. Spectrosc.*, vol. 16, no. 2, p. 59, 1962.
- [11] P. D. Maker and R. W. Terhune, "Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength," *Physical Review*, vol. 137, no. 3A, p. 19, February 1965.
- [12] L. Yong-Ill, *Laser Induced Breakdown Spectrometry*. New York: Nova Science Publishers, 2000.
- [13] J. J. Camacho, J. M. L. Poyato, L. Díaz, and M. Santos, *Spectroscopic Analysis of Chemical Species in Carbon Plasmas Induced by High-Power IR CO₂ Laser*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011.

-
- [14] E. Tognoni, G. Cristoferetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 65, pp. 1-14, 2010.
- [15] C. Aragón and J. A. Aguilera, "Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63, pp. 893-916, 2008.
- [16] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasmas-Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the analytical Plasma Community," *Applied Spectroscopy*, vol. 64, no. 12, pp. 335A-366A, 2010.
- [17] D. W. Hahn and Ni. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Applied Spectroscopy*, vol. 66, no. 4, pp. 347-419, Apr. 2012.
- [18] L. Radziemski and D. A. Cremers, "A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012," vol. 87, pp. 3-10, 2013.
- [19] V. Francois, F. A. Ilkov, and S. L. Chin, "Supercontinuum generation in CO₂ gas accompanied by optical breakdown," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 25, no. 11, pp. 2709-2724, 1992.
- [20] J. G. Fujimoto, W. Z. Lin, E. P. Ippen, C. A. Puliafito, and R. F. Steinert, "Time-Resolved studies of Nd:YAG laser-induced breakdown. Plasma formation, acoustic wave generation, and cavitation," *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, vol. 26, no. 12, pp. 1771-1777, 1985.
- [21] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. New York: Plenum Press, 1984.
- [22] R. Russo, D. Geohegan, K. Murakami, and R. (Eds.) Haglund, "Laser Ablation," in *Applied Surface Science*. Amsterdam: Elsevier, 1998, pp. 127-129.
- [23] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, "Characterization of laser-ablation plasmas," *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, vol. 32, no. 14, pp. R131-R172, 1999.
- [24] T L Kopiczynsky, M Bogdan, A W Kälin, H J Schöutzau, and F K Kneubühl, "Multiple breakdown in helium generated by hybrid 10 μm CO₂ laser pulses," *applied Physics B*, vol. 54, no. 6, pp. 526-530, 1992.
- [25] G. M. Weil, "Physics of lasers-induced breakdown: an update," in *Laser-Induced Plasmas*

- and Applications*, L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Eds. New York: Marcel Dekker, 1989, pp. 1-67.
- [26] T. P. Hughes, *Plasma and laser light*. New York: Wiley, 1975.
- [27] A D MacDonald, *Microwave Breakdown in Gases*. New York: Wiley, 1996.
- [28] T. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Soviet physics JETP*, vol. 20, no. 5, pp. 1307-1314, 1965.
- [29] A. Gold and H. B. Bebb, "Theory of Multiphoton Ionization," *Physical Review Letters*, vol. 14, pp. 60-63, 1965.
- [30] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer-Verlag, 1991.
- [31] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, I. N. Mihailescu, and B. Dubreuil, "Multistage plasma initiation process by pulsed CO₂ laser irradiation of a Ti sample in an ambient gas (He, Ar, or N₂)," *Journal of Applied physics*, vol. 73, no. 3, pp. 1091-1099, 1993.
- [32] Y. P. Raizer, "Breakdown and heating of gases under the influence of a laser beam," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 8, no. 5, pp. 650-673, 1996.
- [33] A. V. Gurevich and L. P. Pitaevskii, "Recombination coefficient in a dense low-temperature plasma," *Soviet Physics JETP*, vol. 19, no. 4, pp. 870-871, 1964.
- [34] L. J. Radziemski and D. A. Cremers, *Laser-induced plasma and applications*. New York: Marcel Dekker, 1989.
- [35] M. Capitelli, F. Capitelli, and A. Eletsii, "Non-Equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 55, no. 6, pp. 559-574, 2000.
- [36] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, and A. De Giacomo, "Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 59, no. 3, pp. 271-289, 2004.
- [37] D. Campos, S. S. Hariral, and A. Hassanein, "Laser Wavelength effects on ionic and atomic emission from tin plasmas," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 15, pp. 15501-15503, 2010.
- [38] P.T. Rumsby and J.W.M. Paul, "Temperature and density of an expanding laser produced plasma," *Plas Physics*, vol. 16, no. 3, pp. 247-260, 1974.
- [39] C. DeMichelis, "Laser induced gas breakdown: a bibliographical review," *IEEE J. Quantum Electron*, vol. 5, pp. 188-202, 1969.

Bibliografía

-
- [40] M. Santos, L. Diaz, J.J. Camacho, J.M.L. Poyato, J. Pola, T. Krenek, "Laser induced breakdown spectroscopy of germane plasma induced by IR CO₂ pulsed laser," *Applied Physics A*, vol. 99, pp. 811-821, 2010.
- [41] C. H. Chan, C. D. Moody, and W. B. McKnight, "Significant Loss Mechanisms in Gas Breakdown at 10.6 μ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 1179-1198, 1973.
- [42] A. F. Haught, R. G. Meyerand, and D. C. Smith, "Physics of Quantum Electronics," in *Electrical Breakdown of Gases by Optical Frequency Radiation*, New York, 1966, p. 509.
- [43] M. Young and M. Hercher, "Dynamics of Laser-Induced Breakdown in Gases," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 11, pp. 4393-4400, 1967.
- [44] A. I. Barchucov, F. V. Bunkin, V. I. Konov, and A. A. Lubin, "Investigation of Low-Threshold Gas Breakdown Near Solids Targets by CO₂-Laser Radiation," *Soviet Physics JETP*, vol. 39, no. 3, pp. 469-477, 1974.
- [45] A. A. Offenberger and N. H. Burnett, "CO₂ laser-induced gas breakdown in hydrogen," *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 12, pp. 4977-4980, 1972.
- [46] T. P. Donaldson, J. E. Balmer, and J. A. Zimmermann, "Scaling laws for temperature and reflectivity of plasma generated by a short neodymium laser pulse," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 13, no. 7, pp. 1221-1233, 1980.
- [47] R. G. Meyerand and A. F. Haught, "Optical-Energy Absorption and High-Density Plasma Production," *Physical Review Letters*, vol. 13, no. 7, pp. 7-9, 1964.
- [48] L. Spitzer, *Physics of Fully Ionised Gases*. New York: John Wiley, 1962.
- [49] H. R. Griem, *Principles of plasma spectroscopy*. Cambridge: University Press, 1997.
- [50] H. R. Griem, "Stark Broadening of Isolated Spectral Lines from Heavy Elements in a Plasma," *Physical Review Letters, Physical review and Reviews of Modern Physics*, vol. 128, no. 2, pp. 515-523, 1962.
- [51] R. H. Huddlestone and S. L. Leonard, *Plasma Diagnostic Techniques*. New York: Academic Press, 1965.
- [52] I. H. Hutchinson, *Principles of plasma diagnostic*. Cambridge: University Press, 2002.
- [53] National Institute of Standards and Technology. NIST atomic Spectra Database Lines From. [En línea]. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [54] P. L. Smith, C. Heise, J. R. Esmond, and R. L. Kurucz. 1995 Atomic Line Data (R.L. Kurucz and B. Bell) Kurucz CD-ROM No.23. [En línea].

<http://cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>

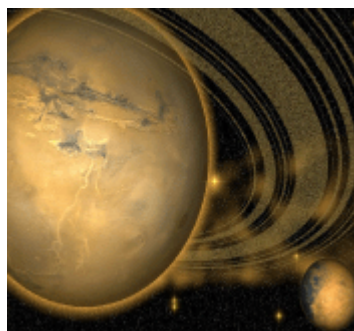
- [55] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand, 1950.
- [56] J. I. Steinfeld, *An introduction to modern molecular spectroscopy*. London: MIT Press, 1986.
- [57] P. F. Bernard, *Spectra of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [58] J. J. Camacho, A. Pardo, E. Martín y J. L. Poyato, «On the $1(A)^1\Sigma_u^+ \rightarrow 1(X)^1\Sigma_g^+$ emission of Na_2 observed following the laser excitation of the $1(B)^1\Pi_u$ state,» *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 39, nº 12, pp. 2665-2679, 2006.
- [59] I. Kovacs, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*. London: Hilger, 1969.
- [60] L. M. Cabalin and J. J. Laserna, "Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 53, no. 5, pp. 723-730, 1998.
- [61] W. Demtroder, "Experimental Techniques," in *Laser Spectroscopy Vol. 2*. Berlin: Springer, 2008.
- [62] R. A. Burdet, S. Yuspeh, K. L. Sequoia, Y. Tao, and M. S. Tillack, "Experimental scaling law for mass ablation rate from a Sn plasma generated by a 1064 nm laser," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 033310, 2009.
- [63] J. J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, L. J. Juan, and J.M. L. Poyato, "Time-resolved optical emission spectroscopy of laser-produced air plasma," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 083306, 2010.
- [64] V. N. Rai, A. K. Rai, F. Yueh, and J. P. Singh, "Optical Emission from Laser-Induced Breakdown Plasma of Solid and Liquid Samples in the Presence of a Magnetic Field," *Applied Optics*, vol. 42, no. 12, pp. 2085-2093, 2003.
- [65] A. Sarkar, Laser Induced Breakdown Spectroscopy studies for material characterization, Sep. 2011. Tesis doctoral.
- [66] Andor. Andor learning Academy. [En línea]. www.andor.com/learning-academy [Último acceso: 18 07 2014].
- [67] Y. B. Zeldovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. New York: Academic Press, 1966.
- [68] J. J. Camacho, J. M. L. Poyato, L. Diaz, and M. Santos, "Optical emission studies of nitrogen plasma generated by IR CO_2 laser pulses," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and*

Optical Physics, vol. 40, no. 24, pp. 4573-4590, 2007.

- [69] J. J. Camacho, M. Santos, L. Díaz, and J. M. L. Poyato, "Optical emission spectroscopy of oxygen plasma induced by IR CO₂ pulsed laser," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 21, pp. 215206-215219, 2008.
- [70] J. J. Camacho, L. Díaz, D. Reyman, and J. M. L. Poyato, "Optical emission spectroscopic study of plasma plumes generated by IR CO₂ pulsed laser on carbon targets," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 10, pp. 105201-105213, 2008.
- [71] W. C. Martin and Romuald Zalubas, "Energy Levels of Silicon, Si I through Si XIC," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 12, no. 2, pp. 323-380, 1983.

Anexo I: Tabla de Abreviaturas

	Significado	Sección primera cita	Pág.
APD	Fotodiodos de avalancha (Avalanche Photodiode)	3.5.2 Detectores	62
CCD	Dispositivos acoplados de carga (Charge Coupled Devices)	3.5.2 Detectores	62
EII	Ionización de impacto electrónico (Electron Impact Ionization)	2.2.2 Mecanismos de Inicio	22
FWHM	Anchura completa a media altura (Full Width at Half Maximum)	2.3.6 Láser: parámetros y propiedades focales	49
HCL	Lámpara de cátodo hueco (Hollow Cathode Lamps)	3.5.1 Espectrógrafos	61
IB	Bremsstrahlung inverso (Inverse Bremsstrahlung)	2.2.2 Mecanismos de Inicio	22
ICCD	Ccads intensificada (Intesified CCD)	3.5.2 Detectores	62
LIBS	Espectroscopia de plasma inducido por láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)	Resumen	5
LIPS	Espectroscopia de plasma inducido por láser (Laser Induced Plasma Spectroscopy)	2 Fundamentos de LIBS	17
LSC	Onda de combustión asistida por láser (Laser Supported Combustion)	2.2.3 Propagación de	26
LSD	Onda de detonación asistida por láser (Laser Supported Detonation)	2.2.3 Propagación de	26
LSR	Onda de radiación asistida por láser (Laser Supported Radiation)	2.2.3 Propagación de	26
LTE	Equilibrio termodinámico local (Local Thermodynamic Equilibrium)	2.3.1 Equilibrio Termodinámico Local	39
MPI	Ionización multifotónica (Multiphoton Ionization)	2.2.2 Mecanismos de Inicio	22
OES	Espectroscopia óptica de emisión (Optical Emission Spectroscopy)	Resumen	5
PDA	Fotodiodos puestos en orden (PhotoDiode Array)	3.5.2 Detectores	62
PMT	Tubos fotomultiplicadores (PhotoMultiplier Tube)	3.5.2 Detectores	62
t_d	Tiempo de retardo (Time delay)	3.6 Consideraciones temporales	64
TEA	Excitación atmosférica transversal (Transversely Excited Atmospheric)	2.2.5 Umbral de ruptura	32
TOF	Tiempos de vuelo (Time of flight)	Resumen	5
t_w	Anchura temporal (Time width)	3.6 Consideraciones temporales	64



[Top](#) » [Catalog](#) » [Ebooks](#) » [Science and Technology](#) » [Physics](#) » [Plasma Physics](#) »

Quick Find

Use keywords to find the product you are looking for.

Advanced Search

What's New?



Daphnia: Biology and Mathematics Perspectives
\$207.00

Shopping Cart



0 items

Information

[Shipping & Returns](#)
[Privacy Notice](#)
[Conditions of Use](#)
[Contact Us](#)

Notifications



Notify me of updates to **Laser-Induced Plasmas: Theory and Applications**

Tell A Friend

Tell someone you know about this product.

ACCOUNT



VIEW CART



[My Account](#) | [Cart Contents](#) | [Checkout](#)

Special Focus Titles

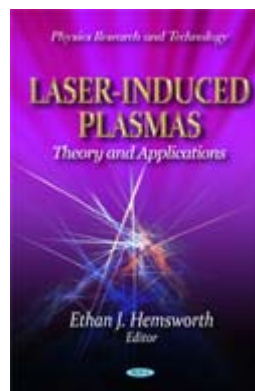
\$140.00

Laser-Induced Plasmas: Theory and Applications

Editors: Ethan J. Hemsworth

Book Description:

This book examines the theory and applications of laser-induced plasmas. Topics discussed include the application of laser-induced plasma expansion models for thin film deposition; cluster-containing plasma fumes for high-order harmonic generation laser radiation; pulsed laser deposition of nanocrystalline V2O5 thin films; nanosecond and femtosecond laser ablation of TeO2 crystals; resonant harmonic generation of short pulse laser in plasma and the influence of the heterogeneous nature of laser ablation on near-surface plasma formation and propagation. (Imprint: Nova)



[Click to enlarge](#)

Table of Contents:

Preface

Practical Application of Laser-Induced Plasma Expansion Models for Thin Film Deposition

(E. de Posada, J. G. Lunney, T. Flores, L. Ponce, M. Arronte, E. Rodríguez, CICATA-Instituto Politécnico Nacional, Tamaulipas, México, and others)

Cluster-Containing Plasma Plumes: The Attractive Media for High-Order Harmonic Generation of Laser Radiation

(R. A. Ganeev, Institute of Electronics, Akademgorodok, Tashkent, Uzbekistan)

Pulsed Laser Deposition of V2O5 and Time-of-Flight Analysis of the Laser-Induced Plasma

01. Aging, Risk and Globalization
02. The Happiness Compass: Theories, Actions and Perspectives for Well-Being
03. Sexual Dysfunctions: Risk Factors, Psychological Impact and Treatment Options
04. Cancerous Tumor Life: Biological and Physical Aspects
05. The History of Cesarean Section
06. Dietary Fiber: Sources, Properties and their Relationship to Health
07. Psychology of Burnout: New Research
08. The Universe Evolution: Astrophysical and Nuclear Aspects
09. Progress in Data Encryption Research
10. Economics of Culture: New Aspects and New Trends
11. Cultural Heritage: Protection, Developments and International Perspectives
12. African American Perspectives: Family Dynamics, Health Care Issues and the Role of Ethnic Identity

(Szabolcs Beke, Laser Technology Laboratory, RIKEN, Advanced Science Institute, Hirosawa, Wako, Saitama, Japan)

Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of TeO₂ Crystals: Surface Characterization and Plasma Analysis
(S. Beke, K. Sugioka, K. Midorikawa, J. Bonse, Laser Technology Laboratory, RIKEN - Advanced Science Institute, Hirosawa, Saitama, Japan, and others)

Resonant Harmonic Generation of Short Pulse Laser in Plasma
(Niti Kant, A. K. Sharma, Department of Physics, Lovely Professional University, Phgwara, Punjab, India, and others)

Influence of Heterogeneous Nature of Laser Ablation on Near-Surface Plasma Formation and Propagation
(Yuri Chivel, Institute of Applied Physical Problems, Minsk, Belarus)

Parametric Instabilities of Ultraintense Laser Pulses Propagating in Plasmas
(Dinesh Varshney, Meenu Asthana Varshney, Sonu Sen, Department of Physics, M.B. Khalsa College, India) (a)

Processes in Atomic Plasma under Resonant Laser Light
(Nikolay A. Gorbunov, Tadeusz Stacewicz, Institute of Experimental Physics, Optics Division, Warsaw University, Warsaw, Poland) (a)

Surface Analysis by LIPS Mapping and Depth-Profiling
(Gines Nicolas, University of La Coruna, Spain) (a)

Prospectives of Laser-Induced Breakdown Spectrometry: More Sensitive, Precise and Flexible Analysis
(Timur Labutin, Russia) (a)

Laser Spark Time-Resolved Emission Spectroscopy
(Svatopluk Civiš, V. Chernov, J. Heyrovsk, Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic) (a)

Advanced CO₂ Laser-Induced Plasma Processing and its Application
(Cheng-Kuei Chung and Shih-Lung Lin, National Cheng Kung University, Taiwan) (a)

Laser Ablation and Laser Desorption Coupled to Mass Spectrometry
(Frederic Aubriet, Vincent Carre, Laboratoire de Spectrometrie de Masse et de Chimie Laser, Universite Paul Verlaine, Metz, France) (a)

Spectroscopic Analysis and Temporal Evolution of Laser-

Induced Plasma in Different Samples

(J.J. Camacho, L. Diaz, J.P. Cid, J.M.L. Poyato,
Departamento de Quimica-Fisica Aplicada, Facultad de
Ciencias, Universidad Autonoma de Madrid, Spain) (a)

Index

Series:

Physics Research and Technology

Binding: ebook

Pub. Date: 2011

Pages: 7 x 10 (NBC - R)

ISBN: 978-1-61324-890-4

Status: FM

Status Code	Description
AN	Announcing
FM	Formatting
PP	Page Proofs
FP	Final Production
EP	Editorial Production
PR	At Prepress
AP	At Press
AV	Available

Available Options:

Version:



Wednesday 04 December, 2013

Nova Science Publishers
© Copyright 2004 - 2013

SPECTROSCOPIC ANALYSIS AND TEMPORAL EVOLUTION OF LASER-INDUCED PLASMA IN DIFFERENT SAMPLES

J. J. Camacho^{1}, L. Díaz², J. P. Cid¹
and J. M. L. Poyato¹*

¹Departamento de Química-Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049-Madrid. Spain

²Instituto de Estructura de la Materia, CFMAC, CSIC, Serrano 121. 28006-Madrid, Spain

ABSTRACT

When the radiation of a powerful pulsed laser is focused on the surface of a solid target or in a volume filled with gas, a visible bright flash and hot plasma is produced. A study of the electronic spectra of the different laser-produced plasmas enables us to understand the physical and chemical processes that take place in terrestrial and cosmic plasmas. The aim of this chapter is to provide some fundamentals of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and to report recent experimental studies developed in our laboratory on plasmas generated in different samples (He, Ge, GeH₄ and CO₂). We describe the expansion of laser-induced plasma in these samples. The plasmas were spectroscopically analyzed in the UV-Visible-near IR range. The spectra are dominated by emission of strong atomic and ionic species and also some weak intensity molecular bands are observed. Plasma characteristics were examined in detail on the emission lines from diverse excited species by time-resolved optical emission spectroscopy (OES) technique. The measurements allow us to obtain excitation temperature, electron number density, velocity and kinetic energy distributions for different species. Excitation temperatures were estimated from the intensities of atomic and ionic lines. Electron number densities were deduced from the Stark broadening of several spectral lines. The velocity and kinetic energy distributions were obtained from time-of-flight OES measurements. In the case of gaseous samples, the characteristics of the spectral emission intensities from different species have been investigated as a function of the gas pressure and laser irradiance. Optical breakdown threshold intensities in gases have been measured experimentally. The physical processes leading to laser-induced breakdown of the gases have been analyzed. From the time evolution of line intensity and electron density some considerations about ionization and recombination processes were made. Three-body electron-ion recombination rate constants were also estimated.

* Corresponding author; E-mails: j.j.camacho@uam.es; luisol@cfmac.csic.es; juanpablo.cid@uam.es; jml.poyato@uam.es.

1. INTRODUCTION

A striking demonstration of the interaction of radiation with matter is the plasma formation which occurs when a high-power laser is focused in a gas or on a solid material. Strong pulses of infrared (IR) laser light can cause breakdown and plasma formation in gases, which are usually transparent at these wavelengths. In the case of solid materials, an ablation plasma plume can be formed above the sample surface. This plasma may absorb a part of the laser pulse, shielding the sample, increasing its temperature and decreasing the efficiency of laser energy available for mass ablation. In these conditions, gases or ablation plumes are transformed into opaque, highly conducting plasma in times of the order of nanoseconds. The properties and composition of the resulting plasma may evolve, both as a result of collisions between particles in the plasma and through plasma-laser radiation interactions. The transformation from neutral gas into hot plasma takes place in three quite distinct stages: initiation, formative growth, and plasma development accompanied by shock wave generation and propagation in the surrounding gas. A fourth and final stage, extinction, follows.

The formation of laser-induced breakdown (LIB) plasma in a gas has been investigated since its discovery by Maker *et al* [1], resulting in several studies that have been summarized by different authors [2-16]. On the other hand, the interaction of a high-energy infrared (IR) pulsed laser beam with solid materials has been investigated extensively over the past several years, due to its significance in technologies such as laser sampling for chemical analysis and pulsed laser deposition of thin film [17-21]. Due to the many experimental parameters involved in these experiments, an exhaustive investigation of the plasma would involve the processing of an impressive number of records. To investigate LIB of gases and ablation plasma plume, several diagnostic techniques have been employed in the last years. Optical emission spectroscopy (OES) is a powerful tool to get information on the LIB species. Because of the transient features of the plume created by LIB, OES technique, with time and space resolution, is especially appropriate to obtain information about the behaviour of the formed species in space and time as well as about the dynamics of the plasma evolution. Although OES gives only partial information about the plasma particles, this diagnostic technique help to us to draw a picture of the plasma in terms of the emitting chemical species, to evaluate their possible mechanisms of excitation and formation and to study the role of gas-phase reactions in the plasma expansion process.

The objectives of this work are: (i) to show some fundamentals of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and, (ii) to review our recent results on LIBS analysis of chemical species in gases plasmas and ablation plumes induced by high-power IR CO₂ laser, adding some new results. This chapter describes the experimental results obtained from ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) spectra of LIB plasmas generated by carbon dioxide laser pulses in gases such as He, GeH₄ and CO₂ and in the ablation plumes on Ge. The major parts of this work have already published by us in different journals [22-25]. We consider here only research on the plasma induced when a high-intensity laser radiation is focused in a gas or onto a solid surface. The emission observed in the laser-induced plasma region is due to electronic relaxation of excited atoms, ions and molecules. Line intensities from different atomic and ionic species were

used for determining electron temperature, and Stark-broadened profiles of some lines were employed to calculate electron density. The characteristics of the spectral emission intensities from different species have been investigated as functions of the gas pressure and laser irradiance. Optical breakdown threshold intensities in the different studied gases have been determined. We discuss the dynamics of the plume expansion and formation of different species for various delay times with respect to the beginning of the laser pulse. The velocity and kinetic distributions were obtained from the time-of-flight (TOF) measurements using time-resolved OES. Possible mechanisms for the production of these distributions are discussed. The temporal behavior of the electron number density has been employed for the estimation of three-body recombination rate constant and recombination time. The present paper is aimed at discussing temporal processes produced by high-power IR CO₂ pulsed laser on several gases and at evaluating LIB changes, which are of fundamental importance in establishing the mechanisms responsible for the plasma emission.

2. Fundamentals of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a simple, rapid, real-time analytical technique based on the analysis of the spectral emission from laser-induced sparks or plasmas. The LIBS technique operates by focusing the laser into a small volume of gaseous sample or onto a small area at the surface of the solid sample. Excellent textbooks and reviews about the fundamentals of LIBS and examples of various processes are readily available today [26-29]. The LIBS technique, called sometimes laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), is a method of atomic-molecular emission spectroscopy which utilizes a highly-power laser pulse as the excitation source. LIBS can analyze any matter regardless of its physical-state, being it solid, liquid or gas. Because all elements emit light when excited to sufficiently high energy, LIBS can detect different species (atomic, ionic and molecular) and limited only by the power of the laser as well as the sensitivity and wavelength range of the spectrograph/detector. When power densities exceed hundreds of MW/cm², a high-temperature, high electron density laser spark or plasma is formed. The temperature of this plasma, initially, is very hot: 10⁴ to 10⁷ °C. At such a high temperature, any sample material is broken down, vaporized, and ionized. In the early stages of plasma thermalization, as electrons interact and recombine with ions, energy will be released over a broad spectral range, from soft X rays through the visible to the near IR. At the early time, the plasma emits a continuum of radiation which does not contain any known information about the present species and within a very small timeframe the plasma expands at supersonic velocities and cools. This continuum emission can be gated off by a detection system. After suitable time delays, the plasma cools down to the point when neutral atoms in excited states are formed. Time-resolved spectral analysis of these atomic emissions yields a fingerprint of the atomic species present in the sample. The greatest advantage of LIBS is the simplicity of experimental arrangement, which makes it cheap. It provides simultaneous multi-element analysis, with no sample preparation. Application of optical fiber techniques to this method enables the construction of a simple and compact device for real time remote sensing of solid, liquid, and gaseous samples. The LIBS technique has several limitations, such as self-absorption of emission, line broadening, and

continuum background. These limitations may be minimized by the optimal time gating. Another limitation for quantitative determination of absolute concentrations is related to the relatively low precision ($\approx 5\%$) and relatively high limit of detection (up to 100 ppb). If you would like to have a detection limit, say, of subparts per trillion, then definitely, you have to use another method as, for example, laser atomic fluorescence (LAF) spectroscopy. The LAF technique is based on the absorption of resonant laser radiation by the atomized analyte atom and the detection of the subsequently emitted fluorescence radiation. This technique requires utilization of expensive and sophisticated frequency-tunable lasers with narrow bandwidth to make this light-atom interaction extremely selective. It has the ability to detect as low as subparts per trillion. However, if you are interested in a detection limit, say, of some parts per million, well, definitely, laser breakdown spectroscopy is your choice. Basically LIBS makes use of OES and is to this extent very similar to arc/spark emission spectroscopy. The LIBS technique is similar and complementary to a number of other laser-based techniques (Raman spectroscopy, laser-induced-fluorescence, etc). In fact devices are now being manufactured which combine these techniques in a single instrument, allowing the atomic, molecular and structural characterization of a sample as well as giving a deeper insight into physical properties. A typical LIBS system consists of a pulsed laser and a spectrometer with a wide spectral range and a high sensitivity, fast response rate and time gated detector. The principal advantages of LIBS over the conventional analytical spectroscopic techniques are its simplicity and the sampling speed.

2.1. Nature of the Plasmas

Plasma is an ionized gas, a distinct fourth state of matter. The free electric charges (electrons and ions) make plasma electrically conductive (sometimes more than gold and copper), internally interactive, and strongly responsive to electromagnetic fields. Ionized gas is usually called plasma when it is electrically neutral (i.e., electron density is balanced by that of positive ions) and contains a significant number of the electrically charged particles, sufficient to affect its electrical properties and behaviour. Plasmas occur naturally but also can be effectively man-made in laboratory and in industry, which provides opportunities for numerous applications, including thermonuclear synthesis, electronics, lasers, fluorescent lamps, and many others.

Plasma offers three major features that are attractive for applications in chemical-physics: (1) temperatures and energy density of at least some plasma components can significantly exceed those in conventional technologies, (2) plasmas are able to produce very high concentrations of energetic and chemically active species (e.g., electrons, ions, atoms, molecules and radicals, excited states, and different wavelength photons), and (3) plasma systems can essentially be far from thermodynamic equilibrium, providing extremely high concentrations of chemically active species and keeping bulk temperature as low as room temperature. These plasma features permit significant intensification of traditional chemical processes, essential increase of their efficiency, and often successful stimulation of chemical reactions impossible in conventional chemistry. Plasmas are found in nature in various forms and are characterized normally by their electron density n_e and electron temperature T_e . On earth they exist in the ionosphere at height of 70-500 km (density $n_e = 10^6 \text{ cm}^{-3}$, $T_e = 2300 \text{ K}$). Solar wind is

another natural plasma originating from the sun with $n_e = 10 \text{ cm}^{-3}$ and $T_e = 10^5 \text{ K}$. The corona which extends around the sun has an electron density $n_e = 10^8 \text{ cm}^{-3}$ and its electron temperature is $T_e = 10^6 \text{ K}$. Finally, white dwarfs, the final state of stellar evolution, have a n_e of 10^{30} cm^{-3} . In plasma formation, as the temperature of material is raised, its state changes from solid to liquid and then to gas. If the temperature is elevated further, an appreciable number of gas atoms are ionized and go into a high temperature gaseous state in which the charge numbers of ions and electrons are almost the same and charge neutrality is satisfied at a macroscopic scale. When the ions and electrons move collectively, these charged particles interact via Coulomb forces which are long-range forces and decay with the inverse square of the distance between charged particles. Therefore, many charged particles interact with each other by long range forces rather than through short range collision process like in a common gas. This results in different kinds of collective phenomena such as plasma instabilities and wave phenomena [30].

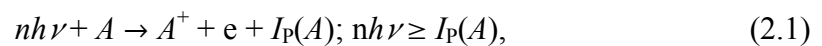
2.2. Plasma formation and evolution.

Plasma is a local assembly of atoms, molecules, ions and free electrons, overall electrically neutral, in which the charged species often act collectively. The LIB plasma is initiated by a single laser pulse. If we consider the temporal evolution of LIB plasma, at early times the ionization grade is high. As electron-ion recombination proceeds, neutral atoms and molecules form. A recombination occurs when a free electron is captured into an ionic or atomic energy level and gives up its excess kinetic energy in the form of a photon. LIB plasmas are characterized by a variety of parameters, the most basic being the degree of ionization. A weakly ionized plasma is one in which the ratio of electrons to other species is less than 10%. At the other extreme, high ionized plasmas may have atoms stripped of many of their electrons, resulting in very high electron to atom/ion ratios. LIB plasmas, for low power laser intensities, fall in the category of weak ionized plasmas. At high laser power densities, LIB plasmas correspond to strong ionized plasmas.

2.2.1. Initiation Mechanism: Multiphoton Ionization (MPI) and Electron Impact Ionization (EII)

Plasma is initiated by electron generation and electron density growth. The conventional LIB plasma can be initiated in two methods: multiphoton ionization (MPI) and electron impact ionization (EII) both followed by electron cascade. EII is sometimes denominated as cascade ionization process or avalanche ionization due to inverse bremsstrahlung (IB) heating of electrons.

In the MPI, an atom or a gas molecule A simultaneously absorbs a number of photons n . If the absorbed energy is higher than the ionization potential $I_p(A)$, the gas is ionized:



where n is the number of photons needed to strip off an electron, which corresponds to the integer part of the quantity:

$$n = \frac{I_p + \epsilon_{\text{osc}}}{h\nu} + 1. \quad (2.2)$$

Here ϵ_{osc} is the oscillation energy of a free electron in the alternating electric field. Multiphoton ionization has been studied by many authors and several reviews of past work are available [6,31,32]. Calculations of the MPI rate W_{MPI} , based on m-order perturbation theory, have been proposed [6,33,34]. Within the classical microwave breakdown theory [35], a free electron oscillates in the alternating electric field E of the laser electromagnetic wave with frequency ω and wavelength $\lambda(\mu\text{m})$, and its oscillation energy,

$$\epsilon_{\text{osc}} [eV] = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2} = \frac{e^2}{4m\pi c^3} I_w \lambda^2 = 4.67 \times 10^{-14} I_w \lambda^2, \quad (2.3)$$

remains constant. In Eq. (2.3) e is the electron charge and I_w is the laser intensity [irradiance, power density or flux density in $\text{W}\times\text{cm}^{-2}$]. The probability of MPI W_{MPI} , by absorbing simultaneously n laser photons to strip off an electron, is expressed by the classical formula [36]

$$W_{\text{MPI}} [\text{s}^{-1}] \cong \omega n^{3/2} \left(1.36 \frac{\epsilon_{\text{osc}}}{I_p} \right)^n = 1.88 \times 10^{15} \lambda^{2n-1} n^{3/2} \left\{ \frac{6.35 \times 10^{-14} I_w}{I_p} \right\}^n, \quad (2.4)$$

where I_p is in eV. Besides, the probability of simultaneous absorption of photons decreases with the number of photons n necessary to cause ionization. Therefore, the MPI rate is proportional to I_w^n and inversely proportional to I_p^n . Multiphoton ionization predicts a very weak dependence of the threshold flux on gas pressure. In addition, although MPI process may provide the initial electrons, it does not account entirely for the breakdown phenomena, except possibly at very short wavelengths ($<1 \mu\text{m}$) or at very low pressures ($<1 \text{kPa}$), where collisional effects are negligible [34]. Keldysh [33] has shown that the MPI effect and the tunnel effect have a common nature, and are limiting cases of a single process in which one electron goes from a bound state in the atom into a free state under the influence of an alternating electromagnetic field.

In the MPI process, most treatments based on n -order perturbation theory show that the transition probability for n photon absorption may be simply expressed as:

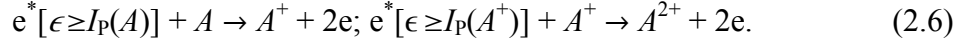
$$W_{\text{MPI}} = AF^n \quad \text{where } A = \frac{\sigma^n \tau_l^{n-1}}{(n-1)!}, \quad (2.5)$$

being F the flux density in photons/ $\text{cm}^2 \text{s}$, σ is the photon absorption cross-section and τ_l is the mean lifetime of an excited species.

There are many effects that can significantly enhance the ionization rate. It has been shown that a strong electromagnetic field can decrease the number of photons required for the photoionization process. This is because of the action of the field on the upper and intermediate energy levels of an atom. A strong field results in Stark shifting and broadening of the intermediate energy levels and bringing them into resonance. This effect becomes quite important when an atom is ionized via the quasi-resonant intermediate excitation states. The second effect is due to the overlapping and merging of the upper energy levels into a quasi-continuum spectrum under a strong field. This effect can decrease the effective ionization potential by an amount of approximately 1 eV. An additional effect that can significantly change the prediction of the ionization rate can be attributed to the laser modes of operation. Q-switched laser pulses of nanosecond duration are usually composed of many cavity modes. The larger the number of modes, the more incoherent the beam becomes. Beam coherence will play an important role since the local fields in a very small volume can greatly exceed the average value over the focusing volume. Picosecond pulses are considered coherent because there is a correlation of the phases of the many longitudinal modes of the cavity leading to constructive interference over the picosecond pulse lengths. Effects of nanosecond are that the ionization efficiency from nanosecond laser pulses drops significantly in comparison with femtosecond laser pulse excitation.

The EII process consists on the absorption of light photon by free or quasifree electrons, producing electrons with enough kinetic energy e^* to ionize one atom or molecule: $e + nh\nu + A \rightarrow e^* + A \rightarrow 2e + A^+$. The electrons then absorb more photons via the inverse bremsstrahlung process. If the electrons gain sufficient energy, they ionize other gas molecules on impact, leading to an electron cascade and breakdown of the gas. The cascade ionization process is significant at high pressure and longer laser pulse because under these conditions, electron–atom or electron–ion collisions have sufficient time to occur during the laser pulse. According to Morgan [6], this condition is determined when the product of gas pressure and laser pulse width, $p \times \tau_p$, is greater than 10^{-7} Torr.s. This process is a competing process between the process by which the energy gained causing rapid ionization and the processes by which electrons vanish or lose energy. Two conditions must co-exist for EII to initiate: (i) an initial electron must reside in the focal volume; and (ii) the initial electron must acquire energy which exceeds the ionization energy of the material in the focus. These initial electrons can be produced by MPI, if the laser intensity is high enough. The presence of impurities, such as aerosol particles or low ionization-potential organic vapours, can also significantly facilitate the generation of the initial electrons. In addition, these free or quasifree electrons can be produced by the effect of cosmic ray ionization or natural ionization. The equilibrium number of free electrons and ions per cm^3 in the atmosphere at the earth's surface is about 500 [37]. The electron cascade ionization process requires the presence of either free electrons or excited atoms or molecules in the focal region for their initiation, but the possibility of a free electron or an excited atom produced by natural causes being present there during the laser flash can be discounted, as Tozer pointed out [38]. They occur naturally in the earth's atmosphere, produced at a rate of about $10 \text{ cm}^{-3} \times \text{s}^{-1}$ at the earth's surface by the presence of local radioactivity and the passage of ultraviolet radiation and cosmic rays. Most electrons become rapidly attached to electronegative atoms and molecules to form negative ions. The mean

lifetime of a free electron in the atmosphere is about 10^{-7} s, so that the aggregate life of free electrons is about 10^{-6} s when liberated at the rate of $\approx 10 \text{ cm}^{-3} \times \text{s}^{-1}$. The probability of finding a free electron in the focal region ($\approx 10^{-4} \text{ cm}^3$) during a laser flash ($\approx 10^{-8}$ s) is thus entirely negligible, as is the chance for finding an excited atom. One concludes that the laser light itself produces the initiatory electrons. These electrons in the focal volume gain sufficient energy, from the laser field through IB collision with neutrals, to ionize atoms, molecules or ions by inelastic electron-particle collision resulting in two electrons of lower energy being available to start the process again



Thus a third species (atom-molecule/ion) is necessary for conserving momentum and energy during optical absorption. The recurring sequences of IB absorption events and subsequent EII lead to a rapid growth in the number of free electrons, if the laser intensity is sufficient to overcome the losses of free electrons through diffusion out of the focal volume and through recombination. The MPI mechanism dominates electron generation only for low exciting wavelengths. Therefore, initial EII becomes a problem at a higher wavelength because neither cascade nor MPI can furnish the sufficient number of electrons. At higher laser intensities, electric field of the laser can pull an outer shell electron out of its orbit. After the initial electron ejection, the LIB plasma is commonly maintained by the absorption of optical energy and EII. Electrons in the laser field will gain energy through electron-neutral IB collisions and will lose energy by elastic and inelastic collisions with the neutral species through excitation of rotational and vibrational degree of freedom of molecules and excitation of electronic states. While some electrons will be lost by attachment, new electrons will be produced by ionizing collisions. At high laser intensity, few electrons will be generated with energy larger than the ionization energy. The wavelength-resolved emission spectra from the laser plasma are not expected to vary due to the plasma origin. However, plasma origin may be relevant, if the enhancement is observed between UV, visible and IR excitation wavelengths.

2.2.2. Continuity rate equation. Electron attachment, recombination and diffusion

When the LIB plasma is formed, its growth is governed by the continuity rate equation for the electron density [39] due to the combined effect of EII and MPI

$$\frac{dn_e}{dt} = \nu_i n_e + W_{\text{MPI}} I_w^n N - \nu_a n_e - \nu_R n_e^2 + D_e \nabla^2 n_e, \quad (2.7)$$

where ν_i is the impact ionization rate, W_{MPI} is the multiphoton ionization rate coefficient, I_w is the intensity of the laser beam, n is the number of photons required for MPI, N is the number of atoms/molecules per unit volume, ν_a is the attachment rate, ν_R is the recombination rate and D_e is the electron diffusion coefficient. The term dn_e/dt is the net rate of change in electron concentration at a point in the focal volume at a time t after the release of initiatory electrons. On the right side of Eq. (2.7), the first term is the electron generation due to impact ionization. The second term on the right is MPI rate.

The third, fourth and fifth terms are sinking terms which represent electron attachment, recombination and diffusion, respectively. Impact ionization is defined by multiplying the number of electrons per unit volume to the impact ionization rate ν_i . The impact ionization rate refers to the rate at which electrons are generated by ionizing collisions. At a high laser intensity, a few new electrons can be generated and gain energy larger than their ionization energy, which leads to the generation of new electrons by impact ionization, thereby leading to the cascade growth. Recombination losses are usually not important in the breakdown forming stage. On the other hand, recombination processes can counterbalance the electron generation by EII and MPI thus reducing the charged particles number densities in the plasma. If the recombination time constant is comparable to or longer than the laser pulse duration, electrons generated by ionization processes can effectively contribute to the IB absorption.

Electron attachment is the rate of electron attachment ν_a multiplied by the number of electrons per unit volume. The LIB plasma typically loose electrons to the neutral species via the attachment mechanism in the form of three-body attachment or two-body dissociative attachment. Three-body attachment is: $e + AB + X \rightarrow AB^- + X$, where X appears to be a facilitator that allows the electrons to be gained by AB even although X remains unchanged throughout the process. Two-body dissociative attachment is: $e + AB \rightarrow A^- + B$. In this mechanism the electrons must exhibit a threshold electron energy that is equal to the difference between the dissociative energy of AB and the attachment energy of A , which results in the separation of A and B .

Electron recombination is the rate of electron recombination ν_R multiplied to the number of electrons per unit volume. When the electron density is high, such as during the last stage of cascade breakdown, the LIB plasma can lose electrons to ions through electron-ion recombination. Similar to the electron attachment, three-body recombination and two-body recombination occurs as: $e + AB^+ + X \rightarrow AB + X$, $e + AB^+ \rightarrow A + B$. The electron-ion recombination rate has been studied theoretically for a three-body recombination by Gurevich and Pitaevskii [40]

$$\nu_R = 8.8 \times 10^{-27} \frac{n_e^2}{T_e^{3.5}} [s^{-1}], \quad (2.8)$$

where n_e is the electron density in cm^{-3} and T_e is the electron temperature in eV. The electron diffusion term is expressed as $D_e \nabla^2 n_e$ [Eq. (2.7)]. This loss mechanism, more important for a small diameter laser beam, is the diffusion of electrons out of the focal volume. Morgan [6] referred to the combined effect of diffusion and cascade ionization as the responsible for top-hat intensity profile. By imposing an electron skin at the edge of the intensity profile, they found that the electron density grows exponentially as

$$\langle v_e \rangle = \frac{2.408 D_e}{r^2}, \quad (2.9)$$

where the first member is the average electron velocity, D_e is electron diffusion coefficient and r is the radius of the beam. The equation (2.9) is intended to be an upper

boundary for diffusion losses only because laser beams typically have a radial distribution closer to the Gaussian rather than top-hat distribution.

In LIB plasmas, the decrease of electron density is mainly due to recombination between electrons and ions in the plasma. These processes correspond to the so-called radiative recombination and three-body recombination processes in which a third body may be either a heavy particle or an electron. The electron number density n_e (cm^{-3}) in the laser induced plasma is governed by the kinetic balance equation [40, 41]

$$\frac{dn_e}{dt} = k_{\text{ion}} n_e N_i - k_{\text{rec}} n_e^3, \quad (2.10)$$

where N_i indicates the concentration of heavy particles (neutrals and ions) and k_{ion} ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) and k_{rec} ($\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$) denote the rate constants of ionization ($e + A \rightarrow A^+ + 2e$) and three-body electron-ion recombination ($2e + A^+ \rightarrow A^* + e$), respectively. The excess of energy in three-body electron-ion recombination is deposited as kinetic energy to a free electron, which participates in the recombination process as a third body partner. The three-body electron-ion recombination energy can be converted into radiation in the process of radiative electron-ion recombination ($e + A^+ \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$). The cross section of this process is relatively low, and it can be competitive with three-body electron-ion recombination only when the plasma density is low. If $dn_e/dt=0$ an equilibrium condition can be established; if $dn_e/dt \neq 0$, then ionization ($dn_e/dt > 0$) or three-body recombination ($dn_e/dt < 0$) prevails and departure from equilibrium occurs [40]. The second derivative of $Y=dn_e/dt$ with respect to the electron number density is given by

$$\frac{d^2 Y}{dn_e^2} = -6k_{\text{rec}} n_e. \quad (2.11)$$

The recombination time can be determined by the value of the rate constant of the recombination process as $t_{\text{rec}}=1/(n_e^2 \cdot k_{\text{rec}})$ [41]. In summary, the process of plasma initiation essentially consists in the formation of free or quasi-free electrons by interplay of MPI and EII. Therefore, two mechanisms MPI and EII can initiate a conventional LIB plasma formation. After the LIB plasma formation, the temporal growth is governed by the equation (2.7). The recombination of these two source terms (MPI and EII) and three sink terms (electron attachment, electron recombination and electron diffusion) controls the development of the conventional LIB plasma. The decrease of n_e is mainly due to the so-called radiative recombination and the three-body recombination processes in which a third body may be either a heavy particle or an electron. These mechanisms that directly affect the temporal development of the LIB plasma, determine the necessary spectroscopic techniques required to spectrally resolve elemental species inside the LIB plasma.

2.2.3. Optical Breakdown: Threshold Intensities

The minimum power density required to form a plasma is called the breakdown threshold; different types of lasers, samples, and environmental conditions will have

different breakdown thresholds. Breakdown thresholds of solids and liquids are usually much lower than those for gases. The principal method of investigation has been to measure the beam intensity required for electron liberation and the minimum intensity needed to produce the breakdown as a function of the radiation wavelength and pressure of a variety of gases. Precise measurements of the intensities of laser radiation required to release initiatory electrons or to lead to breakdown are made only with the greatest difficulty. The difficulties arise on account of the imprecise definition of the extent of the focal region and inaccurate knowledge of the spatial-temporal characteristics of the beam intensity within the focal region, which, in turn, lead to uncertainties in the absolute value of the instantaneous radiation intensity. The parameters which characterize a focused laser beam are its polarization, wavelength, line width, duration, divergence and the temporal and spatial distribution of intensity. For a given pulse, these are functions of the laser and focusing system governed by the mode structure within the laser cavity, by the aberration functions of the lens or focusing mirror, and by the beam diameter at the lens or mirror. In specifying the electron liberation or breakdown threshold intensities all these factors should ideally be specified, but, regrettably, in the literature, there are often inadequate details and essential features of experimental procedures are frequently omitted. In consequence, many published data are of little value, serving merely to indicate orders of magnitude and broad trends only rather than absolute values in well-defined conditions. For these reasons data published by various workers are often contradictory, and reliable interpretation is sometimes difficult to make.

For gases to breakdown, a certain concentration of electrons has to be reached before the end of the laser pulse. Laser-induced breakdown is frequently defined [5, 30] as an electron density multiplication during the laser pulse by a factor of 10^{13} corresponding to 43 electron generations. In fact, multiplying the natural electron density by 10^{13} leads to $n_e \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ which is the electron density of plasmas at the atmospheric pressure for which electron-ion IB dominates electron-neutral IB. With respect to electron-neutral IB, the electron-ion IB has a much higher efficiency as consequence of the long range Coulomb interaction, and a plasma with an electron density $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ is quasi instantaneously completely ionized. The condition for the optical breakdown is taken to occur when the number density of the induced electrons equals the critical density for the laser wavelength. The critical plasma density

$$n_{e,\text{cr}} [\text{cm}^{-3}] = m \omega^2 / 4\pi e^2 \cong 1.1 \times 10^{21} / \lambda^2 [\mu\text{m}] \quad (2.12)$$

is the density where the electron plasma frequency equals the laser frequency ($n_{e,\text{cr}} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for CO_2 laser). When the electron density exceeds the critical density the sample is not transparent any more. Energetic electrons produce excited species through impact excitation, dissociation and ionization of gas molecules. According to the microwave theory [22], electrons gain energy from the laser radiation field by elastic collisions with neutral atoms at the rate:

$$(d\mathcal{E} / dt)_{\text{gain}} = (e^2 F_E^2 / m) \cdot [v_c^2 / (\omega^2 + v_c^2)], \quad (2.13)$$

where F_E and ω are the root-mean-square electric field and angular frequency of the radiation and ν_c is the electron-neutral collision frequency.

Several models have been developed to describe the optical breakdown and to compute the breakdown threshold. Chan *et al.* [30] proposed a model based on the energy balance of electrons neglecting their energy distribution. According to this work, breakdown occurred if the laser heating of electrons by IB induces a gain of electron energy that overcomes the energy losses. Thus, one requires a laser power density (power threshold density)

$$I_{\text{las}} \geq \frac{m c I_p}{4\pi\epsilon^2 \ln 2} \frac{\omega^2 + \nu_c^2}{\nu_c} \left[\frac{43}{\tau_p} \ln 2 + \frac{D_e}{\Lambda^2} + \frac{2m \langle \epsilon \rangle \ln 2 \nu_c}{M I_p} + \left(\alpha + \frac{\beta}{\Lambda^2} \right) \nu_c \right], \quad (2.14)$$

where m and e are the mass and charge of electrons, c is the light velocity, and I_p and M are the ionization potential and the atomic mass of the gas. The terms ω , ν_c , τ_p , D_e , Λ and $\langle \epsilon \rangle$ are the laser frequency, effective electron-neutral collision frequency, laser pulse duration, diffusion coefficient, diffusion length and average electron energy, respectively. The terms α (dimensionless) and β (length²) are two parameters, which depend on the atomic structure of the gas. The terms inside the brackets represent various loss terms. The first term in the brackets stands for the generation of 43 electrons necessary for the breakdown. The second, third, and fourth terms take into account the electron energy loss due to diffusion out of the focal volume, elastic and inelastic collisions, respectively. The loss due to electron attachment is very low and therefore, not considered in Eq. (2.14). The losses due to elastic and inelastic collisions are proportional to ν_c that increases linearly with the gas pressure p . At a low pressure, collisional loss can be neglected and electron heating by IB varies linearly with p according to $\nu_c^2 \ll \omega$. Thus, the threshold decreases with p in the low-pressure range. When increasing p to sufficiently high values, the collisional losses overcome the terms of electron generation and diffusion loss. If $\nu_c^2 \ll \omega$ still holds, both gain and loss terms are proportional to p and the threshold is pressure independent. In the high pressure range ($\nu_c^2 \gg \omega$) the gain by IB diminishes as p^{-1} and the threshold increases. Thus, it exists an optimum pressure for which the optical breakdown threshold is minimum. According to Eq. (2.14), the breakdown power threshold density in general is directly proportional to the ionization potential of the gas. Moreover, the breakdown threshold passes through a minimum at the pressure at which laser angular frequency ω is equal to the effective electron-neutral collision frequency ν_c , as indicated by the term outside the brackets. Depending on their relative magnitudes, breakdown may be termed to be limited, diffusion limited or attachment limited [43].

In MPI process, from Eq. (2.5), the breakdown threshold flux intensity F_{th} is

$$F_{\text{th}} = \frac{1}{\sigma \tau_l} \left[\frac{n_{e,\text{cr}} \tau_l (n-1)!}{N_0 p \tau_p} \right]^{1/n}, \quad (2.15)$$

where $n_{e,\text{cr}}$ is the critical number density of electrons for gas breakdown (about 10^{16} electrons/cm³), N_0 is the number of atoms in a volume of gas at pressure p of one

atmosphere, τ_1 is the mean lifetime of an excited species and τ_p is the duration of laser pulse. From Eq. (2.15) the breakdown threshold flux intensity depends on gas pressure as $p^{-1/n}$.

Time-limited breakdown occurs if the first term in the brackets dominates, that is when the laser pulse duration τ_p is so short that the growth rate of electron density required to induce a visible breakdown exceeds any losses. Thus, the threshold power density varies inversely with pulse duration and the breakdown is determined by the product of the intensity times the pulse duration. Diffusion-limited processes occur when the second term in the brackets dominates, that is for the gas breakdown to take place in a small focal volume at low gas pressure. The breakdown power density threshold in this case decreases as Λ^{-2} with the focal size and it also decreases as p^{-2} with the gas pressure in the range of pressure so that $\omega \gg \nu_c$. The third and fourth terms are the attachment and elastic collision losses. They are relatively unimportant and are dependent on the type and masses of the gas. For inert gases, the attachment loss can be completely neglected. The last term is the energy loss due to inelastic collision, and it should be important for molecular gases because the large number of excited states they possess. Because the attachment rate and collision frequency are assumed to be proportional to the gas pressure p , these three terms are independent of the gas pressure. At low pressure and in particular for small waist, the electron diffusion out of the focal volume is the dominating loss term. The electron diffusion length Λ can be estimated assuming a focal volume of cylindrical shape with radius $r = f \times \theta / 2$ and length

$$l = (\sqrt{2} - 1) \frac{f^2 \theta}{d}, \quad (2.16)$$

where f is the focal length of the focussing lens, θ the angle of laser beam divergence, and d the laser beam diameter incident on the lens. For a Gaussian laser beam, one has

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{2.405}{r} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{l} \right)^2, \quad (2.17)$$

For a large numerical opening ($\geq f/5$), Eq. (2.17) is simplified to $\Lambda = r/2.405$. Using this expression with r from Eq. (2.17) and computing the electron diffusion coefficient as

$$D_e = \frac{2 \langle \epsilon \rangle}{3m \nu_{\text{eff}}}, \quad (2.18)$$

the energy loss due to electron diffusion can be evaluated. With respect to the loss due to elastic collisions, the energy loss by diffusion can be neglected if

$$\nu_{\text{eff}} \gg \frac{4.81 \sqrt{I_p M}}{\sqrt{3mf\theta}}. \quad (2.19)$$

A large dispersion of breakdown threshold values exists in literature. It is attributed to the large number of parameters on which the optical breakdown depends. Several mechanisms have been found to reduce the threshold of optical breakdown. Smith and Haught [44] observed threshold lowering by Penning effect during the ruby laser breakdown in a high-pressure Ar atmosphere when adding 1% Ne. The phenomenon was due to Ar ionization by collisions with excited Ne atoms, which were produced by a resonant excitation process. However, the threshold lowering was at maximum of about 50% [44]. For CO₂ laser radiation, a resonant excitation process can be excluded because of the small photon energy and the Penning effect does not contribute to the optical breakdown threshold lowering in the far IR spectral range. For laser radiation of sufficiently high photon energy, the presence of impurities with low ionization energy lead to threshold lowering [45] attributed to multiphoton ionization. However, this effect is not observed for CO₂ laser radiation. Gas impurities with the lowest ionization potential like hydrocarbon radicals require at least the simultaneous absorption of more than 50 photons what are a process of vanishing probability. Contrarily, molecular species such as hydrocarbon or other radicals brake the ionization avalanche. They have many vibrational and rotational excitation levels, which cause electron energy loss by inelastic collisions.

Several authors [46,47] reported threshold lowering when initiating the breakdown by ablation of a solid target. A threshold reduction by a factor of 10² was observed for CO₂ laser radiation [46]. The threshold lowering was explained by shock wave generation as an effect of strong material ablation. The shock wave heats up the surrounding gas which is instantaneously transformed in a strongly ionized plasma. The optical breakdown from solid material ablation has been shown to be a multistage plasma initiation process that is characterized by three thresholds [47]: (i) the material ablation threshold I_{vap} ; (ii) the breakdown threshold of the evaporated material I_{vap}^* ; and (iii) the breakdown threshold of the surrounding gas I_{gas}^* . It is noted that I_{vap}^* and I_{gas}^* are the thresholds of preionized vapour and gas, respectively. For the case of CO₂ laser ablation, the initial ionization stage of the ablated material vapour is $n_e/n_{\text{vap}} < 10^{-5} - 10^{-4}$ [47], n_{vap} being the ablated material vapor density. As a consequence of preionization, the number of electron generations necessary for complete ionization is strongly reduced ($\ll 43$). Thus, the electron generation term can be neglected in Eq. (2.14). The diffusion loss can be also neglected according to the relative large volume preionized by the shock wave. In the case of rare gases, the loss by inelastic collisions is much smaller than that due to elastic collisions and the avalanche ionization is determined by the balance between IB heating of electrons and losses by elastic collisions. The breakdown threshold (in W×cm⁻²) given by Eq. (2.14) is simplified to [47].

2.2.4 Laser-Plasma Interaction

The interaction between the laser radiation and the free electrons of the plasma is described by the Drude model considering the electron motion in the laser field as a harmonic oscillator. For collision frequencies $\omega_p^2 \gg \nu_c^2$, where ω_p is the plasma frequency, the dielectric constant is given by $\epsilon \approx 1 - \omega_p^2/\omega^2$, where ω is the laser frequency. Optical breakdown in gases at the atmospheric pressure leads to an electron density equal to the critical density. In the region where the critical density is reached,

the plasma frequency is equal to the laser frequency and $n=0$. The plasma is thus completely reflecting in the corresponding zone. Only a few authors have investigated the laser beam reflection by the plasma. In fact, the studies show that breakdown plasmas reaching the critical density absorb most of the incident laser energy [48-50]. The fraction of reflected radiation is small because of strong absorption in the zone next to the plasma sheet of critical density. Donaldson *et al.* [49] showed that 80% of incident laser energy is absorbed in a zone of weak thickness where the electronic density vary from $0.83 n_{e,cr}$ to $n_{e,cr}$, when generating breakdown with a (Nd:YAG) laser of $\tau_p=35$ ps and $I_W=10^{14}$ W \times cm $^{-2}$. Offenberger and Burnett [48] measured the reflected and transmitted power of TEA-CO $_2$ laser pulses during the breakdown in hydrogen. The reflected power is always below 2% of the incident laser power. The major absorption mechanism of CO $_2$ laser radiation during breakdown ignition is electron-neutral IB. Once strongly ionized plasma is formed, the electron impact ionization or electron-ion IB dominates due to the long range Coulomb interaction between charged particles.

Several experimental and theoretical studies have been performed to investigate the IB effect. The IB process involves the absorption of photons by free electrons, which gain energy from the laser beam during collisions with neutral and ionized atoms, thus promoting vapour ionization and excitation through electron collisions with excited- and ground-state neutrals. IB due to electron–neutral interaction is usually one or two orders of magnitude smaller than that due to electron–ion interaction when the ion density is high. Nevertheless, the electron-neutral interaction can be of importance in weakly ionized vapours. However, in this last case the vapour behaves like a thin medium and the absorption is very low. Among numerous expressions for the determination of the IB absorption coefficient [2,5] the formula

$$\alpha_{IB} = 3.69 \times 10^8 \frac{n_e^2 \sum_i f_i Z_i^2}{\sqrt{T_e} \nu^3} \left(1 - e^{-h\omega / 2\pi k_B T}\right), \quad (2.20)$$

proposed by Spitzer [51] is used by many authors to estimate the laser energy absorption by the plasma. Here, T_e and n_e are in K and cm $^{-3}$, respectively. The factors f_i are the fractional abundances of ions, Z_i the corresponding ion charge. Equation (2.20) shows that the IB process is less efficient in the UV than in the visible and IR part of the light spectrum. Nevertheless, the IB absorption coefficient depends both on the vapour/plasma degree of ionization and on the effectiveness of the vaporization process. Thus, the actual effectiveness of the IB absorption process results from several factors, which involve the target thermo-physical properties and the interaction of the laser beam with the evaporated species (i.e. the ionization potential and electronic structure of the evaporated atoms). In particular, electrons generated by both MPI and electron impact ionization can participate in the IB absorption process. However, electrons directly evaporated from the target can give an effective contribution to IB absorption in the early stages of the laser–target interaction.

In the case of CO $_2$ laser radiation, one has $(1 - e^{-h\omega/2\pi k_B T}) \approx h\omega/2\pi k_B T$ and Eq. (2.20) simplifies for singly ionized plasma to

$$\alpha_{\text{IB}} = 1.8 \times 10^{-35} \frac{n_e^2}{T_e^{3/2}}, \quad (2.21)$$

where α_{IB} is in cm^{-1} and T_e is in eV. This equation shows that the efficiency of IB absorption decreases with increasing electron temperature. At high plasma temperatures, other absorption mechanisms dominate. These have been made in evidence during studies of laser-plasma interaction related to thermonuclear fusion using power densities several orders of magnitude higher than breakdown thresholds. In IR laser-ablation processes, primary electrons coming from vaporization are able to absorb laser photons by IB even at very low electron density. For example, at the CO_2 laser wavelength α_{IB} can be higher than 10^{-19} cm^{-2} at very low plasma temperature and electron density. At a laser intensity of 10^7 W cm^{-2} , the product of cross section and photon flux gives a probability of $\approx 50\%$ for an IB photon absorption in 10 ns. This leads to strong electron heating and breakdown ionization even at very low laser intensity. Due to this high absorption of infrared radiation into the nascent laser plasma, it is not possible to efficiently couple energy to the target and the ablated vapour density and ablation depth remain low even at higher laser intensity [47]. In visible and UV laser-ablation processes, IB absorption is less efficient, but direct MPI of excited atoms in the vapour can play a significant role.

2.2.5. Absorption wave Propagation

After breakdown ignition, the strongly absorbing plasma will propagate in the direction opposite to the laser beam. The absorption wave formation has been observed in many experiments using CO_2 laser sources [46]. The theoretical analyses of optical breakdown and absorption wave propagation performed by Raizer [2] using a hydrodynamic model have been widely accepted and became a standard theory in the field. According to this model, the laser-induced absorption waves propagate by the following stepwise mechanisms: (i) A small plasma zone is heated up by the laser beam. It reaches the critical density and strongly absorbs the laser radiation. (ii) The electron density in the adjacent zones increases. (iii) The adjacent preionized zone that is irradiated by the laser beam is heated up and becomes absorbent. Thus, the strongly absorbing plasma zone propagates in the direction opposite to the laser beam.

Three different propagation modes are distinguished. The breakdown wave is characterized by the following propagation mechanism:

(i) breakdown initially occurs in the region of the highest laser power density and later in the zones of lower power density. The expansion of high pressure plasma compresses the surrounding gas and drives a shock wave. Thus, the breakdown propagates in the direction opposite to the laser beam. The plasma also tends to expand back along the beam path toward the laser, a phenomenon known as moving breakdown. The velocity of the breakdown wave is given by

$$v_{\text{bw}} = \frac{w_0}{\tau_p \text{tg}\varphi}, \quad (2.22)$$

where w_0 and φ are the minimum radius and opening angle of the focused laser beam, respectively. For example, for our typical experimental conditions with the CO₂ laser, taking $w_0=0.05$ cm, $\tau_p=100$ ns and $\text{tg}\varphi=0.2$, the breakdown wave propagates with $v_{\text{bw}}=2.5 \times 10^6$ cm/s;

(ii) Propagation through the detonation wave mechanisms occurs when rapid heating of the gas in the region of strong absorption induces a spherical shock wave. The latter propagates into the surrounding gas that is heated and preionized. The part of the preionized gas that is further illuminated by the laser beam absorbs the laser radiation and becomes opaque. Thus, the absorption zone follows the shock wave. The propagation velocity of the detonation wave is given by

$$v_{\text{bw}} = \left[2(\gamma^2 - 1) \frac{I_{\text{W}}}{\rho_0} \right]^{1/3}, \quad (2.23)$$

where γ and ρ_0 are respectively, the adiabatic constant of the gas and the specific mass. The specific energy that is injected into the gas is

$$\varepsilon_{\text{bw}} = \frac{\gamma}{(\gamma^2 - 1)(\gamma + 1)} v_{\text{bw}}^2. \quad (2.24)$$

It is noted that detonation wave propagation velocity and injected specific energy are independent of the atomic structure of the gas. The gas influences the detonation wave propagation only through its specific mass and adiabatic constant. Thus, a change of gas nature is equivalent to a pressure variation if γ is unchanged. Consequently, the detonation wave propagation velocity in Ar is equal to that in Xe at three times a lower pressure. For Xe at atmospheric pressure and $I_{\text{W}}=10^8$ W cm⁻², the detonation wave propagates with a velocity of 6×10^5 cm s⁻¹ and heats up the gas to a temperature of 28 eV. The temperature is obtained by assuming an ideal gas, for which the specific energy is related to the temperature by $\varepsilon_{\text{bw}}=(3/2) k_{\text{B}} T N_{\text{A}}/M$. Here, k_{B} , T , N_{A} and M are Boltzmann's constant, plasma temperature, Avogadro's constant and mass, respectively.

(iii) For $I_{\text{W}} > 10^{10}$ Wcm⁻², the plasma is heated up to $T < 10^2$ eV. According to the high temperature, the plasma strongly radiates in the UV and soft X-ray spectral range ionizing thus the surrounding gas. Once preionized, the gas in the zone illuminated by the laser beam absorbs the laser radiation and a laser sustained radiation wave propagates in the direction opposite to the laser beam. The dominating propagation mechanism of the absorption wave depends on the experimental conditions. Breakdown waves are formed in the case of very small opening angle of the focused laser beam, whereas radiation waves occur at very high laser power density. For moderate power density and sufficiently wide opening angle, the optical breakdown propagates as a detonation wave.

A portion of the laser pulse energy is absorbed by the expanding plasma generating three different types of waves: (i) laser-supported combustion (LSC) waves; (ii) laser-supported detonation (LSD) waves; and (iii) laser-supported radiation (LSR) waves [40]. They differ in their predictions of opacity and energy transfer properties of

the plasma to the surrounding gas. At low-power laser regime ($I_w < 1 \text{ MW/cm}^2$), LSC waves are produced, which comprise of a precursor shock, that is separated from the absorption zone and the plasma. The shock wave results in an increase in the ambient gas density, temperature and pressure, whereas the shock edges remain transparent to the laser light. At medium-power laser regime ($1 \text{ MW/cm}^2 < I_w < 4 \text{ GW/cm}^2$), the precursor shock is sufficiently strong and the shocked gas is hot enough to begin absorbing the laser radiation without requiring additional heating by energy from the plasma. The laser absorption zone follows directly behind the shock wave and moves at the same velocity. In this case, a LSD wave is produced and has been modelled by several authors [2-3]. The propagation of the LSD wave is controlled by the absorption of the laser energy. At high-power laser regime ($I_w > 4 \text{ GW/cm}^2$), the plasma is so hot that, prior to the arrival of the shock wave, the gas is heated to temperatures at which laser absorption begins. Laser radiation is initiated without any density change and the pressure profile results, mainly from the strong local heating of the gas rather than from propagating shock wave. The LSR wave velocity increases much more rapidly with irradiance than those of the LSC and LSD waves.

2.3. Laser-Ablation plasmas

The interest in laser-ablation plasmas is due to the fact that both fundamental aspects of laser-solid interaction and consequent plasma generation, and applied techniques in material processing technology and sample elemental analysis are involved. In particular, plasmas evaporated by irradiating solid targets with nanosecond laser pulses are widely used for the deposition of thin solid films, and the technique has been applied successfully to a wide range of materials [52]. In the analysis of laser-ablation processes it is useful to consider that laser light absorption and the resulting simultaneous target heating, vaporization and plasma formation take place much faster than the expansion of the ablated material [53]. Under these assumptions the laser-ablation process can be divided schematically into two stages: (i) Evaporation of the solid target and formation of the laser plasma; (ii) Expansion of the ablated vapor cloud in vacuum or into a background gas.

The interaction of high-intensity laser pulses with a solid target involves laser-solid interaction and plasma formation. When the process occurs at low laser irradiance, the vapor produced by the laser pulse behaves like a thin medium and the laser beam passes nearly unattenuated through the vapor. At high laser irradiance, the vapor temperature is high and atomic excitation and ionization are produced. In this case the vapor absorbs the incident laser radiation leading to breakdown and plasma formation. At low fluences, the main physical processes involve heat conduction, melting and vaporization of the target. At high energies, the plasma density can be so high that an efficient shielding of the target occurs. In this case the properties of the laser-ablation process are influenced by both laser-plasma interaction and plasma dynamics. Laser ablation with femtoand picosecond laser pulses can be considered as a direct solid-vapor transition, due to the fact that at very short time scales thermal conduction into the target can be neglected. On the contrary, in nanosecond laser ablation of solids, the absorbed laser energy first heats up the target to the melting point and then to the vaporization temperature. In this case evaporation occurs from the liquid metal, and heat

conduction into the solid target is the main source of energy loss. The vaporization process can be described by using the one-dimensional heat flow equation,

$$\rho \cdot c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \alpha A I_0 \exp(-\alpha z), \quad (2.25)$$

where T , ρ , c , k and A are temperature, mass density, specific heat, thermal conduction and surface absorbance of the target, respectively and z is the coordinate normal to the target surface. In this equation α and I_0 are the laser absorption length and the intensity of the incident laser pulse. An exact solution of this equation is very difficult to find by considering the nonlinear boundary condition for vaporization and the presence of a moving solid-liquid interface. Consequently, numerical approaches are always considered. To estimate the order of magnitude of the laser fluence threshold for vaporization, simple approximated energy balance considerations can be applied. For nanosecond laser pulses and metallic targets, the heat penetration depth L_{th} fulfills the condition $L_{th} \gg 1/\alpha$, being $L_{th} \approx (2 D \tau_p)^{1/2}$ where $D=k/\rho c$ is the heat diffusion coefficient. Then, the absorbed energy is stored in a layer with a thickness of the order of L_{th} because there is enough time for thermal wave propagation into the target. For metals, it is necessary much more energy to vaporize than to melt and evaporation occurs when the energy per unit volume absorbed into the vaporized layer becomes larger than the latent heat of evaporation per unit volume. The minimum energy above which appreciable evaporation occurs F_{th} is given approximately by the energy needed to melt a surface layer of the order of L_{th} :

$$F_{th} = \frac{\rho c (T_m - T_0) L_{th}}{A}, \quad (2.26)$$

where T_m and T_0 are the melting and initial target temperature, respectively. The fluence threshold grows as $(\tau_p)^{1/2}$ and depends on the thermal and optical properties of the target.

3. LIB PLASMA ANALYSIS

In contrast to conventional spectroscopy, where one is mainly concerned with the structure of an isolated atom and molecule, the radiation from the plasma also depends on the properties of the plasma in the intermediate environment of the atomic or molecular radiator. This dependence is a consequence of the long-range Coulomb potential effects which dominate the interactions of ions and electrons with each other and with existing neutral particles. These interactions are reflected in the characteristic radiations in several ways. They can control population densities of the discrete atomic states, spectral shift and broadening by Stark effect, decrease of ionization potentials of the atomic species, cause continuum radiation emissions and emission of normally forbidden lines. Generally, the radiation emitted from self-luminous plasma can be divided into bound-bound, bound-free, and free-free transitions.

3.1. Local Thermodynamic Equilibrium (LTE)

Plasma description starts by trying to characterize properties of the assembly of atoms, molecules, ions and electrons rather than individual species. If thermodynamic equilibrium exists, then plasma properties can be described through the concept of temperature. Thermodynamic equilibrium is rarely complete, so physicists have settled for a useful approximation, local thermodynamic equilibrium (LTE). In LTE model, it is assumed that the distribution of population densities of the electrons is determined exclusively through collisional processes and that they have sufficient high rate constants so that the distribution responds instantaneously to any change in the plasma conditions. In such a circumstances each process is accompanied by its inverse and these pairs of processes occur at equal rates by the principle of detailed balance. Thus, the distribution of population densities of the electrons energy levels is the same as it would be in a system in complete thermodynamic equilibrium. The population distribution is determined by the statistical mechanical law of equipartition among energy levels and does not require knowledge of atomic cross sections for its calculation. Thus, although the plasma density and temperature may vary in space and time, the distribution of population densities at any instant and location in space depends entirely on local values of density, temperature, and chemical composition of plasma. If the free electrons are distributed among the energy levels that are available for them, their velocities have a Maxwellian distribution

$$dn_v = n_e 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T_e} \right) v^2 dv, \quad (3.1)$$

where n_e is the electron density, m is the electron mass, k_B is the Boltzmann constant, T_e is the electron temperature and v is the electron velocity. For the bound levels the distributions of population densities of neutrals and ions are given by the Boltzmann (3.2) and Saha (3.3) equations

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T_e} \right), \quad (3.2)$$

$$\frac{N_{z+1,k} n_e}{N_{z,k}} = \frac{g_{z+1,k}}{g_{z,k}} 2 \left(\frac{2\pi m k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{p_{z,k}}}{k_B T_e} \right), \quad (3.3)$$

where N_i , N_j , $N_{z+1,k}$ and $N_{z,k}$ are the population densities of various levels designated by their quantum numbers j (upper), i (lower) and k (the last for the ground level) and ionic charge z and $z+1$. The term $g_{z,i}$ is the statistical weight of the designated level, E_j and E_i are the energy of the levels j and i and $I_{p_{z,k}}$ is the ionization potential of the ion of charge z in its ground level k . Equations (3.1)-(3.3) describe the state of the electrons in an LTE plasma. For complete LTE of the populations of all levels, including the ground state, a necessary condition is that electron collisional rates for a given transition exceed the corresponding radiative rates by about an order of magnitude [54]. This condition gives a criterion [55] for the critical electron density of the level with energy $\Delta E = E_j - E_i$

$$n_{e,cr} \geq \frac{5}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 z^7 \left(\frac{\Delta E}{z^2 E_H} \right)^3 \sqrt{\left(\frac{k_B T_e}{z^2 E_H} \right)} \cong 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} (\Delta E)^3, \quad (3.4)$$

where α is fine-structure parameter, a_0 is Bohr radius, and E_H is the hydrogen ionization potential. In the numerical relationship of Eq. (3.4), $n_{e,cr}$ is given in cm^{-3} , T_e in K and ΔE (energy difference between the two neighboring states) in eV. Many plasmas of particular interest do not come to close to complete LTE, but can be considered to be only in partial thermodynamic equilibrium in the sense that the population of sufficiently highly excited levels are related to the next ion's ground state population by Saha-Boltzmann relations, respective to the total population in all fine-structure levels of the ground state configuration [54]. For any atom or ion with simple Rydberg level structure, various criteria were advanced for the minimum principal quantum number n_c for the lowest level, often called thermal or collision limit, for which partial thermodynamic equilibrium remains valid to within 10%. One criterion with quite general validity is given by Griem [55]:

$$n_{e,cr} \approx \left[\frac{10 z^7}{2\sqrt{\pi} n_c} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \right]^{2/17} \left(\frac{k_B T_e}{z^2 E_H} \right)^{1/17} \approx 7 \times 10^{18} z^6 n_c^{-17/2} \frac{k_B T_e}{E_H}. \quad (3.5)$$

3.2 Line Radiation and Continuum radiation

Line radiation from plasma occurs for electron transitions between the discrete or bound energy levels in atoms, molecules or ions. In an optically thin plasma of length l along the line of sight [56], the integrated emission intensity I_{ji} of a spectral line arising from a transition between bound levels j and i is given by

$$I_{ji} = \frac{A_{ji} h \nu_{ji}}{4\pi} \int N_j ds = h \nu_{ji} A_{ji} N_j l, \quad (3.6)$$

where N_j is the population density of the upper level j , $h \nu_{ji}$ is the photon energy (energy difference between levels j and i), and A_{ji} is the spontaneous transition probability or Einstein A coefficient. The integration is taken over the depth of plasma viewed by the detector, and the intensity of radiation is measured in units of power per unit area per unit solid angle. Transition probabilities can be sometimes expressed via the oscillator strength f_{ji} . This is defined as the ratio of the number of classical oscillators to the number of lower state atoms required to give the same line-integrated absorption [57]. Its relationship to the Einstein coefficient is

$$f_{ji} = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{mc^3}{8\pi^2 \nu_{ji}} \frac{g_j}{g_i} A_{ji}. \quad (3.7)$$

The usefulness of f_{ji} is that it is dimensionless, describing just the relative strength of the transition. The detailed values of A_{ji} , g_i , and g_j can be obtained from reference compilations or from electronic databases, i.e by NIST [58].

The origins of continuum radiation are both bound-free and free-free transitions. Free-free emission or IB radiation is due to the interaction of free electrons with positively charged ions. In free-bound emission (recombination radiation), a free electron is captured by an ion in a bound level. The energy of the given off photon is the difference between original energy of the electron and its new energy in whatever level of whatever atom it ends up. Since this difference may have any value, the result of many free-bound transitions is a continuous spectrum. Transitions between two free energy levels can occur in plasmas increasing the energy exchanges of charged particles. Classically, this takes place because a moving charge radiates when it is accelerated or retarded. For most cases of practical importance, these free-free transitions are classified as bremsstrahlung or cyclotron spectra. In bremsstrahlung, the acceleration of charged particle takes place via the Coulomb field of charged particles. In cyclotron radiation, the acceleration is due to the gyration of charged particles in a magnetic field. The total continuum radiation at any particular frequency $I(\nu)$ is the sum of the contributions from all such processes having components at the specified frequency. Thus

$$I(\nu)d\nu = \frac{1}{4\pi} \int n_e \sum_i N_i \left[\gamma(i, T_e, \nu) + \sum_p \alpha(i, j, T_e, \nu) \right] h\nu ds d\nu, \quad (3.8)$$

where $\gamma(i, T_e, \nu)$ is the atomic probability of a photon of frequency ν being produced in the field of an atom or ion (specified by i) by an electron of mean kinetic temperature T_e making free-free transition; $\alpha(i, j, T_e, \nu)$ is the corresponding probability where the electron makes a free-bound transition into a level j . As before, the integration is taken over the plasma depth s .

3.3. Line Broadening; Determination of Electron Number Density from Stark Broadening of Spectral Lines

The shape of the spectral lines in the LIB has been studied since the first observation of the laser-induced breakdown in early 1960s. It plays an important role for the spectrochemical analysis and quantification of the plasma parameters. The observed spectral lines are always broadened, partly due to the finite resolution of the spectrometers and partly to intrinsic physical causes. In addition, the center of the spectral lines may be shifted from its nominal central wavelength. The principal physical causes of the spectral line broadening are the Doppler, resonance pressure, and Stark broadening. There are several reasons for this broadening and shift. These reasons may be divided into two broad categories: broadening due to local conditions and broadening due to extended conditions. Broadening due to local conditions is due to effect which hold in a small region around the emitting element, usually small enough to assure LTE. Broadening due to extended conditions may result from changes in the spectral distribution of the radiation as it traverses its path to the observer. It also may result from the combining of radiation from a number of regions, which are far from each other.

The uncertainty principle relates the lifetime of an excited state (due to the spontaneous radiative decay) with the uncertainty of its energy. This broadening effect produces an unshifted Lorentzian profile. The FWHM of natural broadening for a transition with a natural lifetime of τ_{ji} is: $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{N}} = \lambda^2 / \pi c \tau_{ji}$. The natural lifetime τ_{ji} is dependent on the probability of spontaneous decay: $\tau_{ji} = 1/A_{ji}$. Natural broadening is usually very small compared with other causes of broadening.

The Doppler broadening is due to the thermal motion of the emitting atoms, molecules or ions. The atoms in a gas which are emitting radiation will have a distribution of velocities. Each photon emitted will be "red" or "blue" shifted by the Doppler effect depending on the velocity of the atom relative to the observer. The higher the temperature of the gas, the wider the distribution of velocities in the gas. Since the spectral line is a combination all of the emitted radiation, the higher the temperature of the gas, the broader will be the spectral line emitted from that gas. This broadening effect is described by a Gaussian profile and there is no associated shift. For a Maxwellian velocity distribution the line shape is Gaussian, and the FWHM may be estimated as (in Å):

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{D}} = 7.16 \times 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \sqrt{T/M}, \quad (3.9)$$

being λ the wavelength in Å, T the temperature of the emitters in K, and M the atomic mass in amu.

The presence of nearby particles will affect the radiation emitted by an individual particle. There are two limiting cases by which this occurs: (i) Impact pressure broadening: The collisions of other particles with the emitting particle interrupt the emission process. The duration of a collision is much shorter than the lifetime of the emission process. This effect depends on both the density and the temperature of the gas. The broadening effect is described by a Lorentzian profile and there may be an associated shift. (ii) Quasistatic pressure broadening: The presence of other particles shift the energy levels in the emitting particle, thereby altering the frequency of the emitted radiation. The duration of the influence is much longer than the lifetime of the emission process. This effect depends on the density of the gas, but is rather insensitive to temperature. The form of the line profile is determined by the functional form of the perturbing force with respect to distance from the perturbing particle. There may also be a shift in the line center. Pressure broadening may also be classified by the nature of the perturbing force as follows: (i) *Linear Stark broadening* occurs via the linear Stark effect which results from the interaction of an emitter with an electric field, which causes a shift in energy which is linear in the field strength ($\sim E$ and $\sim 1/r^2$); (ii) *Resonance broadening* occurs when the perturbing particle is of the same type as the emitting particle, which introduces the possibility of an energy exchange process ($\sim E$ and $\sim 1/r^3$); (iii) *Quadratic Stark broadening* occurs via the quadratic Stark effect which results from the interaction of an emitter with an electric field, which causes a shift in energy which is quadratic in the field strength ($\sim E^2$ and $\sim 1/r^4$); (iv) *Van der Waals broadening* occurs when the emitting particle is being perturbed by Van der Waals forces. For the quasistatic case, a Van der Waals profile is often useful in describing the profile. The energy shift as a function of distance is given in the wings by e.g. the Lennard-Jones potential ($\sim E$ and $\sim 1/r^6$).

Stark broadening of spectral lines in the plasma occurs when an emitting species at a distance r from an ion or electron is perturbed by the electric field. This interaction is described by the Stark effect. The linear Stark effect exists for hydrogen and for all other atoms. Stark broadening from collisions of charged species is the primary mechanism influencing the emission spectra in LIBS. Stark broadening of well-isolated lines in the plasma can be used to determine the electron number density $n_e(\text{cm}^{-3})$. In the case of a non-H-like line, an estimation of the Stark width (FWHM) and line shift of the Stark broadened lines is given as [54-57]:

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{Stark}} = 2W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} (1 - BN_D^{-1/3}) W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right), \quad (3.10)$$

$$\Delta\lambda^{\text{Shift}} = D\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \pm 2A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} (1 - BN_D^{-1/3}) W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right), \quad (3.11)$$

where W is the electron impact parameter or half-width, A is the ion impact parameter both in Å, B is a coefficient equal to 1.2 or 0.75 for ionic or neutral lines, respectively, D (in Å) is the electron shift parameter and N_D is the number of particles in the Debye sphere $N_D = 1.72 \times 10^9 T^{3/2} n_e^{-1/2}$. The electron and the ion impact parameters are functions of temperature. The first term on the right side of Eq. (3.10) refers to the broadening due to the electron contribution, whereas the second one is the ion broadening. The minus sign in Eq. (3.11) applies to the high-temperature range of those few lines that have a negative value of D/W at low temperatures. Since for LIB conditions Stark broadening is predominantly by electron impact, the ion correction factor can safely be neglected, and Eq. (3.10) becomes

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{Stark}} \approx 2W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right). \quad (3.12)$$

The coefficients W are independent of n_e and slowly varying functions of electron temperature. A comprehensive list of width and shift parameters W , A and D is given by Griem [55]. In the quasi-static approximation, the interaction between slowly moving ions and radiating species can be approximated by a perturbation which remains nearly constant over the whole time that the species are radiating. Hydrogen and hydrogen-like ions exhibit linear Stark effect. The FWHM (in Å) of a hydrogen or H-like ion spectral line, in the quasi-static approximation, is given by [54,55]

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{Stark}} = 8.16 \times 10^{-19} (1 - 0.7N_D^{-1/3}) \lambda_0^2 (n_2^2 - n_1^2) (Z_p^{1/3} - Z_e) n_e^{2/3}, \quad (3.13)$$

where λ_0 is the wavelength line centre, n_2 and n_1 are the principal quantum numbers of the upper and lower states, respectively, Z_p and Z_e are the nuclear charge on the perturbing ion and the emitting species (atom or ion) and n_e is the electron number density in cm^{-3} . Although the line shapes do depend on the electron contribution, the FWHM are generally insensitive. Eq. (3.13) represents a very good estimate of the Stark broadening in those hydrogenic lines that have not a strong undisplaced Stark component as for example L_β , L_δ , H_β (Balmer) and H_δ transitions. On the other hand, the

FWHM of hydrogenic lines with strong central Stark components are dominated by interactions of the electrons with the emitting hydrogenic species such as L_α and H_α transitions. Such lines have a Lorentzian line shape and the FWHM for L_α transition in the impact approximation is given by

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{Stark}} \approx 1.62 \times 10^{-17} \frac{n_e}{\sqrt{T}} \left(13.76 - \log \frac{n_e^{1/2}}{T} \right), \quad (3.14)$$

where $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^{\text{Stark}}$ is in Å, T is in K and n_e is in cm^{-3} . It is seen from Eqs. (3.13) and (3.14) that the ion broadening, in the quasi-static approximation, varies as $n_e^{2/3}$ and is independent of the temperature whereas the collisional broadening varies approximately as n_e and it is very much temperature dependent. It is to be noted the electron densities determined from Eqs. (3.13) and (3.14) are only crude estimations and one must compute the entire line profile to extract the total line width for an accurate estimation of n_e .

3.4. Determination of Excitation Temperature

The excitation temperature T_{exc} can be calculated according to the Boltzmann equation under the assumption of LTE (Section 3.1). The significance of this temperature depends on the degree of equilibrium within the plasma. For plasma in LTE, any point can be described by its local values of temperature, density, and chemical composition. By considering two lines λ_{ji} and λ_{nm} of the same species, characterized by different values of the upper energy level ($E_j \neq E_n$), the relative intensity ratio can be used to calculate the plasma excitation temperature

$$T_{\text{exc}} = \frac{E_j - E_n}{k_B \ln \left[\frac{I_{nm} \cdot \lambda_{nm} \cdot g_j \cdot A_{ji}}{I_{ji} \cdot \lambda_{ji} \cdot g_n \cdot A_{nm}} \right]}. \quad (3.15)$$

When selecting a line pair, it is advisable to choose two lines as close as possible in wavelength and as far apart as possible in excitation energy. This is to limit the effect of varying the spectral response of the detection system. The use of several lines instead of just one pair leads to greater precision of the plasma excitation temperature estimation. In fact, though the precision of the intensity values can be improved by increasing the signal intensity, the transition probabilities A_{ji} reported in the literature exhibit significant degree of uncertainty (5-50%). The excitation temperature can be calculated from the relative intensities of a series of lines from different excitation states of the same atomic or ionic species from the slope of the Boltzmann plot $\ln[I_{ji} \cdot \lambda_{ji} / g_j \cdot A_{ji}]$ versus E_j/k_B

$$\ln \left[\frac{I_{ji} \cdot \lambda_{ji}}{g_j \cdot A_{ji}} \right] = C - \frac{E_j}{k_B \cdot T_{\text{exc}}}, \quad (3.16)$$

where I_{ji} is the emissivity ($\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1}$) of the emitted $j \rightarrow i$ spectral line, λ_{ji} is the wavelength, $g_j=2J_j+1$ is the statistical weight, A_{ji} is the Einstein transition probability of spontaneous emission, E_j/k_B is the normalized energy of the upper electronic level and $C=\ln(hcN_j/4\pi Q(T))$ ($Q(T)$ is the partition function). The values of the λ_{ji} , g_j , A_{ji} and E_i for selected atomic or ionic lines can be obtained from the NIST Atomic Spectral Database [58]. A set of selected spectral lines can be chosen based on their relative strengths, accuracies and transition probabilities.

3.5. Ionization Degree of the Plasmas: Saha Equation

In plasma there is a continuous transition from gases with neutral atoms to a state with ionized atoms, which is determined by an ionization equation. The transition between gas and plasma is essentially a chemical equilibrium, which shifts from the gas to the plasma side with increasing temperature. Let us consider the first three different ionization equilibria of an atom A with successive ionization potentials (IP): $A \leftrightarrow A^+ + e + IP(A-I)$, $A^+ \leftrightarrow A^{2+} + e + IP(A-II)$, $A^{2+} \leftrightarrow A^{3+} + e + IP(A-III)$. For each ionization equilibrium, considering the atoms and ions in their ground electronic state, the LTE between ionization and recombination reactions at temperature T is described by the Saha equation

$$\frac{n_e \cdot N_i}{N_0} = \frac{g_e \cdot g_i}{g_0} \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-I_p/k_B T}, \quad (3.17)$$

where $n_e = N_i$ are the electron and ion densities in the different ionization equilibria in the second member of ionization equilibria. From this equation, ionization degree $n_e \cdot N_i / N_0$ can be estimated.

3.6. Laser parameters and focal properties

The variables that can influence the LIBS measurements are mainly the laser parameters (wavelength, energy, pulse duration, shot-to-shot energy fluctuations etc), focal properties, ambient conditions, physical properties of the sample and the detection window (delay time and gate width). Below we describe some parameters that affect the precision and accuracy of LIBS.

In LIBS a high-power laser is used to ablate or to breakdown a gaseous sample in the form of plasma. The primary energy related parameters influencing the laser-gas interaction are the laser peak power P_W (or radiant pulse energy per time, in W) and the laser peak intensity I_W (power density or irradiance; energy per unit area and time, W cm^{-2}) given by

$$P_W = E_W / \tau_{FWHM}, \quad (3.18)$$

$$I_W = P_W / \pi r^2, \quad (3.19)$$

where E_W (in J) is the pulse energy, τ_{FWHM} (in s) is the pulse duration at the FWHM and πr^2 is the focal spot area (cm^2). The fluence Φ_W (in J cm^{-2}) on the focused spot area, the photon flux density F_{ph} ($\text{photon cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), electric field F_E (V cm^{-1}) and pressure radiation p_R (Pa) are given by

$$\Phi_W = E_W / \pi r^2, \quad (3.20)$$

$$F_{ph} = I_W \lambda / hc, \quad (3.21)$$

$$F_E = \sqrt{I_W / c \epsilon_0}, \quad (3.22)$$

$$p_R = 2I_W / c, \quad (3.23)$$

where λ is the laser wavelength, h is the Planck constant, c is the speed of light, and ϵ_0 is the electric constant. In the equation (3.23) we suppose that the laser radiation is totally reflected and therefore the pressure radiation can be doubled. The laser peak intensity I_W , fluence, photon flux and electric field are inversely proportional to the focused spot area. For LIBS, the peak intensity I_W (and the other properties Φ_W , F_{ph} , F_E and P_R) that can be delivered to the sample is more important than the absolute value of the laser power. For the formation of plasma, the laser fluence needs to exceed the threshold value, typically of the order of several J cm^{-2} for a nanosecond laser pulse [59]. If the laser energy is very close to the breakdown threshold, the pulse-to-pulse fluctuations can cause the plasma condition to be irreproducible, which results in poor measurement precision. The intensities of the emission lines are proportional to the laser energy while the laser plasma is in the optical thin region. When the laser energy increases further, it produces very dense and hot plasma that can absorb laser energy. This will lead to an increase in the continuum emission and a decrease in the signal intensity. Besides, the laser pulse duration and the shot-to-shot fluctuations can also affect the signal reproducibility and hence LIBS precision.

The laser power density at the focal volume is inversely proportional to the focused spot size. For a laser beam with a Gaussian profile, the focused beam waist w_0 is given by [60]

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_s}, \quad (3.23)$$

where f is the focal length of the lens and w_s is the radius of the unfocused beam. The higher laser power density at the focal point can be achieved by reducing the focused beam waist using a shorter focal length lens.

On the other hand, the angular spread in laser light generated by the diffraction of plane waves passing through a circular aperture consists of a central, bright circular spot (the Airy disk) surrounded by a series of bright rings. The beam divergence angle θ , measured to edges of Airy disk, is given by $\theta = 2.44 \lambda / d$, where λ is the laser wavelength and d is the diameter of the circular aperture. It can be

shown that a laser beam, with beam divergence θ_i , incident on a lens of focal length f , whose diameter is several times larger than the width of the incident beam, is focused to a diffraction-limited spot of diameter approximately equal to $f \times \theta_i$. If the focal region of the laser beam is assumed to be cylindrical in shape, the spot size in terms of length l , can be approximated as equation (2.16).

4. EXPERIMENTAL DETAILS

Laser-induced breakdown spectroscopy is a plasma based optical method that can be used to determine the elemental composition of solids, liquids and gases. In some cases small molecules can also be analyzed using LIBS. The LIBS technique uses similar instrumentation to that used by other spectroscopic methods. A typical LIBS apparatus utilizes a pulsed laser that generates the powerful optical pulses to form the plasma. Principles of laser operation in general and the operation of specific lasers are described in detail in numerous books. In addition, optical elements for collection and directing of light emitted from the laser-induced plasma, a spectrograph for separating the light by wavelength, and a detector, often an intensified-charge-coupled device (ICCD) to collect the image produced by the spectrograph, are necessary

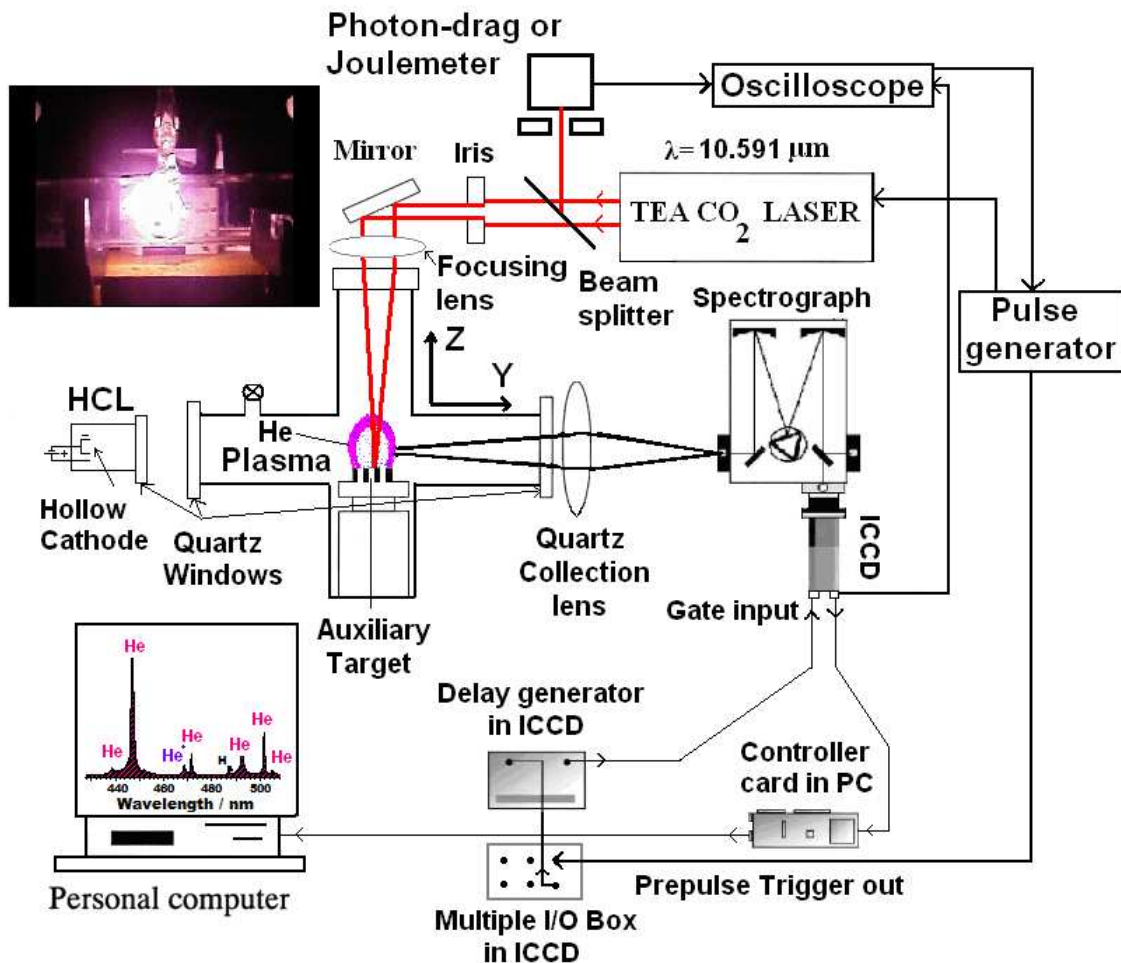


Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup of the time gated ICCD for TEA-CO₂ pulsed laser He breakdown diagnostics.

A schematic diagram of the experimental configuration used for time-resolved TEA-CO₂ pulsed laser gas breakdown diagnostics is shown in figure 1. In this case the gas used was Helium. The majority of the experiments were carried out with a transverse excitation atmospheric (TEA) CO₂ laser (Lumonics model K-103) operating on an 8:8:84 mixture of CO₂:N₂:He, respectively. In some cases, a Q-Switched Nd:YAG pulsed laser (Litron model LPY707G-10) was used. The CO₂ laser was equipped with frontal Ge multimode optics (35 % reflectivity) and a rear diffraction grating with 135 lines mm⁻¹ blazed at 10.6 μm. The laser pulse repetition rate was usually 1 Hz for CO₂ laser and 10 Hz for Nd:YAG laser. The divergence of the emitted laser beam was 3 and 0.5 mrad, respectively. The CO₂ laser delivered up to 3.16 J at 10.591 μm, leading to an estimated power of 49.5 MW (Eq. 3.18), intensity (power density or irradiance) of 6.31 GW cm⁻² (Eq. 3.19), fluence of 403 J×cm⁻² (Eq. 3.20), photon flux of 3.1×10²⁹ photon×cm⁻²×s⁻¹ (Eq. 3.21), electric field of 1.54 MV×cm⁻¹ (Eq. 3.22) and radiation pressure of 421 kPa (Eq. 3.23) on the focal position. The focused-spot area (7.85×10⁻³ cm²) of the CO₂ laser beam was measured with a pyroelectric array detector (Delta Development Mark IV). The temporal shape of the CO₂ laser pulse, monitored with a photon drag detector (Rofin Sinar 7415), consisted in a prominent spike of a FWHM of around 64 ns carrying ≈ 90% of the laser energy, followed by a long lasting tail of lower energy and about 3 μs duration. The primary CO₂ laser beam was angularly defined and attenuated by a diaphragm of 17.5 mm diameter before entering to the sample cell. A beam splitter was used to redirect 10% of the laser pulse energy on a pyroelectric detector (Lumonics 20D) or on the photon-drag detector for energy and temporal shape monitoring and triggering, respectively, through a digital oscilloscope (Tektronix TDS 540). The laser-pulse energy was varied with the aid of several calibrated CaF₂ attenuating plates. The pulsed laser light from the CO₂ laser was focused by two NaCl lenses of 24 or 40 cm focal distance onto the sample. In time-resolved gas breakdown, a stainless steel mesh (7 mm×7 mm) was used as the auxiliary target. This allowed us to fix the focal position for LIB at any fluence inducing strong gas breakdown plasma. Although the metal mesh itself can be ablated, in our experimental conditions, mainly time- and space-resolved emission spectra from the gas plasmas were recorded. The high purity samples (≈ 99.99 %) were placed in a medium-vacuum cell equipped with a NaCl window for the laser beam and two quartz windows for optical access. The samples were initially at ambient temperature (298 K). The cell was evacuated with the aid of a rotary pump, to a base pressure of 4 Pa measured by a mechanical gauge.

The optical emission from the laser-induced plasma was optically imaged 1:1, at right angles to the normal of the target surface, by a quartz lens (focal length 4 cm, f -number = $f/2.3$) onto the entrance slit of different spectrometers. The emission was viewed in a XZ plane parallel to the front face of the target for different distances z along the plasma Y axis. Two spectrometers were mainly used: 1/8 m Oriel spectrometer (10 and 25 μm slits) with two different gratings (1200 and 2400 grooves×mm⁻¹) in the spectral region 2000-11000 Å at a resolution of ~1.3 Å in first-order (1200 grooves mm⁻¹ grating), and an ISA Jobin Yvon Spex (Model HR320) 0.32 m equipped with a plane holographic grating (2400 grooves mm⁻¹) in the spectral region 2000-7500 Å at a resolution of ≈ 0.12 Å in first-order. Two detectors were attached to the exit focal plane of the spectrographs and used to detect the optical emissions from

the laser-induced plasma: an Andor DU420-OE (open electrode) CCD camera (1024x256 matrix of $26 \times 26 \mu\text{m}^2$ individual pixels) with thermoelectric cooling working at $-30 \text{ }^\circ\text{C}$; A 1024×1024 matrix of $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ individual pixels ICCD (Andor iStar DH-734), with thermoelectric cooling working at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. The low noise level of the CCD allows long integration times and therefore the detection of very low emission intensities. The spectral window in high-resolution experiments was about 12 nm. The intensity response of the detection systems was calibrated with a standard halogen lamp. Several (Cu/Ne, Fe/Ne and Cr/Ar) hollow cathode lamps (HCL) were used for the spectral wavelength calibration of the spectrometers.

In time-resolved measurements, for synchronization, the CO_2 laser was operated at the internal trigger mode and the ICCD detector was operated in external and gate modes. The external trigger signal generated by the laser was fed through the scope and delay generator into the back of the ICCD detector head. The total insertion delay ($45 \pm 2 \text{ ns}$) is the total length of time taken for the external trigger pulse to travel through the digital delay generator and gater so that the ICCD will switch on. The time jitter between the laser and the fast ICCD detector gate was about $\pm 2 \text{ ns}$. The delay time t_d is the time interval between the arrival of the laser pulse on the metal mesh and the activation of the ICCD detector. The gate width time t_w is the time interval during which the plasma emission is monitored by the ICCD. Both parameters were adjusted by the digital delay generator of the ICCD detector. The CO_2 laser pulse picked up with the photon drag detector triggered a pulse generator (Stanford DG 535) through the scope and this pulse was used as external trigger in the ICCD camera. The laser pulse and the gate monitor output were displayed in a digital oscilloscope. In this way, by using the output of the photon drag detector, the oscilloscope, the delay pulse generator and the gate monitor output of the ICCD camera, the gate width time t_w and the delay time t_d could be adjusted without insertion time. The temporal history of a LIB plasma is illustrated schematically in figure 2. The time for the beginning of the laser pulse is considered as the origin of the time scale. As example, the insert pictures illustrate some emission spectra of germanium plasma recorded at different delay and width times. The temporal shape of the CO_2 laser pulse is also shown.

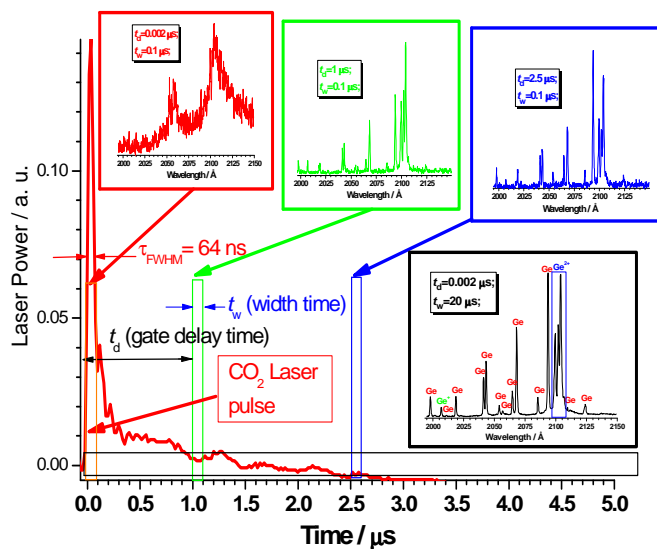


Figure 2. A schematic overview of the temporal history of the LIB Ge plasma. The temporal shape of the laser pulse is shown. Inset plots illustrate some spectra observed at different delay and width times.

5. RESULTS AND DISCUSSION

When a sample is irradiated by a high-power laser, a visible breakdown occurs. The start of LIB is an abrupt dramatic event involving the production of more than $\approx 10^{16}$ electron-ion pairs and the emission of characteristic radiation of the gas-plasma. The LIB plasma in He induced by a single CO₂ laser pulse (106 J/cm²) is shown in the inset of figure 1. Although the laser-induced plasma appears spatially uniform to the naked eye, it is indeed elongated along the direction of the incoming laser beam. However, the structure of the LIB plasma is complex, and indeed there may be several distinct plasma regions produced along the laser beam axis. These multiple collinear plasmas are observable by the naked eye in gases at pressures around the atmospheric level. For a laser power density around 4.5 GW×cm⁻², the laser-induced plasma may be 6 cm long and a few centimeters in diameter. There is an expansion back toward the laser that essentially fills the converging cone of the laser radiation. The growth of the plasma in the direction opposite to the laser beam had lead to the model of radiation-supported detonation wave (Section 2.2.5). A shock wave propagates from the focal region (a point at the centre of the cell) into the gas and absorption of energy from the laser beam drives the shock wave, causing it to spread. The laser pulse remains in the focal volume after the plasma formation for some significant fraction of its duration and the plasma formed can be heated to very high temperatures and pressures by IB absorption. Since plasmas absorb radiation much more strongly than ordinary mater, plasmas can block transmission of incoming laser light to a significant degree; a phenomenon known as plasma shielding [63]. The high temperatures and pressures produced by plasma absorption can lead to thermal expansion of the plasma at high velocities, producing an audible acoustic signature, shock waves, and cavitation effects. The plasma also tends to expand back along the beam path toward the laser, a phenomenon known as moving breakdown. The shock wave heats up the surrounding gas which is instantaneously transformed in strongly ionized plasma.

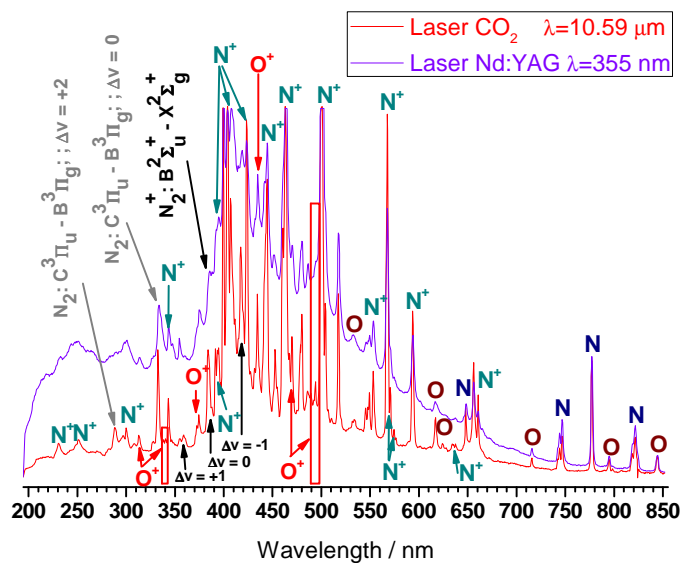


Figure 3. . The LIB emission spectra of air at atmospheric pressure excited by two different laser wavelengths.

A remarkable fact is the no influence of laser wavelength on the observed spectral lines and bands. This behaviour is a consequence of the collisional origin of the breakdown phenomenon. As example figure 3 shows the LIB spectra of air at atmospheric pressure using as excitation the laser lines at $\lambda=356$ nm (Nd:YAG laser) and $\lambda=10.59$ μm (CO_2 laser); the coincidence of different spectral lines is total.

5.1. LIBS of Helium

The temporally-resolved LIB technique in He has been used by several researchers [64-70] using high-power lasers. For He, it has been demonstrated by time-integrated and time-resolved OES [71] that a CO_2 laser with the help of a metal sub-target generates helium breakdown plasma in which the helium meta-stable excited state is produced. In this section we present our results on the large-scale plasma produced in helium gas at room temperature and pressures ranging from 12 to 101 kPa by high-power CO_2 LIB plasma [23]. Figure 4a and 4b displays a portion of the low-resolution LIB emission spectrum in He at a pressure of 31 kPa excited by a CO_2 laser wavelength of 9.621 μm , as a function of the laser intensity. The assignments of some atomic lines from He, He^+ and H are shown. Strong atomic He lines dominate the spectrum but, ionic He^+ and atomic H lines are also present. The high intensity of H lines is remarkable, taking into account that the hydrogen atoms present in the sample are due to an impurity of water vapour. This fact is probably due to the energy transfer from the meta-stable excited states of He (for example, $^3\text{P}_2^0$, $^3\text{S}_1$) to H atoms, increasing the population of the hydrogen excited states [69]. Also, a Penning ionization of hydrogen can be produced by such meta-stable states of helium. Since the hydrogen is truly very trace, the role of this ionization is not important. An increase of emission intensity for atomic and ionic species with increasing the laser intensity was observed. At higher laser power densities the spectral lines are more broadened than at lower power densities due to the high pressure associated with the plasma. It is assumed that at higher laser intensity the LIB plasma is more energetic and the density number of He and He^+ species increase.

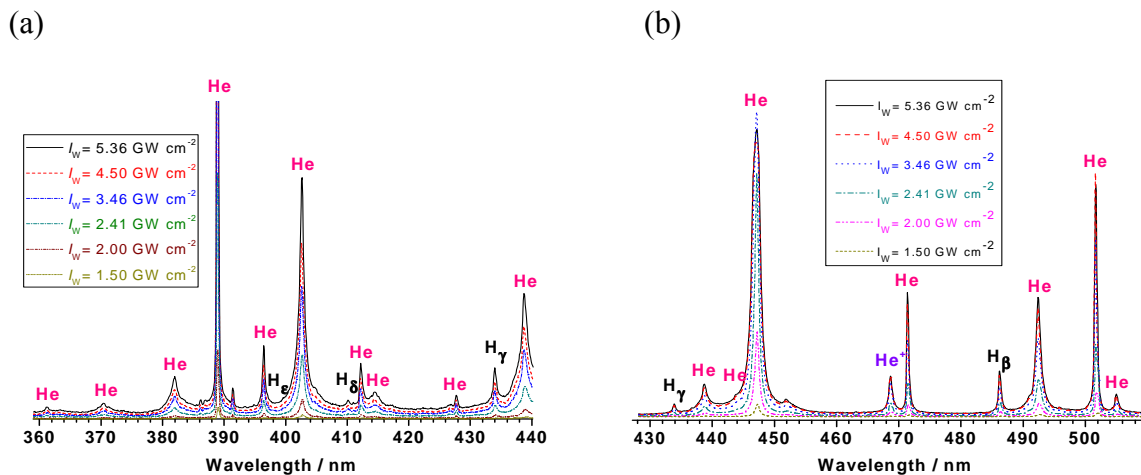


Figure 4. Low-resolution LIB emission spectra in He at 31 kPa pressure observed in two regions, excited by the CO_2 laser wavelength of 9.621 μm , as a function of the laser power density.

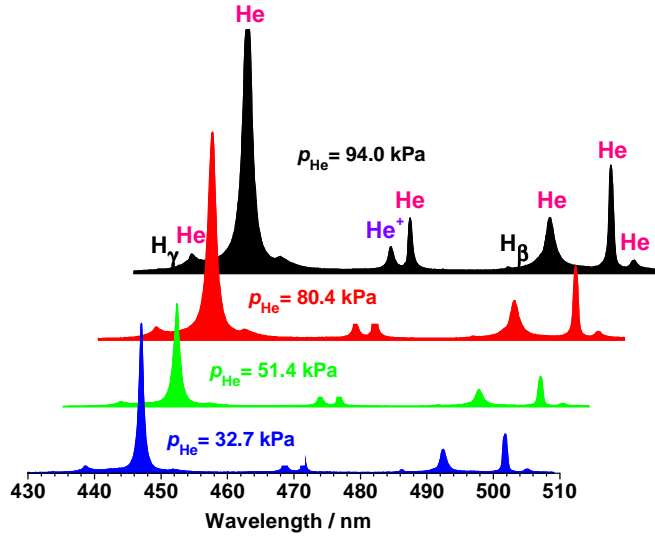


Figure 5. Low-resolution LIB emission spectra at various He pressures excited by the TEA-CO₂ laser wavelength of 9.621 μm at a laser power density of 2.41 GW cm^{-2} .

The pressure of the gas is one of the controlling parameters of plasma characteristics, as well as the factors related to the laser energy absorption. Figure 5 shows LIB emission spectra in the He pressures interval from 32.7 to 94 kPa excited by the CO₂ laser wavelength at 9.621 μm for a laser power density of 2.41 $\text{GW}\times\text{cm}^{-2}$. A slight decrease of the intensities of He, He⁺ and H, from 25 kPa to about 51 kPa, was observed. Beyond 51 kPa, as the helium pressure increased, line intensities increased significantly. This anomalous behavior can be related to the volume of the plasma expanding to a larger size at higher helium pressures.

As we indicated in section 2.2.1, when a high-power laser beam interacts with a gas, electrons involving the formation of laser-induced plasma can be produced through MPI [$n h\nu + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e + I_p(\text{He}); n h\nu \geq I_p(\text{He})$] and EII [$e + n h\nu + \text{He} \rightarrow e^*[\varepsilon \geq I_p(\text{He})] + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e$] both followed by electron cascade. The MPI process is relatively improbable for helium atoms in the ground state He($1s^2 \ ^1S_0$) since its high ionization potential (24.587 eV) [72], means that more than 190 photons are required for this process. Besides, the probability of simultaneous absorption of photons decreases with the number of photons necessary to cause ionization. Calculations of MPI probability using Eq. (2.1) for He gives $W_{MPI} \approx 0 \text{ s}^{-1}$ for the CO₂ laser at $\lambda=9.621 \mu\text{m}$ and $I_w=1 \text{ GW}\times\text{cm}^{-2}$. For example, for a 193 nm (ArF) at the laser intensity $I_w=10 \text{ GW}\times\text{cm}^{-2}$ ($n=7$), the probability of MPI for He gives $W_{MPI}=1.4\times 10^{-25} \text{ s}^{-1}$, being also negligible. We have made experimental measurements of the breakdown threshold laser intensities in helium. Experimental power density threshold for He is measured for the CO₂ laser at $\lambda=9.621 \mu\text{m}$. Figure 6 shows the measured breakdown threshold intensity for He as a function of pressure. The threshold intensities for He breakdown have been reported by different authors [6,43]. It has to be noted that we have obtained similar threshold power densities for He as those given by Chan who uses also CO₂ laser [43], but lower values those reported in Ref. [6] using ruby laser. This fact can be related in part to the used focal length (24 cm) and beam size in the focal region ($7.85\times 10^{-3} \text{ cm}^2$) that is one order of magnitude, at least, higher than the values commonly used in the

literature, favoring the probability of existence of free electrons to seed the process and decreasing the threshold laser intensity due to the lack of the diffusion losses.

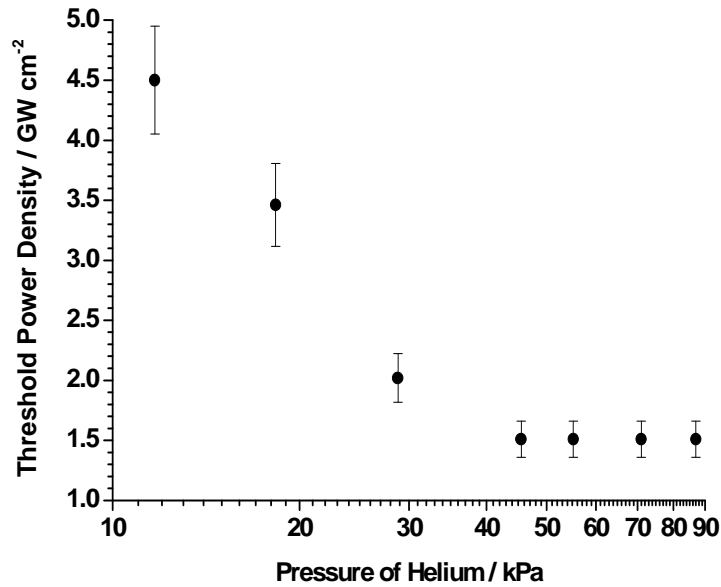


Figure 6. Experimental laser-induced breakdown thresholds in He excited by the CO₂ laser at 9.621 μm. Error bars, partially due to the measured power density, are indicated.

It has been established (see section 2.2.3) the threshold photon flux density or equivalently the threshold power density for MPI varies with the pressure as $p^{-1/n}$. This fact predicts a very weak dependence of the threshold power density on pressure due to the high number of photons ($n=190$) necessary for ionization. However, as we can see from figure 6, the breakdown threshold power density in helium decreases as pressure increases. It can be seen that the pressure dependence is not in accord with MPI while it is in qualitative agreement with electron impact ionization. Consequently, starting from our experimental observations and calculations, we can conclude that although, the first electrons must appear via MPI or natural ionization, electron impact is the main mechanism responsible for the breakdown in helium.

Using the Saha equation (3.17) for He, we observed that the gas is already amply ionized at thermal energies well below the ionization-energy of 24.587 eV equivalent to 285,320 K. At about 22,500 K the ionization degree is 0.5.

The LIB spectra of He were measured at different delay and width times at atmospheric pressure. In these experiments, the spectra had been obtained in the region 464-475.5 nm, at a delay time ranging from 0 to 20 μs and $z=5$ mm. The range was chosen in order to detect both, atomic and single ionized He species. Figure 7 illustrates the time-resolved evolution from laser-induced ($2.41 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$) helium plasma monitored at 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 1.5 and 2 μs gate delays for a fixed gate width time of 0.1 μs. One can see that immediately after the peak laser pulse ($t_d \leq 0.1 \mu\text{s}$), no apparent line emissions were observed. However, after the peak laser pulse, the plasma emission presents a weak continuum that increases as a consequence of the plasma heating. This continuum radiation is emitted by the laser-induced plasma as a consequence of free-free and free-bound transitions. During the initial stages after the

laser pulse ($t_d \leq 0.9 \mu\text{s}$), He^+ emission dominates the spectrum, and no apparent He emission was observed (figure 7). When the delay is increased ($t_d \geq 0.9 \mu\text{s}$), the intensity of the He^+ ionic line steeply decreases as a consequence of the expansion, recombination and cooling of the plasma. For $t_d \geq 0.2 \mu\text{s}$, He^+ line emission becomes progressively narrow as a consequence of the decreasing of the electron number density. At $t_d = 2.5 \mu\text{s}$, the He^+ ionic emission line practically disappears. The intensity of He line is appreciable for $t_d \geq 0.9 \mu\text{s}$ reaching at maximum around $3 \mu\text{s}$ and being detected up to $\approx 15 \mu\text{s}$. The high noise level observed in the spectra is due to the gain used in the ICCD intensifier. This gain is necessary in order to observe the spectra in a gate width time of $0.1 \mu\text{s}$.

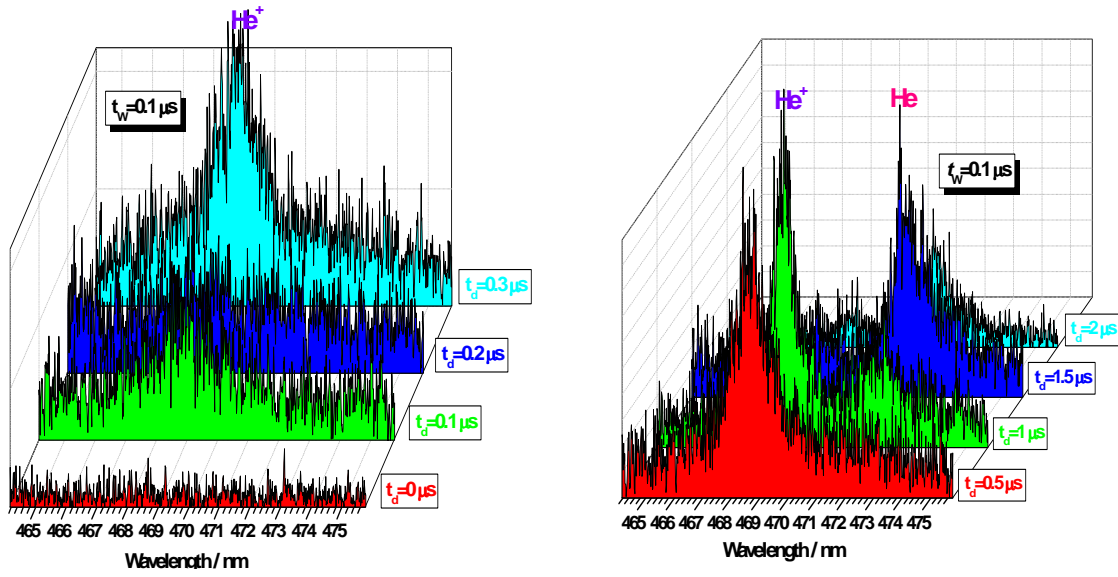


Figure 7. Time-resolved emission spectra from laser-induced ($2.41 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$) He plasma observed in the region 464-475.5 nm monitored at 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 1.5 and $2 \mu\text{s}$ gate delays for a fixed gate width time of $0.1 \mu\text{s}$ and $z = 5 \text{ mm}$.

Space-and-time resolved OES measurements can be used to estimate the plasma expansion rate and kinetic energy. The temporal evolution of spectral atomic and ionic line intensities at a constant distance from the target can be used to construct the time-of-flight profile. TOF studies of the emission provide fundamental information regarding the time taken for a particular species to evolve after the laser-induced plasma has been formed. Specifically, this technique gives an indication of the velocity of the emitted species. A coarse estimation of the velocity for the different species in the plasma can be inferred from the time-resolved spectra by plotting the intensities of selected emission lines versus the delay time, and then calculating the velocity by dividing the distance from the target by the time where the emission peaks reach their maxima. This method for determination of plasma velocity should be used with care due to the superposition of both, expansion and forward movements of the plasma. The experimental TOF distributions $N(t)$ are essentially number density distributions. They were converted to flux distributions dN/dt employing a correction factor z/t , where z means the flight distance along the plasma expansion and t is the delay time after the laser pulse incidence. From TOF spectra, the translationally kinetic energy can be

deduced [$KE=(1/2)m(z/t)^2$] by measuring the time t required to transverse the distance z from the target to the observation point.

Figure 8 displays the TOF, velocity and kinetic energy distributions of He^+ (≈ 468.57 nm) and He (≈ 471.34 nm) lines as a function of delay time for the helium breakdown experiments induced by CO_2 laser. In these experiments, TOF distributions present different characteristics. Thus, the time of the He^+ maximum is the same with the time in which the intensity of the excited He atom line starts to increase, and the time when the ionic species disappear coincides with the maximum for the He neutral atoms. The evident delay between He neutral atoms and He^+ TOF maxima is the effect of the additional amount of He atoms produced by the recombination of He^+ ions with electrons. The velocity distribution of ionic species He^+ is comparatively wider [≈ 28.7 km/s (FWHM)] than the velocity distribution of He [≈ 4.6 km/s (FWHM)]. The velocity distributions of He^+ and He species are centred at about 6.7 and 1.6 km/s, respectively. The kinetic energy obtained for He^+ and He lines as a function of delay time are plotted in the insert of figure 8b. The results show small atomic and large ionic average kinetic energies. We have observed He^+ ions with a kinetic energy ranging from ≈ 0.3 eV up to ≈ 50 eV and He atoms with a kinetic energy ranging from ≈ 0.001 eV up to ≈ 0.9 eV. The kinetic energy distribution of ionic species He^+ is comparatively wider [≈ 18.8 eV (FWHM)] than the kinetic energy distribution of He [≈ 0.4 eV (FWHM)].

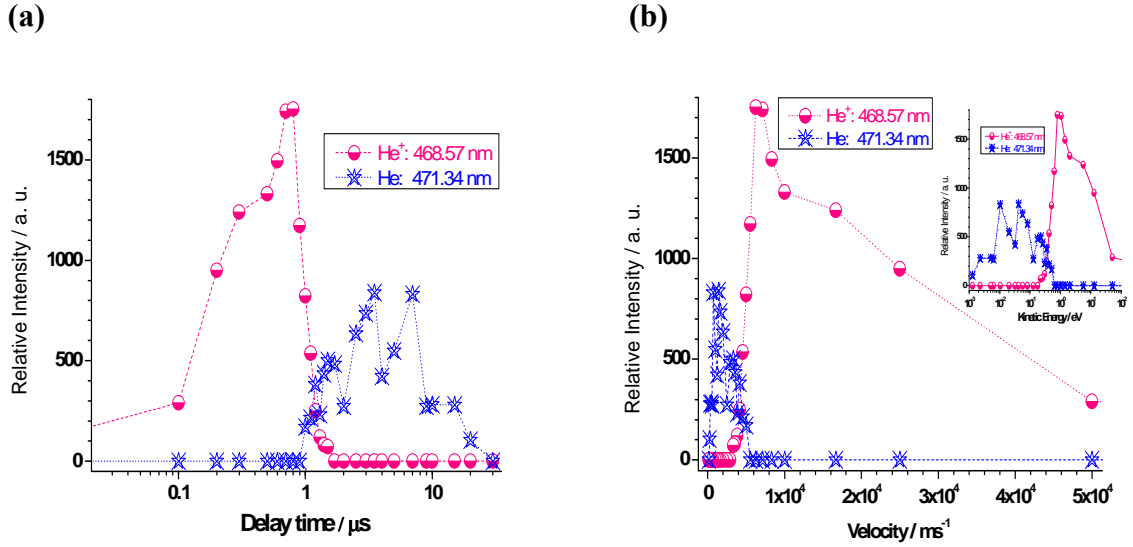


Figure 8. **(a)** Number density TOF distributions of He^+ (468.57 nm) and He (471.34 nm) lines as a function of delay time (fixed gate width time of 0.1 μs) for a laser intensity of $2.41 \text{ GW}\times\text{cm}^{-2}$. **(b)** Velocity distributions derived from the experimental TOF profiles for the indicated species. The insert shows the kinetic energy distribution for the indicated species.

The kinetic energy distributions of He^+ and He species are centred at about 0.8 and 0.05 eV, respectively. However the velocity for He atoms may be taken carefully because probably all of them are not formed at the same distance from the mesh and their velocities become higher and their velocity distribution wider. These results show that recombination is the most important source of He atoms in the plasma and that the

energy in excess to He ionization supplied by CO₂ laser pulse is transferred as kinetic energy.

We have also studied time-resolved OES of the He plasma by varying the laser energy. Figure 9 shows the TOF and velocity distributions of He⁺ and He lines at two laser intensities of 2.41 and 1.55 GW×cm⁻². The TOF distributions of He⁺ were found to consist approximately of one intense maximum at ≈ 0.8 μs ($I_W=2.41$ GW cm⁻²) and ≈ 0.5 μs ($I_W=1.55$ GW cm⁻²). The TOF distributions of neutral helium consist in several maxima which indicate the complexity of the processes that generated this excited species. We have observed that when the laser intensity is increased, the He TOF distribution gets wider. On the contrary, an abnormal behaviour is observed for the variation of the He⁺ TOF distribution with laser intensity. When the laser fluence is increased, the He⁺ TOF distribution becomes slightly narrower and moves towards longer delay times. This behaviour is probably due to the temporal profile of the CO₂ laser pulse which can be partially absorbed by the plasma.

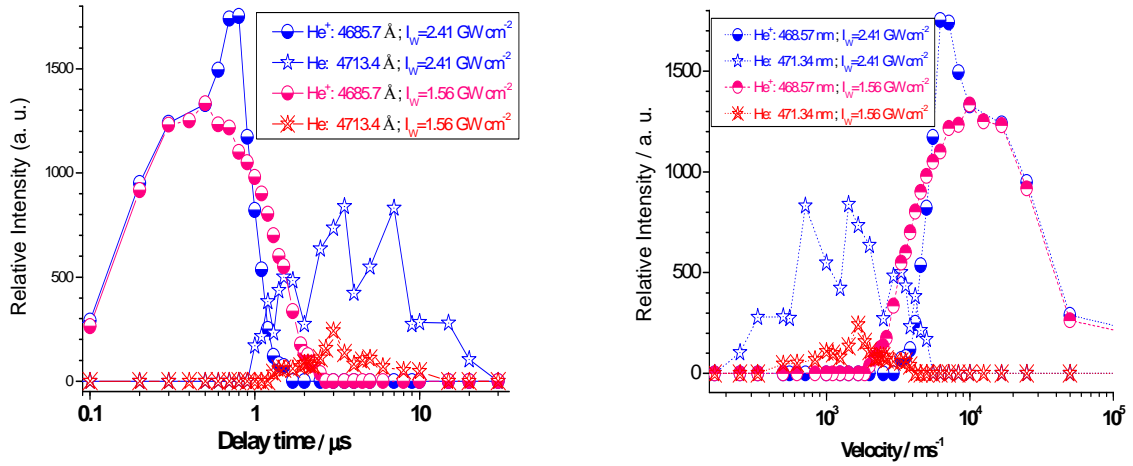


Figure 9. TOF and velocity distributions of He⁺(468.57 nm) and He(471.34 nm) lines at two laser intensities (2.41 and 1.55 GW×cm⁻²).

For the electron density measurements, Stark broadening can be used (see section 3.3). For helium plasma, we use the widths of the He line ($1s4s\ ^3S_1 \rightarrow 1s2p\ ^3P_{2,1,0}^0$) at ≈ 471.3 nm for delay time > 2.3 μs and the He⁺ line (P_α) at ≈ 468.57 nm for delay time ≤ 1 μs. By substituting the Stark line widths of He multiplet at different delay times in Eqn. (3.12) and the corresponding values of the electron impact parameter, W (0.034-0.046 nm from Griem [54] at plasma temperatures between 5000 and 40000 K), we obtain the electron density for delay times greater than 2.3 μs. The Stark broadening (in nm) for the He⁺ P_α line is related to the electron density n_e (in cm⁻³) by the following relationship for an H-like ion [73-75]:

$$n_e = 3.31 \times 10^{17} (\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S)^{1.21}. \quad (5.1)$$

Figure 10 gives the time evolution of electron density and its first derivative with respect to delay time. This figure shows that the electron density exhibits an initial fast decay. Since the continuum dominates plasma emission soon after CO₂ laser shot, electron density cannot be measured before 0.2 μs. The electron density at 0.2 μs is

about $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and afterwards decreases as the time increases and reaching an approximately constant value of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for delay times greater than $10 \mu\text{s}$. Multiple measurements lead to a statistical error of the electron density below 10%. The decrease of n_e is mainly due to recombination between electrons and ions in the plasma (see section 2.2.2). These processes correspond to the so-called radiative recombination and three-body recombination processes in which a third body may be either a heavy particle or an electron. The electron number density $n_e(\text{cm}^{-3})$ in the laser-induced plasma is governed by equation (2.10). As it is observable from figure 10 the three-body recombination process prevails over the ionization one. By a non-linear fit to of the electron density as function of the delay time to a single exponential decay, we obtained a recombination time $t_{\text{rec}} = 0.84 \pm 0.03 \mu\text{s}$ with a regression coefficient of 0.98. From this value, the rate constant of the recombination process was estimated as $k_{\text{rec}} \approx 8.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$.

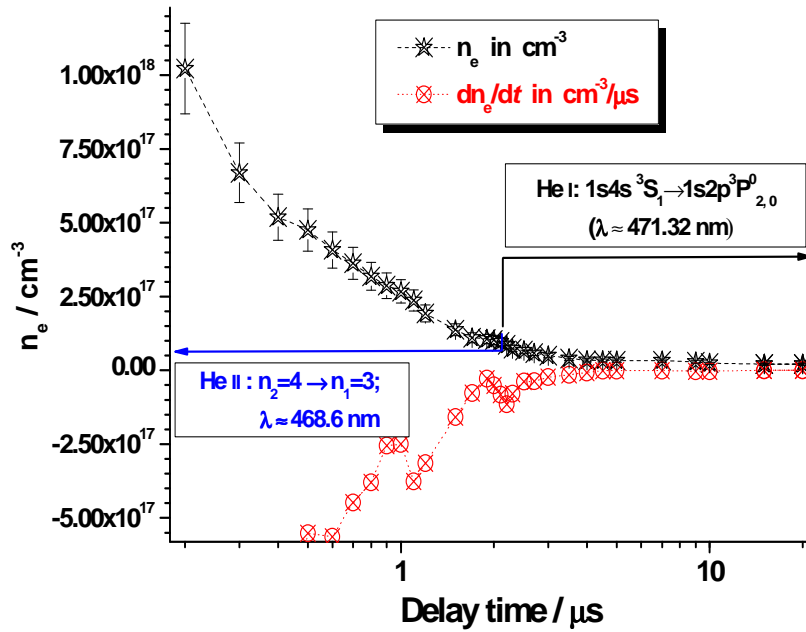


Figure 10. The temporal evolution of electron density n_e and dn_e/dt for different delay times from plasma ignition at a laser intensity of $2.41 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$.

5.1. LIBS of Germanium

Elements of the group IVA have interesting electronic properties and important practical applications. In particular, Si and Ge nanocrystals embedded in a dielectric matrix (such as SiO_2) have been demonstrated as potential candidates for the fabrication of optoelectronic, photovoltaic and non-volatile memory devices. Although there is a large amount of work on the study of the solid phase characteristics of these compounds, the gaseous properties of the component elements are not so well known. Germanium is an important semiconductor material used in electronic devices, fiber-optic systems, infrared optics, semiconductor-based detectors and polymerization

catalysts. It is also used as an alloying agent for increase the refraction index of glasses or as substrate wafers for high-efficiency multi-junction solar cells [76]. In this section we present our results on time-resolved optical emission measurements in laser-induced plasma plumes following CO₂ pulsed-laser irradiation of Germanium targets [24]. It is well known that germanium under normal absorption conditions is transparent to IR radiation. However, when the laser intensity increases and reaches a certain threshold value, as happens with high-power lasers, Ge is no longer transparent. The dynamics of materials ablated from surfaces by pulsed-laser irradiation are of fundamental technological and physical interest. In this way, the plasma induced by nanosecond lasers is successfully employed for Ge thin film deposition [77,78]. The temporally-resolved LIB technique in Ge has been studied by several researchers [79,80] using high-power lasers.

The UV LIB emission spectrum of Ge induced by a CO₂ pulsed laser at a wavelength of 10.591 μm and an intensity of 1.4 GW×cm⁻² is shown in figure 11. The assignments of some individual atomic-ionic lines from Ge, Ge⁺; Ge²⁺ and Ge³⁺ are indicated by stick labels. Strong ionic Ge³⁺ lines dominate the spectrum indicating the high ionization of germanium produced by LIB.

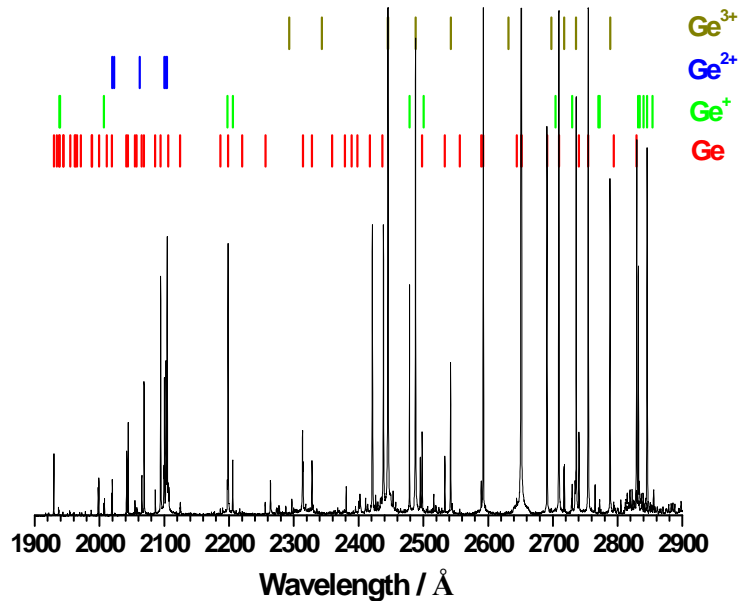


Figure 11. The ultraviolet LIB emission spectrum of Ge induced by a CO₂ laser wavelength of 10.591 μm.

Figure 12 displays a portion of the LIB emission spectrum in Ge as a function of the laser intensity. An increase in the emission intensity for atomic and ionic species along with the increase the laser fluence was observed. At higher laser fluences the spectral lines are broader than at lower power densities due to the high pressure associated with the plasma. It is assumed that at higher laser intensity the LIB plasma is more energetic and the density number of ionic and atomic species increase.

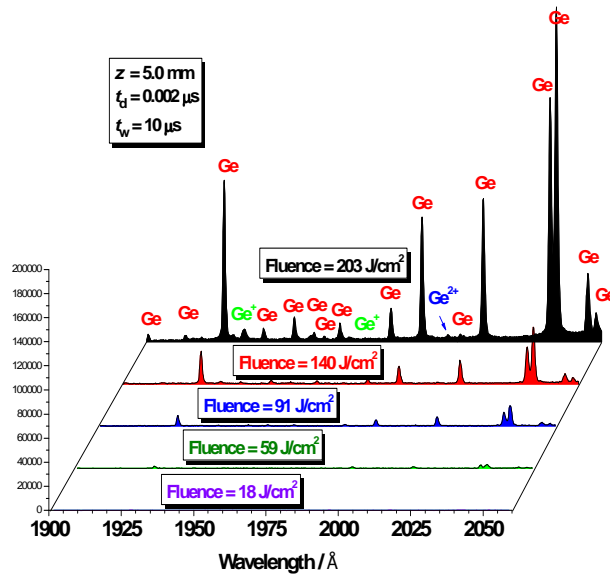


Figure 12. The LIB emission spectra of Ge at various laser fluences monitored at 0.002 μs delay time for a gate width time of 10 μs .

The LIB spectra ($1.4 \text{ GW}\times\text{cm}^{-2}$) of Ge were measured at different delay and width times. In a first set of temporal measurements, the spectra had been obtained in the spectral region 2000-2150 \AA , at a delay time ranging from 0.002 to 5 μs and $z=15 \text{ mm}$ (Figure 13a). Also, the time-integrated spectrum ($t_d=0.002 \mu\text{s}$ and $t_w=20 \mu\text{s}$) is shown

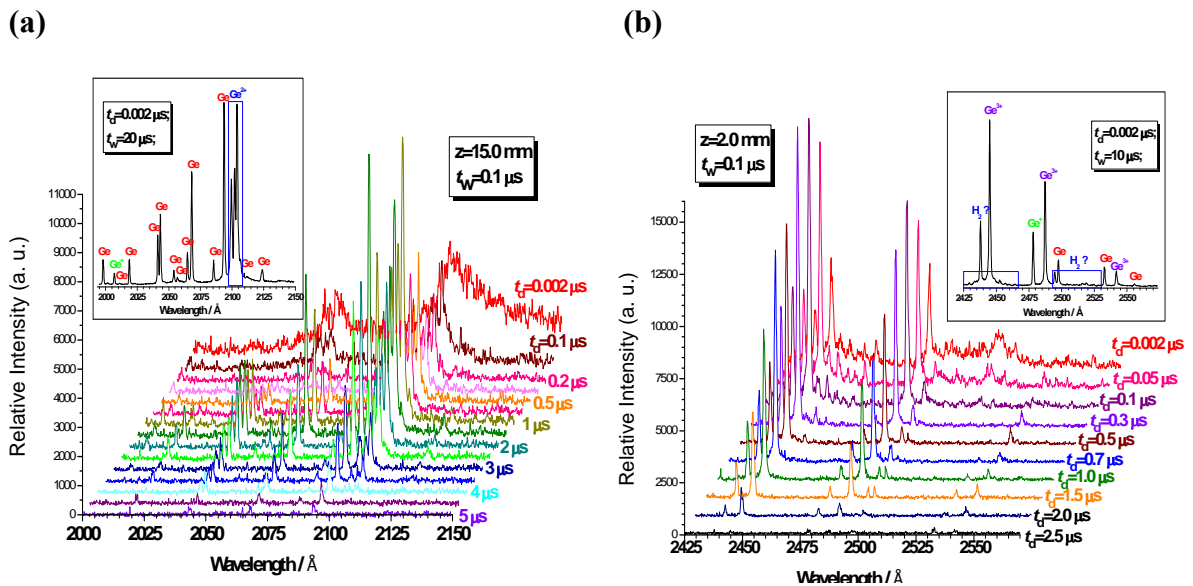


Figure 13. Time-resolved emission spectra from the laser-induced Ge plasma recorded for two different experimental conditions: (a) 2000-2150 \AA and $z=15 \text{ mm}$; (b) 2425-2570 \AA and $z=5 \text{ mm}$.

The spectral range was chosen in order to detect atomic, single and double ionized Ge species. During the initial stages after the laser pulse ($t_d \leq 1 \mu\text{s}$), Ge^{2+} emission dominates the spectrum. The emission lines for Ge^{2+} become progressively and spectrally narrower

as a consequence of the variation in electron number density. This indicates that the electron density and excitation temperature decrease during the plasma expansion. When the delay is increased ($t_d \geq 1 \mu\text{s}$), the intensity of Ge^{2+} ionic lines steeply decrease as a consequence of the radiative recombination between ions and electrons, being detected up to $\approx 4 \mu\text{s}$. For $t_d \leq 0.2 \mu\text{s}$ no apparent Ge emission was observed. When the delay is increased ($t_d \geq 0.2 \mu\text{s}$), the intensity of Ge atomic lines steeply increases, also due to the electron-ion recombination in the plasma. The intensities of Ge lines reach the maximum at around $1.5 \mu\text{s}$ and being detected up to $\approx 5 \mu\text{s}$. Figure 13(b) displays a similar temporal evolution of the LIB spectrum of germanium plasma in the spectral region $2425\text{-}2570 \text{ \AA}$ at delay times ranging from 0.002 to $2.5 \mu\text{s}$ and $z=2 \text{ mm}$. Also it is shown the time-integrated spectrum for $t_d=0.002 \mu\text{s}$ and $t_w=10 \mu\text{s}$. The spectral range was chosen in order to detect Ge, Ge^+ and Ge^{3+} species. In spite of our use of high-purity germanium, emissions from residual air (4 Pa), especially from nitrogen species as well as fragments of dissociated water molecules (H_2 and OH), were observed. During the initial stages after the laser pulse ($t_d \leq 2.5 \mu\text{s}$) Ge^{3+} emissions dominate the spectra. The intensities for the emission lines of Ge^{3+} show a maximum at $0.1 \mu\text{s}$. As above, the emission lines for Ge^{3+} for $t_d \geq 0.1 \mu\text{s}$ become progressively and spectrally narrower as a consequence of the electron number density variation. The Ge emission lines, due to the actual observation distance used ($z=2 \text{ mm}$), were now observed during the initial stages after the laser pulse.

Figure 14(a) displays the TOF profiles for germanium breakdown experiments induced by CO_2 laser pulses. The Ge, Ge^+ , Ge^{2+} , and Ge^{3+} lines in the UV region correspond to the spectra of figure 13 recorded at 5 mm . The TOF distributions of Ge and Ge^+ species were found to consist approximately of one weak maximum at $\approx 0.5 \mu\text{s}$ and one intense maximum at $\approx 1.2 \mu\text{s}$, respectively.

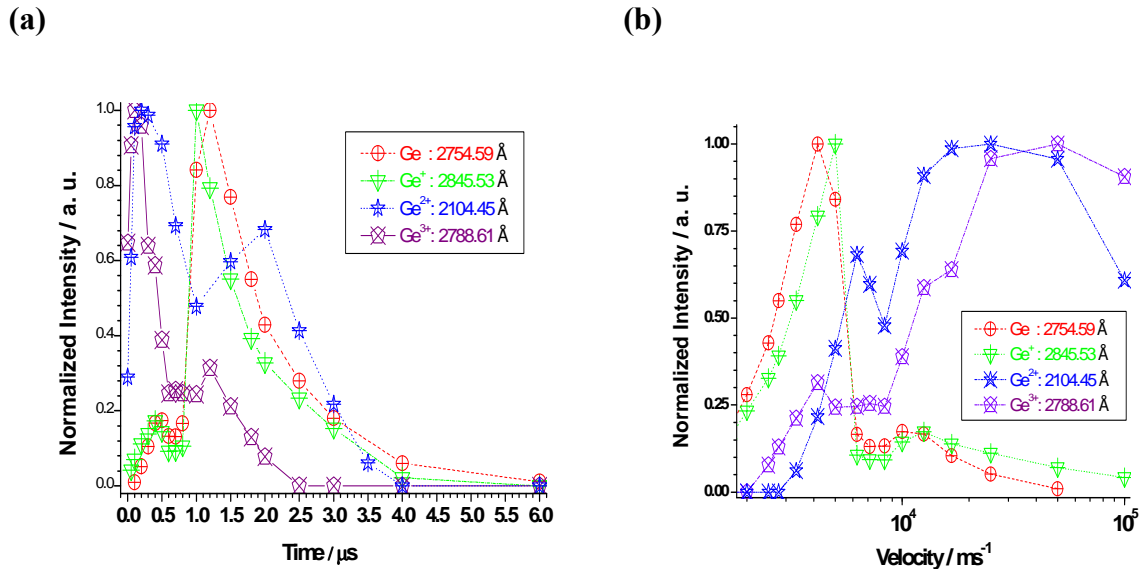


Figure 14. **(a)** Number density TOF distributions of Ge(2755 \AA), Ge^+ (2845 \AA), Ge^{2+} (2104 \AA), and Ge^{3+} (2789 \AA) lines as a function of delay time (fixed gate width time of $0.1 \mu\text{s}$), for a laser intensity of $1.4 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$ and $z = 5 \text{ mm}$. **(b)** Velocity distributions derived from the experimental TOF profiles for the indicated species.

The TOF distributions of Ge^{2+} were found to consist approximately of one intense maximum at $\approx 0.2 \mu\text{s}$ and one medium maximum at $\approx 1.9 \mu\text{s}$ while that for Ge^{3+} , one intense maximum at $\approx 0.1 \mu\text{s}$ and one weak maximum at $\approx 1.2 \mu\text{s}$ were observed. The emission intensity of Ge^{3+} ionic lines decreases more rapidly than the emission intensity of the other lines. The time duration of different lines of Ge, Ge^+ , Ge^{2+} , and Ge^{3+} were nearly 6, 5, 4 and $2.5 \mu\text{s}$, respectively. The evident delay between Ge and Ge^+ species, with respect to Ge^{2+} and Ge^{3+} ions TOF maxima, is probably due to the formation of these species from the recombination of Ge^{2+} and Ge^{3+} ions with electrons. The velocity distributions that are derived from these TOF distributions are displayed in figure 14(b). These distributions present different characteristics. For atomic Ge(2754 \AA) and ionic Ge^+ (2845 \AA), Ge^{2+} (2104 \AA) and Ge^{3+} (2788 \AA) species, the velocity distributions are centered at $\approx 4.1, 5, 25$ and 50 km/s , respectively. The velocity distributions for Ge and Ge^+ are comparatively narrower [≈ 2.8 and $\approx 2.7 \text{ km/s}$ (FWHM), respectively] than the velocity distributions for Ge^{2+} [$\approx 97 \text{ km/s}$ (FWHM)] and Ge^{3+} [$\approx 120 \text{ km/s}$ (FWHM)].

The different components of the TOF and velocity distributions for each species may be due to different formation mechanisms. Particularly, for Ge and Ge^+ species, the complex velocity distribution observed in figure 14 might indicate that several processes can be involved in its formation. For example, $\text{Ge} + n h\nu + e \rightarrow \text{Ge} + e^* \rightarrow \text{Ge}^{+*} + 2e$ and $\text{Ge} + n h\nu + e \rightarrow \text{Ge} + e^* \rightarrow \text{Ge}^* + e$ processes (inverse bremsstrahlung and electron-impact ionization and electronic excitation) can be associated to the maxima at $0.5 \mu\text{s}$ observed in figure 14(a). On the other hand, the observed maxima at $1.2 \mu\text{s}$ can be due to the processes $\text{Ge}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ge}^+ + e$ and $\text{Ge}^+ + 2e \rightarrow \text{Ge} + e$ (three body electron-ion recombination). For Ge^{2+} and Ge^{3+} two maxima are observed in the TOF profiles. The intense maxima at $\approx 0.2 \mu\text{s}$ are probably due to $\text{Ge} + n h\nu + e \rightarrow \text{Ge} + e^* \rightarrow \text{Ge}^{2+*} + 3e$ and $\text{Ge} + n h\nu + e \rightarrow \text{Ge} + e^* \rightarrow \text{Ge}^{3+*} + 4e$ processes. The medium/weak maxima for Ge^{2+} and Ge^{3+} which appear at 1.9 and $1.2 \mu\text{s}$, respectively, could be due to three body electron-ion recombination processes ($\text{Ge}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Ge}^{2+} + e$; $\text{Ge}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Ge}^{3+} + e$). From these observations it seems that Ge^{2+} and Ge^{3+} are mainly generated on the crystalline Ge target while Ge and Ge^+ are mainly produced in gas phase at some distance from the laser focal position.

The excitation temperature was obtained from the Boltzmann equation (3.16) for the line intensities of several Ge lines at a delay time of $3 \mu\text{s}$. The spectral lines wavelengths, energies of the upper levels, statistical weights, and transition probabilities used for these lines were obtained from NIST Atomic Spectra Database [58]. The obtained excitation temperature was $20000 \pm 1200 \text{ K}$.

For the electron density measurements we use the Stark broadening of the Ge^{3+} line ($5d^2D \rightarrow 5p^2P^0$) at $\approx 2488 \text{ \AA}$ for delay times $\leq 2.5 \mu\text{s}$ and the Ge line ($4s^24p5s^1P^0_1 \rightarrow 4s^24p^2^1D_2$) at $\approx 3039 \text{ \AA}$ for delay times $> 2.5 \mu\text{s}$ (see Sec. 3.3). By substituting the Stark line widths of Ge^{3+} and Ge lines at different delay times in Eqn. (3.12) and the corresponding values of the electron impact parameter, W (0.0240 - 0.00763 \AA from Popovic et. al. [81] and 0.0140 - 0.0147 \AA from Dimitrijevic et. al. [82], respectively, at plasma temperatures between 5000 - 50000 K), we obtain the electron density for different delay times.

Figure 15 gives the time evolution of electron density and its first derivative with respect to delay time by setting the gate width of the intensifier at $0.1 \mu\text{s}$ and a laser intensity of $1.42 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$ and $z = 5 \text{ mm}$. The errors provided for electron densities

considered the uncertainty in the impact parameters and line broadenings. The initial electron density at $0.002 \mu\text{s}$ is approximately $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Afterwards, the density increases until $3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ over the period of $0.3 \mu\text{s}$ and then decrease as the time is further increased. For times $> 2.5 \mu\text{s}$ the electron density decreases quickly.

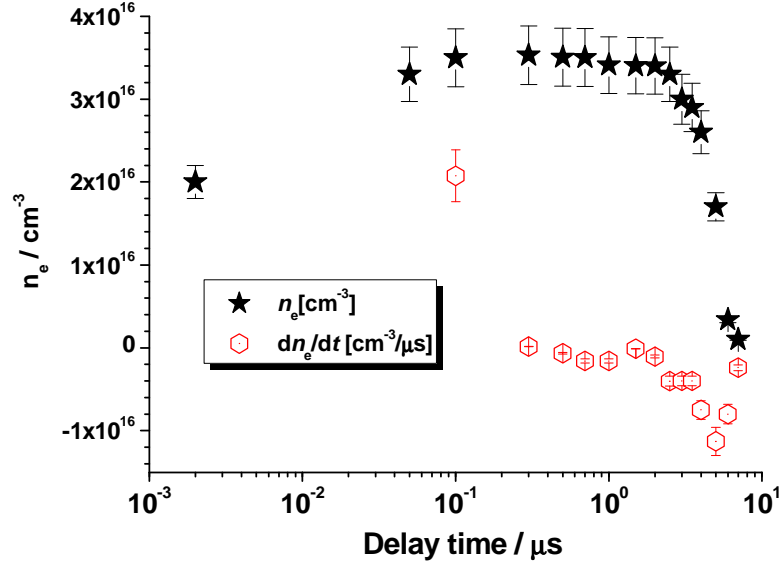


Figure 15. The temporal evolution of electron density n_e and dn_e/dt for different delay times from plasma ignition at a laser intensity of $1.42 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$ and $z = 5 \text{ mm}$.

As it is observable from figure 15, the equilibrium condition can be established at $0.3 \mu\text{s}$ (dynamical equilibrium; see Sec. 2.2.2). For $t < 0.3 \mu\text{s}$ the ionization prevails while for $t > 0.3 \mu\text{s}$ the three-body electron recombination process dominates over the ionization one. By a non-linear fit of the intensities for Ge^+ , Ge^{2+} and Ge^{3+} as function of the delay time to a single exponential decay, we obtained three recombination times of $t_{\text{rec}} = 0.91 \pm 0.08 \mu\text{s}$, $0.40 \pm 0.08 \mu\text{s}$, and $0.30 \pm 0.07 \mu\text{s}$ respectively. The rate constants of the recombination processes can be estimated from the relation $k_{\text{rec}} = 1/(n_e^2 \cdot t_{\text{rec}})$. The corresponding values for Ge^+ , Ge^{2+} and Ge^{3+} are 8.9×10^{-28} , 2.0×10^{-27} , and $2.7 \times 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, respectively.

5.2. LIBS of Germane (GeH_4)

In this section we analyze the LIB spectrum of a precursor of germanium species such as germane [22]. Up to this paper, we have found no data on experiments of LIBS of gaseous precursors of germanium as germane (GeH_4) which is used for the deposition of epitaxial and amorphous silicon-germanium alloy layers. In this study, LIB plasma generated by CO_2 laser pulses ($\lambda = 10.653 \mu\text{m}$) in GeH_4 has been investigated by OES. The plasma induced in germane to pressures ranging from 2 to 10 kPa and laser fluences from 18.1 to $352 \text{ J} \times \text{cm}^{-2}$ has been detected and analyzed. The strong emission observed in the plasma region is mainly due to the germanium species

described in Sec. 5.1. Also, relaxation of excited atomic H and molecular H₂ were observed.

For the present experiments the measured focused-spot area was $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. This value is higher than the calculated area ($2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) obtained from the beam waist (Eq. 3.23). This fact is due to the non-Gaussian profile of the CO₂ laser beam. Moreover the CO₂ laser beam passes through a circular aperture of diameter 17.5 mm. For this diaphragm the calculated divergence angle for the laser beams at 9.621 and 10.591 μm are 1.3 and 1.5 mrad, respectively. Thus, considering the total beam divergence (≈ 4.4 mrad), the calculated diameter of the focused TEA-CO₂ laser (beam waist) is 1.06 mm, which is very similar to the measured value (≈ 1 mm). If the focal region of the laser beam is assumed to be cylindrical in shape, the spot size in terms of length l (Eq. 2.16) of the focused TEA-CO₂ laser is 6.0 mm, which is similar to the measured value (≈ 7 mm). For the different pulse laser energies measured in LIB of oxygen, the calculated laser peak power (Eq. 3.18), intensity (Eq. 3.19), fluence (Eq. 3.20), photon flux (Eq. 3.21), electric field (Eq. 3.22) and pressure radiation (Eq. 3.23) are given in Table 1.

Table 1. Laser parameters for the TEA CO₂ LIB experiments in Germane.

Energy E_w (mJ)	Power P_w (MW)	Intensity I_w (GW cm ⁻²)	Fluence Φ_w (J cm ⁻²)	Photon Flux, F_{ph} (ph. cm ⁻² s ⁻¹)	Electric Field F_E (MV cm ⁻¹)
2765	43.4	5.52	352	2.68×10^{29}	1.52
1793	28.1	3.58	228	1.71×10^{29}	1.22
1179	18.5	2.35	150	1.14×10^{29}	0.992
767	12.0	1.53	97.7	7.43×10^{28}	0.801
471	7.4	0.94	60.0	4.56×10^{28}	0.627
304	4.7	0.61	38.7	2.94×10^{28}	0.506
229	3.6	0.46	29.2	2.22×10^{28}	0.439
206	3.2	0.41	26.2	1.99×10^{28}	0.415
142	2.2	0.28	18.1	1.38×10^{28}	0.343

The LIB spectrum of GeH₄ (pressure of 5 hPa and fluence of 228 J cm⁻²) was obtained at low resolution in the 2000-8400 Å region. Figure 16 displays an overview of the low-resolution LIB germane emission spectrum. In the UV region a very weak spectrum was obtained due to the low sensitivity of the spectrograph in this zone. However, numerous Ge lines are identified e.g. at 2094, 2188, 2586, 2647, 2765, 3038 and 3267 Å. Intense Ge⁺ lines at 2732, 2832 and 2843 Å are detected and also an intense Ge³⁺ line at 3554 Å is seen. Above 3600 Å intense, although less numerous than in the UV, Ge lines are detected at e.g. 4228 and 4685 Å. There are many Ge⁺ lines in this zone observed at e.g. 4742, 4816, 5131, 5178, 5511, 5893, and 6079 Å and fewer Ge²⁺ lines at 4178 and 4260 Å. H_γ, H_β and H_α atomic hydrogen lines at, respectively, 4343, 4863 and 6561 Å are detected together with a big number of H₂ bands, indicative of abundant production of this species in the LIB of germane.

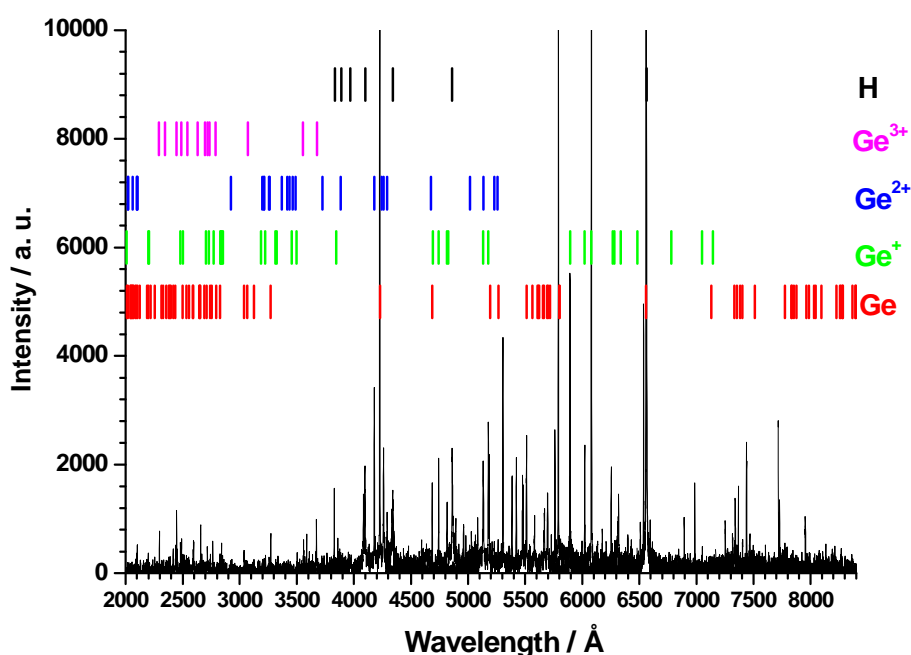


Figure 16. Low-resolution LIB emission spectra in GeH_4 produced by the 10P(26) line of the TEA- CO_2 laser at $10.693 \mu\text{m}$ and assignment of the atomic lines of Ge, Ge^+ , Ge^{2+} , Ge^{3+} and atomic hydrogen.

In order to get more insight into LIB of germane and to obtain an unambiguous assignment of the emission lines, we have scanned the corresponding wavelength regions with higher resolution. This was sufficient to distinguish clearly between nearly all observed lines. Figure 17(a-d) shows a composition of several high-resolution OES of LIB ($3.58 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$) in germane to 5 hPa (1960–6025 Å). The spectrum of figure 17 has been obtained with 32 successive exposures on the ICCD detector. Strong atomic Ge^{3+} ionic lines dominate the spectrum but, atomic Ge^{2+} , Ge^+ , Ge and H lines also are present. The assignments of the atomic Ge (mainly in the 1960–3120 Å and 4220–5800 Å spectral regions), Ge^+ (2000–6000 Å), Ge^{2+} (2000–2100 Å and 3200–5260 Å spectral regions), and Ge^{3+} (2300–3700 Å) individual lines are indicated by stick labels. There is a good agreement between line intensities tabulated in NIST Atomic Spectral Database [58] and the measured intensities observed here for Ge, Ge^+ , Ge^{2+} and Ge^{3+} . A preponderance of Ge^{3+} opposed to Ge is detected in the lines at 2445, 2488 and 2735 Å, which are the strongest of the region, although their relative intensity given by NIST [58] are much weaker than those corresponding to Ge, Ge^+ and Ge^{2+} . These facts point the high ionization of germanium produced by infrared LIB. Ge^{2+} species, although not observed in this zone, are very intense with respect to Ge as it is manifested by the lines at 2100, 2102 and 2104 Å, which are 2.4 times more intense than the Ge band at 2094.5 Å, while NIST gives 80 times more intensity for this Ge line. There is an intense line at 2298 Å identified by us as C^{2+} and a set of small bands between 2500 and 2530 Å that may be assigned to H_2 . The visible part of the spectrum has the same trend as the UV region: big intensity of the more ionized lines Ge^{2+} opposed to Ge^+ (see e.g. the line at 4261 Å for Ge^{2+} and the line at 4742 Å for Ge^+) (Figure 17d). Besides in this region is

clearly manifested the large amount of H_2 formed in the infrared LIB of germane. The presence of its open rotational structure congests the spectrum throughout the whole visible region together with the H_γ , H_β and H_α atomic lines (Figure 17b-c). Several spectra in the UV region are shown in figure 17(a-f). In these spectra all the germanium lines (Ge , Ge^+ , Ge^{2+} and Ge^{3+}) given by NIST [58] are found. Some weak N^+ , O^+ , C , C^+ , C^{2+} and C^{3+} lines were also observed. It shows that the air and some impurities of carbon are ionized by the laser and by collision with the laser-induced germane plasma.

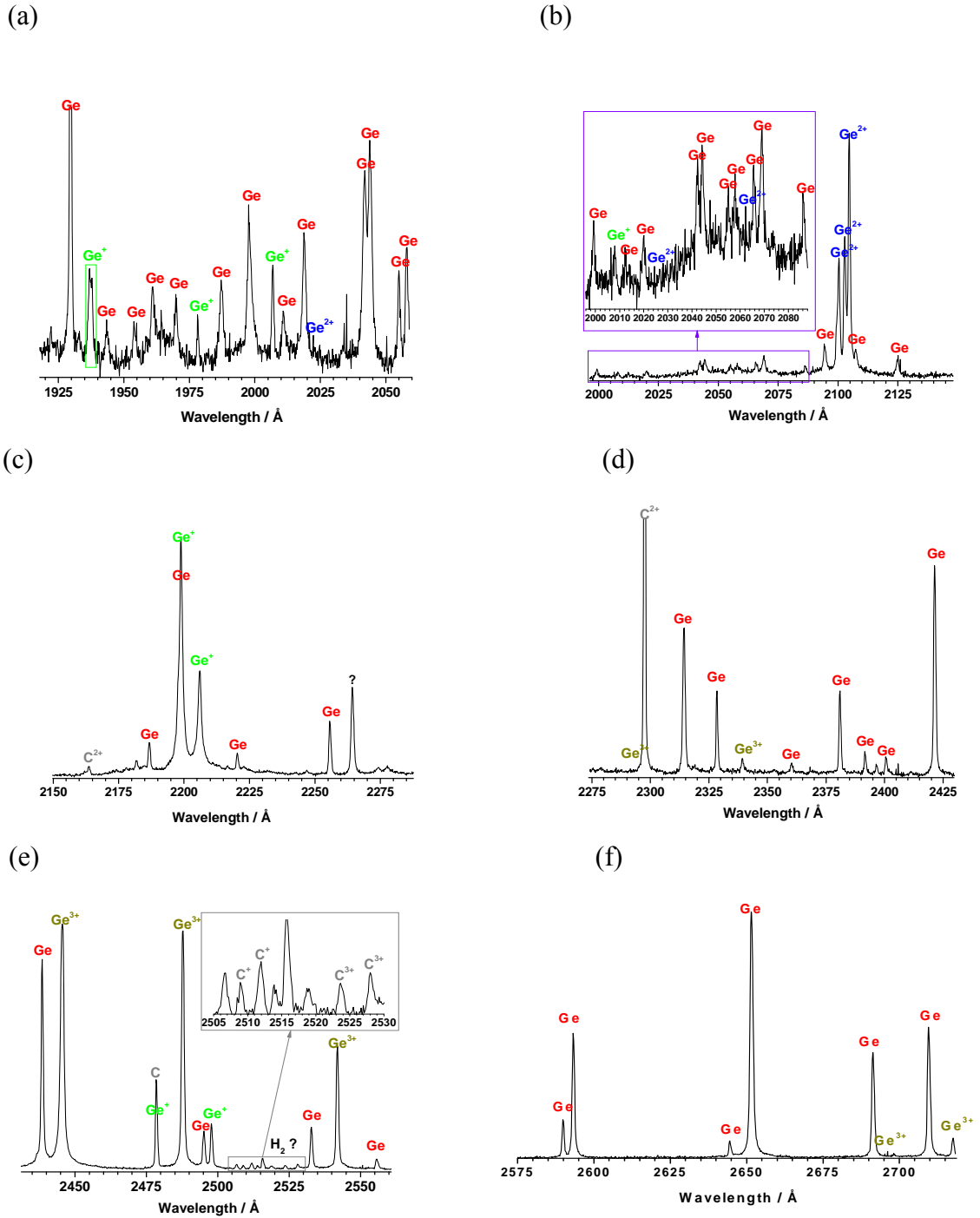


Figure 17. (a-f) High-resolution LIB emission spectrum observed in several spectral regions in germane excited by the CO_2 laser at $10.693 \mu m$ with a power density of $3.58 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$, and assignment of some atomic/ionic lines

For Germane plasma, the excitation temperature was obtained from the Boltzmann equation (3.16) for the intensities of several Ge and Ge⁺ lines. The excitation temperatures were determined for a germane pressure of 5 hPa and CO₂ laser power density 3.58 GW×cm⁻². The obtained excitation temperatures were 8100 ± 300 K and 23500 ± 2500 K for Ge and Ge⁺, respectively (figure 18).

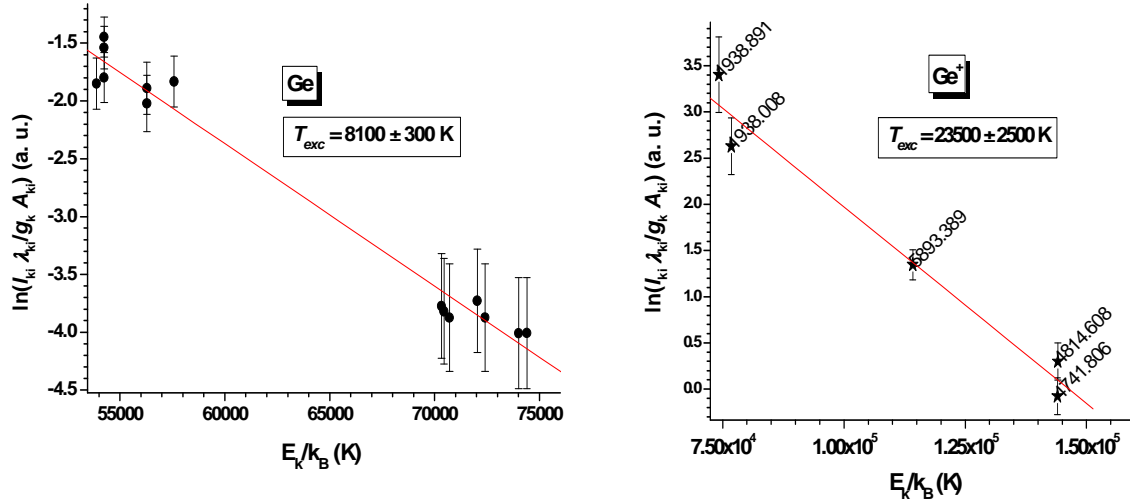
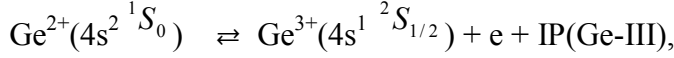
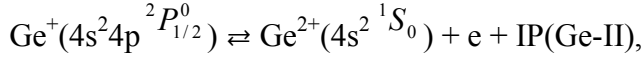
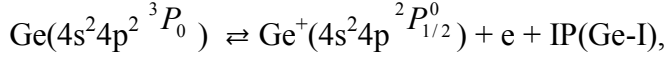


Figure 18. Linear Boltzmann plots for several Ge and Ge⁺ transition lines used to calculate plasma excitation temperature, T_{exc} . Plots also show linear fits to the data.

The difference between these temperatures can be due to the different quenching rate coefficients between each species. Furthermore, this fact may be interpreted to result from the different emissivity distributions of atomic and single ionized germanium lines. The emissivity of the Ge⁺ lines is produced, on the average, near the laser-induced plasma inner region with higher temperature. On the contrary, the emissivity of the Ge lines comes, on the average, from the low temperature region close to the plasma front, where the Ge⁺ density is lower. The intensity measurements correspond to the integration of the local emissivity values along the line-of-sight, integrated in turn in the perpendicular directions. As a consequence, the Ge Boltzmann plot provides a temperature value which is a certain average of the low-temperature values in the plasma (8100 K), whereas the temperature obtained from the Ge⁺ Boltzmann plot (23500 K) averages the values existing in the high-temperature region. Keeping in mind these results, the temperature obtained from relative intensity of Ge⁺ atomic lines (23500 K) was chosen as the first approximation for the excitation temperature.

When LIB is produced in germane under high intensity laser radiation, many molecules obtain an energy that surpasses the binding energy. As a consequence, the molecules will dissociate into H and Ge atoms and ultimately some atoms can ionize and free or quasi free electrons appear in the laser focal volume. In these conditions GeH₄ becomes a mixture of electrons, positive ions such as Ge⁺, Ge²⁺, Ge³⁺ and H and Ge neutral atoms. The transition between a gas and plasma is essentially a chemical equilibrium, which shifts from the gas to the plasma side with increasing temperature. Let us consider the first three different ionization equilibria of Ge:



where the first three ionization potentials for germanium are $E_i^{\text{Ge-I}} = \text{IP}(\text{Ge-I}) = 7.90$ eV, $E_i^{\text{Ge-II}} = \text{IP}(\text{Ge-II}) = 15.935$ eV, and $E_i^{\text{Ge-III}} = \text{IP}(\text{Ge-III}) = 34.2$ eV [72]. For each ionization equilibrium, the LTE between ionization and recombination reactions at temperature T is described by the Saha equation (3.17). Figure 19 shows the ionization degree $N_i/(N_0 + N_i)$ of Ge, Ge^+ and Ge^{2+} , plotted as a function of the gas temperature T , at a constant total pressure $p = (N_0 + N_e + N_i)k_B T$ of 5 hPa. The graph shows that Ge is already fully ionized at thermal energies well below the first ionization-energy of 7.90 eV (equivalent to 91700 K). At about 1/10 of the ionization energy the majority of the germanium atoms are ionized (ionization degree 0.99). Yet, at lower temperatures the electrically charged components of a partially ionized Ge gas may dominate the behavior of the gas.

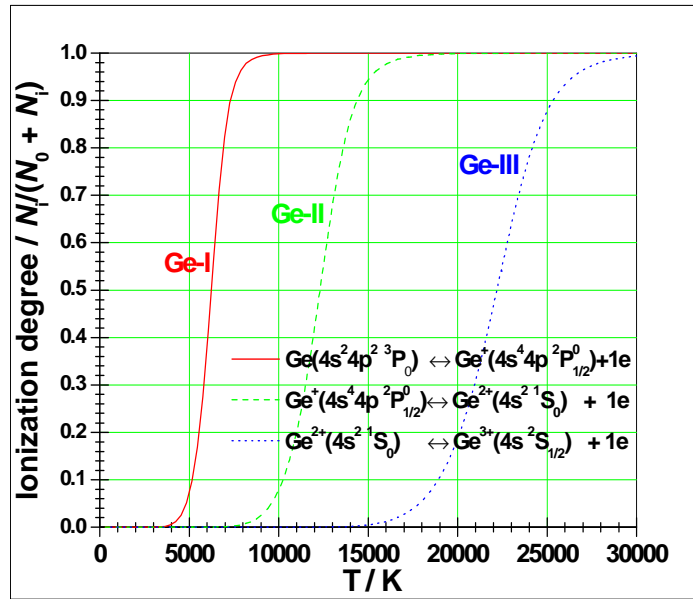


Figure 19. Temperature dependence of the ionization degree $N_i/(N_0+N_i)$ of Ge, Ge^+ and Ge^{2+} at a pressure of 5 hPa.

To see the effect of laser irradiance on the germane plasma plume high resolution spectra in the region 2710-2860 Å at different values of fluences have been obtained for a pressure of 5 hPa of germane and are given on Figure 20. These spectra were recorded after the incidence of only one pulse of the TEA-CO₂ laser. The spectral lines for the three species get wider as the fluence increase due to the pressure increase in the plasma. Figure 21 shows the variation in the emission intensity ratios of Ge^{3+}/Ge , Ge^+/Ge and $\text{Ge}^{3+}/\text{Ge}^+$ as a function of the laser energy. An increase in the Ge^{3+} and Ge^+ formation with respect to neutral Ge with increasing laser energy was observed. In the studied lines for an increase in the fluence of a factor of 3.7, the increase was 2.4 for the

Ge^{3+}/Ge ratio, 4.8 for the Ge^+/Ge proportion and 0.5 for the $\text{Ge}^{3+}/\text{Ge}^+$ ratio. As it is expected, the increase in fluence affects more severely to the ionized species, being the Ge^{3+} the most influenced by this parameter. The fact that the proportion $\text{Ge}^{3+}/\text{Ge}^+$ is smaller than the unit indicates that a conversion process ($\text{Ge}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Ge}^+$) takes place during the integration time of the measurements.

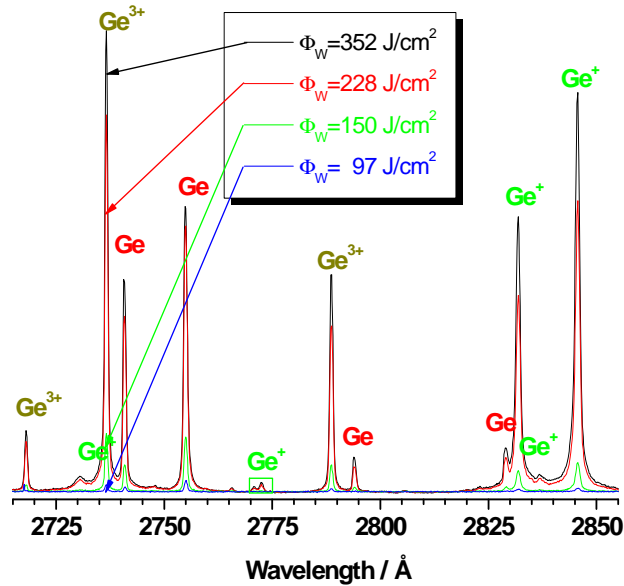


Figure 20. LIB emission spectra in germane at a pressure of 5 hPa observed in the 2715-2855 Å region, excited by the TEA-CO₂ laser as a function of the laser fluence.

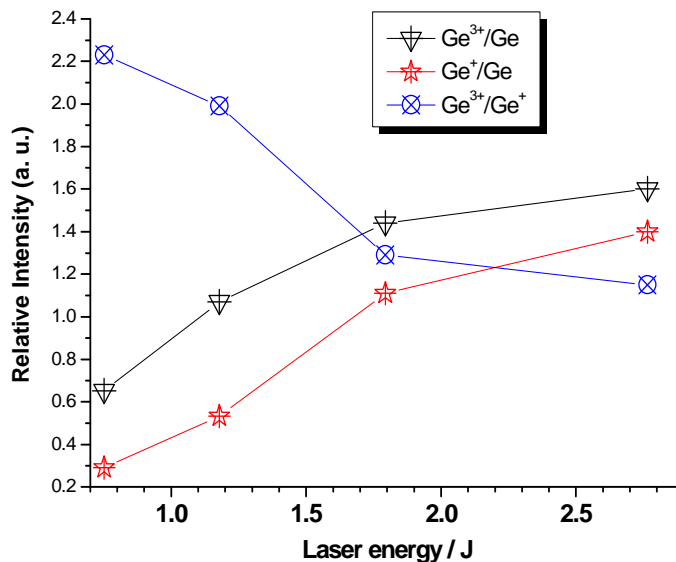


Figure 21. Variation in the emission intensity ratios of Ge^{3+}/Ge , Ge^+/Ge and $\text{Ge}^{3+}/\text{Ge}^+$ in LIB emission spectra of germane as a function of the TEA-CO₂ laser energy.

The behavior with the germane pressure of the intensity of the lines of the three species Ge^{3+} , Ge^+ and Ge is different. In Figure 22 we give the high resolution spectra obtained for three values of initial pressures of germane 5, 7 and 10 hPa, when are irradiated by the CO₂ laser at a pulse energy of 1793 mJ, in the UV region between 2710-2860 Å.

The intensity of Ge^{3+} increases with germane pressure from 5 to 7 hPa to decrease further up to 10 hPa. Differently, Ge^+ increase monotonously from 5 to 10 hPa while neutral Ge atoms do not increase until 7 hPa to rise quickly up to 10 hPa. This behavior shows the different role that collisions inside of the plasma play in the formation of the different species. Above 5 hPa, the high density of species formed in the infrared LIB of germane make to the newly formed Ge^{3+} ions to lose energy in the detection time to turn into neutral Ge atoms, increasing the intensity of their lines for higher pressure conditions. However, the intensity of the lines of the Ge^+ species increases proportionally with pressure, indicating that at least in the time of the detection the species are stable. At the highest germane pressure, the more intense spectral lines are broadened as a consequence of the high pressure associated with the plasma. As a consequence of these studies we conclude that at a higher laser fluence the plasma is more energetic and more ionized, while at higher pressures the Ge^{3+} ions relax to Ge^+ ions and neutral Ge atoms.

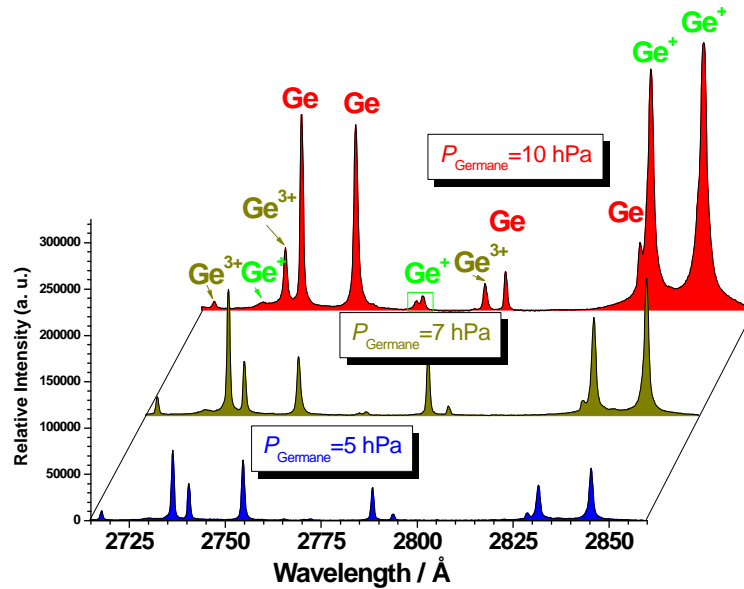


Figure 22. High-resolution LIB emission spectra at various germane pressures, excited by the TEA- CO_2 laser at a power density of $3.58 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$.

Figure 23 shows the measured breakdown threshold intensity for germane as a function of the gas pressure. As it can be seen, “threshold with fresh gas” is more than two times higher than the “threshold with a previous breakdown”. Threshold for fresh gas shows a minimum which is indicative of a collisional assisted avalanche ionization mechanism, as predicted by the classical theory (see section 2.2.3) and breakdown is initiated mainly by the interaction of the laser field with the natural free electron density; in the case of the “threshold with previous breakdown” the needed energy decrease due to a higher electron density in the focal region due to natural free electron density more remaining electron from a previous breakdown. The obtained values are in agreement with threshold values for O_2 , N_2 or air [16] obtained in similar conditions but lower than other reported values [9, 83, 84] because different experimental conditions (focal length of 24 cm) and beam size in the focal region ($7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) used.

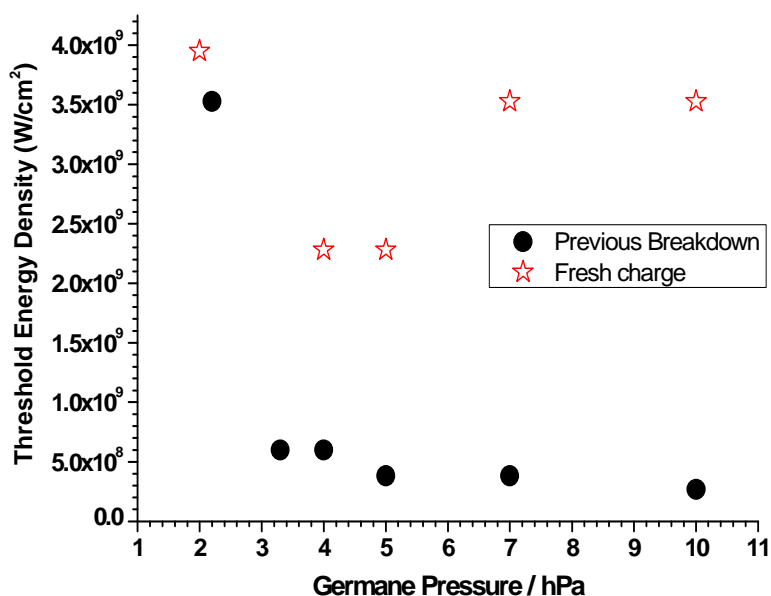


Figure 23. Experimental LIB thresholds excited by the TEA-CO₂ laser in Germane for different pressures; Solid circle: after previous breakdown and open start: fresh charge (without previous breakdown).

5.4. LIBS of CO₂

In contrast to the large number of experiments carried out on LIBS of other gases, a rather restricted number have been performed in CO₂ [25, 85-87]. This section reports temporal studies of the CO₂ plasma directly produced by a high-power IR CO₂ pulsed laser. Only CO₂ and its impurities are present in the samples. We discuss thermochemical processes induced by the laser pulse on carbon dioxide and we evaluate plasma changes. The characteristics of the spectral emission intensities from different species have been investigated as functions of the CO₂ pressure and laser irradiance. Optical breakdown threshold intensities in CO₂ have been measured. We discuss the dynamics of the plasma expansion and formation of C, C⁺, C²⁺, O⁺ and O²⁺ species for different delay times with respect to the beginning of the laser pulse. The TOF profiles for O⁺, O²⁺, C⁺ and C²⁺ species have been used for an estimation of the corresponding three-body electron-ion recombination rate constants.

In these experiments, a nanosecond CO₂ pulsed laser operating with the line 10P(14) at $\lambda=10.532 \mu\text{m}$ and intensities from 1.2 to 5.6 GW $\times\text{cm}^{-2}$ was used. The primary CO₂ employed was of high purity >99.995 % (<30 ppmv N₂, <15 ppmv O₂, <2 ppmv C_nH_m, <1 ppmv CO, and <5 ppmv H₂O). Before every experiment, the cell was evacuated to a pressure of 4 Pa and filled with CO₂ up to the work pressure (6.4 to 101 kPa). An overview of the OES of the LIB in carbon dioxide compared with the atomic/ionic lines of C, C⁺, C²⁺, C³⁺, O, O⁺, O²⁺, N and N⁺ is displayed in figure 24. In this case the laser delivered 1320 mJ.

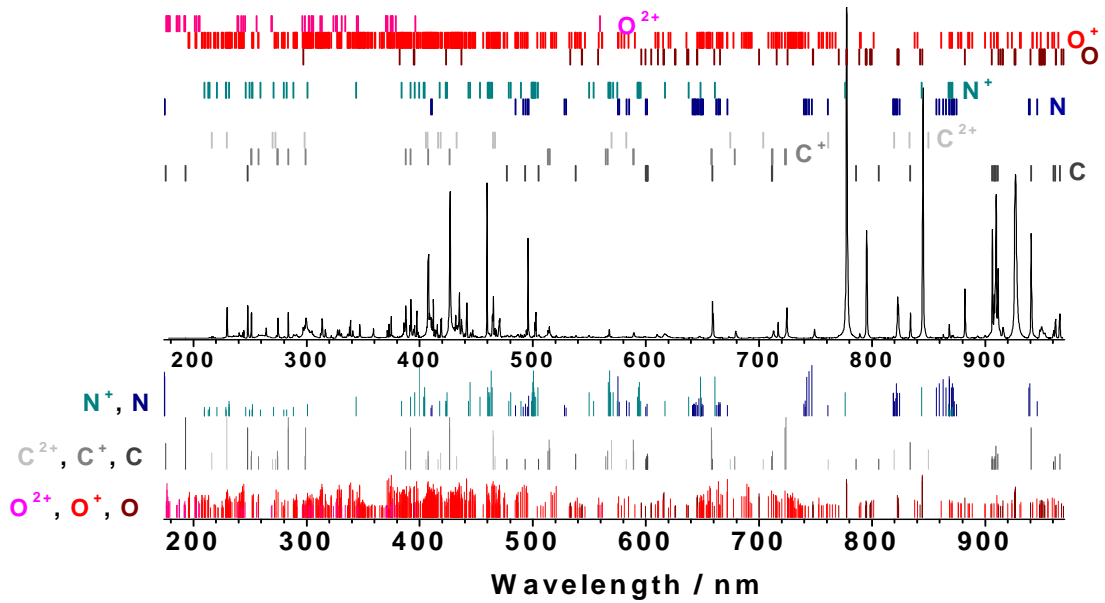
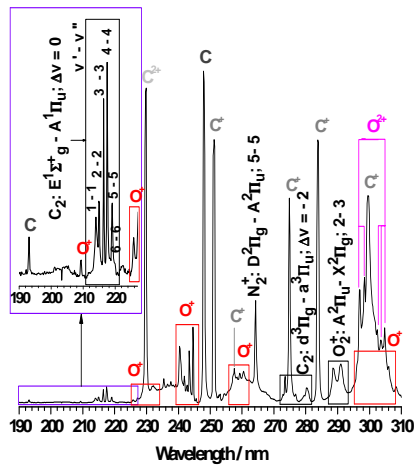


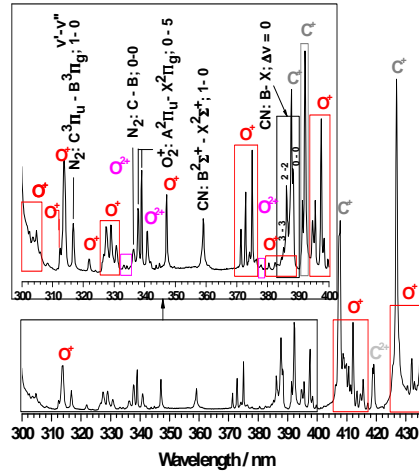
Figure 24. The LIB emission spectrum of carbon dioxide (33 kPa) plasma (Laser intensity $2.6 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) compared with atomic/ionic lines positions and relative intensities listed at NIST of C, C^+ , C^{2+} , N, N^+ , O, O^+ and O^{2+} .

The assignments are indicated by stick labels. In the lower part of figure 24, the relative intensities of the observed lines are shown. There is a good agreement between the line intensities tabulated in NIST [58] and the measured intensities observed. The spectrum of figure 24 has been obtained with six successive exposures on the detector using the low-resolution spectrometer. A zoom of this spectrum is shown in figure 25. In this figure, in addition to the identified atomic/ionic lines, molecular band systems of $\text{C}_2(\text{E}^1\Sigma_g^+ - \text{A}^1\Pi_u; \text{e}^3\Pi_g - \text{a}^3\Pi_u; \text{d}^3\Pi_g - \text{a}^3\Pi_u)$, $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+; \text{A}^2\Pi - \text{X}^2\Sigma^+)$, $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+ - \text{X}^3\Sigma_g^-)$, $\text{O}_2^+(\text{A}^2\Pi_u - \text{X}^2\Pi_g)$, $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g)$ and $\text{N}_2^+(\text{D}^2\Pi_g - \text{A}^2\Pi_u; \text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+)$ are observed (see table 2). In the spectrum of figure 25(a), strong atomic/ionic C, C^+ , C^{2+} , O^+ , and O^{2+} lines dominate, but also molecular bands of $\text{C}_2(\text{E}-\text{A})$, $\text{C}_2(\text{d}-\text{a})$, $\text{N}_2^+(\text{D}-\text{A})$ and $\text{O}_2^+(\text{A}-\text{X})$ are also detected. In this spectrum the predominant emitting species are the $\text{C}^{2+}: 2\text{p}^2 \text{ } ^1\text{D}_2 \rightarrow 2\text{s}2\text{p} \text{ } ^1\text{P}_1$ ionic line at 229.687 nm, C: $2\text{p}(^2\text{P}^0)3\text{s} \text{ } ^1\text{P}_1 \rightarrow 2\text{p}^2 \text{ } ^1\text{S}_0$ atomic line at 247.856 nm, $\text{C}^+: 2\text{p}^3 \text{ } ^2\text{D}_{5/2}^0 \rightarrow 2\text{s}2\text{p}^2 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}$ ionic line at 251.206 nm and $\text{C}^+: 2\text{s}23\text{p} \text{ } ^2\text{P}_{3/2}^0 \rightarrow 2\text{s}2\text{p}^2 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}$ at 283.671 nm. In the spectrum of figure 25(b) the predominant emitting species is the C^+ multiplet $2\text{s}^24\text{f} \text{ } ^2\text{F}_{J'} \rightarrow 2\text{s}^23\text{d} \text{ } ^2\text{D}_{J''}$ at 426.7 nm. Many medium-weak lines of O^+ , O^{2+} , C^+ and C^{2+} and several molecular band of $\text{CN}(\text{B}-\text{X})$ and $\text{N}_2(\text{C}-\text{B})$ are also present. In figure 25(c) there are present very high second diffraction orders of C^+ and C^{2+} lines. The most intense lines are $\text{C}^{2+}: 1\text{s}^22\text{p}(^2\text{P}^0)3\text{p} \text{ } ^3\text{P}_0 \rightarrow 1\text{s}^22\text{s}3\text{s} \text{ } ^3\text{S}_0$ at 466.147 nm and an O^+ multiplet. Also, very weak, atomic lines of O^+ , N^+ , C, C^+ and H_β and several bands corresponding to C_2 are observed. The spectrum of figure 25(d) is dominated by the ionic line of $\text{C}^+: 2\text{s}^23\text{p} \text{ } ^2\text{P}_{1/2}^0 \rightarrow 2\text{s}^23\text{s} \text{ } ^2\text{S}_{1/2}$ at 658.288, C: $2\text{s}^22\text{p}4\text{d} \text{ } ^1\text{P}_1 \rightarrow 2\text{s}^22\text{p}3\text{p} \text{ } ^1\text{P}_1$ at 658.761 overlapped with the H_α line. Many weak lines of O, N, N^+ , C^+ , C^{2+} and lines of the molecular bands $\text{CN}(\text{A}-\text{X})$ and $\text{O}_2(\text{b}-\text{x})$ are detected. The spectra of the figures 25(e) and 25(f) show most intense atomic lines of O at around 777.2, 844.6 and 926.6 nm. There are also present other weak lines of C, C^+ , C^{2+} , N, O, O^+ , and molecular bands of $\text{CN}(\text{A}-\text{X})$, $\text{C}_2(\text{A}-\text{X})$ and $\text{O}_2(\text{b}-\text{X})$.

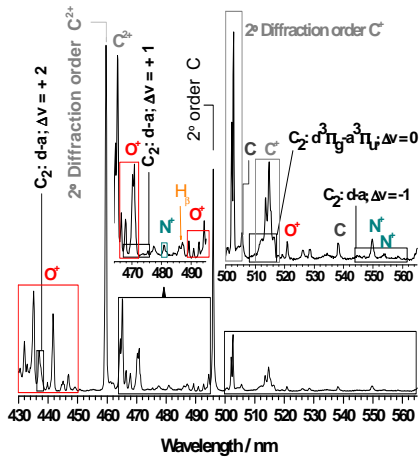
(a)



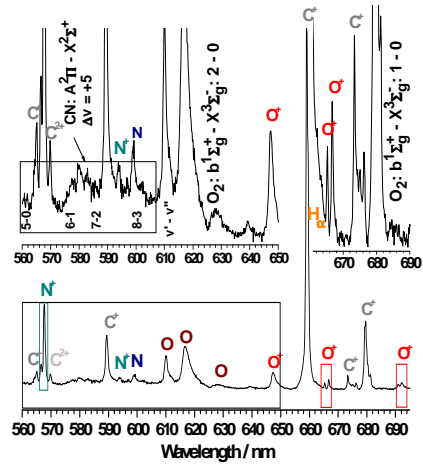
(b)



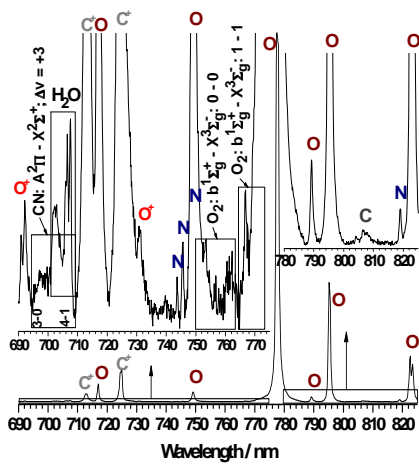
(c)



(d)



(e)



(f)

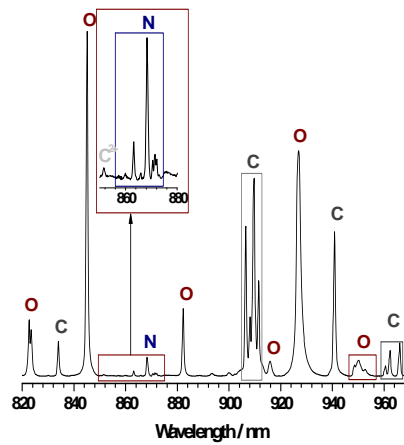


Figure 25. Low-resolution LIB emission spectrum of carbon dioxide observed in the 190–970 nm region and assignment of the atomic/ionic lines and molecular bands.

Table 2.- The most intense molecular spectral bands appearing in the LIB spectrum of CO₂.

Species	Transition	System	λ (nm), $v^{\prime}-v^{\prime\prime}$
C ₂	E ¹ Σ_g^+ – A ¹ Π_u	Freymark bands	214.29, 0-0; 214.26, 1-1; 214.46, 2-2; 214.91, 3-3; 215.59, 4-4; 216.51, 5-5; 217.67, 6-6; 219.06, 7-7.
C ₂	e ³ Π_g – a ³ Π_u	Fox-Herzberg	273.32, 0-2; 277.38, 1-3; 281.79, 2-4.
C ₂	d ³ Π_g – a ³ Π_u	Swan bands	438.25, 2-0; 437.14, 3-1; 436.52, 4-2; 473.78, 1-0; 471.60, 2-1; 469.82, 3-2; 516.64, 0-0; 513.05, 1-1; 509.88, 2-2; 563.64, 0-1; 558.64, 1-2; 554.15, 2-3; 550.27, 3-4; 547.10, 4-5; 544.78, 5-6.
N ₂ ⁺	B ² Σ_u^+ – X ² Σ_g^+	1 st negative	391.14, 0-0.
N ₂	C ³ Π_u – B ³ Π_g	2 nd positive	315.93, 1-0; 337.13, 0-0.
O ₂ ⁺	A ² Π_u – X ² Π_g	2 nd negative	289.03, 2-3; 339.78, 0-5.
CN	B ² Σ^+ – X ² Σ^+	Violet system	359.04, 1-0; 388.39, 0-0; 387.20, 1-1; 386.22, 2-2; 385.46, 3-3; 384.91, 4-4.
CN	A ² Π_i – X ² Σ^+	Red system	562.73, 5-0; 575.10, 6-1; 588.03, 7-2; 601.67, 8-3; 692.76, 3-0; 709.0, 4-1.
O ₂	b ¹ Σ_g^+ – X ³ Σ_g^-	IR atmospheric	628.65, 2-0; 688.24, 1-0; 761.92, 0-0; 770.83, 1-1.

On the other hand, the observed LIB spectrum of carbon dioxide was compared with the spectra obtained in our laboratory at others experiments [88-90].

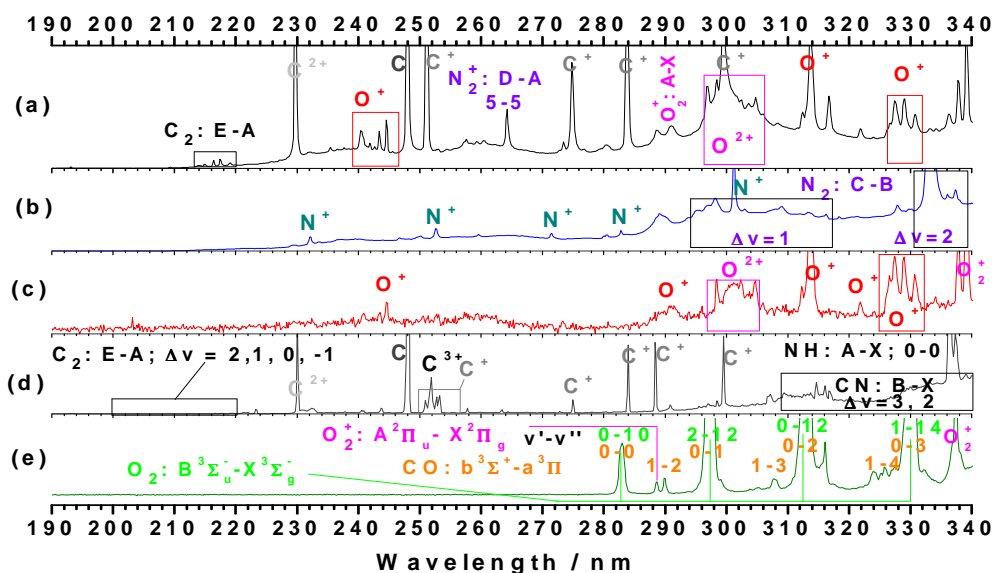


Figure 26. Portion of the low-resolution emission spectra from: **(a)** LIB of carbon dioxide at the described experimental conditions; **(b)** LIB of N₂ at 120 kPa excited by the line of 1039.36 cm⁻¹ of a TEA-CO₂ laser; **(c)** LIB of O₂ at a pressure of 53 kPa, excited by the 10.951 μm line of the CO₂ laser; **(d)** LIB of graphite at an air pressure 4 Pa, excited by the 9.621 μm line of the CO₂ laser; **(e)** a *dc* electric glow discharge of carbon dioxide at low pressure.

As an example, figure 26 shows several OES at low resolution obtained in our laboratory from LIB of CO₂, N₂, O₂, graphite and a *dc* electric glow discharge of carbon dioxide at low pressure. The LIB spectra of CO₂, N₂, O₂ and C are dominated by the atomic/ionic lines while the *dc* electric glow discharge CO₂ spectrum is dominated by molecular bands. In the *dc* electric glow discharge of carbon dioxide, several bands O₂(B³Σ_u⁻-X³Σ_g⁻), O₂(b¹Σ_g⁺-X³Σ_g⁻), O₂⁺(A²Π_u-X²Π_g), CO(B¹Σ⁺-A¹Π), CO(b³Σ⁺-a³Π) and CO(d³Π-a³Π). As shown in figure 26, ionic carbon or oxygen lines are not observed in a *dc* electric glow discharge of carbon dioxide (Figure 26e).

Laser-induced breakdown threshold intensities for carbon dioxide gas were measured as a function of pressure ($p < 10^5$ Pa) (figure 27).

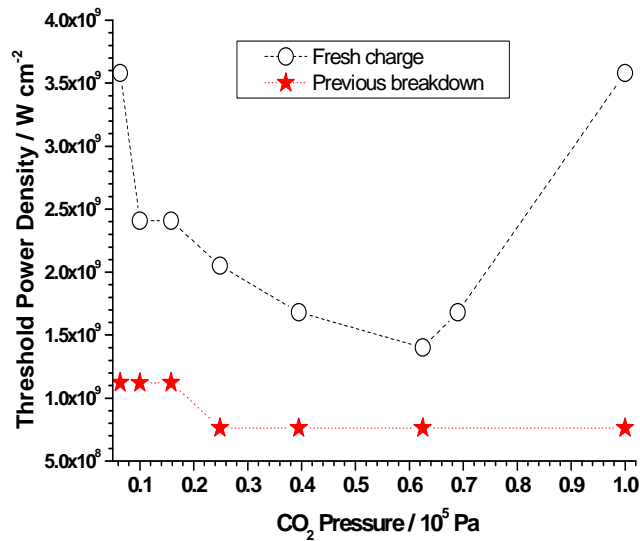


Figure 27. Experimental LIB thresholds excited by the TEA-CO₂ laser in CO₂ at 10.532 μm for different pressures; *open circles*: fresh charge (without previous breakdown) and *solid stars*: after previous breakdown.

As it can be seen in this figure, the threshold with fresh gas is more than two times higher than the threshold with a previous breakdown. This behavior is similar to that observed for other gases. Threshold for fresh gas shows a minimum which is indicative of a collisional assisted avalanche ionization mechanism, as predicted by the classical theory (see section 2.2.3).

Experimental measurements of time-resolved emission spectra had been made in different spectral regions, at a delay time ranging from 0 to 20 μs and a distance from the target of 5 mm. Figure 28 illustrates the time-resolved evolution from laser-induced (1.7 GW×cm⁻²) CO₂ plasma monitored at different delay times for a fixed gate width time of 0.1 μs. Immediately after the peak laser pulse ($t_d \leq 0.1$ μs) no apparent line emissions were observed and the plasma emission presents a weak continuum. This continuum radiation is emitted by the laser-induced plasma as a consequence of free-free and free-bound transitions. For $0.1 \leq t_d \leq 0.5$ μs, C emission dominates the spectrum. When the delay is increased ($t_d > 0.5$ μs), the intensity of the C⁺ ionic lines steeply increases as a consequence of the expansion, recombination and heating of the plasma. At $t_d = 7$ μs, the ionic emission lines practically disappear. The intensity of C line is

appreciable for $t_d \geq 0.1 \mu\text{s}$ reaching at maximum around $2.5 \mu\text{s}$ and being detected up to $\approx 15 \mu\text{s}$.

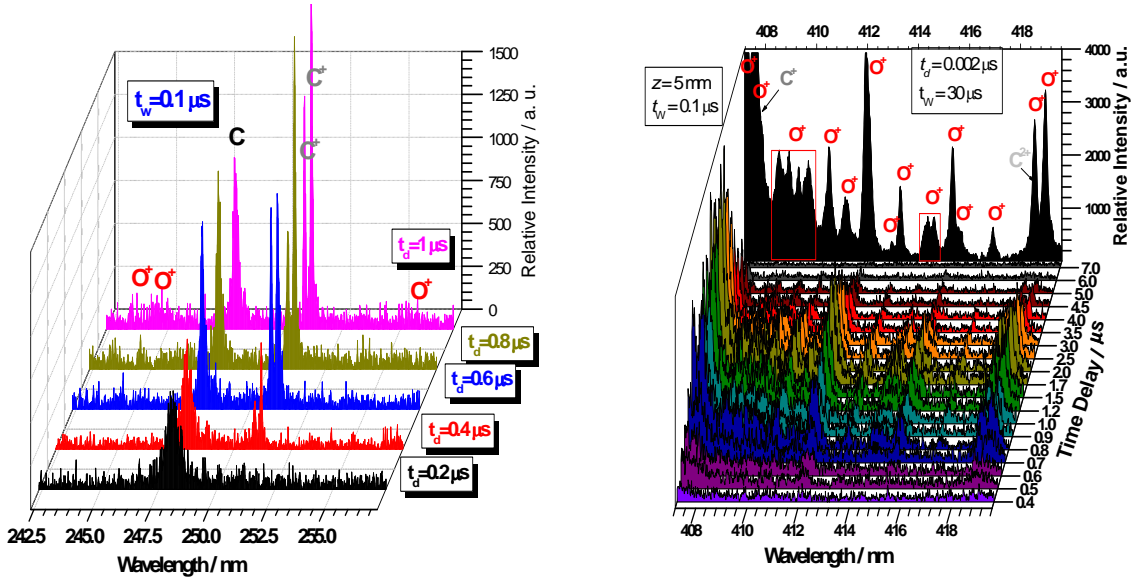


Figure 28. Time-resolved emission spectra from laser-induced carbon dioxide plasma monitored at different delay times for a fixed gate width time of $0.1 \mu\text{s}$. The assignment of some atomic and ionic lines is indicated.

In addition, when the delay increases ($0.5 \mu\text{s} \leq t_d \leq 1.5 \mu\text{s}$), O^+ emission line intensities steeply enhance. As the delay is further increased ($t_d > 1.5 \mu\text{s}$), O^+ emission line intensities significantly and steeply decreases as a consequence of the expansion and cooling of the plasma.

The temporal evolution of spectral atomic and ionic line intensities at a constant distance from the target have been used to construct the TOF profile. Figure 29(a) displays the TOF profile for different lines of C, C^+ , C^{2+} , O^+ , and O^{2+} for the LIB CO_2 experiments at $z=5 \text{ mm}$. The TOF profile of O^+ (411.9 nm), O^{2+} (304.7 nm), C^+ (251.2 nm), and C^{2+} (229.7 nm) species was found to consist approximately of one maximum at $\approx 1.5 \mu\text{s}$, $1.2 \mu\text{s}$, $1.7 \mu\text{s}$ and $1.7 \mu\text{s}$, respectively. The TOF curve of C (247.9 nm) consists approximately of two intense maxima at $\approx 1.8 \mu\text{s}$ and $\approx 4 \mu\text{s}$. There is a slightly delay between O^+ and O^{2+} species with respect to C^+ and C^{2+} species. This behavior appears reasonable taking into account that the available kinetic energy after the break of the CO_2 bonds is less when carbon species appear (break of two $\text{C}=\text{O}$ bonds) than when oxygen species appear (break of one $\text{C}=\text{O}$ bond). On the other hand the emission intensity of the ionic species decreases more rapidly than the emission intensity of the atomic carbon line. The time duration of ionic species was nearly $6 \mu\text{s}$, while the time duration of C atomic emission was nearly $15 \mu\text{s}$. The velocity distributions that are derived from the TOF profiles are displayed in figure 29(b). In the described experimental conditions, the velocity distributions present different characteristics. The velocity distributions of O^+ and O^{2+} species are centred at about 3.3 km/s , while for C^+ and C^{2+} species the maxima are centred at about 2.5 km/s . We observed that the C^+ , C^{2+} , O^+ , and O^{2+} velocities have a similar behaviour. According to this result, the formation processes for all ionic species must be similar. On the other hand, we have studied time-

resolved OES of the CO₂ plasma by varying the laser irradiance. We have observed that the laser intensity is increased; the TOF profiles for ionic species broaden and move toward lower delay times. The velocity distribution of atomic carbon is comparative wider than the velocity distributions of ionic species. This behaviour is possibly due to the less energy necessary for its formation taking advantage of the pulse tail and also to the continuous recombination of ions with electrons to give excited carbon atoms.

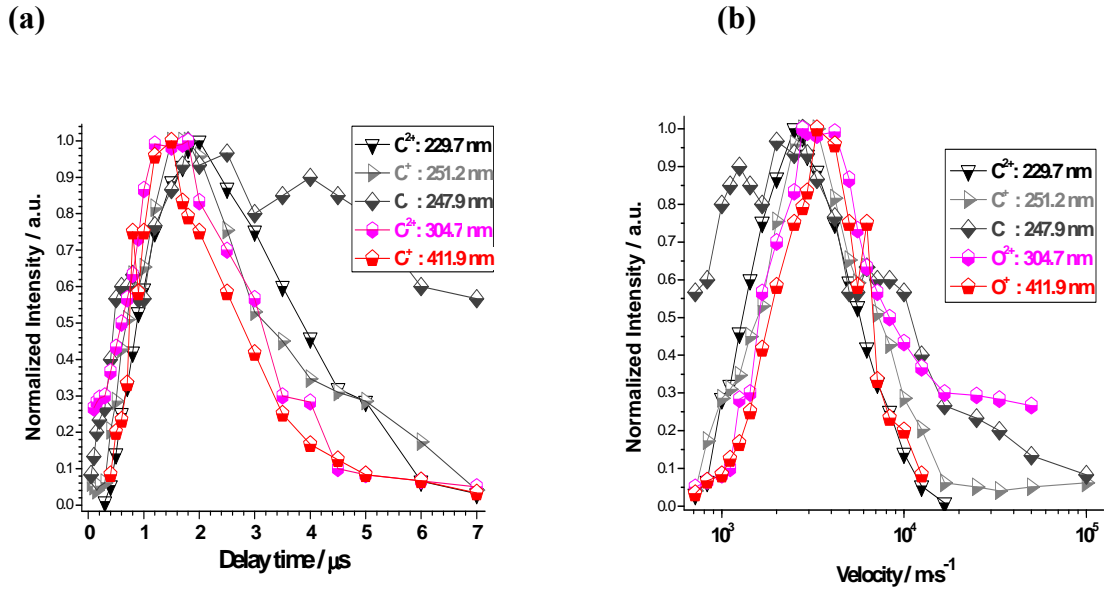


Figure 29. **(a)** Number density TOF distributions of different atomic/ionic lines as a function of delay time for a laser intensity of 1.7 GW×cm⁻². **(b)** Velocity distributions derived from the experimental TOF profiles for the indicated species.

The plasma temperature was obtained from the slope of the plot of Eqn. (3.16) for the line intensities of several O⁺ lines at a delay time of 1.5 μs. The obtained value was 25900 ± 2100 K. For any given plasma to be considered to be in LTE the lower limit for the electron number density n_e must satisfy McWhirter's criterion (Eq. 3.4). At an evaluated temperature of 25900 K this criterion yields $n_e \approx (0.6-2.5) \times 10^{16}$ cm⁻³ for different transitions observed in O⁺. This electron density is lower than the deduced values from the Stark broadening (see further). Based on these calculations, the LTE assumption seems to be satisfied at least during the first 3 μs of the plasma lifetime. On the other hand, by considering two lines of the same species, characterized by different values of the upper energy level, the relative intensity ratio can be used to calculate the plasma excitation temperature (Eq. 3.15). This method was used for estimating the excitation temperature at different delay times (Figure 30) with two O⁺ lines at 415.3 and 418.9 nm. Immediately, when the plasma breakdown occurred, it was difficult to observe the O⁺ emission lines separated from the corresponding background level because a very intense background continuum was emitted. Therefore, the excitation temperatures were estimated after a delay time of 0.5 μs. One observes that the excitation temperature is rapidly elevated up to a delay time of 1.2 μs and after that, this temperature decreases. The decreasing of the excitation temperature is due to the adiabatic expansion of the plasma. During this expansion the thermal energy is converted in to the kinetic energy and the plasma cools down rapidly.

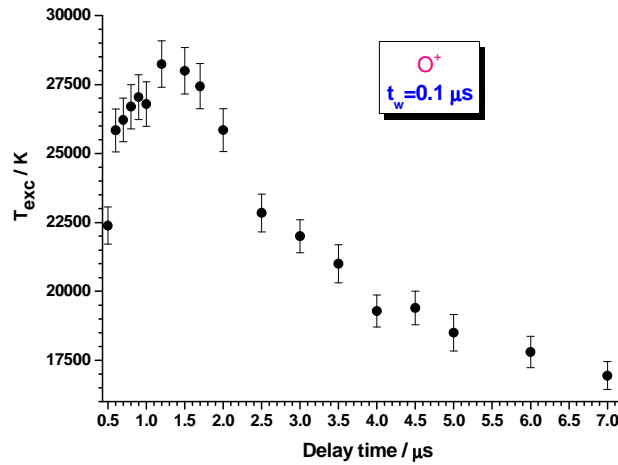


Figure 30. Time-resolved evolution of the excitation temperature of CO₂ plasma produced in carbon dioxide at 33 kPa using two O⁺ lines. The error bars represent 3 % of uncertainty.

The electron density was obtained using the widths of the O⁺ line ($2s^22p^2(^3P)3d^4D_J \rightarrow 2s^22p^2(^3P)3p^4P^0_J$) at ≈ 411.1 nm. By substituting the Stark line widths of O⁺ multiplet at different delay times in Eqn. (3.12) and the corresponding values of the electron impact parameter, W (0.0224-0.0137 nm from Griem [54] at plasma temperatures between 5000 and 40000 K), we obtain the electron density for different delay times. Figure 31 gives the time evolution of electron density and its first derivative with respect to delay time by setting the gate width of the intensifier at 0.1 μ s and a laser intensity of 1.7 GW \times cm⁻². Multiple measurements lead to a statistical error of the electron density below 10%. The initial electron density at 0.2 μ s is approximately 5.1×10^{16} cm⁻³. Afterwards, the density increases and reaches a maximum (2.5×10^{17} cm⁻³) at 1.5 μ s, and then decreases as the time is further increased. After 7 μ s the electron density is about 6.1×10^{15} cm⁻³.

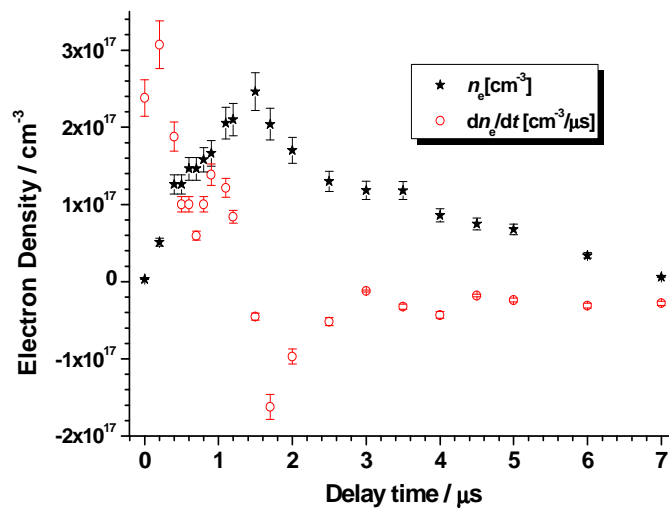


Figure 31. The temporal evolution of electron density n_e and dn_e/dt for different delay times from plasma ignition

The decrease of n_e is mainly due to recombination between electrons and ions in the plasma. These processes correspond to the so-called radiative recombination and three-body recombination processes in which a third body may be either a heavy particle or an electron.

As it is observable from figure 31, the dynamical equilibrium (see section 2.2.2) can be established at 1.35 μs . For $t < 1.35 \mu\text{s}$ the ionization prevails while for $t > 1.35 \mu\text{s}$ the three-body electron recombination process dominates over the ionization one. By a non-linear fit of the intensities for O^+ , O^{2+} , C^+ and C^{2+} as function of the delay time to a single exponential decay, we obtained three recombination times of $t_{\text{rec}}=1.7 \pm 0.1 \mu\text{s}$, $1.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$, $2.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ and $4.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ respectively. The rate constants of the recombination processes can be estimated from the relation $k_{\text{rec}}=1/(n_e^2 \cdot t_{\text{rec}})$. The corresponding values for O^+ , O^{2+} , C^+ and C^{2+} are 4.2×10^{-27} , 3.9×10^{-27} , 3.2×10^{-27} and $1.7 \times 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, respectively. These values are similar to other literature's reported data [41,42].

6. CONCLUSION

This chapter reviews some fundamentals of LIBS and some experimental studies developed in our laboratory on He, Ge, GeH_4 and CO_2 using a high-power pulsed laser. In this experimental study we have used several laser wavelengths and different laser intensities in the order of $\text{GW} \times \text{cm}^{-2}$. In the case of solid ablation, medium-vacuum conditions ($\approx 4 \text{ Pa}$) were used. The spectra of the generated plasmas are dominated by emissions of strong atomic, ionic species and molecular bands. For the assignment of the molecular bands a comparison with conventional emission sources was made. Excitation temperatures, ionization degrees and electron number densities for some species were estimated by using different spectroscopic methods. The characteristics of the spectral emission intensities from different species have been investigated as functions of the gas pressure and laser irradiance. Optical breakdown threshold intensities in He, GeH_4 and CO_2 gases have been experimentally measured. The physical processes leading to laser-induced breakdown of the gases have been analyzed. Plasma characteristics in LIBS of different samples were examined in detail on the emission atomic/ionic lines by means of time-resolved OES technique. The results show a faster decay of continuum and ionic spectral species than of neutral atomic and molecular ones. The velocity and kinetic energy distributions for different species were obtained from TOF measurements. Excitation temperature and electron density in the laser-induced plasma were estimated from the analysis of spectral data at various times from the laser pulse incidence. From TOF measurements, recombination times and three-body recombination rate constants were estimated for different ionic species.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to gratefully acknowledge the funding support received in part by the DGICYT (Spain) Projects: MEC: CTQ2008-05393/BQU and MEC: CTQ2010-15680/BQU for this research. We deeply gratefully acknowledge Professor Magna Santos, retired at "Consejo Superior de Investigaciones Científicas", Madrid, for her advice, support and encouragement in the last years and for her important contributions to this book chapter.

REFERENCES

- [1] Maker, PD; Terhune, RW; Savage, CM. Proc. 3rd Int. Conf. Quantum Electronics; (Paris: Dunod) 1963, Vol. 2, 1559.
- [2] Raizer, YP. Breakdown and heating of gases under the influence of a laser beam; Soviet Physics: Uspekhi. Vol. 8, N° 5, 1966.
- [3] Raizer, YP. Laser-Induced discharge phenomena; Consultants Bureau: New York. 1977.
- [4] Bebb, HB; Gold, A. Multiphoton Ionization of Hydrogen and Rare Gas Atoms; Physics of Quantum Electronics; ed P L Kelly et al McGraw-Hill: New York. 1966.
- [5] De Michelis, C. IEEE J. Quantum Electron. 1969, 5, 188-202.
- [6] Morgan, CG. *Rep. Prog. Phys.*, 1975, 38, 621-665.
- [7] Bekefi, G. Principles of Laser Plasma; Wiley: New York. 1976.
- [8] Lyman, JL; Quigley, GP; Judd, OP. Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules; Ed. Cantrell, CD. Springer: Berlin., 1980.
- [9] Rosen, DI; Weyl, GJ. *Phys. D. Appl. Phys.*, 1978, 20, 1264-1276.
- [10] Gamal, YE. *EDJ. Phys, D. Appl. Phys.*, 1988, 21, 1117-1120.
- [11] Yueh, FY; Singh, JP; Zhang, H. Encyclopedia of Analytical Chemistry (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis); ed R A Meyers. Wiley: Chichester. 2000.
- [12] Cremers, DA; Radziemski, LJ. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*; Wiley: Chichester. 2006.
- [13] Miziolek, AW; Palleschi, V; Schechter, I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; Cambridge University Press: Cambridge. 2006.
- [14] Singh, JP; Thakur, SN. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; Elsevier:, New York. 2007.
- [15] Yong-III, L. Laser Induced Breakdown Spectrometry; Nova Science Publishers: New York 2000.
- [16] Camacho, JJ; Diaz, L; Santos, M; Juan LJ; Poyato JML In *Laser Beams: Theory, Properties and Applications*; Thys M; Desmet E. Eds. Optical Breakdown in Gases induced by High-Power IR CO₂ Laser Pulses; Nova Science Publishers: New York 2009.
- [17] Kroto, HW; Heath, JR; O'Brien, SC; Curl, RF; Smalley, RE. *Nature*, 1985, 318, 162-163.
- [18] Ikegami, T; Nakanishi, F; Uchiyama, M; Ebihara, K. *Thin Solid Films*, 2004, 457, 7-11.
- [19] Ashfold, MNR; Claeysens, F; Fuge, GM; Henley, SJ. *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 23-31.
- [20] Yueh, FY; Singh, JP; Zhang, H. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers RA. Ed. Laser-induced Breakdown Spectroscopy; Elemental Analysis; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pp 2066-2087.
- [21] Camacho, JJ; Poyato JML; Diaz, L; Santos, M; In *Applied Physics in the 21st Century*: Valencia RP Ed. Spectroscopic Analysis of Chemical Species in Carbon Plasmas induced by High-Power IR CO₂ Laser; Nova Science Publishers: New York 2009.
- [22] Santos, M; Diaz, L; Camacho, JJ; Poyato, JML; Pola, J; Krenek, T; *Appl. Phys. A*, 99, 811, 2010.
- [23] Camacho JJ; Diaz, L; Santos, M; Poyato, JML in *Spectrochim. Acta B*, 66, 57, 2011.
- [24] Camacho JJ; Diaz, L; Poyato, JML Accepted to publication in *J. Appl. Phys.*
- [25] Camacho JJ; Diaz, L; Cid, JP; Poyato, JML Sent to publication.
- [26] Cremers, DA; Radziemski, LJ. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*; Wiley: Chichester, England, 2006.
- [27] Miziolek, AW; Palleschi, V; Schechter, I. (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*; Cambridge. 2006.
- [28] Singh, JP; Thakur, SN. (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*; Elsevier: Oxford UK, 2007, Vol. 1, pp 1-427.
- [29] Yong-III, L., *Laser Induced Breakdown Spectrometry*; Nova Science Publishers: New York 2000.

- [30] Chan, F. *Introduction to plasma physics and controlled fusion*; Plenum Press: New York. 1984.
- [31] Weyl, GM. *Laser-induced plasmas and applications*. In: Radeziemski, Cremers, editors, New York: Marcel Dekker; 1989 [Chapter 1].
- [32] Hughes, TP. *Plasma and laser light*, Wiley: New York. 1975.
- [33] Keldysh, T. *Sov Phys JETP*, 1965, 20, 1307–1314.
- [34] Gold, A; Bebb, HB, *Phys. Rev. Lett.* 1965, 14, 60-63.
- [35] MacDonald, AD. *Microwave Breakdown in Gases*; Wiley: New York. 1966.
- [36] Raizer, YP. *Gas Discharge Physics*; Springer: Berlin, Heidelberg. 1991.
- [37] Kopiczynski, TL; Bogdan, M; Kalin, AW; Schotwau, HJ; Kneubuhl, FH. *Appl. Phys. B. Photophys. Laser Chem.*, 1992, 54, 526-530.
- [38] Tozer, BA. *Phys. Rev.*, 1965, 137, 1665-1667.
- [39] Radziemski, LJ; Cremers, DA; *Laser-induced plasma and applications*; New York: Dekker. 1989.
- [40] Gurevich, A; Pitaevskii, L. *Sov. Phys. JETP*, 1962, 19, 870-871.
- [41] Capitelli, M; Capitelli, F; Eletsii, A. *Spectrochim. Acta B.*, 2000, 55, 559-574.
- [42] Capitelli, M; Casavola, A; Colonna, G; Giacomo, AD. *Spectrochim. Acta B.*, 2004, 59, 271-289.
- [43] Chan, CH; Moody, CD; McKnight, WBJ. *Appl. Phys.*, 1973, 44, 1179-1188.
- [44] Haught, AF; Meyerand, RG; Smith, DC. *Physics of Quantum Electronics*; In P. L. Kelley, B. Lax, & P. E. Tannenwald (Eds.), MacGraw-Hill: New York. 1966. 509.
- [45] Young, M; Hercher, M. *J. Appl. Phys.*, 1967, 38, 4393-4400.
- [46] Barchukov, AI; Bunkin, FV; Konov, VI; Lubin, AA. *Sov. Phys. JETP*, 1974, 39, 469-477.
- [47] Hermann, J; Boulmer-Leborgne, C; Mihailescu, IN; Dubreuil, B. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73, 1091-1099.
- [48] Offenberger, AA; Burnett, NH. *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 4977-4980.
- [49] Donaldson, TP; Balmer, JE; Zimmermann, JA. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1980, 13, 1221-1233.
- [50] Meyerand, RG; Haught, AF. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, 13, 7-9.
- [51] Spitzer, L. *Physics of Fully Ionised Gases*; John Wiley: New York. 1962.
- [52] Russo, RE; Geohegan, DB; Haglund, RF; Murakami, K (Eds.) *Laser Ablation*; Elsevier, Amsterdam. 1998.
- [53] Amoruso, S; Bruzzese, R; Spinelli, N; Velotta, R. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1999, 32, R131-R172.
- [54] Griem, HR. *Principles of plasma spectroscopy*; University Press: Cambridge., 1997.
- [55] Griem, HR. *Phys. Rev.*, 1962, 128, 515-523.
- [56] Huddleston, RH; Leonard, SL. *Plasma Diagnostic Techniques*; Academic Press: New York. 1965.
- [57] Hutchinson, IH. *Principles of plasma diagnostic*; University Press: Cambridge. 2002.
- [58] NIST Atomic Spectra Database online at <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [59] Cabalin, LM; Laserna, JJ; *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, 53, 723-730.
- [60] Demtröder, W. *Laser Spectroscopy*. Vol. 2. Experimental Techniques. Springer. Berlin 2008.
- [61] Bogaerts, A; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, 60, 1280-1307.
- [62] Zeldovich, YB; Raizer, YP. *Physic of Shock waves and high temperature hydrodynamics phenomena*. Academic, New York 1966.
- [63] Drogoff, LB; Margotb, J; Chakera, M; Sabsabi, M; Barthelemy, O; Johnstona, TW; Lavillea, S; Vidala, F; Kaenela, VY. *Spectrochim. Acta Part B.*, 2001, 56, 987-1002.
- [64] Benderskii, AV; Zadoyan, Z; Schwentner, N; Apkarian, VA; *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 1542-1557.
- [65] Kim, KY; Alexeev, I; Milchberg, M; *Optics Express*, 2002, 10, 1563-1572.
- [66] Hermann, J; Bruneau, S; Sentis, M; *Thin Solid Films*, 2004, 453, 377-382.

- [67] Abdulmajid, SN; Suliyanti, MM; Kurniawan, KH; Lie, TJ; Pardede, M; Hedwig, R; Kagawa, K; Tjia, MO; *Appl. Phys. B*, 2006, 82, 161-166.
- [68] Mao, XL; Wen, S; Russo, RE; *Appl. Surf. Sci.* 2007, 253, 6316-21.
- [69] Ramli, M; Kagawa, K; Abdulmajid, SN; Idris, N; Budi, WS; Marpaung, MA; Kurniawan, KH; Lie, TJ; Suliyanti, MM; Hedwig, R; Pardede, M; Lie, ZS; Tjia, MO; *Appl. Phys. B*, 2007, 86, 729-734
- [70] Henry, CA; Diwakar, PK; Hahn, DW; *Spectrochim Acta B* , 2007, 62, 1390-1398
- [71] Ramli, M; Idris, N; Fukumoto, K; Niki, H; Sakan, F; Maruyama, T; Kurniawan, KH; Lie, TJ; Kagawa, K; *Spectrochim Acta B*, 2007, 62, 1379-1389.
- [72] Martin, WC; Zalubas, RJ. *Phys. Chem. Ref. Data.*, 1983, 12, 323-379.
- [73] Fleurier, C; Gall, PL. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1984, 17, 4311-4322.
- [74] Pittman, TL; Fleurier, C; *Phys. Rev. A*, 1986, 33, 1291-1296.
- [75] Griem; HR; Shen; KY; *Phys. Rev.* 1961, 122, 1490-1496.
- [76] Skoog, MD; West, DM; Holler, FJ; eds. *Fundamental of Analytical Chemistry*; Harcourt Brace and Company: Florida, 1997.
- [77] Yamada, S; Oguri, S; Morimoto, A; Shimizu, T; Minamikawa, T; Yonezawa, Y; *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, 39, 278-280.
- [78] Sande, JCG; Afonso, CN; Escudero, JL; Serna, R; Catalina, E; Bernabeu, E; *Appl. Optics* 1992, 31, 6133-6138.
- [79] Wolf, PJ; *Appl. Phys. A*, 1996, 62, 553-558.
- [80] Nemet, B; Musiol, K; *Contrib. Plasma Phys.* 1999, 39, 85-88.
- [81] Popovic; LC; Dimitrijevic; MS, *Bull. Astron. Belgrade*, 1977, 156, 173-178.
- [82] Dimitrijevic; MS, Jovanovic, P; Simic, Z; *Astronomy & Astrophysics*, 2003, 410, 735-739.
- [83] Striker; J; Parker, JG; *J. Appl. Phys.* 1982, 53, 851-855.
- [84] Gasmı, T; Zeaiter, HA; Roperı, G; Gonzalez-Ureña, A; *Appl. Phys. B*, 2000, 71, 169-175.
- [85] Francois, V; Ilkov, FA; Chin, SL; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1992, 25, 2709-2724.
- [86] Ling, H; Shen, XK; Han, YX; Lu, YF; *Proc. of SPIE*, 2006, 6107, 61070A1-61070A8.
- [87] Kiefer, J; Troger, JW; Seeger, T; Leipertz, A; Li, B; Li, ZS; Alden. M; *Meas. Sci. Technol.* 2010, 21, 065303-065309.
- [88] Camacho, JJ; Poyato, JML; Diaz, L; Santos, M; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2007, 40, 4573-4590.
- [89] Camacho, JJ; Santos, M; Diaz, L; Poyato, JML; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 215206-215219.
- [90] Camacho, JJ; Diaz, L; Santos, M; Reyman, D; Poyato, JML; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 105201-105213.



Time-resolved spectroscopic diagnostic of the CO₂ plasma induced by a high-power CO₂ pulsed laser

J.J. Camacho ^{a,*}, L. Díaz ^b, J.P. Cid ^a, J.M.L. Poyato ^a

^a Departamento de Química-Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

^b Instituto de Estructura de la Materia, CFMAC, CSIC, Serrano 121, 28006-Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 March 2011

Accepted 5 September 2011

Available online 10 September 2011

Keywords:

Laser-induced breakdown spectroscopy
Time-resolved optical emission spectroscopy
High-power IR CO₂ pulsed laser
Time-of-flight measurement
CO₂

ABSTRACT

Laser-induced breakdown spectroscopy of CO₂ plasma, initially at room temperature and pressures ranging from 6.4 to 101 kPa was investigated using a transverse excitation atmospheric CO₂ pulsed laser ($\lambda = 10.532 \mu\text{m}$, a full width at half maximum of 64 ns, and an intensity from 1.2 to 5.6 GW cm⁻²). The strong emission of the CO₂ plasma shows excited neutral O and C atoms and ionized O⁺ and C⁺ species. The medium-weak emission is due to electronic relaxation of excited species C²⁺, O²⁺, N⁺, N, H and molecular band systems of C₂(E¹ Σ_g^+ -A¹ Π_u ; e³ Π_g -a³ Π_u ; d³ Π_g -a³ Π_u), CN(B² Σ^+ -X² Σ^+ ; A² Π -X² Σ^+), O₂(b¹ Σ_g^+ -X³ Σ_g^-), O₂⁺(A² Π_u -X² Π_g), N₂(C³ Π_u -B³ Π_g) and N₂⁺(B² Σ_u^+ -X² Σ_g^+). The characteristics of the spectral emission intensities from different species have been investigated as a function of the laser irradiance and CO₂ pressure. Optical breakdown threshold intensities and plasma temperatures were obtained. The evolution of the luminous plasma was examined by time-resolved optical emission spectroscopy. The velocity distributions for different species were obtained from time-of-flight (TOF) measurements. Electron density in the laser-induced plasma was estimated from the Stark broadening method. The temporal evolution of the intensities in the TOF profiles for O⁺, O²⁺, C, C⁺ and C²⁺ species has been used for the estimation of the corresponding three-body electron-ion recombination rate constants.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a powerful technique for analysis and characterization of solids, liquids, gases, and aerosols [1–3]. Quantitative and fast analysis of gases is an important task in the field of chemical, security and environmental analysis. Irradiation of a gas with a high-power pulsed laser can result in an explosive emission of atoms, molecules and ions from dielectrical breakdown [4,5]. Plasma diagnostics by different experimental techniques have been used for a long time. Plasma characteristics such as composition, excitation temperature and electron density are required to understand important processes within the plasma and to deduce from them the plasma properties. Among the different diagnostic techniques which are convenient tools to detect various transient species from UV to IR spectral region (absorption, laser scattering, mass, or fluorescence spectrometry), optical emission spectroscopy (OES) technique with time and space resolution has definite advantages to obtain information about the behavior of the formed species as well as to study the dynamics of the plasma expansion. The emission spectra of laser induced breakdown (LIB) plasma produced by a CO₂ laser in different gases have been reported recently by us [6,7]. In contrast to the large number

of experiments carried out on LIBS of gases, a rather restricted number has been performed in CO₂ [8–10].

This paper reports temporal studies of the CO₂ plasma directly produced by a high-power IR CO₂ pulsed laser. Only CO₂ and its impurities are present in the samples. We discuss thermo-chemical processes induced by the laser pulse on carbon dioxide, and we evaluate plasma changes, which are of fundamental importance in establishing the mechanisms responsible for the plasma emission. The characteristics of the spectral emission intensities from different species have been investigated as functions of the CO₂ pressure and laser irradiance. Optical breakdown threshold intensities in CO₂ have been measured. We discuss the dynamics of the plasma expansion and formation of C, C⁺, C²⁺, O⁺ and O²⁺ species for different delay times with respect to the beginning of the laser pulse. The velocity distributions for these species are obtained from time-of-flight (TOF) measurements using time-resolved OES. Intensities of some lines from O⁺ were used for determining electron temperature and their Stark-broadened profiles were employed to calculate electron density. The TOF profiles for O⁺, O²⁺, C, C⁺ and C²⁺ species have been used for an estimation of the corresponding three-body electron-ion recombination rate constants.

2. Experimental

The optical setup for time-resolved OES has been described elsewhere [6,7]. The experiments were carried out with a transverse

* Corresponding author. Fax: +34 914974512.
E-mail address: jj.camacho@uam.es (J.J. Camacho).

excitation atmospheric (TEA) CO₂ pulsed laser. The laser delivers up to 2810 mJ at 10.532 μm, leading to an estimated power of 43.9 MW, an intensity (power density or irradiance) of 5.6 GW cm⁻², a fluence of 360 J cm⁻², a photon flux of 2.7 10²⁹ photon cm⁻² s⁻¹, and electric field of 1.5 MV cm⁻¹ on the focal position. The laser pulse repetition rate was usually 1 Hz. The laser-pulse intensity was varied with the aid of several calibrated CaF₂ attenuating plates ranging from 1.2 to 5.6 GW cm⁻². The laser was focused by a NaCl lens of 40 cm focal length. The measured focused-spot area was 7.85 × 10⁻³ cm². In temporal measurements, a beam splitter was used to redirect 10% of the laser pulse energy on a pyroelectric detector or on a photon-drag detector for energy or temporal shape monitoring and triggering, respectively, through a digital oscilloscope. The primary CO₂ studied in these experiments was of high purity >99.995% (<30 ppmv N₂, <15 ppmv O₂, <2 ppmv C_nH_m, <1 ppmv CO, and <5 ppmv H₂O). Before every experiment, the cell was evacuated to a pressure of 4 Pa and filled with CO₂ up to the work pressure (6.4 to 101 kPa).

In order to fix the temporal and spatial origin in time-resolved measurements, a metal mesh was used as the auxiliary target. Although the metal mesh itself can be ablated, in our experimental conditions, mainly the emission spectra from the carbon dioxide plasma were recorded.

The light emitted from the plasma was imaged 1:1 by a quartz lens (focal length 4 cm) onto the entrance slit of the spectrometer. Two spectrometers were used: 1/8 m spectrometer (25 μm slit and grating of 1200 grooves mm⁻¹) at a resolution of ≈0.13 nm in first-order and a 0.32 m (adjustable slit and holographic grating of 2400 grooves mm⁻¹) at a resolution of ≈0.02 nm in first-order. The plasma emission was collected in a direction perpendicular to the incident laser beam at a fixed distance *z* along the plasma axis. The spectra were recorded by a gateable ICCD (Andor iStar DH-734). For time-resolved measurements, the ICCD detector is synchronized with the trigger of the laser pulse adjusting a gate width time *t_w* and the delay time *t_d*. Several hollow cathode lamps (HCL) were used for the spectral wavelength calibration of the spectrometer. The intensity response of the detection system was calibrated with a standard halogen lamp.

3. Results and discussion

When the cell, initially filled with CO₂ at room temperature, is irradiated by a laser line of sufficient power, a visible white bluish bright flash occurs. The onset of LIB in CO₂ is a sudden remarkable event involving the production of more than ≈10¹⁶ electron-ion pairs and the emission of radiation characteristic of the CO₂-plasma. The structure of the LIB plasma is complex, and indeed there may be several distinct plasma regions produced along the laser beam axis. These multiple collinear plasmas in CO₂ or in other gases at pressures around the atmospheric level are observable by the naked eye. The CO₂ plasma has a near hemispherical shape.

On the other hand, it is well known that gas plasma, due to the gas breakdown process, is produced when a TEA-CO₂ laser is focused onto a metal surface immersed in a gas at a pressure of around 1 atm. In this case, practically all the laser irradiance is absorbed by the gas plasma [11]. It is expected that, in some medium-range pressures, both gas and target plasmas are produced. In such a case, inevitable interaction takes place between the gas and the target laser-induced plasmas. We have noted that at *z*=5 mm along the plasma expansion direction, in the range of fluences used in these experiments, species from the metal mesh target are only observed for CO₂ pressures smaller than 10 kPa. The difficulties arise on account of the imprecise definition of the extent of the focal region which, in turn lead to inadequate or inaccurate knowledge of the spatial-temporal characteristics of the beam intensity within the focal region for gases. The use of the metal mesh instead of the metal surface, precisely define the focal region with a minimum production of metal

atoms. Two different sets of experiments were done. In the first set of measurements, we identified the plasma species and studied the optical breakdown threshold. In these experiments, the metal-assisted subtarget was not used. The metal mesh was only used in time-resolved measurements. Two different types of spectra were recorded: time-integrated and time-resolved. In the acquisition of time-integrated spectra, a good signal to noise ratio was obtained by averaging each spectrum over several successive laser pulses. Typically, the signals from 20 laser pulses were averaged and integrated over the entire emission time.

3.1. Identification of the plasma species: effect of laser fluence and CO₂ pressure

Fig. 1 displays an overview of the OES of the LIB in carbon dioxide compared with the atomic/ionic lines of C, C⁺, C²⁺, O, O⁺, O²⁺, N and N⁺. In this experiment, the laser delivered 1320 mJ. The assignments of atomic/ionic lines of carbon, oxygen and nitrogen are indicated by stick labels. In the lower part of Fig. 1, we indicated in a column graph the relative intensities of the observed C, C⁺, C²⁺, O, O⁺, O²⁺, N and N⁺ lines listed in the NIST Atomic Spectral Database [12]. There is a good agreement between the line intensities tabulated in NIST and the measured intensities observed. The spectrum of Fig. 1 has been obtained with six successive exposures on the detector using the low-resolution spectrometer. A zoom of this spectrum is shown in Fig. 2. In this figure, in addition to the identified atomic/ionic lines, molecular band systems of C₂(E¹Σ_g⁺-A¹Π_u; e³Π_g-a³Π_u; d³Π_g-a³Π_u), CN (B²Σ⁺-X²Σ⁺; A²Π-X²Σ⁺), O₂(b¹Σ_g⁺-X³Σ_g⁻), O₂⁻(A²Π_u-X²Π_g), N₂(C³Π_u-B³Π_g) and N₂⁺(B²Σ_u⁺-X²Σ_g⁺) are observed. In the spectrum of Fig. 2(a), strong atomic/ionic C, C⁺, C²⁺, O⁺, and O²⁺ lines dominate, but also molecular bands of C₂(E-A), C₂(d-a), and O₂⁻(A-X) are also detected. In this spectrum the predominant emitting species are the C²⁺: 2p² ¹D₂→2s2p ¹P₁ ionic line at 229.687 nm, C: 2p (²P⁰) 3 s ¹P₁→2p² ¹S₀ atomic line at 247.856 nm, C⁺: 2p³ ²D⁰_{5/2}→2s2p² ²P_{3/2} ionic line at 251.206 nm and C⁺: 2s²3p ²P_{3/2}→2s2p² ²S_{1/2} at 283.671 nm. In the spectrum of Fig. 2(b) the predominant emitting species is the C⁺ multiplet 2s²4f ²F₀→2s²3d ²D_{3/2} at 426.7 nm. Many medium-week lines of O⁺, O²⁺, C⁺ and C²⁺ and several molecular bands of CN(B-X) and N₂(C-B) are also present. In Fig. 2(c) there are present very high second diffraction orders of C⁺ and C²⁺ lines. The most

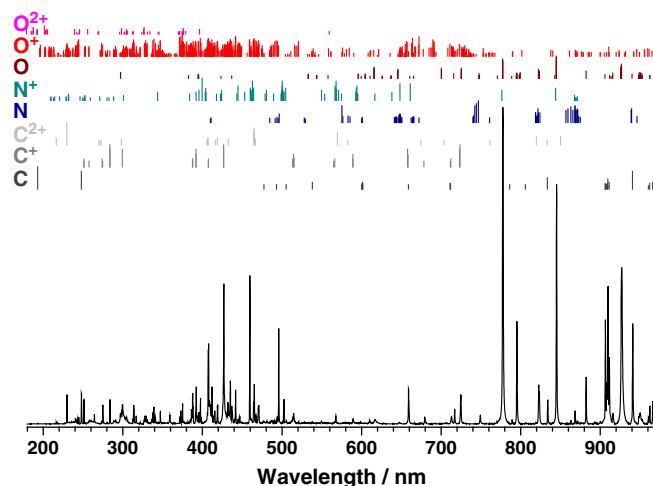


Fig. 1. An overview of the LIB emission spectrum of carbon dioxide (33 kPa) plasma induced by a TEA-CO₂ high-power pulsed laser (2.6 GW cm⁻²) excited by the line 10P(14) at λ = 10.532 μm, compared with atomic/ionic lines positions and relative intensities listed at NIST of C, C⁺, C²⁺, N, N⁺, O, O⁺ and O²⁺.

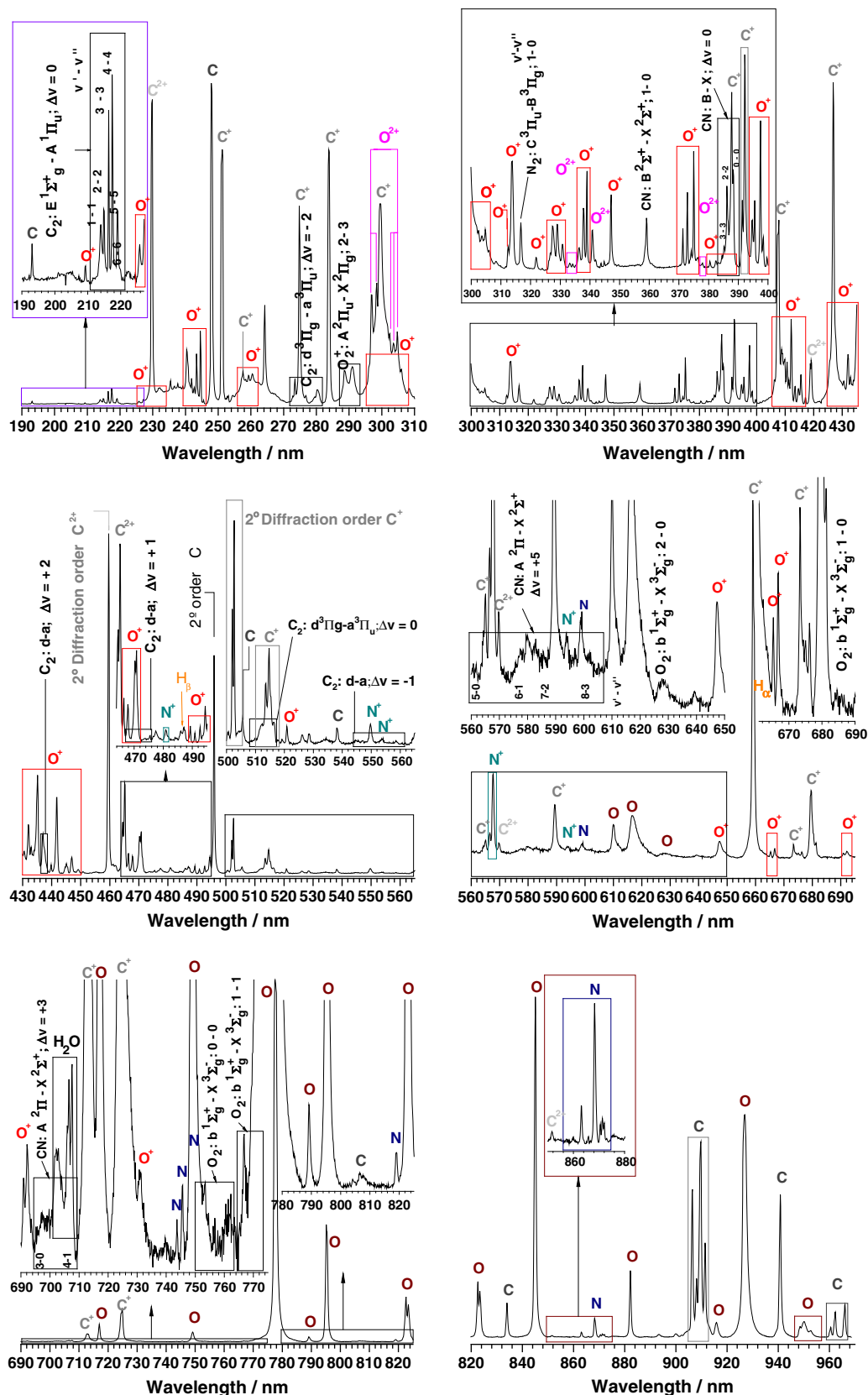


Fig. 2. Low-resolution LIB emission spectrum observed in the 190–970 nm region at a carbon dioxide pressure of 33 kPa, excited by the 10P(14) line of the TEA-CO₂ laser at 10.532 μm (power density of 2.6 GW cm⁻²) and assignment of the atomic/ionic lines and molecular bands.

intense lines are C²⁺: 1s²2p(2p⁰)3p ³P₀ → 1s²2s3s ³S₀ at 466.147 nm and an O⁺ multiplet. Also, very weak, atomic lines of O⁺, N⁺, C, C⁺ and H_β and several bands corresponding to C₂ are observed. The spectrum

of Fig. 2(d) is dominated by the ionic line of C⁺: 2s²3p ²P_{1/2} → 2s²3s ²S_{1/2} at 658.288, C: 2s²2p4d ¹P₁ → 2s²2p3p ¹P₁ at 658.761 overlapped with the H_α line. Many weak lines of O, N, N⁺, C⁺, C²⁺ and lines of the

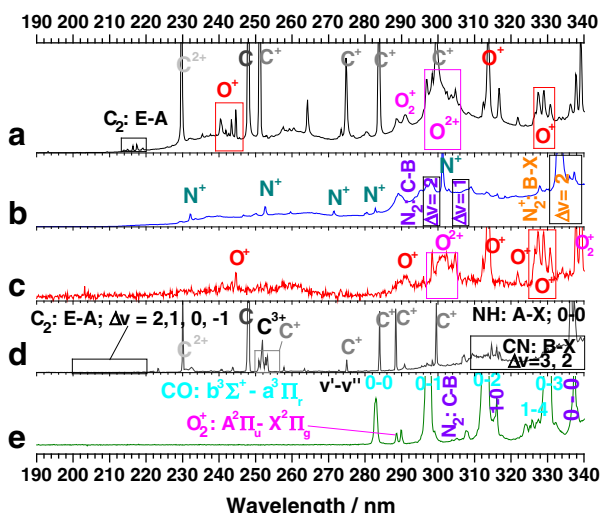


Fig. 3. Portion of the low-resolution emission spectra from: (a) LIB of carbon dioxide at a gas pressure of 33 kPa excited by the TEA-CO₂ laser at 10.532 μm and a power density of 2.6 GW cm⁻²; (b) LIB of N₂ at 120 kPa excited by the 9P(28) line at 1039.36 cm⁻¹ of the TEA-CO₂ laser; (c) LIB of O₂ at a pressure of 53 kPa, excited by the 10P(20) line of the TEA-CO₂ laser at 10.951 μm; (d) LIB of graphite at an air pressure 4 Pa, excited by the 10P(20) line at 9.621 μm of the CO₂ laser; (e) a *dc* electric glow discharge of carbon dioxide at low pressure.

molecular bands CN(A-X) and O₂(b-x) are detected. The spectra of the Figs. 2e and 2f show most intense atomic lines of O at around 777.2, 844.6 and 926.6 nm. There are also present other weak lines of C, C⁺, C²⁺, N, O, O⁺, and molecular bands of CN (A-X), C₂(A-X) and O₂(b-X). Table 1 lists the different molecular species that have been observed in the LIB spectrum of carbon dioxide.

Moreover, the observed LIB spectrum of carbon dioxide was compared with the spectra obtained in our laboratory at other experiments [6,13]. As an example, Fig. 3 shows several OES at low resolution obtained in our laboratory from LIB of CO₂, N₂, O₂, graphite and a *dc* electric glow discharge of carbon dioxide at low pressure. The LIB spectra of CO₂, N₂, O₂ and C are dominated by the atomic/ionic lines while the *dc* electric glow discharge CO₂ spectrum is dominated by molecular bands. In the *dc* electric glow discharge of carbon dioxide, several bands O₂(b¹Σ_g⁺-X³Σ_g⁻), O₂⁺(A²Π_u-X²Π_g), O₂⁺(b⁴Σ_g⁻-a⁴Π_u),

Table 1
The most intense molecular spectral bands appearing in the LIB spectrum of CO₂.

Species	Transition	System	λ (nm), v'-v''			
C ₂	E ¹ Σ _g ⁺ -A ¹ Π _u	Freymark bands	214.29, 0-0; 214.26, 1-1; 214.46, 2-2; 214.91, 3-3; 215.59, 4-4; 216.51, 5-5; 217.67, 6-6; 219.06, 7-7.			
			C ₂	e ³ Π _g -a ³ Π _u	Fox-Herzberg	273.32, 0-2; 277.38, 1-3; 281.79, 2-4.
						C ₂
			N ₂ ⁺	B ² Σ _u ⁺ -X ² Σ _g ⁺	1st negative	
N ₂	C ³ Π _u -B ³ Π _g	2nd positive	315.93, 1-0; 337.13, 0-0.			
O ₂ ⁺	A ² Π _u -X ² Π _g	2nd negative	289.03, 2-3; 339.78, 0-5.			
CN	B ² Σ ⁺ -X ² Σ ⁺	Violet system	359.04, 1-0; 388.39, 0-0; 387.20, 1-1; 386.22, 2-2; 385.46, 3-3; 384.91, 4-4.			
			601.67, 8-3; 692.76, 3-0; 709.0, 4-1.			
CN	A ² Π _i -X ² Σ ⁺	Red system	562.73, 5-0; 575.10, 6-1; 588.03, 7-2; 601.67, 8-3; 692.76, 3-0; 709.0, 4-1.			
O ₂	b ¹ Σ _g ⁺ -X ³ Σ _g ⁻	IR atmospheric	628.65, 2-0; 688.24, 1-0; 761.92, 0-0; 770.83, 1-1.			

CO(B¹Σ⁺-A¹Π), CO(b³Σ⁺-a³Π), CO(C¹Σ⁺-A¹Π), and CO(d³Δ-a³Π) were detected. As shown in Fig. 3, ionic carbon or oxygen lines are not observed in a *dc* electric glow discharge of carbon dioxide (Fig. 3e).

Laser-sample and laser-plasma interactions are strongly dependent of the laser beam intensity on the sample. To see the effect of the laser irradiance the measurements were carried out at different laser intensities. The OES of the CO₂ plasma at 33 kPa as a function of the laser intensity is shown in Fig. 4. An increase in atomic/ionic and molecular emission intensity with increasing laser intensity was observed. At higher laser power densities, the spectral lines are more broadened than at lower power densities due to the high pressure associated with the plasma. It is assumed that at higher laser intensity, the LIB plasma is more energetic and the density number of atomic and ionic species increase.

The pressure of the gas is one of the controlling parameters of plasma characteristics. Fig. 5 shows LIB emission spectra in the CO₂ pressures' interval from 13 to 87 kPa excited by a laser power density of 2.6 GW cm⁻². A slight increase of the intensities for the different species was observed. This enhance in signal intensity can be due to increase of collisional excitation with the pressure, which occurs when the plasma expands into the carbon dioxide atmosphere.

3.2. Optical breakdown threshold intensities for CO₂

Laser-induced breakdown threshold intensities for carbon dioxide gas were measured as a function of pressure ($p < 10^5$ Pa) (Fig. 6). The minimum laser intensity required to form the plasma is called the breakdown threshold. The threshold power density does not depend on the laser properties but is dependent on the characteristic of the irradiated sample and particularly on the gas pressure. A way to measure the threshold power densities for CO₂ was to induce a previous breakdown at a pressure over the desired value, later the pressure is lowered and the energy adjusted until the breakdown begins with some probability, usually around 50%. This method is similar to induce the breakdown with energy in excess and to attenuate the laser until the spark disappears. In this case, it could be that initial free electrons have been produced by previous breakdowns, and they are the seed of the avalanche process. The present experiments have shown that when high laser energy was used, CO₂ breakdown occurred easily, and it was reproducible. When the laser energy was reduced to its threshold power density value, CO₂ breakdown became an intermittent event. Such sporadic behavior might be due to the difficulty of generating the seed electrons at the breakdown threshold values.

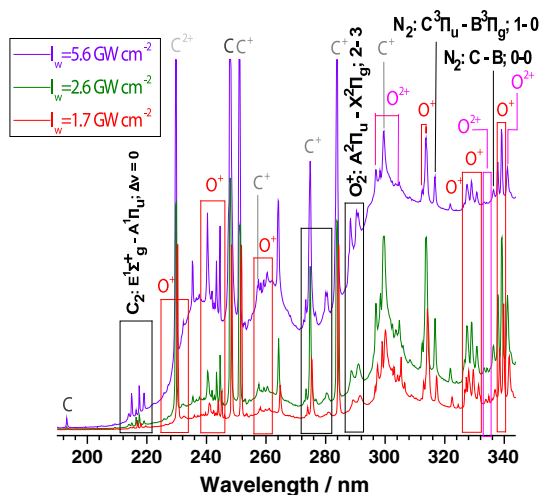


Fig. 4. Low-resolution LIB emission spectra in CO₂ at 33 kPa pressure as a function of the laser power density.

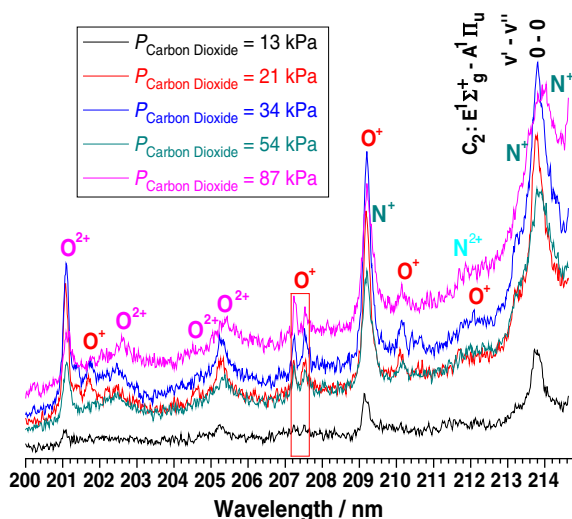


Fig. 5. High-resolution LIB emission spectra at various CO₂ pressures excited by the TEA-CO₂ laser at a laser power density of 2.6 GW cm⁻².

The multi-photon ionization (MPI) process [$nh\nu + A \rightarrow A^+ + e + I_p(A)$; $nh\nu \geq I_p(A)$] involves the simultaneous absorption of a number of photons required to equal the ionization potential of a gas. The electron impact ionization process consists on the absorption of a light photon by free or quasifree electrons ($e + nh\nu + A \rightarrow e^* + A$). These free or quasifree electrons can be produced by the effect of cosmic ray ionization (natural ionization), by MPI, or a breakdown induced in some gas impurity. The natural electron density is $\approx 10^3$ cm⁻³ [14]. These electrons in the focal volume gain sufficient energy, from the laser field through inverse bremsstrahlung collisions with neutrals, to ionize CO₂ molecules by one inelastic electron-particle collision, resulting in two electrons of lower energy being available to start the process again [$e^*[\varepsilon \geq I_p(A)] + A \rightarrow A^+ + 2e$]. Electron impact ionization is the most important process for the longer wavelengths used in this work.

It has been established [4] that the threshold power density for MPI varies with $p^{-1/n}$, where p is the gas pressure and n is the number of simultaneously absorbed photons. Therefore, MPI predicts a very weak dependence of the threshold power density on pressure. However, as we can see from Fig. 6, the breakdown threshold power density in CO₂ decreases as pressure increases. It can be seen that the pressure dependence is not in accord with MPI while it is in qualitative agreement

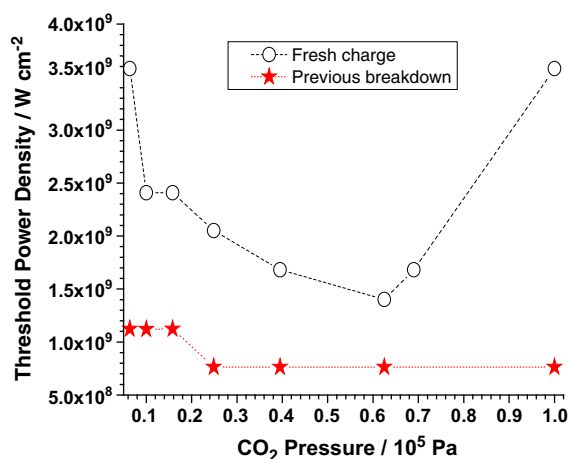


Fig. 6. Experimental LIB thresholds excited by the TEA-CO₂ laser in CO₂ at 10.532 μ m for different pressures; open circles: fresh charge (without previous breakdown) and solid stars: after previous breakdown.

with electron impact ionization. Consequently, starting from our experimental observations, we can conclude that although, the first electrons must appear via MPI or natural ionization, electron impact is the main mechanism responsible for the breakdown in CO₂.

3.3. Time-resolved emission spectra for laser-induced CO₂ plasma

Each firing of the laser produces a single LIB spectrum. In time-resolved measurements, the delay t_d and width t_w times were varied. The time for the beginning of the laser pulse was considered as the origin of the time scale ($t = 0 \mu$ s). The LIB spectra of CO₂ were measured at different delay and width times at atmospheric pressure and at a distance of the probing volume from the target $z = 5$ mm.

Fig. 7 illustrates the time-resolved evolution from laser-induced (1.7 GW cm⁻²) CO₂ plasma monitored at different gate delays for a fixed gate width time of 0.1 μ s recorded in two spectral regions. These regions were chosen to detect atomic C and single ionized C⁺ (Fig. 7a), and O⁺ (Fig. 7b). In Fig. 7a, we can observe that for $0.1 \leq t_d \leq 0.5 \mu$ s, C emission dominates the spectrum. When the delay is increased ($t_d > 0.5 \mu$ s), the intensity of the C⁺ ionic lines

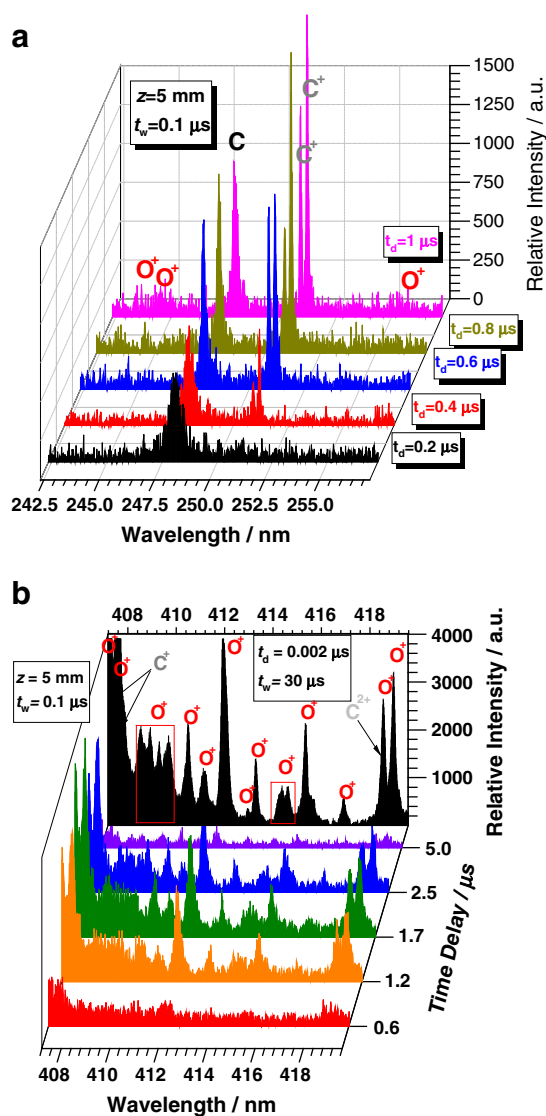


Fig. 7. Time-resolved emission spectra from laser-induced (1.7 GW cm⁻²) CO₂ plasma recorded in two different spectral regions. The time integrated spectrum ($t_d = 0.002 \mu$ s and $t_w = 20 \mu$ s) is included in (b).

steeply increases as a consequence of the expansion, recombination and heating of the plasma. At $t_d = 7 \mu\text{s}$, the ionic emission lines practically disappear. The intensity of C line is appreciable for $t_d \geq 0.1 \mu\text{s}$ reaching at maximum around $2.5 \mu\text{s}$ and being detected up to $\approx 15 \mu\text{s}$. From Fig. 7b we can observe that when the delay increases ($0.5 \mu\text{s} \leq t_d \leq 1.5 \mu\text{s}$), O^+ emission line intensities steeply enhance. As the delay is further increased ($t_d > 1.5 \mu\text{s}$), O^+ emission line intensities significantly and steeply decreases as a consequence of the expansion and cooling of the plasma.

Time resolved OES measurements can be used to estimate the plasma expansion rate for the different species. The temporal evolution of spectral atomic and ionic line intensities at a constant distance from the target can be used to construct the TOF profile. These studies of the emission provide fundamental information regarding the time taken for a particular species to evolve after the laser-induced plasma has been formed. Specifically, this technique gives an indication of the velocity of the emitted species. A coarse estimation of the velocity for the different species in the plasma can be inferred from the time-resolved spectra by plotting the intensities of selected emission lines versus the delay time, and then calculating the velocity by dividing the distance from the target by the time where the emission peaks reach their maxima. This method for determination of plasma velocity should be used with care due to the superposition of both, expansion and forward movements of the plasma. The experimental TOF profiles $N(t)$ are essentially number density distributions. They were converted to flux distributions dN/dt employing a correction factor z/t , where z means the flight distance along the plasma expansion and t is the delay time after the laser pulse incidence.

Fig. 8a displays the TOF profile for different lines of C, C^+ , C^{2+} , O^+ , and O^{2+} for the LIB CO_2 experiments at $z = 5 \text{ mm}$. The TOF profile of O^+ (411.9 nm), O^{2+} (304.7 nm), C^+ (251.2 nm), and C^{2+} (229.7 nm) species was found to consist approximately of one maximum at $\approx 1.5 \mu\text{s}$, $1.2 \mu\text{s}$, $1.7 \mu\text{s}$ and $1.7 \mu\text{s}$, respectively. The TOF curve of C (247.9 nm) consists approximately of two intense maxima at $\approx 1.8 \mu\text{s}$ and $\approx 4 \mu\text{s}$. There is a slightly delay between O^+ and O^{2+} species with respect to C^+ and C^{2+} species. This behavior appears reasonable taking into account that the available kinetic energy after the break of the CO_2 bonds is less when carbon species appear (break of two $\text{C}=\text{O}$ bonds) than when oxygen species appear (break of one $\text{C}=\text{O}$ bond). On the other hand, the emission intensity of the ionic species decreases more rapidly than the emission intensity of the atomic carbon line. The time duration of ionic species was nearly $6 \mu\text{s}$, while the time duration of C atomic emission was nearly $15 \mu\text{s}$. The velocity distributions that are derived from the TOF profiles are displayed in Fig. 8b. In the described experimental conditions, the velocity distributions present different characteristics. The velocity distributions of O^+ and O^{2+} species are centered at about $3.3 \cdot 10^3 \text{ m/s}$, while for C^+ and C^{2+} species the maxima are centered at about $2.5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$. We observed that the C^+ , C^{2+} , O^+ , and O^{2+} velocities have a similar behavior. According to this result, the formation processes for all ionic species must be similar. On the other hand, we have studied time-resolved OES of the CO_2 plasma by varying the laser irradiance. We have observed that the laser intensity is increased; the TOF profiles for ionic species broaden and move toward lower delay times. The velocity distribution of atomic carbon is comparatively wider than the velocity distributions of ionic species. This behavior is possibly due to the less energy necessary for its formation taking advantage of the pulse tail and also to the continuous recombination of ions with electrons to give excited carbon atoms.

3.4. Plasma temperature and electron density

Knowledge of the excitation temperature and electron density is fundamental to the understanding of the excitation and ionization processes. For plasma in local thermodynamic equilibrium (LTE) approximation, the population densities of atomic and ionic electronic

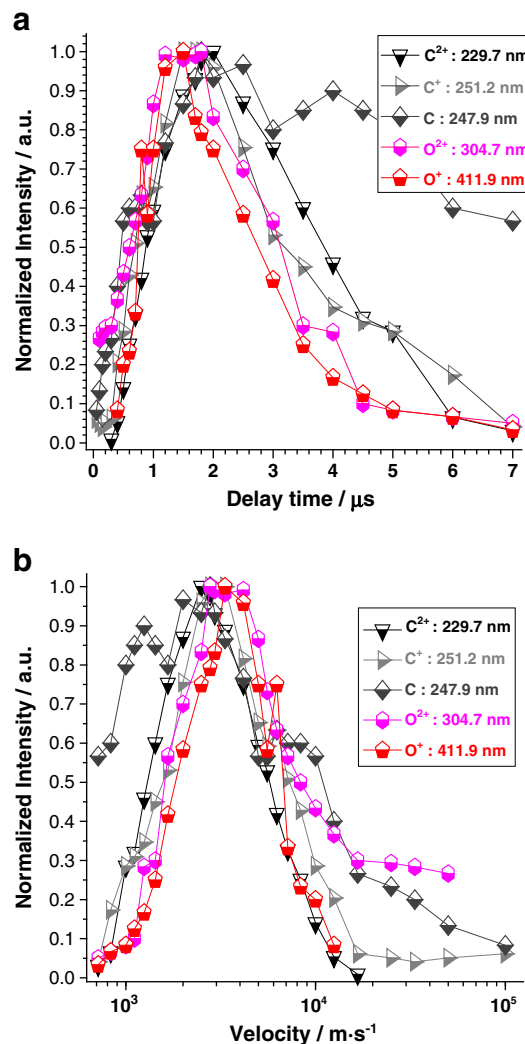


Fig. 8. (a) Number density TOF distributions of different atomic/ionic lines as a function of delay time (fixed gate width time of $0.1 \mu\text{s}$) for a laser intensity of 1.7 GW cm^{-2} ; (b) velocity distributions derived from the experimental TOF profiles for the indicated species.

states are described by Boltzmann distributions. The conditions satisfying this assumption of LTE require the radiative depopulation rates to be negligible compared to the collisional depopulation rates. So, the emitted spectral line intensity is a measure of the population of the corresponding energy level of this species. For LTE plasma, the temperature can be calculated from the relative intensities of several lines by

$$\ln \left[\frac{I_{ki} \cdot \lambda_{ki}}{g_k \cdot A_{ki}} \right] = C - \frac{E_k}{k_B \cdot T}, \quad (1)$$

where I_{ki} is the emissivity in $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}$ of the emitted $k \rightarrow i$ spectral line, λ_{ki} is the wavelength, $g_k = 2J_k + 1$ is the statistical weight, A_{ki} is the Einstein transition probability of spontaneous emission, E_k/k_B is the normalized energy of the upper electronic level, $C = \ln(hcN_k/4\pi Q(T))$ ($Q(T)$ is the partition function) and T is the temperature. In LTE, all temperatures are assumed to be equal, i.e. $T_e \approx T_{\text{ion}} \approx T_{\text{plasma}}$. The excitation temperature was obtained from the slope of the plot of Eq. (1) for the line intensities of several O^+ lines at a delay time of $1.5 \mu\text{s}$ (Fig. 9). The spectral line wavelengths, energies of the upper levels, statistical weights, and transition probabilities used for these lines were obtained from NIST [12]. The obtained excitation temperature was $25,900 \pm 2100 \text{ K}$. The data errors are due to the uncertainty in intensities, wavelengths

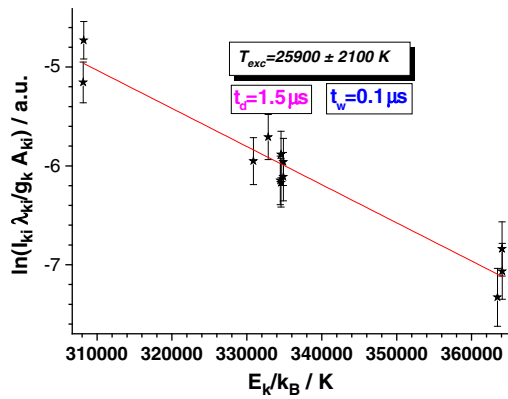


Fig. 9. Linear Boltzmann plot for several O^+ transition lines used to estimate plasma excitation temperature at a delay time of $1.5 \mu\text{s}$. Plot also displays the linear fit to the data (regression coefficient of $R^2 \approx 0.93$). The error bars represent 4% of uncertainty.

and transition probabilities. For any given plasma to be considered to be in LTE the lower limit for the electron number density n_e must satisfy McWhirter's criterion [15]. However, as pointed out in several papers [16], this criterion is known to be a necessary but not a sufficient condition to insure LTE. At an evaluated excitation temperature of 25,900 K this criterion yields $n_e \approx (0.6\text{--}2.5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for different transitions observed in O^+ . This electron density is lower than the deduced values from the Stark broadening (see further). Based on these calculations, the LTE assumption seems to be satisfied at least during the first 3 μs of the plasma lifetime. Only at late times, the condition of LTE is not fulfilled because there is no guarantee that the radiative depopulation rates are negligible compared with collisional depopulation rates. On the other hand, by considering two lines λ_{ki} and λ_{nm} of the same species, characterized by different values of the upper energy level ($E_k \neq E_n$), the relative intensity ratio can be used to calculate the plasma excitation temperature

$$T_{\text{exc}} = \frac{E_k - E_n}{k_B \ln \left[\frac{I_{nm} \cdot \lambda_{nm} \cdot g_k \cdot A_{ki}}{I_{ki} \cdot \lambda_{ki} \cdot g_n \cdot A_{nm}} \right]} \quad (2)$$

The excitation temperature was estimated at different delay times (Fig. 10) using this simplified method with O^+ lines at 415.3 and 418.9 nm. Immediately, when the plasma breakdown occurred, it was difficult to observe the O^+ emission lines separated from the corresponding background level because a very intense background

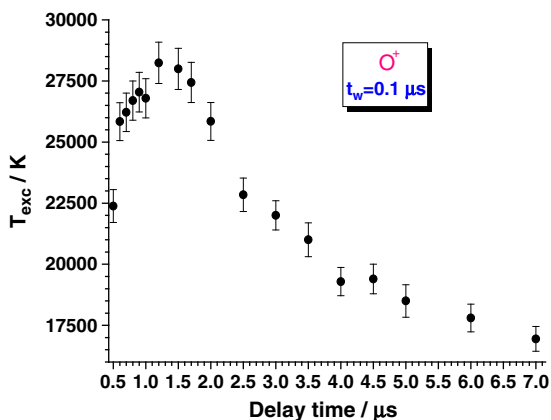


Fig. 10. Time-resolved evolution of the excitation temperature of CO_2 plasma produced in carbon dioxide at 33 kPa using two O^+ lines. The error bars represent 3% of uncertainty.

continuum was emitted. Therefore, the excitation temperatures were estimated after a delay time of 0.5 μs . One observes that the excitation temperature is rapidly elevated up to 28,000 K at a delay time of 1.2 μs . When the time is greater than 1.2 μs the temperature is rapidly reduced to about 19,000 K at a delay time of 4 μs and afterwards, the temperature slowly decreases. The decreasing of the excitation temperature is due to the expansion of the plasma. During this expansion, the thermal energy is converted into kinetic energy, and the plasma cools down rapidly.

The emission spectra reveal a noticeable line broadening (see Fig. 7). The Stark broadening from the collisions of charged species (electrons and ions) is the primary mechanism influencing these spectra. The FWHM of the Stark-broadened line $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S$ is related to the electron density n_e (in cm^{-3}) by the approximated expression for a non-H-like line [17]:

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S = 2W \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right), \quad (3)$$

where W is the electron impact parameter which can be incorporated to different temperatures. The Doppler broadening (in nm) can be obtained as: $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^D = 7.16 \cdot 10^{-8} \lambda (T/M)^{1/2}$, being λ the wavelength, T the temperature in K, and M the atomic mass in amu. The Stark line broadening $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S$ can be extracted from the measured line width $\Delta\lambda_{\text{observed}}$ by subtracting instrumental and Doppler line broadening $\Delta\lambda_{\text{instrument}}$: $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S = \Delta\lambda_{\text{observed}} - \Delta\lambda_{\text{instrument}} - \Delta\lambda_{\text{FWHM}}^D$. In our case $\Delta\lambda_{\text{instrument}}$ was $\approx 0.02 \text{ nm}$ (determined by measuring the FWHM of the Cu and Ne^+ lines emitted by a HCL). For the electron density measurements, we use the widths of the O^+ line ($2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 D_J, 2s^2 2p^2(^3P) 3p^4 P^0_J$) at $\approx 411.1 \text{ nm}$. By substituting the Stark line widths of O^+ multiplet at different delay times in Eq. (3) and the corresponding values of the electron impact parameter, W (0.0224–0.0137 nm from Griem [17] at temperatures between 5000 and 40,000 K), we obtain the electron density for different delay times. Fig. 11 gives the time evolution of electron density and its first derivative with respect to delay time by setting the gate width of the intensifier at 0.1 μs and a laser intensity of 1.7 GW cm^{-2} . Multiple measurements lead to a statistical error of the electron density below 10%. The initial electron density at 0.2 μs is approximately $5.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Afterwards, the density increases and reaches a maximum ($2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) at 1.5 μs , and then decreases as the time is further increased. After 7 μs the electron density is about $6.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The decrease of n_e is mainly due to recombination between electrons and ions in the plasma. These processes correspond to the so-called radiative recombination and three-body recombination processes in which a third body may be either a

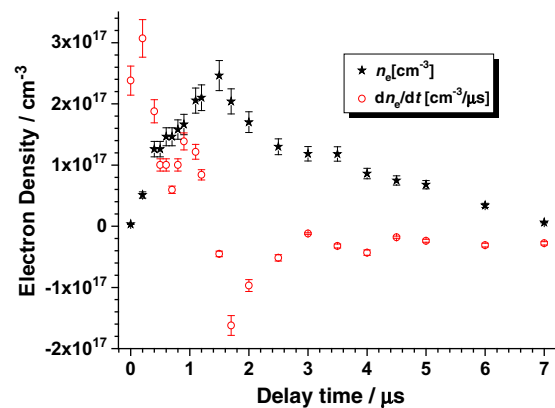


Fig. 11. The temporal evolution of electron density n_e and dn_e/dt for different delay times from plasma ignition at a laser intensity of 1.7 GW cm^{-2} . The estimated error bars of the electron density are due to the uncertainty in experimental widths and temperature.

heavy particle or an electron. The electron number density n_e (cm^{-3}) in the laser-induced plasma is governed by the kinetic balance equation [18–20]

$$\frac{dn_e}{dt} = k_{\text{ion}} n_e N_i - k_{\text{rec}} n_e^2 N_i, \quad (4)$$

where N_i indicates the concentration of heavy particles (neutrals and ions) and k_{ion} ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) and k_{rec} ($\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$) denote the rate constants of ionization ($A_m + e \rightarrow A_n^+ + e_{\text{slow}} + e$) and three-body electron-ion recombination ($A_n^+ + e_{\text{slow}} + e \rightarrow A_m + e$), respectively. Eq. (4) is an approximation of a most general equation that includes several terms corresponding to another loss and formation mechanisms (diffusion loss, electron attachment, etc.). In our experimental conditions, these terms are negligible. In particular, the term due to diffusion loss depends on the focal volume and has a Λ^{-2} dependence, being Λ the diffusion length. In our case $\Lambda \approx 2.1 \cdot 10^{-2}$ cm and therefore, we have a large focal volume. The excess of energy in three-body electron-ion recombination is deposited as kinetic energy to a free electron, which participates in the recombination process as a third body partner. The three-body electron-ion recombination energy can be converted into radiation in the process of radiative electron-ion recombination ($A^+ + e \rightarrow A + h\nu$) or via autoionizing resonances, i.e., dielectronic recombination ($A^+ + e \rightarrow A^{**} \rightarrow A + h\nu$). The cross sections of these processes are relatively low, and they can be competitive with three-body electron-ion recombination only when the plasma density is low [21]. This fact is due to that the rate of the process depends not only on the cross sections but also on the electron number density. If $dn_e/dt = 0$ an equilibrium condition can be established; if $dn_e/dt \neq 0$, then the ionization ($dn_e/dt > 0$) or the recombination ($dn_e/dt < 0$) prevails and departure from equilibrium occurs [18]. As it is observable from Fig. 11, the equilibrium condition (dynamical equilibrium) can be established at 1.35 μs . For $t < 1.35 \mu\text{s}$ the ionization prevails while for $t > 1.35 \mu\text{s}$ the three-body electron recombination process dominates over the ionization one. By a non-linear fit of the intensities for O^+ , O^{2+} , C^+ and C^{2+} as a function of the delay time to a single exponential decay, we obtained four recombination times of $t_{\text{rec}} = 1.7 \pm 0.1 \mu\text{s}$, $1.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$, $2.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ and $4.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ respectively. The rate constants of the recombination processes can be estimated from the relation $k_{\text{rec}} = 1/(n_e^2 t_{\text{rec}})$. The corresponding values for O^+ , O^{2+} , C^+ and C^{2+} are $4.2 \cdot 10^{-27}$, $3.9 \cdot 10^{-27}$, $3.2 \cdot 10^{-27}$ and $1.7 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, respectively. These values are similar to other literature's reported data [18–20].

4. Conclusion

In this paper, we present a rather complete analysis of the plasma generated by the interaction of a nanosecond CO_2 pulsed laser ($\lambda = 10.532 \mu\text{m}$, 64 ns, and intensities from 1.2 to 5.6 GW cm^{-2}) with CO_2 (pressures ranging from 6.4 to 101 kPa) using time-integrated and time-resolved OES measurements. The emissions observed are due to electronic relaxation of excited neutral O and C atoms and ionized O^+ and C^+ species. The medium-weak emission is due to electronic relaxation of excited species C^{2+} , O^{2+} , N^+ , N, H and molecular band systems of $\text{C}_2(\text{E}^1\Sigma_g^+ - \text{A}^1\Pi_u; \text{e}^3\Pi_g - \text{a}^3\Pi_u; \text{d}^3\Pi_g - \text{a}^3\Pi_u)$, $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+; \text{A}^2\Pi - \text{X}^2\Sigma^+)$, $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+ - \text{X}^3\Sigma_g^-)$, $\text{O}_2^+(\text{A}^2\Pi_u - \text{X}^2\Pi_g)$, $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g)$ and $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+)$. The characteristics of the spectral emission intensities from different species have been investigated as functions of the CO_2 pressure and laser irradiance. The temperature measurements have been performed by Boltzmann diagram method using O^+ lines, while electron density estimations were made using the Stark broadening method. Optical breakdown threshold intensities in CO_2 have been

measured. Based on our observations and calculations we propose that although the first electrons must appear via MPI of any species present in the focal volume, or by natural ionization, electron impact ionization is the most important mechanism responsible for the breakdown in carbon dioxide. The main efforts of this work have been concentrated on the study of time-resolved characteristics of the plasma induced by the laser. The velocity distributions for different atomic and ionic species were obtained from TOF measurements. The initial plasma ($0.2 \mu\text{s} < t_d < 1.5 \mu\text{s}$), at 5 mm from the focal position, is characterized by high electron and ion densities [$(0.5\text{--}2.5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$]. From the TOF profiles of O^+ , O^{2+} , C^+ and C^{2+} species, the three-body recombination rates constant were estimated.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the support received in part by the DGICYT (Spain) Projects: MEC: CTQ2008-05393/BQU and MEC: CTQ2010-15680/BQU for this research.

References

- [1] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Wiley, Chichester, 2006.
- [2] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [3] J.P. Singh, S.N. Thakur, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elsevier, New York, 2007.
- [4] C.G. Morgan, Laser-induced breakdown of gases, Rep. Prog. Phys. 38 (1975) 621–665.
- [5] G. Bekefi, Principles of Laser Plasma, Wiley, New York, 1976.
- [6] J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, L.J. Juan, J.M.L. Poyato, Time-resolved optical emission spectroscopy of laser-produced air plasma, J. Appl. Phys. 107 (2010) 083306–083314.
- [7] J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, J.M.L. Poyato, Time-resolved optical emission spectroscopy measurements of He plasma induced by a high-power CO_2 pulsed laser, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 57–66.
- [8] V. Francois, F.A. Ilkov, S.L. Chin, Supercontinuum generation in CO_2 gas accompanied by optical breakdown, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 25 (1992) 2709–2724.
- [9] H. Ling, X.K. Shen, Y.X. Han, Y.F. Lu, Investigation of CO_2 gas breakdown using optical emission spectroscopy, Proc. SPIE 6107 (2006) 61070A1–61070A8.
- [10] J. Kiefer, J.W. Troger, T. Seeger, A. Leipertz, B. Li, Z.S. Li, M. Alden, Laser-induced breakdown spectroscopy in gases using ungated detection in combination with polarization filtering and online background correction, Meas. Sci. Technol. 21 (2010) 065303–065309.
- [11] S. Marcus, J.E. Lowder, D.L. Mooney, Large-spot thermal coupling of CO_2 laser radiation to metallic surfaces, J. Appl. Phys. 47 (1976) 2966–2968.
- [12] NIST Atomic Spectra Database online at, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html> 2008.
- [13] J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, D. Reyman, J.M.L. Poyato, Optical emission spectroscopic study of plasma plumes generated by IR CO_2 pulsed laser on carbon targets, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 105201–105213.
- [14] T.L. Kopiczynski, M. Bogdan, A.W. Kalin, H.J. Schotwau, F.K. Kneubuhl, Multiple breakdown in helium generated by hybrid $10 \mu\text{m}$ CO_2 laser pulses, Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem. 54 (1992) 526–530.
- [15] T. Fujimoto, R.W.P. McWhirter, Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy, Phys. Rev. A 42 (1990) 6588–6601.
- [16] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 86–95.
- [17] H.R. Griem, Principles of Plasma Spectroscopy, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1997.
- [18] M. Capitelli, F. Capitelli, A. Eletskii, Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas, Spectrochim. Acta Part B 55 (2000) 559–574.
- [19] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A.D. Giacomo, Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 271–289.
- [20] A. De Giacomo, Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B 58 (2003) 71–83.
- [21] A. De Giacomo, R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, A. Santagata, The role of continuum radiation in laser induced plasma spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 385–394.



Time-resolved study of the plasma-plume emission during the nanosecond ablation of lithium fluoride

J.J. Camacho ^{a,*}, L. Diaz ^b, J.P. Cid ^a, J.M.L. Poyato ^a

^a Departamento de Química-Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

^b Instituto de Estructura de la Materia, CFMAC, CSIC, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 October 2012

Accepted 13 July 2013

Available online 19 July 2013

Keywords:

Laser induced breakdown spectroscopy
Time-resolved optical emission spectroscopy
High-power IR CO₂ pulsed laser
Time of flight measurement
Lithium fluoride

ABSTRACT

The properties of the plasma-plume accompanying the pulsed laser ablation of lithium fluoride (LiF) at medium-vacuum conditions (4 Pa) were studied by a combination of spatially and temporally resolved optical emission spectroscopy. The laser-induced plasma at CO₂ laser intensities ranging from 0.18 to 4.7 GW × cm⁻² was found strongly ionized in F⁺, Li⁺, F²⁺, and F³⁺ species and rich in neutral lithium and fluorine atoms. The temporal behavior of excited Li atoms and ionized excited species F⁺, Li⁺, F²⁺, and F³⁺ is reported. The results show a faster decay of the continuum emission and Li⁺, F³⁺, and F²⁺ ionic species than in the case of F⁺ and neutral Li atoms. The velocity distributions of atomic and ionic species are obtained from time-of-flight measurements. Electron density and excitation temperature in the laser-induced plasma were estimated from the analysis of spectral data at various delay times from the CO₂ laser pulse incidence. From the intensity decay of Li⁺, F⁺, F²⁺ and F³⁺ with the delay time, we have estimated the three-body electron-ion recombination rate constants for these species.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lithium fluoride (LiF) is an important material used as a component of molten salts, specialized vacuum UV, UV, visible and IR optics (transmission range: 0.104–7 μm), in thermo luminescent dosimeters, in mixtures used in nuclear reactors and in polymer light-emitting diodes. It is the material with the most extreme UV transmission of all because it has the largest band gap [1] and is also used for X-ray monochromator plates where its lattice spacing makes it the most useful analysis crystal. In spite of its high transparency, when LiF is irradiated with short pulses of high-intensity laser radiation is no longer transparent. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a powerful growing technique used in different areas of research [2–6] (environmental science, detection and quantification of analytes in a large range of matrices, chemistry and reactivity, production of classical and novel materials, etc.). In all these applications, it is very important to understand the composition and the temporal evolution of the species in the plasma.

When a high-intensity laser beam is focused on a sample, it is well known that thermal processes occur, leading to a material melting, sublimation and ionization of the expanding hot plasma (spark) that evolves with time and the excited species relax further. In addition,

the laser pulse interacts with the expanding vapor so that the temperatures of the excited species, electronic densities and charge states depend strongly on the laser pulse intensity. Several processes can occur in the laser-induced plasmas, such as electron ionization, radiative excitation and de-excitation, ion-atom charge transfer and three-body electron-ion recombination. Because of the transient characteristics of the plasma plume formed by laser-induced breakdown (LIB), optical emission spectroscopy (OES) technique with time and space resolution is especially suitable to obtain information about the behavior of the produced species as well as to study the dynamics of the plasma expansion.

The LIB technique in LiF has been studied by several researchers [7–10] using high-power lasers. Some detailed time-resolved studies of LIB plasmas in different samples have been reported recently by us [11–14].

In this paper, we report new results on wavelength- and time-resolved measurements of the optical emissions that accompany the plasma-plume arising in the CO₂ pulsed-laser ablation of LiF. The emission observed in the plasma region is mainly due to electronic relaxation of excited F, F⁺, F²⁺, F³⁺, Li and Li⁺ fragments. The time dependence and velocity distributions of space-integrated emission of some excited species are presented from time-of-flight (TOF) measurements using time-resolved OES. Intensities of some lines of F⁺ were used for determining electron temperature, and their Stark-broadened profiles were employed to calculate electron density. The temporal behavior of intensity lines of Li⁺, F⁺, F²⁺ and F³⁺ has been employed for the estimation of the three-body electron-ion recombination rate constants for these species.

* Corresponding author. Fax: +34 914974512.

E-mail address: jj.camacho@uam.es (J.J. Camacho).

2. Experimental procedure

The experimental setup and equipment used has been described elsewhere [13]. The laser beam from a transversely excited atmospheric (TEA) CO₂ pulsed-laser, with a pulse intensity of 0.18–4.7 GW × cm⁻² at a wavelength of 10.591 μm, was focused (NaCl lens of 24 cm focal length) onto a LiF crystalline target at medium-vacuum conditions (*P*_{air} = 4 Pa). The laser-pulse intensity was varied with the aid of several calibrated CaF₂ attenuating plates. The measured focused-spot area was 7.85 × 10⁻³ cm². The optical emission from the laser-induced plasma was imaged 1:1 with a quartz lens (focal length 4 cm) onto the entrance slit of different spectrometers. The laser-induced LiF plasma emission was collected in a direction perpendicular to the incident laser beam at a fixed distance *z* along the plasma axis. To change the *z* distance, the target and the focusing NaCl lens were shifted in order to obtain a minimum focal spot area. The temporal history of the plasma was recorded by a gateable ICCD (Andor iStar DH-734). For time-resolved measurements, the ICCD detector is synchronized with the start of the laser pulse by adjusting the gate width time and the delay time. For better accuracy of the plasma temporal characterization, the measurements consist in the accumulation of 10 shots and a repetition rate of 1 Hz. The intensity response of the detection system was calibrated with a standard halogen lamp (Osram No. 6438, 6.6 A, 200 W).

3. Results and discussion

3.1. Identification of the plasma species

Fig. 1 displays a low-resolution OES of the LIB in LiF compared with the atomic/ionic lines of F, F⁺, F²⁺, F³⁺, Li and Li⁺ along with the assignments of atomic/ionic lines of fluorine and lithium and relative intensities [15]. In this experiment, the laser delivers 734 mJ at 10.591 μm, leading to an estimated power of 43.9 MW, intensity (power density or irradiance) of 1.5 GW × cm⁻², fluence of 93.5 J cm⁻², photon flux of 7.1 × 10²⁸ photon × cm⁻² × s⁻¹, and electric field of 0.74 MV × cm⁻¹ on the focal position. It is noteworthy to observe F³⁺ species but some emission lines observed at 217.144, 229.829 and 245.692 nm can only be due to F³⁺ species. Strong F⁺, Li and Li⁺ lines dominate the spectrum indicating the high ionization of LiF produced by LIB. In order to get more insight into LIB LiF plasma and to obtain an unambiguous assignment of

the emission, we have scanned the spectra at high-resolution (≈0.01 nm). As an example, Fig. 2 shows different emission spectra from laser-induced (1.5 GW × cm⁻²) LiF plasma and the fine structure of some F²⁺ lines (2s²2p²(³P)3p ⁴D_J → 2s²2p²(³P)3s ⁴P_J; 2s²2p²(³P)3p ²D_J → 2s²2p²(³P)3s ²P_J). A schematic illustration of the observed fine structure of these F²⁺ lines is also presented. The relative separations of the energy term and line components are drawn to scale from data given by NIST Atomic Spectral Database [15].

3.2. Plasma excitation temperature measurements

The excitation temperature *T*_{exc} was calculated according to the well-known Boltzmann plot method [16,17] by using the relative intensities of several F⁺ lines from the time-integrated spectrum. An example of this plot is shown in Fig. 3a. The spectral line wavelengths, the energies of the upper levels, statistical weights, and transition probabilities used for these lines were obtained from NIST [15]. The obtained excitation temperature was 37,800 ± 3500 K. The data errors are due to the uncertainty in intensities, wavelengths and transition probabilities.

The excitation temperature was also estimated at different delay times (Fig. 3b) using the simplified Boltzmann method considering only two lines of F²⁺ at 288.8 and 293.3 nm. One observes that the excitation temperature is elevated up to 37,600 K at a delay time of 0.4 μs. When the time is greater than 0.6 μs the temperature decreases. The decreasing of the excitation temperature is due to the expansion of the plasma. During this expansion, the thermal energy is converted into kinetic energy, and the plasma cools down rapidly.

3.3. Effect of the laser irradiance

The emission of the LiF plasma plume as a function of the laser intensity is shown in Fig. 4. The different bands of the first negative system of N₂⁺ (B²Σ_u⁺–X²Σ_g⁺) and the second positive system of N₂ (C³Π_u–X³Π_g) are observed. In addition, the assignment of the rotational spectrum (*P*₁, *P*₂, *R*₁, *R*₂, ^R*Q*₁₂ and ^P*Q*₂₁ branches) of 0–0 B²Σ_u⁺–X²Σ_g⁺ band of N₂⁺ is shown [18,19]. An increase of the atomic/ionic and molecular emission intensity growing laser irradiance was observed. At higher laser power densities, the spectral lines are more broadened than at lower power densities as a result of the high pressure associated with the plasma. It

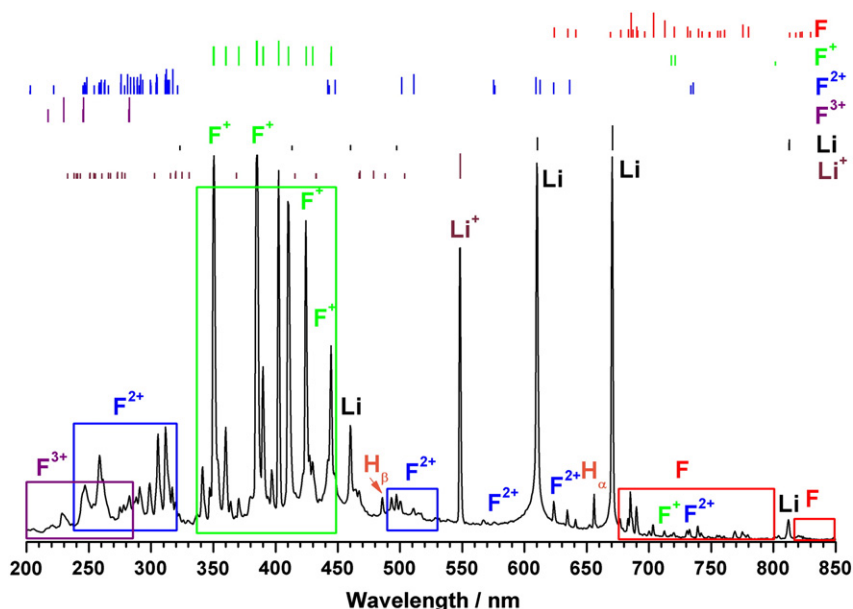


Fig. 1. An overview of the LIB emission spectrum of LiF plasma induced by a TEA-CO₂ high-power pulsed laser (1.5 GW × cm⁻²) excited by the line 10P(20) at λ = 10.532 μm, compared with atomic/ionic line positions and relative intensities listed at NIST of F, F⁺, F²⁺, F³⁺, Li and Li⁺.

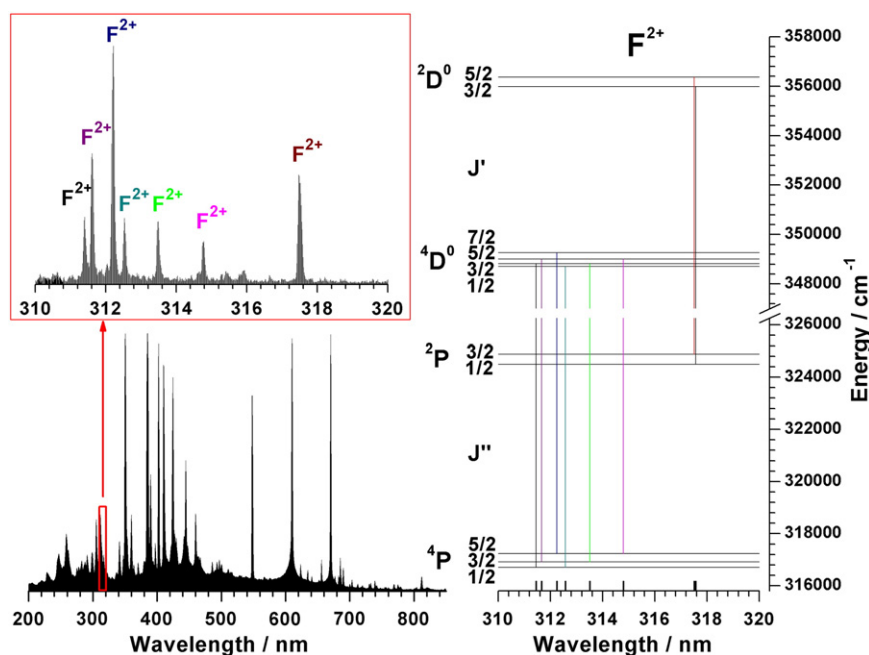


Fig. 2. Low- and high-resolution emission spectra from laser-induced ($1.5 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$) LiF plasma and fine structure of some lines of F^{2+} . It is shown on the right a schematic illustration of the observed fine structure of F^{2+} .

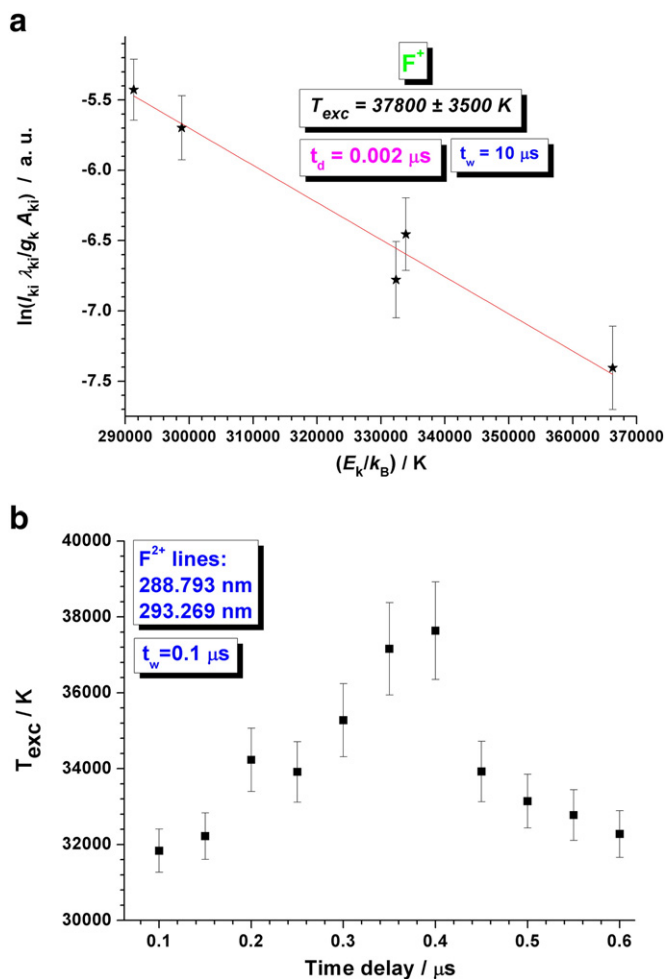
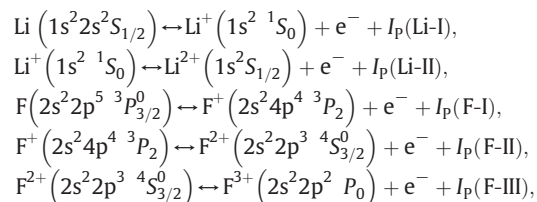


Fig. 3. (a) Linear Boltzmann plot for several F^+ transition lines used to estimate plasma excitation temperature. Plot also displays the line wavelength of the lines in nm and the linear fit to the data (regression coefficient of $R^2 \approx 0.98$). (b) Time evolution of the excitation temperature using two F^{2+} lines. The error bars represent 5% of uncertainty.

is assumed that at higher laser fluence, the LIB plasma is more energetic and more ionized.

3.4. Ionization degree of the plasma

The ionization degree in plasma is an important parameter in LIB processes. Let us consider some consecutive ionization equilibria of lithium and fluoride:



where the first ionization potentials for different lithium and fluorine species are $I_p(\text{Li-I}) = 5.39172 \text{ eV}$, $I_p(\text{Li-II}) = 75.64018 \text{ eV}$, $I_p(\text{F-I}) = 17.42282 \text{ eV}$, and $I_p(\text{F-II}) = 34.97082 \text{ eV}$, and $I_p(\text{F-III}) = 62.7084 \text{ eV}$ [20]. Assuming the local thermodynamic equilibrium (LTE) approximation [16,17], the relative number of atoms/ions in two ionization states as a function of electron density n_e and the temperature T is described by the Saha equation

$$\frac{n_e \cdot N_i}{N_0} = \frac{g_e \cdot g_i}{g_0} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-I_p/k_B T}, \quad (1)$$

where $n_e = N_i$ are the electron and ion densities in the different ionization equilibria in the second member of ionization equilibria, N_0 is the density of the atoms or ions in the first member of ionization equilibria, h is Planck's constant, k_B is Boltzmann's constant, m_e is the electron mass, and g_e , g_i and g_0 are the statistical weights of the electrons ($g_e = 2$), Li^+ ions ($g_i = 1$), Li^{2+} ions ($g_i = 2$), F^+ ions ($g_i = 5$), F^{2+} ions ($g_i = 4$), F^{3+} ions ($g_i = 1$), Li ($g_i = 2$) and F neutrals ($g_0 = 4$). Fig. 5 shows the ionization degree $N_i/(N_0 + N_i)$ of Li , F^+ , F^{2+} , and Li^+ plotted as a function of the gas temperature T at a constant total pressure $p = (N_0 + n_e + N_i)k_B T$. The graph shows that fluorine and

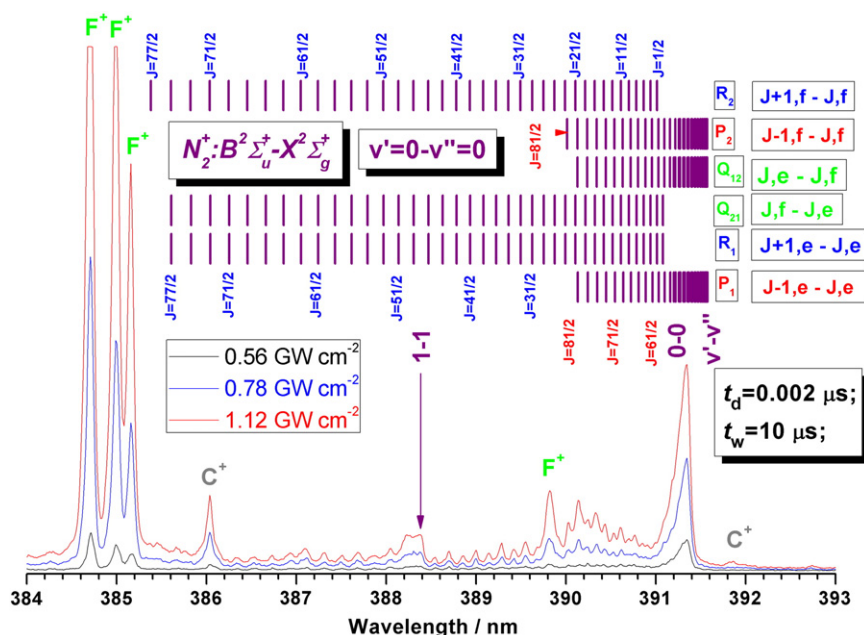


Fig. 4. Detailed high-resolution LIB emission spectra of LiF excited by the TEA-CO₂ laser wavelength at 10.532 μm as a function of the laser power density and partial rotational assignments of the 0–0 B²Σ_u⁺–X²Σ_g⁺ band of N₂⁺.

lithium are already amply ionized at thermal energies well below the first ionization-energies. If we consider a temperature of 35,000 K, the ionization degrees of F, F⁺, F²⁺, Li and Li⁺ obtained by the Saha equation are 1.00, 1.00, 0.68, 1.00, and 0.29, respectively. The true ionization degree values are not as high, but these theoretical values show that the ionization degree in the LIB plasma at working temperature is high enough to justify the observed emission spectra. Keeping in mind these results, the temperature obtained from the relative intensities of F⁺ lines was chosen as the first approximation for the excitation temperature.

3.5. Time-resolved emission spectra for LiF laser-induced plasma

Each firing of the laser produces a single LIB spectrum. In time-resolved measurements, the delay and width times were varied. The time for the beginning of the laser pulse was considered as the origin of the time scale ($t = 0 \mu\text{s}$). The LIB spectra of LiF were measured at different delay and width times at atmospheric pressure and at a distance

of the probing volume from the target $z = 5 \text{ mm}$. The temporal history of the LIB LiF plasma is illustrated schematically in Fig. 6. The insert pictures show some emission spectra recorded at different delay and width times.

The high-resolution LIB spectra of LiF were measured at different delay and width times. As an example, Fig. 7 shows two time-resolved spectra from the laser-induced LiF plasma observed in two spectral regions at several delay and width times. The temporal evolutions of the optical emissions were studied to understand the dynamics of the laser-ablated plasmas. The spectra of Fig. 7a were obtained in the region 284–297 nm, at delay times ranging from 0.002 to 5 μs. It is also shown in this figure the time-integrated spectrum for $t_d = 0.002 \mu\text{s}$ and $t_w = 10 \mu\text{s}$. The range was chosen in order to detect single and double ionized F species. During the initial stages after the laser pulse ($t_d \leq 0.3 \mu\text{s}$), F²⁺ emission dominates the spectrum. When the delay is increased ($t_d \geq 0.3 \mu\text{s}$) the intensity of F²⁺ ionic lines steeply decreases as a consequence of the radiative recombination between ions and electrons and being detected up to $\approx 1 \mu\text{s}$.

Fig. 7b displays the temporal evolution of the LIB spectrum of LiF plasma in the spectral region 384–394 nm at delay times ranging from 0.002 to 1.5 μs and $z = 5 \text{ mm}$. Also it is shown the time-integrated spectrum for $t_d = 0.002 \mu\text{s}$ and $t_w = 10 \mu\text{s}$. The spectral range was chosen in order to detect F⁺ and the 0–0 B²Σ_u⁺–X²Σ_g⁺ band of N₂⁺ species. In spite of our use of high-purity LiF, emissions from impurities, especially from nitrogen species as well as fragments of dissociated water molecules (H₂ and OH), were observed. At early times ($t_d \leq 0.1 \mu\text{s}$) the $v' = 0 - v'' = 0$ band of N₂⁺ (B²Σ_u⁺–X²Σ_g⁺) emission dominates the spectrum. For $t_d \leq 0.1 \mu\text{s}$ no apparent F⁺ emission was observed. When the delay is raised ($t_d \geq 0.1 \mu\text{s}$), the intensity of F⁺ atomic lines steeply increases, also due to the electron–ion recombination in the plasma. The intensities of F⁺ lines reach the maximum at around 0.5 μs and being detected up to $\approx 2 \mu\text{s}$.

Time-resolved OES measurements can be used to estimate the plasma expansion rate. The temporal evolution of spectral atomic and ionic line intensities at a constant distance from the target can be used to construct the time-of-flight (TOF) profile. TOF measurements help study the dynamic aspects of LIB plasma. Specifically, this technique gives an indication of the velocity of the emitted species. A coarse estimation of the velocity for the different species in the plasma can be inferred

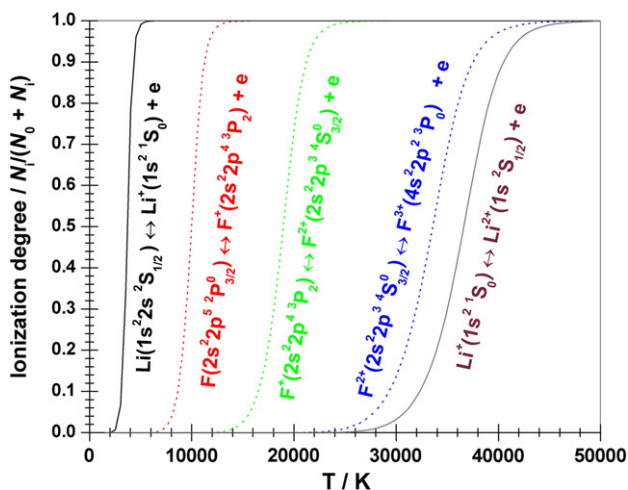


Fig. 5. Temperature dependence of the ionization degree $N_i / (N_0 + N_i)$ of Li, F, F⁺, F²⁺, and Li⁺ at a constant pressure of 4 Pa.

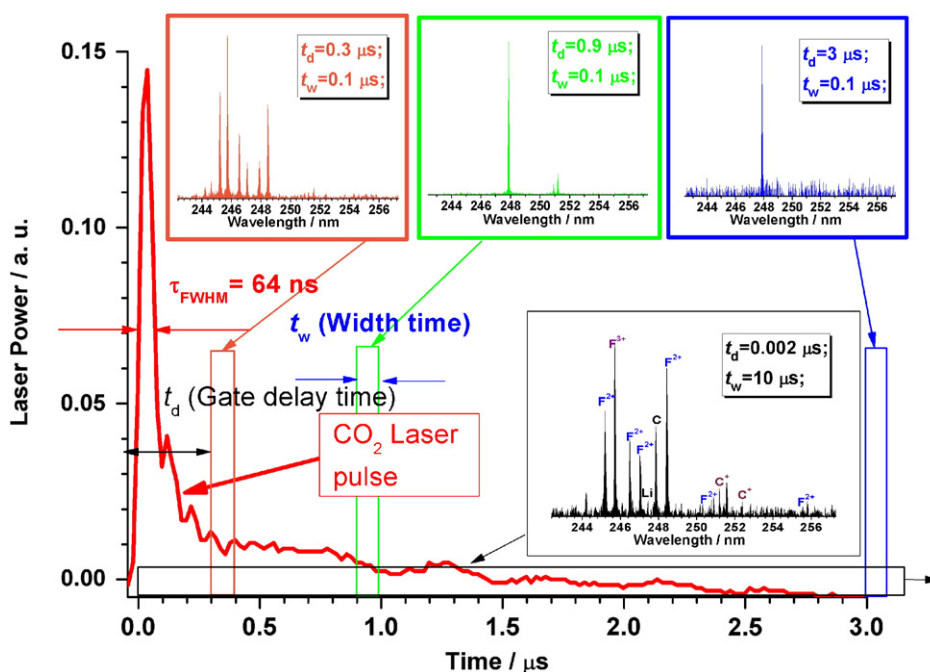


Fig. 6. A schematic overview of the temporal history of the LIB LiF plasma. The temporal shape of the laser pulse is shown. Inset plots illustrate some spectra observed at different delay and width times.

from the time-resolved spectra by plotting the intensities of selected emission lines versus the delay time, and then calculating the velocity by dividing the distance from the target by the time required by the emission to reach the peak (z/t). This method for determination of plasma velocity should be used with care due to the superposition of both, expansion and forward movements of the plasma.

Fig. 8a displays the TOF profiles for LiF breakdown experiments induced by CO₂ laser pulses ($1.5 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$). The Li, Li⁺, F⁺, F²⁺, and F³⁺ species were studied in different spectral regions. The TOF distributions of Li (610.365 nm), Li⁺ (548.450 nm), F²⁺ (246.485 nm), and F³⁺ (245.692 nm) species were found to consist approximately of one intense maximum at 1.1, 0.2, 0.3, and 0.25 μs, respectively. The TOF distributions of F⁺ (384.709 nm) were found to consist approximately of one intense maximum at ≈ 0.5 μs and several medium-weak maxima. The emission intensity of Li⁺, F³⁺ and F²⁺ ionic lines decreases more rapidly than the emission intensity of the other atomic/ionic species. The observation time of different lines of Li, Li⁺, F⁺, F²⁺, and F³⁺ was nearly 5, 1, 2.5, 1, and 0.6 μs, respectively. The evident delay between Li and F⁺ species, with respect to Li⁺, F²⁺ and F³⁺ ions TOF maxima, is probably due to the formation of these species from the recombination of Li⁺, F²⁺ and F³⁺ ions with electrons.

The velocity distributions that are derived from these TOF distributions are displayed in Fig. 8b. These distributions present different characteristics. For atomic Li (610.36 nm; $1s^23d^2D_J \rightarrow 1s^22p^2P_J^o$) and ionic Li⁺ (548.45 nm; $1s2p^3P_J^o \rightarrow 1s2s^3S_1$), F⁺ (384.71 nm; $2s^22p^3(4S_0)3p^5P_J \rightarrow 2s^22p^3(4S_0)3s^5S_2$), F²⁺ (246.48 nm) and F³⁺ (245.69 nm) species, the velocity distributions are centered at ≈ 4.5 , 27.5, 12.8, 18.5 and 22.4 km/s, respectively. The uncertainties in the velocity distributions are estimated $\pm 15\%$ fractional error. The velocity distribution (FWHM) for Li is comparatively narrower (≈ 4.5 km/s) than the velocity distributions for Li⁺ (≈ 27.5 km/s), F⁺ (≈ 12.8 km/s), F²⁺ (≈ 18.5 km/s) and F³⁺ (≈ 22.4 km/s). Note the logarithmic scale marking on the velocity axis in Fig. 8b. The most part of the energy delivered during the laser pulse is converted in kinetic energy so that the laser-induced plasma expands with supersonic velocities (1–100 km/s).

The different components of the TOF and velocity distributions for each species may be due to different formation mechanisms. Particularly,

for F⁺ species, the complex velocity distribution observed in Fig. 8 might indicate that several processes can be involved in its formation. For example, $F + nh\nu + e^- \rightarrow F + e^- \rightarrow F^+ + 2e^-$ process (inverse bremsstrahlung) can be associated to the maxima at 0.5 μs observed in Fig. 8a. On the other hand, the observed maxima at 0.8 μs can be due to the processes $F^{2+} + 2e^- \rightarrow F^+ + e^-$ and $F^+ + 2e^- \rightarrow F + e^-$ (three body electron-ion recombination). From these observations it seems that Li⁺, F²⁺ and F³⁺ are mainly generated on the crystalline LiF target while Li and F⁺ are mainly produced in the gas phase at some distance from the laser focal position. The emission spectra reveal line broadening. This broadening has several components, the most important are the instrumental broadening, the Doppler broadening and the Stark broadening due to the presence of charged species (electrons and ions). This effect is the primary mechanism influencing these spectra. The Doppler broadening (in nm) can be obtained as $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^D = 7.16 \times 10^{-6} \times \lambda \times (T/M)^{1/2}$, being λ is the wavelength, T is the temperature in K, and M is the atomic mass in amu. In our case $\Delta\lambda_{\text{instrument}}$ was 0.01 nm determined by measuring the FWHM of the Cu/Ne lines emitted by a hollow-cathode lamp. The Stark line width $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S$ can be extracted from the measured line width $\Delta\lambda_{\text{observed}}$ by subtracting instrumental and Doppler line broadening. The FWHM of the Stark-broadened line $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S$ is related to the electron density n_e (in cm^{-3}) by the approximated expression for a non-H-like line [21]:

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S = 2W \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right), \quad (2)$$

where W is the electron impact parameter which can be incorporated to different temperatures. For the electron density measurements we use the widths of the Li⁺ line (548.35 nm; $1s2p^3P_J^o \rightarrow 1s2s^3S_1$). By substituting the Stark line widths of Li⁺ lines at different delay times in Eq. (2) and the corresponding values of the electron impact parameter, W (0.0293–0.0137 nm from Griem [21] at plasma temperatures between 5000–40,000 K), we obtain the electron density for different delay times. Fig. 9 gives the time evolution of electron density and its first derivative with respect to delay time by setting the gate width of

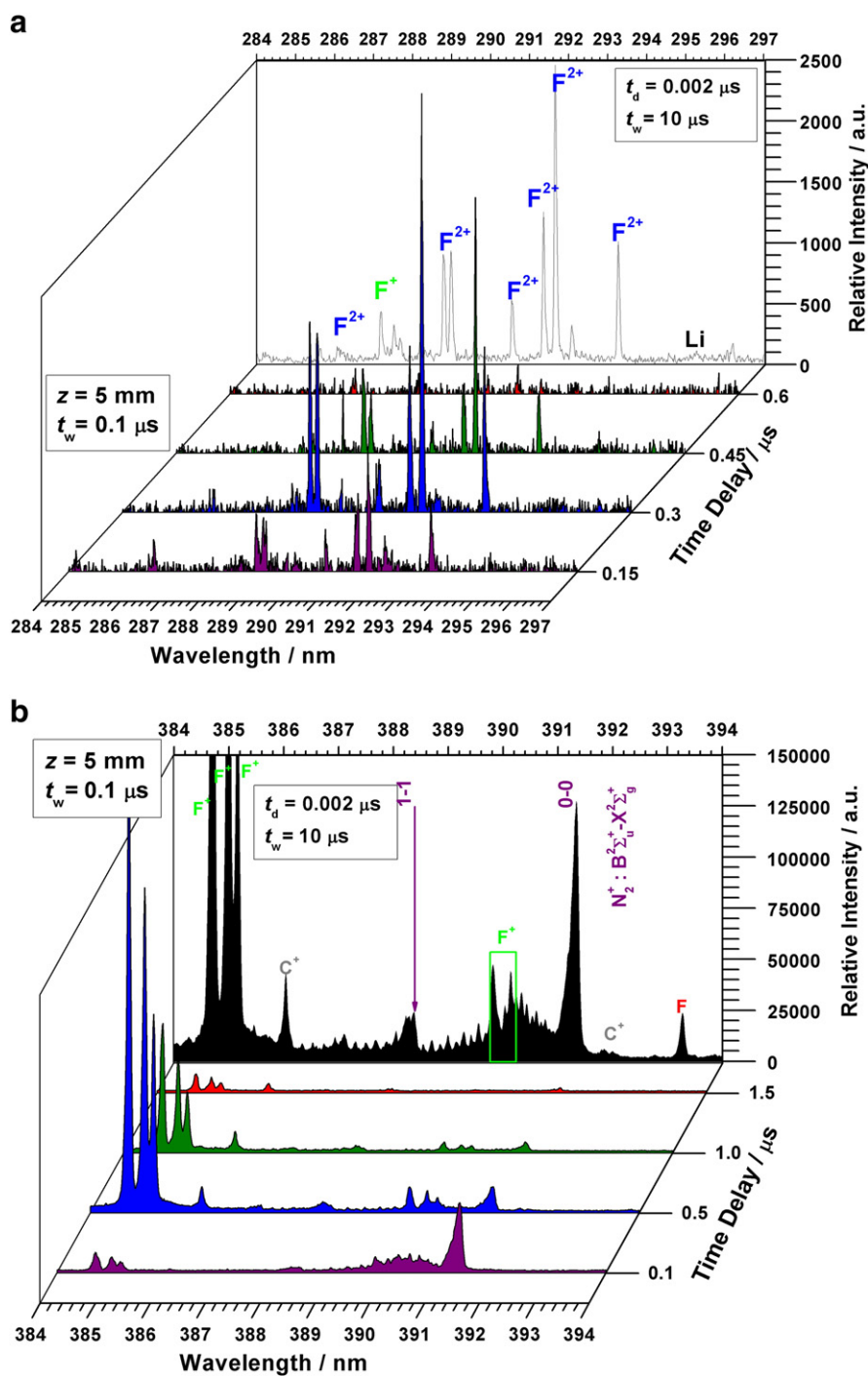


Fig. 7. Time-resolved emission spectra from laser-induced ($1.5 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$) LiF plasma observed in two regions at different delay and width times for $z = 5 \text{ mm}$.

the intensifier at $0.1 \mu\text{s}$ and a laser intensity of $1.5 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$. The errors provided for electron densities considered the uncertainty in the impact parameters and line broadenings. The initial electron density at $0.002 \mu\text{s}$ is approximately $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Afterwards, the density increases until $6.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ over the period of $0.2 \mu\text{s}$ and then decreases as the time is further increased. These electron density values are reasonable considering that this density depends on the delay time from the laser pulse, observation distance and the laser pulse duration and wavelength [22]. Similar values have been reported by Coons et al. [23] for Lithium plasmas in analogous experimental conditions of observation distance and delay time. The decrease of n_e is mainly due to recombination between electrons and ions in the plasma. These processes correspond to the so-called

radiative recombination and three-body electron–ion recombination processes. In the three-body electron–ion recombination processes ($e^- + e^- + A^+ \rightarrow e^- + A^*$) two electrons collide in the field of an ion so that one electron loses so much energy to become bound. The electron number density n_e (cm^{-3}) in the laser induced plasma is governed by the kinetic balance equation [24–26]

$$\frac{dn_e}{dt} = k_{\text{ion}} n_e N_i - k_{\text{rec}} n_e^2 N_i \approx k_{\text{ion}} n_e N_i - k_{\text{rec}} n_e^3, \quad (3)$$

where N_i indicates the concentration of heavy particles (cm^{-3}), and k_{ion} ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$) and k_{rec} ($\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}$) denote the rate constants of ionization and three-body electron–ion recombination, respectively.

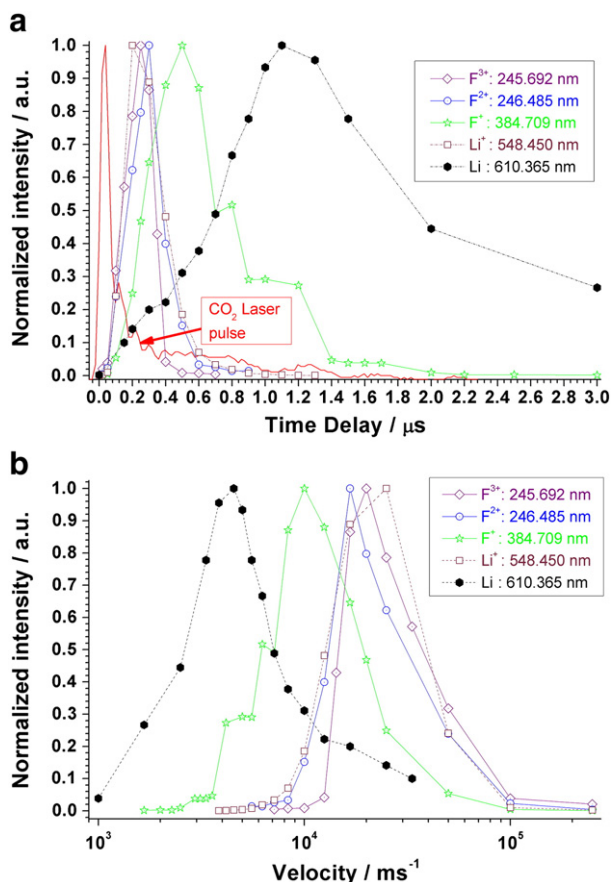


Fig. 8. (a) Number density TOF distributions of Li (610.365 nm), Li⁺ (548.450 nm), F⁺ (384.709 Å), F²⁺ (246.485 Å), and F³⁺ (245.692 nm) lines as a function of delay time (fixed gate width time of 0.1 μs), for a laser intensity of $1.5 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$ and $z = 5 \text{ mm}$. (b) Velocity distributions derived from the experimental TOF profiles for the indicated species.

Eq. (3) is an approximation of a more general equation that includes several terms corresponding to another loss (diffusion loss, electron attachment, etc.) and formation mechanisms. In our experimental conditions, some of these terms can be negligible. In particular, the term due to diffusion loss depends on the focal volume and has a Λ^{-2} dependence, being Λ the diffusion length. In our case $\Lambda \approx 21 \times 10^{-3} \text{ cm}$ and therefore, we have a large focal volume. If

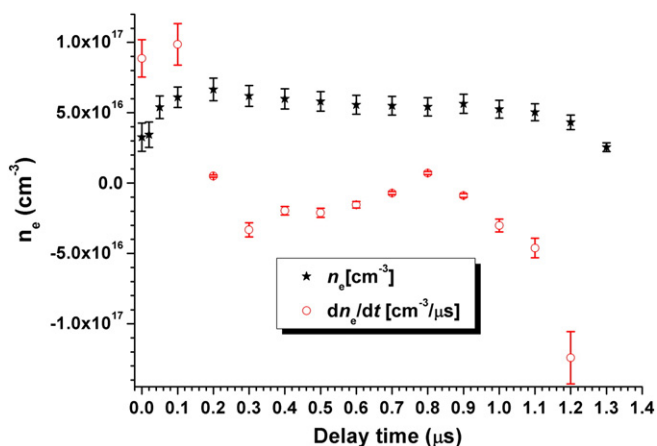


Fig. 9. The temporal evolution of electron density n_e and dn_e/dt for different delay times from plasma ignition at a laser intensity of $1.5 \text{ GW} \times \text{cm}^{-2}$ and $z = 5 \text{ mm}$.

$dn_e/dt = 0$ an equilibrium condition can be established; if $dn_e/dt \neq 0$, then the ionization ($dn_e/dt > 0$) or the recombination ($dn_e/dt < 0$) prevails and departure from equilibrium occurs. As it is observed from Fig. 9, the equilibrium condition can be established at 0.2 μs (dynamical equilibrium). For $t < 0.2 \mu\text{s}$ the ionization prevails while for $t > 0.2 \mu\text{s}$ the three-body electron–ion recombination process dominates over the ionization one. The rate constant for three-body recombination can be expressed as [22,27]

$$k_{\text{rec}} = 9.2 \times 10^{-27} Z^3 \ln \sqrt{Z^2 + 1} \cdot T_e^{-9/2}, \quad (4)$$

where Z is the charge state and T_e is the electron temperature in eV and the electron density n_e in cm^{-3} .

In order to estimate the rate constant for three-body recombination processes, a non-linear fit of the intensities for Li⁺, F⁺, F²⁺ and F³⁺ as a function of the delay time to a single exponential decay was made. Obviously the rate of decay of the species is mainly a convolution of two different processes: three-body recombination and spontaneous emission processes. Thus, the emission profile should be corrected by $\exp(-A_{ki} \times t)$, being A_{ki} the spontaneous emission Einstein coefficient for $k \rightarrow i$ transition. This correction could be dominant for early times after the laser pulse. For the considered lines: Li⁺ (548.35 nm), F⁺ (384.709 nm), F²⁺ (246.485 nm) and F³⁺ (245.692 nm) the Einstein A coefficients are 2.28×10^7 , 1.31×10^8 , 6.15×10^7 and $2.87 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, respectively. These values lead to a negligible correction for delay times greater than 0.2 μs . The nonlinear fit was made from the maximum in the TOF profiles. These maxima always occur for delay times greater than 0.2 μs . Taking into account these considerations, four recombination times of $t_{\text{rec}} = 0.23 \pm 0.04 \mu\text{s}$, $t_{\text{rec}} = 0.38 \pm 0.05 \mu\text{s}$, $0.10 \pm 0.01 \mu\text{s}$, and $0.11 \pm 0.04 \mu\text{s}$ respectively, were obtained. The rate constants of the recombination processes can be deduced from the relation $k_{\text{rec}} = 1 / (n_e^2 \cdot t_{\text{rec}})$. The corresponding calculated values for Li⁺, F⁺, F²⁺ and F³⁺ are $1.4 \pm 0.3 \times 10^{-27}$, $8.8 \pm 1.9 \times 10^{-28}$, $2.7 \pm 0.4 \times 10^{-27}$, and $3.0 \pm 1.2 \times 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, respectively. A slightly dependence on the charge state is observed according to Eq. (4).

4. Conclusion

The plasma induced by the interaction of a nanosecond CO₂ pulsed laser (10.591 μm , 64 ns and intensity from 0.2 to 4.7 $\text{GW} \times \text{cm}^{-2}$) with lithium fluoride has been investigated using time-integrated and time-resolved OES measurements. The emissions observed are mainly due to electronic relaxation of excited F, Li, Li⁺, F⁺, F²⁺ and F³⁺. The temperature measurements have been performed by the Boltzmann diagram method using F⁺ and F²⁺ lines, while electron density estimations were made using the Stark broadening method. The main efforts of this work have been concentrated on the study of time-resolved characteristics of the plasma induced by the laser. The velocity distributions for different species were obtained from TOF measurements. The results show faster decays for Li⁺, F²⁺ and F³⁺ species than for Li and F⁺. The plasma for $t_d < 1.3 \mu\text{s}$, at 5 mm from the focal position, is characterized by high electron and ion densities [$(2.5\text{--}6.6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$]. A delay between Li and F⁺ species, with respect to Li⁺, F²⁺ and F³⁺ ion TOF maxima is observed. This delay is probably due to the formation of Li and F⁺ species from the three-body electron–ion recombination of Li⁺, F²⁺ and F³⁺ ions with electrons.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the support received in part by the DGICYT (Spain) projects: MICINN: CTQ2008-05393/BQU and MICINN: CTQ2010-15680/BQU for this research.

References

- [1] M. Piacentini, D.W. Lynch, C.G. Olson, Thermoreflectance of LiF between 12 and 30 eV, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5530–5543.
- [2] In: M.D. Skoog, D.M. West, F.J. Holler (Eds.), *Fundamental of Analytical Chemistry*, Harcourt Brace and Company, Florida, 1997.
- [3] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Wiley, New York, 2006.
- [4] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [5] J.P. Singh, S.N. Thakur, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, New York, 2007.
- [6] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335–366.
- [7] A. Perea, J. Gonzalo, C.N. Afonso, S. Martelli, R.M. Montereali, On the growth of LiF films by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 138 (1999) 533–537.
- [8] S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, S.R.J. Pearce, The structure and composition of lithium fluoride films grown by off-axis pulsed laser ablation, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 68–77.
- [9] S.J. Henley, G.M. Fuge, M.N.R. Ashfold, Comparing the short and ultrashort pulsed laser ablation of LiF, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 023304–023309.
- [10] F.J. Gordillo-Vazquez, A. Perea, A.P. McKiernan, C.N. Afonso, Electronic temperature and density of the plasma produced by nanosecond ultraviolet laser ablation of LiF, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 181501–181503.
- [11] J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, L.J. Juan, J.M.L. Poyato, Temporal evolution of the laser-induced plasma generated by IR CO₂ pulsed laser on carbon targets, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 033306–033311.
- [12] J.J. Camacho, L. Diaz, J.M.L. Poyato, Time-resolved spectroscopic diagnostic of laser-induced plasma on germanium targets, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 103304–103305.
- [13] J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, J.M.L. Poyato, Time-resolved optical emission spectroscopic measurements of He plasma induced by a high-power CO₂ pulsed laser, *Spectrochim. Acta B* 66 (2011) 57–66.
- [14] J.J. Camacho, L. Diaz, J.P. Cid, J.M.L. Poyato, Time-resolved spectroscopic diagnostic of the CO₂ plasma induced by a high-power CO₂ pulsed laser, *Spectrochim. Acta B* 66 (2011) 698–705.
- [15] NIST Atomic Spectra Database online at <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html> 2008.
- [16] T. Fujimoto, R.W.P. McWhirter, Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 6588–6601.
- [17] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 86–95.
- [18] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1950.
- [19] P.F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [20] W.C. Martin, R. Zalubas, Energy levels of silicon, Si I through Si XIV, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12 (1983) 323–380.
- [21] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [22] D. Campos, S.S. Harilal, A. Hassanein, Laser wavelength effects on ionic and atomic emission from tin plasmas, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 15501–15503.
- [23] R.W. Coons, S.S. Harilal, M. Polek, A. Hassanein, Spatial and temporal variations of electron temperatures and densities from EUV-emitting lithium plasmas, *Anal. Bional. Chem.* 400 (2011) 3239–3246.
- [24] M. Capitelli, F. Capitelli, A. Eletsii, Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 559–574.
- [25] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 271–289.
- [26] A. De Giacomo, Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 71–83.
- [27] P.T. Rumsby, J.W.M. Paul, Temperature and density of an expanding laser produced plasma, *Plasma Phys. Control. Fusion* 16 (1974) 247–260.

Time evolution of the infrared laser ablation plasma plume of SiO

L. Diaz · J. J. Camacho · J. P. Cid ·
M. Martin · J. M. L. Poyato

Received: 30 October 2013 / Accepted: 26 January 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract The spatio-temporal evolution of the silicon monoxide SiO plasma produced by a high-power CO₂ pulsed laser has been investigated using optical emission spectroscopy (OES) and imaging methods. The formed plasma was found to be strongly ionized, yielding Si⁺, O⁺, Si²⁺, O²⁺ and Si³⁺ species, rich in neutral silicon and oxygen atoms, and very weak molecular bands of SiO time-integrated and time-resolved two-dimensional OES plasma profiles were recorded as a function of emitted wavelength and distance from the target. The temporal behavior of specific emission lines of Si, Si⁺, O⁺, Si²⁺ and O²⁺ was characterized. The results show a faster decay of O²⁺ and Si²⁺ than that of O⁺, Si⁺ and Si. The Stark broadening of isolated single-ionized silicon emission lines was employed for deducing the electron density during the plasma expansion. The relative intensities of two Si²⁺ lines were used to calculate the time evolution of the plasma temperature.

1 Introduction

The understanding of the spatial and temporal evolution of plasma parameters in laser-induced plasma is of great

interest in different areas of research relevant to material production and treatment, physical and chemical analysis, photo deposition, depth profiling and many other areas [1]. Pulsed laser deposition (PLD) is a technique for thin film production which has been used to synthesize a variety of materials [2]. One of the main advantages of PLD is the near stoichiometric transfer of the multicomponent target elements to the substrate [3]. The underlying physics of laser ablation remains incompletely understood due to complex laser–target and laser–plasma interactions, plasma expansion and confinement, plume condensation interaction processes [4]. Ablation of silicon monoxide targets with IR and UV laser wavelengths is an efficient route for the studies of ablation mechanisms, cluster aggregation and synthesis of Si_xO_y deposits [5–7]. SiO films are also deposited on aluminium surface mirrors, lenses and gratings to protect them against wear and corrosion. Analysis of laser-produced plasma can be a very challenging task in view of its large variations in plasma properties with space and time [8, 9]. The OES technique supplies information concerning the composition of a material through the analysis of recorded spectra, as well as estimation of important parameters of the plasma. OES also helps to draw a picture of the plasma in terms of the emitting chemical species, to evaluate their possible mechanisms of excitation and formation and to study the role of gas-phase reactions in the plasma expansion process.

In this article, we study spatially and temporally the plasma initiated on an SiO target by nanosecond high-power CO₂ laser pulses. Such a high ionization degree of oxygen and silicon as obtained in this work is of great interest from the spectroscopic point of view, and in our case was achieved only by our CO₂ laser and not with other lasers. We discuss the dynamics of the plume expansion and formation of various atomic and ionic species for

L. Diaz (✉)
Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 121,
28006 Madrid, Spain
e-mail: luis.diaz@csic.es

J. J. Camacho · J. P. Cid · J. M. L. Poyato
Departamento de Química-Física Aplicada, Facultad de Ciencias
(UAM), 28049 Madrid, Spain

M. Martin
Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC, Serrano 119,
28006 Madrid, Spain

different delay times with respect to the beginning of the laser pulse. Line intensities of Si^{2+} lines were used for determining electron temperature, and Stark-broadened profiles of some Si^+ lines were employed to calculate electron density. Two-dimensional (2D) spectral images of the laser-induced SiO plasma were recorded to analyze the spatial dependence of the atomic/ionic line intensities.

2 Experimental

The experimental setup and equipment used to conduct OES experiments have been described elsewhere [10, 11]. The irradiation was carried out at a wavelength of 10.591 μm with a transverse excited atmospheric (TEA) CO_2 pulsed laser. The temporal profile of the laser pulse is 70 ns FWHM followed by a tail lower than 2 μs controlled by changing the gas mixture flowing through the cavity. In the used conditions, 50 % of the total energy was delivered in the first 100 ns. The laser pulses were focused onto the target surface in a spot of $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. The target was mounted on a rotating holder to diminish the effects produced by crater formation. A suitably designed microphone was employed for the detection of photoacoustic signals to determine the ablation threshold of the sample. High-purity bulk silicon monoxide targets (Aldrich) were irradiated under both medium vacuum (residual pressure of 4 Pa) and high vacuum (0.01 Pa) conditions. Two spectrometers were used: one with a resolution of $\approx 1 \text{ nm}$ and the other with a resolution of $\approx 0.02 \text{ nm}$. The plasma emission was collected in a direction perpendicular to the incident laser

beam at a distance of 2 mm from the target. The spectra were recorded by a gateable intensified charge-coupled device (ICCD, Andor iStar DH-734 $1,024 \times 1,024$ pixels, 13 μm pixels). For time-resolved measurements, the ICCD detector is synchronized with the trigger of the laser pulse. For recording 2D spectral images, a Dove prism inserted between two lenses was introduced into the observation optical path for rotating the plasma image by 90° . The 2D spectral imaging studies were performed by operating the ICCD in the imaging mode.

3 Results and discussion

Irradiation of an SiO target with a focused CO_2 laser induces surface ablation. The ablation threshold, defined as the minimum fluence at which emission from excited species can be detected, was measured by photoacoustic measurements [12]. The threshold result, $0.7 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$, is in good agreement with previous photoacoustic and optical measurements [5].

A typical time-integrated SiO spectrum at 2 mm from the target surface is given in Fig. 1. This spectrum shows strong emissions of ionized excited species Si^+ . The medium-weak emission is due to excited species Si^{2+} , Si, O, O^+ , O^{2+} and molecular band systems of SiO ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$; $b^3\Pi - X^1\Sigma^+$). The individual lines observed in the spectra were identified using the NIST atomic spectra database [13]. In this figure, the atomic/ionic line positions and relative intensities of Si, Si^+ , Si^{2+} , O, O^+ and O^{2+} , listed at NIST, are also shown.

Fig. 1 An overview of the low-resolution laser-induced breakdown emission spectrum of SiO (Fluence = 35 J/cm^2 , $P_{\text{air}} = 0.01 \text{ Pa}$, $t_d = 0.002 \mu\text{s}$ and $t_w = 10 \mu\text{s}$). Atomic/ionic and molecular species are assigned and compared with atomic/ionic line positions and relative intensities listed at NIST [13]

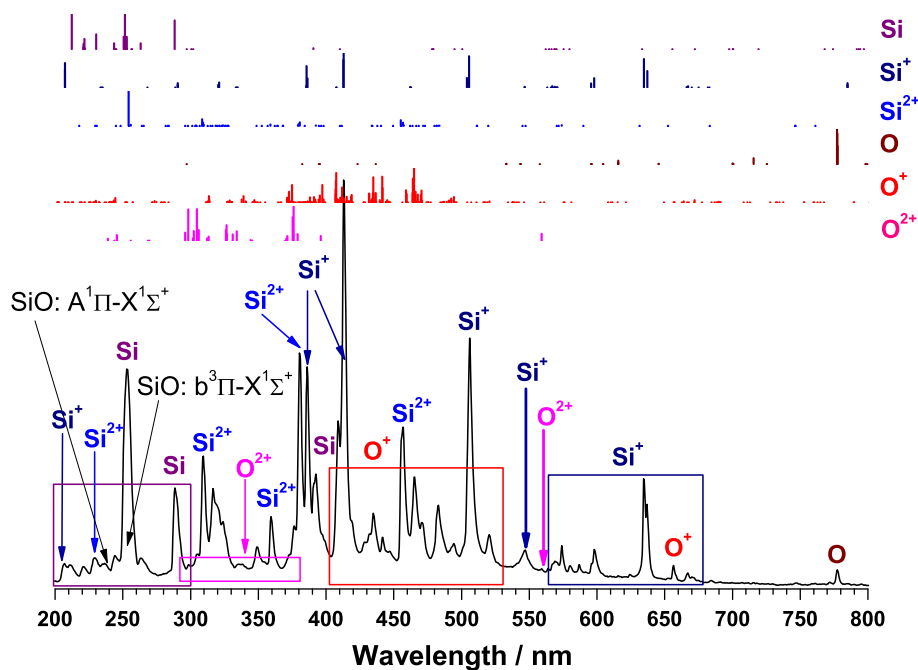
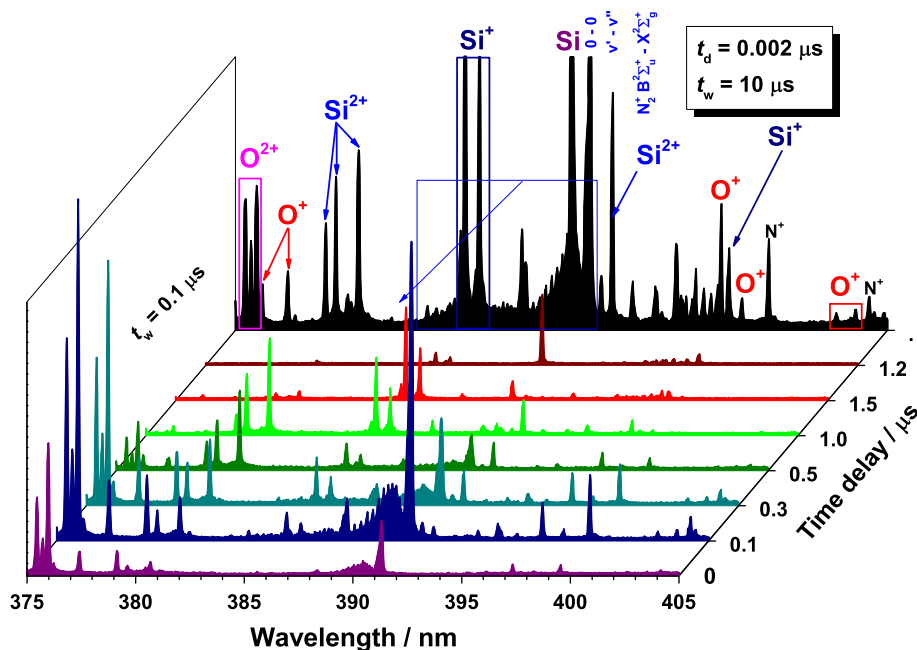


Fig. 2 Time-resolved and time-integrated emission spectra from the laser-induced SiO plasma (Fluence = 35 J/cm², P_{air} = 4 Pa at 2 mm)



To understand the detailed aspects of the laser interaction with silicon monoxide and the recombination processes following the laser excitation, high-resolution OES studies of the plasma plume offer the most convenient procedure. Figure 2 shows the spectra obtained in the region 375–405 nm, at different delay times, for a fixed gate width time of 0.1 μs and in medium vacuum conditions. It is also shown in this figure the time-integrated spectrum for $t_d = 0.002 \mu\text{s}$. This range of wavelengths was chosen to detect single and double-ionized Si and O species. During the initial stages after the laser pulse, Si²⁺ and O²⁺ emissions dominate the spectrum. When the delay is increased, the intensity of these double-ionized species steeply decreases, while the intensity of different lines of Si⁺ and Si increases. In spite of our use of high-purity SiO, impurity emissions from N₂⁺ were also observed due to the medium vacuum conditions [14].

The temporal evolution of spectral atomic and ionic line intensities at a constant distance from the target has been used to build the time-of-flight (TOF) profiles shown in Fig. 3. The laser pulse is also shown. The TOF distributions of Si (220.798 nm) and Si⁺ (385.602 nm) species were found to consist approximately of one medium intense maximum at 0.7 and 0.2 μs and one intense maximum at 2 and 1.2 μs, respectively. The TOF distributions of O²⁺ (375.467 nm), Si²⁺ (380.654 nm) and O⁺ (373.970 nm) species were found to consist approximately of one strong intense maximum at 0.1, 0.7 and 1 μs, respectively. This behavior is very similar to other species with the same degree of ionization. The emission intensity

of O²⁺ and Si²⁺ ionic lines decreases faster than the emission intensity of the other lines.

The time duration of different lines of Si, Si⁺, O⁺, Si²⁺ and O²⁺ were nearly 5, 3, 2, 1.5 and 1 μs, respectively.

The observed delay between Si, Si⁺ and O⁺ species, with respect to Si²⁺ and O²⁺ ions TOF maxima, indicates the recombination of Si²⁺ and O²⁺ with electrons to form those species.

Knowledge of the excitation temperature and electron density is fundamental to the understanding of the excitation and ionization processes. For plasma in local thermodynamic equilibrium (LTE) approximation, the population densities of atomic and ionic electronic states are described by Boltzmann distributions. The conditions satisfying this assumption of LTE require radiative depopulation rates to be negligible compared to the collisional depopulation rates. So, the emitted spectral line intensity is a measure of the population of the corresponding energy level of this species. For LTE plasma, the excitation temperature was calculated according to the well-known Boltzmann method [15, 16]. By considering two lines λ_{ki} and λ_{nm} of the same species, characterized by different values of energy level ($E_k \neq E_n$), the intensity ratio can be employed to estimate the electron temperature

$$kT_e = \frac{E_k - E_n}{\ln\left(\frac{I_{nm}\lambda_{nm}g_kA_{ki}}{I_{ki}\lambda_{ki}g_nA_{nm}}\right)} \quad (1)$$

where I is the emissivity of the emitted line, $g = 2J + 1$ is the statistical weight, and A is the Einstein transition probability of spontaneous emission. The excitation

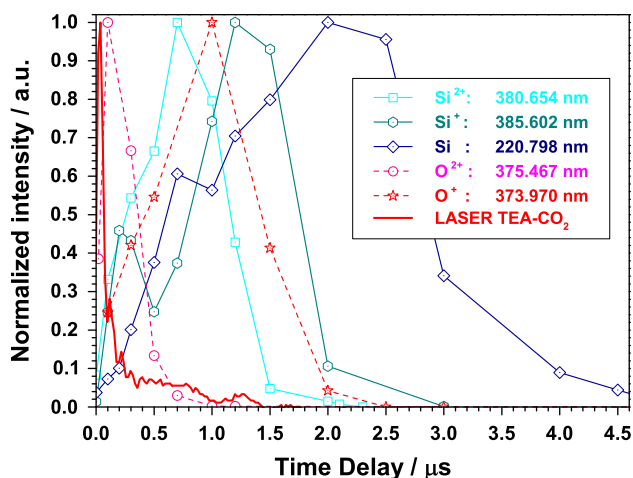


Fig. 3 Normalized TOF distributions of some Si, Si⁺, O⁺, Si²⁺ and O²⁺ lines as a function of delay time (fixed gate width time of 0.1 μs) for a laser fluence of 15 J/cm² ($P_{\text{air}} = 0.01$ Pa) and at 2 mm

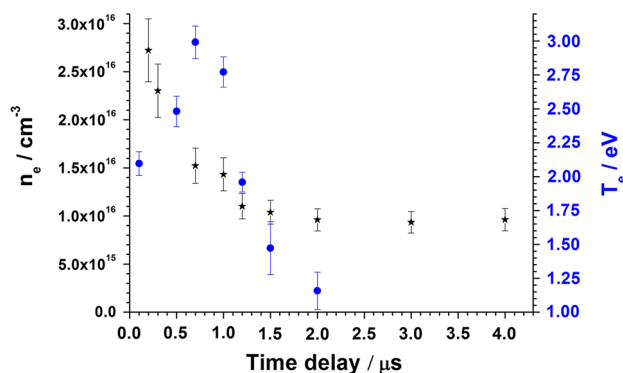


Fig. 4 The temporal evolution of electron density n_e (stars) and electron temperature (*circles*) for different delay times from plasma ignition at a laser fluence of 35 J/cm² and $z = 2$ mm

temperature was estimated at different delay times (Fig. 4) using the relative intensities of two Si²⁺ lines at 380.654 and 392.447 nm. The temperature has a maximum at 700 ns when the laser pulse has deposited the 85 % of its energy and the electron temperature seems to follow its temporal profile.

The emission spectra reveal a noticeable line broadening. This is due to Stark broadening (collisions of charged species) [17] which is the dominant broadening mechanism influencing these spectra. The FWHM of the Stark-broadened line $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S$ is related to the electron density n_e (in cm⁻³) by the approximated expression for a non-H-like line:

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}^S = 2W \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (2)$$

where W is the electron impact parameter which can be incorporated to different temperatures. The values of electron density n_e and its first derivative were obtained by

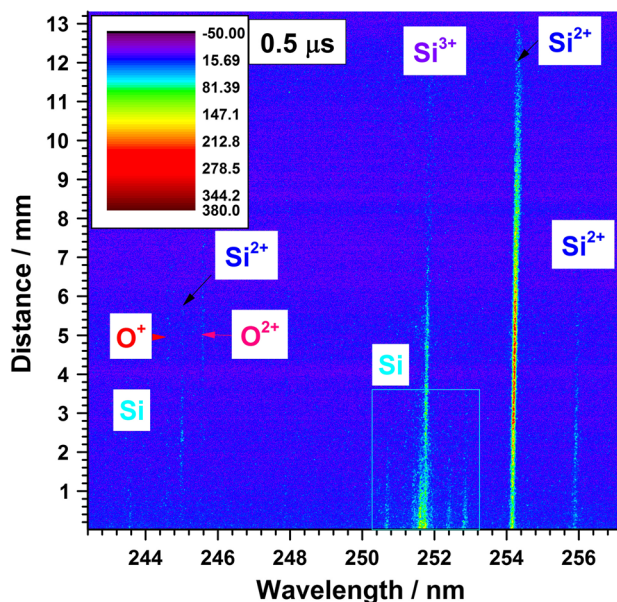


Fig. 5 Time-resolved 2D OES plasma profile at 0.5 μs, recording the spectral intensity (indicated by *false-color*) as a function of emitted wavelength and distance from the target

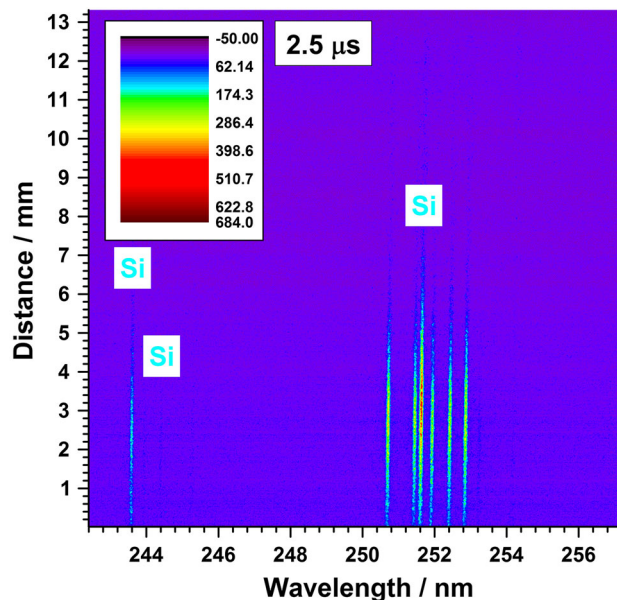


Fig. 6 Time-resolved 2D OES plasma profile at 2.5 μs, recording the spectral intensity as a function of emitted wavelength and distance from the target

measuring the Stark broadening of the Si⁺ line at 385.58 nm at different delay times and at $z = 2$ mm (Fig. 4). The electron impact parameters have been taken from Griem [18].

The estimated error bars are due to the uncertainty in experimental widths and temperatures. Since the continuum dominates at the beginning of the plasma emission,

electron density could not be measured before 0.2 μs . The electron density at 0.2 μs is about $2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and afterward exhibits a fast decay as the delay time increases. In this interval, the three-body electron–ion recombination processes prevail. These electron density values are reasonable considering that this density depends on the delay time from the laser pulse, observation distance and the laser pulse energy, duration and wavelength [19]. For any given plasma to be considered in LTE, the lower limit for the electron number density n_e must satisfy McWhirter's criterion [20]. However, this criterion is known to be a necessary, but not a sufficient condition to insure LTE. At the average evaluated excitation temperature of 2 eV, this criterion yields $n_e \approx (0.1\text{--}0.7) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for different transitions observed in Si^{2+} . This electron density is lower than the deduced values from the Stark broadening. Based on these calculations, the LTE assumption seems to be satisfied at least during the first 2 μs of the plasma lifetime. Only at late times, the condition of LTE is not fulfilled because there is no guarantee that the radiative depopulation rates are negligible compared with collisional depopulation rates.

In the next set of experiments, we have studied the spatial variation in the line intensities of different species for the SiO laser-produced plasma. Typical 2D spectral images (laser fluence = 72 J/cm^2 and $P_{\text{air}} = 0.01 \text{ Pa}$) recorded at two different time delays for a fixed gate width time of 0.1 μs are given in Figs. 5 and 6.

This spectral region was chosen to detect Si, Si^{2+} , Si^{3+} , O^+ and O^{2+} . We can observe that at 0.5 μs , Si^{2+} and Si^{3+} emission are present in the plume, while at 2.5 μs , the ionic lines are propagated ahead of the neutral Si during plume expansion and only Si lines are appreciable, being detected up to $\approx 5 \mu\text{s}$. These results are in good agreement with the one from Fig. 3.

4 Conclusions

We investigated the SiO infrared laser ablation plasma-plume properties using time- and space-resolved OES. The plasma was found to be strongly ionized yielding Si, O, Si^+ , O^+ , Si^{2+} , O^{2+} , Si^{3+} species and weak molecular bands of SiO. The temperature measurements were performed by

Boltzmann method, while electron density estimations were made using Stark broadening procedure. The temporal behavior of specific emission lines of Si, Si^+ , O^+ , Si^{2+} and O^{2+} was characterized. The 2D OES plasma profiles as a function of emitted wavelength and distance from the target have been shown.

Acknowledgments We gratefully acknowledge the support received by the MICINN (Spain, Ministerio de Ciencia e Innovación), Project: CTQ2010-15680 for this research.

References

1. K. Seshan, *Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques. Principles, Methods, Equipment and Applications* (Noyes publications, New York, 2002)
2. D.B. Chrisey, G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Film* (Wiley, New York, 1994)
3. D.K. Pallotti, E. Orabona, S. Amoroso et al., *J. Appl. Phys.* **114**, 043503 (2013)
4. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudiuso, S. Amoroso, O. De Pascale, *Spectrochimica Acta B* **78**, 1 (2012)
5. L. Diaz, M. Santos, J.A. Torresano et al., *Appl. Phys. A* **85**, 33 (2006)
6. M. Jdraque, M. Santos, L. Díaz, M. Martín, J. Álvarez-Ruiz, *J. Phys. Chem. A* **113**, 10880 (2009)
7. V. Drinek, J. Pola, Z. Bastl, J. Šubrt, *J. Non Cryst. Solids* **288**, 30 (2001)
8. S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, *J. Appl. Phys.* **93**, 2380 (2003)
9. J.P. Singh, S.N. Thakur, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Elsevier, New York, 2007)
10. J.J. Camacho, M. Santos, L. Diaz, L.J. Juan, J.M.L. Poyato, *Appl. Phys. A* **99**, 159 (2010)
11. J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, J.M.L. Poyato, *Spectrochim. Acta B* **66**, 57 (2011)
12. J. Kruger, H. Nino, A. Yabe, *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 800 (2002)
13. NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5), USA. Available at: <http://physics.nist.gov>
14. J.J. Camacho, L. Diaz, J.P. Cid, J.M.L. Poyato, *Spectrochim. Acta B* **88**, 203 (2013)
15. T. Fujimoto, R.W.P. McWhirter, *Phys. Rev. A* **42**, 6588 (1990)
16. G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio et al., *Spectrochim. Acta B* **65**, 86 (2010)
17. M. Rossa, C.A. Rinaldi, J.C. Ferrero, *J. Appl. Phys.* **105**, 63306 (2009)
18. H.R. Griem, *Phys. Rev.* **128**, 515 (1962)
19. D. Campos, S.S. Harilal, A. Hassanein, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 15501 (2010)
20. T. Fujimoto, R.W.P. McWhirter, *Phys. Rev. A* **42**, 6588 (1990)