

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE TÉCNICAS  
ESPECTROSCÓPICAS BASADAS EN PLASMAS INDUCIDOS  
POR LÁSER Y EN DESCARGAS LUMINISCENTES  
ESTIMULADAS CON CAMPOS MAGNÉTICOS PARA EL  
ANÁLISIS DIRECTO DE SÓLIDOS**

Tesis Doctoral

PAOLA VEGA REGUILÓN









# ÍNDICE



<b>OBJETIVOS/OBJECTIVES</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1 – Introducción</b> .....	11
1.1. Plasmas y espectroscopía.....	13
1.1.1. El plasma, cuarto estado de la materia.....	13
1.1.2. Espectroscopía atómica.....	16
1.2. Análisis directo de sólidos mediante técnicas espectroscópicas.....	18
1.2.1. Espectroscopía óptica.....	19
1.2.2. Espectroscopía electrónica.....	21
1.2.3. Espectrometría de masas.....	22
1.3. La descarga luminiscente (GD) .....	24
1.3.1. La descarga luminiscente generada mediante corriente continua (dc-GD) .....	25
1.3.2. La descarga luminiscente generada mediante radiofrecuencia (rf- GD) .....	29
1.3.3. Descargas luminiscentes pulsadas.....	31
1.3.4. Procesos y colisiones en el plasma GD.....	33
1.3.5. Configuración de la cámara de descarga.....	36
1.3.6. Estimulación de plasmas GD mediante campos magnéticos.....	39
1.4. Plasmas inducidos por láser.....	45
1.4.1. La emisión láser.....	46
1.4.2. Interacción láser-materia: ablación, generación y evolución del plasma.....	49
1.4.3. Emisión del plasma inducido por láser.....	51
1.4.4. Equilibrio termodinámico local y autoabsorción en los plasmas inducidos por láser: cálculo de la temperatura y densidad electrónica.....	56
1.5. Detección espectrométrica.....	62
1.5.1. Espectroscopía de emisión óptica (OES) .....	62
1.5.1.1. Medios de dispersión de la luz.....	63
1.5.1.2. Detectores.....	66
1.5.2. Espectrometría de masas (MS).....	68
1.5.2.1. Analizadores de masas.....	68
1.5.2.2. Detectores.....	72
1.6. Bibliografía.....	76

<b>CAPÍTULO 2 - Estimulación del plasma rf-GD mediante campos magnéticos: evaluación analítica en equipos comerciales de espectroscopía de emisión óptica y espectrometría de masas.....</b>	<b>85</b>
2.1. Introducción y objetivos.....	87
2.2. Instrumentación.....	90
2.2.1. Equipo comercial rf-GD-OES.....	90
2.2.2. Prototipo rf-GD-TOFMS.....	92
2.2.3. Instrumentación utilizada para generar el campo magnético.....	94
2.2.4. Instrumentación adicional.....	95
2.3. Primera configuración para la aplicación de campos magnéticos a las descargas luminiscentes generadas mediante radiofrecuencia.....	99
2.3.1. Evaluación analítica en el equipo comercial rf-GD-OES.....	102
2.3.1.1 Análisis de muestras homogéneas.....	103
2.3.1.2. Análisis de muestras con recubrimientos.....	109
2.3.2. Evaluación analítica en el prototipo rf-GD-TOFMS.....	111
2.3.2.1. Análisis de muestras homogéneas.....	112
2.3.2.2. Análisis de muestras con recubrimientos.....	113
2.4. Segunda configuración para la aplicación de campos magnéticos a las descargas luminiscentes generadas mediante radiofrecuencia.....	117
2.4.1. Evaluación analítica en el equipo comercial rf-GD-OES.....	120
2.4.2. Evaluación analítica en el prototipo rf-GD-TOFMS.....	123
2.4.2.1. Análisis de muestras homogéneas.....	123
2.4.2.2. Estudio del arrancado de material y factores de sensibilidad...	130
2.4.2.3. Análisis de muestras con recubrimientos.....	134
2.5. Evaluación del sistema de estimulación magnética en el modo pulsado de la radiofrecuencia: rf-GD-TOFMS.....	139
2.5.1. Análisis de muestras homogéneas.....	142
2.5.2. Estudio del arrancado de material.....	148
2.5.3. Análisis de muestras con recubrimientos.....	150
2.6. Conclusiones.....	155
2.7. Bibliografía.....	159

<b>CAPÍTULO 3 – Caracterización óptica del plasma rf-GD bajo los efectos de un campo magnético de alta intensidad: acoplamiento de un electroimán a un sistema rf-GD-OES.....</b>	<b>163</b>
3.1. Introducción y objetivos.....	165
3.2. Instrumentación.....	169
3.2.1. Electroimán.....	169
3.2.2. Sistema de descarga luminiscente de radiofrecuencia acoplada a un espectrómetro de emisión óptica.....	170
3.2.3. Instrumentación adicional.....	172
3.3. Caracterización del campo magnético aplicado.....	174
3.4 Acoplamiento del electroimán al sistema rf-GD-OES operando en modo continuo.....	178
3.4.1. Estudio de la emisión a diferentes condiciones de la descarga.....	178
3.4.2. Comportamiento eléctrico de la descarga.....	182
3.4.3. Efecto del campo magnético en el espectro de emisión del cobre.....	186
3.4.4. Efecto del campo magnético en el espectro de emisión del gas plasmógeno y del fondo.....	192
3.4.5. Evaluación analítica: rectas de calibrado y límites de detección...	195
3.5. Acoplamiento del electroimán al sistema rf-GD-OES operando en modo pulsado .....	198
3.5.1. Estudio de la emisión del plasma rf-GD pulsado con estimulación magnética en la región temporal <i>prepeak</i> .....	199
3.5.1.1. Estudio de la región <i>prepeak</i> a diferentes condiciones de la descarga.....	200
3.5.1.2. Estimulación magnética de la emisión del cobre.....	204
3.5.1.3. Estimulación magnética de la emisión del argón.....	208
3.5.2. Estudio de la emisión del plasma rf-GD pulsado con estimulación magnética en la región temporal <i>plateau</i> .....	210
3.5.2.1. Estudio de la región <i>plateau</i> a diferentes condiciones de la descarga.....	211
3.5.2.2. Estimulación magnética de la emisión del cobre.....	214
3.5.2.3. Estimulación magnética de la emisión del argón.....	217
3.5.3. Estudio de la emisión del plasma rf-GD pulsado con estimulación magnética en la región temporal <i>afterpeak</i> .....	219
3.5.3.1. Estudio de la región <i>afterpeak</i> a diferentes condiciones de la descarga.....	220

## *Índice*

3.5.3.2. Estimulación magnética de la emisión del cobre.....	224
3.5.3.3. Estimulación magnética de la emisión del argón.....	227
3.5.4. Comportamiento eléctrico de la descarga.....	230
3.5.5. Aplicación analítica del sistema rf-GD-OES con estimulación magnética: modo pulsado y adquisición no sincronizada.....	233
3.6. Conclusiones.....	237
3.7. Bibliografía.....	241
<b>CAPÍTULO 4 – Desarrollo y caracterización de un sistema de espectroscopía de ruptura inducida por láser para el cálculo de ensanchamientos Stark.....</b>	<b>245</b>
4.1. Introducción y objetivos.....	247
4.2. Instrumentación.....	251
4.2.1. Láser y sistema de enfoque para la generación del plasma.....	252
4.2.2. Sistema óptico para la recogida de la luz emitida.....	254
4.2.3. Sistema de análisis.....	255
4.2.4. Instrumentación adicional.....	256
4.3. Desarrollo de un nuevo software para la sincronización, adquisición y tratamiento de datos.....	259
4.3.1. Rutina 1: comunicación con el sistema de medida y barrido de longitudes de onda.....	259
4.3.2. Rutina 2: representación de las señales de emisión a lo largo del periodo del pulso láser (evolución del plasma).....	262
4.3.3. Rutina 3: selección de la ventana temporal, cálculo y representación del espectro.....	264
4.3.4. Rutina 4: promedio de varias medidas.....	266
4.4. Aplicación del nuevo sistema experimental al análisis de ensanchamientos Stark de líneas iónicas de hierro en el rango 2600 – 3000 Å.....	269
4.4.1. Cálculo del ensanchamiento instrumental.....	269
4.4.2. Caracterización del plasma: densidad y temperatura electrónica....	272
4.4.3. Cálculo del ensanchamiento Stark de líneas iónicas de hierro.....	278
4.5. Conclusiones.....	281

## *Índice*

4.6. Bibliografía.....	283
ANEXO: software desarrollado en el Capítulo 4.....	289
<b>CONCLUSIONES/CONCLUSIONS.....</b>	<b>335</b>
<b>Publicaciones derivadas de la Tesis.....</b>	<b>349</b>

## *Índice*



OBJETIVOS



OBJECTIVES



## **Objetivos**

La gran evolución en el campo de los materiales durante las últimas décadas hace necesario el paralelo desarrollo de las técnicas analíticas utilizadas para su caracterización. Dichas técnicas deben amoldarse a las nuevas necesidades, por ello, mediante el desarrollo instrumental se trata de mejorar ciertas cualidades tales como sus límites de detección, resolución en profundidad o resolución espacial.

Hoy en día los nuevos materiales multicapas, utilizados por ejemplo en nanotecnología o en dispositivos fotovoltaicos, necesitan de una precisa caracterización elemental con resolución en profundidad. En este campo una de las técnicas más populares se basa en las descargas luminiscentes generadas por radiofrecuencia (rf-GD). Los plasmas rf-GD en la configuración de cátodo plano o tipo Grimm consiguen arrancar de la muestra parte del material capa a capa, teniendo lugar un proceso de atomización que va seguido de un proceso de excitación/ionización. Las especies excitadas y/o ionizadas se analizan posteriormente mediante el uso de analizadores de espectroscopía de emisión óptica (OES) o espectrometría de masas (MS). Actualmente existen en el mercado equipos comerciales de ambos tipos (rf-GD-OES y rf-GD-MS) que proveen de buenos resultados tanto para el análisis de muestras multicapa como de muestras homogéneas; sin embargo, se siguen buscando estrategias para mejorar aún más sus capacidades analíticas. En este sentido, la ampliación del tiempo de residencia de los electrones en el plasma es una manera de aumentar la probabilidad de colisión de las distintas especies, lo cual lleva implícito un incremento de las tasas de ionización y/o excitación. El desarrollo de sistemas de estimulación del plasma rf-GD mediante campos magnéticos que provoquen estas modificaciones podrían conseguir mejoras analíticas excepcionales en los equipos comerciales existentes.

Es sabido que las técnicas basadas en descargas luminiscentes en configuración tipo Grimm poseen una alta resolución en profundidad pero una baja resolución espacial, fijada por el tamaño del diámetro de su ánodo que suele estar en torno a los 4 mm. Cuando es requerido un análisis directo de un sólido con resolución lateral se suelen utilizar técnicas basadas en láser, pues es posible enfocar un el haz láser en unas décimas de  $\mu\text{m}$  de la superficie de la muestra, produciendo la vaporización, excitación e ionización de una pequeña parte del material. Debido a su simplicidad y su rapidez, una de las técnicas más populares para el estudio de distribuciones espaciales multielementales en materiales sólidos es la espectroscopía óptica de plasmas inducidos por láser (LIBS). Los plasmas inducidos por láser son de una naturaleza muy diferente a las descargas luminiscentes, alcanzando por ejemplo una temperatura y densidad

electrónica mucho más elevada. La completa caracterización óptica de este tipo de plasmas no sólo provee de información elemental de la muestra en la que se ha enfocado el láser sino que también hace posible el cálculo de ciertos parámetros del plasma a través de la medida de los perfiles espectrales (p.e. anchura de las líneas espectrales debida al ensanchamiento Stark). Los parámetros calculados de los plasmas inducidos por láser se relacionan con la temperatura y densidad electrónica de la fuente de luz, pudiendo ser utilizados posteriormente para el diagnóstico indirecto de otros plasmas de características similares. Hoy en día existen numerosas bases de datos en las que se tabulan parámetros relacionados con los ensanchamientos espectrales de muchos elementos de la tabla periódica. Sin embargo, las líneas espectrales más estrechas no presentan datos suficientemente precisos debido a la alta resolución necesaria para su estudio. En este sentido el desarrollo de un nuevo instrumental que cumpla estos requisitos permitiría completar las bases de datos que actualmente se encuentran disponibles.

La presente Tesis Doctoral trata del desarrollo de nuevo instrumental relativo tanto a técnicas basadas en descargas luminiscentes como a técnicas de ablación láser y su posterior evaluación espectroscópica con fines analíticos. A continuación se resumen los objetivos principales tratados a lo largo de los tres capítulos experimentales.

**1. Estimulación del plasma rf-GD mediante campos magnéticos en equipos comerciales de espectroscopía de emisión óptica y espectrometría de masas.** La aplicación de campos magnéticos externos en equipos comerciales basados en descargas luminiscentes implica el desarrollo de un sistema compacto susceptible de ser incluido en los equipos que se encuentran en el mercado. Para ello se diseñó, construyó y evaluó un sistema basado en imanes permanentes de Nd-Fe-B de fácil colocación que provee de campos magnéticos homogéneos de diferentes intensidades (mediante la inclusión de varios pares de imanes en distintas configuraciones). El efecto de la estimulación magnética se estudia tanto en las intensidades de emisión (rf-GD-OES) como iónicas (rf-GD-TOFMS) en diversas condiciones de la descarga. Su aplicación se evalúa en el análisis de muestras homogéneas y con capas, estudiándose además el efecto que podría tener en el arrancado del material. Complementariamente se investigan los efectos que la estimulación magnética presenta en las intensidades provenientes del gas plasmógeno, en el fondo y el ruido espectral.

**2. Caracterización óptica del plasma rf-GD bajo los efectos de un campo magnético de alta intensidad generado mediante un electroimán.** Una vez comprobadas las capacidades de la estimulación magnética, se ha desarrollado un nuevo sistema de estimulación que produce intensidades magnéticas de

mayor intensidad. El sistema de estimulación se basa en un electroimán formado por dos bobinas que se ha acoplado a un sistema rf-GD-OES construido en nuestro laboratorio. Este equipo permite el análisis espectral de numerosas líneas de emisión de un mismo elemento (contrariamente, el equipo comercial permitía el análisis de ciertas líneas prefijadas en un policromador más una línea extra seleccionada por el usuario en un monocromador), proveyendo de valiosa información sobre el efecto magnético en la excitación de diferentes especies. A través del análisis de una muestra pura de cobre se estudian un amplio grupo de líneas de emisión del cobre y del argón (gas de la descarga) para diferentes condiciones de presión, potencia e intensidad de campo magnético. Además se investiga la posible mejora de los límites de detección mediante la construcción de rectas de calibrado para un grupo de muestras con diferentes concentraciones de cobre. El equipo rf-GD-OES desarrollado permite aplicar la radiofrecuencia en modo pulsado y posee además un sistema de adquisición con resolución temporal. Gracias a ello es posible estudiar la evolución temporal del plasma a lo largo del pulso e investigar los diferentes efectos que podría tener la estimulación magnética en las diferentes regiones.

**3. Desarrollo de un sistema de espectroscopía de ruptura inducida por láser para el cálculo de ensanchamientos Stark.** Se desarrolla un nuevo sistema instrumental de espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) de alta resolución y un programa informático que se ocupa de la sincronización y adquisición de los datos con resolución temporal, característica necesaria para el análisis de este tipo de plasmas. Este sistema se aplica a la caracterización del plasma a lo largo de su evolución en términos de densidad y temperatura electrónica, teniendo en cuenta el equilibrio termodinámico local y la autoabsorción en cada una de las líneas de emisión utilizadas. Por último, gracias a la alta resolución del equipo, es posible estudiar los ensanchamientos de varias líneas iónicas de hierro. Teniendo en cuenta el valor del ensanchamiento que se relaciona con el instrumental se deducen los ensanchamientos debidos a microcampos eléctricos, denominados parámetros Stark.

## *Objetivos*

## **Objectives**

During the last decades a growing interest in the development of analytical techniques for material characterization has been shown, which is inherent to the evolution in material science for technological applications. Those analytical techniques should be adapted to the new needs; therefore instrumental development is necessary for instance to further improve the limits of detection, the in-depth resolution and/or the spatial resolution.

The widely used multi layer materials, found for example in nanotechnology or in photovoltaic devices, require the use of high depth resolved analysis to distinguish the different compounds through the layers. Radiofrequency generated glow discharges (GDs) coupled to optical emission spectroscopy or mass spectrometry is known as a good choice due to the layer-by-layer sputtering of GD plasmas in flat cathode or Grimm configuration. There are commercial equipment of both couplings, rf-GD-OES and rf-GD-MS, which exhibit outstanding capabilities not only for the analysis of layered materials but also of bulk samples. Nevertheless, new strategies to further develop GD's capabilities are still required. In this context, the enlargement of the electrons residence time within plasma is a possible strategy in order to enhance the collision probability of the plasma species and consequently, the excitation and ionization yields would be also improved. The development of new systems that boost the rf-GD plasmas in order to modify the electron paths, for instance using external magnetic fields, would lead to outstanding analytical benefits on the commercial equipments.

It is known that glow discharge spectroscopies in Grimm type configuration show high in-depth resolution but low lateral resolution, which is defined by the anode diameter (usually around 4 mm). When a high spatial resolution is needed for solids characterization, laser based techniques might be applied, due to the small spot in which the laser beam could be focused (tenths of  $\mu\text{m}$ ). The optical emission spectroscopy of laser induced plasmas (laser induced breakdown spectroscopy or LIBS) is one of the most popular techniques for spatially resolved elemental analysis, due to its simplicity and promptness. Laser induced plasmas are indeed very different to glow discharges, showing for instance higher electronic density and temperature that induce broadened profiles on the spectral lines (for instance due to Stark broadening). The characterization of laser induced plasmas provides not only with elemental information from the ablated sample but also the possibility to obtain certain atomic parameters through the study of the spectral profile. Those parameters are directly related with the light source electronic density and temperature, so they could be subsequently used for other plasmas diagnostic. Nowadays several databases for

the emission lines broad parameters tabulation do exist for numerous elements. Nevertheless, scarce and not accurate data is published regarding narrow emission lines mainly due to the high spectral resolution needed. The development of new instrumentation that fulfills those requirements would allow the investigation of those narrow lines, completing the available data on broadening parameters.

This PhD Thesis aims the instrumental development of new systems based in both glow discharge and laser ablation techniques and the subsequent spectroscopic evaluation for solid materials analysis. Following are listed the general objectives investigated within the chapters.

**1. Magnetic boost performance for rf-GD plasmas in commercial equipments based in both optical emission spectroscopy and mass spectrometry.** In order to externally applied magnetic fields to commercial rf-GD equipment, it is necessary to develop a compact system that can be included on the instrumentation currently available. For that purpose a new magnetic boost system based in permanent Nd-Fe-B magnets is designed, constructed and evaluated. The system allows the application of different magnetic field intensities by the inclusion of several magnets in different configurations. The magnetic field effect is investigated at different rf-GD conditions on the emission signals by a commercial rf-GD-OES and on the ionic signals by an rf-GD-TOFMS prototype. The magnetically boosted rf-GD is evaluated for both bulk and in-depth profile analysis, together with the investigation of the possible effect on the material sputtering. Additionally the magnetic effects on the discharge gas, background signal and background noise are examined.

**2. Optical characterization of a magnetically boosted rf-GD plasma using an electromagnet device that provides high intense magnetic fields.** Once the magnetic boost capabilities have been proven for light magnetic field intensities on commercial systems, a new electromagnet device has been evaluated for the application of higher magnetic fields to rf-GD plasmas. The electromagnet boost is composed by two confronted coils and has been coupled to an in-house rf-GD-OES previously developed in our laboratory. The in-house equipment allows the analysis of several emission lines from the same element (contrary, the commercial rf-GD-OES equipment allows the acquisition of certain fixed lines on a polichromator and one extra line selected on a monochromator), which provides with useful information regarding the magnetic field effect on the plasma species. A large number of copper and argon (discharge gas) emission lines are studied through a pure copper sample analysis at different discharge conditions (pressure, applied power) and magnetic field



intensities. Moreover, a potential limits-of-detection improvement is investigated through the calibration curves calculated for a variable copper content set of samples. The in-house rf-GD-OES system also allows the application of pulsed radiofrequency voltages and the temporally resolved analysis of the consequent signals. Thus, the magnetic boost effect is evaluated at the different regions through the plasma evolution.

**3. Development of a high spectral resolution laser induced breakdown spectroscopy system for Stark broadenings measurement.** A high resolution laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) set up has been developed together with new software for the synchronization, data acquisition and temporally resolved data analysis. The LIBS system is applied to the laser induced plasma characterization through its lifetime in terms of electronic density and temperature, taking into account the local thermodynamic equilibrium and selfabsorption in every emission line studied. The high spectral resolution provided by this system allows the measurement of small broadenings in ionic iron lines and, taking into account other mechanisms' broadenings, the so-called Stark parameters are calculated.

## *Objetives*

# 1

## INTRODUCCIÓN



## 1.1. Plasmas y Espectroscopía

### 1.1.1. El plasma, cuarto estado de la materia

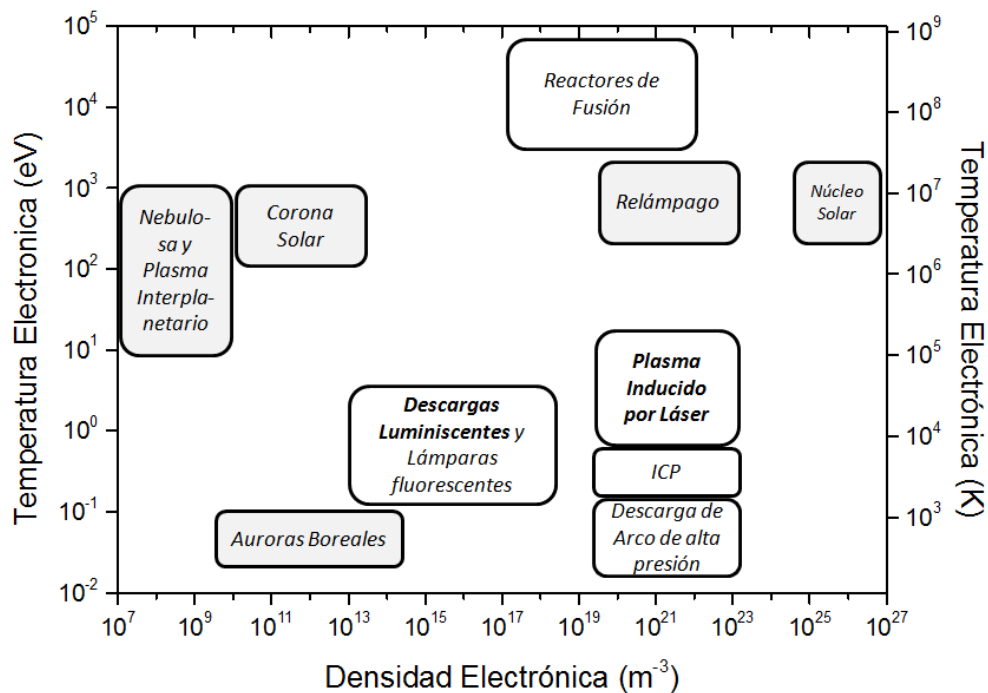
El conocimiento y caracterización de la materia y de sus estados de agregación ha sido objeto de estudio desde la antigüedad. Lejos de los tres clásicos estados (sólido, líquido y gaseoso), hoy en día se sabe que pueden definirse muchos otros aunque estos no son observados cotidianamente. Entre ellos se encuentra el plasma, conocido como “cuarto estado de la materia”, que se define como un medio parcial o totalmente ionizado en el cual existe aproximadamente la misma densidad de cargas positivas y negativas. Por lo tanto, en promedio es un estado eléctricamente neutro que además, gracias a sus electrones desligados, es un buen conductor eléctrico.[1] Comprende la mayor parte de la materia del universo y es similar a un gas, con la excepción de que sus partículas se comportan de forma colectiva debido a las fuerzas electromagnéticas que se generan entre ellas. En otras palabras, como propusieron los científicos Irving Langmuir y Levy Tonks en 1928 como definición de plasma (por analogía al plasma sanguíneo), los iones, electrones y especies neutras en un gas ionizado parecen ser arrastrados colectivamente por un fluido, pero sin que exista realmente tal fluido.[2]

El comportamiento colectivo del plasma se cumple de manera macroscópica, es decir, esta proposición puede ser falsa en volúmenes muy pequeños. La presencia de cargas positivas y negativas en un plasma implica la aparición de interacciones Coulombianas entre las partículas, las cuales microscópicamente actúan de manera individual. Aunque las atracciones que genera una partícula en el vacío tienen un alcance infinito, en el interior del plasma éste se reduce, debido a la presencia de otras partículas cargadas que apantallan el campo electromagnético generado por la primera partícula. El tamaño de la esfera de influencia real alrededor de la partícula cargada, ya sea un ión o un electrón, se denomina “esfera de Debye”. Es de esperar que las esferas de Debye de todas las partículas presentes en el plasma (tanto iones como electrones) se solapen dando lugar a un comportamiento macroscópico colectivo. [2, 3]

Aunque pueden encontrarse muchos plasmas en la naturaleza (astrofísicos como las estrellas o terrestres como la llama de un fuego) el interés del ser humano en el estudio de este estado de agregación surgió con su desarrollo artificial. Los plasmas artificiales se pueden encontrar hoy en día en diferentes aplicaciones como en los tubos fluorescentes, en la fusión nuclear o en los plasmas de laboratorio, los cuales suelen tener finalidades industriales. Buenos

ejemplos de estos últimos son las descargas de arco, las descargas luminiscentes, los plasmas de acoplamiento inductivo o los generados por láser.

Los comportamientos macroscópicos de los electrones presentes en el plasma son de gran interés e importancia. Por ello para la clasificación de los tipos de plasmas se suele prestar atención a la densidad electrónica, que nos indica la cantidad de electrones por unidad de volumen, y a la temperatura electrónica que representa la energía media de los electrones del plasma. En la Figura 1. 1 se representan diferentes tipos de plasmas naturales y artificiales en base a estas propiedades.



**Figura 1. 1:** Clasificación de los diferentes tipos de plasmas atendiendo a su densidad y temperatura electrónica.

Centrándonos en los plasmas artificiales o de laboratorio, es común realizar otra clasificación basada en el tipo de energía aplicada para generar dicho plasma. Esta clasificación se representa en la Figura 1. 2 junto con algunos ejemplos de plasmas relevantes en esta Tesis Doctoral. La forma más común de aplicar energía a un medio para conseguir un plasma es mediante campos eléctricos estáticos (por ejemplo descargas de corriente continua) u oscilantes (por ejemplo descargas luminiscentes de radiofrecuencia). Pero es posible obtener un estado de plasma sin la necesidad de colocar electrodos en contacto con el medio, por ejemplo mediante calor, principio en el que se basan los

reactores de fusión. Otro ejemplo carente de electrodos es el enfoque directo de haces fotónicos sobre el material, este es el caso del plasma inducido por láser.

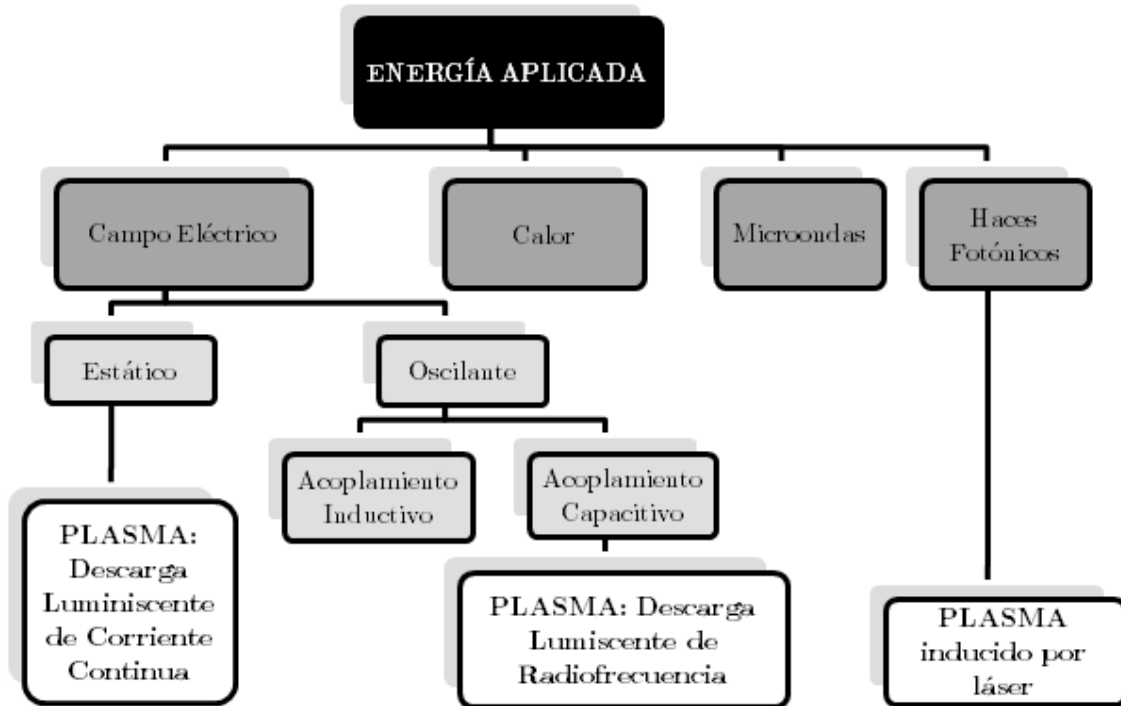


Figura 1. 2: clasificación de los plasmas de laboratorio según el tipo de energía aplicada

En un plasma suceden diferentes colisiones entre todas las partículas presentes dando como resultado la ionización y/o excitación final de las especies. En general estas colisiones pueden ser elásticas o inelásticas. En las colisiones elásticas no se produce intercambio de la energía interna de las partículas involucradas sino que simplemente se redistribuye la energía cinética, es decir, se cambian dirección y velocidad de las partículas colisionadas. Sin embargo, en las colisiones inelásticas, la energía cinética total es menor después de colisionar ya que parte de ella se habrá traducido en un cambio en los estados energéticos internos de las partículas. Debido a las colisiones inelásticas los átomos pueden ser ionizados y/o excitados pudiendo ser detectados posteriormente por ejemplo mediante técnicas espectroscópicas.

### 1.1.2. Espectroscopía atómica

La espectroscopía atómica engloba un conjunto de técnicas experimentales que se basan en la interacción de radiación con la materia. La espectroscopía se asienta en el descubrimiento de Bunsen y Kirchoff a mediados del siglo XIX, en el que se afirmaba que la radiación emitida por una llama es característica del elemento presente en dicha llama. En sus experimentos también observaron que la intensidad de las líneas características de cada elemento (llamadas líneas espectrales) varía con la cantidad de elemento presente. Así se establecía el análisis elemental cualitativo y cuantitativo que hoy en día se lleva a cabo mediante espectroscopía atómica de emisión. De la misma manera descubrieron la reversibilidad de dichas líneas, es decir, que los elementos químicos absorben la luz a las mismas longitudes de onda a las que la emiten, con lo que también quedó establecida la espectroscopía de absorción. Estos descubrimientos fueron posibles gracias a medios de dispersión de la luz, como por ejemplo los prismas o las redes de difracción, los cuales permiten resolver el espectro de emisión.[4]

La base de la espectroscopía de emisión se encuentra en los niveles energéticos cuantizados de los átomos. En un átomo en estado fundamental, un electrón perteneciente a un nivel energético puede excitarse (por diferentes causas) y saltar hacia otro nivel energético de mayor energía. El decaimiento espontáneo de este electrón hacia un nivel inferior produce la emisión de un fotón cuya longitud de onda está relacionada con el salto energético que ha realizado. La longitud de onda central de la línea de emisión ( $\lambda$ ) correspondiente al decaimiento desde un nivel energético  $k$  a un nivel energético  $i$  viene recogida en la ecuación 1:

$$\lambda = \frac{\hbar c}{(E_k - E_i)} \quad (1)$$

En esta ecuación  $E_k$  representa la energía del nivel excitado del electrón,  $E_i$  representa la energía del nivel hacia el que decae el electrón,  $\hbar$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. Como la energía de esta transición es una propiedad característica de cada elemento, la longitud de onda actúa como un identificador. Además, la intensidad de la línea de emisión es proporcional a la densidad de átomos en el estado excitado del cual procede la transición junto con la probabilidad de transición entre los estados involucrados. Por lo tanto, la adquisición de los espectros de emisión de un plasma provee de información cualitativa y cuantitativa sobre los átomos presentes en él.

La línea espectral observada experimentalmente no aparece nunca perfectamente monocromática, es decir, siempre presenta una distribución de



intensidades alrededor de la longitud de onda central. El ensanchamiento de las líneas de emisión tiene diferentes contribuciones tanto debidas a ciertos procesos sucedidos en el plasma como al propio instrumental. Mediante el estudio de los ensanchamientos de las líneas de emisión es posible obtener información de parámetros físicos del plasma, como la temperatura y densidad electrónica.

La radiación debida a la desexcitación de átomos, moléculas o iones excitados provenientes de un plasma, proporciona información sobre las características físicas de dicho plasma (composición, temperatura, densidad...etc.). Por ello, la adquisición de espectros de emisión mediante técnicas espectroscópicas ha sido y es una de las herramientas más utilizadas en el diagnóstico de plasmas, ya que es un método sencillo, fiable y no invasivo, es decir, no interfiere con la evolución normal del plasma.[5]

Por otro lado, las técnicas espectroscópicas aplicadas al análisis elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, son hoy de gran importancia en la industria y la ciencia de materiales. Históricamente la espectroscopía de emisión/absorción, es decir la detección de los fotones emitidos/absorbidos por plasmas y llamas, ha sido la técnica espectroscópica más utilizada para el análisis elemental. Sin embargo, la evolución de esta rama de la ciencia ha desarrollado nuevas técnicas espectroscópicas en las que se pueden detectar otro tipo de partículas provenientes del plasma, como los iones no excitados o los electrones.

## 1.2. Análisis directo de sólidos mediante técnicas espectroscópicas

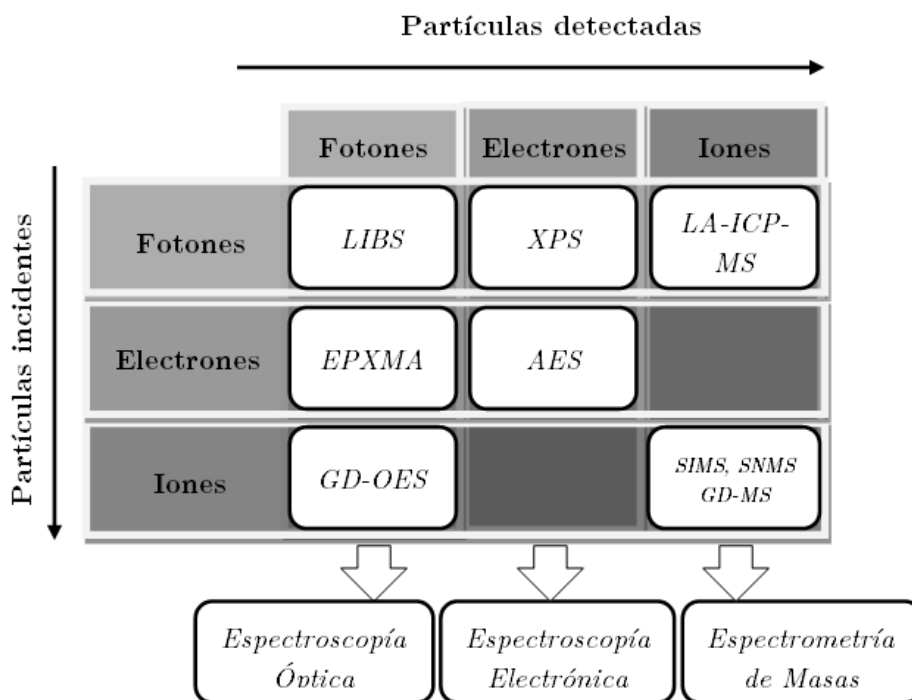
La mejora de la calidad de vida y las nuevas tecnologías llevan implícitos grandes avances en la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Actualmente existe un mercado creciente para el empleo de nuevos materiales en campos tan relevantes como la electrónica, la aeronáutica, la medicina o la automoción. En concreto los materiales nanoestructurados, los polímeros, los vidrios y los materiales magnéticos actuales ofrecen grandes prestaciones en multitud de aplicaciones gracias a sus propiedades físicas. Por ello se hace necesaria la determinación precisa y exacta de su composición elemental, lo que se denomina “análisis global de muestras homogéneas”.

Además, las tecnologías de crecimiento de capas delgadas (utilizadas habitualmente para la producción de dispositivos electrónicos, células solares...), exigen métodos capaces de determinar la distribución elemental con resolución en profundidad y superficial. En este sentido, las técnicas de análisis directo de sólidos permiten la obtención de información elemental sin precisar de la disolución de la muestra (necesaria en otro tipo de técnicas analíticas), lo cual evita la contaminación y acorta el tiempo de análisis. Además algunas de las técnicas utilizadas para el análisis directo de sólidos, proporcionan resolución espacial, es decir, proporcionan información acerca de la distribución espacial de los componentes lo cual se perdería si la muestra es disuelta.

Por lo tanto, las técnicas de análisis directo de sólidos no solo proveen de la composición elemental de sólidos homogéneos (*bulk analysis*) sino que también, ciertas técnicas permiten analizar la distribución de su composición con resolución en profundidad (*depth profile*) y/o lateral. La mayoría de estas técnicas son de tipo espectroscópico y se basan en la interacción de la materia con fotones o partículas (electrones o iones) y posterior detección de los fotones o partículas emitidos tras esa interacción.

Las técnicas para el análisis directo de sólidos más utilizadas en la actualidad son de carácter espectroscópico y la mayor parte de ellas se basan en la interacción de fotones, electrones o iones con la superficie del material. Como consecuencia de la interacción de las partículas incidentes con el material se produce la emisión de partículas secundarias que proveen de información elemental de la muestra. Las características de estas técnicas dependen por tanto de las partículas incidentes (tipo de partícula, energía incidente...) como de las partículas secundarias detectadas. En este sentido en la Figura 1. 3 se representa un esquema de las técnicas más importantes en análisis directo de

sólidos con resolución espacial según partículas incidentes y partículas detectadas.



**Figura 1. 3:** clasificación de las técnicas espectroscópicas para el análisis directo de sólidos

Las columnas representadas en el esquema se relacionan con cada una de las partículas secundarias que pueden ser estudiadas para la caracterización de sólidos. Es común denominar “espectroscopía óptica” al conjunto de técnicas que analizan fotones; la “espectroscopía electrónica” engloba el conjunto de técnicas que utilizan los electrones como partícula detectada; finalmente, si son los iones los que se detectan y analizan se denominan técnicas de “espectrometría de masas”.

### 1.2.1. Espectroscopía óptica

Como se ha explicado en el primer punto de la introducción, las técnicas espectroscópicas basadas en la detección de fotones, fueron las primeras en utilizarse. En esta sección se explicarán las bases de las técnicas cuyo análisis final se centra en los fotones emitidos por la muestra tras ser esta bombardeada por iones, electrones o fotones. Se destacan en este punto tres técnicas: la espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS), la microsonda de electrones

(EPXMA) y la descarga luminiscente con detección por espectroscopía de emisión óptica.

- Espectroscopía de ruptura inducida por láser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* o LIBS): la irradiación de la muestra mediante un haz láser de alta energía consigue vaporizar, ionizar y excitar parte del material. Debido a esta interacción se genera un plasma cuya emisión proporciona información elemental sobre la muestra con una resolución espacial de unos micrómetros. La principal ventaja de esta técnica, además de su sencillez y rapidez de análisis, es la reducida preparación de la muestra. Gracias a ello es posible analizar una gran variedad de muestras tanto materiales sólidos (muestras geológicas, piezas de arte etc.), como líquidos o incluso aerosoles. En la actualidad se desarrollan equipos LIBS portátiles lo que permite que los análisis se realicen *in situ* o en larga distancia. Sin embargo los límites de detección se encuentran en el orden de los  $\mu\text{g/g}$  y presenta efectos de matriz.[6-8]
- Microsonda de electrones (*Electron Probe X-ray Microanalysis* o EPXMA): esta técnica consiste en el enfoque de un haz de electrones en la muestra para el posterior análisis de los fotones de rayos X emitidos por esta, los cuales proporcionan la información elemental de la composición del material. Básicamente se basa en producir la ionización de un átomo por la pérdida de un electrón de las capas más internas dejando una vacante. Cuando la vacante producida es ocupada por otros electrones del átomo, el exceso de energía se emite en forma de rayos X. La principal ventaja de esta técnica es la resolución espacial (tanto lateral como en profundidad) que puede llegar hasta  $1\mu\text{m}$ , siempre dependiendo del haz incidente y del elemento estudiado. Como contrapartida, presenta problemas en el análisis de elementos con bajo número atómico Z, en muestras aislantes debido a la acumulación de carga y además tiene unos límites de detección altos (entono a los  $\text{mg/g}$ ).[9]
- Descarga luminiscente con detección por espectroscopía de emisión óptica (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* o GD-OES): este plasma se genera mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos en contacto con un gas inerte a baja presión. Cuando la diferencia de potencial supera cierto valor, al gas plasmógeno se ioniza estableciéndose un flujo de corriente entre los electrodos y formándose un plasma en el medio gaseoso. La muestra

actúa como electrodo negativo por lo tanto los iones positivos generados en el gas, se ven atraídos por ella bombardeando su superficie y produciendo como consecuencia el arrancado de material. Los átomos arrancados del material pasan a formar parte del plasma, donde sufren numerosas colisiones con las partículas allí presentes dando lugar a la excitación de algunos de ellos. La posterior desexcitación de estos átomos conlleva la emisión de un fotón característico, que provee de información elemental de la muestra. El mayor potencial de esta técnica es el análisis de materiales con capas delgadas, pues presenta una resolución en profundidad de hasta unos pocos nm. Los límites de detección se encuentran en torno a los  $\mu\text{g/g}$  y los efectos de matriz son mínimos. Esta técnica, al tratarse del bombardeo con iones, es más destructiva que las anteriores y presenta una pobre resolución lateral (del orden de los  $\mu\text{m}$ ).[10, 11]

### 1.2.2. Espectroscopía electrónica

En esta sección se describen las principales técnicas de análisis directo de sólidos basadas en la detección de los electrones secundarios emitidos por diferentes procesos. A continuación se explican las bases de dos técnicas de espectroscopía electrónica: la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la espectroscopía de electrones Auger (AES).

- Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* o XPS) el bombardeo de la superficie de la muestra por un haz de rayos X de alta energía permite liberar electrones presentes en las capas más internas del átomo emitiéndose por efecto fotoeléctrico los llamados “fotoelectrones”. La información química del material se deduce de la energía cinética de esos fotoelectrones. La resolución en profundidad de esta técnica está en el orden de los nm y la resolución lateral en el orden de los 100 nm. Pueden ser analizados todos los elementos de la tabla periódica, excepto el H y el He, y los límites de detección son del orden de los mg/g. Entre sus desventajas se encuentra también la necesidad de alto vacío y que el tiempo de medida puede ser de varias horas.[12]
- Espectroscopía de electrones Auger (*Auger Electron Spectroscopy* o AES): en esta técnica se necesitan dos pasos para conseguir la emisión de los llamados “electrones Auger” cuya energía cinética es la utilizada para el análisis de la muestra. En primer lugar se bombardea

la superficie con un haz de electrones primarios para obtener la emisión de un electrón de capas internas del átomo. La vacante producida por este electrón puede ser ocupada por otro electrón procedente de capas más externas. Esta transición lleva asociada una energía que podrá disiparse como rayos X (utilizados en fluorescencia de rayos X) o podrá utilizarse para emitir otro electrón denominado *Auger*, si la energía sobrante es suficiente. Esta técnica ofrece unos límites de detección en torno a los mg/g, buena resolución lateral (unos 10 nm) y en profundidad (del orden de nm). Como contrapartida se encuentra la dificultad para analizar muestras aislantes, la imposibilidad de análisis del H y el He, las condiciones de alto vacío y el tiempo de análisis.[12]

### 1.2.3. Espectrometría de masas

Estas técnicas se basan en el arrancado de átomos de la muestra, su ionización y su detección final. En este grupo se explican brevemente las técnicas de ablación láser acoplada a un plasma de acoplamiento inductivo con detección por espectrometría de masas (LA-ICP-MS), espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), espectrometría de masas de átomos neutros (SNMS) y descarga luminiscente con detección por espectrometría de masas (GD-MS).

- Ablación láser acoplado a un plasma de acoplamiento inductivo con detección por espectrometría de masas (*laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry* o LA-ICP-MS): la ablación de la muestra se realiza en una cámara a presión atmosférica y en atmósfera inerte, mediante el enfoque de un haz láser de alta energía. Se forma entonces un aerosol, que contiene el material de la muestra, y se transporta al plasma ICP donde este material es ionizado para su posterior detección en un espectrómetro de masas. Esta técnica tiene alta resolución lateral ( $\mu\text{m}$ ) y en profundidad (cientos de nm), así como unos buenos límites de detección (desde los  $\mu\text{g/g}$  hasta los  $\text{ng/g}$  dependiendo del espectrómetro de masas). Una desventaja de esta técnica es el “fraccionamiento elemental” relacionado con la alteración de la composición estequiométrica de la muestra durante la generación del aerosol, el transporte y la ionización.[13, 14]
- Espectrometría de masas de iones secundarios (*Secondary Ions Mass Spectrometry* o SIMS) y espectrometría de átomos neutros (*Secondary Neutral Mass Spectrometry* o SNMS): al bombardear la

## 1.2. Análisis directo de sólidos mediante técnicas espectroscópicas

muestra con un haz de iones primarios, se consigue el arrancado de iones y átomos neutros denominados secundarios. Los iones son extraídos y transportados al analizador de masas mediante lentes iónicas para conformar la técnica denominada SIMS. En el caso de la técnica SNMS se separan los átomos neutros arrancados y se realiza una post-ionización mediante impacto electrónico o láser. Gracias a esta etapa de ionización separada de la etapa de arrancado la técnica SNMS supera las limitaciones que SIMS presenta debido a los efectos de matriz. Estas técnicas son de las más potentes para el análisis de superficies y perfiles en profundidad ya que tienen una alta resolución lateral (del orden del nm aunque se han desarrollado técnicas de nano-SIMS que mejoran la resolución) y en profundidad (del orden de los nm). Los límites de detección son del orden de los  $\mu\text{g/g}$  aunque pueden llegar a los  $\text{ng/g}$  en el caso del denominado SIMS dinámico, en el que se utilizan iones primarios muy energéticos.[14, 15]

- Descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas (*Glow Discharge –Mass Spectrometry* o GD-MS): como se ha explicado previamente en el apartado de espectroscopía óptica de las descargas luminiscentes (GD-OES), debido a la diferencia de potencia entre dos electrodos en contacto con un gas, se producen iones que bombardean y arrancan el material cátodo que es la muestra. Estos átomos arrancados pasan a formar parte del plasma colisionando con otras partículas y consiguiendo su ionización y/o excitación. Los iones producidos en el plasma son analizados mediante espectrometría de masas. A las ventajas del GD-OES se suman las capacidades de las técnicas espectrométricas de masas en las que se consigue obtener información isotópica y los límites de detección alcanzan los  $\text{ng/g}$ . [14, 16]

### 1.3. La Descarga Luminiscente

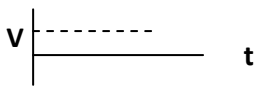
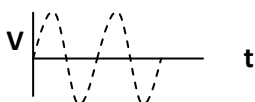
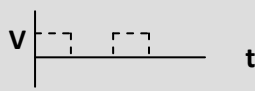
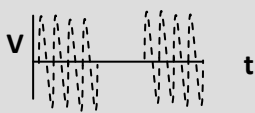
La descarga luminiscente o *Glow Discharge* (GD) es un tipo de plasma que tradicionalmente se genera en una atmósfera inerte y a baja presión. Posee una baja temperatura electrónica (del orden de los eV o de los  $10^4$  K) y está débilmente ionizado, es decir, su densidad electrónica es relativamente baja en comparación a otros plasmas ( $10^{15}$   $n_e/m^3$ ).

Para generar estos plasmas se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos colocados en una cámara a baja presión y en contacto con el gas plasmógeno (generalmente gas argón aunque pueden utilizarse otros gases o incluso mezclas). Cuando la diferencia de potencial alcanza cierto valor límite se produce una avalancha electrónica que lleva a la ruptura eléctrica del gas, resultando en su ionización. Entonces se establece un flujo de corriente entre los electrodos y se forma un plasma en el medio gaseoso en el cual se suceden las colisiones entre las partículas presentes (electrones, iones y átomos neutros). La muestra sólida que se pretende analizar actúa como cátodo atrayendo hacia sí los iones positivos del gas plasmógeno los cuales, debido a esta atracción, bombardean su superficie arrancando parte de sus átomos. Los átomos arrancados de la muestra pasan a formar parte del plasma sufriendo diferentes colisiones que consiguen ionizarlos y/o excitarlos. A su vez los átomos ionizados han emitido nuevos electrones (denominados electrones secundarios) que pasan también a formar parte del plasma contribuyendo con nuevas colisiones. La capacidad de incorporar y regenerar los electrones del plasma conlleva la propiedad de automantenimiento que presenta la GD. La descarga luminiscente como técnica analítica utiliza los fotones emitidos tras la des-excitación o los iones producidos en el plasma para obtener información elemental de la muestra a través de técnicas espectroscópicas.

La descarga luminiscente se establece mediante una diferencia de potencial entre los dos electrodos y la forma de aplicación de ese voltaje genera diferentes tipos de plasmas GD, los cuales se resumen en la Tabla 1. 1. Los primeros plasmas GD se consiguieron con la aplicación de un voltaje de corriente continua pero presentaban limitaciones en cuanto a la muestra analizada ya que, al actuar ésta como cátodo, el material debía ser conductor. Para superar esas limitaciones se comenzó a aplicar el voltaje en forma de radiofrecuencia, lo cual amplió el rango de análisis también a materiales semiconductores y aislantes. Por último, más recientemente, se estudia la aplicación del voltaje (ya sea continuo o en forma de radiofrecuencia) en pulsos de corta duración. De esta manera se reduce el calentamiento de la muestra y se obtienen ciertas características temporales que se explican más adelante.



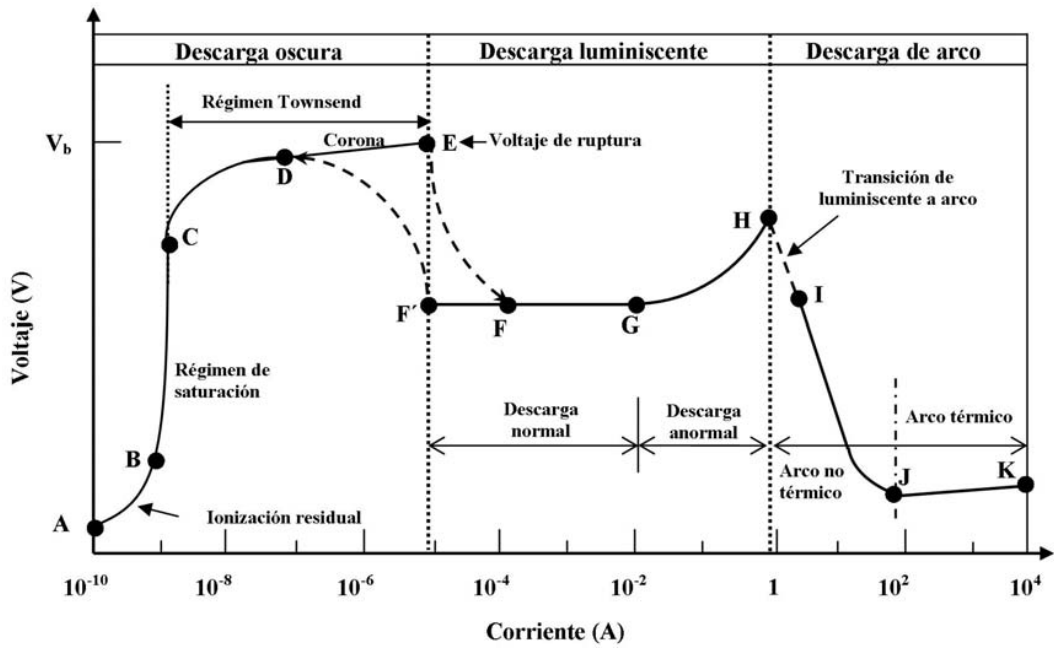
**Tabla 1. 1:** modos de generación de la descarga luminiscente

Voltaje aplicado para generar la GD			Muestras susceptibles de ser analizadas
		Corriente continua dc (1.3.1.)	Conductores
		Radiofrecuencia rf (1.3.2.)	Conductores Semiconductores Aislantes
		Pulsos de corriente continua	Conductores Semiconductores
		Pulsos de Radiofrecuencia (1.3.3.)	Conductores Semiconductores Aislantes

### 1.3.1. La Descarga Luminiscente generada mediante corriente continua (dc-GD)

Históricamente las primeras descargas fueron generadas simplemente por la aplicación de un voltaje dc entre dos electrodos en atmósfera gaseosa a baja presión. Este tipo de descargas fueron ampliamente estudiadas en laboratorio a lo largo del siglo XIX, pero no alcanzaron una gran popularidad hasta el siglo XX cuando la espectroscopía se comienza a aplicar como herramienta de análisis.

Los parámetros que controlan el funcionamiento general de las descargas dc son tres: el voltaje, la corriente y la presión. Estos tres parámetros son interdependientes, es decir, fijando dos de ellos el tercero queda automáticamente fijado. El comportamiento del plasma generado depende de la relación entre el voltaje y la corriente. En este sentido, como puede observarse en la Figura 1. 4, se distinguen tres descargas de corriente continua dependiendo de la relación V-I: las descargas oscuras, las descargas luminiscentes y las descargas de arco.[17]



**Figura 1. 4:** Curva característica de la relación entre el voltaje y la corriente en las descargas DC a baja presión

- **Descargas oscuras:** estas descargas se caracterizan por una baja corriente y, a excepción del régimen de corona, por la ausencia de emisión de luz visible. Inicialmente se observa solamente una ionización residual producida por la radiación de fondo, generando una pequeña corriente eléctrica (A-B en la Figura 1. 4). A medida que el voltaje aumenta estas cargas son arrastradas y la corriente se satura (B-C). Al aumentar aún más el voltaje los electrones ganan más energía consiguiendo incluso ionizar el medio gaseoso, creándose un proceso de avalancha e incrementándose rápidamente la corriente (régimen Townsend, a partir del punto C en la Figura 1. 4). Antes de alcanzar el punto de ruptura del gas puede observarse emisión de luz visible debido a las llamadas descargas de corona en bordes afilados o puntas. Una vez alcanzada la ruptura del gas (E) se pasa a la descarga luminiscente.
- **Descargas luminiscentes:** una vez alcanzado el potencial de ruptura la excitación es lo suficientemente alta como para generarse la emisión de fotones de luz visible, de ahí que estas descargas se llamen “luminiscentes”. Durante la primera parte de este régimen (hasta el punto G en la Figura 1. 4) la intensidad de corriente aumenta en

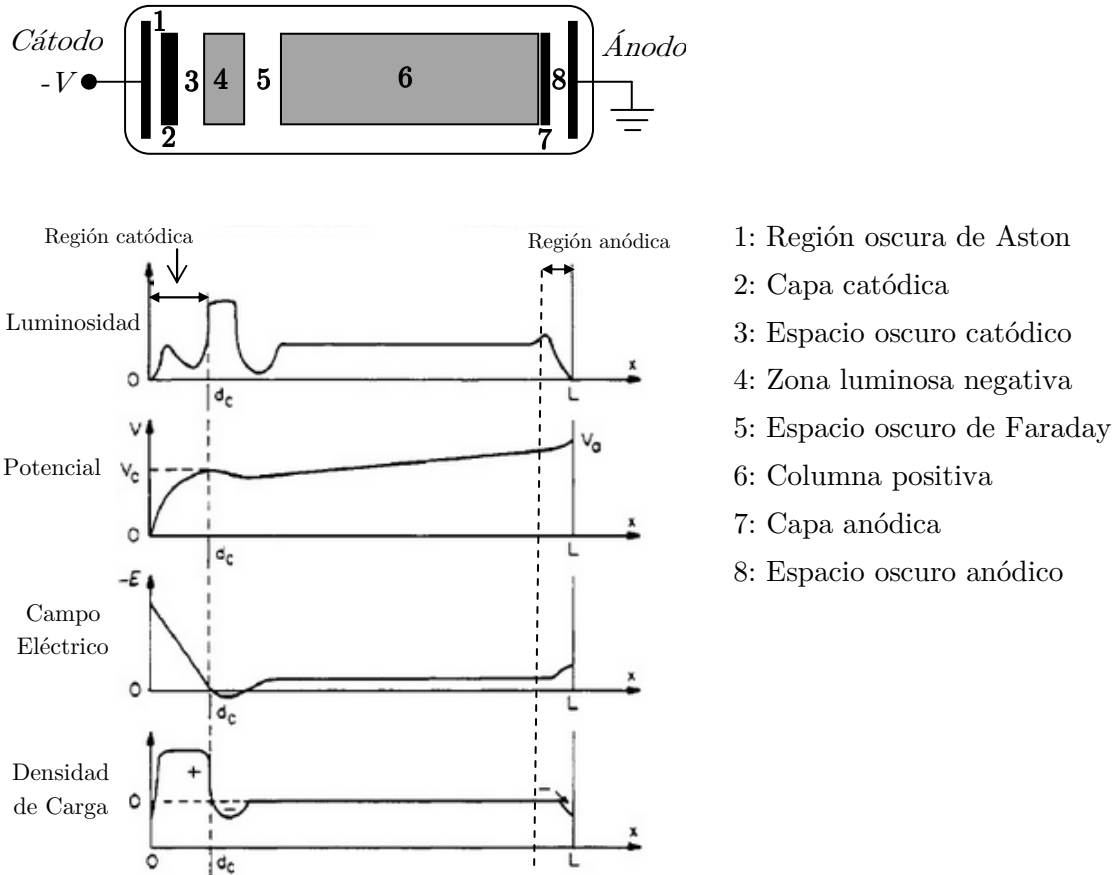
varios órdenes pero el voltaje permanece constante, esta es la llamada “descarga luminiscente normal”. Este efecto es debido a que la superficie del cátodo está solo parcialmente cubierta por la descarga, por ello no es necesario un aumento de voltaje para aumentar la corriente. Finalmente (G), la superficie del cátodo se cubrirá por completo y el incremento de intensidad resulta en un incremento de voltaje. Esta relación I-V, semejante a una resistencia óhmica, es la que caracteriza las “descargas luminiscentes anormales”. Este régimen de la descarga favorece el arrancado de material de la muestra o *sputtering*; por ello es la utilizada con fines analíticos.

- **Descargas de arco:** si la corriente aumenta aún más, el cátodo puede llegar a calentarse tanto, debido al bombardeo de los iones del gas de llenado, que se produce la emisión termoiónica de electrones (transición discontinua del punto H al I). Una vez llegado a este punto, el voltaje disminuye y la corriente aumenta fuertemente. Este régimen de descarga de arco se denomina “no térmico” mientras que se denomina descarga de arco ”térmico” a partir del punto I en la Figura 1. 4, ya que en el segundo caso el plasma se encuentra cerca del equilibrio termodinámico.

En la presente Tesis Doctoral y en general en aplicaciones analíticas se utiliza la **descarga luminiscente anormal**. Suponiendo un caso sencillo de descarga generada mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos planos enfrentados y en contacto con un gas, se pueden distinguir hasta ocho zonas espaciales diferentes en la descarga luminiscente normal, como se esquematiza en la Figura 1. 5. Cuando la descarga luminiscente opera en modo anormal, algunas de las zonas cercanas al cátodo pueden llegar a fundirse pero, en general, las regiones son las mismas en ambos casos. [17]

En la parte más cercana al cátodo se define el ***sheath* o *región catódica***, donde tiene lugar la mayor caída de potencial y, a su vez, se subdivide en tres zonas. La primera zona que se observa tras el cátodo se denomina *región oscura de Aston*. En esta zona existe un fuerte campo eléctrico pero baja densidad de electrones o simplemente electrones poco energéticos, que no alcanzan a excitar el gas. A continuación se encuentra la *capa catódica* donde existen numerosos iones que, gracias al elevado campo eléctrico, son atraídos rápidamente hacia el cátodo dando lugar a excitaciones y por tanto a su luminosidad. La extensión de esta zona depende del gas y la presión. Seguidamente se encuentra el *espacio oscuro catódico* en donde el campo eléctrico es ya moderado y tiene una

densidad iónica relativamente alta. La extensión de esta zona depende de la presión y el voltaje aplicados.



**Figura 1. 5:** zonas existentes entre dos electrodos planos en régimen de descarga luminiscente y relación de estas zonas con las características eléctricas y de luminosidad.

Tras el *sheath* catódico, se encuentra la zona más importante de una GD con fines analíticos, la *zona luminosa negativa*. En esta región es donde más procesos de ionización y excitación ocurren, puesto que hay una mayor densidad de electrones y de iones. Los electrones más energéticos (que han sido acelerados en la región catódica) producen la ionización y emisión de nuevos electrones; por otra parte los electrones más lentos, que ya han perdido buena parte de su energía en previas colisiones, son los responsables de la excitación. Cuando los electrones se han termalizado, es decir ya han perdido la mayor parte de su energía en otras colisiones, la ionización y excitación ya no es posible y por ello aparece una zona oscura denominada *espacio oscuro de Faraday*. En esta región la densidad electrónica y la carga neta son bajas y el campo eléctrico es pequeño. A continuación aparece otra región luminosa conocida como *columna positiva*. El campo eléctrico en esta región, aunque pequeño, es suficiente para mantener el grado de ionización. Si se variara la distancia ánodo-cátodo a

presión constante, sería esta zona la que variaría también su longitud, sin ser alterada la longitud de la región catódica.

A continuación como frontera con el ***sheath* o región anódica** aparece la *capa luminosa anódica*. Es una zona ligeramente más brillante que la columna positiva y no siempre se observa. Por último el *espacio oscuro anódico* o *sheath anódico*, presenta una densidad de carga negativa debido a los electrones que van de camino al ánodo y un campo eléctrico ligeramente mayor que en la zona anterior.

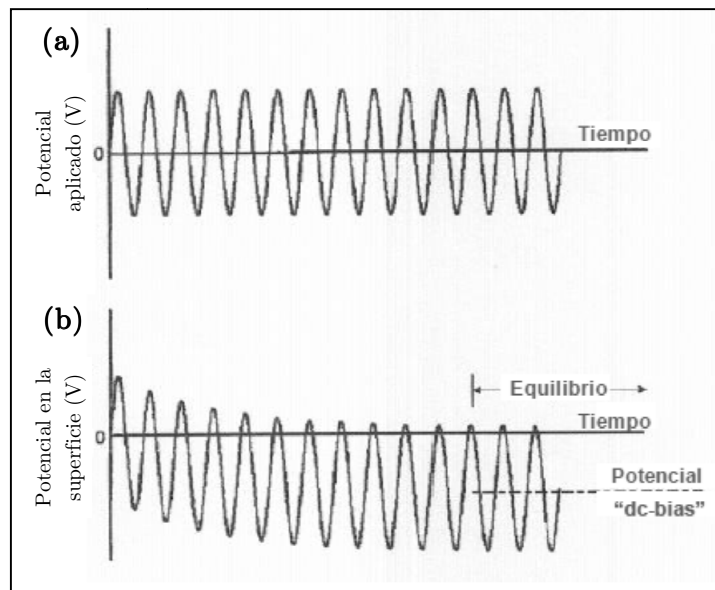
Como se ha comentado en los párrafos anteriores, la región catódica no varía su longitud aunque se acerquen o alejen los electrodos, sino que es la columna positiva la que varía. Si la distancia entre electrodos se reduce lo suficiente, es posible encontrar al ánodo inmerso en la zona luminosa negativa, dando lugar a una descarga *obstruida*.

#### 1.3.2. La Descarga Luminiscente generada mediante Radiofrecuencia (rf-GD)

Las descargas luminiscentes generadas por radiofrecuencia han sido estudiadas desde principios del siglo XX sin embargo, sus aplicaciones analíticas comienzan a partir de 1970 en búsqueda del análisis de muestras aislantes.[18] Las descargas luminiscentes de corriente continua implican la conductividad de ambos electrodos, siendo imposible analizar muestras no conductoras sin alterar la muestra o el sistema (adición de elemento conductor a la muestra, uso de cátodos secundarios...). Cuando se aplica un voltaje DC negativo a un electrodo aislante (en este caso la supuesta muestra no conductora) los dipolos eléctricos de su superficie se alinean. Si el potencial es suficientemente intenso se produce la ruptura del gas obteniéndose iones positivos que serían atraídos por la superficie de la muestra, cargada negativamente. Cuando los iones bombardean el cátodo, éste perdería electrones y se cargaría positivamente, extinguiéndose la descarga ya que la corriente no puede fluir por un material aislante, siendo imposible reemplazar los electrones perdidos. Por ello, para asegurar el automantenimiento de la descarga en un material no conductor, es necesario renovar continuamente los electrones perdidos por este bombardeo. Una solución a este problema que no implicaría la modificación química de la muestra, es la aplicación de un voltaje que presente una polaridad alternante. De esta forma durante medio ciclo la muestra se carga negativamente, atrayendo a los iones que la bombardean y la cargan positivamente. Durante la segunda parte del ciclo la muestra, ahora positivamente cargada, atrae a los electrones que suplen los perdidos en la primera parte del ciclo para volver al punto inicial. [19]

Como se ha explicado anteriormente la descarga luminiscente generada por radiofrecuencia actúa de manera similar a un condensador, por ello se considera un plasma de acoplamiento capacitivo. La frecuencia del voltaje alternante aplicado es muy importante para que la descarga no se extinga. Si la frecuencia es demasiado baja, el periodo sería grande y la mitad de un ciclo excedería el tiempo que tarda en cargarse la superficie aislante que actúa como cátodo. Si esto ocurre no se observaría una descarga continua sino una serie discontinua de descargas. Para asegurar la continuidad de la descarga, se ha calculado que la frecuencia debe ser mayor de 100 kHz, pero generalmente en instrumentación de laboratorio se utilizan 13,56 MHz (frecuencia libre de interferencias permitida por las autoridades internacionales de comunicación). [20]

Un parámetro importante que se define en una rf-GD es el *DcBias*, que es un voltaje negativo que se crea en la superficie de uno de los electrodos debido a la diferencia de movilidad entre electrones e iones. Para entender este parámetro supongamos que se aplica un voltaje de radiofrecuencia como el que se muestra en la Figura 1. 6-a en la parte de atrás de la muestra aislante. Puesto que los iones son más pesados que los electrones, tienen menos movilidad. Por ello durante el medio ciclo que se bombardea con electrones, el potencial cambia más rápidamente que durante el medio ciclo que se bombardea con iones. Tras una serie de ciclos, se llega a una situación estable en la que la corriente de iones en un semiciclo y de electrones en otro, es la misma. La superficie del no conductor en contacto con el plasma adquiere el voltaje promedio negativo denominado *DcBias*, representado en la Figura 1. 6-b.[21]



**Figura 1. 6:** Formación del *DcBias* en la una descarga de radiofrecuencia

- (a) Potencial de radiofrecuencia aplicado en el cátodo
- (b) Potencial resultante en la superficie de la muestra

### 1.3. La Descarga Luminiscente

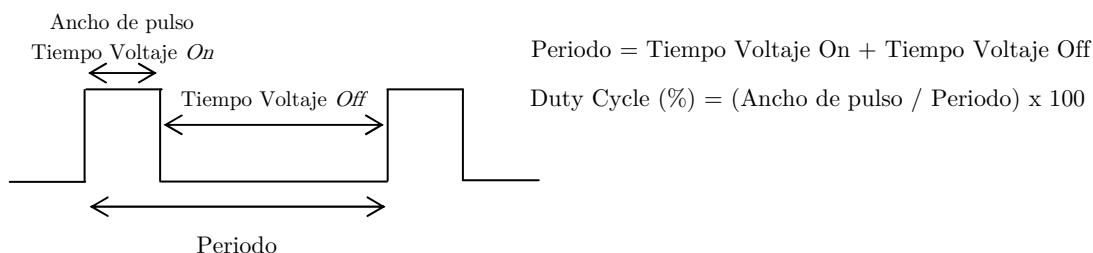
Las descargas luminiscentes de radiofrecuencia son en general muy similares a las descargas de corriente continua: la física del plasma es similar, las regiones espaciales descritas para la descarga dc aparecen igualmente en la rf y los límites de detección y la sensibilidad están en el mismo orden.[21] En una rf-GD también existen tres parámetros interconectados pero en este caso las magnitudes son la presión, la potencia y el DcBias, siendo las dos primeras las que habitualmente se fijan dejando el DcBias como parámetro variable. Aunque son muchas las similitudes entre las descargas dc y rf, estudios comparativos entre ambos modos revelan ciertas diferencias además de la consabida posibilidad de análisis de muestras no conductoras de las descargas de radiofrecuencia. Las densidades de las partículas del plasma (electrones e iones) son mayores en la descarga generada por corriente continua mientras que la energía promedio de los electrones es mayor en la descarga de radiofrecuencia.[19] Sin embargo la principal diferencia entre ambas reside en la presencia de dos regímenes denominados  $\gamma$  y  $\alpha$  en la descarga de radiofrecuencia. En el régimen  $\gamma$  la descarga está sustentada por los electrones secundarios y la ionización debida a los electrones acelerados en el *sheath*. Este régimen aparece tanto en las descargas de radiofrecuencia como en las de corriente continua. Por otro lado el régimen  $\alpha$ , solo presente en las descargas de radiofrecuencia, incluye el efecto de los electrones termalizados (electrones lentos que pueden ser acelerados por las fluctuaciones del campo eléctrico).[22] Debido a la presencia del régimen  $\alpha$  se considera a las descargas luminiscentes de radiofrecuencia más eficientes para la ionización y excitación.[23] Las mayores eficiencias unidas a la posibilidad de análisis directo de muestras no conductoras, hacen de la rf-GD la descarga más habitual para fines analíticos y es además la utilizada en esta Tesis Doctoral.

#### 1.3.3. Descargas luminiscentes pulsadas

Otro modo de generación del plasma GD consiste en la aplicación de voltaje en forma de pulsos, ya sean de corriente continua o de radiofrecuencia. Las descargas pulsadas más estudiadas son obviamente las de corriente continua sin embargo, hoy en día la combinación de los pulsos con la radiofrecuencia añan la versatilidad de la rf-GD con las destacables ventajas de las descargas pulsadas.

La descarga pulsada consiste en aplicar el voltaje solamente durante unos cortos periodos de tiempo y de forma periódica. El tiempo durante el cual el voltaje está siendo aplicado se llama ancho de pulso y puede durar desde milisegundos hasta microsegundos. Una vez acabado el pulso el voltaje pasa a

ser nulo permaneciendo así durante otra fracción de tiempo, la cual queda condicionada por el periodo (inverso de la frecuencia) y el ancho de pulso, como puede observarse en el esquema de la Figura 7. Además se define una magnitud llamada *duty cycle* que representa el porcentaje de tiempo en el que se aplica voltaje, es decir, se calcula como el cociente entre la anchura de pulso y el periodo (multiplicado por 100 para expresarlo en términos porcentuales).



**Figura 7:** aplicación de voltaje en pulsos para generar la descarga luminiscente y magnitudes relacionadas

La aplicación de pulsos de alto voltaje en cortos periodos de tiempo supone una mayor potencia instantánea que en el modo no pulsado pero una menor potencia media (ya que parte del tiempo el voltaje es cero). La descarga luminiscente pulsada consigue una mayor atomización, excitación e ionización sin producir inestabilidad en el plasma y reduciendo la degradación térmica de la muestra, haciendo posible el análisis de ciertas muestras que podrían romperse en el caso no pulsado. Además la velocidad de arrancado promedio también puede reducirse mejorando las prestaciones de la técnica para el análisis de capas delgadas.

La física del plasma de este tipo de descargas se asemeja a la de los plasmas GD no pulsados, no obstante, las descargas pulsadas son plasmas dinámicos que presentan una evolución temporal. Debido al carácter temporal de estos plasmas tanto las señales iónicas como las de emisión son diferentes dependiendo de la zona del pulso en la que se adquiera. En general se suelen distinguir tres zonas diferentes:

- **Prepeak:** ocurre en los primeros instantes tras el comienzo del pulso donde los electrones son acelerados, las primeras colisiones tienen lugar con el gas de la descarga, se generan iones del gas que se ven atraídos por el cátodo y se establece el DcBias.



- **Plateau:** en esta zona el plasma alcanza la estabilidad propia de un plasma no-pulsado, permaneciendo así hasta el final del pulso.
- **Afterpeak:** es la región que tiene lugar una vez terminado el pulso. Los electrones energéticos han ido perdiendo su energía recombinándose con los iones de gas y formando átomos metaestables. Debido al aumento de población de estas especies es posible detectar un incremento en la intensidad iónica de los analitos de la muestra una vez terminado el pulso que, como veremos más adelante, es de gran interés para la espectrometría de masas.

#### 1.3.4. Procesos y colisiones en el plasma GD

La física del plasma de descarga luminiscente es similar ya se genere ésta mediante corriente continua, radiofrecuencia o en forma de pulsos. Las especies presentes en el plasma (átomos neutros, átomos excitados, iones, electrones, fotones...) y las colisiones más importantes son similares para los tres tipos de descarga. En esta sección se explican los procesos más notables de ionización, excitación, recombinación y des-excitación que tienen lugar dentro de un plasma GD generado en atmósfera de argón (ya que es el gas utilizado para la generación del plasma GD en la presente Tesis Doctoral). La notación utilizada para las distintas colisiones se resume a continuación:

$e$  : electrón

$Ar^0/M^0$ : átomo neutro de argón/analito

$Ar^+/M^+$ : ión de argón/analito

$Ar^*/M^*$ : átomo excitado de argón/analito

$Ar_m^*$ : átomo de argón en estado metastable

$Ar^0_F/Ar^+_F$ : átomo/ión de argón rápido

$Ar^0_S/Ar^+_S$ : átomo/ión de argón lento

$A, B$ : átomos arbitrarios (argón o analito)

Colisiones elásticas: este tipo de colisiones no influye en la energía interna de las partículas colisionadas, tan solo produce una redistribución de la energía cinética. Son las colisiones más probables entre partículas con masa similar.

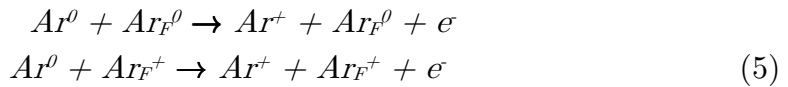
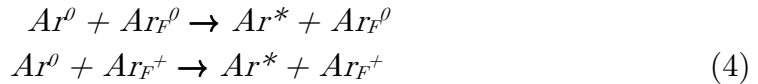
Ionización y excitación los átomos del gas (argón): el proceso más importante en la descarga luminiscente es la **ionización por impacto electrónico** ya que es el encargado del automantenimiento del plasma.[24] Consiste en una colisión de un átomo de argón con un electrón, produciendo un ión de argón (cargado positivamente) y otro electrón libre que podrá provocar a su vez nuevas colisiones (Ecuación 2):



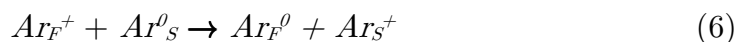
Para que la ionización del átomo de argón se lleve a cabo de esta manera es necesario que el electrón primario tenga una energía de al menos 15,76 eV (potencial de ionización del argón). Aunque el impacto electrónico directo es el mecanismo principal de las descargas luminiscentes, es posible que la ionización se realice en dos pasos por electrones menos energéticos. Esto sucede a partir de los estados metastables del argón que se encuentran en unos niveles energéticos de 11,55 y 11,72 eV. De esta forma el segundo electrón sólo necesitaría una energía en torno a 4 eV. Generalmente la densidad de átomos de argón en estado fundamental es mucho mayor, por lo tanto es el impacto electrónico directo el que predomina.[25] Si en la colisión del electrón con el argón la transferencia de energía es menor, puede simplemente ocurrir la **excitación por impacto electrónico** (Ecuación 3). El primer nivel al que puede excitarse el argón es el metastable, por tanto es necesaria una energía mínima de 11,55 eV.[24]



Análogamente, el **impacto** de átomos neutros de argón **con iones o átomos rápidos de argón** puede producir excitación (Ecuaciones 4) e ionización (Ecuaciones 5). Pero los átomos de argón tienen una masa considerablemente mayor que los electrones, lo cual implica que, para producir este tipo de colisiones, son necesarios átomos o iones de argón rápidos altamente energéticos (los cuales sólo se encuentran en las proximidades del cátodo).[26]



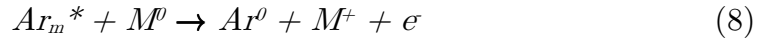
Un caso particular de ionización de átomos de argón es la **transferencia simétrica de carga**, la cual se considera también como una colisión elástica, pues no existe un aumento real en el número de iones sino simplemente un intercambio de las cargas. Este proceso sucede mediante la colisión de un ión rápido de argón con un átomo lento de argón, produciéndose un átomo rápido y un ión lento (Ecuación 6). Es de gran importancia en el plasma GD porque supone el aumento de átomos rápidos que contribuyen al bombardeo del cátodo.[24]



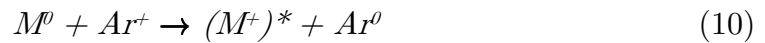
Ionización y excitación de átomos arrancados de la muestra: aunque se posee de menos información en la literatura, los mismos procesos que ionizan y excitan los átomos de argón son los que predominan en la ionización y excitación de los átomos de la muestra. En primer lugar el **impacto electrónico** resumido en la ecuación 7, consiste en la ionización o excitación del átomo de la muestra por la colisión con un electrón, cuya energía mínima depende del elemento susceptible de ser excitado o ionizado.[24]



La colisión entre un átomo de argón excitado en su estado metastable y un átomo de la muestra puede producir la ionización del último, ya que la energía de los metastables del argón es mayor que la energía de ionización de la mayoría de los elementos. Este proceso, resumido en la ecuación 8, se denomina **ionización Penning** y es dominante en las descargas de baja presión.[27] De manera similar, puede producirse la **excitación Penning** (Ecuación 9) pero, al no existir un tercer cuerpo que adquiriera la energía sobrante, es necesario que la diferencia de energías entre el estado excitado del analito y su estado fundamental sea muy similar a la del argón metastable (11,55 o 11,72 eV).

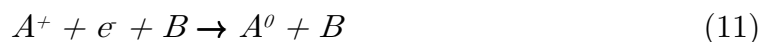


En el plasma GD, cuando un ión de argón colisiona con un átomo del analito puede suceder una **transferencia asimétrica de carga**, que consiste en la transferencia de un electrón del átomo al ión (Ecuación 10). Este proceso es posible cuando la diferencia energética entre el ión de argón y el estado excitado del ión del analito resultante es suficientemente pequeña.[28]

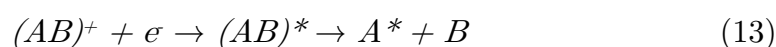


Recombinación entre iones positivos y electrones: el proceso opuesto a la ionización es la recombinación ión-electrón el cual puede suceder indistintamente para el gas o el analito. Este proceso no puede llevarse a cabo directamente por la unión del ión y el electrón debido a las leyes de conservación del momento y la energía. Pero por ejemplo puede suceder mediante la **recombinación a tres cuerpos** (Ecuación 11), en la cual el tercer cuerpo (B) se llevaría la energía sobrante sin incumplir las leyes de conservación. La energía sobrante puede ser emitida en forma de fotón sin ser

necesaria una tercera partícula, dando lugar a la **recombinación radiativa** (Ecuación 12).



La **recombinación disociativa**, es un proceso de recombinación menos probable y tiene lugar cuando una molécula ionizada colisiona con un electrón, disociándose y convirtiendo la energía sobrante en energía cinética y potencial de los productos (Ecuación 13).



Procesos de des-excitación radiativos: así como la recombinación es el proceso inverso a la ionización, la des-excitación es el proceso inverso a la excitación. Los estados excitados de los átomos suelen tener vidas medias muy cortas sufriendo rápidamente la des-excitación hacia su estado fundamental en una o varias transiciones electrónicas (Ecuación 14). Cada una de esas transiciones lleva asociada la radiación de un fotón característico del elemento.



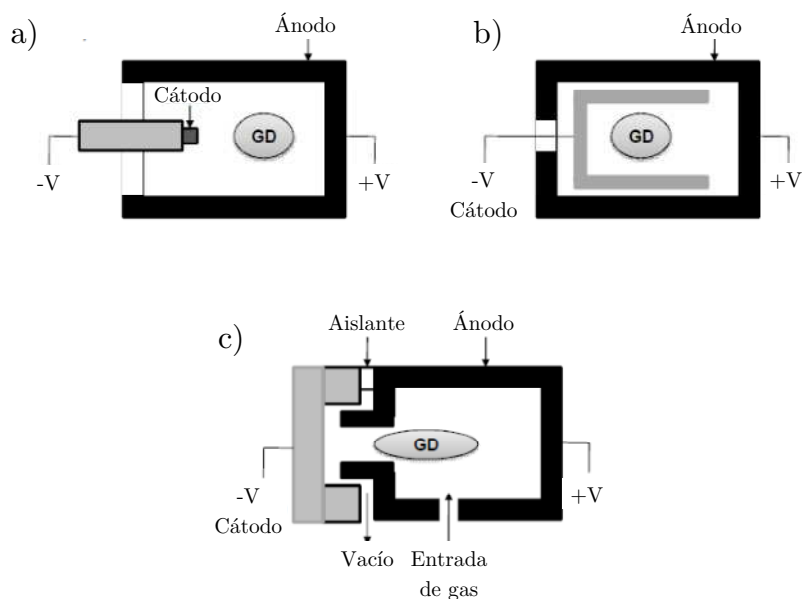
### 1.3.5. Configuración de la cámara de descarga

Como ha sido mencionado anteriormente, la descarga luminiscente se genera mediante dos electrodos en contacto con un gas a baja presión. Habitualmente se utilizan gases inertes porque presentan una mayor eficiencia en el arrancado y no sufren reacciones químicas con el material del cátodo [24] aunque, a lo largo de la historia de esta técnica se ha experimentado también con otro tipo de gases y con mezclas.

Además del gas de llenado y del voltaje aplicado en ese gas, la colocación de los electrodos y la configuración de la cámara de descarga en sí son de gran importancia para las características de la GD. Dependiendo de las aplicaciones analíticas a las que estén destinadas existen diferentes configuraciones, aunque las geometrías más importantes, esquematizadas en la Figura 1. 8, son la de cátodo coaxial (a), de cátodo hueco (b) y de cátodo plano tipo Grimm (c).

La configuración de **cátodo coaxial** (Figura 1. 8-a) fue originalmente la más utilizada cuando la descarga se acopla a espectrometría de masas (de hecho ha

sido la configuración de la cámara del primer GD-MS comercial) aunque no suele ser utilizada en el acoplamiento a sistemas de espectroscopía de emisión. Las muestras se colocan en el interior en forma de aguja (tipo “pin”) o de disco, y se introducen mediante una interfase de vacío que permite mantener la baja presión en el interior de la cámara. Las paredes de la cámara actúan como ánodo y la muestra como cátodo, siendo extraídos los iones fácilmente de la zona luminosa negativa a través de un orificio en la pared opuesta a la muestra.



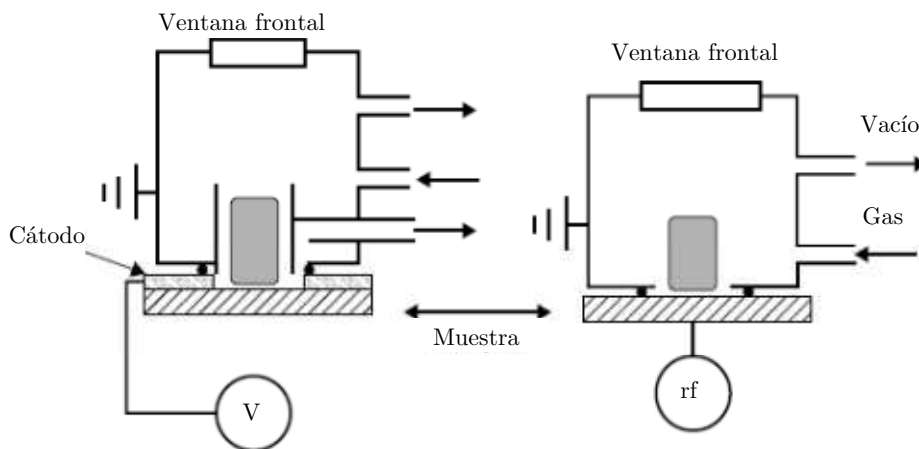
**Figura 1. 8:** esquema de las configuraciones más importantes de la cámara de descarga GD con fines analíticos. (a) geometría de cátodo coaxial; (b) geometría de cátodo hueco; (c) geometría de cátodo plano tipo Grimm

La configuración de **cátodo hueco** es la más antigua de todas, siendo muy conocidas sus aplicaciones como fuentes de radiación. En esta geometría la muestra (cátodo) posee una cavidad en la que se forma el plasma (Figura 1. 8-b). La geometría del cátodo hueco puede considerarse como tres electrodos (las tres paredes de la cavidad) cuyas regiones luminosas negativas se funden en una, incrementándose el arrancado, la excitación y la ionización, lo cual conlleva una mayor sensibilidad.[24] Las descargas luminiscentes de cátodo hueco han sido utilizadas mayormente en espectroscopía de emisión óptica puesto que los iones son difícilmente extraíbles hacia un espectrometro de masas debido a su situación en la cavidad.

La geometría de **cátodo plano tipo Grimm** es la más utilizada para espectroscopía de emisión óptica y la que se ha utilizado en esta Tesis. Si se

realiza una pequeña modificación para la extracción de iones es igualmente aplicable a espectrometría de masas, lo cual ha ganado popularidad en los últimos años. La principal ventaja de esta configuración es el potencial de análisis con resolución en profundidad para las muestras con capas. El diseño original de esta configuración fue desarrollado en 1968 como fuente de emisión atómica por Grimm, a quien debe su nombre.[29] La muestra, externamente colocada, actúa como cátodo y está enfrentada a un ánodo en forma cilíndrica, dentro del cual se genera el plasma (Figura 1. 8-c). La colocación externa de las muestras, aunque más cómoda y sencilla, implica que las superficies de éstas sean planas y lisas para conseguir vacío en la cámara. Ánodo y cátodo deben distar unas décimas de mm, distancia menor que el espacio oscuro catódico. El arrancado de material, está restringido en una pequeña parte de la muestra delimitada por el diámetro del ánodo y se lleva a cabo capa a capa, de ahí sus destacables aplicaciones en el análisis con resolución en profundidad.[30]

A lo largo de la historia muchas han sido las modificaciones que se han llevado a cabo en la cámara de descarga de Grimm hasta alcanzar mejores resultados. Por ejemplo esta configuración, diseñada inicialmente para las descargas de corriente continua, presenta muchas pérdidas de energía en la aplicación de radiofrecuencia, lo cual llevó a una modificación del diseño en el que el voltaje se aplicaba por la parte posterior de la muestra. Esta nueva configuración se desarrolló en el grupo de Kenneth Marcus, por ello se la conoce como “modelo de Marcus” y es la que está presente en la mayoría de equipos comerciales y, en concreto, en esta Tesis Doctoral. Con objeto de una mejor comprensión de las diferencias entre estas dos cámaras tan similares se representa en la Figura 1. 9 un esquema de ambas (reproducción tomada de la referencia [31]).



**Figura 1. 9:** diagrama de las cámaras de descarga tipo Grimm (izquierda) y la modificación denominada tipo Marcus (derecha)

En ambas configuraciones se presenta una ventana frontal para la adquisición de la luz emitida por el plasma mediante técnicas de espectroscopía óptica. Sin embargo, como se ha comentado en los párrafos anteriores, esta configuración también se ha acoplado a espectrometría de masas mediante el diseño de una interfase que conduce los iones formados en el plasma hacia el analizador de masas.

#### 1.3.6. Estimulación de plasmas GD mediante campos magnéticos

La descarga luminiscente conforma hoy en día una técnica analítica con muy buenas cualidades para el análisis de materiales. Sin embargo, se siguen buscando nuevas estrategias para la optimización y mejora de las prestaciones de los equipos basados en estos plasmas.

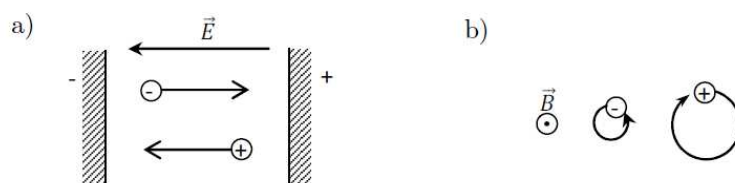
Estas estrategias pueden estar relacionadas con partes fundamentales del sistema GD, como puede ser la modificación de la cámara de descarga según las aplicaciones finales que se le quiera dar a la técnica (ver el apartado 1.3.5). Además, en la actualidad se estudian configuraciones de las cámaras que permitan una mejor extracción de los iones para su acoplamiento con espectrómetros de masas.[32-34] Otra de las partes fundamentales de la GD que puede modificarse es el gas de llenado. Se ha estudiado la utilización de diferentes gases plasmógenos (o incluso mezclas de ellos) en busca de una mejor respuesta analítica de la descarga. [35-38]

Aunque la descarga luminiscente de radiofrecuencia permite el análisis de muestras aislantes sin modificaciones, se ha demostrado que solo un bajo porcentaje de la potencia aplicada en este tipo de muestras es realmente depositado en el plasma. Las muestras aislantes producen una pérdida del voltaje inicialmente aplicado debido a su no conductividad. Este obstáculo parece poder sortearse mediante la deposición de una capa conductora en la superficie de las muestras aislantes.[39-41]

Por otro lado existen estrategias de mejora que se basan en la asistencia de la GD con otros campos externos. En concreto en esta Tesis Doctoral se estudia la aplicación de un campo magnético externo. Debido a su combinación con el campo eléctrico entre ánodo y cátodo se producirían cambios sustanciales en el plasma GD. Los cambios en las propiedades del plasma están relacionados con la Fuerza de Lorentz, la cual fue postulada por el científico Hendrik Antoon Lorentz para explicar el movimiento de partículas cargadas en campos electromagnéticos. La ecuación de la fuerza de Lorentz (ecuación 15) consta de dos términos: el eléctrico y el magnético.

$$F = q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (15)$$

El término eléctrico ( $q \cdot \vec{E}$ ) es únicamente dependiente de la carga de la partícula y del campo eléctrico, y básicamente representa la atracción de una carga hacia el electrodo contrario. Si la partícula cargada estuviese sometida sólo al campo eléctrico (despreciando colisiones y otros efectos) su trayectoria se considera prácticamente rectilínea entre los electrodos como se representa en la Figura 1. 10-a. Por otra parte, la influencia del campo magnético en partículas cargadas está representada en el segundo término de la fuerza de Lorentz ( $q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ ). Debido al rotacional entre la velocidad ( $\vec{v}$ ) y el campo magnético ( $\vec{B}$ ), las partículas cargadas giran en torno a las líneas de campo magnético como se indica en la Figura 1. 10-b. Es fácil deducir entonces que la combinación de un campo magnético con uno eléctrico cambia la trayectoria de las partículas, que ya no será rectilínea entre electrodos.[42-45]

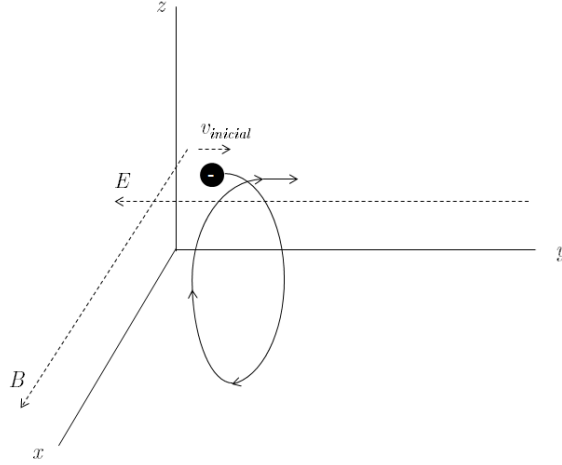


**Figura 1. 10:** movimiento de una partícula positiva y una negativa bajo los efectos de (a) únicamente un campo eléctrico y (b) únicamente un campo magnético

En la descarga luminiscente el campo eléctrico entre ánodo y cátodo en combinación con un campo magnético externo producirá que las partículas del plasma sigan un camino helicoidal en lugar de rectilíneo. Teniendo en cuenta la fuerza de Lorentz, la velocidad  $\vec{v}$  de la partícula cargada (de masa  $m$  y carga  $q$ ) debería formar un ángulo distinto de  $0^\circ$  o de  $180^\circ$  con el campo magnético  $\vec{B}$  para que éste pudiese influir en ella haciéndola girar en torno a las líneas de campo (es decir la velocidad de la partícula no debe ser paralela al campo magnético). Si suponemos, por ejemplo, una configuración en la que el campo magnético es perpendicular al eléctrico, y por ello el vector velocidad de la partícula y el campo magnético formasen  $90^\circ$ , se obtendría una trayectoria helicoidal de la partícula como la mostrada en la Figura 1. 11 para un electrón.[3, 46]



### 1.3. La Descarga Luminiscente



**Figura 1. 11:** esquema de la trayectoria de un electrón bajo los efectos de los campos magnético y eléctrico perpendiculares

En esta situación el radio de giro  $R$  se calcularía igualando las fuerzas centrípeta y centrífuga de dicho giro para luego despejar dicha magnitud  $R$ , denominada “radio de Larmor” (ecuación 16):

$$R = \frac{vm}{qB} \quad (16)$$

El camino helicoidal seguido por las partículas cargadas en el plasma bajo los efectos de un campo como el de la Figura 1. 11, tendrá un radio de giro  $R$  debido al campo magnético y un paso en aumento debido al campo eléctrico. [3, 46] Esta modificación en la trayectoria, inicialmente lineal, produce un aumento en el tiempo de residencia de las partículas en el plasma así como de la distancia recorrida hasta alcanzar el electrodo opuesto. La consecuencia directa es una mayor probabilidad de colisión lo cual incrementaría los procesos de ionización y/o excitación resultando en la mejora de la sensibilidad del equipo.

Si bien todas las partículas cargadas modifican su trayectoria en esta situación, es importante considerar que el radio de giro es dependiente de la masa de dichas partículas. Por ello es de esperar que el efecto en los electrones sea más notable que en los iones ya que la masa electrónica es mucho menor y el radio de giro resultante más reducido. Asumiendo que las temperaturas electrónica e iónica son comparables (energías cinéticas  $E$  de electrones e iones del mismo orden) es posible demostrar esta afirmación despejando la velocidad de los electrones ( $v_e$  con masa  $m_e$ ) y la velocidad de los iones ( $v_i$  con masa  $m_i$ ) de la ecuación de la energía cinética.

$$v_e = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \quad (17)$$

$$v_i = \sqrt{\frac{2E}{m_i}} \quad (18)$$

El valor de estas velocidades se podría sustituir en la ecuación 16 obteniendo los radios de giro para los electrones  $R_e$  y para los iones  $R_i$ . Con las expresiones de ambos radios podríamos calcular su cociente y, como se muestra en la siguiente ecuación, relacionarlo con el cociente de sus masas, que son conocidas.[3, 47]

$$\frac{R_e}{R_i} = \frac{\frac{m_e \sqrt{\frac{2E}{m_e}}}{qB}}{\frac{m_i \sqrt{\frac{2E}{m_i}}}{qB}} = \sqrt{\frac{m_e}{m_i}} \quad (19)$$

La masa del electrón es aproximadamente de  $9,1 \times 10^{-31}$  kg y las masas de los iones presentes en el plasma son del orden de los  $10^{-25}$  kg. Esto indica que la masa de un ión es unas  $10^5$  veces mayor que la masa de un electrón y el radio de la trayectoria electrónica alrededor de 300 veces menor. Por tanto el confinamiento en el plasma es más efectivo en los electrones que en los iones. En los estudios publicados hasta la fecha la influencia del campo se considera solamente en los electrones, dando por despreciable el efecto en los iones. El radio de giro será calculado en los capítulos experimentales siguientes para los campos magnéticos utilizados en cada caso y se discutirá, teniendo en cuenta el sistema experimental y la zona en la que está constreñido el plasma, si los giros de los iones son o no despreciables. Cabe destacar que convencionalmente se suele denominar “plasma magnetizado” a aquél en el que las trayectorias de todas las partículas cargadas (iones y electrones) se modifican debido al campo. Se suele considerar que una partícula modifica notablemente su trayectoria cuando el radio de giro (Larmor) es menor que el tamaño del plasma. Si dicho radio de giro es mayor que el tamaño del plasma, se consideraría una trayectoria lineal de las partículas entre los electrodos.[3]

Ya se ha sugerido en los párrafos anteriores que el incremento en el tiempo de residencia de los electrones en el plasma puede resultar en un mayor número de colisiones y por tanto en una mejora en la respuesta analítica del equipo. En este sentido las simulaciones Monte Carlo son un buen método para el cálculo de las colisiones en el plasma GD estimulado mediante campos magnéticos y pueden proporcionar información sobre las modificaciones en el plasma. En general los estudios publicados sobre la estimulación mediante campo magnético en descargas luminiscentes afirman un aumento en la densidad electrónica en la región catódica de la descarga, un aumento en el tiempo de residencia de dichos electrones en el plasma y en el número de colisiones inelásticas. [48-52] La

ionización y excitación se ven favorecidas, siendo el incremento en éstas proporcional al campo magnético hasta un valor límite a partir del cual se experimenta una pérdida mayor de electrones debido a la absorción de éstos en el cátodo.[49, 50]

El favorecimiento de la excitación y la ionización traerían consigo un incremento de las intensidades analíticas (tanto iónicas como de emisión). Las evidencias experimentales publicadas hasta la fecha registran un incremento en la señal analítica dependiente de las condiciones de la descarga. En concreto, se ha observado una dependencia con la presión en la cámara obteniéndose un incremento más notable en las señales cuando se utilizan presiones bajas. Este fenómeno se ha estudiado en profundidad por Raghani et al.[53] y por Simonneau et al.[54] para descargas luminiscentes de tipo cátodo hueco (es posible consultar esta configuración de cámara en el punto 1.3.5). La conclusión de estos estudios relaciona los efectos del campo magnético añadido no sólo con el incremento de colisiones sino también con una disminución en la difusión ambipolar hacia las paredes. El fenómeno de la difusión ambipolar consiste en la pérdida de partículas, negativas y positivas por igual, hacia las paredes de la cámara. Se ha postulado en ambos artículos que la difusión ambipolar en baja presión disminuye al incluirse campos magnéticos. Mientras que en el cálculo de los coeficientes de difusión para presiones altas no se encuentra una diferencia sustancial al incluir el campo magnético.

En los estudios de descargas luminiscentes asistidas por campos magnéticos publicados hasta el momento, se suelen utilizar imanes permanentes de aleaciones de Nd-Fe-B [39, 48, 53], de aleaciones de Sm-Co [55, 56] o de ferrita [54]. Los imanes han sido colocados en diversas configuraciones y, en muchas ocasiones, se han utilizado cámaras tipo Grimm similares a la de esta Tesis Doctoral. [39, 55, 57-59] En las cámaras tipo Grimm pueden encontrarse sistemas en los que los imanes permanentes se colocan tras la muestra (que actúa como cátodo plano) generando un campo magnético en el plasma dependiente del grosor de dicha muestra.[39] Este tipo de descargas asistidas por campos magnéticos en la denominada configuración axial presentan, debido a la inhomogeneidad del campo, un arrancado irregular de la muestra y la aplicación a la obtención de perfiles de concentración en profundidad se vería perjudicada.[56] Por otro lado, existe la configuración transversal que se basa en la generación del campo magnético perpendicularmente al campo eléctrico. Aunque existen muchos estudios acerca de la configuración transversal en diferentes descargas, no son tan numerosos en las cámaras tipo Grimm, quizá por la mayor dificultad experimental. En este tipo de cámaras la configuración transversal se lleva a cabo mediante imanes embebidos en el cuerpo del

ánodo[48] o, como se propone en la presente Tesis Doctoral, en una zona intermedia entre ánodo y cátodo. De esta forma se asegura la homogeneidad del campo en el plasma y la independencia del grosor de la muestra utilizada. El problema principal de esta configuración es la falta de espacio, pues la intensidad de campo producida está limitada por la cantidad de imanes permanentes que se pueden colocar sin influir en el sistema inicial. En resumen, todas las configuraciones de descarga luminiscente asistida con campos magnéticos han resultado en mejoras analíticas tanto en su emisión (acoplamiento a espectroscopía de emisión óptica) como en las señales iónicas (acoplamiento a espectrometría de masas).

#### 1.4. Plasmas inducidos por láser

La emisión láser consiste en la amplificación de la luz por un proceso cuántico denominado emisión estimulada y su nombre proviene de sus siglas en inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Aunque la teoría de la emisión estimulada fue establecida por Albert Einstein en 1916 pasaron varias décadas hasta que se experimentase con ella en el laboratorio. En 1953 se construyó el primer máser (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) el cual es similar al láser pero emisor de microondas. Sin embargo no fue hasta 1960 cuando se desarrolló el primer láser tal y como hoy lo conocemos por Theodore Maiman. Inmediatamente después de su construcción se comenzaron a estudiar sus usos potenciales en espectroscopía. [60]

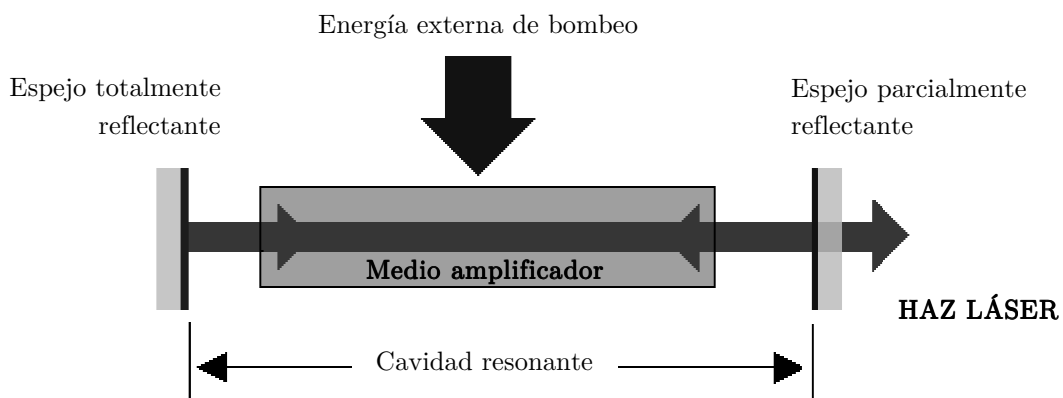
Se observó inicialmente que el disparo de un pulso láser producía un pequeño plasma brillante en el aire en el punto de enfoque, cuya emisión podría tener fines espectroquímicos. Pero en los años sesenta el potencial analítico de este tipo de plasmas no podía compararse a otras técnicas, siendo la emisión láser solamente utilizada para arrancar material y analizarlo posteriormente mediante otras técnicas más comunes en la época (habitualmente espectroscopía de chispa o *Spark*). Entre los años 1962 y 1967 se comercializaron sistemas combinados que utilizaban la ablación mediante un láser de rubí como método de muestreo para espectroscopía de chispa, los cuales fueron aplicados satisfactoriamente en multitud de muestras. La precisión de esta técnica no podía competir con la obtenida por la espectroscopía de chispa convencional, pero tenía la capacidad de tratar muestras aislantes. [61-64]

El desarrollo instrumental experimentado en los años posteriores culminó en láseres más potentes que son capaces de actuar como única fuente de arrancado, excitación e ionización del material para su posterior análisis, con características equivalentes a otras técnicas analíticas ampliamente establecidas. El uso de los plasmas inducidos por láser como fuente espectroscópica de luz se denomina espectroscopía de ruptura inducida por láser o *LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)*. [60, 65-67] Por otro lado también es posible acoplar el plasma inducido por láser a un espectrómetro de masas (*Laser Ablation Mass Spectrometry* o *LA-MS*) detectando los iones producidos en el plasma. Los analizadores de masas de tipo tiempo de vuelo son los más habituales en este tipo de aplicaciones ya que permite la detección de señales multielementales que evolucionan rápidamente con el tiempo. Al tratarse de técnicas no híbridas son obviamente más sencillas, pero presentan efectos de matriz que dificultan la cuantificación elemental. [68, 69]

Aunque, como se ha explicado en los párrafos anteriores, los plasmas inducidos por láser puedan ser individualmente una buena fuente espectroscópica hoy en día también se utilizan en técnicas híbridas. En concreto el acoplamiento de la ablación láser con el plasma de acoplamiento inductivo, especialmente en su aplicación a espectrometría de masas (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* o *LA-ICP-MS*), es una de las técnicas más utilizadas hoy en día debido a su alta resolución espacial y sus bajos límites de detección. Como se ha comentado en apartados anteriores esta técnica consiste en generar un aerosol mediante el enfoque de un láser en la muestra y, posteriormente, conducirlo hasta un plasma de acoplamiento inductivo que lo excita e ioniza. Esta separación espacial y temporal de los procesos de arrancado y los procesos de excitación/ionización permite reducir los efectos de matriz, aunque el fraccionamiento elemental es un problema que en la actualidad se trata de superar. [70, 71]

#### 1.4.1. La emisión laser

Un dispositivo láser consiste en un medio capaz de emitir un haz de luz coherente (todos los fotones están en fase), monocromático (en una única longitud de onda)<sup>1</sup> y poco divergente (en un ángulo del orden de mrad). Para conseguirlo se dispone de una cavidad resonante, un medio amplificador contenido en ella y un mecanismo externo para amplificar dicho medio (Figura 1. 12).



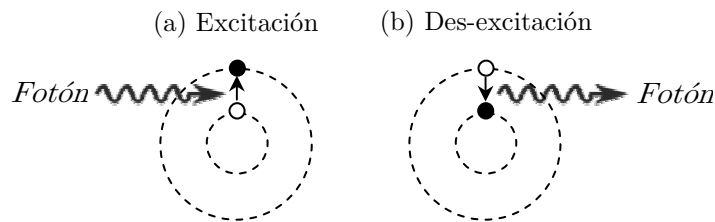
**Figura 1. 12:** esquema de los elementos principales de un dispositivo láser

<sup>1</sup> La monocromaticidad no se cumple en los láseres de femtosegundo, que necesitan de cierto intervalo espectral para conseguir un pulso tan reducido.

#### 1.4. Plasmas inducidos por láser

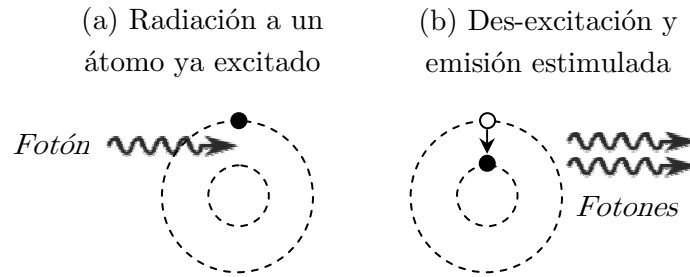
Existen diferentes medios amplificadores que pueden ser utilizados para producir radiación láser. Los láseres más habituales son los de estado gaseoso cuyos medios amplificadores son ciertas mezclas de gases como argón-fluor o helio-neon, los láseres de estado sólido de rubí y los láseres de estado sólido de cristales dopados con tierras raras, como el granate de itrio-aluminio dopado con neodimio (Nd:YAG) que es el utilizado en la presente Tesis Doctoral.

Como puede verse en la Figura 1. 12 el medio amplificador está contenido en una cavidad resonante limitada en sus extremos por dos espejos, uno que refleja el 100 % de la luz y otro que sólo refleja el 99 %, entre los que oscila la luz atravesando el medio y siendo por tanto amplificada. Para generar la emisión láser es necesario un bombeo externo de energía que en los láseres de estado sólido suele realizarse mediante lámparas flash. Gracias a los fotones externos un átomo puede excitarse, es decir, uno de sus electrones puede absorber esa energía externa y saltar a un nivel superior (Figura 1. 13-a). Cuando ese átomo se des-excita, volviendo el electrón a su nivel inicial, se emitiría espontáneamente un fotón de la misma energía que el inicial sin ser experimentada ninguna amplificación (Figura 1. 13-b).



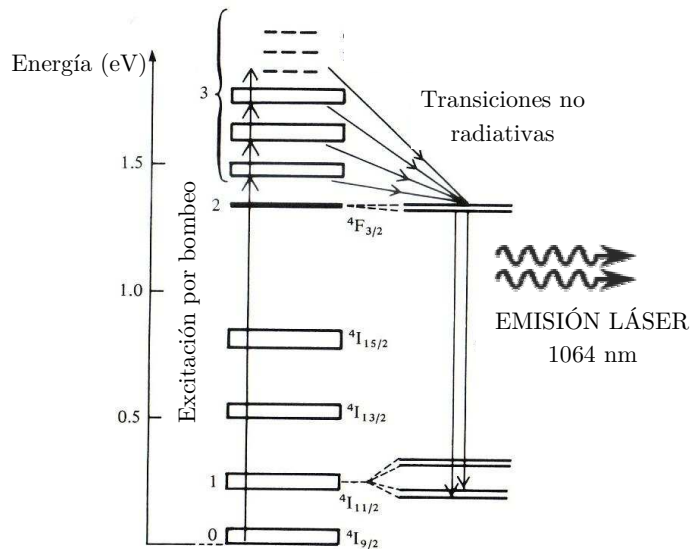
**Figura 1. 13:** emisión espontánea de un átomo (a) excitación del átomo en estado fundamental y (b) des-excitación con la emisión espontánea de un fotón

Sin embargo, si el fotón inicial interacciona con un átomo en estado excitado (Figura 1. 14-a), se produce de forma instantánea una des-excitación de esta partícula, mediante un tránsito en el que se emite un nuevo fotón, en fase con el primero y con su misma energía (Figura 1. 14-b). Se produce entre ellos una interferencia constructiva que da lugar a una radiación más intensa y coherente (fotones en fase). Este proceso, denominado radiación estimulada, se puede repetir sucesivamente, obteniéndose una radiación de alta intensidad que es lo que conocemos como emisión láser.[65, 72]



**Figura 1. 14:** emisión estimulada de un átomo (a) radiación a un átomo en estado excitado y (b) des-excitación con la emisión estimulada de un nuevo fotón en fase

Para promover el proceso de emisión estimulada es necesario conseguir una gran población de átomos ya excitados, lo que se conoce como inversión de población. Como ejemplo se representa en la Figura 1. 15 la inversión de población y posterior emisión estimulada propia de los láseres de estado sólido Nd:YAG. La inversión de población tiene lugar mediante el bombeo de energía externa, llevando los átomos a estados excitados. Seguidamente los átomos pasan a un nivel metastable ( ${}^4F_{3/2}$ ) mediante transiciones no radiativas para finalmente des-excitarse con emisión estimulada en el infrarrojo (1064 nm).[60, 73]



**Figura 1. 15:** inversión de población y posterior emisión estimulada del láser Nd:YAG

El láser de estado sólido Nd:YAG es el más ampliamente utilizado tanto en aplicaciones industriales (mecanizado, tratamientos de superficie...etc.) como analíticas (generación de plasmas como fuente espectroscópica) y hasta en el



campo de la cirugía (oftalmológica, estética...etc.). A menudo estas aplicaciones precisan de un pulso láser de alta potencia (podría llegar hasta los GW) y corta duración (típicamente de ns aunque pueden reducirse hasta los fs), consiguiéndose un arrancado rápido del material sin causar calentamiento o daño en las proximidades del punto de enfoque. Para conseguir pulsos de este tipo se suele utilizar el denominado *Q-Switch* que consiste en la atenuación de la luz en el medio amplificador en determinadas ocasiones. Cuando el atenuador está en funcionamiento, la luz emitida por el medio amplificador no es reflejada y por tanto no vuelve a pasar por él. Esto implica la ausencia de amplificación y consecuentemente la ausencia de emisión láser al exterior de la cavidad. Durante este tiempo se dice que el factor de calidad  $Q$  de la cavidad es bajo, es decir, tiene muchas pérdidas. Mientras la luz está siendo atenuada el medio amplificador sigue siendo bombeado por energía externa (lámparas flash) produciendo la inversión de población y un aumento progresivo la cantidad de energía acumulada. Pasado cierto tiempo la energía acumulada en el medio es máxima y el atenuador deja de estar activo permitiendo que la cavidad láser actúe como tal y comience el proceso de amplificación óptica por emisión estimulada. Debido a la gran cantidad de energía acumulada la intensidad de la luz en la cavidad crece muy rápidamente emitiéndose al exterior un pulso corto de luz láser de alta intensidad.[72, 74-76]

#### **1.4.2. Interacción láser-materia: ablación, generación y evolución del plasma**

Cuando un pulso láser de alta energía interacciona con un material genera un plasma muy luminoso del cual es posible extraer valiosa información. En concreto, es de gran interés la interacción del pulso láser con materiales sólidos en los cuales parte del material es arrancado de la superficie produciendo lo que se conoce como ablación láser (*Laser Ablation* o LA). Los mecanismos de interacción láser-materia son muchos y muy complejos, sin existir hoy en día una teoría universalmente aceptada al respecto.

La interacción de un pulso láser con una muestra sólida produce, si la energía depositada es suficientemente alta, un rápido incremento de la temperatura de la superficie llegando a vaporizarse parte del material mediante diferentes mecanismos de absorción de radiación. Para que esto suceda la irradiancia del láser, definida como la potencia aplicada por unidad de superficie  $W \cdot cm^{-2}$ (o energía por unidad de tiempo y superficie), debe superar cierto umbral que depende fuertemente del material en cuestión (valor habitualmente comprendido entre  $10^7$  y  $10^{10} W \cdot cm^{-2}$ ). [66, 77, 78] El material arrancado forma entonces una nube de vapor delante de la muestra mientras el pulso láser,

suponiendo su duración de ns, sigue radiando la zona. Transcurrido unos nanosegundos, las partículas eyectadas de la muestra se ionizan y excitan formando el plasma. La radiación láser en este momento es absorbida mayormente por el mecanismo llamado *Bremsstrahlung* inverso, en el cual los fotones del haz láser son absorbidos por electrones libres durante la colisión con otros átomos. Los electrones muy energéticos generados por *Bremsstrahlung* inverso producirán a su vez más electrones en cascada al colisionar con otras partículas obteniéndose un incremento en la densidad electrónica. Llegados a un punto crítico de densidad electrónica, la luz láser puede verse apantallada por dichos electrones formándose el denominado *plasma shielding*. [66] Entonces comienza la expansión del plasma que perdurará varios microsegundos después del final del pulso láser y se generan las ondas de choque que producen su característico sonido. Una vez que el plasma se ha enfriado, se producen agregados poliatómicos y *clusters* para finalmente re-depositarse parte del material en las inmediaciones del cráter. La distancia y tiempo de expansión de la pluma del plasma depende fuertemente del medio en el que se ha generado y de las condiciones de la ablación. En la Figura 1. 16 están representados todos estos procesos junto con la escala temporal en la que suceden para un pulso láser de nanosegundos.



**Figura 1. 16:** esquema explicativo de la interacción de un pulso láser de ~10 ns con un material sólido y tiempos aproximados de los procesos experimentados.

El **ancho del pulso y la irradiancia del láser** son dos de los parámetros más importantes a la hora de estudiar la ablación de material sólido. Aunque en esta Tesis Doctoral se utilizan pulsos láser de nanosegundos, cabe destacar que si el pulso utilizado es de corta duración, en el orden de los femtosegundos, la interacción láser-materia es muy diferente. La ablación láser llevada a cabo mediante pulsos de fs se considera una interacción “no térmica” ya que el material sólido es sublimado directamente por el pulso láser debido a las mayores irradiancias (energía por unidad de tiempo y superficie). Además produce menos daño en la muestra, ya que la zona afectada por el calor es más pequeña. Como se ha comentado en párrafos anteriores, la irradiancia es el parámetro definido como la energía por unidad de tiempo y superficie ( $W \cdot cm^{-2}$ )

y cada material tiene un valor límite característico a partir del cual se vaporiza el material en el que el láser es enfocado.[7, 79]

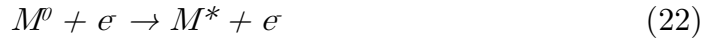
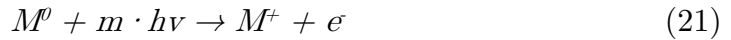
La interacción del láser con el material también depende fuertemente de la **longitud de onda** utilizada. Hoy en día existen gran variedad de láseres comerciales que proveen de emisión desde el ultravioleta hasta el infrarrojo. Es de vital importancia que el material en el que se enfoca el haz láser sea capaz de absorber la energía depositada ya que en caso contrario podría dañarse la muestra. Por ello, ciertos materiales que son “transparentes” a la luz infrarroja (cuarzo, calcita...etc.) se analizan mediante láseres de ultravioleta. La longitud de onda del láser es consecuentemente un factor que debe escogerse según la muestra que sea tratada.[7, 80-82]

La **atmósfera** en la que se lleva a cabo la ablación también es un parámetro relevante, por ello existen varios estudios acerca del efecto de la presión y del gas circundante en plasmas inducidos por láser. En general la pluma del plasma en condiciones de vacío ( $< 1\text{mbar}$ ) se expande libremente, pero cuando la ablación se lleva a cabo en un gas (o un líquido) con presiones mayores de  $1\text{mbar}$  el material arrancado comprime el medio circundante formando las ondas de choque.[66, 83] Se ha observado que cuando la presión en la que se realiza la ablación aumenta, el plasma experimenta cierto confinamiento espacial en las proximidades de la muestra y la velocidad de expansión de la pluma disminuye. El confinamiento produce plasmas más densos y calientes que pueden ver incrementadas las intensidades de emisión, aunque también se observaría una mayor emisión del continuo y mayores efectos de autoabsorción. Sin embargo, la dependencia con la presión puede ser distinta según el gas atmósfera que se utilice para la ablación y pueden obtenerse diferencias en las velocidades de expansión de la pluma y en las intensidades de emisión incluso trabajando a presiones similares.[84, 85]

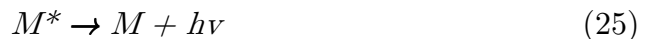
### 1.4.3. Emisión del plasma inducido por láser

La diagnosis de los plasmas inducidos por láser se suele llevar a cabo mediante técnicas espectroscópicas de emisión ya que son técnicas sencillas y no invasivas. Además del cálculo de diversos parámetros físicos se obtiene valiosa información de la muestra y el entorno. En este sentido, la aplicación analítica de estos plasmas es una técnica muy popular para la caracterización de sólidos. El análisis de la emisión de un plasma inducido por láser (ya presentado en el punto 1.2.1.) se denomina “espectroscopía de ruptura inducida por láser” o LIBS por sus siglas en inglés (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*).

En los plasmas inducidos por láser, al contrario que en las descargas luminiscentes, los procesos de arrancado de material y la excitación/ionización del mismo ocurren en una misma etapa. Es decir, debido a la interacción del pulso láser con la materia se vaporiza, ioniza y excita parte de la muestra en la que se enfoca dicho haz. La generación de este tipo de plasmas se sustenta en los electrones y en su crecimiento en cascada. Uno de los mecanismos más importantes consiste en el incremento de la energía de los electrones primarios debido al haz láser. Los electrones primarios muy energéticos colisionan con átomos neutros pudiendo llegar a ionizarlos y conseguir nuevos electrones como se resume en la ecuación 20. También existe otro mecanismo para la generación inicial del plasma y de nuevos electrones, la ionización multifotónica. Consiste en la absorción por parte de un átomo o molécula de un número elevado de fotones (representado por  $m$  en la ecuación 21) causándose su ionización. La ionización multifotónica es sólo destacable en pulsos láser muy cortos (del orden de femtosegundos) pero no es un mecanismo de gran importancia en los pulsos láser de nanosegundos utilizados en la presente Tesis. [86] El impacto con electrones es por lo tanto el proceso más importante en un plasma generado por láser no sólo en la ionización sino también en la excitación (ecuación 22).



Una vez generado el plasma se produce la emisión de luz característica del material mediante procesos de recombinación por colisiones con electrones denominadas recombinaciones radiativas (Ecuación 23) o por des-excitaciones espontáneas radiativas (Ecuaciones 24 y 25) de los átomos. [66]



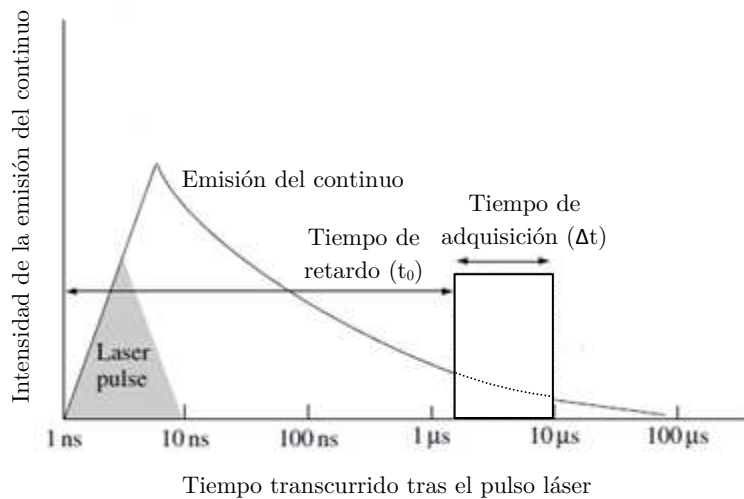
Debido a la evolución en los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el plasma inducido por láser, la emisión de éste también varía fuertemente con el tiempo. En los primeros nanosegundos se produce una emisión muy intensa del continuo debido mayormente al *bremstrahlung* de los electrones libres. Esta emisión permanece varios nanosegundos después del pulso láser y va reduciéndose a favor de las emisiones de las transiciones entre los estados de los átomos excitados, primero más fuertemente los iones para después dar paso a

#### 1.4. Plasmas inducidos por láser

las emisiones de átomos neutros. La emisión de estas líneas perdura incluso hasta varias decenas de microsegundos después del pulso láser.

Si se pretenden realizar estudios de la evolución temporal de la emisión en los plasmas inducidos por láser es importante disponer de un sistema de adquisición con resolución temporal para adquirir solamente la parte de la emisión que interese. Como se ha explicado en el párrafo anterior es típico encontrar grandes emisiones de continuo al principio del plasma incluso hasta unos microsegundos después de su inicio. Si la emisión del plasma se adquiere cerca del inicio, el espectro adquirido presentaría un muy alto fondo en el cual las líneas de emisión serían anchas y poco distinguibles. A medida que se avanza en el tiempo, la densidad electrónica disminuye y el continuo va reduciéndose, lo que hace que las líneas de los espectros ahí recogidas sean más nítidas y más estrechas.

Como puede observarse en la Figura 1. 17 es importante para la detección con resolución temporal fijar el parámetro denominado tiempo de retardo o *delay* (en la figura denotado por  $t_0$ ) que fija el tiempo transcurrido desde el inicio del pulso láser hasta el inicio de la adquisición de la señal. Debido a la rápida evolución de este tipo de plasmas es también importante la cantidad de tiempo durante el que se adquiere dicha señal. Para ello se define un parámetro denominado “ancho de ventana” (en la figura denotado por  $\Delta t$ ) que corresponde al intervalo de tiempo entre el inicio de la adquisición (fijado por el retardo) y el final de la adquisición.



**Figura 1. 17:** evolución temporal de la emisión del continuo en un plasma generado por láser y definición de los tiempos de adquisición

Las líneas de emisión de un espectro adquirido en cualquier plasma no son perfectamente monocromáticas, sino que tienen una distribución de intensidades

alrededor de la longitud de onda central. Los ensanchamientos de las líneas de emisión se deben a los diferentes procesos en el plasma siendo por tanto, en el caso de los plasmas inducidos por láser, dependientes del tiempo en el que se adquirieron. A continuación se detallan los fenómenos más notables que producen el ensanchamiento de las líneas en este tipo de plasmas:

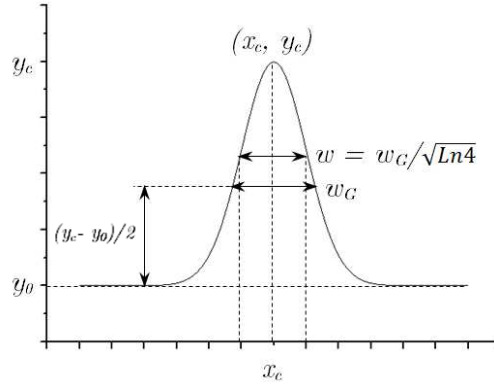
- El **ensanchamiento natural** se relaciona con el principio de incertidumbre y con el hecho de que los niveles energéticos no tienen una energía perfectamente definida. Este tipo de ensanchamientos suelen ser despreciables (del orden de  $10^{-4}$  nm) frente a otros más importantes en la emisión de un plasma inducido por láser. El ensanchamiento natural presenta más importancia en la emisión de plasmas en descargas a baja presión por tener éstos una densidad electrónica baja.[87, 88]
- El **ensanchamiento resonante** y el **ensanchamiento Van der Waals** ocurren por las interacciones del átomo radiante con otros átomos circundantes de la misma especie y de otras especies respectivamente. Ambos son prácticamente despreciables (del orden de  $10^{-3}$  nm) en comparación a otros ensanchamientos.[87]
- El **ensanchamiento Doppler** se produce por el efecto del mismo nombre, en el cual una diferente agitación térmica de las partículas puede producir pequeños corrimientos en la intensidad adquirida alrededor de la longitud de onda central. Igual que en el caso anterior, suele ser despreciable en comparación a otros mecanismos de ensanchamiento espectral. Este ensanchamiento está relacionado con la temperatura del plasma, la masa del átomo radiante y la longitud de onda; se encuentra en el orden de la milésima de nm y es, por tanto, despreciable en comparación con otros efectos.[87, 89]
- El **ensanchamiento instrumental** es uno de los más influyentes en las líneas de emisión de un plasma inducido por láser y depende del dispositivo utilizado para la detección de la radiación. Habitualmente se fija mediante la medida de una línea cuyo ensanchamiento sea menor que el instrumental (por ejemplo una línea proveniente de una lámpara), siendo posible así fijar la contribución experimental para otras líneas más anchas.[88, 90]
- El **ensanchamiento Stark** es debido a la interacción de las partículas emisoras con partículas cargadas circundantes que producen microcampos electrónicos, consiguiendo un perfil ensanchado y en ocasiones desplazado. Este tipo de ensanchamientos son de gran importancia y suelen utilizarse para el cálculo de densidades electrónicas en los plasmas inducidos por láser.[87, 90]

#### 1.4. Plasmas inducidos por láser

De entre los cuatro mecanismos arriba explicados los dos últimos son los más importantes en los plasmas inducidos por láser siendo éstos a menudo los únicos que se tienen en cuenta. En el caso del ensanchamiento instrumental se genera un perfil tipo Gaussiano alrededor de la longitud de onda central. Los perfiles Gaussianos vienen definidos por la siguiente ecuación:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{\frac{-2(x-x_c)^2}{\omega^2}} \quad (26)$$

Donde  $y_0$  es el nivel de fondo,  $A$  es el área bajo el perfil Gaussiano y  $x_c$  la longitud de onda en donde se alcanzaría el máximo. Como puede verse en la Figura 1. 18 la anchura a mitad de altura para un perfil Gaussiano se denota  $w_G$  y su relación con la magnitud  $w$  de la ecuación 26 está resumida en la figura.



**Figura 1. 18:** representación de un perfil Gaussiano

En el caso del ensanchamiento Stark el perfil de línea obtenido es de tipo Lorentziano cuya distribución atiende a la siguiente ecuación:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w_L}{4(x-x_0)^2 + w_L^2} \quad (27)$$

En ella  $y_0$  es el nivel de fondo,  $A$  es el área bajo el perfil Lorentziano,  $w_L$  es la anchura del perfil a mitad de altura y  $x_c$  la longitud de onda en donde se alcanzaría el máximo. Estas magnitudes se encuentran esquematizadas en la Figura 1. 19.

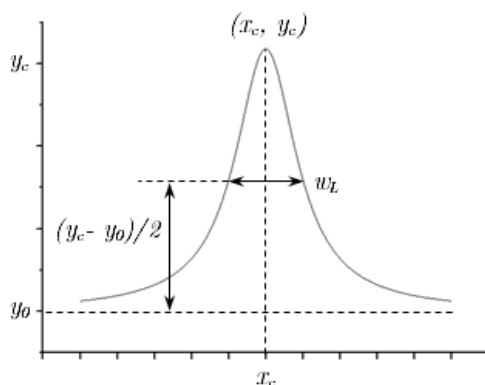


Figura 1. 19: representación de un perfil Lorentziano

Lo más habitual es que la línea de emisión sufra ambas perturbaciones dando lugar al denominado perfil de Voigt que se define como la convolución del perfil Gaussiano y el perfil Lorentziano y cuya definición se recoge en la ecuación 28, donde  $f(x)$  representa un perfil Gaussiano y  $g(x)$  un perfil Lorentziano.

$$f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy \quad (28)$$

Una vez adquirido un espectro de emisión proveniente de un plasma inducido por láser es posible deducir de la intensidad, área y forma de las líneas de emisión información sobre parámetros físicos del plasma. Este es el caso de la temperatura y la densidad electrónica que se explicarán en la siguiente sección.

#### 1.4.4. Equilibrio termodinámico local y autoabsorción en los plasmas inducidos por láser: cálculo de la temperatura y densidad electrónica

La definición de equilibrio termodinámico es importante cuando se trata del estudio de la física del plasma pues ciertos modelos sólo son aplicables cuando se cumple dicho equilibrio. Para que un plasma se considere en equilibrio termodinámico total debe existir un equilibrio entre energía cinética, población de los niveles excitados y radiación emitida. Generalmente los plasmas se encuentran lejos de esta situación pero cumplen un paso intermedio denominado equilibrio termodinámico local o simplemente LTE.

En los plasmas de laboratorio se utiliza la aproximación de equilibrio termodinámico local en la que se considera que los procesos colisionales son más importantes que los radiativos. De esta forma las temperaturas que definen las distribuciones de energía cinética, energía de excitación y energía de ionización (es decir, todas las distribuciones de energía a excepción de la radiativa) se



consideran iguales. Este valor común de la temperatura puede variar espacialmente de ahí que sólo se considere local. [89] Para que esto ocurra los procesos en el plasma deben ocurrir preferentemente por colisiones con electrones y no por procesos radiativos, lo cual se cumpliría para una densidad electrónica elevada. El criterio habitualmente utilizado para constatar que se trata de un equilibrio termodinámico local consiste en que la densidad electrónica sobrepase un valor umbral descrito por la siguiente expresión:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \quad (29)$$

en la que  $N_e$  representa la densidad electrónica en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $T$  la temperatura en K y  $\Delta E$  la diferencia energética de niveles en eV. [88] Existen otros criterios para asegurar el equilibrio termodinámico local en los que se desprecian los procesos radiativos, sin embargo, en el criterio de la ecuación 29 simplemente se asume que los procesos radiativos son mucho menores que los que involucran colisiones con electrones siendo más completo y mucho más utilizado.

Para asegurar que los métodos de cálculo de temperatura y densidad electrónica son adecuados es también necesario constatar que las líneas de emisión utilizadas son ópticamente delgadas. Este concepto está relacionado con el hecho de que un plasma con una densidad muy alta puede llegar a absorber su propia emisión, lo cual conlleva el fenómeno conocido como autoabsorción. Este fenómeno depende fundamentalmente de la densidad de partículas emisoras presentes en el plasma (a su vez relacionado con la concentración del elemento en la muestra) y de los parámetros atómicos de la línea de emisión. Suele ocurrir en líneas de emisión resonantes (cuyo nivel inferior es el fundamental o un metastable) pero puede que otras líneas se vean también influenciadas. [66]

El efecto de la autoabsorción en las líneas de emisión se manifiesta en valores falsos de las intensidades y ensanchamientos a media altura, lo que conlleva un error en los cálculos de temperatura y densidad que se basan en dichos parámetros. Por ello es necesario constatar que las líneas de emisión utilizadas para calcular dichos parámetros no presentan autoabsorción; por ejemplo los plasmas inducidos por láser son muy dados a sufrir estos efectos incluso en bajas concentraciones. Uno de los métodos que puede utilizarse para la selección de líneas que cumplen las condiciones de plasma ópticamente delgado son las curvas de crecimiento. Se trata de la medida de varias muestras con concentraciones variables del elemento. Si la línea de emisión analizada no presentase autoabsorción su intensidad debería crecer proporcionalmente con la concentración del elemento en cuestión. De esta forma se podría deducir qué

líneas (y para qué concentraciones) son susceptibles de ser utilizadas para el cálculo de parámetros como la temperatura o la densidad electrónica.[91]

Otro de los métodos para deducir si se está trabajando en condiciones de plasma ópticamente delgado se basa en la relación de intensidades de dos líneas con el nivel energético superior en común. Es posible en este caso calcular mediante la ecuación de Boltzmann la relación teórica de las intensidades de las líneas de emisión y compararlo con las obtenidas experimentalmente. Se busca el par de líneas que realmente cumplan la condición buscada pues serán estas las que estén libres del efecto de la autoabsorción.[92]

### Cálculo de la temperatura y densidad electrónica

Si se aseguran las condiciones de LTE es posible calcular la temperatura  $T$  que será común en las distribuciones de energía. Es decir, la temperatura de la distribución energética de excitación (definida por la ecuación de Boltzmann) y la temperatura de la distribución energética de ionización (definida por la ecuación de Saha) son iguales a la temperatura que describe la energía cinética de los electrones (definida por la ecuación de Maxwell).

El método más popular para el cálculo de temperaturas en LTE es el del diagrama de Boltzmann. En condiciones de equilibrio la distribución de las poblaciones de los estados atómicos viene definida por la ecuación de Boltzmann que está resumida en la siguiente ecuación:

$$\frac{N_{k,z}}{N_z} = \frac{g_{k,z}}{P_z} e^{\left(\frac{-E_{k,z}}{k_B T}\right)} \quad (30)$$

En la que la  $z$  se refiere al grado de ionización del átomo ( $z = 0$  corresponde al átomo neutro,  $z = 1$  al ionizado,  $z = 2$  al doblemente ionizado etc.) y  $k$  al nivel energético en el que se encuentran las partículas.  $N_z$  es la densidad total de la especie  $z$ ,  $N_{k,z}$  es la densidad de partículas de la especie  $z$  en el nivel  $k$ ,  $g_{k,z}$  es la degeneración del nivel,  $P_z$  es la función de partición,  $E_{k,z}$  es la energía del nivel  $k$  de la especie  $z$ ,  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura que se quiere calcular.

La intensidad integrada de una línea de emisión entre el nivel superior  $k$  y el inferior  $i$ , en las condiciones de LTE y ausencia de autoabsorción se representa por  $I_z$  y viene definida por la siguiente ecuación:

$$I_z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ki,z}} A_{ki,z} N_{k,z} \quad (31)$$

#### 1.4. Plasmas inducidos por láser

En esta ecuación  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $\lambda_{ki,z}$  la longitud de onda característica de la transición,  $A_{ki,z}$  la probabilidad de dicha transición y  $N_{k,z}$  la densidad de partículas también definida en la ecuación 30. Por lo tanto combinando ambas expresiones (30 y 31) se consigue la siguiente:

$$I_z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ki,z}} A_{ki,z} \frac{N_z g_{k,z}}{P_z} e^{\left(\frac{-E_{k,z}}{k_B T}\right)} \quad (32)$$

Reagrupando los términos y tomando logaritmos en ambos lados de la expresión se obtiene la siguiente relación:

$$\ln\left(\frac{I_z \lambda_{ki,z}}{g_{k,z} A_{ki,z}}\right) = \ln\left(\frac{hc N_z}{4\pi P_z}\right) - \frac{E_{k,z}}{k_B T} \quad (33)$$

Si se representa el término de la izquierda para diferentes líneas de emisión de la misma especie  $z$  frente a sus correspondientes energías del nivel energético superior  $E_{k,z}$  se obtiene el denominado diagrama de Boltzmann. Esta representación lineal corta con el eje  $Y$  en el punto  $(hc N_z / 4\pi P_z)$  y presenta una pendiente de valor  $-1/k_B T$ , de donde se puede calcular la temperatura  $T$ .

Es posible también utilizar la ecuación de Boltzmann para llegar a una expresión de relación entre dos líneas de emisión del mismo elemento y en el mismo estado de ionización ( $z$ ). Utilizando la expresión obtenida en la ecuación 27 para dos líneas de emisión llamadas 1 y 2 (del mismo elemento y en el mismo estado  $z$ ), simplemente se calcula el cociente  $(I_z)_1 / (I_z)_2$  obteniéndose la siguiente expresión (donde se tiene en cuenta que la densidad  $N_z$  y la función de distribución  $P_z$  son las mismas en ambos términos):

$$\frac{I_z^1}{I_z^2} = \frac{A_{ki,z}^1 \lambda_{ki,z}^2 g_{ki,z}^1}{A_{ki,z}^2 \lambda_{ki,z}^1 g_{ki,z}^2} e^{\left(\frac{-E_{kz}^1 + E_{kz}^2}{k_B T}\right)} \quad (34)$$

Simplemente tomando logaritmos a ambos lados se obtendría la siguiente relación:

$$\ln\left(\frac{I_z^1 A_{ki,z}^2 \lambda_{ki,z}^1 g_{ki,z}^2}{I_z^2 A_{ki,z}^1 \lambda_{ki,z}^2 g_{ki,z}^1}\right) = \frac{E_{kz}^2 - E_{kz}^1}{k_B T} \quad (35)$$

Este método es el predecesor del diagrama de Boltzmann y obviamente muy similar a él, aunque el segundo es más exacto por incluir varias líneas de emisión con diferentes niveles energéticos.[93]

Como ampliación a los métodos basados en la ecuación de Boltzmann es posible combinarla con la ecuación de Saha ya que, al encontrarse el plasma en LTE, la temperatura de ambas distribuciones es la misma. En este caso es posible comparar las intensidades de dos líneas de emisión del mismo elemento pero en estados de ionización diferentes y consecutivos, es decir, se compararía por ejemplo un estado  $z = 1$  (ión) con un estado  $z = 0$  (átomo neutro). La ecuación de Saha describe la densidad relativa de especies en estados de ionización contiguos mediante la siguiente expresión:

$$\frac{N_e N_z}{N_{z-1}} = \frac{2P_z}{P_{z-1}} \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\left( \frac{E_{ionización}}{k_B T} \right)} \quad (36)$$

Es importante recordar que en esta ecuación  $N_e$  es la densidad electrónica,  $N_z$  la densidad de átomos en un estado  $z$ ,  $P_z$  la función de partición del estado  $z$  y  $E_{ionización}$  es la energía que necesita el átomo para pasar del estado  $(z-1)$  al estado  $z$ . Si se combina esta ecuación con la de Boltzmann (ecuación 30) se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{I_z}{I_{z-1}} N_e = \frac{A_{ki,z} g_{k,z}}{\lambda_{ki,z}} \frac{\lambda_{ki,z-1}}{A_{ki,z-1} g_{k,z-1}} \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\left( \frac{-E_{k,z} + E_{k,z-1} + E_{ionización}}{k_B T} \right)} \quad (37)$$

Esta expresión es dependiente tanto de la temperatura ( $T$ ) como de la densidad electrónica ( $N_e$ ) lo que implica la necesidad de calcular una de las incógnitas mediante otro método para poder aplicar esta ecuación directamente.[93]

Uno de los métodos más utilizados en los plasmas inducidos por láser para el cálculo de la densidad electrónica, también aplicado en esta Tesis Doctoral, se basa en los ensanchamientos Stark de las líneas de emisión. Como se ha explicado anteriormente en este capítulo, es necesario tener en cuenta los ensanchamientos debidos a otros mecanismos aunque en general se considera el efecto Stark el principal mecanismo de ensanchamiento. El efecto Stark se debe a la interacción de los átomos radiantes con los iones y electrones circundantes, provocando no sólo el propio ensanchamiento en forma de distribución Lorentziana sino también un desplazamiento en la longitud de onda central.

Los cálculos teóricos de los ensanchamientos Stark para átomos de hidrógeno y átomos con dos o más electrones están recogidos en detalle en los libros de Griem. [89, 90] Estos ensanchamientos en las líneas de emisión principalmente se producen por impactos electrónicos y por tanto están íntimamente relacionados con la densidad electrónica del plasma. En concreto,

los ensanchamientos Stark de los átomos de hidrogenoides se relacionan con la densidad electrónica por una constante débilmente dependiente de la temperatura. Cuando se trata de átomos multielectrónicos el cálculo de la densidad electrónica mediante ensanchamientos Stark es más complejo siendo necesarias las líneas de referencia. Existen muchas referencias en la literatura donde se encuentra la relación de los ensanchamientos de determinadas líneas con la densidad del plasma para diferentes valores de la temperatura electrónica, pudiendo ser estas utilizadas como “líneas referencia”. Por tanto, es posible medir el ensanchamiento Stark de las líneas de átomos multielectrónicos, relacionarlo con el ensanchamiento de las líneas referencia y finalmente con la densidad electrónica del plasma.[87, 90] Los ensanchamientos de las líneas de hidrógeno de las series  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  y  $H_\gamma$  han sido ampliamente estudiados y tabulados siendo de especial uso como líneas de referencia ya que su ensanchamiento es mayor y es posible medirlo con gran precisión.[88]

## **1.5. Detección espectrométrica**

En los plasmas producidos mediante descargas luminiscentes (GD) o inducidos por láser, las colisiones sufridas por los átomos arrancados o ablacionados dan lugar a procesos de excitación e ionización, obteniéndose fotones e iones característicos de la muestra.

La descarga luminiscente se suele acoplar a técnicas de espectroscopía de emisión óptica (OES) o de espectrometría de masas (MS). Por otra parte, la técnica LIBS también estudiada en esta Tesis Doctoral se basa en el análisis de la emisión proveniente del plasma inducido por láser, es decir, hace uso de la espectroscopía de emisión óptica (OES). Por ello, en esta sección se hace un repaso de la instrumentación disponible en ambas espectroscopías (OES y MS) para obtener una mejor comprensión de las ventajas e inconvenientes que presentan.

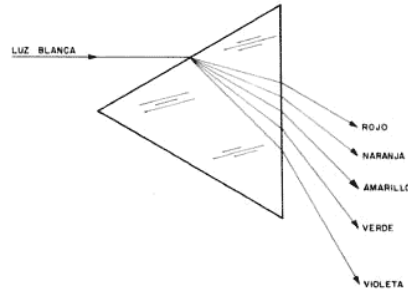
### **1.5.1. Espectroscopía de emisión óptica (OES)**

El análisis mediante espectroscopía de emisión óptica es una técnica que permite obtener información elemental sobre el plasma. Como se ha explicado anteriormente, cuando un átomo (o ión) se excita es posible que éste se relaje a otro estado menos excitado (si la transición está permitida) mediante la emisión de un fotón. La longitud de onda de este fotón es identificativa de un salto energético concreto que se puede relacionar con el elemento al que pertenece el átomo inicial dando lugar al análisis cualitativo. Además, la intensidad de la línea de emisión se relaciona con la densidad de átomos en el estado excitado lo cual podría permitir el análisis cuantitativo. Las técnicas de espectroscopía de emisión óptica proveen también de información acerca de los parámetros físicos del plasma, pudiendo calcularse a través del ensanchamiento de las líneas de emisión magnitudes como la temperatura o la densidad electrónica.

Para llevar a cabo estos estudios es necesario recoger la señal luminosa emitida por el plasma en cuestión, separar los fotones según su diferente longitud de onda para finalmente detectar y cuantificar dicha emisión. La recogida de luz se suele llevar a cabo mediante sistemas ópticos compuestos por lentes, espejos y/o fibras ópticas que conducen los fotones hacia la fase de análisis y detección. En dicha fase se cuenta con dos elementos principales: los elementos de dispersión que separan los diferentes fotones y los detectores que cuantifican los fotones previamente dispersados.

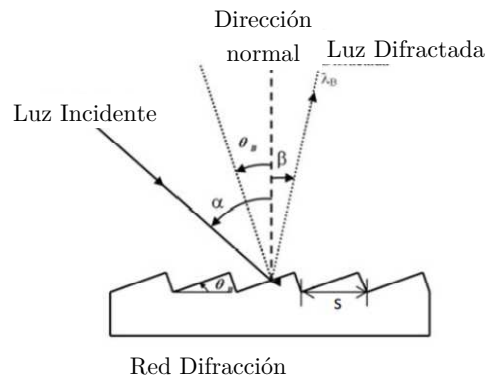
1.5.1.1. Medios de dispersión de la luz

Históricamente el prisma fue el primer elemento óptico utilizado para la dispersión de la luz con fines espectroscópicos. Se basa en la dispersión de la luz al cambiar de medio debido a los diferentes índices de refracción. Según la *Ley de Snell*, la luz cambia su dirección y velocidad al cambiar de medio, siendo estos cambios dependientes de la longitud de onda (Figura 1. 20).[94]



**Figura 1. 20:** dispersión de la luz al atravesar un prisma

Las redes de difracción son hoy en día los elementos ópticos más utilizados para dispersar la luz en los espectrómetros. Se componen de diferentes ranuras paralelas espaciadas una distancia  $s$  y formando un ángulo  $\theta$  con la normal. Un ejemplo de red de difracción se representa en la Figura 1.21.



**Figura 1. 21:** red de difracción

Estos dispositivos utilizan los fenómenos de interferencia y difracción multirrendija para separar las diferentes longitudes de onda. La difracción de la luz que incide en la red con un ángulo  $\alpha$  desde la dirección normal es difractada un ángulo  $\beta$  también desde la dirección normal, cumpliendo estos valores la ecuación 38:

$$m \cdot \lambda = s \cdot (\sin \alpha + \sin \beta) \quad (38)$$

La magnitud  $m$  en esta ecuación representa los órdenes de difracción. Por ejemplo para el orden 0 ( $m = 0$ ) la red de difracción actúa simplemente como un espejo. También cabe destacar que si estas redes presentan superficies cóncavas en lugar de planas pueden actuar también como elemento de enfoque.[94]

Es habitual encontrar la ecuación 38 descrita según el número de surcos  $G$  en lugar de según su separación ( $s$  en la ecuación 38):

$$G \cdot m \cdot \lambda = \sin \alpha + \sin \beta \quad (39)$$

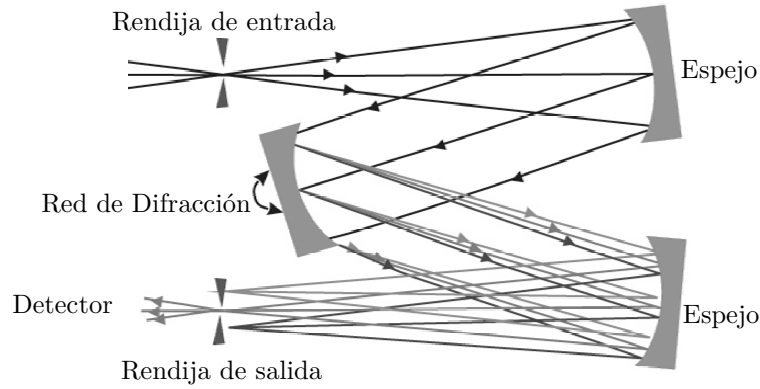
De la derivada de las anteriores ecuaciones es posible deducir la capacidad de dispersión  $D$  o separación angular para dos longitudes de onda que difieren un valor  $d\lambda$ . En este sentido para un orden  $m$  dado y un ángulo de incidencia  $\alpha$  constante se obtiene la ecuación 40, en donde se demuestra que es posible obtener una mejor resolución en órdenes de difracción mayores ( $m$ ), una menor separación entre surcos ( $s$ ) o un mayor número de surcos ( $G$ ).

$$D = \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{s \cdot \cos \beta} = \frac{m \cdot G}{\cos \beta} \quad (40)$$

Los **monocromadores** son equipos que permiten seleccionar una sola longitud de onda con lo cual, si se desea adquirir o barrer en las diferentes longitudes de onda, es necesario mover secuencialmente varios parámetros del sistema y realizar varias medidas. Uno de los monocromadores más habituales es el tipo Czerny-Turner que está representado en la Figura 1. 27. Posee una rendija de entrada en la que se enfoca la luz que quiere analizarse. La rendija se encuentra en el plano focal del primer espejo, consiguiendo reflejarla como haces paralelos en la red de difracción. Según la colocación de dicha red, cierta longitud de onda será refractada hacia el segundo espejo. La rotación de la red de difracción permite seleccionar la longitud de onda deseada. Por último, el segundo espejo enfoca el haz de luz con la longitud de onda seleccionada en la rendija de salida. Tras la rendija de salida habría que situar uno de los detectores que se explican más adelante. Como puede verse en la figura, si la rendija de salida se abriese más y se colocase un detector de superficie, el monocromador pasaría a considerarse espectrógrafo puesto que se podría adquirir un cierto rango de longitudes de onda. En la presente Tesis Doctoral se utiliza este tipo de disposición en ambas variantes: monocromador y espectrógrafo.



### 1.5. Detección espectrométrica



**Figura 1. 22:** monocromador diseño Czerny-Turner

Mientras que los monocromadores son analizadores secuenciales, los **policromadores** incluyen varios detectores y permiten adquirir varias longitudes de onda discretas simultáneamente. Sin embargo, como veremos a continuación, los policromadores suelen presentar unas longitudes de onda predeterminadas que no pueden modificarse.

Uno de los policromadores más utilizados es el policromador diseño Paschen-Runge, representado en la Figura 1. 23. En este tipo de policromadores la luz entra por una rendija de entrada y alcanza la red de difracción que, en este caso, es cóncava. Las diferentes longitudes de onda se ven entonces dispersadas en los diferentes ángulos. Se colocan rendijas de salida y detectores en los ángulos correspondientes a las longitudes de onda de interés con lo cual es posible la detección simultánea de varias líneas de emisión. Como puede verse en la figura todos los elementos de esta configuración (rendijas de entrada y salida, red de difracción y detectores) están colocados en el denominado “círculo de Rowland”.

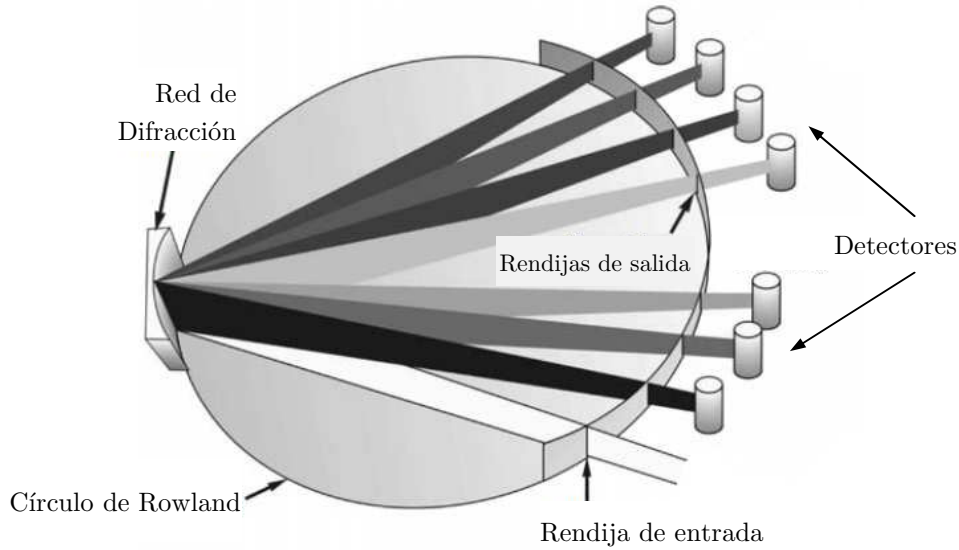


Figura 1. 23: policromador diseño Paschen-Runge

#### 1.5.1.2. Detectores

La detección es la última fase en el instrumental espectroscópico tras la dispersión de la luz en sus distintas longitudes de onda. Los detectores más comunes son el fotomultiplicador (photomultiplier o PMT) y los de acoplamiento de carga (charge-coupled device o CCD). Ambos han sido utilizados en algún momento del presente trabajo así que serán explicados a continuación.

Un **tubo fotomultiplicador** (representado en la Figura 1. 24) está formado por un fotocátodo inicial, una serie de dínodos sometidos a diferentes voltajes y un ánodo final. El principio de funcionamiento de estos dispositivos reside en la generación de una cascada de electrones cada vez que un fotón incide en el fotocátodo. Cuando la luz monocromática incide en el fotocátodo, éste libera fotoelectrones que son atraídos por el primer dínodo. Cuando llegan a él, se liberan electrones secundarios que son atraídos por el segundo dínodo que también generará electrones secundarios consiguiéndose, tras varios dínodos, una cascada de electrones. Finalmente, los electrones son recogidos en el ánodo final donde se mide la corriente resultante. Este dispositivo tiene un amplio rango lineal y muy buena sensibilidad. Sin embargo, tiene un solo canal y sólo puede medir una longitud de onda cada vez. Las medidas con el fotomultiplicador han de ser secuenciales.

### 1.5. Detección espectrométrica

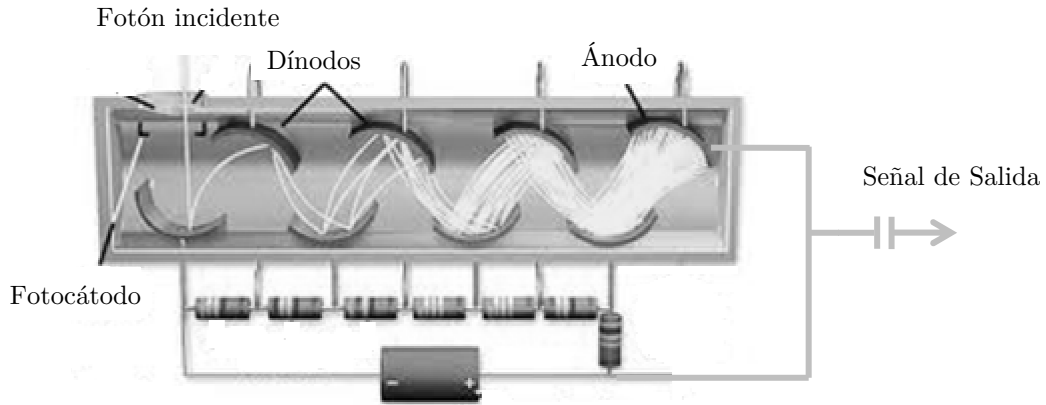


Figura 1. 24: esquema de un tubo fotomultiplicador

Los **detectores CCD** consisten en una matriz de píxeles formados por condensadores MOS de material semiconductor. Cuando los fotones inciden en los píxeles de esa matriz se generan pares electrón-hueco. La carga acumulada se lee de forma secuencial para finalmente obtener la imagen final mediante el tratamiento electrónico de la señal. Los fotones de cada longitud de onda colisionan en una columna diferente, siendo necesario sumar las intensidades de todos los píxeles de una columna para poder obtener un espectro de emisión. Un esquema de una CCD está representado en la Figura 1. 25. Este tipo de detectores tienen un rango lineal menor que los PMT y un tiempo de lectura bastante mayor. Al ser una matriz de píxeles, una CCD permite hacer medidas de un rango preciso de longitudes de onda proporcionando una mayor versatilidad. Dicho rango de longitudes de onda viene definido por el tamaño de la CCD y la configuración del espectrógrafo (red de difracción, distancia focal...).

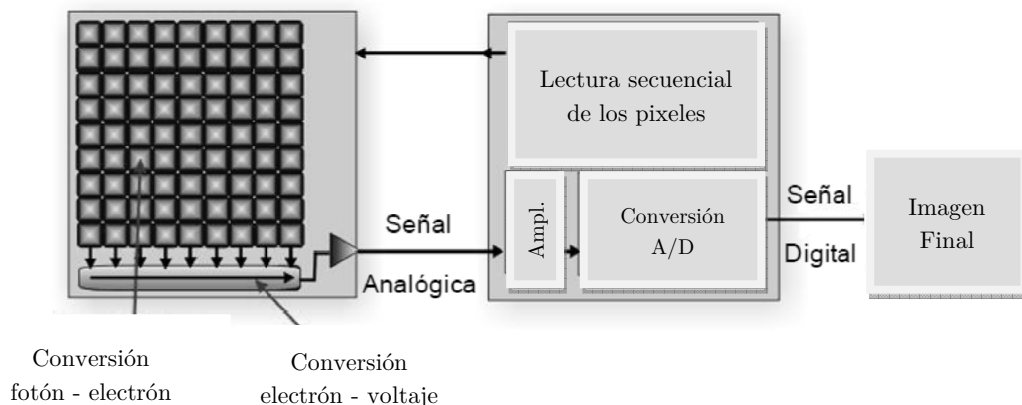


Figura 1. 25: esquema explicativo de un detector tipo CCD

Existe una variación de los detectores CCD para conseguir una mayor sensibilidad mediante la amplificación electrónica de la señal incidente. Este tipo de dispositivos se denominan CCD intensificadas o simplemente iCCD. El sistema de amplificación consiste en un fotocátodo donde los fotones incidentes liberan electrones y una placa microcanal (MCP) que genera electrones secundarios.

### **1.5.2. Espectrometría de masas (MS)**

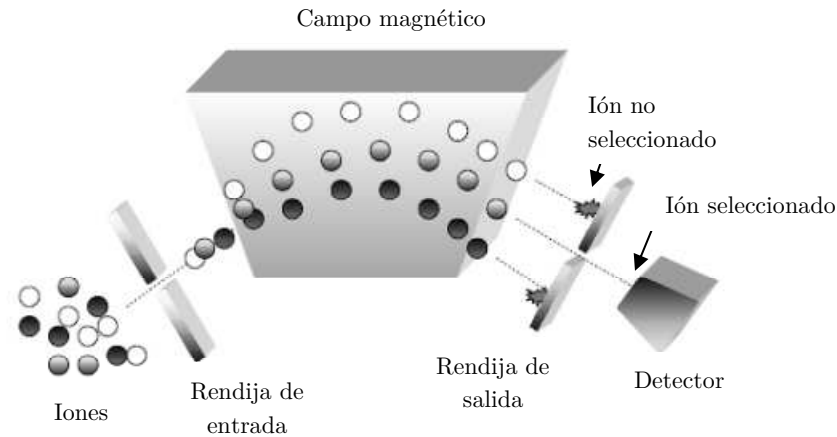
Cuando los átomos arrancados de la muestra son además ionizados por ejemplo mediante descargas luminiscentes, es posible detectarlos y analizarlos a través de técnicas de espectrometría de masas. Estas técnicas se basan en la separación y detección de los iones producidos en la fuente de ionización (en nuestro caso el plasma GD) según su relación masa/carga obteniéndose información elemental, molecular e isotópica. Contrariamente a la espectroscopía de emisión óptica, en la espectrometría de masas es necesario el transporte físico del material, siendo necesario por tanto una interfase que conduzca los iones hacia el analizador de masas y posteriormente al detector. Los analizadores de masas requieren presiones bajas, del orden de  $10^{-5}$  Torr, mientras que la descarga luminiscente opera a presiones comprendidas entre 0,1 y 10 Torr (que correspondería aproximadamente de 10 a 1000 Pa). En este sentido la interfase es de gran utilidad ya que reduce paulatinamente la presión en sus diferentes zonas. Justo después de la cámara de descarga se coloca el primer cono de la interfase, llamado “sampler” o cono de muestreo. Presenta un pequeño orificio (1 mm) a través del cual se forma un flujo de iones y del gas desde la zona GD (cuya presión es relativamente alta) hasta una zona intermedia. A continuación se encuentra el “skimmer” o cono de extracción junto con las posteriores lentes iónicas que encaminan los iones desde la zona de presión intermedia hasta el analizador de masas, para finalmente alcanzar el detector. A continuación se explican las bases de funcionamiento de los principales analizadores y detectores utilizados en espectrometría de masas.

#### **1.5.2.1. Analizadores de masas**

El primer analizador de masas fue construido alrededor de 1924 y se basaba en el **analizador de sector magnético** utilizado hoy en día. Este tipo de analizadores emplean un campo magnético (generado por imanes permanentes o electroimanes) para dispersar espacialmente los iones de diferente relación masa/carga. Un esquema de los analizadores de sector magnético se representa en la Figura 1. 26 donde se puede observar como la alteración de las

### 1.5. Detección espectrométrica

trayectorias de los diferentes iones debido al campo magnético, consigue que dichos iones alcancen el plano de salida en diferentes posiciones según su relación  $m/z$ . Este analizador es secuencial, sólo es posible detectar los iones con una relación  $m/z$  en cada medida. Por lo tanto, para adquirir un espectro de masas completo debe variarse secuencialmente el campo magnético aplicado.



**Figura 1. 26:** esquema de un analizador de masas de sector magnético

En ocasiones se observa que iones de la misma masa no son igualmente enfocados en el analizador de sector magnético, encontrándose por ello con ciertos problemas de resolución. Para solucionar este problema se incluyó otro sector de enfoque en el analizador dando lugar a los denominados **analizadores de doble enfoque**. En este caso los iones son enfocados primeramente en velocidad por un campo eléctrico y más tarde según su relación masa/carga por el sector magnético. El analizador de doble enfoque puede presentar el campo electrostático antes que el magnético, (esta configuración se denomina Nier-Johnson) o de manera inversa, primero el sector magnético y por último el electrostático.

El **analizador tipo cuadrupolo** cuyo esquema se representa en la Figura 1. 27, consiste en cuatro barras de sección hiperbólica conectadas eléctricamente dos a dos, en pares opuestos. Se les aplica un potencial compuesto de una parte continua y una parte de radiofrecuencia. Como se muestra en el corte transversal de la Figura 1. 27, a uno de los pares de barras se le aplica un voltaje en positivo ( $U + V \cdot \cos(\omega t)$ ), mientras que al otro par se le aplica el mismo voltaje en valor negativo ( $-U - V \cdot \cos(\omega t)$ ). Mediante los parámetros  $U$ ,  $V$  y  $\omega$  se selecciona uno de los iones presentes, que será el que al sintonizar con este voltaje puede atravesar el cuadrupolo llegando finalmente al detector. Para el resto de los iones será imposible atravesar con éxito el analizador de masas

saliéndose de la trayectoria adecuada y colisionando con las barras del cuadrupolo. Este tipo de analizadores son económicos y compactos pero obviamente precisan de análisis secuenciales. Solamente es posible adquirir los iones pertenecientes a una relación  $m/z$  en cada medida por tanto se necesitan varias medidas para realizar un barrido en masas y conseguir el espectro de masas completo.

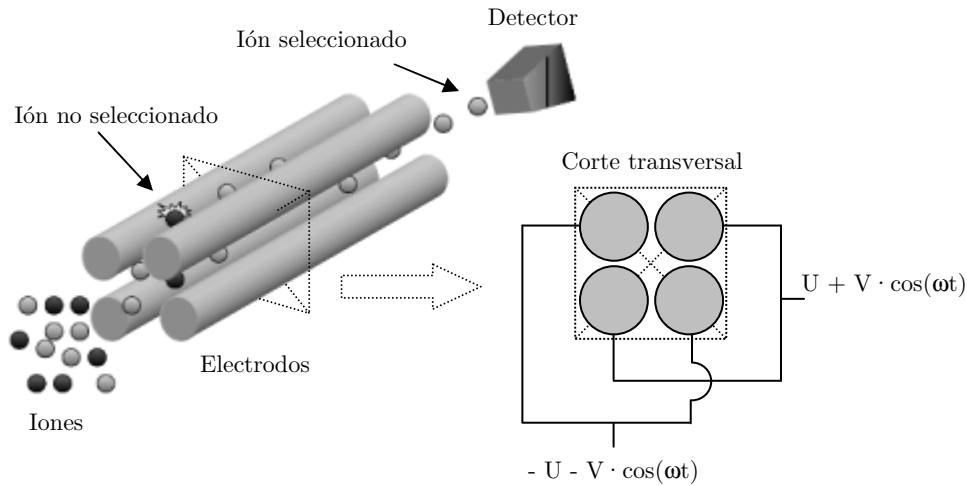
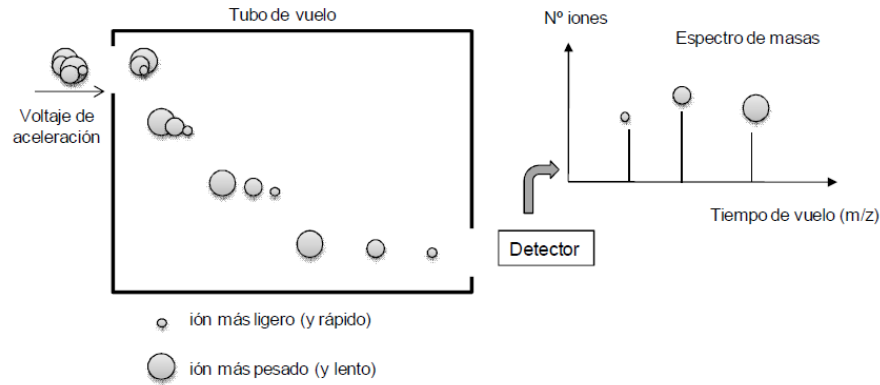


Figura 1. 27: esquema del analizador de masas tipo cuadrupolo

El **analizador tipo tiempo de vuelo** (también denominado TOF por sus siglas en inglés “*time of flight*”), al contrario que los anteriores, no precisa de un análisis secuencial, ya que utiliza la separación de los iones en base al tiempo consumido por éstos en alcanzar el detector. En este analizador los iones se extraen simultáneamente del plasma para luego analizarlos sucesivamente en el tubo de vuelo. Este análisis cuasi-simultáneo se realiza en poco tiempo lo que lo convierte en un analizador adecuado para muestras con capas delgadas, cuyas concentraciones en profundidad varían rápidamente. Los iones generados en el plasma llegan mediante la interfase a la región inicial del analizador TOF en donde se les aplica un pulso eléctrico (típicamente de entre  $10^3$  y  $10^4$  V) creando paquetes discretos de iones que son enviados hacia el interior del tubo de vuelo. El tubo de vuelo es una zona a baja presión y libre de campos en donde los paquetes de iones que, gracias al pulso eléctrico, entran con igual energía cinética vuelan hacia el detector. Debido a la misma energía cinética inicial los iones se separan alcanzando el detector primero los más ligeros y por último los más pesados. La medida del tiempo necesario por los iones para alcanzar el detector proporciona el espectro completo de masas, como está esquematizado en la figura Figura 1. 28.

## 1.5. Detección espectrométrica



**Figura 1. 28:** esquema de funcionamiento del analizador tipo tiempo de vuelo

El principio de funcionamiento del TOF se resume en la Ecuación 39: los iones de igual carga ( $z$ ) adquieren la misma energía cinética ( $E_c$ ) al entrar en el tubo de vuelo tras la aplicación de un pulso de voltaje  $V$ , lo cual implica que su velocidad ( $v$ ) dependerá de su masa ( $m$ ).

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot V \quad (41)$$

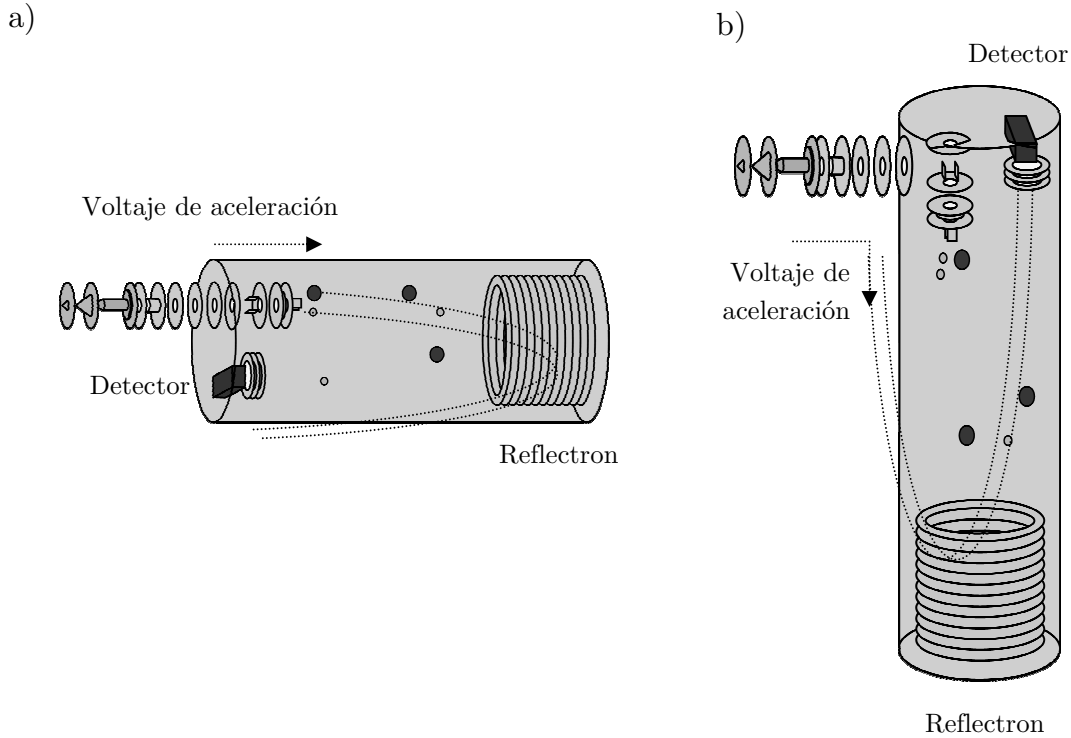
Teniendo en cuenta que los iones recorren un tubo de vuelo de longitud  $L$  en un tiempo  $t$ , la velocidad podría también describirse como  $L/t$ , pudiendo ser relacionado el tiempo consumido por los iones con su masa mediante la ecuación 40.

$$t = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot z \cdot V}} \quad (42)$$

Aunque los iones no son detectados simultáneamente, si son muestreados a la vez obteniéndose un espectro de masas completo en cada pulso de extracción. El tiempo requerido para la adquisición de un espectro completo es del orden de 10 - 100  $\mu s$ , lo que permite generar miles de espectros de masas completos cada segundo, siendo necesaria una rápida y eficiente electrónica de detección.

Uno de los desarrollos más importantes en los analizadores tipo tiempo de vuelo fue la adición del reflectron en los años 70 consiguiéndose una gran mejora en la resolución. Se trata de una región en donde los iones se ven sometidos a un campo retardante para luego ser reflejados. Gracias a este sistema si dos iones de igual masa tienen cierta diferencia de energía cinética, se ven afectados por el

campo del reflectron igualándose sus energías y consiguiendo alcanzar finalmente el detector al mismo tiempo. Existen dos geometrías diferentes en el analizador TOF: la axial (Figura 1. 29-a) en la que el tubo de vuelo está alineado con el haz de iones y la ortogonal en la que el tubo de vuelo se coloca de manera perpendicular (Figura 1. 29-b).



**Figura 1. 29:** analizador de masas tipo tiempo de vuelo en geometría axial (a) y ortogonal (b).

#### 1.5.2.2. Detectores

Una vez separados los iones según su relación masa/carga mediante un analizador, se conducen hasta el detector que se encargará de registrarlos. Los detectores de masas deben soportar las condiciones de vacío en las que operan los analizadores, ser de larga duración y proveer de una discriminación de masas mínima. En ocasiones se requiere también una rápida respuesta temporal, por ejemplo en el caso del analizador tipo tiempo de vuelo es necesaria la distinción entre tiempos de vuelo muy cercanos siendo necesaria una respuesta del orden de los nanosegundos. Los detectores de masas más utilizados son la placa microcanal (*microchannel plate* o MCP), el multiplicador de electrones de dínodos discretos y la copa de Faraday.

La **placa microcanal** es una distribución homogénea de multiplicadores de electrones (Figura 1. 30). Cuando una partícula colisiona con sus paredes se



### 1.5. Detección espectrométrica

genera un electrón que será acelerado por el tubo. Las colisiones de un electrón con las paredes del microcanal consiguen generar una cascada de electrones secundarios que se propagan amplificando la señal inicial. Este detector posee una alta ganancia (del orden de  $10^6$ ) y una excelente respuesta temporal (del orden de los picosegundos) lo cual lo hace perfecto para su acoplamiento a un analizador de tipo tiempo de vuelo.



Figura 1. 30: esquema de un detector MCP

El **multiplicador de electrones de dínodos discretos** es otro de los detectores más utilizados en espectrometría de masas ya que presenta una alta ganancia (hasta de  $10^8$ ). Consiste en un grupo de dínodos con diferente potencial, en los que se multiplicarán los electrones por efecto cascada (Figura 1. 31). El primer electrón se genera en el primer dínodo tras la colisión de un ión, el electrón se ve atraído por el siguiente dínodo multiplicándose en su superficie y generándose cascadas de electrones que generan una señal final amplificada.

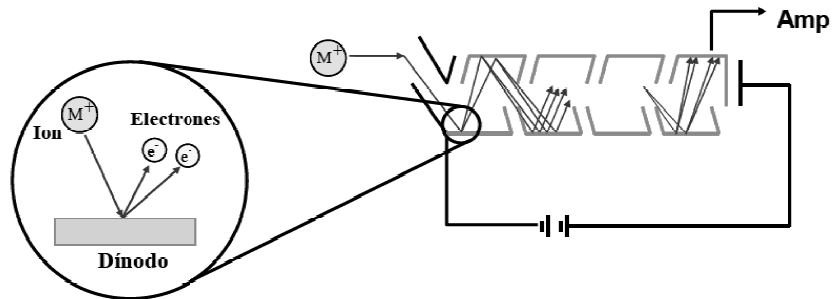
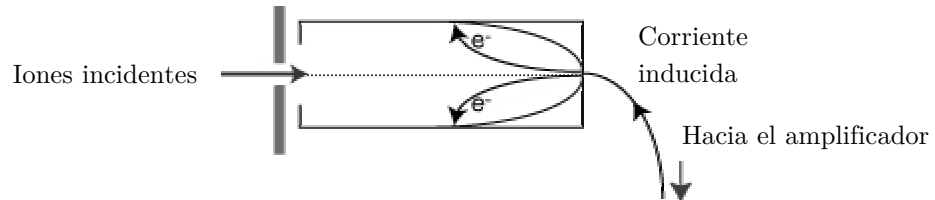


Figura 1. 31: esquema de un detector de dínodos discretos

Los detectores de **copa de Faraday** son sencillos y estables pero proporcionan una baja sensibilidad y no hay control sobre la ganancia en la señal. Consiste en un solo electrodo en forma de copa en el cual colisionan los iones generándose en él electrones secundarios (Figura 1. 32). Estos electrones emiten una corriente que se amplifica e interpreta.



**Figura 1. 32:** esquema del detector copa de Faraday

## *1.5. Detección espectrométrica*

## *Introducción*

## 1.6. Bibliografía

1. M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, Wiley, 1994.
2. P.M. Bellan, *Fundamentals of Plasma Physics*, Cambridge University Press, 2008.
3. R. Fitzpatrick, *The Physics of Plasmas*, Second Editions, 2008.
4. J.A.C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VHC, 2002.
5. U. Fantz, *Basics of plasma spectroscopy*. Plasma Sources Science & Technology, 2006, **15**(4), S137.
6. J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2004, **59**(2), 147.
7. D.W. Hahn and N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*. Applied Spectroscopy, 2012, **66**(4), 347.
8. R.E. Russo, T.W. Suen, A.A. Bol'shakov, J. Yoo, O. Sorkhabi, X. Mao, J.J. Gonzalez, D.Oropeza, and V. Zorba, *Laser plasma spectrochemistry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, **26**(8), 1596.
9. G. Love and V.D. Scott, *Electron probe microanalysis using soft X-rays - a review. part 1: Instrumentation, spectrum processing and detection sensitivity*. Journal of Microscopy-Oxford, 2001, **201**, 1.
10. Th. Nelis and R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Cambridge (UK), 2003.
11. B. Fernandez, R. Pereiro, and A. Sanz-Medel, *Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers - A review*. Analytica Chimica Acta, 2010, **679**(1-2), 7.
12. N.H. Turner, *X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy (Reprinted from Analytical Instrumentation Handbook, Second Edition, Revised and Expanded, pg 863, 1997)*. Applied Spectroscopy Reviews, 2000, **35**(3), 203.
13. J. Pisonero and D. Gunther, *Femtosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Fundamentals And Capabilities For Depth Profiling Analysis*, Mass Spectrometry Reviews, 2008, **27**(6), 609.
14. J. Pisonero, B. Fernandez, and D. Gunther, *Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, **24**(9), 1145.
15. J.R. Bacon, J.C. Greenwood, L. Van Vaeck, and J.G. Williams, *Atomic spectrometry update, Atomic mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, **19**(8), 1020.
16. R. Pereiro, A. Sola-Vazquez, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, J.M. Costa and A. Sanz-Medel, *Present and future of glow discharge - Time of flight mass*

- spectrometry in analytical chemistry*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2011, **66**(6), 399.
17. J.R. Roth, *Industrial plasmas engineering, Volumen 1: principles*, IOP publishing, 2001.
  18. J.W. Coburn and E. Kay, *New Technique For Elemental Analysis Of Thin Surface Layers Of Solids*, Applied Physics Letters, 1971, **19**(9), 350.
  19. R.K. Marcus, *Operation Principles And Design Considerations For Radiofrequency Powered Glow-Discharge Devices - A Review*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1993, **8**(7), 935.
  20. A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels and J. Van der Mullen, *Gas discharge plasmas and their applications*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2002, **57**(4), 609.
  21. M.R. Winchester and R. Payling, *Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2004, **59**(5), 607.
  22. P. Belenguer and J.P. Boeuf, *Transition Between Different Regimes Of Rf Glow-Discharges*, Physical Review A, 1990, **41**(8), 4447.
  23. A. Bogaerts and R. Gijbels, *Similarities and differences between direct current and radio-frequency glow discharges: a mathematical simulation*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, **15**(9), 1191.
  24. A. Bogaerts and R. Gijbels, *Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1998, **53**(1), 1.
  25. A. Bogaerts and R. Gijbels, *Modeling Of Metastable Argon Atoms In A Direct-Current Glow-Discharge*, Physical Review A, 1995, **52**(5), 3743.
  26. A. Bogaerts and R. Gijbels, *The Role Of Fast Argon Ions And Atoms In The Ionization Of Argon In A Direct-Current Glow-Discharge - A Mathematical Simulation*, Journal of Applied Physics, 1995, **78**(11), 6427.
  27. M.K. Levy, D. Serxner, A.D. Angstadt, R.L. Smith and K.R. Hess, *Optical Investigations Of Excitation Processes Responsible For Ionized Sputtered Species In A Low-Pressure, Low Current, Coaxial Geometry Glow-Discharge*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1991, **46**(2), 253.
  28. E.B.M. Steers and R.J. Fielding, *Charge-Transfer Excitation Processes In The Grimm Lamp*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1987, **2**(2), 239.
  29. W. Grimm, *New Glow Discharge Lamp For Optical Emission Spectral Analysis*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1968, **B23**(7), 443.
  30. R.K. Marcus, A.B. Anfone, W.D. Luesaiwong, T.A. Hill, D. Perahia and K. Shimizu, *Radio frequency glow discharge optical emission spectroscopy: a new weapon in the depth profiling arsenal*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, **373**(7), 656.
  31. R.K. Marcus and J.A.C. Broekaert, *Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy*. Wiley, 2003.
  32. Pisonero, J., et al., *Depth profiling with modified dc-Grimm and rf-Grimm-type glow discharges operated with high gas flow rates and coupled to a high-*

## 1.6. Bibliografía

- resolution mass spectrometer*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, **382**(8): p. 1965-1974.
33. J. Pisonero, J.M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *A radiofrequency glow-discharge-time-of-flight mass spectrometer for direct analysis of glasses*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, **379**(4), 658.
  34. C. Gonzalez-Gago, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *An ion source for radiofrequency-pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2012, **76**, 159.
  35. B. Fernandez, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel., *Investigations of the effect of hydrogen, nitrogen or oxygen on the in-depth profile analysis by radiofrequency argon glow discharge-optical emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, **18**(2), 151.
  36. A. Martin, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel., *Hydrogen effects on copper, zinc and nickel atomic emission lines in argon radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008, **63**(6), 692.
  37. S. Mushtaq, E.B.M. Steers, J.C. Pickering and V. Weinstein., *Effects of traces of oxygen on Grimm-type glow discharges in argon*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, **26**(4), 766.
  38. S. Mushtaq, E.B.M. Steers, J.C. Pickering, T. Gusarova, P. Smid, V. Weinstein, *Asymmetric charge transfer involving the ions of added gases (oxygen or hydrogen) in Grimm-type glow discharges in argon or neon*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, **27**(8), 1264.
  39. D. Alberts, L. Therese, P. Guillot, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, P. Belenguer and M. Ganciu, *Improvement of the analytical performance in RF-GD-OES for non-conductive materials by means of thin conductive layer deposition and the presence of a magnetic field*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, **25**(8), 1247.
  40. B. Fernandez, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel., *The effect of thin conductive layers on glass on the performance of radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, **20**(5), 462.
  41. L. Therese, Z. Ghalem, P. Guillot, P. Belenguer, *Improved voltage transfer coefficients for nonconductive materials in radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **386**(1), 163.
  42. R. Feynman and R.B. Leighton, *Física Vol II: Electromagnetismo y materia*, Addison-Wesley, 1987.
  43. J.R. Reitz, F.J. Milford, and R.W. Christy, *Foundations of electromagnetic theory*, Addison-Wesley, 1979.
  44. Z. Popovic and B.D. Popovic, *Introductory electromagnetics*, Prentice-Hall, 1999.

45. J.C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, Macmillan and Co., 1873.
46. M.A. Plonus, *Electromagnetismo aplicado*, Editorial Reverté, 1982.
47. M.A. Hassouba, *Effect of the magnetic field on the plasma parameters in the cathode fall region of the DC-glow discharge*, European Physical Journal-Applied Physics, 2001, **14**(2), 131.
48. J.J. Lai, Q.M. Chen, and J.L. Qiu, *The effect of various magnetic field configurations on a hollow-cathode discharge*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2000, **33**(15), 1785.
49. J. Li, Q.M. Chen, and Z.G. Li, *Monte-Carlo simulation of electron motion in the cathode region of a magnetron glow-discharge in argon*, Journal of Physics D-Applied Physics, 1995, **28**(4), 681.
50. J. Li, Q.M. Chen, and Z.G. Li, *Simulation of ionization in a magnetron-like glow-discharge*, Journal of Physics D-Applied Physics, 1995, **28**(6), 1121.
51. H.L. Wei, Z.L. Liu, Z.G. Li, Q.G. Zheng, *Theoretical investigation of electron-neutral atom collision process and electron transport parameters in dc glow discharge of plasma with a transverse magnetic field*, Acta Physica Sinica-Overseas Edition, 1996, **5**(7), 520.
52. H.L. Wei, Z.L. Liu, D.M. Liu, B.M. Yu, *Electron energy and angular distribution of electrons in a helium DC glow discharge cathode sheath with transverse magnetic fields*, Vacuum, 1996, **47**(2), 167.
53. A.R. Raghani, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, *Spectroscopic evaluation of a miniature microcavity cylindrical magnetron source for atomic emission spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 1996, **50**(3), 417.
54. R. Simonneau and R. Sacks, *Radial emission profiles for a hollow cathode glow-discharge in an axial magnetic field*, Applied Spectroscopy, 1989, **43**(1), 141.
55. M.J. Heintz and G.M. Hieftje, *Design and characterization of a planar magnetron radiofrequency glow-discharge source for atomic emission spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1995, **50**(9), 1109.
56. A.I. Saprykin, J.S. Becker, and H.J. Dietze, *Optimization of an rf-powered magnetron glow discharge for the trace analysis of glasses and ceramics*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1996, **355**(7-8), 831.
57. M.J. Heintz, D.P. Mayers, P.P. Mahoney, G.Q. Li and G.M. Hieftje, *Radiofrequency powered planar magnetron glow-discharge as a source for time-of-flight elemental mass-spectrometry*, Applied Spectroscopy, 1995, **49**(7), 945.
58. S. Zhan, T.H. Woodrum, K. Dehghan, S. Brewer and R. Sacks, *Sputtering behavior of a magnetron glow-discharge device*, Applied Spectroscopy, 1992, **46**(5), 749.
59. M. Chen, J.S. Ren, H.B. Ra, G.S. Zhang, *Some characteristics of a new planar glow-discharge source with and without magnetic field*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1997, **52**(8), 1161.
60. D.A. Cremers, and L.J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, Wiley, 2006.



## 1.6. Bibliografía

61. M. Baudelet, and B.W. Smith, *The first years of laser-induced breakdown spectroscopy*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, **28**(5), 624.
62. D. Glick and R.C. Rosan, *Laser Microprobe For Elemental Microanalysis Application In Histochemistry*, Microchemical Journal, 1966, **10**(1-4), 393.
63. R.C. Rosan , M.K. Healy, and W.F. McNary, *Spectroscopic Ultramicroanalysis With A Laser*, Science, 1963, **142**(358), 236.
64. H. Moenke and L. Moenke-Blankenburg, *Laser Micro-Spectrochemical Analysis*, Crane Russak, 1973.
65. H. Abramczyk, *Introduction to laser spectroscopy*, Elsevier, 2005.
66. J.P. Singh and S.N Thakur, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Elsevier, 2007.
67. J.D.Winefordner, I.B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B.W. Smith and N. Omenetto, *Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, **19**(9), 1061.
68. A.A. Sysoev, *Can laser-ionisation time-of-flight mass spectrometry be a promising alternative to laser ablation/inductively-coupled plasma mass spectrometry and glow discharge mass spectrometry for the elemental analysis of solids?* European Journal of Mass Spectrometry, 2002, **8**(3), 213.
69. V. Margetic, K. Niemax, and R. Hergenroder, *Application of femtosecond laser ablation time-of-flight mass spectrometry to in-depth multilayer analysis*, Analytical Chemistry, 2003, **75**(14), 3435.
70. J.H. Barnes, G.D: Schilling, G.M. Gieftje, R.P. Sperline, M.B. Denton, C.J. Barinaga, D.W. Koppenaar, *Use of a novel array detector for the direct analysis of solid samples by laser ablation inductively coupled plasma sector-field mass spectrometry*, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2004, **15**(6), 769.
71. D. Gunther and B. Hattendorf, *Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2005, **24**(3), 255.
72. M. Csele, *Fundamentals of light sources and lasers*, Wiley, 2004.
73. H. Haken, *Laser light dynamics*. North-Holland physics publishing, 1986.
74. W.S.C. Chang, *Principles of laser and optics*, C.U. Press, 2005.
75. W. Koechner and M. Bass, *Solid-State Lasers: A Graduate Text*, Springer, 2003.
76. M.J. Weber, *Handbook of lasers*, CRC press, 2001.
77. 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, 1998, **53**(5), 723.
78. K. Mikami, S. Motokoshi, M. Fujita, T. Somekawa, T. Jitsunoand K. Tanaka, *Temperature Dependences of Laser Induced Plasma Thresholds and Periodic Structures by Nanosecond Infrared Laser for Copper, Iron, and Chrome*, Applied Physics Express, 2012, **5**(6), 062701.

79. R.E. Russo, X.L. Mao, J. Gonzalez, J. Yoo, *Femtosecond Versus Nanosecond Laser Pulse Duration for Laser Ablation Chemical Analysis*, Spectroscopy, 2013, **28**(1), 24.
80. D.W. Hahn and 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*, Applied spectroscopy, 2010, **64**(12), 335.
81. C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga., *Laser induced breakdown spectroscopy*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, **18**(3), 463.
82. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi and G. Cristoforetti, *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2002, **57**(7), 1115.
83. G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2004, **59**(12), 1907.
84. I.B. Gornushkin, M. Clara, B.W. Smith, J.D. Winefordner, U. Panne and R. Niessner, *Time-resolved resonance shadow imaging of laser-produced lead and tin plasmas*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1997, **52**(11), 1617.
85. M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi and O. Mikami, *Effect Of Laser Energy And Atmosphere On The Emission Characteristics Of Laser-Induced Plasmas*, Applied Spectroscopy, 1993, **47**(10), 1659.
86. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier and G. Mourou, *Laser-Induced Breakdown By Impact Ionization In SiO<sub>2</sub> With Pulse Widths From 7 ns to 150 fs*, Applied Physics Letters, 1994. **64**(23), 3071.
87. N. Konjevic, *Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines; Present status and applications*, Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 1999, **316**(6), 339.
88. A.P. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman and Hall, 1988.
89. H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1964.
90. H.R. Griem, *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Press, 1974.
91. J.A. Aguilera and C. Aragon, *Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008, **63**(7), 784.
92. L.J. Radziemski, T.R. Loree, D.A. Cremers and N.M. Hoffman, *Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry Of Aerosols*, Analytical Chemistry, 1983, **55**(8), 1246.
93. C. Aragon and J.A. Aguilera, *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008, **63**(9), 893.
94. J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley and sons, 2004.





# 2

ESTIMULACIÓN DEL PLASMA GD  
MEDIANTE CAMPOS MAGNÉTICOS:  
EVALUACIÓN ANALÍTICA EN  
EQUIPOS COMERCIALES DE  
ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN  
ÓPTICA Y ESPECTROMETRÍA DE  
MASAS

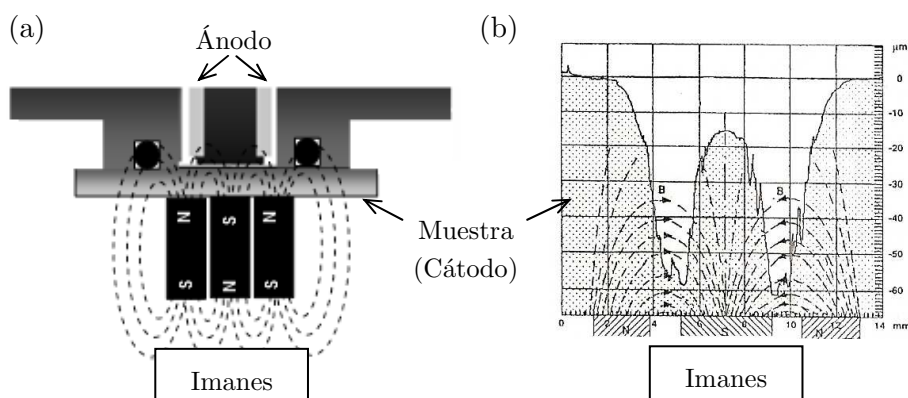


## 2.1. Introducción y objetivos

La descarga luminiscente de radiofrecuencia es hoy en día una técnica analítica de gran versatilidad que permite la caracterización directa de la composición elemental de materiales sólidos, tanto homogéneos como con capas. La rf-GD se ha estudiado en su acoplamiento tanto a espectrómetros de emisión óptica como de masas, obteniendo con ambas combinaciones buenos resultados analíticos. Sin embargo se siguen buscando estrategias que permitan mejorar las prestaciones de esta técnica. En este sentido, la aplicación de campos magnéticos externos es una estrategia sencilla que, debido a su efecto en los electrones presentes en el plasma, podría proporcionar interesantes mejoras en los límites de detección y sensibilidad. Hasta el momento se han estudiado diferentes configuraciones para la aplicación de un campo magnético externo sin existir comercialmente a día de hoy un dispositivo compacto que permita su aplicación de manera sencilla.

Diferentes grupos de investigación han realizado estudios relacionados con las descargas luminiscentes asistidas por campos magnéticos, tanto con detección por espectrometría de masas como por espectroscopía de emisión óptica. Por ejemplo, el grupo de investigación del profesor G. Hieftje ha publicado varios estudios con cámaras de descarga tipo Grimm en los que se colocaron imanes permanentes de aleaciones de Nd-Fe-B o Sm-Co tras la muestra o cátodo.[1-3] Como puede observarse en la Figura 2.1-a, la colocación de imanes tras el cátodo en este tipo de configuración presenta un campo magnético en el plasma dependiente de la muestra analizada, ya que esta se coloca de manera intermedia y podría apantallar la intensidad del campo magnético. Por tanto se alcanzarían campos magnéticos más bajos en el plasma cuando se analizan muestras de grosor más elevado. Además, se ha comprobado que el arrancado de material no sólo aumenta con la aplicación del campo sino que no es homogéneo en el área bombardeada, debido a la distribución de las líneas de campo magnético entre los polos, también representadas en la Figura 2.1-a. Este efecto irregular del arrancado genera cráteres no homogéneos como los representados en la Figura 2.1-b, extraída de uno de los trabajos de Saprikin y colaboradores, en el que también han utilizado este tipo de configuraciones [4]. En cuanto a las señales analíticas, al aplicar los imanes tras la muestra se obtuvieron incrementos tanto en las intensidades de emisión (OES) como en las señales iónicas (MS). En ambos acoplamientos se observa una dependencia del efecto del campo magnético aplicado con la presión en la cámara, obteniéndose mayores efectos en las presiones más bajas (por debajo de 100 Pa) y las muestras más delgadas (en torno a 1 mm de grosor). Sin embargo, en el mejor de los casos solamente se observaron incrementos en las intensidades analíticas

de hasta un factor 2. Como resultado, en estos trabajos se cita la “descarga tipo magnetrón” (*i.e.* asistida por campos magnéticos) como una estrategia no tanto para mejorar la sensibilidad y límites de detección de la técnica sino para ampliar su rango de aplicación. Es decir, las presiones bajas que habitualmente producen intensidades demasiado débiles se ven incrementadas ligeramente por el campo magnético y, consecuentemente, las condiciones suaves de la descarga (presiones  $< 100$  Pa) pueden ser utilizadas para determinados análisis (muestras sensibles).



**Figura 2. 1:** aplicación de campo magnético a una cámara de descarga luminiscente con configuración tipo Grimm mediante la colocación de imanes tras la muestra o cátodo (a) esquema del sistema experimental (b) detalle del arrancado irregular en la muestra.

El incremento de las señales detectadas debido a la presencia del campo magnético externo en la descarga luminiscente operada a bajas condiciones de presión se ha atribuido a diferentes causas, que se detallan a continuación. Por ejemplo Raghani et al.[5] y Simonneau et al.[6] en sus estudios de una descarga luminiscente de cátodo hueco asistida por campos magnéticos, relacionan el efecto de dichos campos con los fenómenos de transporte y una consecuente disminución de la difusión ambipolar hacia las paredes. Por otro lado, en varios artículos se cita un incremento en el arrancado del material debido al campo magnético y una vez más este efecto es más notable en presiones bajas (en estos estudios la presión más baja se encuentra en torno a 100 Pa).[1, 4, 7, 8] La dependencia con la presión se atribuye en este caso a los diferentes procesos del plasma para generar los iones de argón que, posteriormente, bombardean la muestra. En estos artículos se cita un predominio de procesos de impacto electrónico en bajas presiones, mientras que los procesos Penning cobran importancia a medida que la presión aumenta. [4, 8, 9] De esta forma se relaciona el efecto del campo magnético con los procesos en los que se involucran electrones, pues son estas partículas las más afectadas por el campo.



## 2.1. Introducción y objetivos

Por otra parte, en las descargas luminiscentes sometidas a campos magnéticos externos la producción y el transporte de los iones formados a partir del gas de la descarga (argón) se reducen. De esta manera se disminuye la probabilidad de que ocurran interferencias espectrales debidas a la presencia de especies poliatómicas de argón en espectrometría de masas. [4, 10]

Hasta el momento la mayor parte de los trabajos publicados en relación a las descargas luminiscentes asistidas por campos magnéticos se han llevado a cabo en descargas generadas mediante corriente continua (dc-GD). Existen estudios en los que se asegura una alta similitud entre el efecto que el campo magnético puede producir en las descargas generadas por corriente continua y en las generadas mediante radiofrecuencia. Sin embargo los trabajos publicados sobre rf-GD asistida por campos magnéticos son poco numerosos en comparación a los publicados sobre dc-GD. [1, 9] Además, los estudios existentes relativos a las descargas de radiofrecuencia utilizaron la configuración denominada axial, en la cual (como se ha descrito en párrafos anteriores) la colocación de los imanes tras la muestra produce una dependencia de los resultados con el grosor del material. Esta configuración produce además un arrancado irregular del material, que perjudicaría las aplicaciones de la técnica a la obtención de perfiles de concentración con resolución en profundidad y por tanto al análisis de materiales multicapa.[1, 3, 9, 11]

El objetivo principal de este capítulo es el diseño de un nuevo sistema de rf-GD asistida por campos magnéticos y su evaluación espectroscópica en un sistema comercial de rf-GD-OES y en un prototipo de rf-GD-TOFMS. Se busca construir un diseño que aplique un campo magnético lo más intenso posible y de manera transversal (perpendicular al campo eléctrico). Al aplicar un campo magnético homogéneo y cuyas líneas de campo son paralelas a la superficie de la muestra podría ser posible alterar el plasma GD sin perjudicar el arrancado de la muestra, lo cual permitiría su aplicación al análisis de muestras con recubrimientos. Además, se busca desarrollar un sistema de estimulación magnética que sea compacto, lo cual permitiría su aplicación en sistemas comerciales. En este sentido se proponen dos configuraciones de estimulación magnética y se evalúan sus efectos en los procesos de emisión e ionización/transporte en el plasma GD. Complementariamente se evaluará su efecto en el arrancado de material en la muestra (cátodo) y en la resolución en profundidad.

## 2.2. Instrumentación

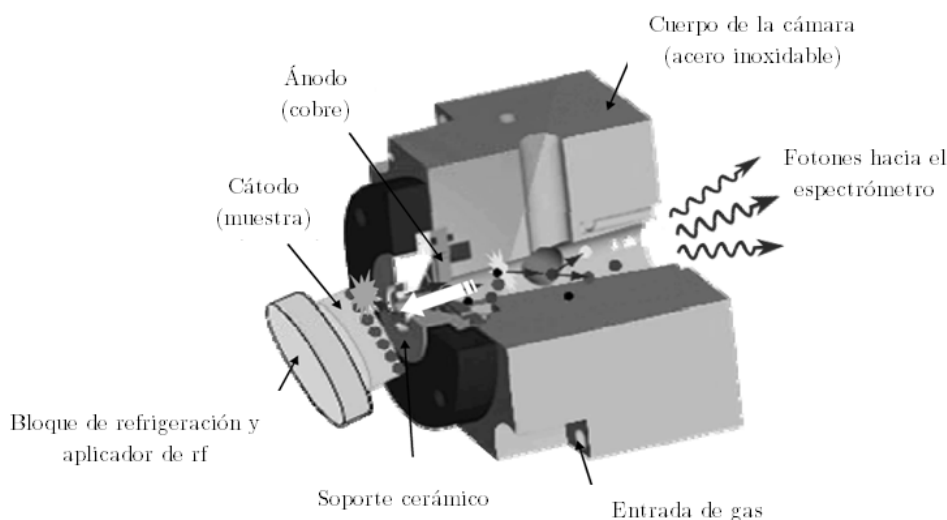
En este capítulo se investiga la aplicación de campos magnéticos a descargas luminiscentes generadas mediante radiofrecuencia (rf-GD). En particular se utiliza un equipo comercial rf-GD-OES y un prototipo rf-GD-TOF-MS. A continuación se describen detalladamente ambos equipos así como los dispositivos utilizados para la aplicación de los campos magnéticos.

### 2.2.1. Equipo comercial rf-GD-OES

Las medidas de la emisión del plasma rf-GD se han llevado a cabo en el equipo comercial “JY 5000 RF” fabricado por Horiba Jobin Yvon (Francia). La cámara de descarga donde se genera el plasma es de tipo Grimm (descrita anteriormente en el apartado 1.3.5). Consiste en un ánodo de cobre en el interior del cual se confina el plasma, restringiendo la zona de la superficie de la muestra que se somete al bombardeo a un círculo de diámetro igual al del cilindro del ánodo (4 mm aproximadamente). La muestra, colocada exteriormente, actúa como cátodo por estar en contacto con un disco conductor al que se le aplica directamente un voltaje en forma de radiofrecuencia (13,56 MHz). El generador incluido en este equipo permite aplicar una potencia máxima de 150 W. Además se emplea un circuito sintonizador y una unidad de control que permiten ajustar la impedancia del sistema a  $50 \Omega$  de salida del generador, consiguiendo reducir en lo posible la potencia reflejada. El equipo lleva incorporada una fuente alternativa de corriente continua capaz de aplicar un voltaje máximo de -1500 V. Sin embargo, en la presente Tesis Doctoral, únicamente se ha utilizado la fuente de corriente alterna de radiofrecuencia.

El disco aplicador de la radiofrecuencia sirve también para la refrigeración de la muestra mediante la circulación de una mezcla agua/etanol por su interior. Entre ánodo y cátodo (muestra) existe un soporte cerámico que mantiene una distancia constante entre ellos de unos 0,08 mm. Además, todo ello se sujeta al cuerpo del equipo mediante una pieza de plástico con tornillos pasantes. El cuerpo de la cámara de descarga posee una única entrada para el gas plasmógeno (por ejemplo argón) y dos conexiones para bombas rotatorias: una de ellas hace vacío directamente en el tubo de la descarga, y la otra lo hace en el espacio comprendido entre la cerámica y el ánodo. Se representa un esquema de dicha cámara en la Figura 2.2.

## 2.2. Instrumentación



**Figura 2.2:** esquema de la cámara de descarga tipo Grimm utilizada en el equipo JY 5000 rf

Como analizador de la emisión espectral del plasma rf-GD se utiliza un policromador en configuración Paschen-Runge de 50 cm de focal provisto con una red de difracción cóncava de 2400 surcos/mm. El policromador dispersa las diferentes longitudes de onda y presenta hasta 47 canales de salida hacia los detectores (tubos fotomultiplicadores) siendo posible detectarlas todas en la misma adquisición. Las longitudes de onda que actualmente están en uso se muestran en la tabla 2.1. El policromador se encuentra en atmósfera de  $N_2$  para poder realizar medidas de longitudes de onda en el rango espectral ultravioleta. Complementariamente este equipo permite detectar una longitud de onda extra (en el rango 200 – 800 nm) mediante un monocromador diseño Czerny-Turner, con una longitud focal de 56 cm y una red de difracción de 2400 líneas/mm. El detector es también en este caso un tubo fotomultiplicador.

**Tabla 2.1:** longitudes de onda disponibles en el policromador del equipo comercial rf-GD-OES

Elemento	Orden	Longitud de onda (nm)	Elemento	Orden	Longitud de onda (nm)
H	2	121,57	Ca	1	393,37
O	2	130,22	Al	1	396,15
Si	1	288,16	Ar	1	404,44
N	2	149,26	Sr	1	407,77
C	2	156,14	Nb	1	416,47
Sn	1	317,51	Cr	1	425,44
Cu	1	324,75	Pb	2	220,35
Ag	1	328,07	Cd	2	228,80
Zn	1	334,50	Se	2	241,35
Zr	1	339,20	Hg	2	253,65
Ni	1	341,48	Mn	2	257,60
P	2	178,29	Si	2	288,16
S	2	180,74	Na	1	589,59
Ti	1	365,35	Li	1	670,78
Fe	1	371,99	K	1	766,49
Mg	1	383,83			

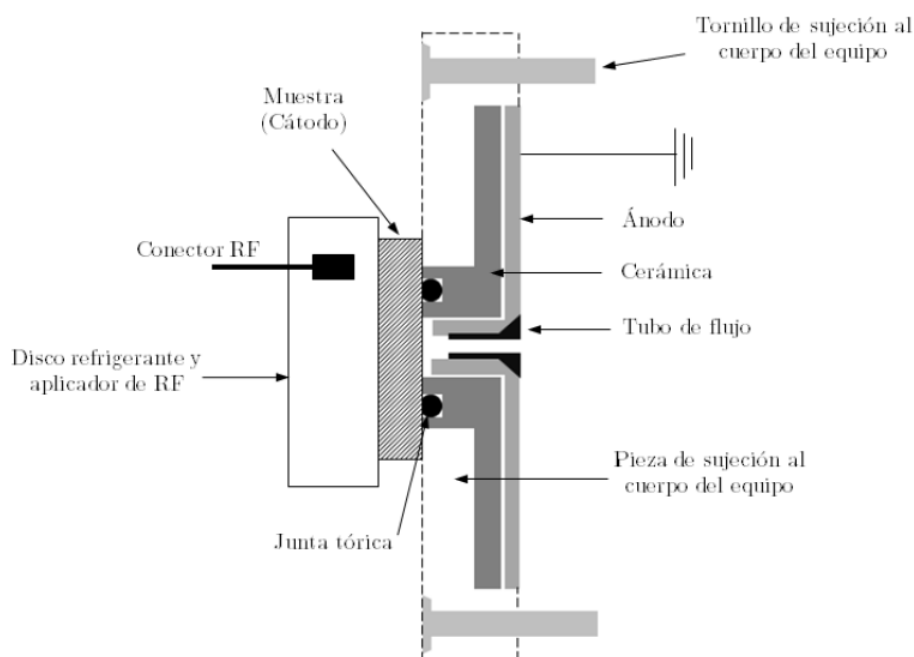
### 2.2.2. Prototipo rf-GD-TOFMS

Los iones producidos en la descarga luminiscente de radiofrecuencia se han analizado mediante el acoplamiento a un espectrómetro de masas de tipo tiempo de vuelo. Se ha desarrollado en el marco de un proyecto europeo titulado “*New Elemental and Molecular Depth Profiling Analysis of Advanced Materials by Modulated Radiofrequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry*” en el que no sólo han colaborado diferentes grupos de investigación de varias universidades europeas (Universidad de Oviedo, Università Degli Studi Di Catania, Université Paul Sabatier-Toulouse III, Eidgenoessische Materialpruefungs und Forschungsanstalt, National Institute for Lasers Plasma and Radiation Physics Romania, The University of Manchester) sino también dos empresas dedicadas al desarrollo de instrumentos de análisis químico: Horiba Jobin Yvon (Francia) y Tofwerk (Suiza).

La cámara de descarga utilizada en el equipo rf-GD-TOF-MS es tipo Grimm, similar a la utilizada en el equipo comercial rf-GD-OES, pero en este caso incluye un tubo de flujo en el interior del ánodo. En la Figura 2.3 se representa un esquema de dicha cámara. El tubo de flujo adicional guía el gas hacia la muestra para favorecer el proceso de arrancado de material y además facilita el transporte de los iones hacia la interfase entre la cámara y el analizador de masas. Igual que en el caso anterior, se coloca una pieza cerámica entre ánodo y cátodo (muestra) que asegura la distancia idónea entre ambos electrodos. La radiofrecuencia se aplica también en la parte posterior de la

## 2.2. Instrumentación

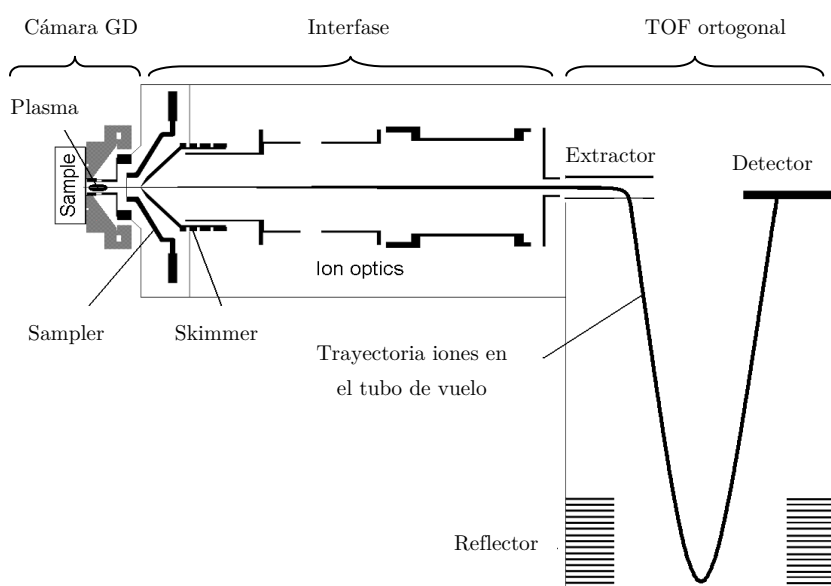
muestra mediante un disco conectado a su vez a una fuente de corriente alterna (Dressler VM 700 A-JY, Alemania) mediante la que se aplicarán voltajes de frecuencia 13,56 MHz. Esta fuente puede funcionar tanto en el usual modo continuo como en pulsado, aplicando potencias de hasta 150 W. De manera similar al equipo comercial anteriormente descrito, por el interior del disco colocado en contacto con la muestra circula una mezcla de agua y etanol que refrigera la muestra evitando el sobrecalentamiento. La cámara se sujeta al cuerpo del equipo mediante una pieza con cuatro tornillos pasantes y la muestra y el disco se aprietan contra la cámara mediante un pistón neumático.



**Figura 2.3:** corte transversal esquemático de la cámara de descarga tipo Grimm utilizada en el sistema rf-GD-TOFMS.

Los iones generados en el interior de la cámara de descarga luminiscente viajan hacia el interior del analizador de masas atravesando una interfase formada por varias regiones con presiones decrecientes. En contacto con el plasma GD se encuentra el “sampler” o cono de muestreo (que tiene un orificio de unos 0,5 mm) y a continuación el “skimmer” o cono de extracción. En esta zona, representada en la Figura 2.4, se extraen los iones generados en el plasma y se aceleran mediante un potencial de unos 700-900 V hacia las lentes iónicas, que posteriormente los enfocan hacia el analizador de masas. Puesto que los

analizadores de masas suelen trabajar en unas condiciones de vacío varios órdenes de magnitud menores que las propias de la descarga, la interfase también sirve para rebajar dicha presión en diferentes pasos. La zona en la que se encuentran los conos (sampler y skimmer) se encuentra a una presión de aproximadamente 1 Pa; a continuación, entre el skimmer y el tubo de vuelo la presión se reduce hasta 0,01 Pa; finalmente, el tubo de vuelo presenta una presión de unos  $10^{-5}$  Pa. Estas presiones se mantienen mediante diferentes bombas de vacío: una bomba seca (Triscoll 300 Dry Scrool, Varian) se encarga de mantener el vacío en la cámara de descarga, una bomba rotatoria (Pascal 2005 SD, Alcatel Vacuum) para el vacío de la interfase y finalmente una bomba turbomolecular (TMH 261, Pfeiffer Vacuum) asegura el vacío del tubo de vuelo. En la parte posterior del skimmer existe una válvula que se cierra cuando se supera cierta presión en la cámara de descarga para que se mantenga el alto vacío en la interfase y en el tubo de vuelo incluso cuando se cambia la muestra.



**Figura 2.4:** esquema del espectrómetro de masas tiempo de vuelo junto con la interfase que lo une a la cámara de descarga

El analizador de masas de tipo tiempo de vuelo (Tofwerk, Suiza) presente en este equipo es de tipo ortogonal y su particularidad reside en su pequeño tamaño (75 cm). Como se observa en la Figura 2.4, una vez que los iones

superan la interfase y alcanzan el tubo de vuelo, son sometidos a un pulso de voltaje en el extractor que cambiará su trayectoria y les hará comenzar su camino por el tubo de vuelo con una energía cinética común para todos. Este tubo de vuelo ortogonal posee un reflector que cambia de nuevo la dirección de los iones hacia los detectores (placas multicanal). Como se ha explicado en la introducción, el espectrómetro de tipo tiempo de vuelo se basa en el tiempo de llegada de los iones al detector final, siendo este menor cuando los iones son más ligeros.

En este prototipo de rf-GD-TOFMS se utilizan tres programas que permiten controlar las condiciones de operación de la GD, las condiciones del TOF y la adquisición de datos. El programa “*Quantum*” desarrollado por Jobin Yvon (Grupo Horiba, Francia) se ocupa del control de la presión y potencia aplicada en la descarga; el programa “*TPS controller*” se ocupa de los potenciales aplicados al sampler, skimmer y lentes iónicas del analizador de masas; por último, el programa “*TofDaq*” se ocupa de la adquisición y tratamiento de datos. El prototipo rf-GD-TOFMS permite la aplicación de la radiofrecuencia en forma de pulsos, cuyos parámetros (anchura de pulso, delay y periodo) también se fijan mediante el software “*TofDaq*”. Estos nuevos parámetros necesarios para la operación en modo pulsado se explican más adelante.

### 2.2.3. Instrumentación utilizada para generar el campo magnético

En este capítulo se proponen dos configuraciones sencillas para la generación de campos magnéticos homogéneos y transversales en el plasma GD mediante imanes permanentes. Los materiales de los que están formados los imanes permanentes tienen una temperatura límite, denominada temperatura de Curie, a partir de la cual se pierden sus propiedades magnéticas siendo estas irrecuperables. Por lo tanto la selección de los imanes utilizados es muy importante, pues de su composición dependerá no sólo la eventual pérdida de las capacidades magnéticas sino también la intensidad de campo generada y la robustez del dispositivo.

En el mercado existen muchas opciones en cuanto a imanes permanentes. Los más comunes son los imanes cerámicos de ferrita (aleaciones de óxido de hierro y óxido de bario), los imanes “alnico” (aleaciones de aluminio-níquel-cobalto) y los imanes de tierras raras (principalmente aleaciones de samario-cobalto o de neodimio-hierro-boro). En la tabla 2.2 se resumen las características de los materiales usados para los imanes permanentes más comunes, así como sus principales características. Se comprobó que el dispositivo utilizado no sometería a los imanes a temperaturas tan extremas, por

lo que cualquiera de los materiales podría utilizarse sin perder sus propiedades magnéticas. En primer lugar se utilizaron imanes de ferrita porque, aunque la intensidad del campo magnético proporcionado no es demasiado alto, son los más habituales y asequibles del mercado. En segundo lugar, se utilizaron los imanes de tierras raras Nd-Fe-B. Estos imanes, recubiertos con una capa de níquel-plata para evitar su corrosión, han sido especialmente diseñados para reducir dimensiones y aumentar el campo generado.

**Tabla 2.2:** imanes permanentes más comunes junto con sus propiedades más importantes

Material	Campo generado	Propiedades principales	Temperatura de Curie
Ferrita	Bajo	Frágiles pero baratos	310 °C
Al-Ni-Co	Medio	Frágiles, difícilmente desmagnetizados y caros	800 °C
Sm-Co (T. raras)	Alto	Resistentes, difícilmente desmagnetizados y caros	700 °C
Nd-Fe-B (T. raras)	Alto	Resistentes y con precios medios	450 °C

#### 2.2.4. Instrumentación adicional

Para la realización de este trabajo se ha utilizado como gas de descarga argón ultrapuro (99,999 % pureza mínima) servido por Air Liquide (Asturias, España).

La composición química elemental de las dos muestras homogéneas utilizadas en este capítulo se resumen en la tabla 2.3 (un patrón de referencia NIST y un patrón de referencia MBH). Además se analizaron dos muestras delgadas recubiertas. En primer lugar se analizó un aluminio puro recubierto con una capa de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 360 nm de espesor, que contiene un marcador de cromo de 2 nm en su interior (a una profundidad de 40 nm). En segundo lugar también se analizó un latón con recubrimiento de níquel de 12,9  $\mu\text{m}$  (patrón Ni-51359 Kocour Thickness Standard).



**Tabla 2.3:** composiciones elementales de las muestras homogéneas utilizadas en este capítulo

Muestras homogéneas		
Elementos	BSH8 [%]	43XZ11 [%]
	NIST (Matriz Ni)	MBH (Matriz Zn)
Fe	14,61	0,18
Cu	1,66	0,49
Mn	1,10	0,02
Cr	29,43	-
Ni	41,80	-
Al	0,18	11,20
Mo	5,02	-
Co	2,58	-
W	2,66	-
Zn	-	87,99
Mg	-	0,05
Sn	-	0,02

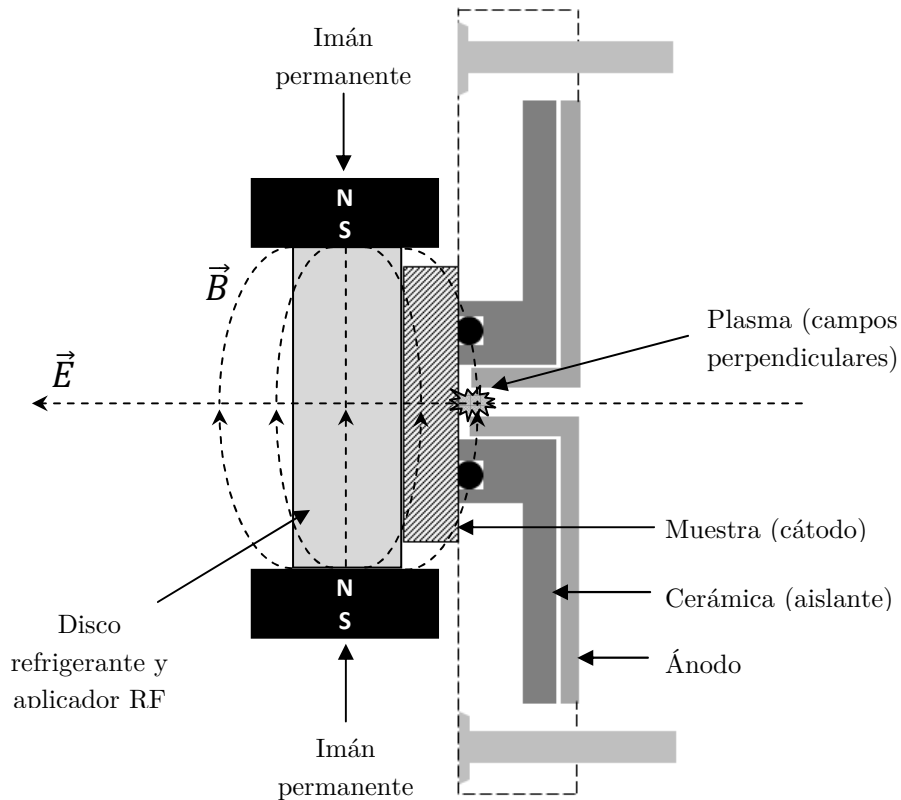
Como ya se ha comentado en la introducción la cámara de descarga tipo Grimm limita el análisis a muestras planas. En esta configuración la muestra se utiliza para sellar la cámara por lo que es recomendable lijar sus superficies. Para ello se utilizó una lijadora modelo Metaserv 2000 (Buehler) con lijas de agua de diferentes tamaños de grano, 120, 600 y 1200. Una vez lijadas las muestras hasta un acabado espejo, se limpia su superficie con etanol y se seca con aire caliente.

La intensidad de campo magnético en el interior del ánodo de la cámara GD se mide mediante un teslámetro digital provisto con una sonda Hall plana y tangencial (Phywe, Alemania).

## *Capítulo 2*

### 2.3. Primera configuración para la aplicación de campos magnéticos a las descargas luminiscentes generadas mediante radiofrecuencia

Las configuraciones del dispositivo de estimulación magnética que se han utilizado en la presente Tesis Doctoral se basan en la denominada distribución transversal de los campos eléctrico y magnético ( $\vec{E} \perp \vec{B}$ ) en la zona del plasma. Además se ha tratado de generar un campo magnético lo más homogéneo posible para asegurar un proceso de arrancado de átomos de la muestra libre de zonas preferenciales. En la primera configuración evaluada en este capítulo se colocaron pares de imanes permanentes enfrentados por los polos y se utilizó como pieza de sujeción el disco refrigerante tal y como se muestra en la Figura 2.5. Los imanes tienen forma de pastilla rectangular de dimensiones 4 cm x 2,6 cm x 1cm.



**Figura 2.5:** esquema de la primera configuración para la aplicación de un campo magnético mediante imanes permanentes.

En esta configuración las líneas de campo magnético se pueden considerar perpendiculares a las líneas de campo eléctrico. Además, esta configuración experimental permite la colocación de varios pares de imanes generando diferentes intensidades de campo. Obviamente la colocación de los imanes permanentes tras la muestra, como se ha comentado en la revisión bibliográfica, no es la más adecuada pues la intensidad del campo magnético en el interior de la cámara GD depende en gran medida del grosor del material analizado. En otras configuraciones utilizadas en la bibliografía los imanes permanentes se colocan con los polos pegados a la parte posterior de la muestra (ver Figura 2.1 en la introducción de este capítulo), de tal forma que las líneas de campo en el interior de la cámara GD no son paralelas a la superficie de la muestra y muestran una distribución poco homogénea de dicho campo magnético.

En esta configuración los imanes utilizados fueron de ferrita y de Nd-Fe-B. Los primeros, más débiles que los segundos, se colocan fácilmente en el disco refrigerante siendo posible adjuntar hasta tres pares de imanes. Por otra parte, los imanes de Nd-Fe-B, generan una atracción/repulsión tan grande que resulta imposible colocar más de un par en el disco refrigerante sin que estos se muevan de su posición correcta hacia otros elementos metálicos del equipo. Haciendo uso de una sonda Hall y del teslámetro se miden las intensidades de campo generado en la superficie del disco refrigerante para los diferentes pares de imanes utilizados (uno, dos o tres pares de ferritas así como un par de Nd-Fe-B). Las intensidades de la componente perpendicular del campo magnético medidas en la superficie del disco de refrigeración están resumidas en la tabla 2.4. Como se ha mencionado anteriormente la intensidad de campo magnético en el plasma se reduce a medida que se aumenta el grosor de la muestra. Como es lógico el incremento de pares de ferritas producen un incremento en el campo magnético producido pudiendo alcanzar las 38 mT. Cuando se coloca solamente un par de imanes de tierras raras el campo obtenido es de 40 mT, muy similar al que se consigue con el triple de imanes de ferrita.

**Tabla 2.4:** intensidades de campo (medidas en la superficie del disco de refrigeración) generadas por pares de imanes

<b>Nº de imanes</b>	<b>Campo Magnético</b>
2x1 imanes ferrita	20 mT
2x2 imanes ferrita	30 mT
2x3 imanes ferrita	38 mT
2x1 imanes Nd-Fe-B	40 mT

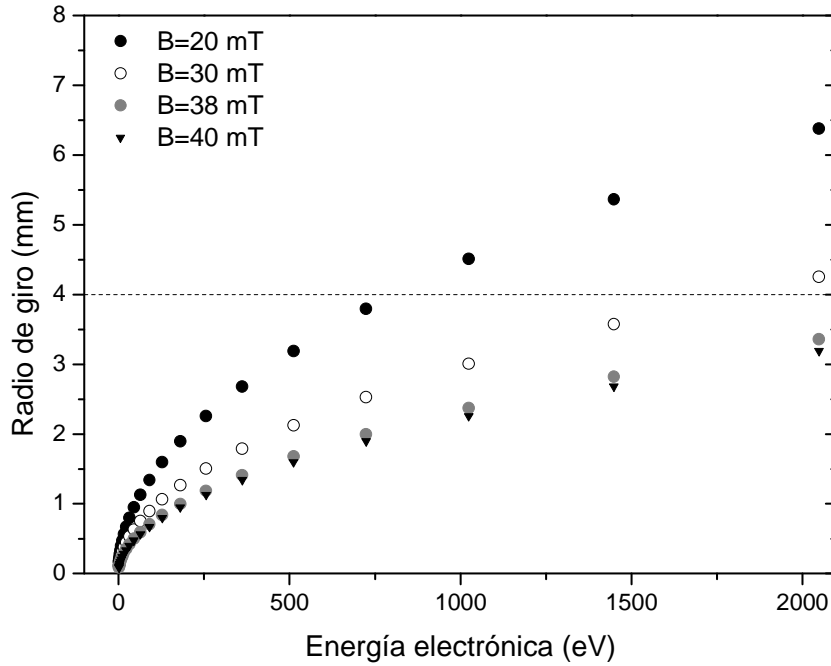
### 2.3. Resultados y discusión

El radio *Larmor* o radio de giro de los electrones en el plasma por causa del campo magnético aplicado, se puede calcular mediante la ecuación 2.1 (previamente descrita y explicada en el Capítulo 1). En dicha ecuación  $R$  representa el radio de giro,  $E$  la energía de la partícula,  $m$  la masa,  $q$  la carga y  $B$  el campo magnético aplicado.

$$\mathbf{R} = \frac{\sqrt{2 \cdot E \cdot m}}{q \cdot B} \quad (2.1)$$

Sustituyendo en esta ecuación la masa de los electrones ( $9 \times 10^{-31}$  Kg) y la carga ( $1,6 \times 10^{-19}$  C), así como los diferentes valores de la energía y del campo, se calcula si los electrones tienen un radio de giro menor de 4 mm, que es la distancia entre las paredes del ánodo. Si este radio fuese mayor que esa distancia el giro se consideraría despreciable.

En la Figura 2.6 se representan los radios de giro calculados para electrones con energías comprendidas entre 0 y 2000 eV para las intensidades de campo aplicadas (20, 30, 38 y 40 mT). Además en la Figura 2.6 se indica mediante una línea punteada la distancia de 4 mm entre las paredes del ánodo. Los electrones cuya energía está en torno a 16 eV son capaces de ionizar el argón neutro y presentan una alteración en su trayectoria con un radio de giro muy por debajo de 4 mm para todos los campos estudiados. Cuando el campo aplicado es de 38-40 mT todos los electrones presentan un radio de giro menor de 4 mm, sin embargo, cuando se utiliza el campo de 20 mT solo los electrones con energías menores de 750 eV son alterados. Las funciones de distribución de energías de los electrones en descargas luminiscentes de radiofrecuencia han sido ampliamente estudiadas tanto teórica como experimentalmente (mayormente mediante modelos Monte Carlo y sondas Langmuir) [12-15] y en todos los trabajos publicados se estudian electrones en la zona luminosa negativa con energías como máximo de 1000 eV. Por ello se considera que el efecto de los campos entre 20 y 40 mT sobre los electrones puede generar cambios notables en los análisis mediante rf-GD estimulada. Además se observa, como es lógico, que un campo mayor altera más notablemente la trayectoria de los electrones. Comprobaremos a continuación si esta dependencia se registra también en las señales analíticas adquiridas.



**Figura 2. 6:** radios de giro de los electrones en el plasma para campos de 20, 30, 38 y 40 mT

Los iones por su parte poseen una masa  $10^5$  veces mayor que los electrones y el efecto del campo produciría trayectorias con radios 300 veces mayores. Por lo tanto el efecto del campo en los iones presentes en el plasma, como se comentó en el capítulo anterior, se desprecia considerándose que la única modificación notable es la electrónica.

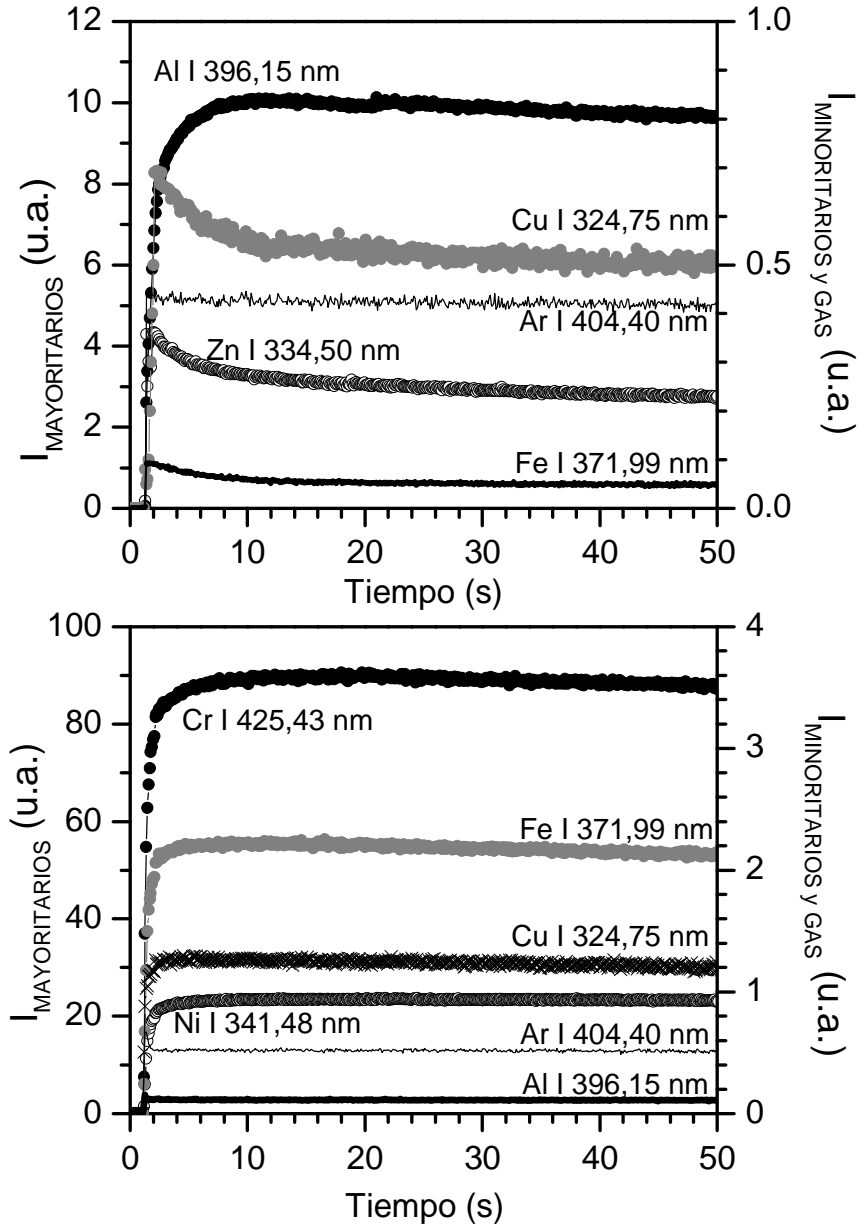
### 2.3.1. Evaluación analítica en el equipo comercial rf-GD-OES

En este apartado se investiga el efecto que tiene el campo magnético generado por los imanes permanentes (colocados según la configuración previamente descrita) sobre el plasma rf-GD de un equipo comercial de espectroscopia de emisión óptica. Este equipo permite llevar a cabo la medida de las intensidades de emisión de diferentes elementos en función del tiempo de análisis. En particular, los archivos de cada medida presentan las intensidades (en unidades arbitrarias) de todos los elementos incluidos en el policromador frente al tiempo transcurrido desde el encendido del plasma. De esta forma la medida de una muestra con capas nos puede mostrar no sólo las intensidades analíticas sino también el tiempo transcurrido hasta alcanzar el sustrato. Por otro lado, los análisis de muestras homogéneas dan como resultado las intensidades de cada elemento que, si el plasma es estable, permanecerán constantes a lo largo del todo el análisis.

#### 2.3.1.1. Análisis de muestras homogéneas

El estudio de la emisión del plasma rf-GD en el análisis de muestras homogéneas se ha realizado a través de dos patrones de referencia: la muestra BSH8 cuya matriz es de níquel-cromo y la muestra 43XZ11 cuya matriz es de cinc. Las composiciones de dichas muestras se resumen en la tabla 2.3 en el subapartado correspondiente al instrumental. Los campos magnéticos medidos en la superficie del disco refrigerante se reducen aproximadamente en un 50 % cuando se colocan estas muestras gruesas en la zona intermedia (ambas muestras poseen un grosor similar). Las intensidades de campo medidas en el interior del ánodo y en presencia de una de estas muestras fueron: 21 mT, 19 mT, 15 mT y 10 mT.

En primer lugar se han analizado las muestras homogéneas en ausencia de campo magnético con unas condiciones de presión y potencia constantes (400 Pa y 40 W). En el análisis de la muestra 43XZ11 se han analizado elementos mayoritarios como el cinc (Zn I 334,50 nm) y el aluminio (Al I 396,15 nm), y elementos minoritarios como el cobre (Cu I 324,75 nm) y el hierro (Fe I 371,99 nm), los cuales se representan en el gráfico (a) de la Figura 2.7. Por otro lado para el análisis de la muestra BSH8 se han adquirido las intensidades de sus elementos mayoritarios, níquel (Ni I 341,48 nm) y cromo (Cr I 425,43 nm), así como de varios de sus elementos minoritarios como el aluminio (Al I 396,15 nm), el hierro (Fe I 371,99 nm) y el cobre (Cu I 324,75 nm), que se muestran en el gráfico (b) de la Figura 2.7. En ambos gráficos se muestra la evolución de las intensidades de emisión de todos los elementos citados junto con una línea de emisión atómica de argón (Ar I 404,40 nm) a lo largo del tiempo de análisis. Se observa que en ambos casos las intensidades de emisión, tras unos segundos de estabilización, permanecen estables y constantes hasta la finalización del análisis.



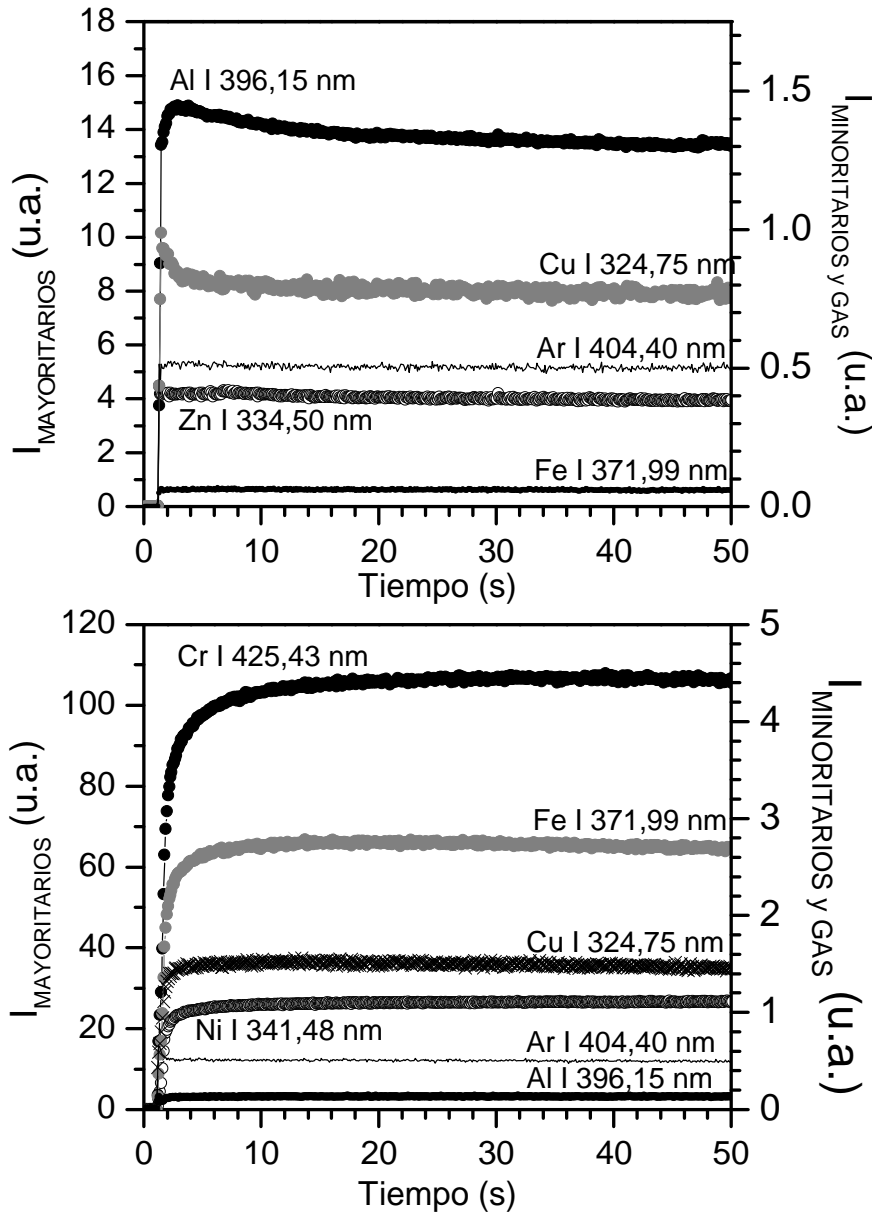
**Figura 2.7:** Perfiles cualitativos que muestran la evolución de la intensidad de emisión de varios analitos en muestras homogéneas a lo largo del tiempo de análisis en el equipo comercial rf-GD-OES. En el gráfico (a) se representa la intensidad de los analitos de la muestra 43XZ11 y en el gráfico (b) se representa la intensidad de los analitos de la muestra BSH8.

Para comprobar la estabilidad del plasma en presencia del campo magnético externo, se ha llevado a cabo un análisis equivalente de estas dos muestras homogéneas en presencia de diferentes intensidades de campo magnético. Se han obtenido perfiles cualitativos temporalmente similares a los mostrados en la Figura 2.7 en todos los análisis, lo que indica que la aplicación de estas intensidades de campo magnético no altera la estabilidad del plasma. Como ejemplo se presentan en la Figura 2.8 los perfiles cualitativos de las muestras



### 2.3. Resultados y discusión

43XZ11 y BSH8 adquiridos en presencia del campo máximo ( $B = 40$  mT medido en la superficie del disco;  $B = 21$  mT realmente aplicado en la región del plasma) y a unas condiciones constantes de 400 Pa y 40 W.



**Figura 2. 8:** Perfiles cualitativos adquiridos en el equipo comercial rf-GD-OES en presencia del máximo campo magnético (40 mT tras la muestra; 21 mT en el plasma). En el gráfico (a) se representa la intensidad de los analitos de la muestra 43XZ11 y en el gráfico (b) se representa la intensidad de los analitos de la muestra BSH8.

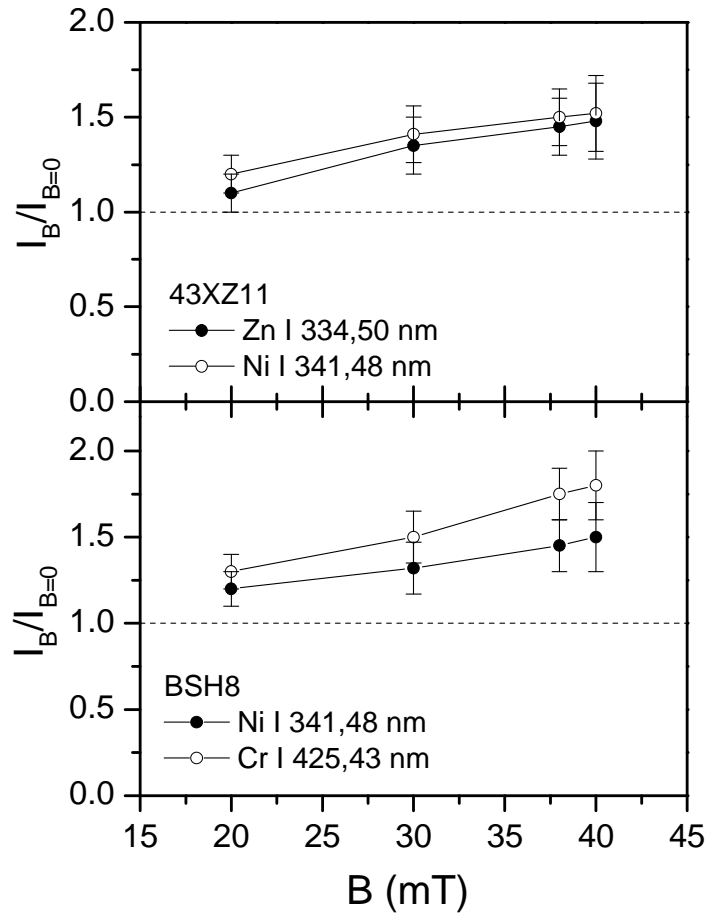
En las figuras 2.7 y 2.8 se observa un comportamiento similar, en el que la intensidad de emisión se estabiliza tras unos segundos para luego permanecer constante hasta el final del análisis. Sin embargo, la intensidad neta adquirida

con campo magnético en todas las líneas de emisión estudiadas es ligeramente mayor que la adquirida en su ausencia.

Para estudiar los incrementos provocados por el campo magnético en la emisión del plasma GD se ha calculado la intensidad relativa en cada línea de emisión, que se define como el cociente de la intensidad neta adquirida con campo magnético entre la intensidad neta adquirida sin campo magnético. Además, para este cálculo se promedia la señal adquirida desde los 10 segundos de medida (para evitar posibles inestabilidades al inicio de la descarga) hasta el final del análisis. En la Figura 2.9 se representan las intensidades relativas de los elementos mayoritarios de las muestras homogéneas 43XZ11 y BSH8, calculadas bajo los efectos de diferentes intensidades de campo magnético y manteniendo constantes las condiciones de la descarga (400 Pa y 40 W). Todas las intensidades relativas calculadas resultaron mayores que 1, valor marcado en las gráficas con una línea punteada. Esto indica que en todos los casos las intensidades de emisión de los analitos estudiados aumentan al incrementarse el campo magnético aplicado (en concreto este incremento oscila entre los valores 1,25 y 2).

En la Figura 2.9 se observa además que la reproducibilidad de las medidas, indicada por las barras de error, es de aproximadamente un 10%. Esta relativamente baja reproducibilidad se debe a la que la colocación de los imanes se realiza de forma manual, pudiendo no encontrarse éstos exactamente en la misma posición en cada medida. Este es uno de los problemas que se ha tratado de resolver al desarrollar la segunda configuración instrumental para la colocación de los imanes permanentes.

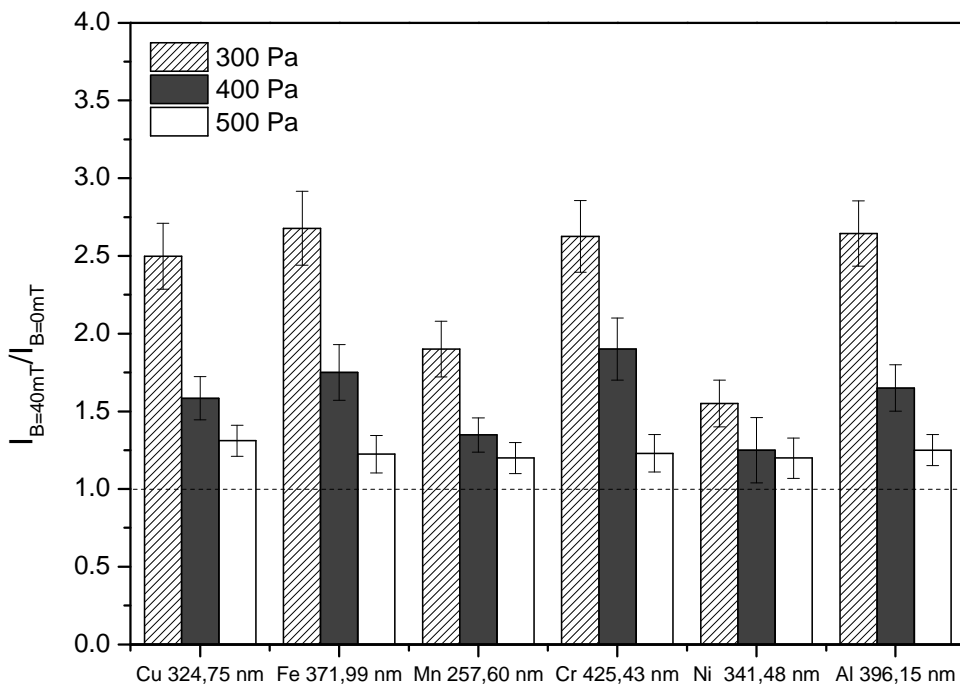
### 2.3. Resultados y discusión



**Figura 2.9:** intensidad relativa (relación entre la intensidad con campo magnético y la intensidad sin campo magnético) calculada para los elementos mayoritarios de dos muestras homogéneas analizadas en el rf-GD-OES a 400 Pa, 40 W y diferentes intensidades de campo.

El efecto de la intensidad del campo magnético creado por los imanes permanentes en la denominada "primera configuración" sobre la señales de emisión del plasma rf-GD, ha sido evaluado a unas condiciones de operación fijas. Sin embargo, la revisión bibliográfica de los trabajos publicados hasta la fecha indica que es posible encontrar cierta dependencia en el efecto del campo magnético con las condiciones de la descarga, en concreto con la presión de gas en la cámara. Se ha publicado en varias ocasiones que la "trampa de electrones" que supone la estimulación magnética en la GD resulta más favorable en condiciones de baja presión, mientras que en altas presiones las pérdidas de electrones por colisiones con otras partículas son más numerosas, sin llegar a verse afectados significativamente por la estimulación magnética. [5, 8] Por ello a continuación se evalúa cómo afectan las condiciones de trabajo (presión y potencia) a las señales de emisión estimulada con campos magnéticos en el equipo comercial rf-GD-OES.

La muestra homogénea BSH8 (composición recogida anteriormente en la tabla 2.3) se ha analizado a diferentes presiones en ausencia de campo magnético y en presencia de la máxima intensidad de campo magnético posible en esta configuración ( $B = 40$  mT tras la muestra;  $B = 21$  mT reales en la zona plasma), que se obtiene con un par de imanes de Nd-Fe-B. La intensidad de los elementos se presenta como el promedio de tres medidas realizadas en diferentes zonas de la muestra. Los factores de mejora o intensidades relativas de varias líneas de emisión pertenecientes a elementos constituyentes de esta muestra, se representan en la Figura 2.10. Se observa que el efecto del campo magnético es más notable en la presión más baja, 300 Pa, alcanzándose factores de incremento de hasta 2,6 en el caso del hierro, el cobre, el cromo y el aluminio. A medida que la presión asciende, el efecto del campo magnético decrece, como ya se había postulado anteriormente, y esta dependencia es común para todos los elementos analizados (aunque el incremento neto difiere según el elemento en cuestión). En este caso también se ha obtenido una desviación de aproximadamente un 10 %.

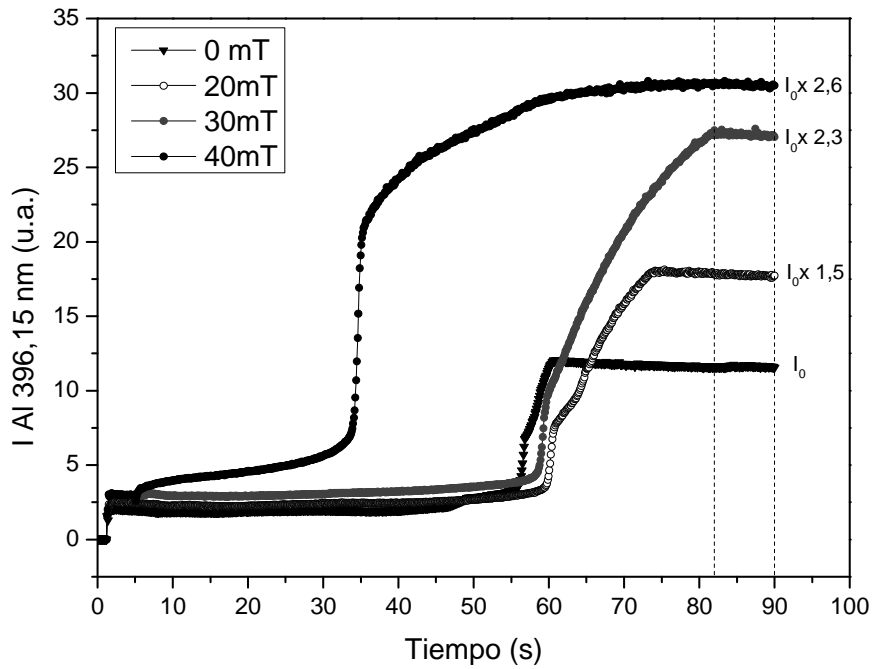


**Figura 2.10:** Factor de mejora o intensidad relativa de la señal de emisión de diferentes elementos de la muestra BSH8, obtenida al aplicar un campo magnético de 40 mT, a diferentes presiones de argón en el plasma rf-GD.

### 2.3.1.2. Análisis de muestras con recubrimientos

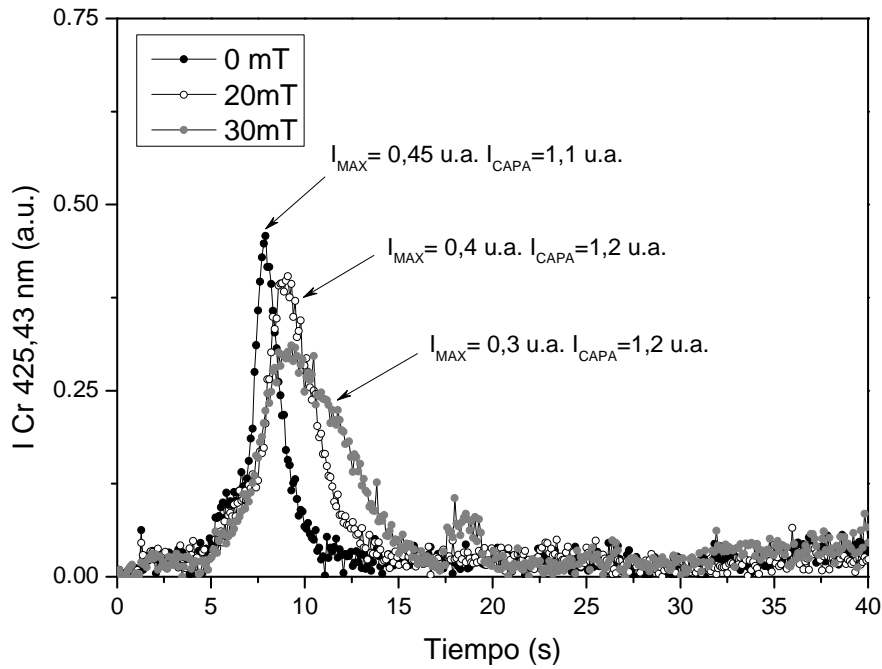
A continuación se ha evaluado esta configuración del sistema de estimulación magnética en la emisión recogida del análisis de una muestra delgada de alúmina (360 nm de espesor), con un marcador de cromo de 2 nm en su interior y todo ello depositado sobre un sustrato de aluminio puro. En la Figura 2.11 se muestran los perfiles cualitativos, que representan la variación de la señal de emisión del aluminio del sustrato, medida en 396,15 nm, frente al tiempo de análisis y en función de la intensidad del campo magnético aplicado. Este estudio se realizó a unas condiciones de presión y potencia constantes (400Pa y 40W). Por claridad se representan las intensidades adquiridas sin campo magnético adicional, con 20 mT (un par de ferritas), 30 mT (dos pares de ferritas) y 40 mT (un par de Nd-Fe-B). En este caso al tratarse de una muestra delgada la intensidad de campo magnético se reduce solamente un 2 % en la región del plasma, considerándose este apantallamiento despreciable.

En la Figura 2.11 se observa que la aplicación del campo magnético máximo (40 mT) altera notablemente la velocidad de arrancado en esta muestra, alcanzándose el sustrato de aluminio puro tras unos 30 segundos de análisis, mientras que en campos magnéticos menores o iguales que 30 mT el sustrato se alcanza transcurrido un tiempo de unos 60 segundos. Además, cuando se aplica el campo máximo (40 mT) parece existir un aumento de la señal de emisión del aluminio antes de alcanzarse la interfase alúmina-sustrato, indicando un arrancado inhomogéneo de la muestra, y por tanto una pérdida de la capacidad de resolución en profundidad. Se observa que la intensidad de emisión del aluminio, una vez se ha alcanzado el sustrato de aluminio puro, aumenta con la intensidad del campo magnético aplicado. En la zona donde el perfil es estable y la señal del sustrato homogénea se calculan los factores de incremento de la señal debida al campo como la división de la intensidad con campo magnético entre la intensidad sin campo. El máximo incremento en la intensidad de emisión se obtuvo al incluir el campo de 40 mT y alcanzó un factor de 2,6.



**Figura 2.11:** Perfiles cualitativos que muestran la variación de la intensidad de emisión del aluminio (396,15nm) en función de la intensidad de campo magnético, en una muestra de aluminio con un recubrimiento de alúmina. La intensidad de emisión se midió utilizando un equipo GD-OES. Se indica la zona en la que se han calculado los factores de incremento respecto a la intensidad registrada en ausencia de campo así como dichos factores.

En esta muestra se midió también una línea atómica del argón en 404,44 nm y una línea atómica del cromo en 425,44 nm, pertenecientes al gas de la descarga y a la capa interna, respectivamente. Las señales de argón obtenidas en todos los casos fueron similares y estables a lo largo de la adquisición, lo que indica que la aplicación de campos magnéticos entre 20 y 40 mT no parece afectar a la excitación del gas plasmógeno. Por otro lado la señal de la capa de cromo para intensidades de campo magnético entre 0 y 30 mT se representa en la Figura 2.12. Se observa que la señal de cromo aparece aproximadamente al mismo tiempo para las intensidades de campo comprendidas entre 0 y 30 mT (entorno a los 5 segundos de análisis). Sin embargo, la aplicación de campos magnéticos de mayor intensidad proporciona perfiles de la capa delgada más anchos y menos intensos. Este hecho indica que la resolución en profundidad con la que se mide dicha capa empeora a medida que se aumenta la intensidad del campo magnético aplicado. En el análisis con un campo de 38-40 mT no se detectó la capa de cromo, quizá debido a una significativa dispersión de la señal (arrancado inhomogéneo de la capa).



**Figura 2.12:** Perfiles cualitativos que muestran la variación de la intensidad del Cr I (425,23 nm) en función de la intensidad de campo magnético, en un recubrimiento de alúmina que contiene una capa delgada de Cr de 2nm de espesor. La intensidad de emisión se midió en un equipo comercial rf-GD-OES. Se indican los valores de la intensidad máxima registrada así como de la intensidad total de la capa.

### 2.3.2. Evaluación analítica en el prototipo rf-GD-TOFMS

En este apartado se evalúa el efecto del campo magnético creado por imanes permanentes, dispuestos siguiendo la denominada "primera configuración", sobre los procesos de ionización y transporte en el plasma rf-GD acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOFMS). Este tipo de analizador de masas permite extraer espectros completos de masas de forma muy rápida (típicamente 20 kHz = 20000 espectros/s). El software del equipo rf-GD-TOFMS permite además monitorizar la señal iónica de cualquier isótopo en función del tiempo de análisis, por lo que es un dispositivo muy adecuado para obtener perfiles cualitativos de materiales con recubrimientos delgados.

### 2.3.2.1. Análisis de muestras homogéneas

En primer lugar se analizó mediante rf-GD-TOFMS un material de referencia homogéneo (BSH8) cuya composición está recogida en la tabla 2.3. Los iones producidos en la descarga luminiscente son extraídos hacia el analizador de masas lo que permite identificar los distintos isótopos de cada elemento. Se comprueba que las abundancias isotópicas de los elementos no se modifican al aplicar distintas intensidades de campo magnético externo, es decir, no se observa un fraccionamiento isotópico.

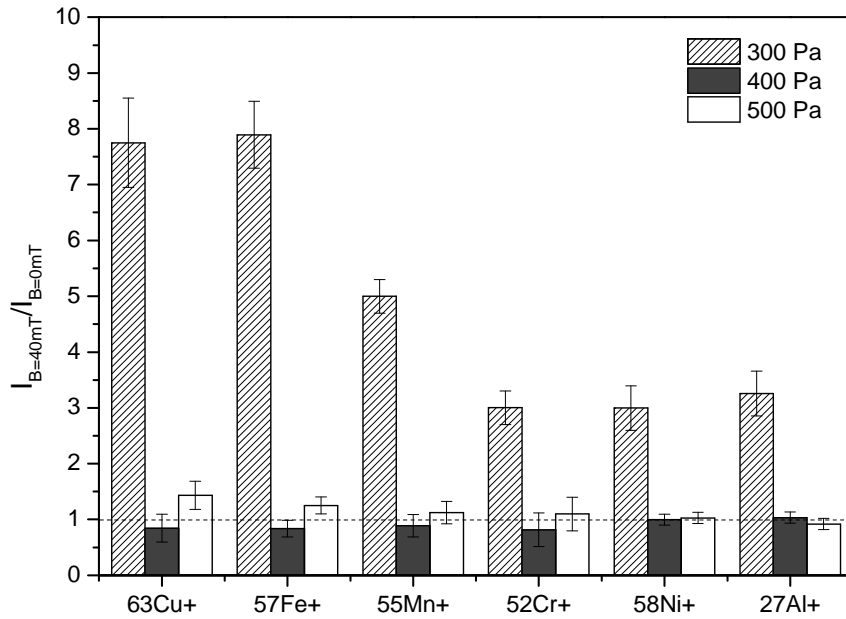
Se ha analizado la muestra homogénea BSH8 a diferentes condiciones de presión, siguiendo un estudio análogo al realizado con el sistema rf-GD-OES. En particular, se obtuvieron los espectros de masas de la muestra BSH8 a tres presiones diferentes (300, 400 y 500 Pa), manteniendo una potencia constante de 40 W. Además estas adquisiciones se realizan en ausencia de campo magnético y con el máximo campo (40 mT) para seguidamente calcular las intensidades relativas en cada medida. Para mejorar la relación señal/ruido se promedian los espectros de masas adquiridos a lo largo de 20 segundos. Una vez obtenido el espectro de masas promedio se integran las señales relativas a cada relación masa/carga. Se repite este proceso tres veces, para poder proporcionar un valor medio a las intensidades de cada isótopo así como una desviación estadística. Todas las intensidades medidas son intensidades netas, es decir, se resta de ellas el valor del fondo fijando la base del pico en los espectros adquiridos. Finalmente, las intensidades promedio con y sin campo magnético se comparan mediante las intensidades relativas, magnitud de la que se ha utilizado anteriormente en este capítulo.

En la Figura 2.13 se muestran los resultados de las intensidades relativas calculadas para los elementos principales de la muestra BSH8, adquiridos a diferentes presiones. Aunque se han analizado todos los isótopos de cada uno de los elementos, se muestran las señales de los isótopos más abundantes de cada elemento que estén libres de interferencias espectrales (e.g.  $^{27}\text{Al}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{57}\text{Fe}^+$ , y  $^{63}\text{Cu}^+$ ). Se observa que la aplicación de 40 mT de campo magnético externo tras la muestra produce notables incrementos en las intensidades iónicas, siendo estos aumentos de especial magnitud en el caso del cobre y el hierro (alrededor de un factor 8). El manganeso experimenta un incremento de un factor 5 en su intensidad iónica mientras que el cromo, níquel y aluminio alcanzan un factor 3. El diferente comportamiento de los isótopos de diferentes elementos ya ha sido publicado en otros trabajos, sin embargo, no existe una explicación a este fenómeno. No se ha encontrado una relación entre el factor de aumento de la señal y las masas, o energías de los elementos aunque, en esta



### 2.3. Resultados y discusión

serie, los elementos cuyo incremento es más notorio (cobre y hierro) poseen las energías de ionización más altas.



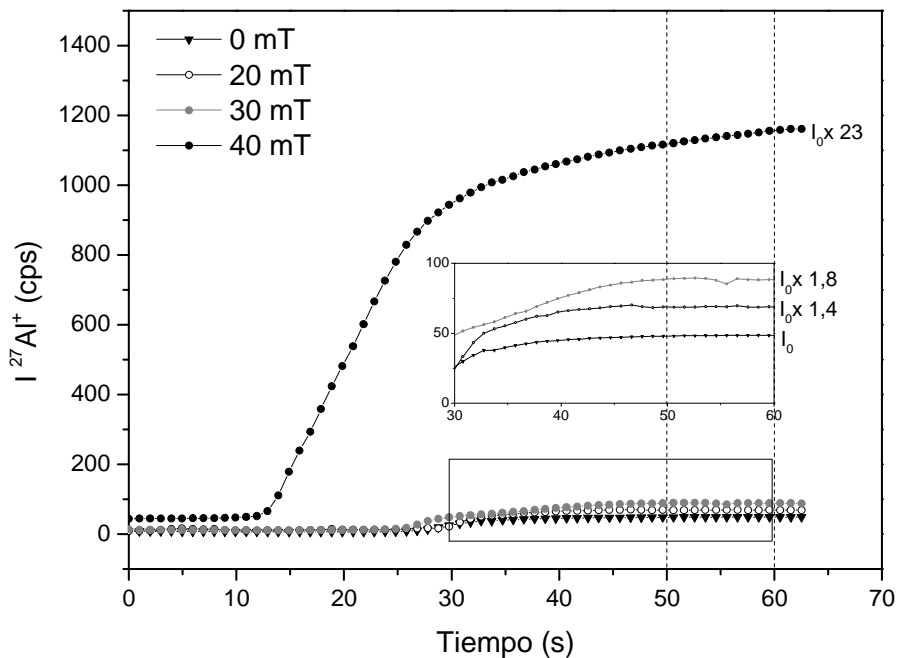
**Figura 2.13:** relación entre las intensidades iónicas obtenidas con un campo añadido de 40 mT y en ausencia de éste para los varios analitos de la muestra homogénea BSH8 a diferentes presiones de argón.

En cuanto a la relación de la estimulación mediante campos magnéticos y las presiones en la cámara, en este caso es muy claro el efecto positivo observado a presiones bajas (300 Pa). Cuando se utilizaron presiones mayores (400 y 500 Pa) no se observaron incrementos en las intensidades iónicas de ninguno de los elementos o, si existieron su magnitud no fue relevante.

#### 2.3.2.2. Análisis de muestras con recubrimientos

A continuación se llevó a cabo el análisis de la muestra delgada de aluminio con un recubrimiento de alúmina que contiene una capa ultra-delgada de Cr de 2 nm de espesor. Adicionalmente, se utilizaron los imanes permanentes colocados según la "primera configuración" para evaluar las prestaciones analíticas del plasma rf-GD sometido a un campo magnético externo. En particular, se evaluó el uso de un par de imanes de ferrita que generan un campo magnético de 20 mT tras la muestra, dos pares de imanes de ferrita (30 mT), tres pares de imanes de ferrita (38 mT), y un par de imanes de Nd-Fe-B (40 mT).

En la Figura 2.14 se representan los perfiles cualitativos del isótopo  $^{27}\text{Al}^+$ , que muestran la variación de la señal iónica en función del tiempo de análisis o arrancado. Las intensidades mostradas han sido adquiridas con la aplicación de diferentes intensidades de campo magnético, y a unas condiciones de 400 Pa y 40 W en la GD. Tanto en el análisis de la muestra en ausencia de campo magnético como con la inclusión de uno o dos pares de ferrita (20 y 30 mT respectivamente) se alcanza el sustrato alrededor de los 30 segundos. Sin embargo, cuando se incluye un campo magnético de unos 40 mT el arrancado se acelera alcanzándose el sustrato tras 15 segundos de análisis aproximadamente. Es notable la diferencia la velocidad de arrancado obtenida en el sistema rf-GD-TOFMS en comparación con la obtenida en el sistema rf-GD-OES descrito anteriormente, donde las velocidades de arrancado eran aproximadamente la mitad (se alcanzaba el sustrato en el doble de tiempo). Esto puede deberse a que la potencia acoplada al plasma sea mayor en el sistema rf-GD-TOFMS, y al hecho de que la cámara GD acoplada al analizador de masas incorpore un tubo de flujo que dirige el flujo de gas hacia la superficie de la muestra, aumentando la velocidad de arrancado.



**Figura 2.14:** señal iónica del aluminio ( $m/z = 27$ ) adquirido en el equipo rf-GD-TOFMS en presencia de diferentes campos magnéticos. Para facilitar la interpretación del gráfico se incluye una vista ampliada de la región encuadrada. Se indica la zona en la que se han calculado los factores de incremento respecto a la intensidad registrada en ausencia de campo así como dichos factores.

### 2.3. Resultados y discusión

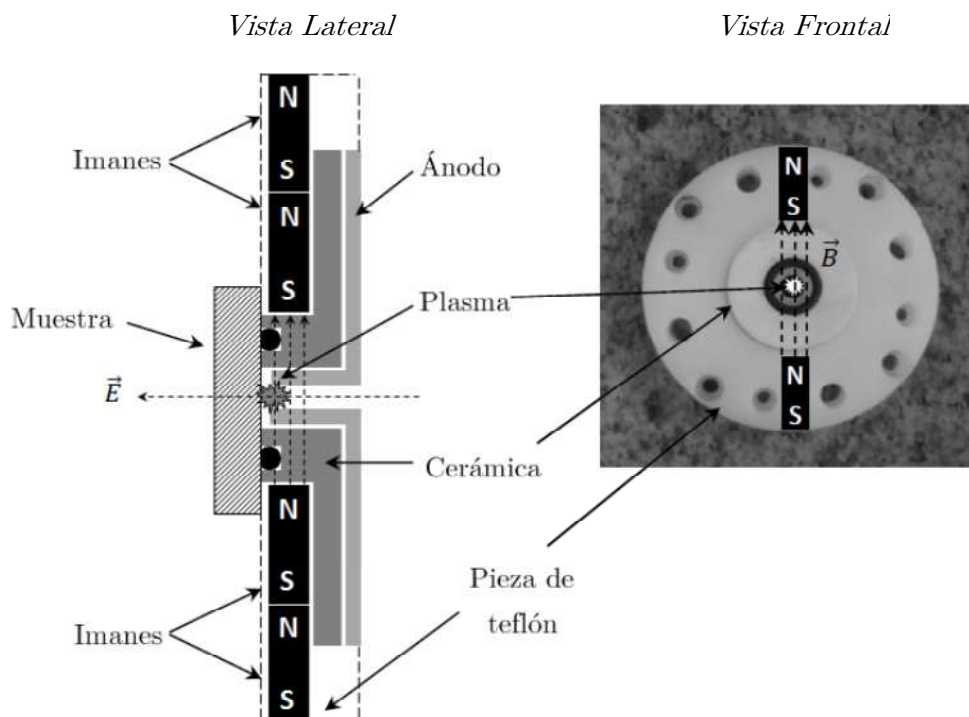
En la Figura 2.14 se observa también que las intensidades del ión  $^{27}\text{Al}^+$  se ven incrementadas al aumentar la intensidad de campo magnético aplicado. Para facilitar la vista de las intensidades a bajas intensidades de campo magnético se presenta una vista ampliada de la región encuadrada en el gráfico principal. Cuando se aplican intensidades de campo magnético de 20 y 30 mT, la señal iónica del aluminio aumenta en un factor entre 1,4 y 1,8, similares a los obtenidos en el rf-GD-OES. Sin embargo cuando se aplica el campo máximo el incremento del aluminio alcanza un factor 23, mientras que en el apartado anterior la mejora obtenida para la emisión de este elemento fue de 2,6. En el sistema rf-GD-TOFMS la presencia del campo magnético exterior puede afectar tanto al proceso de ionización como al proceso de transporte.



#### 2.4. Segunda configuración para la aplicación de campos magnéticos a las descargas luminiscentes generadas por radiofrecuencia

La configuración que se ha utilizado hasta ahora, permite generar un campo magnético muy intenso pero dependiente del grosor de la muestra. El principal problema de dicha configuración es la pobre reproducibilidad de los resultados obtenidos debido a que la colocación de los imanes permanentes no se puede realizar de una forma precisa. Para solucionar este problema se desarrolló una configuración más fiable que la anterior pero que genera un campo magnético de menor intensidad en el plasma GD. Aunque en el apartado anterior se ha comprobado que son necesarios campos magnéticos de alta intensidad para obtener aumentos significativos de las eficiencias de excitación y de ionización/transporte, se decidió evaluar una nueva configuración de la disposición de los imanes permanentes que genera un campo magnético más homogéneo aunque de menor intensidad.

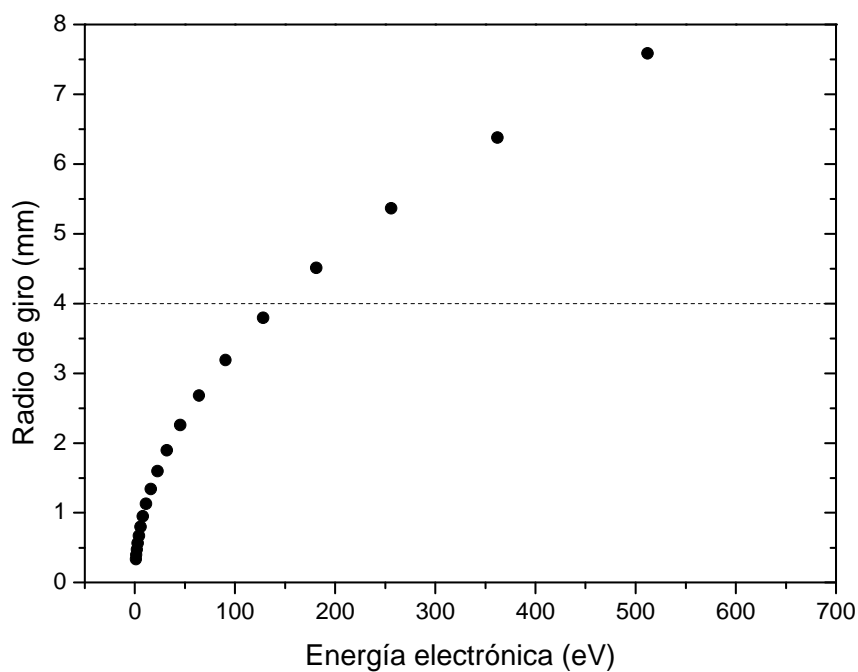
Se diseñó y construyó una pieza de teflón que asegura la perfecta colocación de los imanes, lo que implica una mayor reproducibilidad de las medidas. Dicha pieza sustituye a la proporcionada por el fabricante para sujetar la cámara de descarga al cuerpo del equipo. Posee dos compartimentos diametralmente opuestos en los que se pueden colocar y retirar sencillamente imanes cilíndricos de 4 mm de diámetro. Se adquirieron varios cilindros de Nd-Fe-B con una altura de 10 mm, con lo que fue posible colocar uno o dos pares enfrentados por los polos. Un esquema de la cámara junto con la pieza diseñada y los imanes se representa en la Figura 2.15.



**Figura 2.15:** corte transversal y vista frontal del sistema diseñado para la aplicación de campos magnéticos en el plasma GD

En esta compacta configuración, se alcanzan campos magnéticos de 7,5 mT en la región del plasma GD (medidos en el interior del ánodo). Debido a la incrustación de los imanes en la pieza de teflón intermedia entre ánodo y cátodo, el campo magnético aplicado en el plasma permanece inalterable sin importar el espesor de la muestra analizada. Se han calculado los radios de giro de los electrones en el plasma para la presente intensidad de campo magnético basándonos en la ecuación 2.1, de igual manera que en el caso anterior. Dichos radios de giro se representan en la Figura 2.16 frente a diferentes energías electrónicas. En este caso sólo los electrones cuyas energías son menores de 150 eV se ven alterados por la aplicación del campo magnético (es decir, su radio de giro es menor de 4 mm), sin embargo, es suficiente para alterar las trayectorias de los electrones responsables de la ionización del gas plasmógeno (son necesarios por lo menos 16 eV) y en general de todos los elementos (el argón tiene una de las energías de ionización más altas de la tabla periódica).

## 2.4. Resultados y discusión



**Figura 2.16:** radio de giro de los electrones en un plasma sometidos a un campo magnético uniforme de 7,5 mT.

Aunque en esta configuración se genera un campo magnético de intensidad leve, se asegura la homogeneidad y reproducibilidad de dicho campo, haciendo que los resultados presenten una mayor reproducibilidad. Con esta configuración de los imanes permanentes (denominada “segunda configuración”) se han analizado muestras homogéneas y con capas, estudiándose tanto el arrancado del material como las señales de analitos y contaminantes.

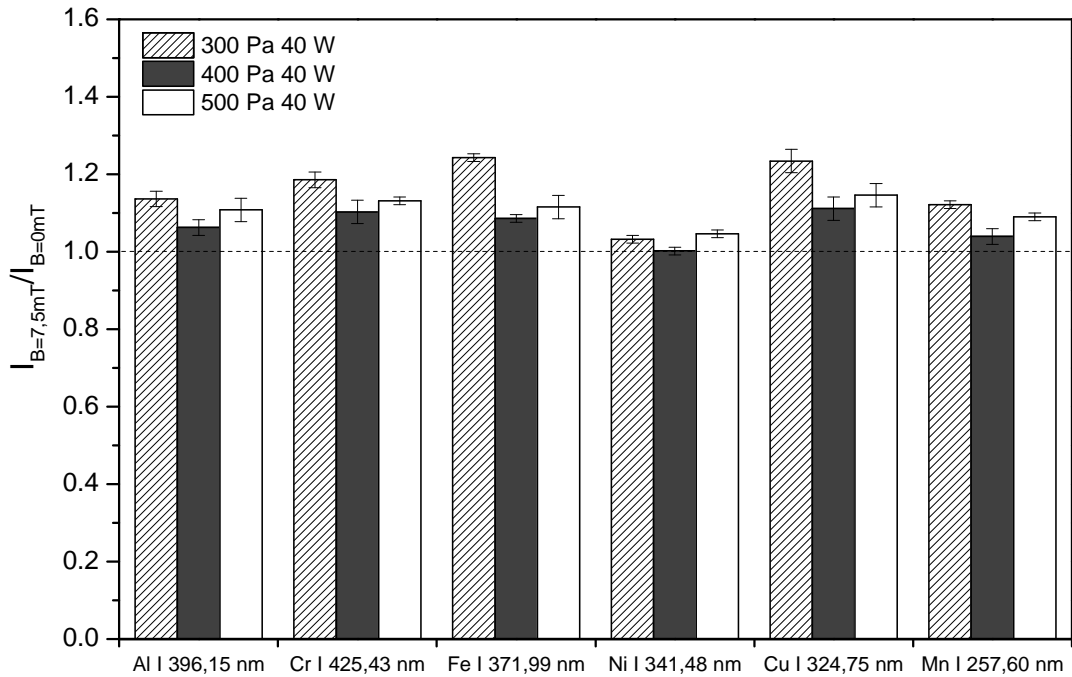
### 2.4.1. Evaluación analítica de la segunda configuración de campos magnéticos en el equipo comercial rf-GD-OES

En esta sección se estudia en primer lugar el efecto de las condiciones de operación de la descarga luminiscente estimulada con campos magnéticos externos (creados con imanes permanentes colocados utilizando la denominada segunda configuración). En particular, se investigó la influencia de las condiciones de presión y potencia aplicada a la descarga luminiscente. Se llevó a cabo el análisis de una muestra homogénea (BSH8), cuya matriz está compuesta por níquel y cromo principalmente (todos sus componentes están recogidos en la tabla 2.3). En la bibliografía se encuentran algunos trabajos en los que se señala al níquel como un elemento especialmente importante por sus cualidades ferromagnéticas y se sugiere que la presencia de átomos de níquel en el plasma (arrancados previamente de la muestra) podría incrementar el campo magnético aplicado consiguiéndose así una estimulación mayor.[7]

La presión de gas argón en la cámara es la primera de las condiciones estudiada en el equipo rf-GD-OES. Se evalúan presiones de 300, 400 y 500 Pa, utilizándose una potencia media de 40 W y adquiriéndose las señales de los principales elementos en ausencia y presencia de campo magnético. En la Figura 2.17 se muestran las intensidades relativas calculadas y se señala con una línea punteada el valor 1, correspondiente al efecto nulo del campo magnético. Aunque en ningún caso el efecto es negativo, la estimulación mediante campos magnéticos en este sistema produjo efectos leves en las intensidades de emisión, que en el caso más favorable alcanzaron incrementos de un factor 1,2. Esto se debe a que la intensidad de campo magnético generado en el interior del ánodo en esta ocasión es más leve que en la configuración anterior. Por otra parte las desviaciones estándar, calculadas mediante propagación de errores, son menores que en el apartado anterior (en la presente configuración se obtienen valores entorno al 2 % de error mientras que en la primera configuración se obtuvieron desviaciones entorno al 10 %), lo cual concuerda con la mayor reproducibilidad esperada en este caso. En cuanto a la dependencia con la presión se observa que para la menor presión de gas utilizada (300 Pa) hay un incremento levemente mayor que para las otras dos presiones estudiadas (400 y 500 Pa), aunque esta dependencia no es tan remarcable como en los casos anteriores.

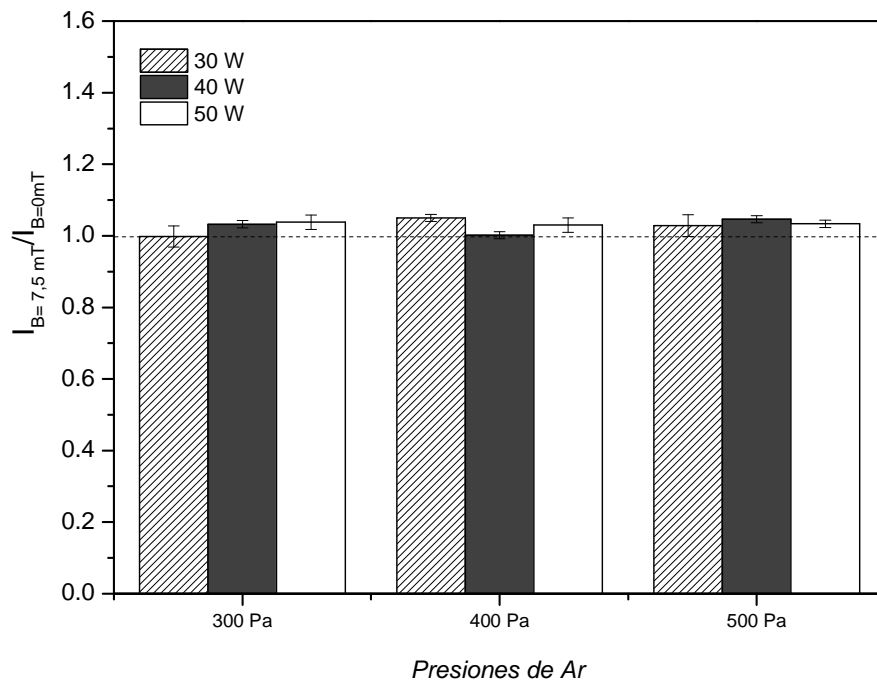


## 2.4. Resultados y discusión



**Figura 2.17:** intensidades de emisión relativas obtenidas con la inclusión de un campo magnético de 7,5 mT en los análisis de la muestra homogénea BSH8 a diferentes presiones de argón y una potencia constante de 40 W.

Puesto que la dependencia con la presión no es tan clara en este caso, se estudian tres valores de la potencia (30, 40 y 50 W) para las tres presiones anteriores (300, 400 y 500 Pa) en búsqueda de las condiciones óptimas. En la Figura 2.18 se muestran las intensidades relativas calculadas para la emisión del níquel (Ni I 341,48 nm), elemento mayoritario de la muestra BSH8 a todas las condiciones previamente citadas. Como puede observarse en el gráfico de la Figura 2.18, no existe ninguna combinación en las condiciones de la descarga que produzca un incremento considerable en las intensidades del níquel. Es posible que los incrementos en la excitación del plasma necesiten de campos mayores como los aplicados en la sección 2.3 o quizás el efecto del campo magnético dependa de la línea de emisión seleccionada para cada elemento. Estas hipótesis se estudiarán en el capítulo siguiente de la presente Tesis Doctoral.



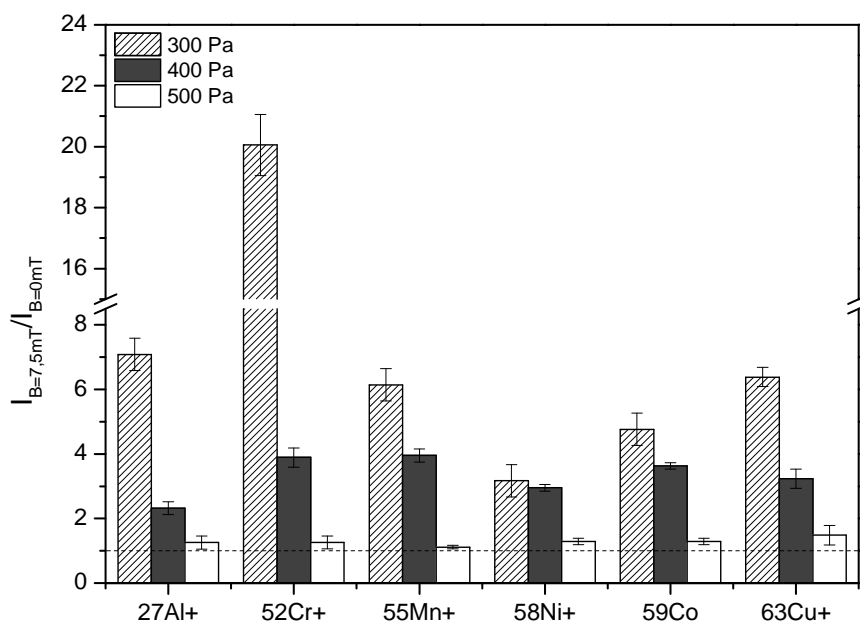
**Figura 2.18:** relación entre las intensidades de emisión del níquel (Ni I 341,48 nm) obtenidas con un campo magnético añadido de 7,5 mT y en ausencia de éste para la muestra homogénea BSH8 a diferentes presiones y potencias.

## 2.4.2. Evaluación analítica de la segunda configuración de campos magnéticos en el equipo rf-GD-TOFMS

### 2.4.2.1. Análisis de muestras homogéneas

Las señales iónicas del plasma rf-GD estimulado mediante campos magnéticos externos generados según la segunda configuración de imanes permanentes se estudiaron en primer lugar mediante el análisis de la muestra homogénea BSH8 utilizando diferentes condiciones de la descarga. Además, aunque solamente se muestra la señal iónica de un isótopo de cada elemento, se comprobó que las relaciones entre las señales iónicas de los diferentes isótopos no interferidos eran correctas al realizar la adquisición con y sin campo magnético. Las intensidades relativas o factores de mejora calculados de los análisis de varios elementos se muestran en la Figura 2.19. Estos análisis fueron realizados a una potencia de 50 W y a tres presiones de argón diferentes (300, 400 y 500 Pa). Como puede observarse en la figura se encontraron incrementos notables en las señales iónicas obtenidas a presiones bajas. En concreto, la intensidad relativa calculada para el análisis a 300 Pa presenta incrementos por encima de un orden de magnitud en el cromo (factor de mejora en torno a 20). Entre los demás analitos se encuentran factores de incremento entre 3 y 6, similares a los adquiridos con la configuración anterior, incluso cuando el otro sistema generaba campos mayores que los actuales. El aumento considerable de las señales iónicas puede deberse tanto a una mayor homogeneidad del campo magnético como a un efecto en el transporte de los iones hacia el analizador, ya que el campo magnético puede afectar a la distribución espacial del plasma en las regiones próximas al cono de extracción del analizador de masas.

Aunque el incremento observado a 300 Pa es significativamente más notable, los incrementos alcanzados a 400 Pa no son despreciables. La mayor parte de los elementos presentaron incrementos en torno a un factor 4 a esta presión intermedia. Presión a la cual no se observaron efectos reseñables cuando los imanes permanentes se colocaban siguiendo la denominada "primera configuración". Por último parece que la aplicación del campo magnético en esta configuración no afecta a las señales iónicas adquiridas en el análisis a 500 Pa, permaneciendo todas las intensidades relativas en torno al valor 1 (señalado en el gráfico mediante una línea punteada).



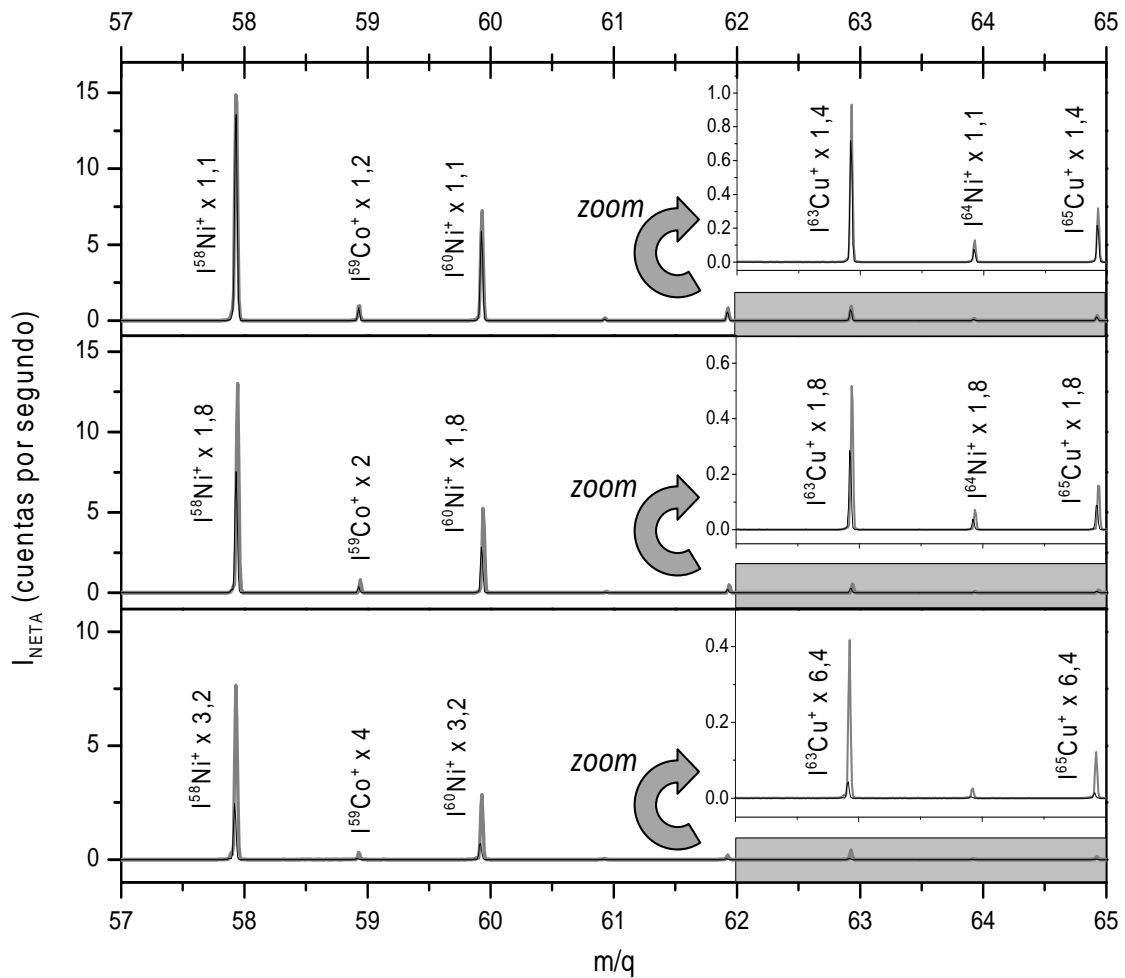
**Figura 2.19:** relación entre las intensidades iónicas obtenidas con un campo añadido de 7,5 mT y en ausencia de éste para la muestra homogénea BSH8 a diferentes presiones de argón

Se ha comprobado que el efecto que el campo magnético puede causar en las señales iónicas tiene una fuerte dependencia con la presión de argón en la cámara, consiguiéndose mejores resultados a las presiones más bajas. A continuación se llevó a cabo un estudio de la descarga estimulada con campos magnéticos a diferentes potencias aplicadas, fijando la presión a 300 Pa ya que esta resultó ser la más favorable en el rango estudiado.

En la Figura 2.20 se muestran los espectros de masas en el intervalo de valores  $m/z$  comprendido entre 57 y 65 obtenidos sin campo magnético (línea negra) y con un campo magnético de 7,5 mT (línea gris). En esta región del espectro de masas aparecen los isótopos del níquel (elemento mayoritario con una concentración en la muestra de 41,8 %) y del cobre (elemento minoritario con una concentración de 1,66 %). Los isótopos del níquel son el  $^{58}\text{Ni}^+$ ,  $^{60}\text{Ni}^+$ ,  $^{61}\text{Ni}^+$ ,  $^{62}\text{Ni}^+$  y  $^{64}\text{Ni}^+$  cuyas abundancias isotópicas son respectivamente 68,1 %, 26,23 %, 1,14 %, 3,63 % y 0,93 %; por otro lado el cobre solamente tiene dos isótopos naturales estables el  $^{63}\text{Cu}^+$  con una abundancia de 69,17 % y el  $^{65}\text{Cu}^+$  con una abundancia de 30,83 %. En los espectros se observa también el cobalto (cuya concentración en la muestra es de 2,58 %) en la masa 59 donde se encuentra su único isótopo estable. Para facilitar la visibilidad de los isótopos

## 2.4. Resultados y discusión

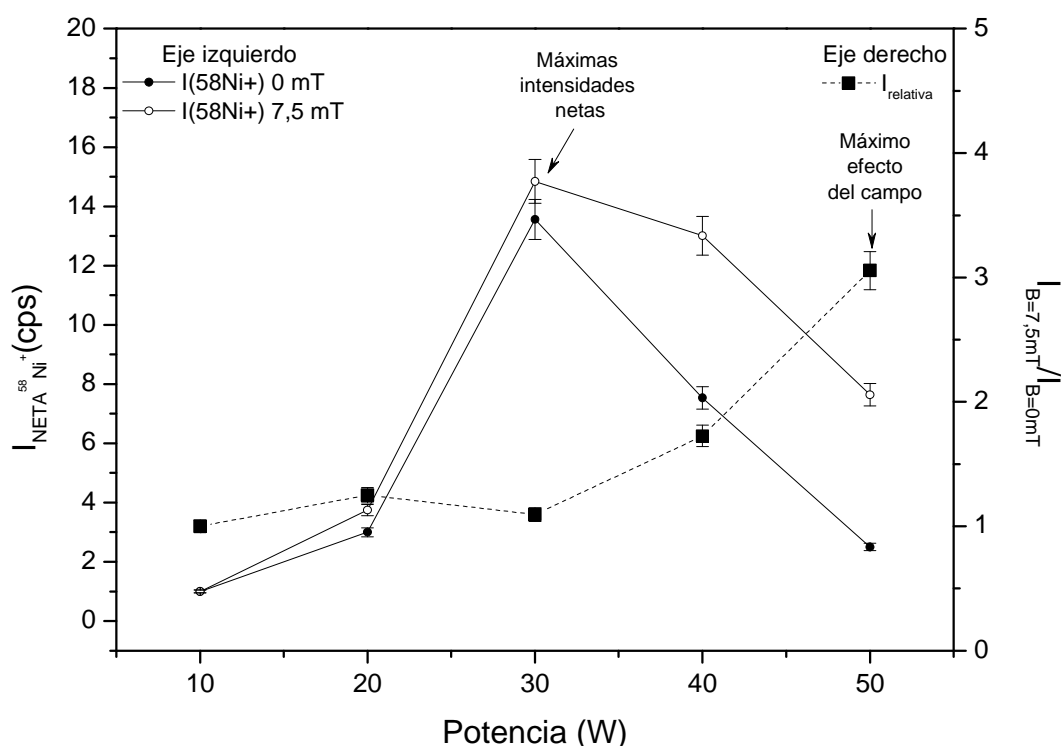
menos abundantes se presenta embebido en cada gráfico un zoom de la parte indicada en gris (entre los valores masa/carga 62 y 65) y se indican en cada pico los factores de mejora o intensidades relativas. Esta representación permite observar la identificación de los picos y mostrar que el efecto del campo magnético es idéntico en todos los isótopos de cada elemento, lo cual implica el mantenimiento de las relaciones isotópicas. Todas las señales representadas se incrementan con el campo magnético aunque este incremento es notablemente mayor a 50 W (gráfico de la parte de abajo) donde se alcanzaron incrementos hasta de un factor 6 en el cobre.



**Figura 2.20:** espectros adquiridos en el rf-GD-TOFMS operando a 300 Pa y 30 W (arriba), 40 W (medio) o 50 W (abajo). En todos ellos la adquisición en presencia de 7,5 mT de campo magnético se representa en gris y la adquisición en ausencia de campo se representa en negro. Los factores de mejora y la identificación de picos se indican en la figura.

Al aumentarse la potencia de la descarga, el arrancado en la muestra es mayor y debería aumentar también proporcionalmente las señales iónicas, sin

embargo en la figura anterior se observa que las intensidades representadas parecen decrecer con las potencias aplicadas. Por ello se estudiaron las intensidades del elemento mayoritario en un intervalo de potencias más amplio (10 – 50 W) con y sin campo magnético. Estos resultados se representan en la Figura 2.21 junto con la intensidad relativa calculada, que nos da una idea del efecto que produce el campo magnético en las señales iónicas adquiridas a diferentes condiciones de la descarga. En esta gráfica se observa que efectivamente las intensidades iónicas decrecen al aumentar la potencia por encima de 30 W.



**Figura 2.21:** intensidades iónicas del níquel, elemento mayoritario de la muestra BSH8, adquiridas a 300 Pa y varias potencias aplicadas (rango 10 – 50 W). Las intensidades netas sin campo magnético (círculos negros) y con campo magnético (círculos blancos) corresponden al eje izquierdo, mientras que las intensidades relativas calculadas para estas mismas medidas (cuadrados negros y línea discontinua) corresponden al eje derecho.

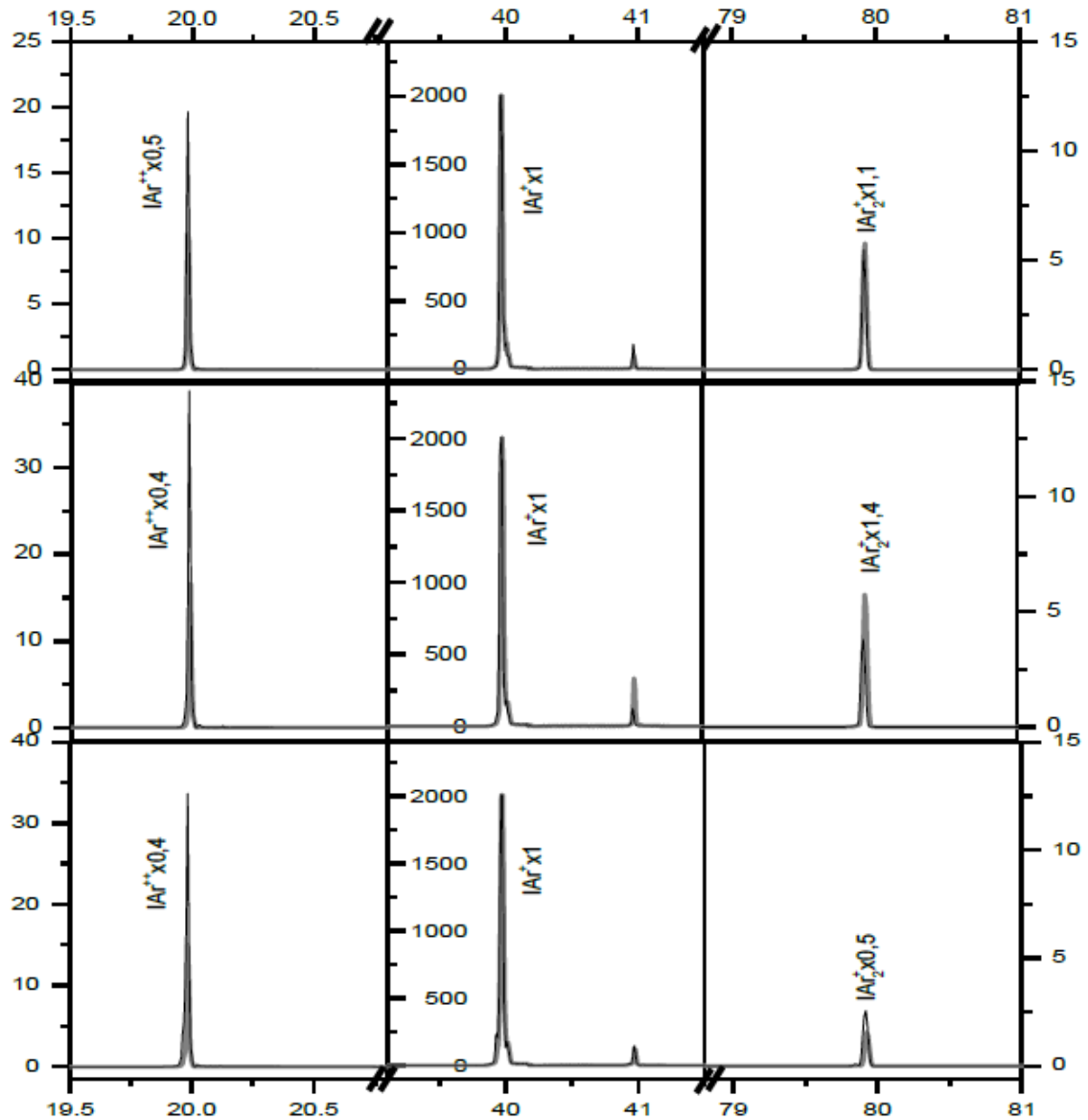
Este comportamiento decreciente con la potencia ha sido registrado anteriormente tanto en este equipo como en otros equipos GD-MS que trabajan en modo de radiofrecuencia no modulada (no pulsado). El comportamiento decreciente de las intensidades iónicas a partir de cierta potencia se atribuye a una menor eficiencia en el transporte de los iones hacia el analizador de masas así como a la posible recombinación de los iones de los analitos con átomos de argón. En concreto, Lobo et al.[16] realizaron un estudio del comportamiento de

este equipo rf-GD-TOFMS a diferentes condiciones de operación tanto en modo continuo como en modo pulsado. Tras investigar la velocidad de arrancado y el dc-bias (voltaje desarrollado en la superficie de la muestra), se observó que ambas magnitudes aumentaban con la potencia, por lo que se concluyó que las pérdidas en la señal iónica se debían a una menor eficiencia de ionización en dichas condiciones y/o a pérdidas de iones en su transporte hacia el analizador. Por otro lado, Wagatsuma et al.[17] en sus trabajos de descargas luminiscentes acopladas a espectrometría de masas observaron que la recombinación de los iones de los analitos debida a las colisiones con átomos de argón, puede afectar al comportamiento de las intensidades iónicas con la corriente, produciéndose un comportamiento decreciente de las señales iónicas al sobrepasar cierto valor de la corriente.

En el presente estudio las máximas intensidades netas se registraron a 30 W de potencia, mientras que el campo magnético actuó más eficazmente a potencias mayores (50 W), quizá reduciendo las pérdidas iónicas en el transporte hacia el analizador de masas.

Otro de los factores estudiados en la estimulación mediante campos magnéticos es su efecto sobre los procesos de ionización del gas plasmógeno, en esta caso argón. La formación de iones provenientes del gas plasmógeno o de compuestos formados con el mismo puede producir interferencias espectrales que afecten a la detección de otros analitos. Se midieron tres de las especies de argón más abundantes ( $^{40}\text{Ar}^{++}$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$  y  $^{40}\text{Ar}_2^+$ ) utilizando el sistema rf-GD-TOFMS a las mismas condiciones de presión (300 Pa), y variando la potencia aplicada entre 30 y 50 W. En la Figura 2.22 se presentan los espectros de masas centrados en los valores masa/carga 20, 40 y 80 respectivamente para 30 W (arriba), 40 W (medio) y 50 W (abajo). Los espectros de masas obtenidos en ausencia de campo se representan en negro, mientras que los espectros obtenidos aplicando un campo magnético de 7,5 mT a la descarga luminiscente se representan en gris. Se observa que en general el campo magnético no afecta al ión  $^{40}\text{Ar}^+$  mientras que reduce ligeramente el doblemente cargado  $^{40}\text{Ar}^{++}$  y el poliatómico  $^{40}\text{Ar}_2^+$ . Los electrones presentes en el plasma, alterados por la aplicación de campos magnéticos, permanecen durante más tiempo en el plasma aumentándose su probabilidad de colisión. Debido a ello se verían favorecidos los procesos de recombinación ión-electrón mediante los cuales se pierden parte de los iones y su intensidad se reduce. Por otro lado las señales iónicas de los interferentes provenientes del aire residual, como el  $^{41}\text{ArH}$  o el  $^{16}\text{O}$ , tampoco resultaron afectadas por el campo magnético, obteniéndose señales semejantes en su presencia y en su ausencia. En la Figura 2.20 y en la Figura 2.22, también se puede observar como el fondo de las señales iónicas no parece alterarse al

incluir el campo magnético en la GD, tanto en su valor neto como en el ruido (desviación).



**Figura 2.22:** espectros de masas adquiridos con el equipo rf-GD-TOFMS en el análisis de la muestra BSH8 a 300 Pa y 30 W (arriba), 40 W (medio) o 50 W (abajo), centrados en los valores masa/carga de los diferentes iones del gas de la descarga. En todos ellos la adquisición en presencia de 7,5 mT de campo magnético se representa en gris y la adquisición en ausencia de campo se representa en negro. Los factores de mejora y la identificación de picos se indican en la figura.

Aunque las intensidades relativas o factores de mejora han sido expuestas para varios isótopos en las figuras anteriores, se resumen en la tabla 2.5 para distintos analitos y especies del gas plasmógeno. En particular se muestran las intensidades relativas calculadas a partir de las medidas en el equipo rf-GD-TOFMS estimulado mediante campos magnéticos a diferentes condiciones de operación. Se observa que la inclusión de campos magnéticos parece resultar



## 2.4. Resultados y discusión

más favorable cuando se aplican potencias altas (50 W en este caso). De hecho en 30 y 40 W el efecto del campo magnético podría considerarse despreciable encontrándose los factores de mejora por debajo de 2,2. Si bien todas las señales iónicas se incrementan notablemente cuando se utilizan 50 W de potencia, el caso del cromo es el más interesante de todos pues alcanza un incremento hasta de un factor 20. Se ha intentado buscar una relación entre el factor de mejora y las energías de ionización ( $E_i$ ) de cada uno de los elementos pero no se ha observado una dependencia clara. Si este efecto tuviese alguna relación con las energías de ionización el ión de aluminio debería ser también notablemente afectado, mientras que éste se comporta de manera similar a los otros iones con energías de ionización altas. Esta hipótesis parece sin embargo tener más sentido en relación a los iones del gas plasmógeno, los cuales tienen energías de ionización considerablemente mayores. En este caso el ión doblemente cargado de argón se reduce a la mitad de su valor cuando se aplica el campo en los tres casos (posiblemente debido a recombinaciones), el monocargado permanece constante en las tres potencias y el poliatómico sólo se reduce cuando se aplica el campo en los análisis a 50 W de potencia.

**Tabla 2.5:** intensidades iónicas relativas de los diferentes isótopos medidos para la muestra BSH8 para las diferentes condiciones de la descarga luminiscente de radiofrecuencia no pulsada.

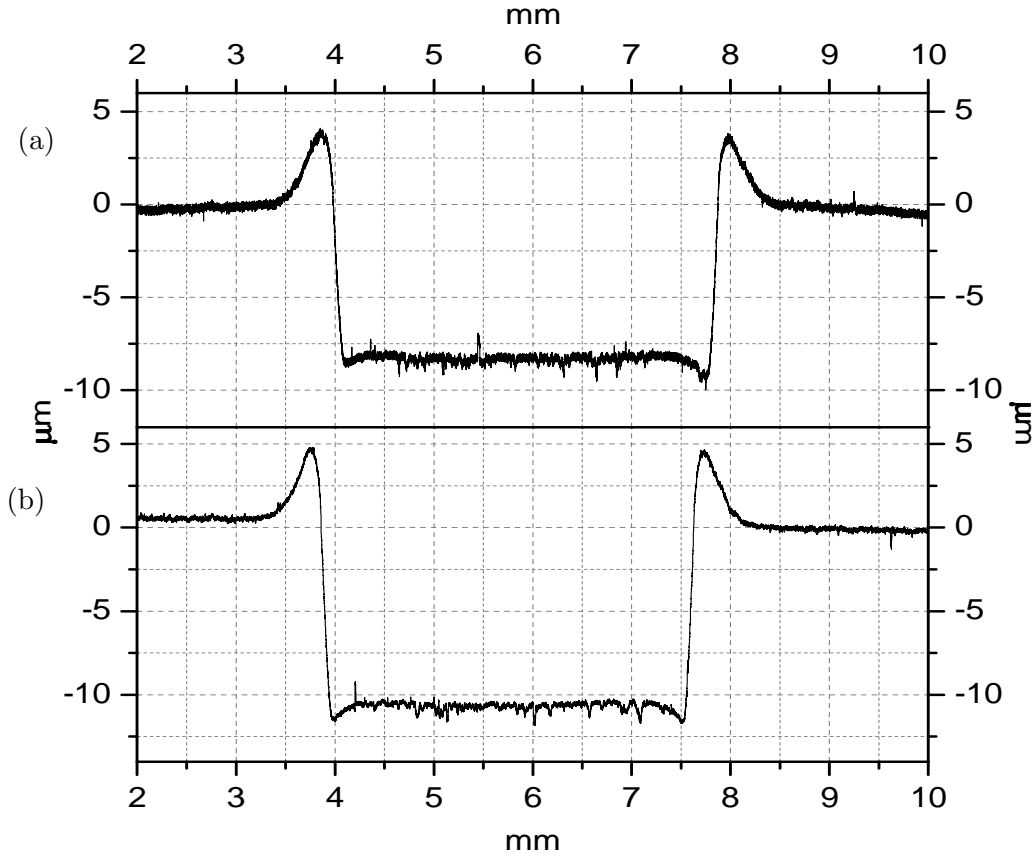
Ión	Energía ionización	Potencia 30 W	Potencia 40 W	Potencia 50 W
$^{27}\text{Al}^+$	5,99 eV	1,6	1,2	7,1
$^{52}\text{Cr}^+$	6,76 eV	1,4	1,1	20,1
$^{55}\text{Mn}^+$	7,43 eV	1,7	1,3	6,1
$^{57}\text{Fe}^+$	7,90 eV	1,8	1,5	4,9
$^{58}\text{Ni}^+$	7,64 eV	1,2	1,8	3,2
$^{59}\text{Co}^+$	7,88 eV	1,4	2,1	4,8
$^{63}\text{Cu}^+$	7,72 eV	1,4	1,8	6,4
$^{40}\text{Ar}^{++}$	27,62 eV	0,5	0,4	0,4
$^{40}\text{Ar}^+$	15,76 eV	1,0	1,0	1,0
$^{40}\text{Ar}_2^+$	14,71 eV	1,2	1,4	0,5

#### 2.4.2.2. Estudio del arrancado de material y factores de sensibilidad

El efecto del campo magnético en los análisis realizados mediante rf-GD-TOFMS puede deberse no sólo a una mayor eficiencia de ionización sino también a un arrancado más rápido y/o a una mejora en el transporte de los iones hacia el analizador. Por ello se estudiaron las formas de cráter y velocidades de arrancado con y sin campo magnético utilizando las condiciones de la descarga en las que se encuentran mayores efectos: 300 Pa y 50 W. Complementariamente se estudiaron también las velocidades de arrancado a 300 Pa utilizando la potencia donde se encontraban las mayores intensidades netas, es decir, 30 W.

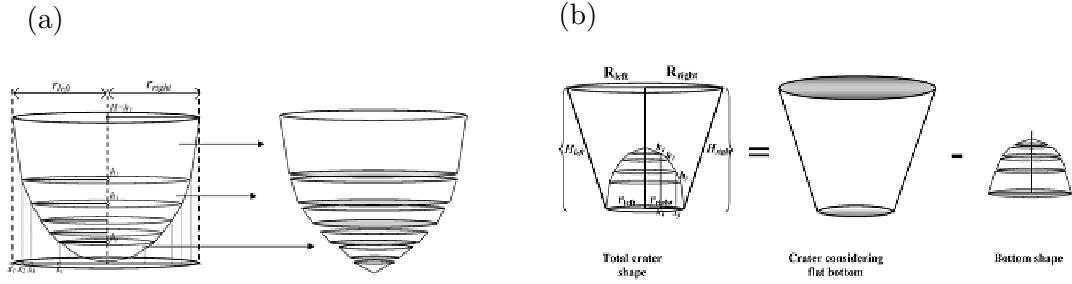
Al bombardear la superficie de la muestra, proceso que suele denominarse “sputtering”, se genera un cráter circular de unos 4 mm de diámetro. Mediante un perfilómetro es posible estudiar el perfil de los diámetros del cráter y, con ellos, calcular el volumen total de material arrancado. Para ello se miden varios diámetros del mismo cráter y se promedian los volúmenes obtenidos. Por último, haciendo uso del tiempo de bombardeo y de la densidad de la muestra analizada, se calculan la velocidad de arrancado ( $\mu\text{g/s}$ ) y la velocidad de penetración ( $\mu\text{m/s}$ ).

En la Figura 2.23 se muestran los perfiles diametrales de los cráteres obtenidos en la muestra BSH8 tras el análisis a 300 Pa y 50 W en ausencia de campo magnético (a) y en presencia de 7,5 mT de campo magnético (b). Ambos perfiles muestran un fondo plano y paredes perpendiculares, lo cual indica la uniformidad del arrancado y la posibilidad de aplicación de este sistema a la obtención de perfiles cualitativos con resolución en profundidad de muestras recubiertas. Se observa además, que la inclusión del campo magnético mediante la segunda configuración de los imanes permanentes, no produce una alteración en la forma de cráter, a diferencia de lo observado por otros autores. Es posible que la aplicación uniforme y transversal del campo consiga aumentar las intensidades iónicas sin alterar la forma del cráter de arrancado en la muestra en cuestión.



**Figura 2.23:** perfiles diametrales de los cráteres obtenidos en la superficie de la muestra homogénea BSH8 en el rf-GD-TOFMS a una presión de 300 Pa, 50 W de potencia aplicada y (a) 0 mT (b) 7,5 mT de campo magnético añadido

Los perfiles de los cráteres son tratados mediante el software *Cratervol* [18] para calcular numéricamente su volumen. El método de cálculo varía según que el cráter obtenido sea cóncavo o convexo. Cuando se obtienen cráteres cóncavos el volumen se calcula mediante la suma de una serie de troncos de cono (Figura 2.24-a) y cuando el cráter es convexo, se considera en primer lugar el fondo plano para luego restar el volumen de la zona convexa (Figura 2.24-b).



**Figura 2.24:** esquema del cálculo de los volúmenes de cráteres (a) cóncavos y (b) convexos

Se realizan medidas de diferentes diámetros en los cráteres generados para calcular el volumen y la velocidad de arrancado en cada uno de ellos. Finalmente se obtiene un valor promedio a partir de los datos de múltiples cráteres. La tabla 2.6 muestra los valores obtenidos para los cráteres obtenidos a diferentes condiciones de operación en los análisis de la muestra BSH8. Estos resultados muestran como la inclusión de un campo magnético produce velocidades de arrancado ligeramente mayores que en los análisis en ausencia de campo. Sin embargo, los aumentos observados en las señales iónicas en presencia de campos magnéticos externos no se pueden explicar únicamente por este ligero aumento de la velocidad de arrancado. Adicionalmente se presentan las velocidades de arrancado calculadas en los cráteres obtenidos a 300 Pa y 30 W, donde se encontraban unas intensidades netas mayores (los perfiles diametrales de estos cráteres no se han mostrado).

**Tabla 2.6:** análisis de los cráteres generados en la muestra BSH8 tras su análisis en el equipo rf-GD-TOFMS operando a 300 Pa y 50 W. Los volúmenes de los cráteres, velocidades de arrancado y penetración han sido calculados mediante el software *Cratervol*.

<i>Condiciones GD: 300 Pa y 50 W</i>	<b>B = 0 mT</b>	<b>B = 7,5 mT</b>
<b>Tiempo de arrancado (s)</b>	224	226
<b>Volumen del cráter (x10<sup>7</sup> μm<sup>3</sup>)</b>	8,1 ± 0,3	10,1 ± 0,4
<b>Velocidad de arrancado (μg/s)</b>	3,3 ± 0,5	3,9 ± 0,6
<i>Condiciones GD: 300 Pa y 30 W</i>	<b>B = 0 mT</b>	<b>B = 7,5 mT</b>
<b>Volumen del cráter (x10<sup>7</sup> μm<sup>3</sup>)</b>	6,6 ± 0,5	7,0 ± 0,4
<b>Velocidad de arrancado (μg/s)</b>	2,6 ± 0,4	2,8 ± 0,4

## 2.4. Resultados y discusión

En espectrometría de masas de descargas luminiscentes (GD-MS), las señales iónicas se relacionan con las velocidades de arrancado a través del factor de sensibilidad ( $S_e$ ) [19] y de la concentración. Esta relación se resume en la ecuación 2.2 en la cual  $I_{m,e}$  representa la señal iónica medida del isótopo analizado  $e$  en la muestra  $m$ ,  $S_e$  representa el factor de sensibilidad (dependiente únicamente del isótopo  $e$ ),  $q_m$  representa la velocidad de arrancado (dependiente únicamente de la muestra  $m$ ) y por último  $C_{m,e}$  es la concentración del isótopo  $e$  en la muestra  $m$ .

$$I_{m,e} = S_e \cdot q_m \cdot C_{m,e} \quad (2.2)$$

El factor de sensibilidad  $S_e$  recoge en su valor parámetros instrumentales y las eficiencias de ionización y transporte, por tanto es un buen indicador para constatar si el campo influye en dichas eficiencias. Si se calcula la relación intensidad entre velocidad de arrancado con el campo magnético dividido por la misma relación en su ausencia, para una misma muestra y un mismo isótopo, es posible estudiar de manera indirecta los factores absolutos de sensibilidad, como se muestra en la ecuación 2.3.

$$\frac{\left(\frac{I_{m,e}}{q_m}\right)_{B=7,5 \text{ mT}}}{\left(\frac{I_{m,e}}{q_m}\right)_{B=0 \text{ mT}}} = \frac{(S_e)_{B=7,5 \text{ mT}}}{(S_e)_{B=0 \text{ mT}}} \quad (2.3)$$

Los valores calculados para esta relación se recogen en la tabla 2.7 para varios de los isótopos estudiados a 300 Pa y las dos potencias utilizadas (50 W por ser donde más efecto tiene la presencia del campo y 30 W por ser donde se registran las mayores intensidades netas).

Debido al notable aumento de las intensidades medidas frente al reducido efecto que se produjo en las velocidades de arrancado en 300 Pa y 50 W (ver tabla 2.5 y 2.6), se concluye que el factor de sensibilidad es incrementado cuando se utilizan campos magnéticos. En el caso de las adquisiciones a 30 W, también se mejora suavemente el factor de sensibilidad, como se recoge en la última columna de la tabla. Por consiguiente, con la utilización de campos magnéticos en la descarga se mejora la eficiencia de ionización y/o el transporte de los iones hacia el analizador de masas, además de promover la recombinación de los iones de argón con electrones reduciéndose la presencia de posibles interferentes.

**Tabla 2.7:** relación entre los factores de sensibilidad con y sin campo, calculados indirectamente con las señales iónicas y las velocidades de arrancado para la muestra BSH8 a 300 Pa y 50 W

Ión	50 W	30 W
	$(S_e)_{B=7,5\text{ mT}}/(S_e)_{B=0\text{ mT}}$	$(S_e)_{B=7,5\text{ mT}}/(S_e)_{B=0\text{ mT}}$
$^{27}\text{Al}^+$	6,0	1,5
$^{52}\text{Cr}^+$	17,0	1,3
$^{57}\text{Fe}^+$	4,1	1,7
$^{58}\text{Ni}^+$	2,7	1,1
$^{59}\text{Co}^+$	4,0	1,3
$^{63}\text{Cu}^+$	5,4	1,3

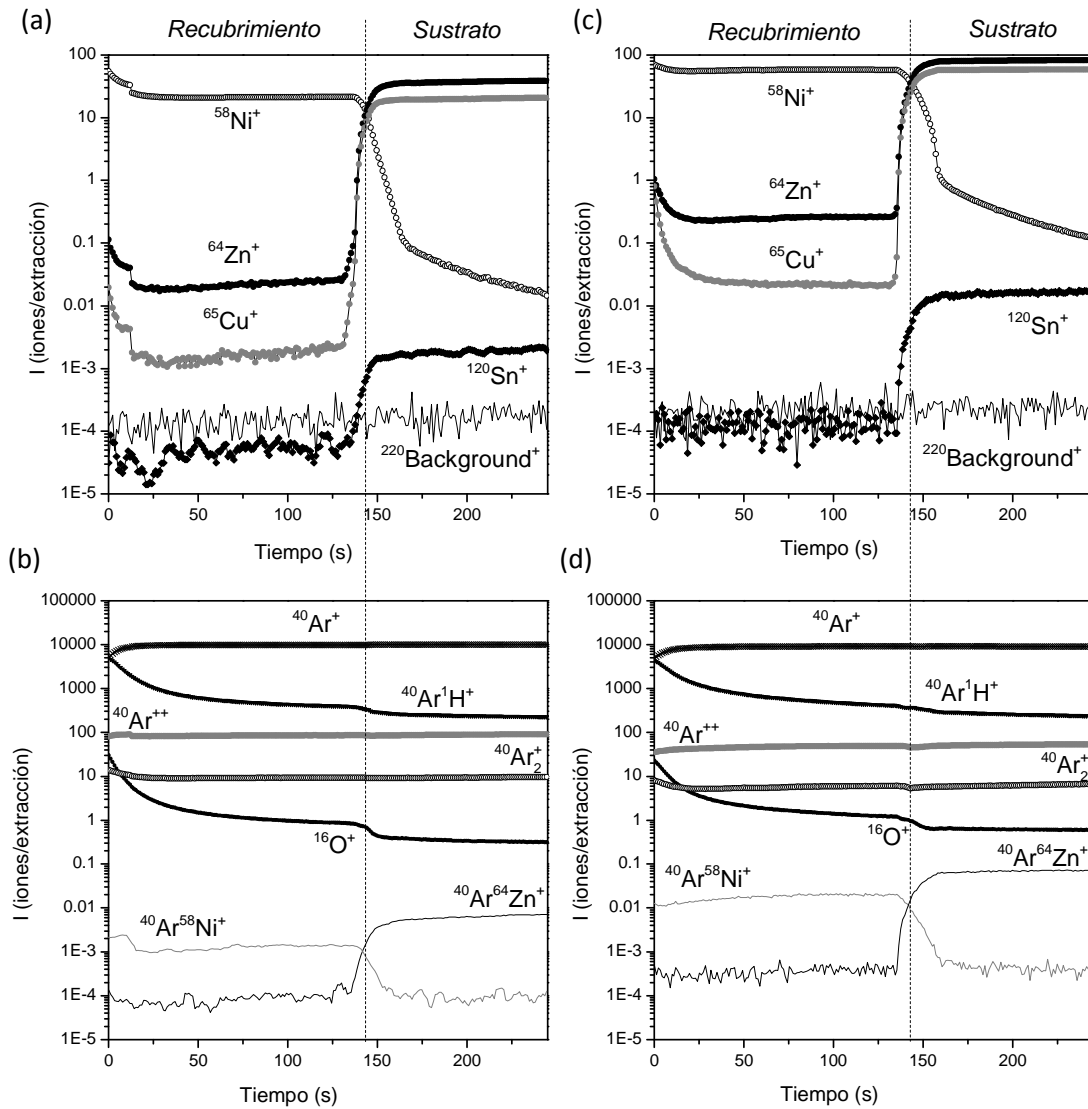
### 2.4.2.3. Análisis de muestras con recubrimientos

El estudio de la forma de los cráteres de la muestra homogénea BSH8 ha revelado un arrancado uniforme y homogéneo, siendo posible aplicar esta técnica al análisis de muestras con recubrimientos. Para investigar si el campo puede afectar a la resolución en profundidad en este tipo de muestras se analizó un latón con un recubrimiento de níquel de espesor certificado ( $12,9\ \mu\text{m} \pm 5\%$ ) utilizándose 300 Pa y 50 W. Como veremos a continuación se detecta tanto la capa de níquel como el cobre, cinc y estaño, que son los elementos que subyacen como base de la muestra (latón). En la Figura 2.25 se representan los perfiles cualitativos en ausencia de campo magnético; en particular la Figura 2.25-a muestra los perfiles de diferentes analitos ( $^{58}\text{Ni}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{65}\text{Cu}^+$  y  $^{120}\text{Sn}^+$ ), mientras que la Figura 2.25-b muestra los perfiles de distintas especies formadas con el gas de la descarga y que pueden dar lugar a interferencias espectrales ( $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{41}\text{ArH}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{++}$ ,  $^{40}\text{Ar}_2^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{58}\text{Ni}^+$  y  $^{40}\text{Ar}^{64}\text{Zn}^+$ ). Los resultados obtenidos en presencia de 7,5 mT de campo magnético se representan respectivamente en los gráficos c (analitos) y d (especies provenientes del gas) de la Figura 2.25. En los gráficos relativos a los analitos, se representa también una medida del fondo, adquirida alrededor del valor masa/carga 220.

En la Figura 2.25-a se observa como el níquel proveniente de la capa externa deja de ser detectado cuando se alcanza el sustrato de la muestra, es decir, cuando el cinc, cobre y estaño comienzan a detectarse. Esta interfase entre capas se produce alrededor de los 145 segundos de análisis, calculándose una velocidad de arrancado de unos  $90\ \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Por otro lado, en la Figura 2.25-c se observa que el sustrato de la muestra en el análisis con campo magnético, se alcanza también en torno a los 145 segundos, lo que implica que no hay cambios notables en la velocidad de arrancado. Sin embargo, al comparar el valor de las

## 2.4. Resultados y discusión

señales iónicas en las Figuras 2.25 (a) y (c), se confirma de nuevo el incremento de las señales de todos elementos en presencia de campo magnético. En el caso de las especies formadas con el gas plasmógeno (Ar), las Figura 2.22 (b) y (d) muestran un descenso de la señal iónica de  $\text{Ar}^{++}$ ,  $\text{Ar}_2^+$  y  $\text{ArH}^+$ , manteniéndose inalterables las intensidades de  $\text{Ar}^+$  y  $\text{O}^+$ . Las señales iónicas de las especies de Ar combinadas con los elementos mayoritarios de las muestra ( $\text{ArNi}$  y  $\text{ArZn}$ ) incrementaron ligeramente al incluir el campo magnético.



**Figura 2.25:** perfiles en profundidad cualitativos (señal iónica frente a tiempo de análisis) de un latón recubierto con una capa de níquel (espesor certificado 12.9  $\mu\text{m}$ ) adquiridos en el equipo rf-GD-TOFMS a 300 Pa y 50 W. (a) y (b) perfiles de analitos y especies de argón respectivamente en ausencia de campo; (c) y (d) perfiles de analitos y especies de argón respectivamente en presencia de 7,5 mT de campo magnético

Las intensidades relativas (cociente de la intensidad con campo magnético entre la intensidad sin campo magnético) calculadas para los analitos y especies de argón se recogen en la tabla 2.8. Las intensidades netas se han obtenido entre los 50 y 100 segundos para el níquel del recubrimiento, entre 180 y 230 segundos para las intensidades relativas al sustrato y entre 100 y 150 segundos para las especies de argón. La intensidad medida en la masa 220 considerada como fondo, se incrementa en un factor aproximado a 1,5 al utilizar el campo magnético (los valores medios de esta señal sin y con campo son 0,0002 y 0,0003 iones/extracción, respectivamente). Sin embargo las señales analíticas se incrementan un factor que, según el analito, varía entre 2,7 y 10. Por consiguiente, aun incrementándose la señal de fondo, la relación señal/fondo aumenta en todos los casos. El ruido del fondo se define como la desviación de dicha señal y se comprueba que aumenta debido al campo en un factor 1,25 pero, debido al aumento de las intensidades iónicas, la relación señal/ruido también se ve mejorada en todos los casos.

**Tabla 2.8:** intensidades relativas (relación con campo/sin campo) calculadas para los analitos y contaminantes de una muestra de latón recubierta de níquel.

Ión	Procedencia del material	Intensidad relativa ( $I_{B=7,5mT}/I_{B=0mT}$ )
$^{58}\text{Ni}^+$	Recubrimiento	2,9
$^{65}\text{Cu}^+$	Sustrato	3,0
$^{64}\text{Zn}^+$	Sustrato	2,7
$^{120}\text{Sn}^+$	Sustrato	10
$^{220}\text{Background}^+$	Fondo	1,46
$^{40}\text{Ar}^+$	Gas	0,90
$^{40}\text{Ar}^{++}$	Gas	0,57
$^{40}\text{Ar}_2^+$	Gas	0,64

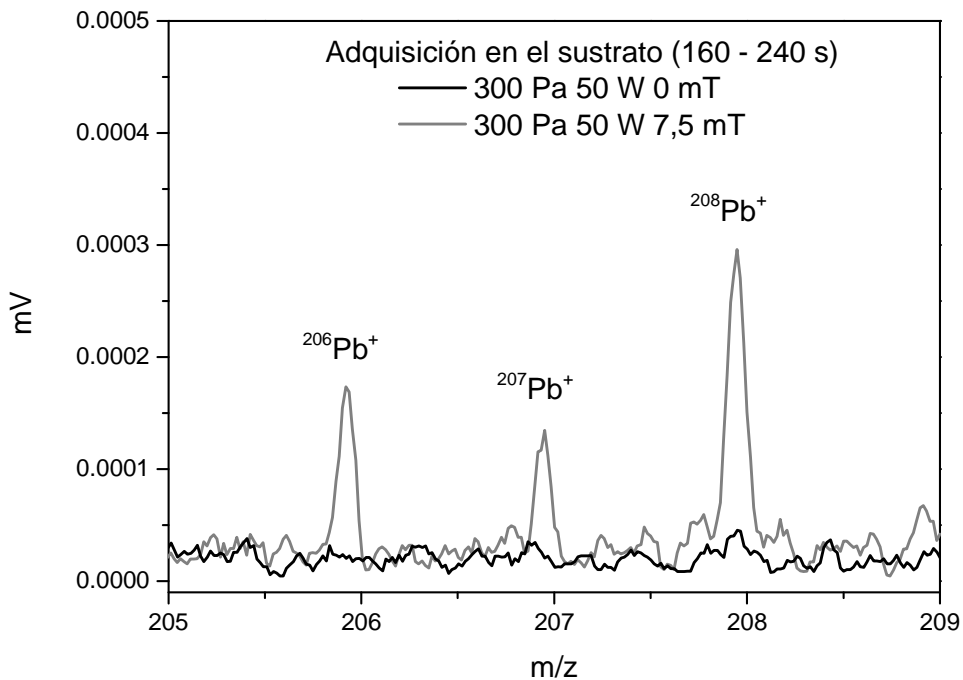
La resolución en profundidad para la capa de níquel se ha calculado siguiendo el criterio de Morita et al. [20] definido en la ecuación 2.4. La magnitud  $\Delta t$  corresponde a la diferencia de tiempo de arrancado necesaria para que la intensidad iónica caiga desde el 84 % de su máximo hasta el 16 % del mismo. La magnitud  $t_0$  es tiempo en el que la intensidad iónica decrece hasta un 50 % de su máximo valor. La relación entre  $\Delta t$  y  $t_0$  es la denominada resolución en profundidad y su valor es de 0,06 en ausencia de campo y de 0,09 en presencia de éste.



## 2.4. Resultados y discusión

$$\frac{\Delta t}{t_0} = \frac{t_{16\%} - t_{84\%}}{t_{50\%}} \quad (2.4)$$

A pesar del leve empeoramiento de la resolución en profundidad, se ha comprobado que la aplicación de un campo magnético de 7,5 mT para el análisis de muestras recubiertas con el equipo rf-GD-TOFMS (en modo no pulsado), permite mejorar la sensibilidad y los límites de detección. En particular, para la muestra de Ni/latón fue posible detectar la presencia del plomo en el sustrato al utilizar el campo magnético transversal. El espectro de masas de los isótopos del plomo, promediado entre los tiempos 160 y 240 segundos se presenta en la Figura 2.26. Aunque las señales iónicas de los distintos isótopos son pequeñas, es posible distinguir la presencia de los tres isótopos mayoritarios del plomo,  $^{206}\text{Pb}^+$ ,  $^{207}\text{Pb}^+$  y  $^{208}\text{Pb}^+$ , cuando se aplica el campo magnético (línea gris). Sin embargo estos picos no se observan en ausencia de campo (línea negra).



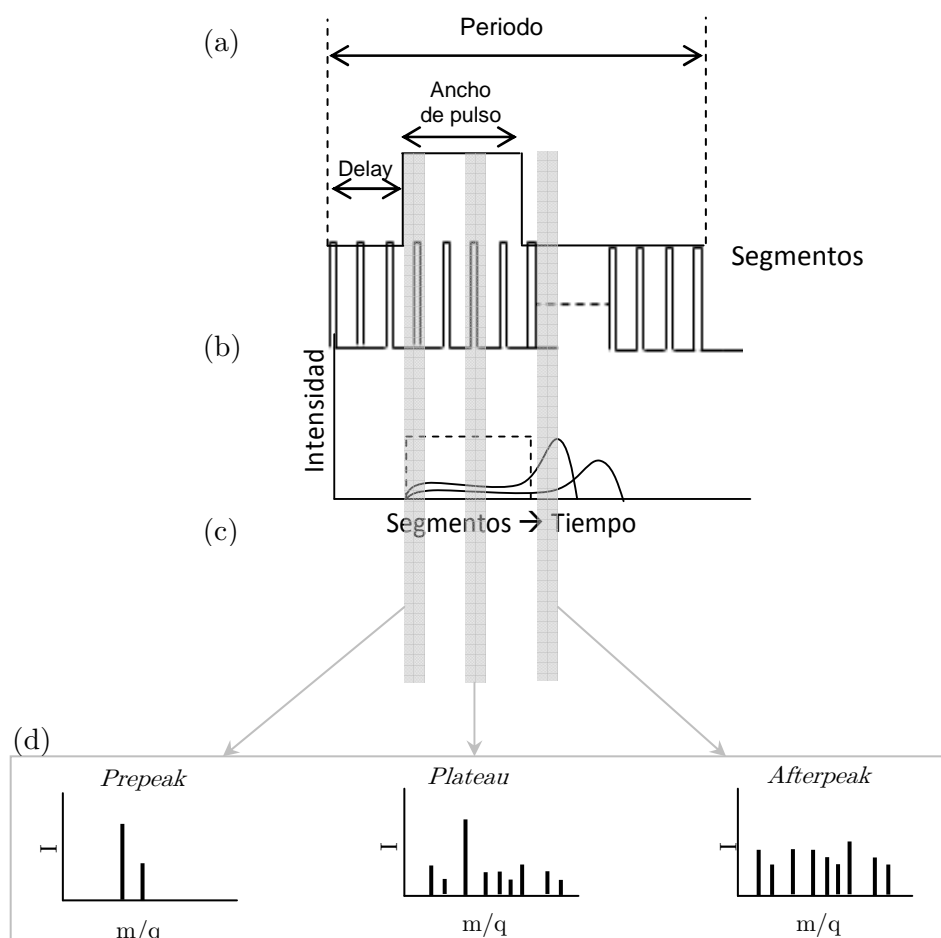
**Figura 2.26:** espectros de masas con y sin campo en la región del plomo; espectro adquirido en el sustrato de la muestra con capas entre los tiempos de análisis 160 y 240 s, a 300 Pa y 50 W

## *Capítulo 2*

## 2.5. Evaluación del sistema de estimulación magnética en el modo pulsado de la descarga luminiscente de radiofrecuencia: rf-GD-TOFMS

La aplicación de radiofrecuencia en forma de pulsos para la generación del plasma GD se ha convertido en un modo de operación muy popular en los últimos años. Como se ha explicado en la introducción, produce un plasma que evoluciona con el tiempo permitiendo separar diferentes señales espectrales (por ejemplo señales iónicas procedentes de analitos y procedentes de especies poliatómicas) mediante la elección de la región del pulso analizada. Además, al combinarse cortos periodos de tiempo durante los que se aplica un pulso de voltaje con otros periodos durante los que no se aplica voltaje, se pueden utilizar potencias más altas en cada pulso, ya que en el valor promedio de la potencia es bajo. Aunque su estudio comenzó hace décadas, los equipos comerciales convencionales de descargas luminiscentes no vienen provistos de este modo de operación. Por ello, en esta sección se estudia el efecto de campos magnéticos en el plasma pulsado en el prototipo rf-GD-TOF-MS el cual si permite la aplicación de radiofrecuencia en pulsos.

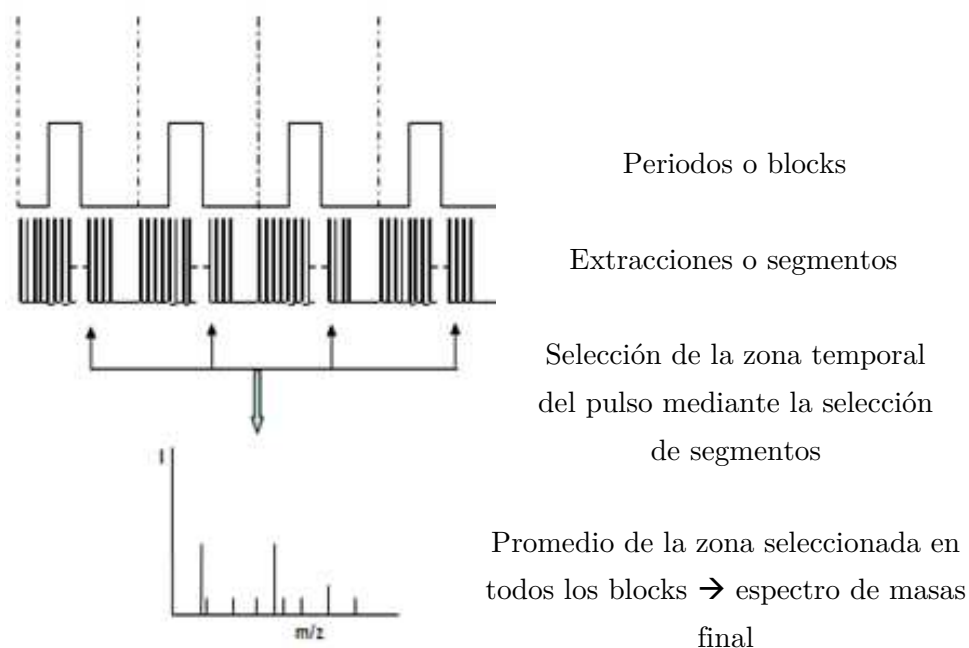
El modo pulsado de la descarga requiere de nuevos parámetros como el ancho y periodo del pulso, así como el “*duty cycle*” definido por el cociente de los anteriores parámetros y que indica el porcentaje de periodo durante el que se aplica el voltaje. En el presente estudio se fija el ancho de pulso en 1,8 ms y el periodo en 4 ms, quedando por lo tanto fijado el duty cycle en un 45 %. También se define un retardo de 100  $\mu$ s entre el comienzo del pulso y el inicio real del pulso, como se indica en la Figura 2.27-a, para asegurar que no se pierde información del inicio del pulso. A lo largo del periodo de funcionamiento de la GD se pueden ir haciendo diferentes extracciones de los iones generados en el plasma. Para ello se definen los denominados “segmentos”, representados en la Figura 2.27-b, que pueden ser adquiridos antes, durante o después del pulso proveyendo de información de su evolución temporal. La representación de la evolución temporal de la intensidad a lo largo del pulso, representada en la Figura 2.27-c, suele denominarse “perfil del pulso”. La selección de unos u otros segmentos muestra los espectros generados a lo largo del pulso, pudiendo definirse tres regiones diferentes (Figura 2.27-d): zona prepeak (adquisición al inicio del pulso), plateau (adquisición en la zona estable del pulso) y afterpeak (adquisición tras el final del pulso). El software del equipo permite elegir la cantidad de “segmentos” (extracciones), de manera que indirectamente se fija el intervalo temporal en el que se adquiere el espectro final (según el número de segmentos seleccionado).



**Figura 2.27:** (a) parámetros definidos en el pulso GD, (b) segmentos de extracción en el analizador de masas de tiempo de vuelo, (c) perfil de pulso obtenido según las extracciones o segmentos y (d) diferentes espectros de masas adquiridos en distintas zonas temporales del plasma pulsado.

También se selecciona el número de “blocks” (periodos) que se realizarán para cada medida. La Figura 2.28 esquematiza varios periodos con sus respectivos segmentos, siendo el espectro completo final un promedio de los segmentos elegidos para todos los blocks o periodos. En nuestro caso se fija el número de segmentos en 100 y el número de blocks en 1400, lo que implica la realización de 100 adquisiciones a lo largo de cada periodo y 1400 periodos para cada medida. Finalmente se promedian los segmentos seleccionados de los 1400 periodos realizados. El tiempo de adquisición en el tiempo de vuelo se fija en 33

$\mu\text{s}$ , suficiente para obtener un espectro de masas completo que corresponderá a un segmento.



**Figura 2.28:** obtención de espectros de masas completos mediante el promedio de, en este caso, la señal de la zona afterpeak de 4 blocks.

Las regiones definidas a lo largo de la evolución del pulso son debidas a los diferentes procesos que ahí ocurren. Inicialmente en el prepeak, los analitos apenas se detectan ya que el arrancado está comenzando. Más tarde, en la región plateau, los analitos ya arrancados e ionizados se detectan establemente hasta el final del pulso (como si se tratase de una descarga no pulsada) debido a los diferentes procesos de ionización explicados en la sección 1.3.3 de la introducción de esta Tesis. Una vez terminado el pulso se experimenta un incremento en la señal iónica en la zona denominada afterpeak. En esta región existe un aumento en la población de argón metaestable debido a la recombinación de iones de argón con electrones. El argón metaestable participa activamente en la ionización tipo Penning que provoca que en esta zona se detecten las señales más intensas de todos los analitos, cuyos picos máximos aparecen a diferentes tiempos. El afterpeak es la zona utilizada en espectrometría de masas de rf-GD pulsada ya que es la región analíticamente más importante para las señales iónicas y por ende es el lugar donde se estudia si el campo magnético consigue mejoras analíticas en esta técnica.

### 2.5.1. Análisis de muestras homogéneas

En el análisis de la muestra homogénea BSH8 (utilizada en el apartado anterior) se comprobó que el máximo de intensidad del níquel (elemento mayoritario) en un pulso de 1,8 ms aparece a los 2 ms de análisis. La aplicación del campo de 7,5 mT mediante la configuración del apartado anterior (apartado 2.4. segunda configuración), no altera la posición de este máximo de intensidad iónica en el perfil del pulso entorno a los 2 ms. Para comprobar si la intensidad iónica puede verse alterada por el campo, se adquieren los espectros promediados entre 1,8 y 2,2 ms, es decir, durante los 0,4 ms posteriores a la finalización del pulso. La intensidad del níquel se obtiene integrando el área del pico correspondiente al isótopo  $^{58}\text{Ni}^+$  en los espectros adquiridos a varias condiciones de la descarga, tanto en ausencia de campo magnético como en presencia de 7,5 mT. Las intensidades netas se relacionan mediante la intensidad relativa, que se define como el cociente de la señal adquirida en presencia de campo magnético entre señal adquirida sin campo magnético, y se recogen en la tabla 2.9 para varias presiones (300, 500 y 800 Pa) y potencias (30, 60, 80 y 100 W). Las intensidades relativas del níquel tienen un valor próximo a 1 para todas las condiciones de la descarga, lo que implica que esta intensidad de campo magnético no afecta a las intensidades de los espectros de masas adquiridos en la región afterpeak. En general se comprobó que ninguno de los isótopos provenientes de los analitos ni de las especies de argón se ven afectados por la inclusión de un campo de 7,5 mT en la señal integrada en la región afterpeak.

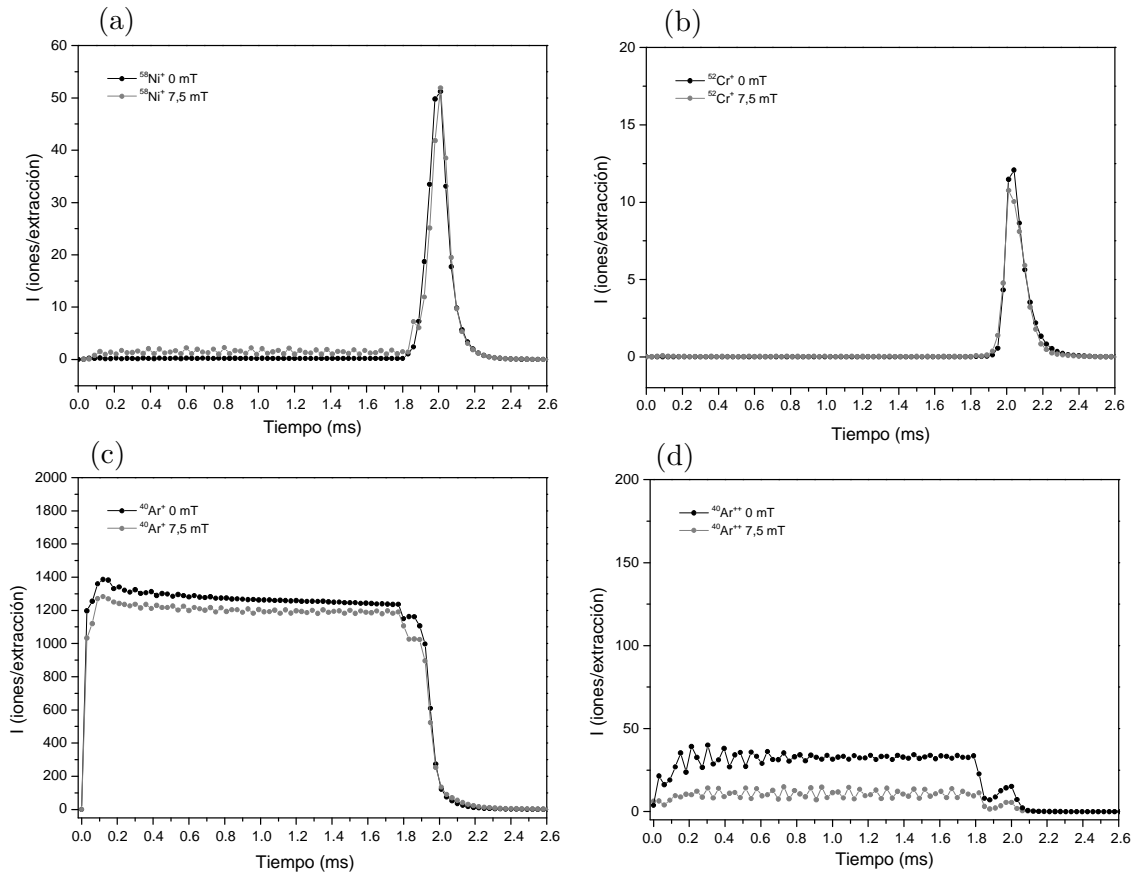
**Tabla 2.9:** intensidades relativas ( $I_{B=7,5\text{mT}}/I_{B=0\text{mT}}$ ) del  $^{58}\text{Ni}^+$  calculadas en las adquisiciones del afterpeak para diferentes presiones (300-800 Pa) y potencias (30-100 W). Las incertidumbres en todos los casos estuvieron entorno al 2 %

	30 W	60 W	80 W	100 W
<b>300 Pa</b>	0,90	0,95	1,02	0,99
<b>500 Pa</b>	1,00	0,98	0,98	1,03
<b>800 Pa</b>	0,89	1,01	0,95	1,02

Este campo magnético sí afectaba a las intensidades de los analitos y de las especies del gas plasmógeno en el modo no pulsado de la radiofrecuencia, y dichas alteraciones fueron más notables en la presión más baja (300 Pa). En la Figura 2.29 se han superpuesto los perfiles del pulso completo para varios de los elementos analizados adquiridos a 300 Pa y 80 W, en ausencia y presencia de campo magnético. En una descarga de radiofrecuencia operando en modo

## 2.5. Resultados y discusión

pulsado, la zona plateau (región estable del pulso) debería comportarse como una descarga luminiscente no pulsada, ya que la radiofrecuencia se aplica constantemente entre 0 y 1,8 ms. Como puede verse en la Figura 2.29-a, la intensidad del níquel parece incrementarse ligeramente en la zona plateau, aunque este incremento sea muy leve. Sin embargo, en la región afterpeak las señales iónicas registradas con y sin campo magnético son iguales. En el caso del cromo, ver Figura 2.29-b, los perfiles en ausencia de campo y en presencia de 7,5 mT son prácticamente iguales en todas las regiones. En cuanto a las especies del gas plasmógeno se observó que el argón monocargado se reduce muy ligeramente (Figura 2.29-c) pero que el doblemente cargado reduce su intensidad a la mitad a lo largo de todo el pulso (Figura 2.29-d).



**Figura 2.29:** perfiles de pulso de (a) níquel, (b) cromo, (c) argón monocargado y (d) argón doblemente cargado adquiridos sin campo magnético externo (negro) y en presencia de un campo magnético de 7,5 mT (gris) a 300 Pa y 80 W, utilizando un pulso de 1,8 ms de ancho y 4 ms de periodo.

Puesto que las bases físicas sobre las que se sustenta la teoría de estimulación magnética son las mismas en las descargas pulsadas y continuas (fuerza de Lorentz) se esperaba un comportamiento similar al aplicar el campo

magnético externo. Contrariamente, cuando se ha aplicado la estimulación magnética a la descarga luminiscente pulsada no se han detectado incrementos notables de las intensidades analíticas en ninguna de las regiones del pulso (aunque las señales iónicas del gas plasmógeno si fueron alteradas, especialmente el ión doblemente cargado de argón). Es posible que las diferentes densidades y temperaturas electrónicas en las descargas pulsadas impliquen la necesidad de campos mayores para observar una estimulación analítica útil. Para comprobar esta hipótesis se utilizó la primera configuración (descrita en el apartado 2.3) en la cual el campo magnético en el plasma es notablemente mayor aunque este sea dependiente del grosor de la muestra y los resultados menos reproducibles. Los imanes de Nd-Fe-B en forma de pastilla rectangular aplicados en el disco refrigerante, generaron un campo magnético de unas 40 mT en la superficie del disco y de unas 20 mT en la zona donde se origina el plasma. Por tanto, aunque la configuración sea menos precisa y robusta, es útil aplicarla en este caso para comprobar el efecto de campos de mayor intensidad.

En primer lugar, se investigó el efecto del campo magnético a diferentes presiones (entre 300 y 800 Pa). En la Figura 2.30 se muestran los perfiles de pulso de los analitos mayoritarios de la muestra BSH8 (níquel en los gráficos (a) y (b); cromo en los gráficos (c) y (d)) adquiridos a 80 W y a diferentes presiones. En todos los gráficos se muestra una vista ampliada de la zona plateau ya que, aunque no es la zona que proporciona las mayores intensidades iónicas, actúa como una descarga continua y se podría establecer una relación con los resultados obtenidos en los apartados anteriores.

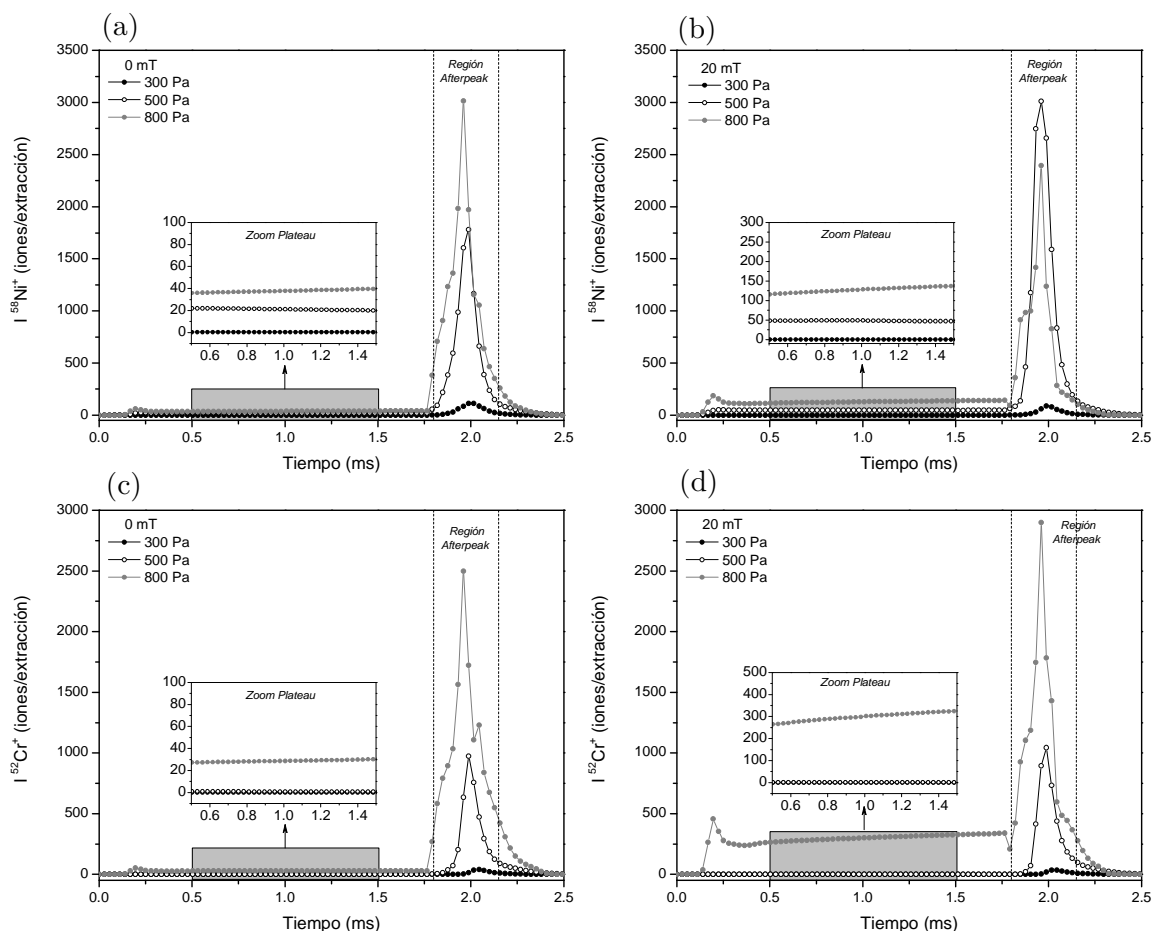
En la Figura 2.30-a se observa como la intensidad del isótopo 58 del níquel a 80 W y en ausencia de campo, aumenta con la presión tanto en la región plateau como en la región afterpeak. Se observa que a la mayor de las presiones estudiada, 800 Pa, el afterpeak presenta una forma ensanchada con un hombro a la izquierda del pico principal. A la hora de seleccionar el espectro de masas correspondiente al afterpeak, ese hombro queda incluido en la zona de integración (que se indica en la figura mediante dos líneas punteadas). En la Figura 2.30-b se representan las intensidades del mismo isótopo de níquel a las mismas condiciones pero tras la inclusión del campo magnético. Se observa que las intensidades registradas en el plateau (zoom dentro de la figura) siguen aumentando proporcionalmente con la presión. Sin embargo, en la zona afterpeak señalada con líneas punteadas, la señal de 500 Pa es superior a la obtenida con 800 Pa. De nuevo a la máxima presión se observa un hombro a la izquierda del afterpeak que también se tendrá en cuenta a la hora de calcular las señales netas en el espectro de masas. En cuanto al efecto del campo magnético en las intensidades, se ha observado que las señales iónicas adquiridas en la zona



## 2.5. Resultados y discusión

plateau aumentan al incluir el campo magnético cuando se trabaja a presiones de 500 y 800 Pa. Por otro lado, las señales adquiridas a 300 Pa en la región plateau son casi inapreciables tanto en ausencia como en presencia de la estimulación magnética. Las intensidades recogidas en la región afterpeak cuando se trabaja a 300 Pa no parecen incrementarse al incluir el campo magnético, mientras que en los análisis a 500 Pa la inclusión de campo produce un aumento reseñable (aproximadamente del 30 %).

En las Figuras 2.30-c y 2.30-d se presentan los perfiles de pulso para el isótopo 52 del cromo adquiridos en las mismas condiciones que los anteriores. En este caso las intensidades registradas a 300 y 500 Pa en la región plateau son de una intensidad muy baja tanto con campo magnético como en su ausencia. Por otra parte la intensidad recogida a 800 Pa en esa misma zona, se incrementa notablemente con la estimulación magnética. Esta diferencia en la respuesta del cromo a la estimulación magnética de la GD ya se registró en la descarga no pulsada, que se comporta de manera similar a la región plateau de la descarga pulsada. El afterpeak en este caso también varía su forma en la presión más alta (800 Pa) tanto en ausencia como en presencia del campo magnético. Las intensidades iónicas del cromo en la región afterpeak son similares en ambos casos.



**Figura 2.30:** perfiles de pulso del  $^{58}\text{Ni}^+$  (a y b) y  $^{52}\text{Cr}^+$  (c y d), elementos mayoritarios de la muestra BSH8, adquiridos a 80 W de potencia y diferentes presiones. Los gráfico a y c fueron tomados en ausencia de campo y los gráficos b y d en presencia de 20 mT de campo magnético.

Se realizaron tres medidas para obtener el valor promedio y desviación estándar de los espectros adquiridos en cada región del pulso y a partir de ellas se calculó la intensidad relativa o factor de mejora debido al campo magnético aplicado. El comportamiento más interesante en la descarga luminiscente pulsada sucede en la zona afterpeak, por ello se presta especial atención a las intensidades relativas calculadas en dicha región. La tabla 2.10 recoge los valores calculados entre 1,8 y 2,2 ms para los analitos y especies de argón a una potencia de 80 W y tres presiones diferentes. En general se observa que el efecto del campo magnético en las intensidades analíticas es más intenso cuando se utiliza una presión de 500 Pa (aunque algunos elementos como el cromo presentaron también incrementos notables a 800 Pa). Las señales analíticas adquiridas a 300 Pa no parecen afectadas por el campo. En cuanto a las especies de argón las intensidades del  $^{40}\text{Ar}^+$  y el  $^{40}\text{Ar}_2^+$  no varían al aplicarse campo magnético a ninguna de las presiones investigadas (los valores de todas las

## 2.5. Resultados y discusión

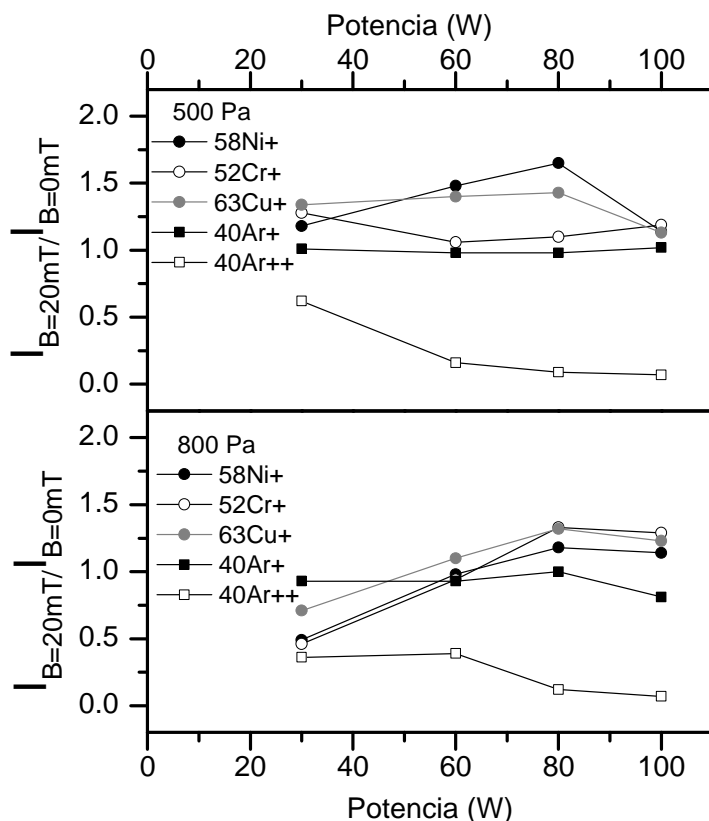
intensidades relativas están en torno a la unidad), sin embargo al incluir el campo magnético el ión doblemente cargado  $^{40}\text{Ar}^{++}$  reduce su intensidad hasta en un orden de magnitud para todas las presiones estudiadas. Esta pérdida de señal, que podría ser útil para la reducción de interferencias espectrales, se atribuye a la recombinación de los iones doblemente cargados con los electrones que se ven notablemente afectados por el campo, siendo sus colisiones favorecidas.

**Tabla 2.10:** intensidades relativas calculadas para los analitos y especies de argón calculadas en los análisis de la muestra BSH8 cuando se aplican 20 mT de campo magnético a diferentes condiciones.

<b>Ión</b>	<b>Presión 300 Pa</b>	<b>Presión 500 Pa</b>	<b>Presión 800 Pa</b>
$^{52}\text{Cr}^+$	0,97	1,10	1,33
$^{55}\text{Mn}^+$	1,03	1,44	1,29
$^{57}\text{Fe}^+$	1,01	1,89	1,21
$^{58}\text{Ni}^+$	1,15	1,65	0,98
$^{59}\text{Co}^+$	1,18	2,02	1,05
$^{63}\text{Cu}^+$	1,11	1,43	1,32
$^{40}\text{Ar}^{++}$	0,06	0,09	0,12
$^{40}\text{Ar}^+$	1,01	0,98	1,00
$^{40}\text{Ar}_2^+$	0,96	0,93	0,75

El efecto del campo magnético es ligeramente mayor en los análisis a 500 Pa. Sin embargo, analíticamente las señales absolutas obtenidas a 800 Pa siguen siendo más importantes aunque el campo magnético produzca un menor aumento que a 500 Pa. Por ello se realizó un estudio con diferentes potencias utilizando tanto 500 como 800 Pa, buscando las condiciones óptimas en ambos casos. A modo de ejemplo en la Figura 2.31 se representan las intensidades relativas para el níquel, cromo, cobre, el ión monocargado y el doblemente cargado de argón analizados en la muestra BSH8. Las intensidades relativas se calcularon para 800 Pa (Figura 2.31-a) y para 500 Pa (Figura 2.31-b), a diferentes potencias entre 30 y 100 W. En ninguno de los dos casos parece existir una clara dependencia del efecto del campo magnético con la potencia aplicada. El níquel, elemento mayoritario de la muestra, experimenta su mayor incremento en intensidad utilizando 80 W de potencia aplicada en el análisis a 500 Pa, siendo este de un factor 1,6 (notablemente menor que el incremento alcanzado en la descarga no pulsada). A 800 Pa de presión también se produce

el máximo incremento a 80 W de potencia aplicada pero este incremento es de menor magnitud, concretamente de un factor 1,4. Se observa un fuerte decremento de la intensidad del  $\text{Ar}^{++}$  en todas las condiciones, mientras que el ión monocargado  $\text{Ar}^+$  no muestra ningún efecto.

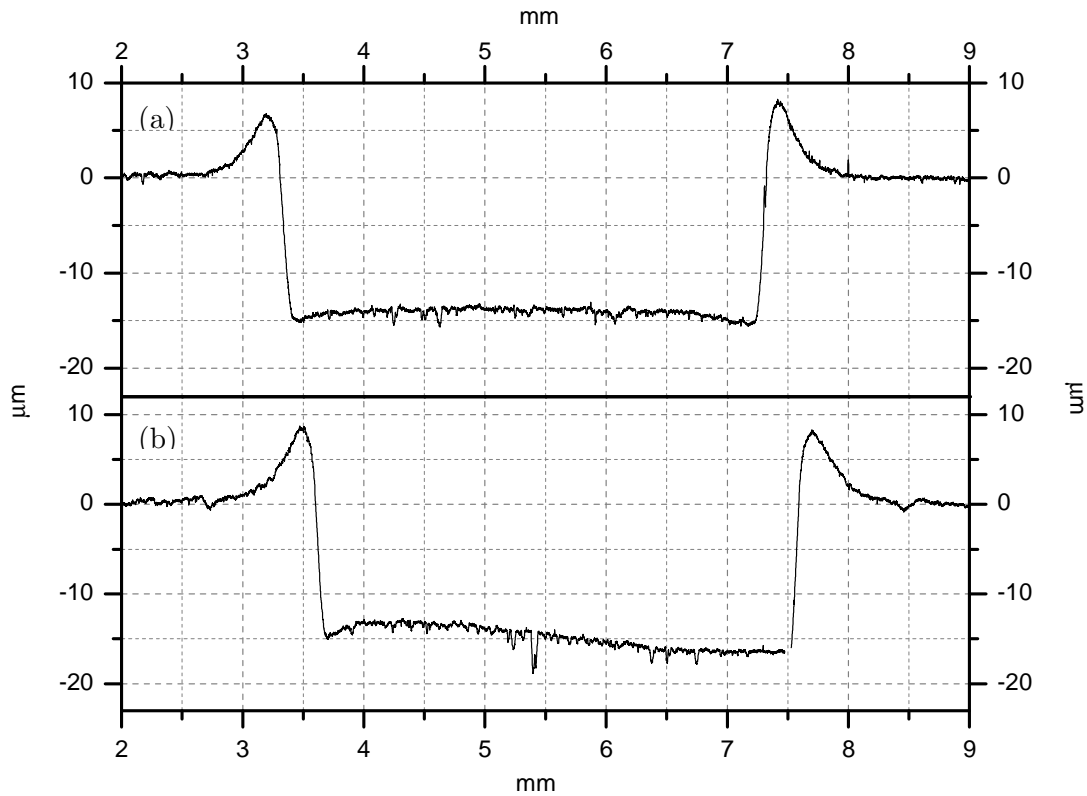


**Figura 2.31:** intensidades relativas calculadas para diferentes analitos (níquel, cromo y cobre) y especies de argón (ión monocargado y doblemente cargado de argón). Adquisiciones realizadas a 800 Pa en el gráfico (a) y a 500 Pa en el gráfico (b), utilizando potencias variables entre 30 y 100 W

### 2.5.2. Estudio del arrancado del material

El arrancado en la muestra se estudia mediante el perfilómetro Perth-O-Meter como en el apartado anterior. Los perfiles diametrales de los cráteres obtenidos para esta muestra a 500 Pa y 80 W se representan en la Figura 2. 32, sin campo magnético en el gráfico (a) y con 20 mT en el gráfico (b). Se observa una forma de cráter satisfactoria (paredes perpendiculares) aunque el fondo del cráter con campo magnético parece curvarse ligeramente. En el cálculo de las velocidades de arrancado se observa que los valores obtenidos son prácticamente idénticos.

## 2.5. Resultados y discusión



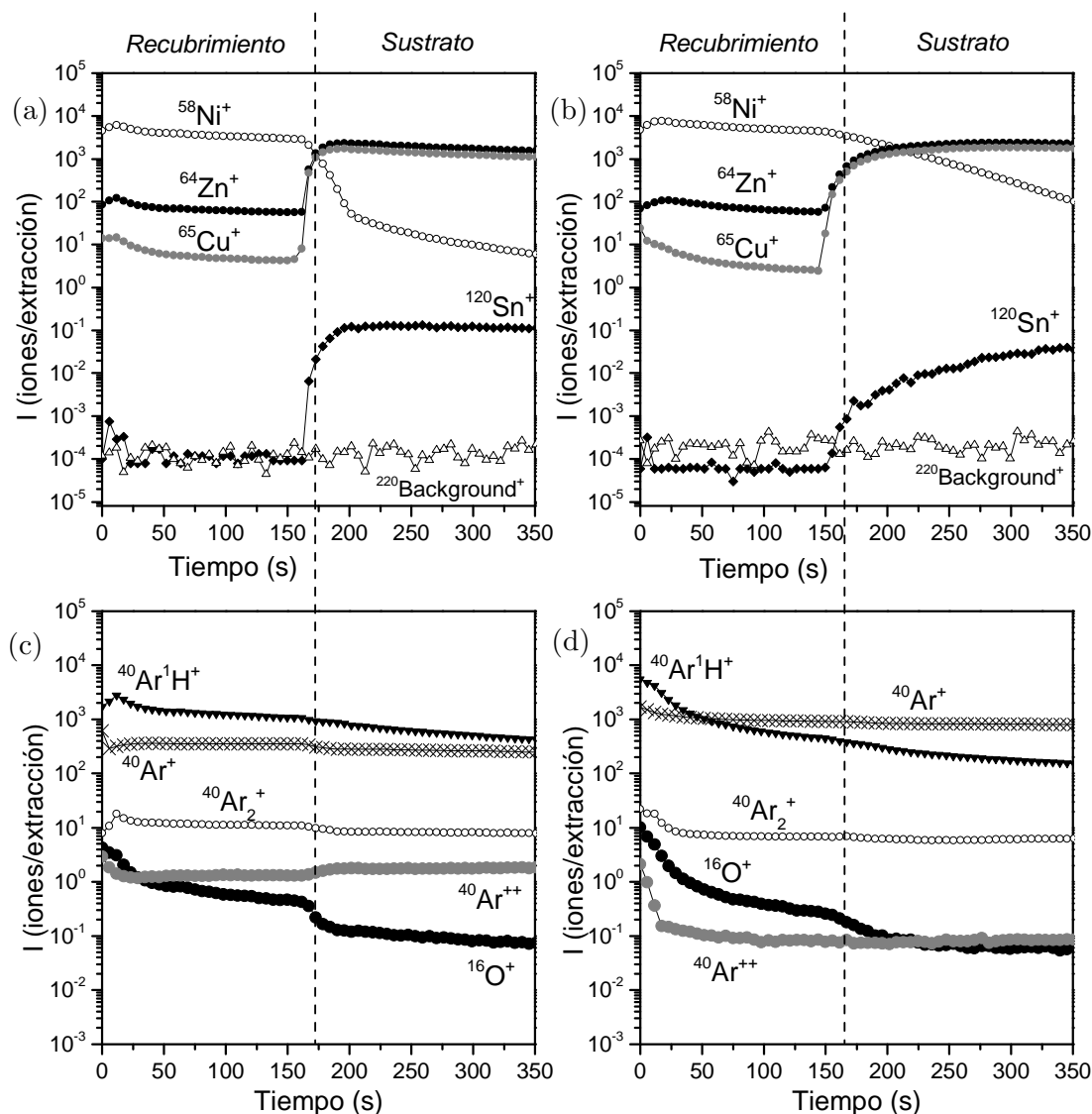
**Figura 2. 32:** perfiles diametrales de los cráteres obtenidos en la superficie de la muestra homogénea BSH8 en el rf-GD-TOFMS operando en modo pulsado (periodo 4 ms; pulso de 1,8 ms) a una presión de 500 Pa, 80 W de potencia aplicada y (a) 0 mT (b) 20 mT de campo magnético aplicado según la denominada “primera configuración”.

La diferencia observada en la forma del cráter puede ser debida a la intensidad de campo aplicada, mucho mayor que en el estudio anterior. En el estudio del arrancado que se llevó a cabo en la descarga de rf continua, el campo magnético aplicado fue de 7,5 mT (ver Figura 2.23) mientras que en este caso fue de 20 mT. El volumen de cráter calculado para este diámetro concreto fue ligeramente mayor al incluir el campo, sin embargo al promediarlo con otros diámetros las velocidades de arrancado son similares. Al no encontrarse diferencias en las velocidades de arrancado, se concluye que el campo magnético aplicado a la descarga pulsada mejora la ionización y/o transporte de los iones pero, en este caso, esta mejora es notablemente menor que en el modo no pulsado. Sin embargo, se podría utilizar la técnica de estimulación por campos como estrategia para reducir las especies provenientes del gas plasmógeno que pueden producir interferencias espectrales.

### 2.5.3. Análisis de muestras con recubrimientos

Por último, se aplicaron los campos magnéticos al análisis de un perfil en profundidad de un latón con recubrimiento de níquel en el que se utilizaron 500 Pa y 80 W como condiciones de la descarga. Las adquisiciones han sido promediadas en la región del afterpeak. El campo magnético que alcanza el plasma en esta ocasión es mucho mayor que en el análisis de muestras homogéneas mostrado anteriormente, ya que la muestra utilizada en este caso tiene un grosor mucho menor que la anterior. En la Figura 2. 33 se representa el perfil cualitativo de la muestra de latón en la que se han incluido el níquel de la capa exterior y los analitos del latón del sustrato (cinc, cobre y estaño) junto con el fondo de la señal adquirido en la masa 220. En las Figuras 2.33-a y 2.33-c se representan los perfiles en profundidad obtenidos en ausencia de campo magnético de los analitos y las especies de argón, respectivamente. Equivalentemente, las Figuras 2-33-b y 2.33-d muestran los perfiles en profundidad de los analitos y las especies de argón en presencia del campo magnético. Cuando el perfil se adquiere sin la estimulación del campo magnético son necesarios unos 160 segundos para alcanzar el sustrato (momento en el que la señal de níquel decrece y las señales del sustrato crecen); este tiempo de análisis fue similar cuando se aplicó el campo magnético, lo que indica una velocidad de arrancado semejante.

## 2.5. Resultados y discusión



**Figura 2. 33:** perfiles en profundidad cualitativos de un latón recubierto con una capa de níquel (espesor certificado 12.9  $\mu\text{m}$ ) adquiridos en el equipo rf-GD-TOFMS a 300 Pa y 50 W. (a) y (b) perfiles de analitos y especies de argón respectivamente en ausencia de campo; (c) y (d) perfiles de analitos y especies de argón respectivamente en presencia de 40 mT de campo magnético.

Para el cálculo las intensidades relativas, se han tenido en cuenta las intensidades netas con y sin campo magnético adquiridas en diferentes tiempos según el elemento estudiado. Las intensidades del níquel del recubrimiento se han promediado entre los 50 y los 100 segundos de análisis, las intensidades relativas al sustrato se promedian entre los 250 y los 300 segundos de análisis y para las especies de argón entre los 100 y los 150 segundos de análisis. Las intensidades relativas para los analitos y las especies de argón se recogen en la tabla 2.11. En este caso, las señales recogidas para los analitos no se ven muy

afectadas al incluir el campo magnético (intensidades relativas próximas al valor unidad), llegando incluso a reducirse en el caso del estaño debido a que la estabilidad en la señal del sustrato no se alcanza tan rápidamente como en ausencia de campo. Es notable el efecto que se observa en el ión doblemente cargado del argón cuya intensidad decrece en más de un orden de magnitud. La señal de fondo adquirida en la masa 220 tampoco se encuentra notablemente alterada por el campo magnético, así como el ruido o desviación del fondo que se reduce muy levemente al incluir el campo. Por tanto, las variaciones en las magnitudes señal/fondo y señal/ruido debidas al campo son equivalentes a las obtenidas directamente en las señales.

**Tabla 2. 11:** intensidades relativas (cociente intensidad con campo magnético/intensidad sin campo magnético) calculadas para los analitos y especies de argón de una muestra de latón recubierta de níquel

Ión	Procedencia del material	Intensidad relativa ( $I_{B=40mT}/I_{B=0mT}$ )
$^{58}\text{Ni}^+$	Recubrimiento	1,43
$^{65}\text{Cu}^+$	Sustrato	1,11
$^{64}\text{Zn}^+$	Sustrato	1,13
$^{120}\text{Sn}^+$	Sustrato	0,66
$^{220}\text{Background}^+$	Fondo	1,06
$^{40}\text{Ar}^+$	Gas	1,27
$^{40}\text{Ar}^{++}$	Gas	0,06
$^{40}\text{Ar}_2^+$	Gas	0,74

En la Figura 2.33 también se observa que la resolución de la interfase en el perfil en profundidad se ve empeorada al incluir el campo magnético. Parece que la estimulación magnética hace que la señal de la capa perdure en el tiempo, este resultado es similar al que encontramos en la capa de cromo de la alúmina en el apartado 2.3 (ver Figura 2.12). Utilizando la Ecuación 2.4 (criterio de Morita) se obtiene una resolución en profundidad para la capa de níquel del recubrimiento de 0,1 en ausencia de campo. Este parámetro se ve degradado hasta 0,5 cuando se aplica el campo magnético.

En el caso de la descarga luminiscente pulsada el efecto del campo magnético en las intensidades analíticas no es tan notable como en la descarga no pulsada. Sin embargo, aunque los incrementos en los analitos no sean



## *2.5. Resultados y discusión*

reseñables, la intensidad del argón doblemente cargado decrece radicalmente debido a su recombinación con los electrones afectados por el campo magnético. La resolución en profundidad se degrada ya que las señales iónicas perduran en el tiempo produciendo señales entremezcladas de las capas.



## 2.6. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha estudiado la aplicación de campos magnéticos externos en dos equipos basados en descargas luminiscentes de radiofrecuencia. Concretamente se ha utilizado un equipo comercial con detección por espectroscopía de emisión óptica (rf-GD-OES) y un prototipo en el que la descarga luminiscente se acopla a un espectrómetro de masas de tipo tiempo de vuelo (rf-GD-TOFMS). Los campos magnéticos se han generado mediante imanes permanentes de diferentes materiales y colocados en distintas configuraciones. De esta forma se han podido estudiar varias intensidades de campo magnético en el análisis de muestras homogéneas y con recubrimientos.

Se han desarrollado dos estrategias para la aplicación de campos magnéticos transversales en el plasma GD mediante imanes permanentes acoplados a la cámara de descarga. Se ha denominado “primera configuración” a la colocación de imanes permanentes (ferritas y aleaciones de Nd-Fe-B) en el disco refrigerante acoplado tras la muestra. Se generan campos de hasta 40 mT en la superficie del disco, pero la intensidad de estos campos magnéticos medida en el lugar donde se genera el plasma se reduce según el grosor de la muestra analizada. El problema principal que se encontró en esta configuración es la relativamente baja reproducibilidad de los resultados, y se achaca a la colocación manual de los imanes. Para solucionar los problemas de reproducibilidad y dependencia del grosor de la muestra se desarrolló la denominada “segunda configuración”. Se diseñó una pieza especial en la que se incrustaron pequeños imanes de Nd-Fe-B, aplicando campos de unos 7,5 mT en la región del plasma. Aunque los campos magnéticos aplicados son menos intensos que en la configuración anterior, con ellos se ha conseguido mejorar la reproducibilidad y se han registrado mejoras analíticas interesantes.

Las intensidades de emisión de los analitos se han incrementado al incluir el campo magnético y las mejoras analíticas obtenidas son proporcionales a la intensidad de dicho campo magnético. Por ello la aplicación del campo magnético según la segunda configuración de los imanes permanentes, genera señales analíticas más reproducibles pero con menor factor de aumento. En este caso la intensidad de campo que se alcanza es de solo 7,5 mT. Cuando se aplicaron campos en torno a 38 - 40 mT (utilizando la primera configuración de estimulación magnética) se observó un incremento en la velocidad de arrancado medida mediante el tiempo de análisis necesario para alcanzar el sustrato en una muestra con capas. El análisis de dicha muestra con campos entre 20 y 30 mT produjo incrementos en la intensidad del sustrato sin afectarse la velocidad de arrancado, lo que sugiere que el campo magnético puede alterar

los procesos de excitación además del arrancado de material. Se observó una leve dependencia del efecto de los campos magnéticos con las condiciones de la descarga, observándose incrementos más notables en presiones bajas (en torno a 300 Pa).

La aplicación de campos magnéticos externos a la rf-GD no pulsada produjo mejoras más notables cuando se utilizó la detección mediante espectrometría de masas que los obtenidos mediante espectroscopía de emisión óptica. Esto podría estar relacionado con una mejora en el transporte y/o en la ionización frente a la obtenida en la excitación. Se han observado incrementos notables en las señales iónicas de los analitos junto con un decremento en las señales provenientes del gas argón. El incremento de la intensidad analítica es fuertemente dependiente de las condiciones de la descarga, obteniéndose los resultados más importantes a presiones bajas (300 Pa) y potencias altas (50 W). El estudio del arrancado de material y los factores de sensibilidad confirmaron que la ionización y/o el transporte de iones son los factores más incrementados, ya que la velocidad de arrancado varía muy levemente al incluirse el campo magnético. La aplicación de la rf-GD estimulada con campos magnéticos a la obtención de un perfil en profundidad, produjo incrementos en la señal analítica pero un leve empeoramiento en la resolución en profundidad. Sin embargo, fue posible detectar un elemento traza del sustrato que no se registró en el caso no-magnético.

El prototipo rf-GD-TOFMS permite operar en el modo pulsado de la radiofrecuencia y, gracias al software del sistema, fue posible evaluar la acción del campo magnético en las diferentes zonas del pulso. La aplicación de intensidades de campo leves mediante la segunda configuración (campos de 7,5 mT) no produce efectos en las señales iónicas de los analitos. Fue necesaria la aplicación de campos magnéticos mayores (haciendo uso de la primera configuración) para registrar efectos en la descarga pulsada, debido probablemente a las diferentes propiedades entre ambos plasmas. La aplicación de campos magnéticos de mayor intensidad produjo incrementos muy leves en las señales iónicas de los analitos (relacionados con la ionización y/o transporte) pero redujo notablemente las señales de algunas especies de argón. Este decrecimiento se relaciona con la recombinación de los iones con los electrones altamente estimulados por el campo. El arrancado con campos magnéticos de mayor intensidad produjo velocidades similares a la descarga pulsada no estimulada pero formas de cráter ligeramente curvas, lo que quedó patente en el perfil en profundidad cuya resolución se degrada.

## *2.6. Conclusiones*

En general la aplicación de campos magnéticos externos se muestra como una estrategia interesante para mejorar las señales analíticas netas, tanto de emisión como iónicas, sin modificar notablemente el arrancado. La mejora en los resultados obtenidos a presiones bajas hace que la descarga estimulada presente un rango de presiones de trabajo más amplio. Los resultados obtenidos para la descarga de radiofrecuencia pulsada confirman una notable diferencia de ésta con la descarga no pulsada. Es posible que la descarga pulsada necesite de campos mayores para registrar incrementos similares a los obtenidos para la generada mediante radiofrecuencia no pulsada.

## *Capítulo 2*

## 2.7. Bibliografía

1. M.J. Heintz and G.M. Gieftje, *Design and characterization of a planar magnetron radiofrequency glow-discharge source for atomic emission spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1995, **50**(9), 1109.
2. M.J. Heintz, K. Mifflin, J.A.C. Broekaert and G.M. Gieftje, *Investigations of a magnetically enhanced Grimm-type glow-discharge source*, Applied Spectroscopy, 1995, **49**(2), 241.
3. M.J. Heintz, D.P. Myers, P.P. Mahoney, G.Q. Li and G.M. Gieftje, *Radiofrequency powered planar magnetron glow-discharge as a source for time-of-flight elemental mass-spectrometry*, Applied Spectroscopy, 1995, **49**(7), 945.
4. A.I. Saprykin, J.S. Becker, and H.J. Dietze, *Optimization of an rf-powered magnetron glow discharge for the trace analysis of glasses and ceramics*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1996, **355**(7-8), 831.
5. A.R. Raghani, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, *Spectroscopic evaluation of a miniature microcavity cylindrical magnetron source for atomic emission spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 1996, **50**(3), 417.
6. R. Simonneau and R. Sacks, *Radial emission profiles for a hollow cathode glow-discharge in an axial magnetic field*, Applied Spectroscopy, 1989, **43**(1), 141.
7. M. Chen, J.S. Ren, H.B. Ra and G.S. Zhang, *Some characteristics of a new planar glow-discharge source with and without magnetic field*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1997, **52**(8), 1161.
8. L. McCaig, N. Sesi, and R. Sacks, *Pressure sensitivity of emission intensities and plasma voltage for a planar magnetron glow-discharge*, Applied Spectroscopy, 1990, **44**(7), 1176.
9. C. Molle, S. Springael, M. Wautelet, J. P. Dauchot and M. Hecq, *Mass spectrometry study of a magnetron planar glow-discharge excited in the direct current and radiofrequency mode - An experimental design approach*, Applied Spectroscopy, 1995, **49**(7), 872.
10. A.I. Saprykin, J.S. Becker, and H.J. Dietze, *Trace analysis of glasses by magnetically enhanced rf GDMS*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997, **359**(4-5), 449.
11. D. Alberts, L. Therese, P. Guillot, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, P. Belenguer and M. Ganciu., *Improvement of the analytical performance in RF-GD-OES for non-conductive materials by means of thin conductive layer deposition and the presence of a magnetic field*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, **25**(8), 1247.
12. M. Yan, A. Bogaerts, W.J. Goedheer and R. Gijbels, *Electron energy distribution function in capacitively coupled RF discharges: difference between electropositive Ar and electronegative SiH4 discharges*, Plasma Sources Science & Technology, 2000, **9**(4), 583.
13. A. Bogaerts, *The glow discharge: an exciting plasma!* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, **14**(9), 1375.

## 2.7. Bibliografía

14. A. Martin, N. Bordel, R. Pereiro and A. Bogaerts, *Monte Carlo analysis of the electron thermalization process in the afterglow of a microsecond dc pulsed glow discharge*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008, **63**(11), 1274.
15. J.V. Scanlan and M.B. Hopkins, *Langmuir Probe Measurements Of The Electron-Energy Distribution Function In Radiofrequency Plasmas*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1992, **10**(4),1207.
16. L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, J. Michler, M. Hohl and A. Sanz-Medel, *A comparison of non-pulsed radiofrequency and pulsed radiofrequency glow discharge orthogonal time-of-flight mass spectrometry for analytical purposes*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, **24**(10), 1373.
17. K. Wagatsuma, T. Saka, M. Yamaguchi and K. Ito, *Comparative investigation on the characteristics of glow discharge plasma using glow discharge mass spectrometry and glow discharge optical emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002, **17**(10), 1359.
18. A. Martin, A. Martinez, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-medel, *An approach to calculate sputtering rates in glow discharges by using a new crater volume evaluation method*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2007, **62**(11), 1263.
19. M.V. Pelaez, J.M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *Quantitative depth profile analysis by direct current glow discharge time of flight mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, **18**(8), 864.
20. H. Morita, K. Wagatsuma, and K. Hirokawa, *New Glow-Discharge Lamp with Co-Axially-Arranged Dual Hollow Anodes*, Surface and Interface Analysis, 1991, **17**(2), 116.







# 3

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL  
PLASMA RF-GD ESTIMULADO POR  
UN CAMPO MAGNÉTICO VARIABLE  
Y CONTROLADO POR UN  
ELECTROIMÁN



### 3.1. Introducción y objetivos

En el capítulo anterior de la presente Tesis Doctoral se concluyó que el uso de campos magnéticos externos, generados mediante imanes permanentes, en plasmas de descargas luminiscentes de radiofrecuencia (rf-GD), permite mejorar las prestaciones analíticas cuando se utilizan ciertas condiciones de operación. Además, se observó que era necesario aplicar una intensidad de campo magnético por encima de un valor umbral para observar efectos en el plasma rf-GD, y que a mayor intensidad de campo magnético estos efectos eran más notorios. Por esta razón, en este capítulo se evalúa el uso de campos magnéticos externos de mayor intensidad, generados mediante electroimanes.

El uso de electroimanes permite el control preciso de la intensidad de campo magnético aplicado, al estar éste directamente relacionado con la intensidad de corriente que circula por las bobinas que lo componen. Estos sistemas magnéticos (típicos de los magnetrones utilizados para deposición de capas delgadas en diferentes sustratos) suelen ser de mayor tamaño que los imanes permanentes y su incorporación a equipos comerciales requeriría una compleja re-estructuración de los mismos, lo que está fuera de los objetivos de la presente Tesis Doctoral. Como alternativa se ha utilizado un equipo rf-GD-OES diseñado y construido en nuestro laboratorio, con gran flexibilidad para la incorporación de nuevos componentes, tales como el electroimán.

En el análisis directo de sólidos mediante espectroscopía de emisión óptica de descargas luminiscentes (GD-OES) se seleccionan en muchos casos líneas resonantes de los diferentes analitos, por ser estas las líneas que generalmente presentan mayor intensidad. De la misma forma, en la evaluación de descargas luminiscentes estimuladas mediante campos magnéticos externos se han utilizado diferentes líneas resonantes. Por ejemplo, Alberts et al. [1] y Chen et al. [2] utilizan la línea resonante de aluminio en 396,2 nm obteniendo en ambos estudios incrementos leves (factor de mejora 1,5-1,7) tras aplicar campos magnéticos de entre 10 y 30 mT. Adicionalmente las líneas atómicas resonantes del cobre 324,7 y 327,4 nm han sido también ampliamente estudiadas en la bibliografía. Sin embargo, es necesario destacar que las líneas resonantes pueden sufrir una fuerte autoabsorción lo que enmascararía el efecto de la aplicación de los campos magnéticos externos. Por ejemplo, en el magnetrón desarrollado por Heintz et al. [3, 4], que incluía un bloque de imanes tras la muestra, se observó que la inclusión del campo magnético externo producía un incremento en la velocidad de arrancado (con un deterioro en la forma de cráter), un incremento en la intensidad de las líneas de cobre no resonantes y un decremento en las líneas de cobre resonantes que se achacó a la autoabsorción. De igual modo

Cho et al.[5] observaron en su descarga luminiscente asistida por campos magnéticos que las líneas resonantes del cobre previamente citadas se incrementaban levemente mientras que otras líneas de emisión alcanzaban hasta un orden de magnitud de mejora.

Estudios previos realizado por Raghani et al. [6] y Sen et al. [7] mostraron que diversas líneas de emisión provenientes de una descarga luminiscente de cátodo hueco, sometida a diferentes intensidades de un campo magnético exterior, mostraban un máximo de emisión a una determinada intensidad de campo, la cual varía según el nivel superior de energía de cada línea de emisión. En este sentido es interesante la realización de un estudio completo y detallado de los efectos de un campo magnético externo sobre las intensidades de emisión de varias líneas espectrales, en una descarga luminiscente de cátodo plano.

Por otro lado, en este capítulo se investiga la aplicación de campos a descargas luminiscentes pulsadas y el efecto que éstos pueden tener en la emisión de las diferentes regiones temporales del plasma. Como ya se ha comentado la evolución del plasma GD pulsado permite la diferenciación de tres zonas que están relacionadas con diferentes procesos de ionización/excitación. Durante los primeros instantes del plasma, tiempo durante el cual comienza la aplicación de voltaje, se establece el DcBias (desplazamiento del voltaje rf hacia valores promedios negativos en la superficie de la muestra) y comienza el proceso de arrancado o “sputtering”. En esta zona en ocasiones se detecta un pico de emisión denominado “prepeak”. Si la duración del pulso es suficientemente larga, la emisión del plasma se estabiliza permaneciendo así durante el denominado “plateau”, región que se comporta de manera similar a la descarga luminiscente de radiofrecuencia operada de forma continua (sin ser modulada por pulsos). Ambas zonas del pulso se caracterizan por un modo de excitación/ionización en el cual existen múltiples colisiones entre átomos arrancados de la muestra, electrones y/o especies del gas de la descarga, obteniéndose nuevas especies debido a procesos de impacto electrónico, intercambio de carga o procesos Penning.[8-10] Una vez acabado el pulso en ocasiones se detecta un pico de emisión denominado “afterpeak” y, aunque no existe una teoría unificada, se cree que el plasma cambia a un modo de recombinación en el cual los electrones termalizados se recombinan con los iones de argón incrementándose la población de argón metaestable.[11-13]

En el capítulo anterior se concluyó que la descarga pulsada estimulada por campos magnéticos y detección por espectrometría de masas presentaba incrementos analíticos debido a la inclusión de campo magnético muy por debajo de los obtenidos en la descarga continua. Sin embargo, es posible que

### *3.1. Introducción y objetivos*

aplicando campos magnéticos de mayor intensidad en equipos basados en espectroscopía de emisión óptica también se alcancen mejoras analíticas de interés. Como ya se comentó en la introducción del capítulo anterior, no existen hasta el momento publicaciones relacionadas con la estimulación magnética de descargas luminiscentes de radiofrecuencia operando en modo pulsado. Este hecho, unido a la aplicación del campo magnético de alta intensidad mediante un electroimán, hace del estudio presentado en este capítulo una aplicación innovadora en el campo de las descargas luminiscentes.



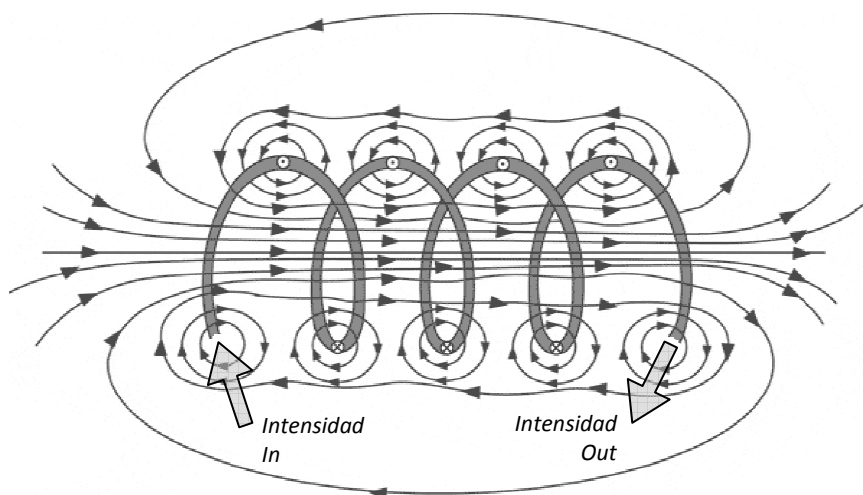


### 3.2. Instrumentación

En este capítulo se ha utilizado un electroimán para la aplicación de campos magnéticos relativamente intensos (hasta 70 mT) a la descarga luminiscente generada mediante radiofrecuencia. La evaluación de dicho dispositivo se ha realizado en un equipo de descarga luminiscente de radiofrecuencia diseñado y construido en nuestro laboratorio, que está acoplado a un espectrómetro de emisión óptica. A continuación se describen detalladamente el electroimán, el sistema rf-GD-OES y la instrumentación adicional utilizada para este estudio.

#### 3.2.1. Electroimán

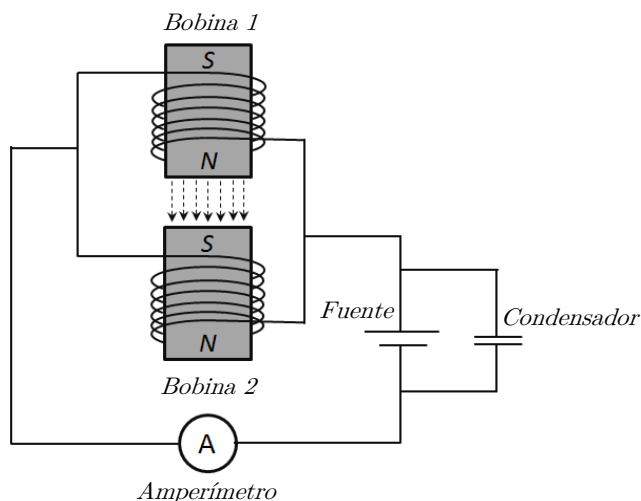
Un electroimán dispositivo en el cual se genera un campo magnético mediante un flujo de corriente eléctrica. Al circular una intensidad de corriente por las espiras de una bobina, se genera en su interior un campo magnético como el representado en la Figura 3.1. La principal ventaja de los electroimanes reside en la manipulación rápida y precisa del campo magnético producido al variar la intensidad de la corriente que atraviesa la bobina.



**Figura 3.1:** esquema de la inducción de un campo magnético en el interior de una bobina debido a la corriente eléctrica

Normalmente el alambre conductor de la bobina se enrolla en torno a un núcleo ferroso que concentra las líneas de campo en el interior y asegura una mayor homogeneidad. Para generar un campo magnético incluso más homogéneo e intenso es posible utilizar un sistema formado por dos bobinas cuyos polos magnéticos se colocan enfrentados. En particular, en este capítulo se

han utilizado dos bobinas idénticas de 842 espiras conectadas en paralelo, y a su vez conectadas a una fuente de corriente continua que produce una corriente regulable entre 1 y 13 A. Todo el sistema es de la marca PHYWE (Alemania). Para estabilizar el sistema se conecta paralelamente un condensador de 22 mF (PHYWE, Alemania). Además se conecta en serie un multímetro trabajando en modo amperímetro para medir la intensidad de corriente que se hace pasar por las bobinas, que será proporcional al campo magnético generado. Un esquema de todo el circuito descrito se representa en la Figura 3.2.



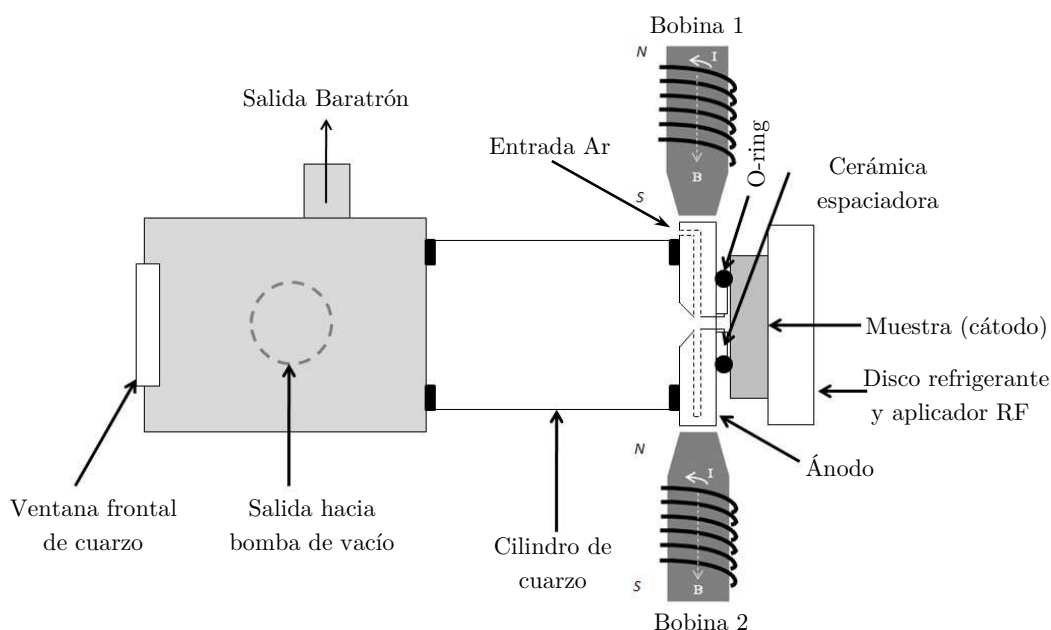
**Figura 3.2:** esquema del circuito del electroimán formado por dos bobinas enfrentadas

### 3.2.2. Sistema de descarga luminiscente de radiofrecuencia acoplada a un espectrómetro de emisión óptica

El sistema casero rf-GD-OES utilizado en este capítulo fue previamente desarrollado en nuestro laboratorio por Valledor et al.[14] y se representa esquemáticamente en la Figura 3.3. Consiste en una cámara de descarga tipo Grimm, similar a la diseñada y patentada por Pisonero et al.[15, 16], que a continuación se acopla a un cilindro de cuarzo mediante una junta tórica que asegura el vacío. Este cilindro de cuarzo mide 7 cm de largo y fue colocado en este sistema para permitir la observación lateral de la pluma del plasma. Al otro lado del cilindro de cuarzo se dispone el sistema de vacío compuesto por una pieza metálica con dos salidas simétricas hacia la bomba de vacío (Alcatel). En esta pieza existe una tercera salida en la cual se coloca el baratrón (de la casa MKS) que controla la presión en todo el sistema. El sistema inicial se modifica incluyendo una ventana de cuarzo en la parte final de la pieza metálica, que permite la observación frontal de la emisión del plasma. El esquema del sistema

### 3.2. Instrumentación

experimental se muestra en la Figura 3.3 donde además se representan las bobinas que generan el campo en la zona del plasma.



**Figura 3.3:** esquema del sistema rf-GD-OES utilizado en este capítulo

El gas plasmógeno utilizado fue argón ultrapuro de 99,999 % de mínima pureza adquirido a AirLiquide (España). El flujo de argón que se introduce en la cámara GD (ánodo) es regulado mediante un controlador de flujo másico (MKS). En el interior de la cámara el gas se distribuye en dos canales del mismo tamaño dispuestos de forma simétrica, que llevan el flujo de gas hacia el interior del ánodo (lugar en el que se genera la descarga luminiscente). En la otra cara del ánodo se coloca la muestra que actúa como cátodo y, entre ambos, se coloca una cerámica que asegura una distancia de 0,2 mm entre muestra y cámara GD. Además, se utiliza una junta tórica para sellar la cámara con la superficie de la muestra y evitar así la entrada de aire en el plasma. Finalmente en la parte trasera de la muestra se emplaza un disco que refrigera el sistema y que aplica la radiofrecuencia de manera similar a los equipos comerciales descritos en el capítulo anterior. La radiofrecuencia de 13,56 MHz se genera mediante una fuente (Dressler Cesar Generator, USA) cuya potencia máxima de salida es de 300 W y su impedancia es de 50  $\Omega$ . También se dispone de un sintonizador de radiofrecuencia que minimiza la potencia reflejada (Advanced Energy, USA) y que permite la lectura directa del voltaje promedio generado en la superficie de la muestra (DcBias) cuando ésta está formada por un material conductor. Para aplicar la radiofrecuencia en modo pulsado se utiliza un

generador de pulsos, en el cual se fija la frecuencia y ancho de pulso, que se conecta a la fuente y a la CCD para sincronizar la adquisición con cada pulso de la GD.

La emisión del plasma se analiza a través de la ventana frontal, tras la cual se coloca una lente plano-convexa de 7 mm de focal, que enfoca la emisión total del plasma en una fibra óptica (LG). El otro lado de la fibra está conectado a la rendija de entrada de un espectrógrafo (SpectraProR-500, Princeton Instruments, USA) provisto con dos redes de difracción (2400 y 3600 líneas/mm). Finalmente la luz se detecta en una CCD intensificada (PI-MAX camera, Princeton Instruments, USA) y se recogen los espectros mediante el software Winspec 32 también de Princeton Instruments.

### 3.2.3. Instrumentación adicional

En este capítulo se ha utilizado principalmente un patrón de referencia de cobre puro (CURM 09.01-4) con un contenido certificado de cobre  $99,82 \pm 0,01$  %. Además se realizaron rectas de calibrado con patrones de referencia con matriz de aluminio (VAW-aluminum AG, Alemania) y diferentes concentraciones de cobre. Las concentraciones de estas muestras, ordenadas ascendentemente según la cantidad de cobre, se recogen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** concentración de cobre y aluminio de varios patrones de referencia

Muestra	Cu [%]	Al [%]
VAW E-2/8	0,200	96,210
VAW 3015-4	0,620	83,800
VAW 3035-3	1,980	84,900
VAW E-3/8	4,000	84,280

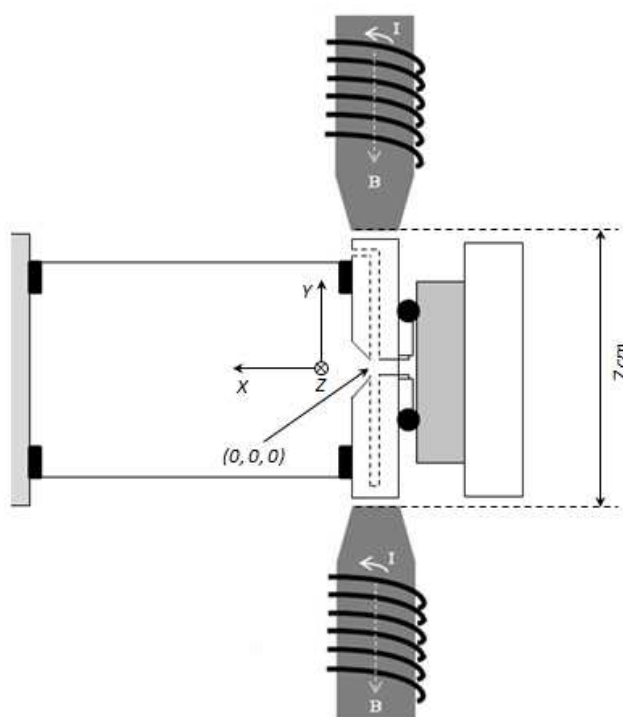
La cámara de descarga tipo Grimm limita el análisis a muestras planas por ello las superficies de las muestras (homogéneas) se tratan con una pulidora LaboPol-5 (Struers, Dinamarca). En primer lugar se utilizan lijas de agua de diferentes tamaños de grano (Buehler 120 y 600 grit), después se tratan con dos suspensiones de diamante (Struers 9 y 3  $\mu\text{m}$ ) para asegurar el acabado espejo y finalmente se limpian con etanol.

### *3.2. Instrumentación*

La intensidad de campo magnético se midió con un teslámetro digital provisto con una sonda Hall plana y tangencial (Phywe, Alemania) y la intensidad de corriente que se aplica a las bobinas se midió mediante un multímetro operando en modo amperímetro.

### 3.3. Caracterización del campo magnético aplicado

Dada la accesibilidad de este equipo rf-GD-OES es posible realizar una caracterización espacial de las intensidades de campo magnético en diferentes zonas del sistema experimental. Para ello se utilizó un teslámetro y una sonda Hall plana que mide la intensidad de campo que la atraviesa perpendicularmente. En la Figura 3.4 se representa parte del sistema experimental en donde se observan las bobinas enfrentadas a ambos lados del ánodo y distando 7 cm entre el extremo de sus núcleos. En esta figura se representa también los tres ejes  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  para que sea más clara la descripción del sistema. Se toma el punto  $X = 0$ ,  $Y = 0$ ,  $Z = 0$  en el centro del ánodo, es decir, en donde se genera el plasma. Se considera el eje  $X$  positivo a lo largo de donde se extenderá la pluma del plasma y negativo en dirección a la muestra. El eje  $Y$  se toma en la dirección que une las bobinas y el eje  $Z$  en el plano entrante (o saliente) al papel. En el esquema se observa colocado el cilindro de cuarzo, aunque obviamente para las medidas de caracterización del campo se prescindió de él para poder acceder con la sonda más fácilmente.



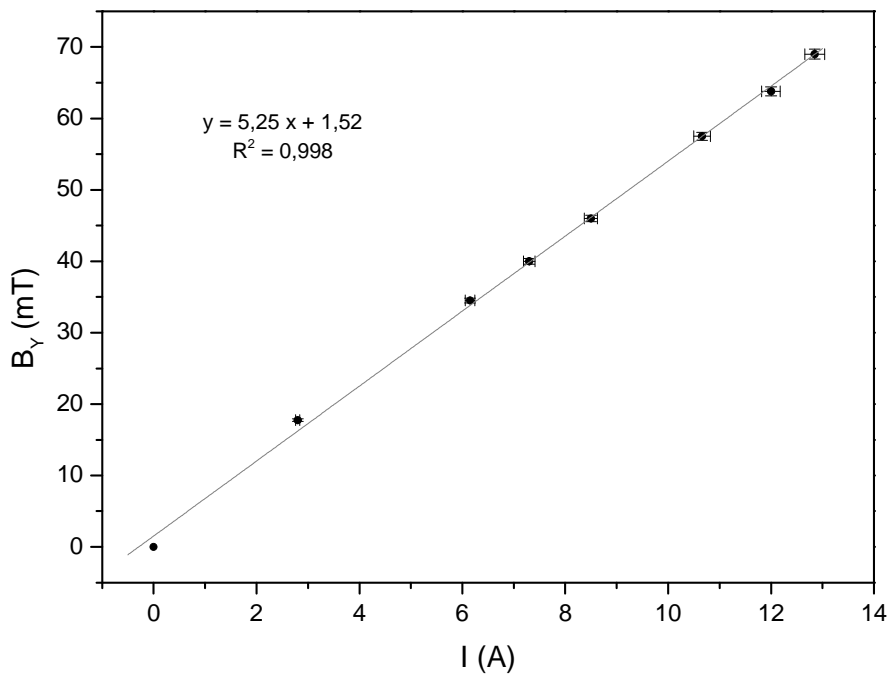
**Figura 3.4:** representación de los ejes tomados para la caracterización del campo magnético así como el inicio de coordenadas

Debido a la colocación de las bobinas, la componente del campo magnético que presenta mayor intensidad es la componente  $B_Y$ . Por ello es esta

### 3.3. Resultados y discusión

componente, medida en el punto de coordenadas (0,0,0), la que se utilizará como referencia a lo largo del capítulo.

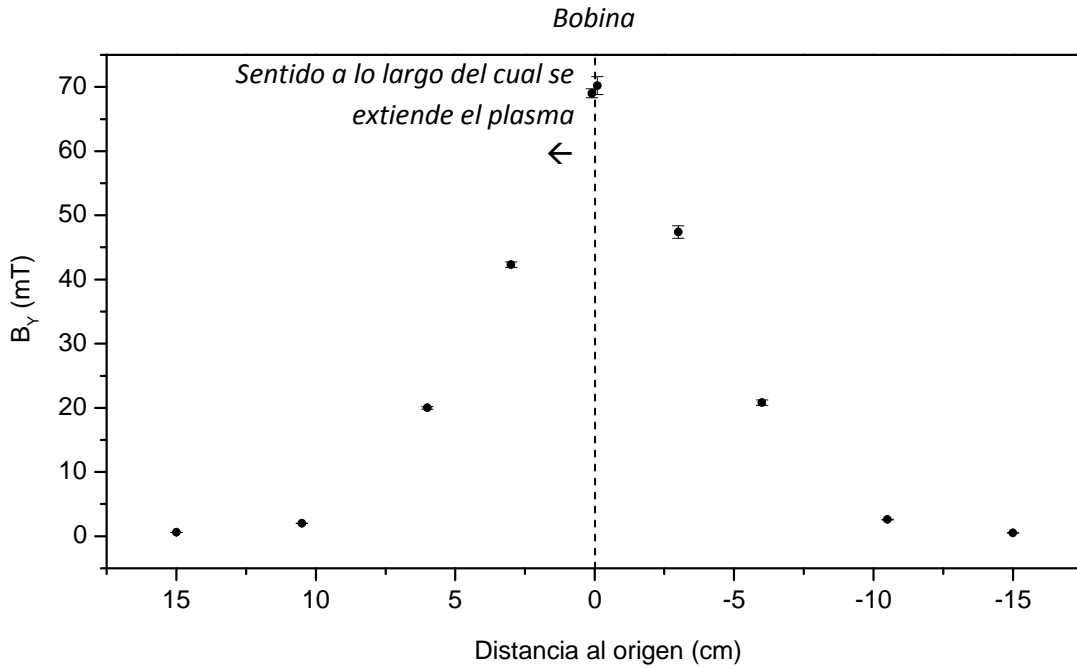
La primera medida de caracterización del electroimán fue la relación entre la intensidad de corriente que circula por las bobinas y el campo  $B_Y$  generado en el punto (0,0,0). Se obtuvieron campos magnéticos de hasta 70 mT cuando la intensidad en las bobinas era máxima (12,8 A). La caracterización completa se representa en la Figura 3.5 mediante el gráfico intensidad de campo magnético en su componente  $Y$  ( $B_Y$ ) frente a la intensidad de corriente en las bobinas. En este gráfico, como es de esperar en este tipo de sistemas magnéticos, se observa un comportamiento lineal.



**Figura 3. 5:** intensidad de campo obtenido para diferentes intensidades de corriente en el electroimán

A continuación se caracteriza la distribución espacial del campo magnético utilizando la máxima intensidad de corriente a lo largo del eje  $X$ , es decir, a lo largo de la extensión del plasma. En la Figura 3.6 se presenta la intensidad de campo magnético (en su componente  $Y$ ) a lo largo del eje  $X$ , permaneciendo constantes las otras dos coordenadas de la posición de la sonda  $Y = Z = 0$ . Se observa como la intensidad máxima del campo magnético se detecta en el punto central y el campo decrece exponencialmente hacia ambos lados. Por otro lado

se midió en el origen de coordenadas las otras dos componentes del campo,  $B_x$  y  $B_z$ , resultando ambas en 5 mT para la máxima corriente en el electroimán.



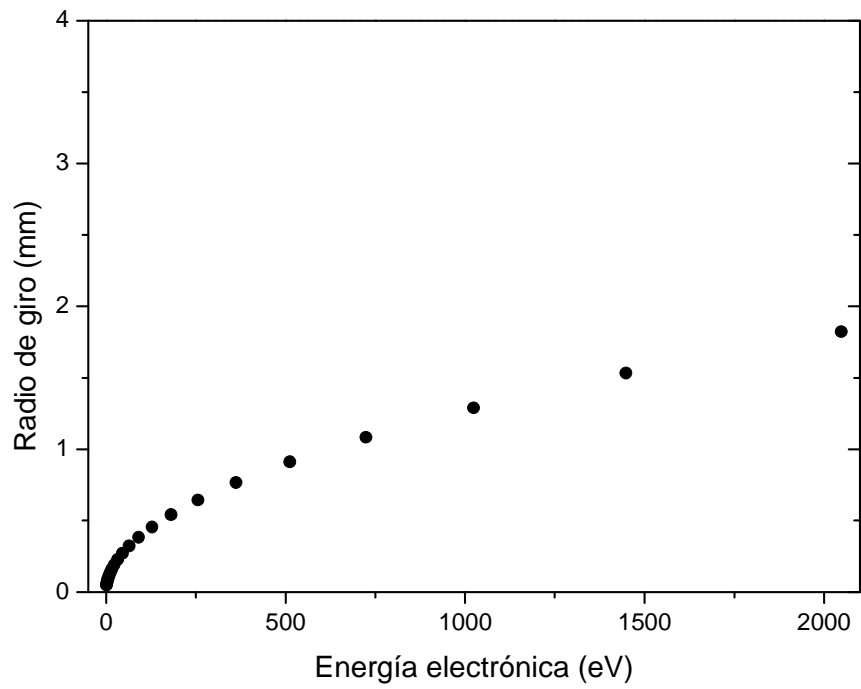
**Figura 3.6:** caracterización espacial de la intensidad de campo magnético obtenido para la máxima corriente en el electroimán

En la Figura 3.6 se muestra además que el plasma se extiende hacia la izquierda de la línea punteada. La mayor parte de la intensidad que recogemos proviene de los primeros milímetros con lo cual la intensidad en el punto 0 es la más influyente (además de la utilizada como referencia a lo largo de todo el estudio).

Igual que en el capítulo anterior se ha calculado el radio de giro de los electrones cuando se aplica el campo máximo, en este caso de 70 mT. En la Figura 3.7 se muestran los radios de giro calculados para los electrones con energías comprendidas entre 0 y 2000 eV (rango de energías típicas de los electrones en la GD) bajo los efectos de este campo que, al ser más intenso que en el capítulo anterior, influye de manera más notable. La línea punteada en 4 mm indica el diámetro del ánodo y por tanto el límite a partir del cual la influencia magnética en los electrones sería despreciable. Como puede observarse todos los electrones giran por debajo de 4 mm siendo este giro más pronunciado que en el capítulo anterior.



### 3.3. Resultados y discusión



**Figura 3.7:** radio de giro de los electrones en un plasma estimulado por 70 mT de campo magnético

### 3.4. Acoplamiento del electroimán al sistema rf-GD-OES operando en modo continuo

En esta sección se abordará un estudio completo de la emisión del plasma rf-GD estimulado por campos magnéticos y del efecto de dicho estímulo en sus características eléctricas. Se hace uso en primer lugar de un patrón de referencia puro de cobre y se analizan varias líneas de emisión de ese elemento. La emisión proveniente del gas de la descarga (argón) también se evalúa mediante sus líneas atómicas e iónicas. Por último se estudian los límites de detección mediante un calibrado en muestras con matriz de aluminio, evaluando la aplicabilidad analítica de la estimulación magnética.

#### 3.4.1. Estudio de la emisión a diferentes condiciones de la descarga

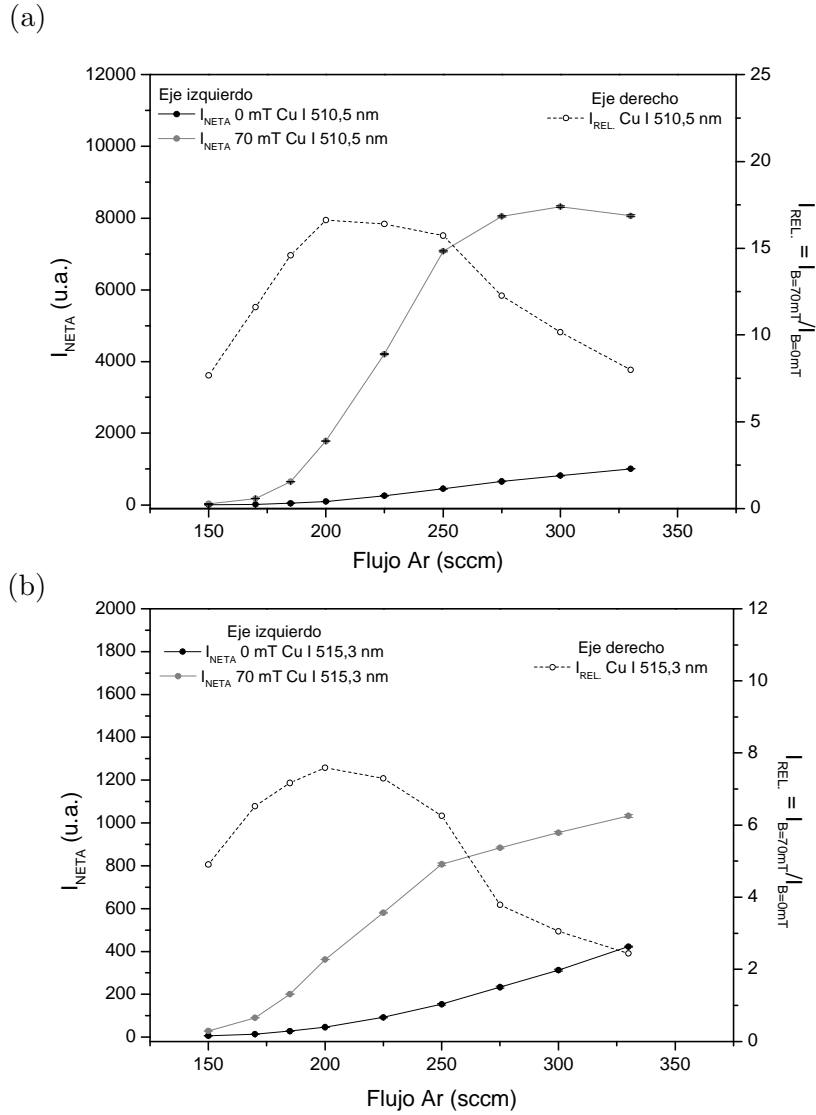
Se ha evaluado la emisión del cobre atómico en la descarga luminiscente de radiofrecuencia operando a diferentes condiciones de presión y potencia, en presencia de la máxima intensidad de campo magnético (70 mT) y en ausencia de éste. En primer lugar, se fijó una potencia de 50 W y se modificó la presión en la cámara de descarga entre 200 y 650 Pa. La variación de la presión se realiza mediante el control directo del flujo de argón, manteniéndose completamente abierta la válvula que conecta la cámara con la bomba rotatoria. Por ello los valores que se manejan en este estudio son magnitudes de flujo (sccm) aunque estén directamente relacionados con la presión en la cámara de descarga.

Para la optimización de las condiciones de la descarga se utiliza la adquisición espectral en la región en la que se encuentran las líneas de cobre atómico 510,5 y 515,3 nm. La primera de estas longitudes de onda se corresponde con una línea de cobre atómico intensa y pertenece a una transición que termina en un nivel metaestable, siendo propensa a sufrir efectos de autoabsorción. La segunda línea de emisión es menos intensa y corresponde a niveles energéticos mayores que no suelen sufrir este efecto. De esta forma con una sola adquisición de la CCD (aproximadamente entre 509 y 516) se puede comprobar si existen diferentes comportamientos entre estos tipos de líneas y, si así fuese, la pauta seguida por la línea Cu I 510,5 nm sería semejante a las líneas resonantes Cu I 324,7 y 327,4 nm (muy importantes analíticamente por su gran intensidad y generalmente presentes en los equipos comerciales). Las intensidades netas que se muestran a lo largo de todo el capítulo han sido calculadas restando el valor de fondo adquirido en una zona cercana a cada línea.

### 3.4. Resultados y discusión

En la Figura 3.8-a se presentan las intensidades de la línea de emisión Cu I 510,5 nm, adquiridas sin campo magnético (línea en color gris del eje izquierdo) y con 70 mT (línea continua en color negro del eje izquierdo) en la descarga operando a 50 W y aplicando varios flujos de argón. De forma análoga, las intensidades adquiridas para la línea Cu I 515,3 nm utilizando esas mismas condiciones (50 W, presiones variables, 0 y 70 mT) se presentan en la Figura 3.8-b. Además, en ambas figuras se presenta en el eje derecho las intensidades relativas (línea discontinua) obtenidas como la relación entre la intensidad de emisión adquirida con campo magnético y la adquirida en ausencia del mismo. El menor flujo utilizado fue 150 sccm (correspondiente a 200 Pa) puesto que cantidades menores no generaron emisiones medibles. Por otro lado el mayor flujo utilizado fue de 330 sccm (correspondiente a 650 Pa) ya que al utilizar flujos mayores se generan turbulencias en el plasma cambiando a otro régimen de la descarga más inestable.

En ambos gráficos se observa que las intensidades sin campo magnético aumentan casi linealmente con el flujo o presión. Sin embargo, cuando se aplica el campo magnético la dependencia con el flujo pierde esa cuasi linealidad y las intensidades de ambas líneas parecen comportarse de manera diferente. En la **Figura 3.8-a**, la intensidad de la línea Cu I 510,5 nm estimulada con 70 mT aumenta con el incremento del flujo hasta aproximadamente 250 sccm, donde se curva estableciéndose una región estable que llega a decrecer cuando se sobrepasan los 300 sccm. Por otro lado, la intensidad de la línea Cu I 515,3 nm con campo representada en la **Figura 3.8-b** muestra un crecimiento de la señal con el flujo menos pronunciado, aunque se vuelve a observar un punto de inflexión alrededor de los 250 sccm.



**Figura 3.8:** intensidades de emisión de dos líneas de cobre atómico (a) 510,5 nm y (b) 515,3 nm adquiridas para varios flujos de Ar. En ambos gráficos se representan las señales netas con (línea gris) y sin campo (línea negra) en el eje izquierdo, y la relación entre ambas o intensidad relativa en la línea discontinua correspondiente al eje derecho.

En cuanto a los factores de mejora o intensidades relativas representadas por la línea discontinua (que corresponde al eje derecho en ambos casos), se observa que la línea Cu I 510,5 nm alcanza incrementos mucho mayores que la línea Cu I 515,3 nm, aunque ambas presentan su mayor estimulación entre 175 y 250 sccm. El diferente comportamiento de estas dos líneas de emisión se estudiará más detalladamente en el punto 3.4.2 junto con otras líneas de emisión.

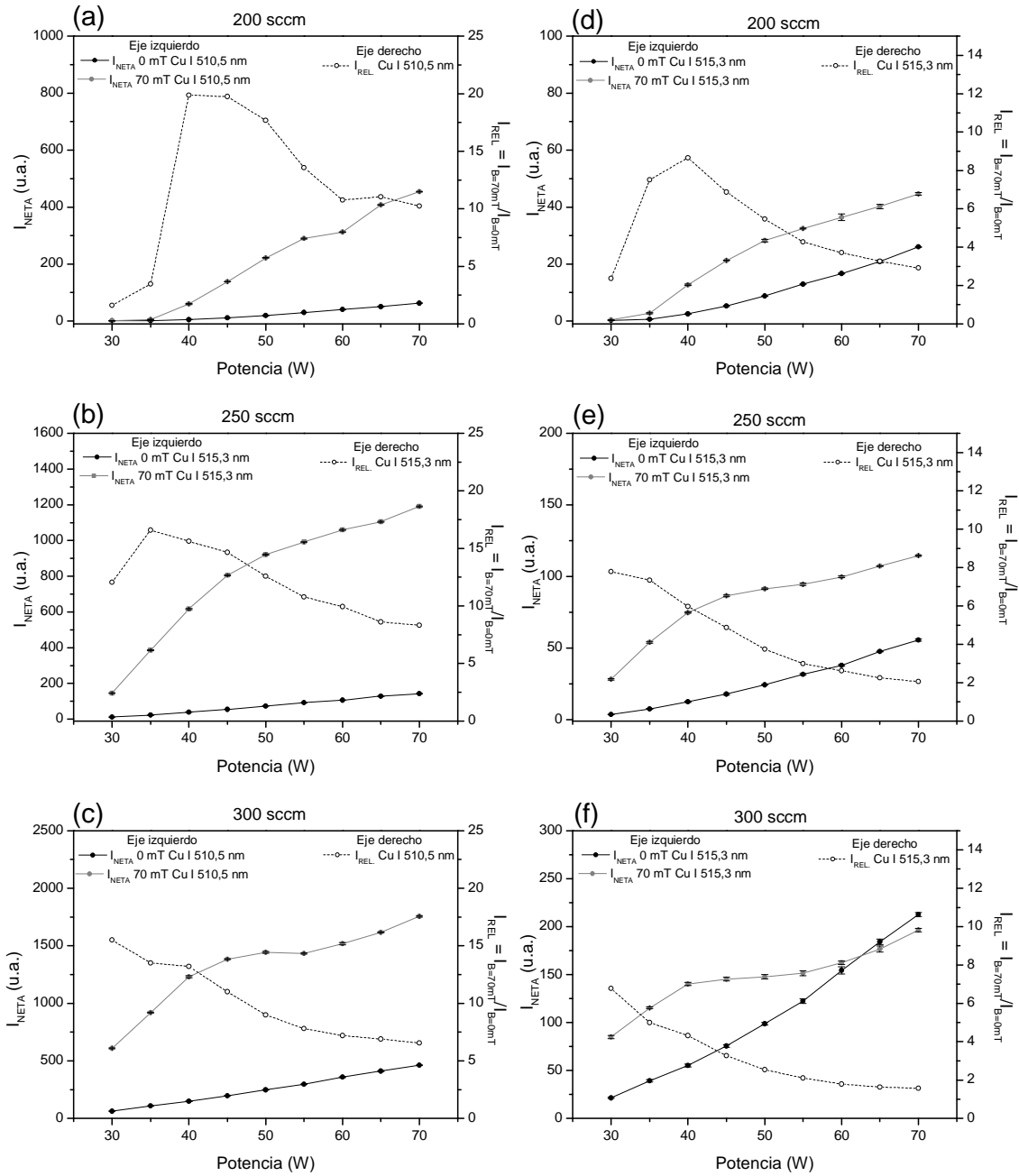
La respuesta de las intensidades de emisión frente a la variación de la potencia aplicada se estudió para tres flujos que presentan relativa importancia

### 3.4. Resultados y discusión

y corresponden a presiones bajas, medias y altas respectivamente: 200, 250 y 300 sccm. El primero de los flujos evaluados (200 sccm correspondiente a unos 300 Pa) representa unas condiciones en las cuales se obtuvo el mayor efecto del campo magnético sobre la intensidad de emisión. Por otro lado en ausencia de campo magnético las intensidades más altas y por ello de más importancia analítica, se observan a flujos más altos a los que se logra una mayor velocidad de arrancado. Adicionalmente, se selecciona también el flujo de 250 sccm ya que es el valor donde se ha registrado un punto de inflexión en las gráficas anteriores.

El estudio de la emisión con la potencia se presenta en la Figura 3.9 en forma de seis gráficos. Los tres de la izquierda (*a*, *b* y *c*) corresponden a la línea Cu I 510,5 nm y los tres de la derecha (*d*, *e* y *f*) corresponden a la línea Cu I 515,3 nm. Los gráficos de arriba (*a* y *d*) se adquirieron a 200 sccm, los de en medio (*b* y *e*) a 250 sccm y los de abajo (*c* y *f*) a 300 sccm. En todos los casos se representa la intensidad de emisión adquirida sin campo magnético en línea negra y la adquirida en presencia de 70 mT en línea gris, ambas corresponden al eje izquierdo. La representación en línea discontinua es la intensidad relativa o factor de mejora calculada como la división entre las dos intensidades (señal con campo magnético entre señal sin campo magnético) y corresponde al eje derecho.

En todos los casos, la intensidad de emisión sin campo magnético añadido crece prácticamente de forma lineal con la potencia aplicada pero, al incluir el campo magnético se observa cierta curvatura en las representaciones en torno a los 45-50 W, que es más acusada al incluir mayores flujos (e.g. 300 sccm). De manera similar al resultado obtenido para la variación del flujo, la curvatura de la línea Cu I 510,5 nm en presencia de campo magnético siempre es más acusada que la observada en la línea Cu I 515,3 nm. Este resultado puede estar relacionado con los efectos de autoabsorción, que son siempre más importantes en la línea 510,5 nm debido a su nivel energético inferior metaestable. En particular se observa que el factor de mejora de la intensidad de emisión es dos veces mayor para la línea Cu I 510,5 nm que para la Cu I 515,3 nm. Se observa que la intensidad relativa o factor de mejora alcanza un máximo coincidente para ambas líneas en todas las condiciones; sin embargo, la potencia óptima depende del flujo de argón utilizado. De hecho, dicho máximo aparece a potencias menores cuanto mayor es el flujo utilizado. Esto sugiere que la mejora proporcionada por el campo no es sólo dependiente de uno de los parámetros sino de cierta relación de compromiso entre ambos.



**Figura 3.9:** intensidades netas en presencia de campo magnético (líneas grises), netas en su ausencia (líneas negras) y relativas como división de las dos anteriores (líneas discontinuas) para las líneas Cu I 510,5 nm en los gráficos de la izquierda y Cu I 515,3 nm en los gráficos de la derecha. Se han evaluado tres flujos diferentes: 200 sccm (a, d), 250 sccm (b, e) y 300 sccm (c, f), variando a su vez la potencia entre 30 y 70 W.

### 3.4.2. Comportamiento eléctrico de la descarga

En las descargas luminiscentes de radiofrecuencia, el voltaje negativo promedio generado en la superficie de la muestra o DcBias es un parámetro importante, ya que de él depende la energía de los iones incidentes en la

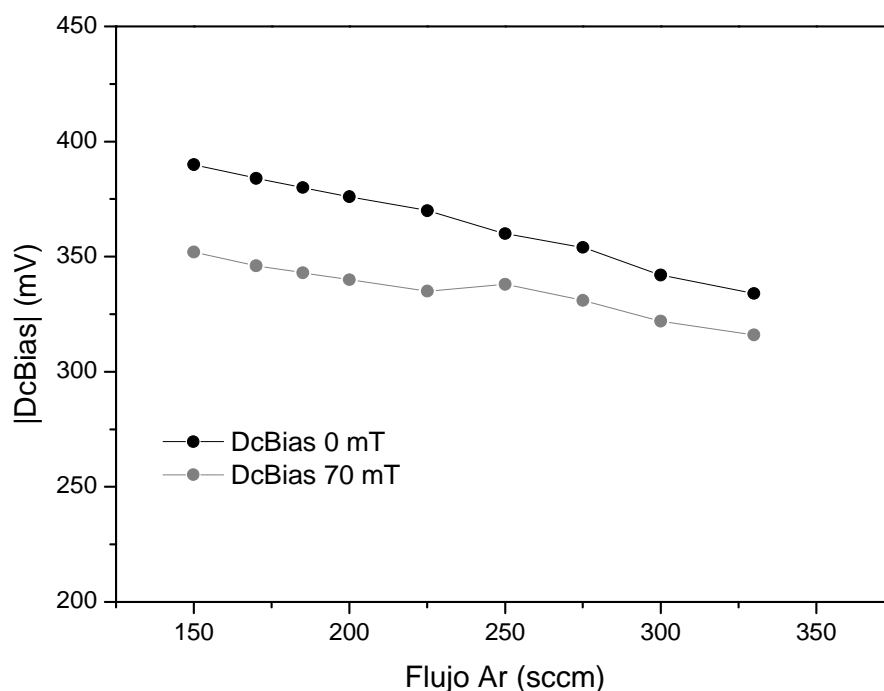
### 3.4. Resultados y discusión

muestra y los electrones secundarios consecuentemente eyectados de su superficie. Este parámetro cambia fuertemente al variar las condiciones de la descarga, ya que se considera que los tres parámetros (presión, potencia y DcBias) están interrelacionados, quedando el DcBias fijado al fijar los otros dos. En este sentido, es interesante evaluar si la inclusión de un campo magnético puede también modificar dicho voltaje. Para ello se ha medido el DcBias en todos los casos anteriores: flujos variables (150 – 370 sccm) y potencias variables (30 – 70 W) con y sin la inclusión del campo magnético. Adicionalmente, se midió el DcBias al modificar el campo magnético entre 0 y 70 mT fijándose las condiciones de la descarga en 300 sccm y 50 W.

En primer lugar se muestran los valores del DcBias obtenidos a diferentes flujos de argón en la **Figura 3.10**. El DcBias es normalmente un valor negativo, pero en este caso se muestran los valores absolutos. En la **Figura 3.10** se observa que el DcBias sin campo magnético (representado en negro) decae desde unos 390 mV hasta unos 320 mV cuando se incrementa el flujo desde los 150 sccm hasta los 330 sccm, que corresponde a una variación en presión desde 200 hasta 650 Pa. Este decrecimiento en el DcBias al aumentar el flujo es debido a una mayor conductividad de la descarga a altas presiones combinado con un cambio en el volumen del plasma.[3, 5]

Cuando se aplica el campo magnético de 70 mT (representado en gris) el valor del DcBias está siempre por debajo del medido sin campo magnético. Esto confirma la hipótesis de que la aplicación de un campo magnético externo hace que la descarga actúe como si se aumentase la presión, aumentando la conductividad en el plasma. La representación del DcBias en condiciones magnéticas presenta una irregularidad cerca de los 250 sccm (410 Pa), exactamente en el punto donde se observó una curvatura en las intensidades de emisión del Cu I en presencia de campo magnético representadas en la **Figura 3.8**. A partir de los 250 sccm la diferencia en el DcBias adquirido con y sin campo magnético, es menor aunque sigue existiendo. Este fenómeno se ha atribuído a un cambio de régimen de la descarga estimulada, que funcionaría plenamente en modo magnéticamente estimulado en las presiones bajas, perdiendo dicha característica a medida que la presión se incrementa. La estimulación magnética del plasma GD a bajas presiones consigue “atrapar” a un mayor número de electrones, incrementando su tiempo de residencia y reduciendo las pérdidas hacia las paredes de la cámara. Con ello, se aumentaría la densidad de electrones en la descarga incrementándose la conductividad en el plasma. Cuando la presión es mayor, los electrones se pierden fácilmente por colisiones con otras partículas antes de quedar atrapados por el efecto

magnético, de ahí que la densidad de electrones en el plasma no cambie significativamente y su efecto sea menos reseñable.

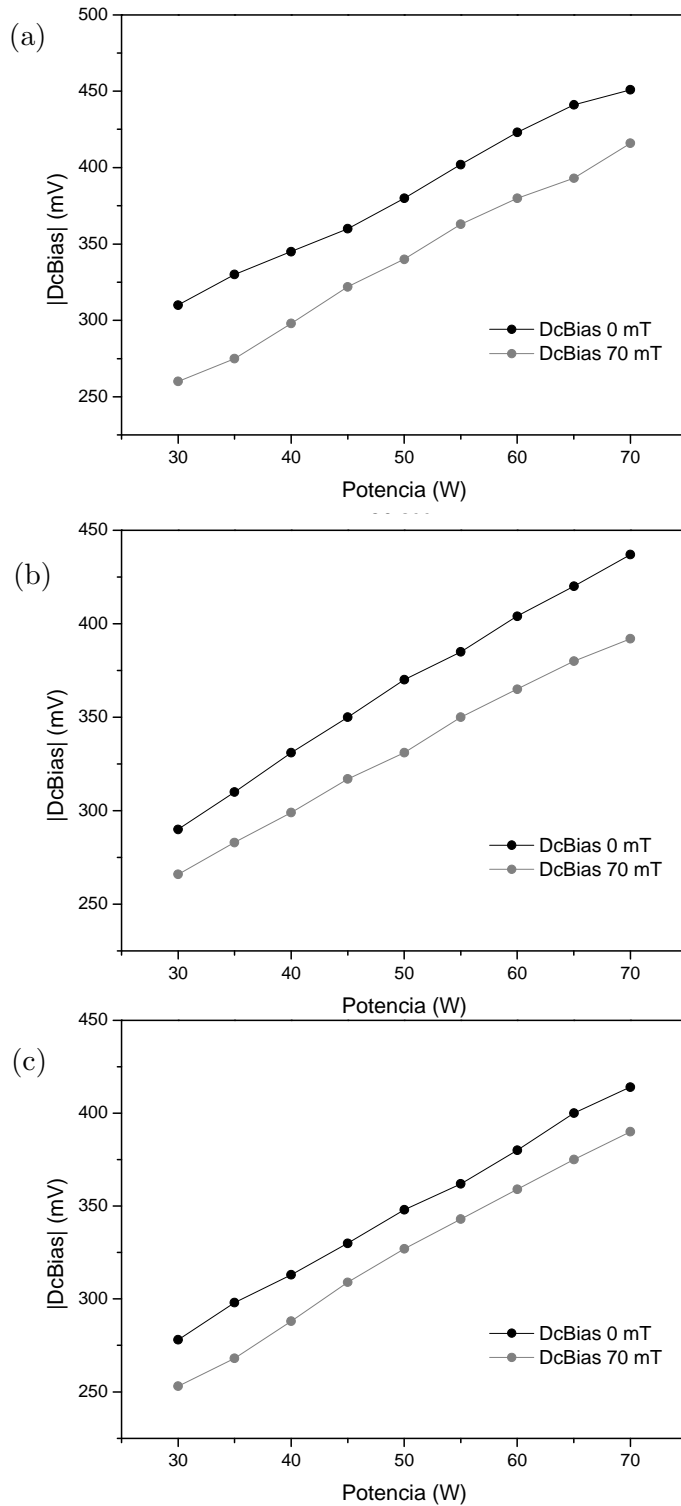


**Figura 3.10:** efecto de la variación del flujo de Ar, o presión, en el potencial DcBias generado en la superficie de la muestra. Valores obtenidos a 50 W, en presencia de 70 mT (línea gris) y en ausencia de campo magnético (línea negra)

A continuación se midieron los DcBias obtenidos en la descarga operando a diferentes potencias entre 30 y 70 W. En este caso se presentan los DcBias obtenidos con y sin campo magnético a los tres flujos de gas argón a los que se evaluó la emisión de cobre atómico: 200 sccm (Figura 3.11-a), 250 sccm (Figura 3.11-b) y 300 sccm (Figura 3.11-c). Se observa que en todos los casos el DcBias aumenta con la potencia de manera lineal, sin presentar anomalías ni en ausencia ni en presencia del campo magnético (líneas negras y grises respectivamente). El decremento en el DcBias debido a la inclusión del campo magnético es más pronunciado a presiones bajas, es decir en los flujos de 200 y 250 sccm, ya que como se ha expuesto anteriormente la estimulación magnética es más efectiva en esas condiciones.



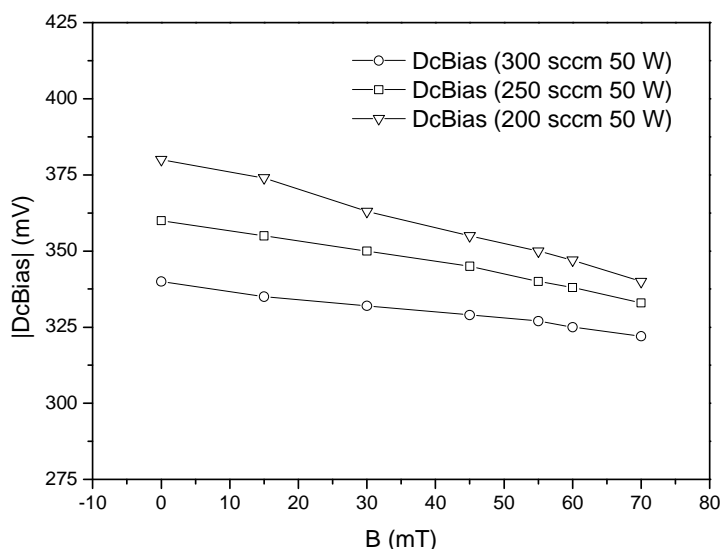
### 3.4. Resultados y discusión



**Figura 3.11:** efecto de la variación de la potencia en el DcBias. Valores adquiridos a 200 sccm (a), 250 sccm (b) y 300 sccm (c), utilizando 70 mT (líneas grises) y 0 mT (líneas negras)

El hecho de aplicar un campo magnético externo mediante un electroimán permite variar fácilmente el campo magnético añadido sin más que modificar la

intensidad de corriente en el electroimán. En este sentido el DcBias producido en la muestra de cobre se mide a unas condiciones fijas de la descarga y campos magnéticos crecientes desde 0 hasta 70 mT. Dicha magnitud se representa en la Figura 3.12 donde se observa que el DcBias decrece constantemente sin producirse ninguna alteración. Una vez más se observa que el efecto del campo es más pronunciado cuando la descarga luminiscente trabaja a bajas presiones, sin observarse en ningún caso un cambio brusco en esta magnitud.



**Figura 3. 12:** efecto del incremento del campo magnético en el DcBias desarrollado en la superficie de una muestra de cobre, cuando la descarga luminiscente trabaja a distintas condiciones de operación

### 3.4.3. Efecto del campo magnético en el espectro de emisión del cobre

Una vez caracterizada la descarga luminiscente, tanto en sus parámetros variables (potencia, presión) como en el comportamiento eléctrico, se estudió un amplio grupo de líneas de emisión del cobre para varias intensidades del campo magnético generado mediante el electroimán. Puesto que se buscan las aplicaciones analíticas de la descarga estimulada por campos magnéticos, se decidió utilizar 300 sccm de flujo ya que, aunque el campo no produce el máximo efecto, se obtuvieron intensidades netas mayores para las líneas de cobre de interés analítico (510,5 nm, 324,7 nm y 327,4 nm). La potencia se fijó en un valor medio de 45 W y el campo magnético se modificó entre 0 y 70 mT haciendo uso del electroimán. Las líneas de cobre atómico (Cu I) y cobre iónico (Cu II) estudiadas se resumen en la Tabla 3.2 junto con los niveles de energía

### 3.4. Resultados y discusión

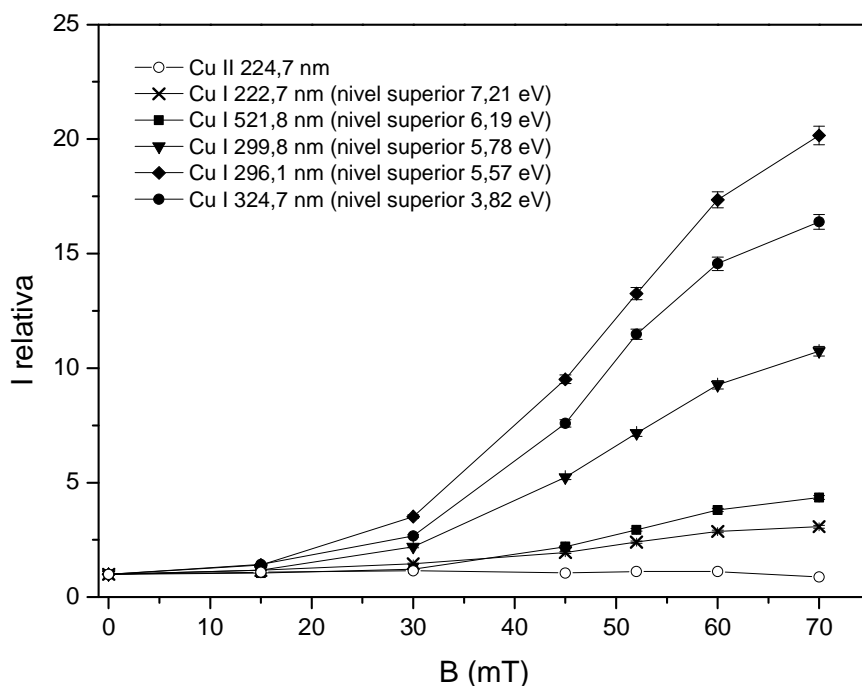
involucrados en dichas transiciones, donde se indican tanto las configuraciones electrónicas como la energía de cada nivel.

**Tabla 3.2:** líneas de cobre (atómico e iónico) estudiadas en esta sección junto con las energías y configuraciones electrónicas de los niveles involucrados

	(nm)	E. nivel inferior (eV)	E. nivel superior (eV)	Configuración nivel inferior	Configuración nivel superior
Cu I	222.57	0	5.57	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{1/2})$
	222.78	1.64	7.21	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{5/2})$
	223.01	1.39	6.95	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{7/2})$
	224.43	0	5.52	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{3/2})$
	276.64	1.64	6.12	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^{10}5p(^2P^0_{3/2})$
	282.44	1.39	5.78	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2D^0_{5/2})$
	296.12	1.39	5.57	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{7/2})$
	299.74	1.64	5.78	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2D^0_{5/2})$
	301.08	1.39	5.51	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{5/2})$
	303.61	1.64	5.72	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2D^0_{3/2})$
	319.41	1.64	5.52	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{3/2})$
	324.75	0	3.82	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$
	327.39	0	3.79	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^{10}4p(^2P^0_{1/2})$
	327.98	1.64	5.42	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{5/2})$
	510.55	1.39	3.82	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$
	515.32	3.79	6.19	$3d^{10}4p(^2P^0_{1/2})$	$3d^{10}4d(^2D_{3/2})$
	521.82	3.82	6.19	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$	$3d^{10}4d(^2D_{5/2})$
	522.01	3.82	6.19	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$	$3d^{10}4d(^2D_{3/2})$
Cu II	224,70	2.72	8.24	$3d^94s(^3D_3)$	$3d^94p(^3P^0_2)$
	229,44	2.83	8.24	$3d^94s(^3D_2)$	$3d^94p(^3P^0_2)$

En la Figura 3.13 se representa la intensidad de varias de estas líneas para todos los campos magnéticos utilizados, desde 0 a 70 mT. En este caso la intensidad ha sido normalizada a la señal obtenida sin campo magnético, lo cual coincide con la definición de intensidad relativa que se ha venido utilizando hasta ahora ( $I_{B \neq 0}/I_{B=0}$ ). Se observa que las intensidades de emisión de todas las

líneas atómicas se incrementan al aumentar la intensidad de campo magnético aplicado, siendo este aumento mucho más notable para intensidades de campo magnético mayores de 30 mT. Las líneas iónicas estudiadas no presentaron efecto frente a la inclusión del campo magnético, manteniéndose la intensidad relativa en el valor 1. Como ejemplo se presenta en la Figura 3.13 la línea iónica más intensa del cobre cuya longitud de onda es 224,7 nm.

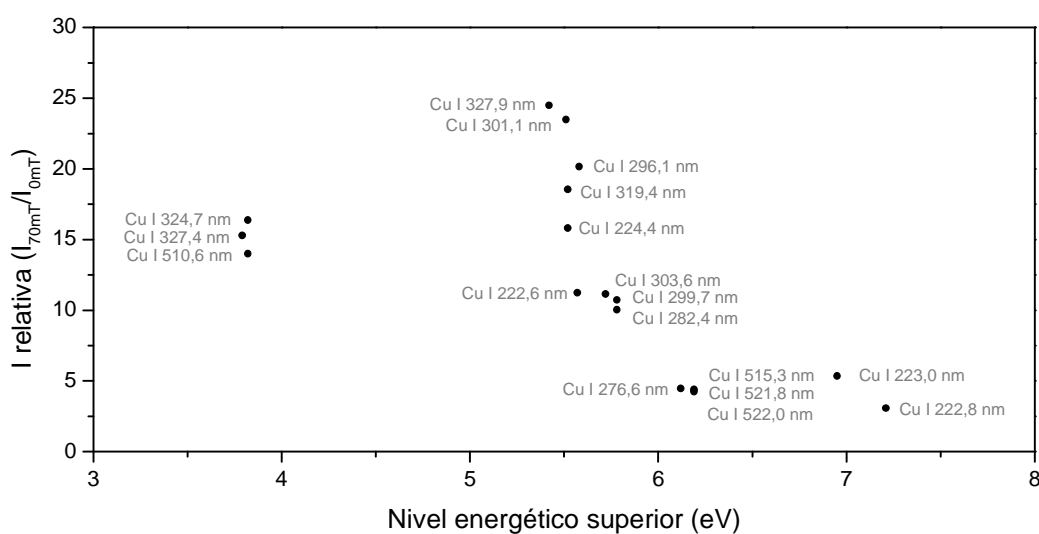


**Figura 3.13:** intensidades de varias líneas de emisión de cobre adquiridas con un flujo de argón de 300 sccm, una potencia de 45 W y varias intensidades de campo magnético (entre 0 y 70 mT).

Las cinco líneas atómicas representadas en la Figura 3.13 poseen niveles energéticos superiores muy diferentes, desde los 3,82 eV hasta los 7,21 eV. Se observa que los comportamientos de estas líneas son también muy distintos, por ejemplo, la línea 296,1 nm incrementa su intensidad hasta en un factor 20 mientras que el máximo incremento de la línea 222,7 nm es de un factor 3. En este sentido se ha estudiado la posible dependencia de la estimulación con campos magnéticos con los niveles energéticos de las líneas de emisión. En la Figura 3.14 se representan las intensidades relativas calculadas con el campo magnético máximo (70 mT) para todas las líneas de emisión frente a sus correspondientes niveles energéticos superiores. Se observa una relación inversa entre el la estimulación conseguida y el nivel energético superior. de la

### 3.4. Resultados y discusión

transición cuando este se encuentra entre los 5 y los 6 eV. A partir de los 6 eV parece que todas las líneas se incrementan en un factor similar (en torno a 5), de manera que la relación estimulación-nivel energético superior parece tener cierto decaimiento exponencial. Sin embargo existen tres líneas con nivel superior en torno a los 3,8 eV que presentan un comportamiento diferente. Si estas líneas, provenientes de niveles poco excitados, siguiesen el comportamiento del resto de las líneas de emisión se obtendrían mejoras debido a la estimulación magnética incluso mayores que un factor 25. Sin embargo, estas líneas se incrementan en torno a un factor 15. Los niveles inferiores de estas transiciones se corresponden con el nivel fundamental en el caso de las líneas 324,7 y 327,4 nm y con un estado metaestable en la línea 510,5 nm. En este sentido, es sabido que las líneas cuyos niveles inferiores son metaestables o fundamentales son más propensas a los efectos de autoabsorción, es decir que parte de su emisión es reabsorbida, obteniéndose en los espectros finales señales menores, efecto al que se atribuye su comportamiento fuera de la tendencia general.



**Figura 3.14:** relación de las intensidades relativas conseguidas con el máximo campo magnético (70 mT) y la energía del nivel superior de las líneas de emisión.

Los valores de las intensidades relativas calculadas de las adquisiciones con y sin campo magnético a 300 sccm y 45 W (representadas en la Figura 3.14) se recogen en la tabla 3.3, concretamente en la tercera columna tras la longitud de onda y la energía del nivel superior de cada línea de emisión. Estas condiciones de operación, en las que se obtuvo un máximo de intensidad neta en presencia del campo magnético para diversas líneas, no son las óptimas para un equipo rf-GD-OES en ausencia de la estimulación magnética, sino que las condiciones de

trabajo usuales corresponden a un flujo mayor. Por ello, se realizó una comparativa adicional entre las intensidades adquiridas con y sin campo magnético utilizando en cada caso sus condiciones óptimas de trabajo. Dicha comparativa se recoge en la última columna de la tabla donde se calcula la relación entre la intensidad de emisión con 70 mT adquirida a 300 sccm y 45 W, y la intensidad en ausencia de campo magnético adquirida a un mayor flujo (330 sccm) y a la misma potencia, 45 W.

En la Tabla 3.3, las líneas de emisión se colocan en orden ascendente de su nivel energético superior y se observa que la cuarta columna presenta el mismo comportamiento que la tercera (es decir, a excepción de las tres primeras líneas se sigue una norma general basada en una mayor intensidad relativa en las líneas con niveles energéticos más bajos). Lógicamente las relaciones calculadas en la cuarta columna, donde se utilizan las condiciones óptimas para cada caso, son menores que las calculadas en la tercera columna, en la cual se utilizan las condiciones óptimas magnéticas con y sin campo. Sin embargo, al comparar la descarga estimulada con la no estimulada trabajando en sus mejores condiciones, se siguen consiguiendo incrementos analíticos muy interesantes. Por ejemplo, la línea 324,7 nm aun siendo afectada por la autoabsorción se incrementa en un factor 12 al incluir el campo incluso si en ese caso se opera a una presión menor.

### 3.4. Resultados y discusión

**Tabla 3.3:** intensidades relativas de varias líneas de emisión cuando se aplica un campo magnético de 70 mT

(nm)	<i>Nivel energético superior (eV)</i>	$I_{B=70\text{ mT}} / I_{B=0\text{ mT}}$	$I_{B=70\text{ mT}} / I_{B=0\text{ mT}}$
		<i>Condiciones rf-GD</i> Potencia = 45 W Flujo Ar = 300 sccm	<i>Condiciones rf-GD:</i> Potencia = 45 W B=70mT → Flujo = 300 sccm B=0 mT → Flujo = 330 sccm
327.39	3.79	15.29	11.65
324.75	3.82	16.38	12.49
510.55	3.82	14.00	12.73
327.98	5.42	24.50	20.48
301.08	5.51	23.49	22.51
224.43	5.52	15.82	15.75
319.41	5.52	18.55	16.53
296.12	5.57	20.16	18.86
222.57	5.57	11.25	7.89
303.61	5.72	11.16	9.00
282.44	5.78	10.04	7.79
299.74	5.78	10.74	8.36
276.64	6.12	4.47	2.91
515.32	6.19	4.24	3.17
521.82	6.19	4.35	3.97
522.01	6.19	4.40	3.98
223.01	6.95	5.36	3.83
222.78	7.21	3.08	1.93

El equipo rf-GD-OES utilizado en este capítulo fue desarrollado en nuestro laboratorio pero no fue especialmente optimizado para obtener un arrancado muy uniforme. En este sentido, los errores de medida de las velocidades de arrancado son superiores al 10% debido a inhomogeneidades. Aún teniendo en cuenta ese margen de error, se ha estimado la velocidad de arrancado para tres adquisiciones diferentes: (1) 300 sccm, 45 W y 0 mT, (2) 300 sccm, 45 W y 70 mT y (3) 330 sccm 45 W y 0 mT. En primer lugar se obtuvo que la velocidad de arrancado a 300 sccm y 45 W, se incrementa ligeramente al incluir el campo magnético, pero dicho incremento es menor de un factor 2. Por otro lado, la velocidad de arrancado obtenida a 330 sccm y 45 W en ausencia de campo es aproximadamente un 30 % menor que la obtenida con 300 sccm, 45 W y 70 mT.

Teniendo en cuenta estos resultados es posible concluir que los procesos de excitación que tienen lugar en la descarga luminiscente se ven favorecidos por la inclusión del campo magnético exterior. Aunque la velocidad de arranco también se ve incrementada por el campo magnético, este aumento no explica por sí solo los aumentos en las intensidades de emisión.

### 3.4.4. Efecto del campo en la emisión del gas plasmógeno y del fondo

Complementariamente, se ha estudiado la emisión proveniente del gas de la descarga mediante varias líneas atómicas e iónicas del argón, las cuales se resumen en la tabla 3.4 junto con los correspondientes niveles energéticos y sus configuraciones.

**Tabla 3. 4:** líneas de argón (atómico e iónico) estudiadas en esta sección junto con las energías y configuraciones electrónicas de los niveles involucrados

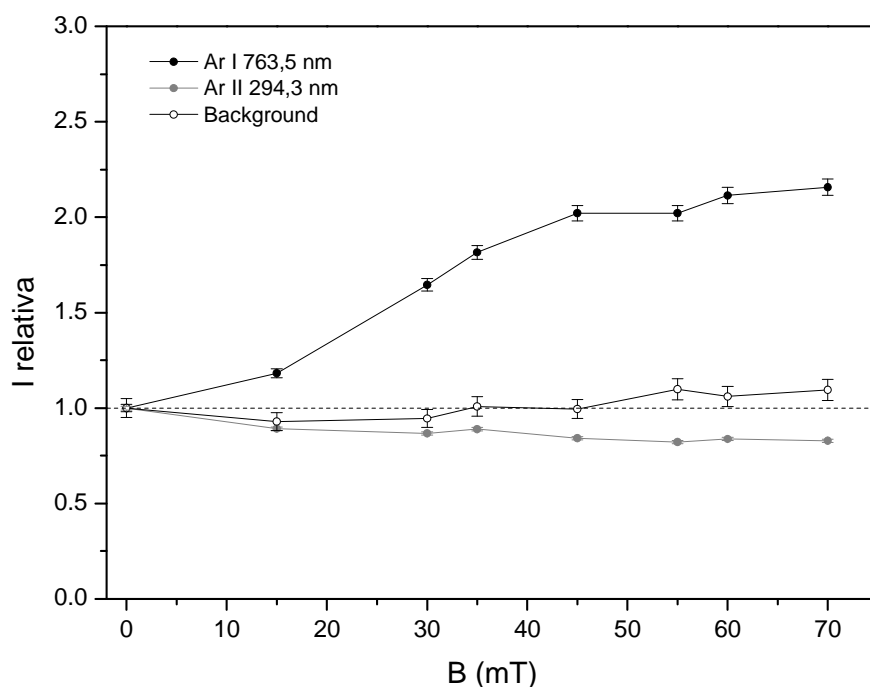
	(nm)	E. nivel inferior (eV)	E. nivel superior (eV)	Configuración nivel inferior	Configuración nivel superior
Ar I	415.86	11.55	14.53	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4s^2[3/2]^0_2$	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})5p^2[3/2]^2_2$
	416.42	11.55	14.52	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4s^2[3/2]^0_2$	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})5p^2[3/2]^1_1$
	418.19	11.72	14.69	$3s^23p^5(^2P^0_{1/2})4s^2[1/2]^0_0$	$3s^23p^5(^2P^0_{1/2})5p^2[1/2]^1_1$
	419.83	11.62	14.56	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4s^2[3/2]^0_1$	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})5p^2[1/2]^0_0$
	420.07	11.55	14.50	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4s^2[3/2]^0_2$	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})5p^2[5/2]^3_3$
	425.93	11.83	14.74	$3s^23p^5(^2P^0_{1/2})4s^2[1/2]^0_1$	$3s^23p^5(^2P^0_{1/2})5p^2[1/2]^0_0$
	696.54	11.55	13.33	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4s^2[3/2]^0_2$	$3s^23p^5(^2P^0_{1/2})4p^2[1/2]^1_1$
	763.51	11.55	13.17	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4s^2[3/2]^0_2$	$3s^2 3p^5 (^2P^0_{3/2})4p^2 [3/2]^2_2$
Ar II	294.29	17.14	21.35	$3s^23p^4(^3P)4s (^2P_{3/2})$	$3s^23p^4(^1D)4p (^2P^0_{3/2})$
	297.91	17.27	21.43	$3s^23p^4(^3P)4s (^2P_{1/2})$	$3s^23p^4(^1D)4p (^2P^0_{1/2})$
	347.67	19.22	22.79	$3s^23p^4(^3P)4p (^4P^0_{5/2})$	$3s^23p^4(^3P)4d (^4D_{5/2})$
	405.29	20.74	23.8	$3s^23p^4(^1S)4s (^2S_{1/2})$	$3s^23p^4(^1S)4p (^2P^0_{3/2})$
	427.75	18.45	21.35	$3s^23p^4(^1D)4s (^2D_{5/2})$	$3s^23p^4(^1D)4p (^2P^0_{3/2})$
	454.51	17.14	19.87	$3s^23p^4(^3P)4s (^2P_{3/2})$	$3s^23p^4(^3P)4p (^2P^0_{3/2})$
	480.60	16.64	19.22	$3s^23p^4(^3P)4s (^4P_{5/2})$	$3s^23p^4(^3P)4p (^4P^0_{5/2})$

En la Figura 3.15 se muestran a modo de ejemplo las intensidades relativas de una línea de emisión atómica y una iónica de argón, junto con el valor del



### 3.4. Resultados y discusión

fondo o *background*, adquiridos a 300 sccm y 50 W utilizando diferentes campos magnéticos. En el gráfico se presenta como guía una línea horizontal en el valor 1, el cual correspondería a un efecto nulo del campo magnético en las intensidades de emisión. Se observa que la línea atómica del argón en 763,5 nm se incrementa con el campo, alcanzando como máximo una intensidad 2 veces mayor que la que se observa sin campo. La señal de fondo no parece alterarse reseñablemente permaneciendo en torno al valor 1 y la línea de argón iónico en 294,3 nm decrece ligeramente hasta el 80 % de su valor inicial.



**Figura 3. 15** intensidades relativas del fondo y de dos líneas de emisión de argón adquiridas con un flujo de 300 sccm, una potencia de 45 W y varias intensidades de campo magnético (entre 0 y 70 mT).

En la Tabla 3.5 se recogen las intensidades relativas obtenidas al aplicar el campo máximo (70 mT) para todas las líneas anteriormente citadas utilizando 300 sccm y 45 W. En general se observa que las líneas de argón atómico se incrementan muy levemente alcanzando como máximo un factor 2 en la línea Ar I 763,5 nm (representada en el gráfico anterior). Por otro lado las líneas de argón iónico presentan una ligera reducción en su intensidad aunque no es un efecto muy reseñable. En general el efecto de la estimulación magnética en las líneas de argón es menos importante que el obtenido en las líneas de analito, lo cual puede ser beneficioso con vistas a la reducción de interferencias en los

espectros de emisión. Las líneas de emisión del argón tienen niveles energéticos más altos, por lo tanto este elemento necesita un aporte de energía mucho mayor que el cobre para excitarse. En el caso del cobre la estimulación de la excitación debido a los campos magnéticos se ve complementada por un arrancado ligeramente mayor, lo que hace que la señal aumente por ambas causas.

**Tabla 3.5:** intensidades relativas de varias líneas de emisión de argón cuando se aplica un campo magnético de 70 mT

	$\lambda$ (nm)	E. nivel superior (eV)	$I_{B=70\text{ mT}} / I_{B=0\text{ mT}}$ Potencia = 45 W Flujo Ar = 300 sccm
Ar I	415.86	14.53	1.55
	416.42	14.52	1.39
	418.19	14.69	1.26
	419.83	14.56	1.54
	420.07	14.5	1.46
	425.93	14.74	1.61
	696.54	13.33	1.78
	763.51	13.17	2.20
Ar II	410.39	22.51	0.60
	294.29	21.35	0.77
	297.91	21.43	0.90
	413.17	21.43	0.95
	347.67	22.79	0.79
	405.29	23.8	0.85
	427.75	21.35	0.83
	454.51	19.87	0.85
480.6	19.22	0.75	

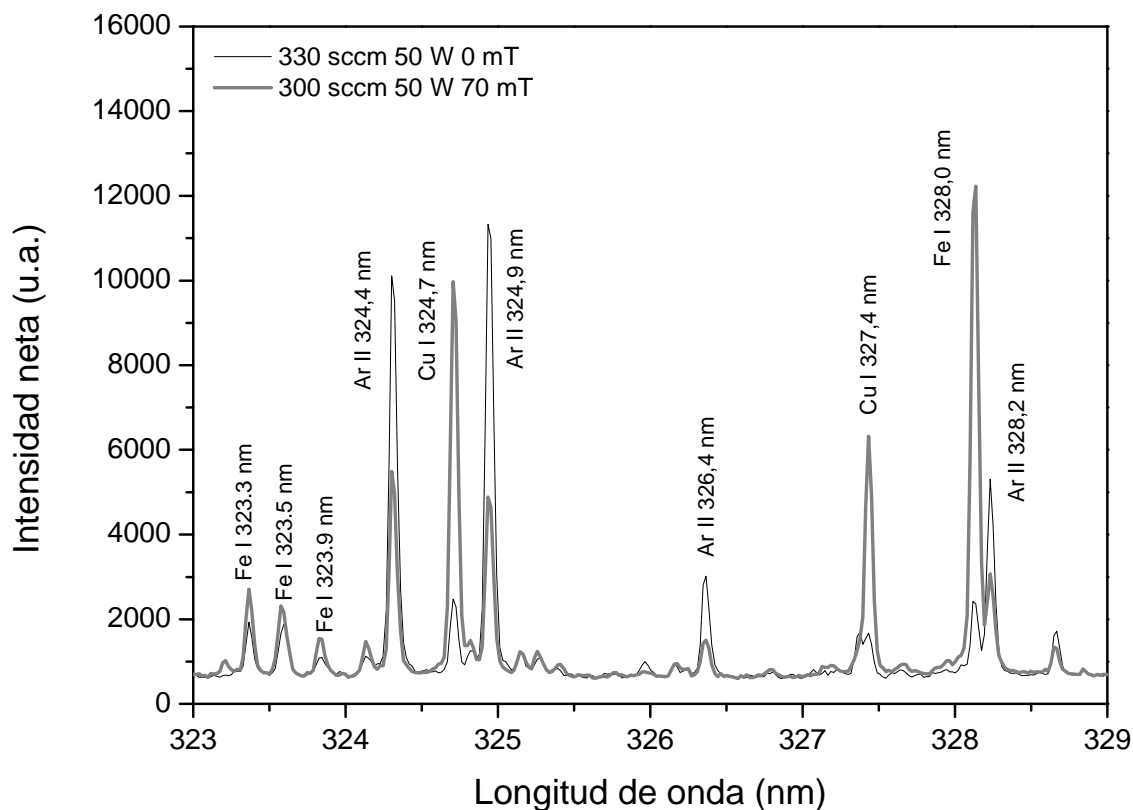
El rango en la energía de los niveles superiores de las líneas de argón atómicas analizadas no es tan amplio como en el estudio del cobre, sin embargo también en este caso se puede ver una ligera dependencia de las intensidades relativas con dicha magnitud. Por ejemplo la línea atómica más afectada es la que tiene un nivel energético superior menos excitado, en este caso la línea Ar I 763,51 nm que llega a duplicar su intensidad al incluirse el campo magnético. Por otro lado, todas las líneas de argón iónico reducen su intensidad al incluir el

campo. En este sentido la línea más afectada es la Ar II 410,39 nm, cuyo nivel superior es el más alto de los estudiados, que reduce su intensidad a un 60 % de la emitida sin campo magnético añadido.

#### 3.4.5. Evaluación analítica: rectas de calibrado y límites de detección

Para evaluar las capacidades analíticas de la estimulación magnética, se llevó a cabo un calibrado utilizando un grupo de muestras de matriz de aluminio con una concentración de cobre variable entre 0,2 y 4 % (composiciones recogidas en la Tabla 3.1, en la sección instrumental de este capítulo). Puesto que se pretende comparar las capacidades analíticas de la técnica se seleccionaron las condiciones óptimas para cada caso, es decir, 300 sccm en la descarga estimulada con 70 mT y 330 sccm en la descarga sin campos añadidos. Además, se utilizó una potencia de 50 W debido al menor arrancado que habitualmente se encuentra en las muestras con base de aluminio.

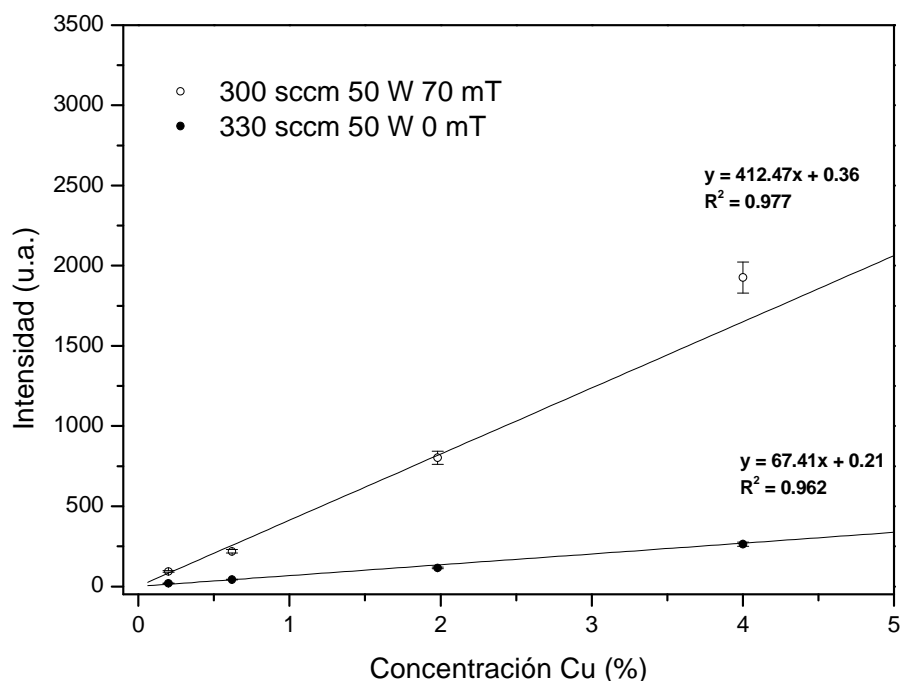
En la Figura 3.16 se muestra la superposición de espectros en la región 323 - 329 nm para la muestra que tiene un 1,98 % de cobre. En esta región se observa como las señales de las líneas resonantes 324,7 y 327,4 nm son fuertemente incrementadas, así como otras líneas de hierro atómico cercanas (esta muestra tiene un 0,65 % de hierro). La línea de hierro atómico en 328,0 nm parece estar fuertemente afectada por el campo magnético, se cree que debido a una posible interferencia con la línea de Cu I 327,9 nm. Por otra parte las líneas de argón iónico en el espectro decrecen y los niveles del fondo (y ruido) son similares con y sin campo magnético.



**Figura 3.16:** superposición de espectros obtenidos mediante rf-GD-OES en ausencia y en presencia de un campo magnético en una muestra que contiene un 1,98 % de cobre

Basándonos en estos espectros, se seleccionó la línea de cobre 324,7 nm para obtener las rectas de calibrado, ya que es muy intensa y se resuelve fácilmente en estas muestras. Además, las líneas resonantes son las más habitualmente utilizadas en los equipos comerciales y en bajas concentraciones el efecto de la autoabsorción es prácticamente nulo. En la Figura 3.17 se presentan las rectas de calibrado obtenidas para las condiciones previamente descritas, así como el ajuste conseguido. En ambos casos se han tenido en cuenta los pesos de los errores en cada punto, obteniéndose una pendiente de  $67 \pm 7$  (u.a./% Cu) en el caso no magnético y de  $412 \pm 31$  (u.a./% Cu) en el caso magnético.

### 3.4. Resultados y discusión



**Figura 3.17:** calibración y ajuste lineal para los análisis realizados a unas condiciones de 330 sccm de argón sin campo magnético (círculos sólidos) y 300 sccm de argón con 70 mT de campo (círculos vacíos)

El límite de detección (*LOD* por sus siglas en inglés) se ha calculado mediante la definición de la IUPAC [17] recogida en la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma_B}{m} \quad (3.1)$$

En ella  $\sigma_B$  representa el ruido del fondo, es decir la desviación de la señal de fondo, y  $m$  es la pendiente de las rectas de calibración anteriores. El ruido de fondo medido en ambos casos fue similar, 0,48 unidades arbitrarias en la descarga estimulada con campo y 0,41 unidades arbitrarias sin campo magnético, lo cual deriva en un incremento del límite de detección debido a las pendientes previamente calculadas. El análisis en ausencia de campo alcanza un límite de detección de aproximadamente  $200 \mu\text{g g}^{-1}$ , mientras que al aplicar un campo de 70 mT se obtuvo un límite de detección de unos  $29 \mu\text{g g}^{-1}$ . Esto implica que la estimulación por campos magnéticos intensos mejoró los límites de detección de la técnica rf-GD-OES en casi un orden de magnitud. Es preciso reseñar que debido a que no se trata de un equipo comercial, los límites de detección obtenidos están por encima de los esperados para esta técnica en la actualidad.

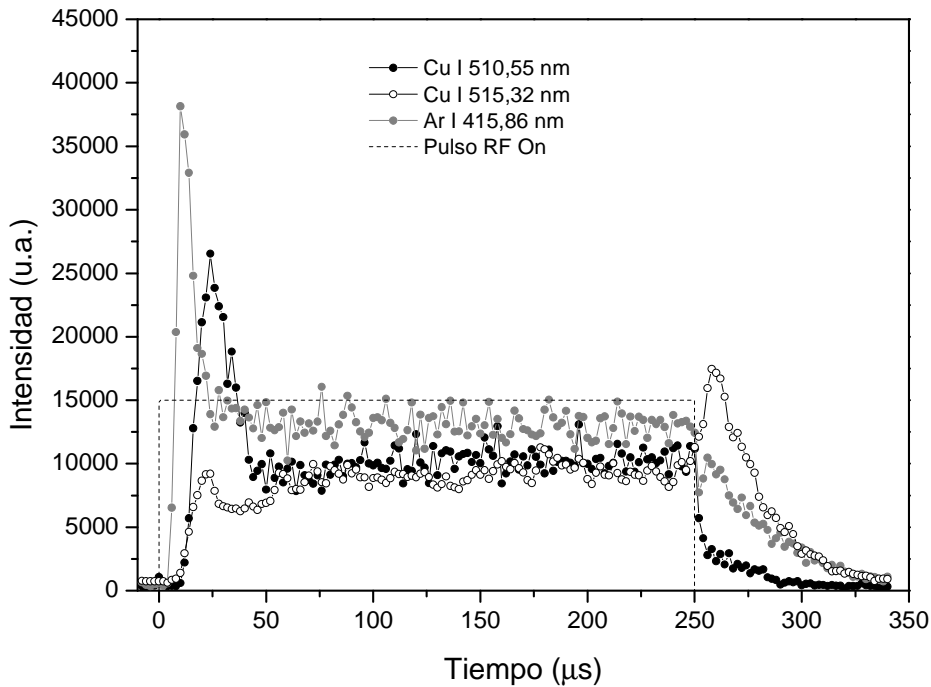
### 3.5. Acoplamiento del electroimán al sistema rf-GD-OES operando en modo pulsado

La aplicación de radiofrecuencia en modo pulsado es una práctica muy beneficiosa en las descargas luminiscentes ya que trae consigo muchas ventajas analíticas. Esta estrategia es relativamente nueva y no existen publicaciones en cuanto a su combinación con campos magnéticos. Por ello a lo largo de esta sección se realiza un estudio completo de la estimulación de las descargas pulsadas, diferenciándose los efectos que se pueden detectar a lo largo de la evolución del plasma.

En la descarga pulsada se incluyen nuevos parámetros, como el ancho de pulso o la frecuencia, que pueden variar el comportamiento global de la emisión del plasma. En esta sección se investiga el efecto del campo magnético en las intensidades de emisión registradas en las distintas regiones temporales de este plasma dinámico. En particular se decidió dejar fijos los parámetros que definen el ancho de pulso y su frecuencia en unos valores que permiten diferenciar la adquisición en la zona prepeak, en la zona plateau y en la zona afterpeak (si existiese). La resolución temporal en este sistema experimental se consigue mediante la adquisición de la intensidad de emisión durante un corto intervalo de tiempo, repitiendo varias veces este proceso para acumular la intensidad medida. Por ello las medidas pueden durar incluso horas si la frecuencia es muy baja o si se pretenden obtener un perfil de pulso con mucha resolución (es decir muchos puntos a lo largo del pulso). Teniendo en cuenta estos detalles, se seleccionó un ancho de pulso de 250  $\mu\text{s}$ , suficiente para alcanzar la estabilidad del plasma rf-GD sin alargar la medida innecesariamente, y una frecuencia de 1 kHz (es decir un pulso cada 1 ms), lo que fija un “duty cycle” de 25 %. Se realizaron adquisiciones cada 2  $\mu\text{s}$  a lo largo del pulso y cada adquisición constó de un alto número de acumulaciones para mejorar la relación señal-ruído.

A modo de ejemplo en la Figura 3.18 se representan tres perfiles de emisión, adquiridos con un flujo de 300 sccm de argón y 80 W de potencia, utilizando las condiciones de pulso anteriormente citadas. En esta figura se ha representado la emisión de dos líneas de cobre atómico (Cu I 510,55 nm y Cu I 510,32 nm) y de una línea de argón atómico (Ar I 415,86 nm), junto con una línea punteada que representa el tiempo durante el que se aplica la radiofrecuencia, es decir el pulso de 250  $\mu\text{s}$ . Se observa que la región denominada “prepeak” aparece en un intervalo temporal distinto para el argón y para el cobre, aunque alrededor de los 50  $\mu\text{s}$  todos los casos se encuentran estables (alcanzándose el plateau). El diferente comportamiento temporal del prepeak en argón y cobre está relacionado con el arrancado de material pues el argón está presente en el

plasma antes de que comience el arrancado. Una vez terminado el pulso, la emisión de la línea Cu I 510,55 nm decrece, mientras que la otra línea de cobre y la línea de argón parecen remontar su emisión en la zona que denominamos “afterpeak”. Esta zona se presenta en el intervalo temporal 250-300  $\mu\text{s}$  y no aparece en todos los casos sino que depende fuertemente tanto de las líneas de emisión como de las condiciones de la descarga (hecho que se estudiará más adelante en este capítulo).



**Figura 3.18:** perfil de emisión de líneas de cobre y argón atómico en una descarga pulsada de 250  $\mu\text{s}$  de ancho de pulso, utilizando 300 sccm de flujo de argón y 80 W de potencia aplicada.

### 3.5.1. Estudio de la emisión del plasma rf-GD pulsado con estimulación magnética en la región temporal *prepeak*

Como hemos visto en la figura anterior la región *prepeak* corresponde a los primeros instantes del pulso, en este caso entre 0 y 50  $\mu\text{s}$ . Los orígenes del *prepeak* en GD-OES han sido objeto de varias publicaciones sin encontrarse hasta el momento una explicación universalmente aceptada. El pico de emisión que caracteriza la región *prepeak* se atribuyó en un principio a material redepositado en los pulsos previos al adquirido. El material redepositado sería más fácilmente arrancado que el resto del material de la muestra, y su arrancado más temprano correspondería temporalmente al *prepeak* [18].

También se le ha atribuido un carácter meramente eléctrico, citándose el acoplamiento tardío de la radiofrecuencia al inicio del pulso al compararlo con el acoplamiento de la corriente continua en dc-GD pulsada [10]. Otra consideración eléctrica del prepeak se relaciona con la potencia depositada en el plasma que en principio excita los átomos y luego los ioniza. Consecuentemente al aumentar la fracción de iones se produciría un decremento en la señal de excitación hasta su estabilización en el plateau [19]. Por último, se ha demostrado en varias publicaciones que la autoabsorción también juega un papel importante en el prepeak. Concretamente se habla de una ausencia de autoabsorción en dicha región temporal debido a la presencia de pocos átomos arrancados y por ello menos especies absorbentes, lo cual puede contribuir a un pico de mayor intensidad [20, 21].

El prepeak de emisión se ha estudiado específicamente en el equipo experimental que se está utilizando en este capítulo mediante detección lateral mostrándose una descarga extendida en los primeros microsegundos que se contrae posteriormente.[22] En el estudio lateral los prepeaks aparecen en tiempos más tempranos (10 - 20  $\mu$ s) y tanto el argón como el cobre coinciden temporalmente. Los prepeaks se atribuyeron a átomos ya presentes debido a pulsos previos, es decir, debido a los procesos de excitación de los átomos que no fueron evacuados entre la aplicación de dos pulsos de la descarga luminiscente. Sin embargo, aun tratándose del mismo equipo experimental, no es posible relacionarlos con los presentes resultados que se llevaron a cabo mediante detección frontal de la radiación del plasma, ya que en este caso se presentan prepeaks más tardíos y temporalmente diferenciables entre cobre y argón (ver Figura 3.18). La gran intensidad de los prepeaks de este trabajo podría enmascarar los obtenidos lateralmente en el mismo equipo.

A continuación se muestra un estudio completo de esta región para diversas condiciones de la descarga y el efecto que producen los campos magnéticos tanto en líneas de emisión de cobre como de argón.

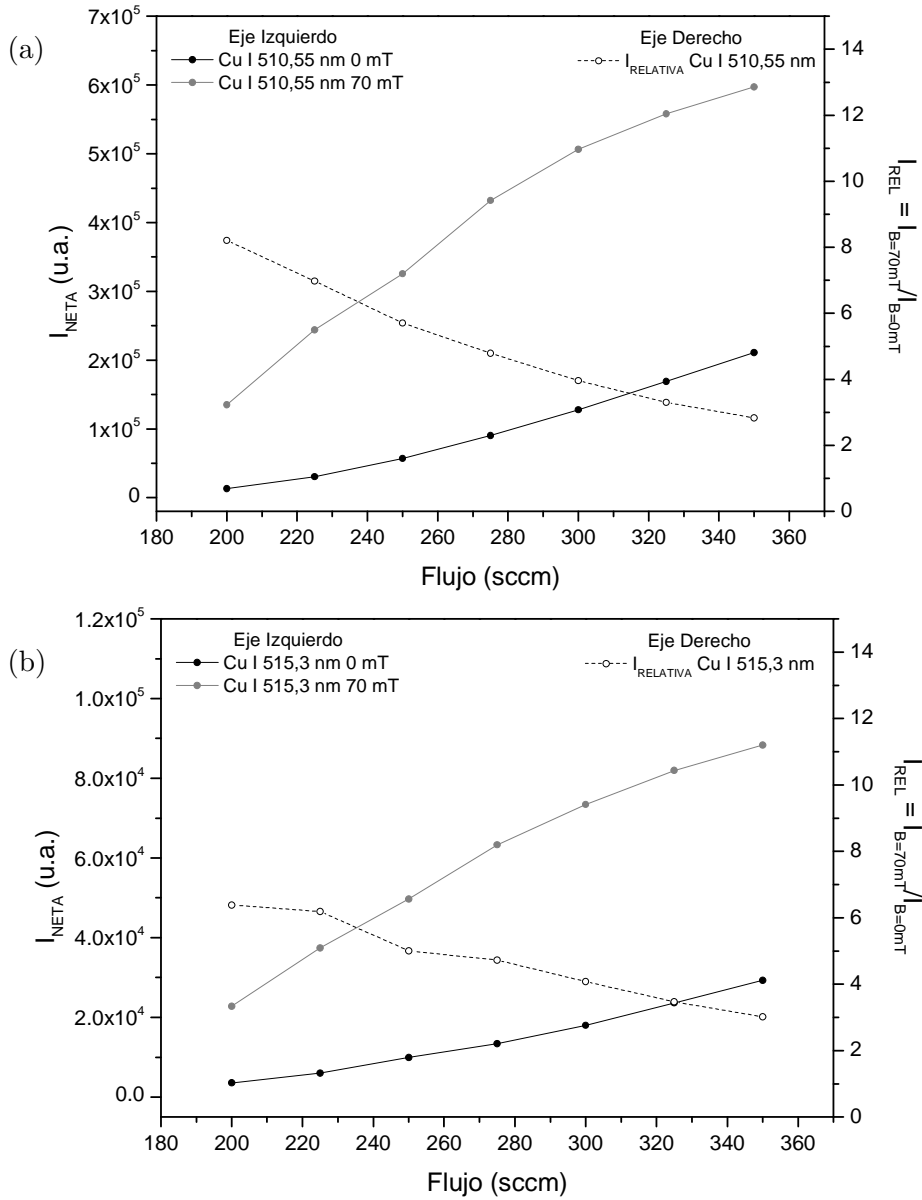
3.5.1.1. Estudio de la emisión *prepeak* a diferentes condiciones de la descarga

En primer lugar se ha evaluado la emisión del prepeak para diferentes presiones en la cámara de descarga, mediante la variación del flujo de argón entre 200 y 330 sccm (correspondientes a unas presiones entre 300 y 650 Pa), manteniendo una potencia constante de 80 W. La adquisición de las líneas de cobre atómico 510,55 nm y 515,32 nm se ha llevado a cabo en ausencia de campo magnético y en presencia del máximo campo magnético (70 mT). En los



### 3.5. Resultados y discusión

gráficos de la Figura 3.19 se representan las intensidades de ambas líneas adquiridas en prepeak (intensidad integrada entre 0 y 50  $\mu$ s) junto con las intensidades relativas, que dan una idea del incremento obtenido debido a la presencia del campo magnético. Se observa que las intensidades de las dos líneas aumentan linealmente con el flujo, aunque al incluir el campo de 70 mT existe una ligera curvatura a partir de 300 sccm. Contrariamente a lo observado en la descarga luminiscente operada de manera continua, el comportamiento de ambas líneas parece similar lo que apoya la hipótesis de la ausencia de autoabsorción en la región prepeak (efecto que afectaría más fuertemente a la línea Cu I 510,55 nm) [20, 21]. La curvatura de la intensidad estimulada magnéticamente es equivalente en ambas líneas y los factores de incremento (o intensidades relativas) también son del mismo orden. La inclusión del campo magnético en este caso produce incrementos en la intensidad de emisión de hasta un factor 8 a las presiones más bajas, reduciéndose hasta un factor 3 a presiones más altas del intervalo evaluado.

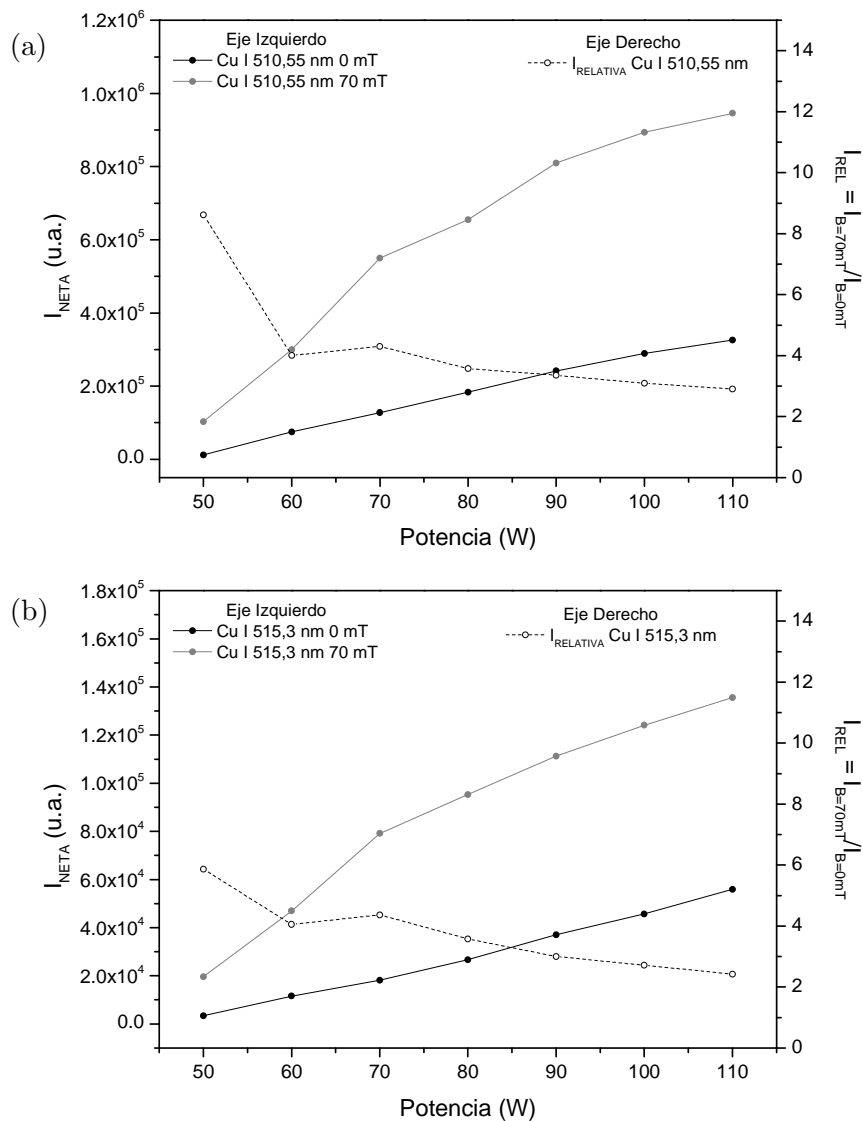


**Figura 3. 19:** comportamiento de las intensidades de las líneas Cu I 510,5 nm (a) y Cu I 515,3 nm (b) en la región del prepeak con la variación del flujo de argón y la inclusión de un campo de 70 mT

A continuación se ha fijado el flujo de argón en 300 sccm (correspondiente a una presión de unos 400 Pa) y se ha variado la potencia aplicada entre 50 y 100 W. Es reseñable que las condiciones de trabajo de una descarga pulsada implican potencias mucho mayores que las utilizadas en descargas operadas en modo continuo, en cuyo caso se utilizan potencias menores de 70 W. Al trabajar en modo pulsado la potencia durante el pulso puede ser mayor manteniendo una misma potencia promedio a lo largo del periodo entre pulsos. En la Figura 3. 20 se representan las intensidades netas integradas en la región prepeak para las

### 3.5. Resultados y discusión

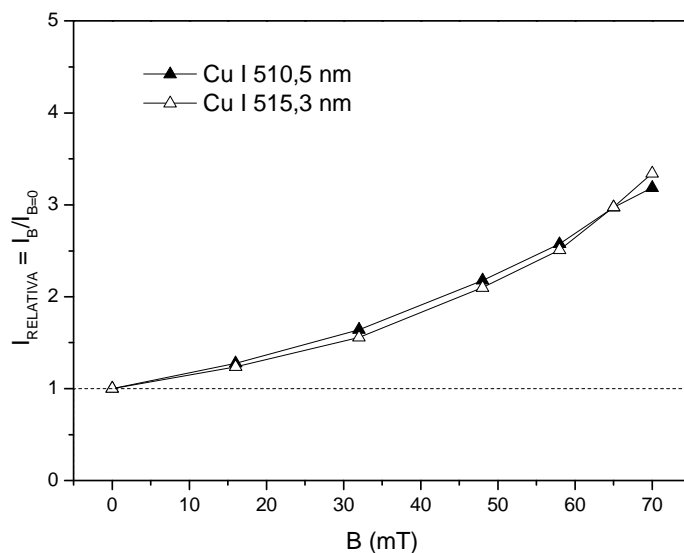
líneas de cobre atómico anteriores a diferentes potencias, en ausencia de campo magnético, en presencia de 70 mT y, en el eje derecho, la relación entre ambas en forma de intensidad relativa. El comportamiento de ambas líneas ante la variación de la potencia aplicada es similar. Las intensidades netas aumentan con la potencia, aunque en el caso magnético existe una ligera curvatura a partir de los 80 W. Las intensidades relativas no parecen variar notablemente con la potencia aunque el factor calculado para 50 W es mayor que para el resto de potencias. Este efecto es debido a la baja emisión registrada en el prepeak en ausencia de campo al aplicar bajas potencias. En el resto de los casos los factores de mejora se encuentran en torno a un valor 3 en ambas líneas de emisión.



**Figura 3. 20:** comportamiento de las intensidades de las líneas Cu I 510,5 nm (a) y Cu I 515,3 nm (b) en la región prepeak con la variación de la potencia aplicada y la inclusión de un campo de 70 mT

3.5.1.2. Estimulación magnética de la emisión del cobre

En la región prepeak la estimulación magnética no presenta una dependencia tan fuerte con las condiciones de la descarga como la obtenida en la descarga no pulsada, aunque las presiones bajas siempre son más favorables para este tipo de estrategia. También se ha observado que las dos líneas de emisión de cobre atómico 510,5 nm y 515,3 nm responden de manera similar a la inclusión de campos magnéticos intensos. A continuación, haciendo uso de las capacidades del electroimán, se ha variado el campo magnético entre 0 y 70 mT, calculándose las intensidades relativas o factores de mejora para ambas líneas. En la Figura 3.21 se muestran dichas intensidades relativas calculadas de las adquisiciones realizadas utilizando unas condiciones intermedias (300 sccm y 80 W) en el sistema experimental rf-GD-OES operando en modo pulsado. Se observa que ambas líneas de emisión incrementan su intensidad al aumentarse el campo magnético aplicado, siendo exactamente iguales los valores de las intensidades relativas en ambos casos. Es importante reseñar la diferencia con los resultados obtenidos para la descarga luminiscente operando en modo continuo en donde, concretamente estas dos líneas, presentaban un comportamiento muy dispar.

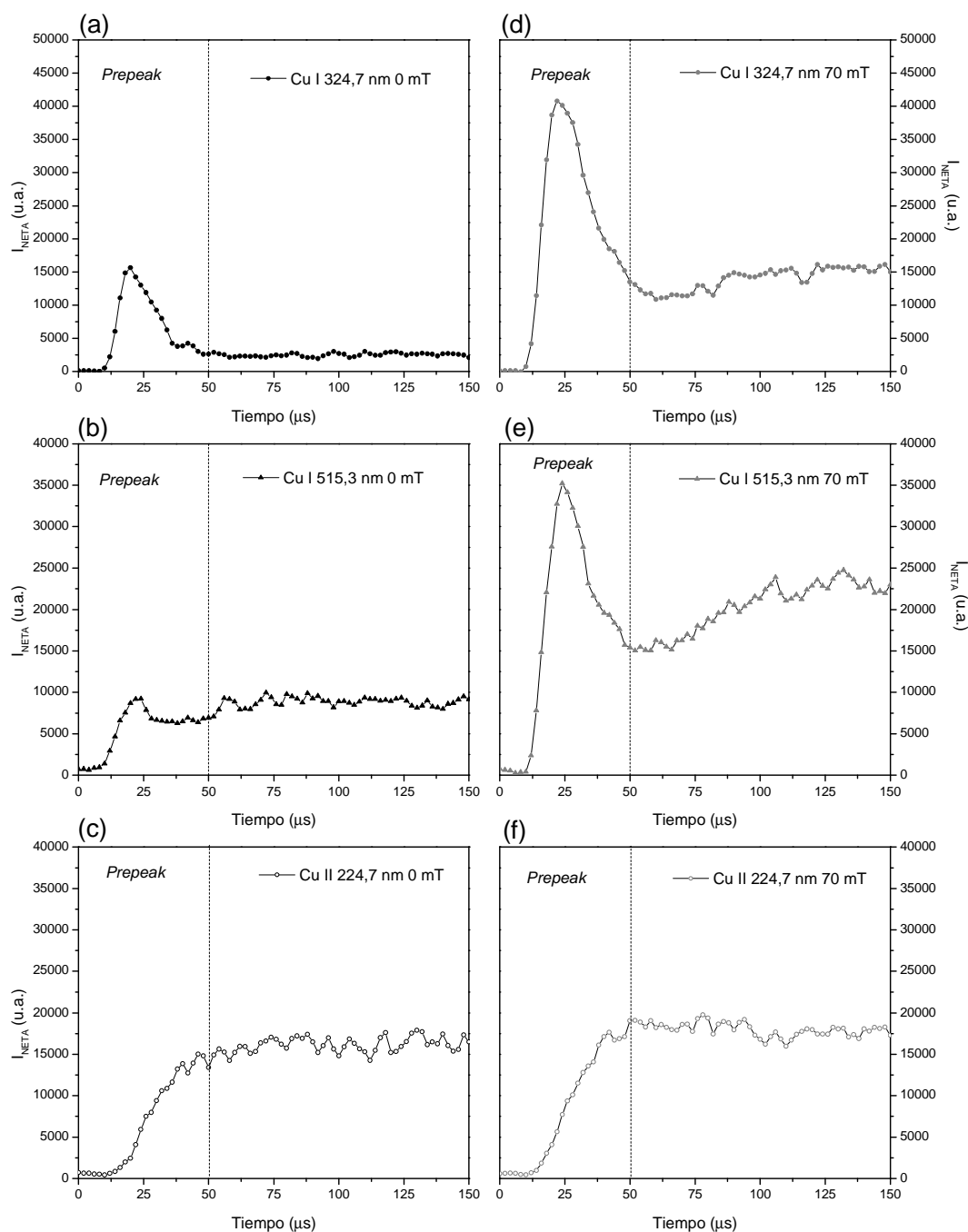


**Figura 3.21:** intensidades relativas calculadas para las líneas de cobre atómico 510,5 nm (símbolos llenos) y 515,3 nm (símbolos vacíos) utilizando varios campos magnéticos entre 0 y 70 mT

### 3.5. Resultados y discusión

A continuación se han estudiado diferentes líneas de emisión del cobre, cubriendo un amplio rango de niveles energéticos en búsqueda de un patrón de comportamiento en la emisión estimulada. A modo de ejemplo se presentan en la Figura 3. 22 diferentes perfiles de pulso (i.e. intensidad de emisión a lo largo de la evolución del pulso) ampliados entre 0 y 100  $\mu\text{s}$  para que la zona prepeak y la estabilización del plateau sean más visibles. Los gráficos *a*, *b* y *c* pertenecen a una descarga usual en ausencia de campo magnético, mientras que los gráficos *d*, *e* y *f* corresponden a la descarga estimulada con el máximo campo magnético (70 mT). Se muestran los perfiles de tres de las líneas más importantes del cobre: la línea resonante Cu I 324,7 nm, la anteriormente utilizada Cu I 515,3 nm y final ente la línea de cobre iónico más intensa del espectro Cu II 224,7 nm.

La línea resonante presenta un prepeak significativo y mucho más intenso que la emisión estable del plateau ( $t > 50 \mu\text{s}$ ), tanto con campo magnético (*d*) como sin él (*a*). Por otra parte la línea Cu I 515,3 nm presenta un prepeak pequeño que prácticamente presenta una intensidad similar a la del plateau posterior. Sin embargo, la inclusión del campo produce que la relación entre ambas zonas cambie (figuras *b* en ausencia de campo y *e* en presencia de 70 mT). Por otro lado se observa que en presencia de un campo magnético externo, después del prepeak las señales de emisión tardan un cierto tiempo (microsegundos) en alcanzar una señal estable en el plateau, lo cual es especialmente visible en el gráfico *e*. Por último, las líneas de cobre iónico no presentan emisión en la zona prepeak (ni en ausencia ni en presencia de campo) y la estabilidad del plateau se alcanza de manera similar en ambas medidas.



**Figura 3. 22:** región prepeak de la emisión de varias líneas de cobre en ausencia y presencia del campo magnético máximo. (a) Cu I 324,7 nm 0 mT, (b) Cu I 515,3 nm 0 mT, (c) Cu II 224,7 nm 0 mT, (d) Cu I 324,7 nm 70 mT, (e) Cu I 515,3 nm 70 mT y (f) Cu II 224,7 nm 70 mT.

En la Tabla 3. 6 se resumen el conjunto de líneas de cobre estudiadas junto con los niveles energéticos involucrados y las intensidades relativas calculadas en las adquisiciones del prepeak. Además se incluye una última columna donde se indica la presencia o no de emisión en el prepeak en una descarga usual no

### 3.5. Resultados y discusión

estimulada y la relación de este máximo de intensidad con la emisión en el plateau.

Se observa que solamente las líneas con niveles energéticos superiores poco excitados, por debajo de los 6 eV, presentan un prepeak reseñable (i.e. mayor que la intensidad observada en el plateau) en ausencia de campo. Por otra parte, las líneas iónicas no presentan una emisión significativa en esa zona, pasando directamente al establecimiento del plateau (como se mostró en los gráficos *c* y *f* de la figura anterior). Al incluir el campo magnético, las intensidades de todas las líneas atómicas estudiadas se incrementaron en un factor que oscila entre 2 y 3,5, pero no existe en este caso ninguna dependencia con los niveles energéticos.

**Tabla 3. 6:** relación de líneas de cobre estudiadas junto con sus niveles energéticos y las apreciaciones sobre la existencia de prepeak en sus perfiles de emisión, así como el efecto que tiene la aplicación del campo magnético en la intensidad integrada en dicha región.

	$\lambda$ (nm)	E. nivel superior (eV)	Características del Prepeak <u>sin campo magnético</u>	Factor de aumento señal Prepeak $I_{B=70mT}/I_{B=0mT}$ Integrado 0-50 us 300 sccm y 80 W
Cu I	327,4 nm	3,79		3,14
	324,7 nm	3,82		3,35
	510,5 nm	3,82	Prepeak	3,13
	328,0 nm	5,42	intenso	2,36
	301,1 nm	5,51	( $I_{PREPEAK}$ hasta	3,32
	296,1 nm	5,57	5 veces	3,59
	282,4 nm	5,78	$I_{PLATEAU}$ )	3,29
	299,7 nm	5,78		2,82
	276,6 nm	6,12		2,26
	515,3 nm	6,19	Prepeak poco significativo	3,27
	521,8 nm	6,19	( $I_{PREPEAK} \sim$	2,09
	522,0 nm	6,19	$I_{PLATEAU}$ )	1,75
Cu II	224,7 nm	8.24	Sin prepeak	-

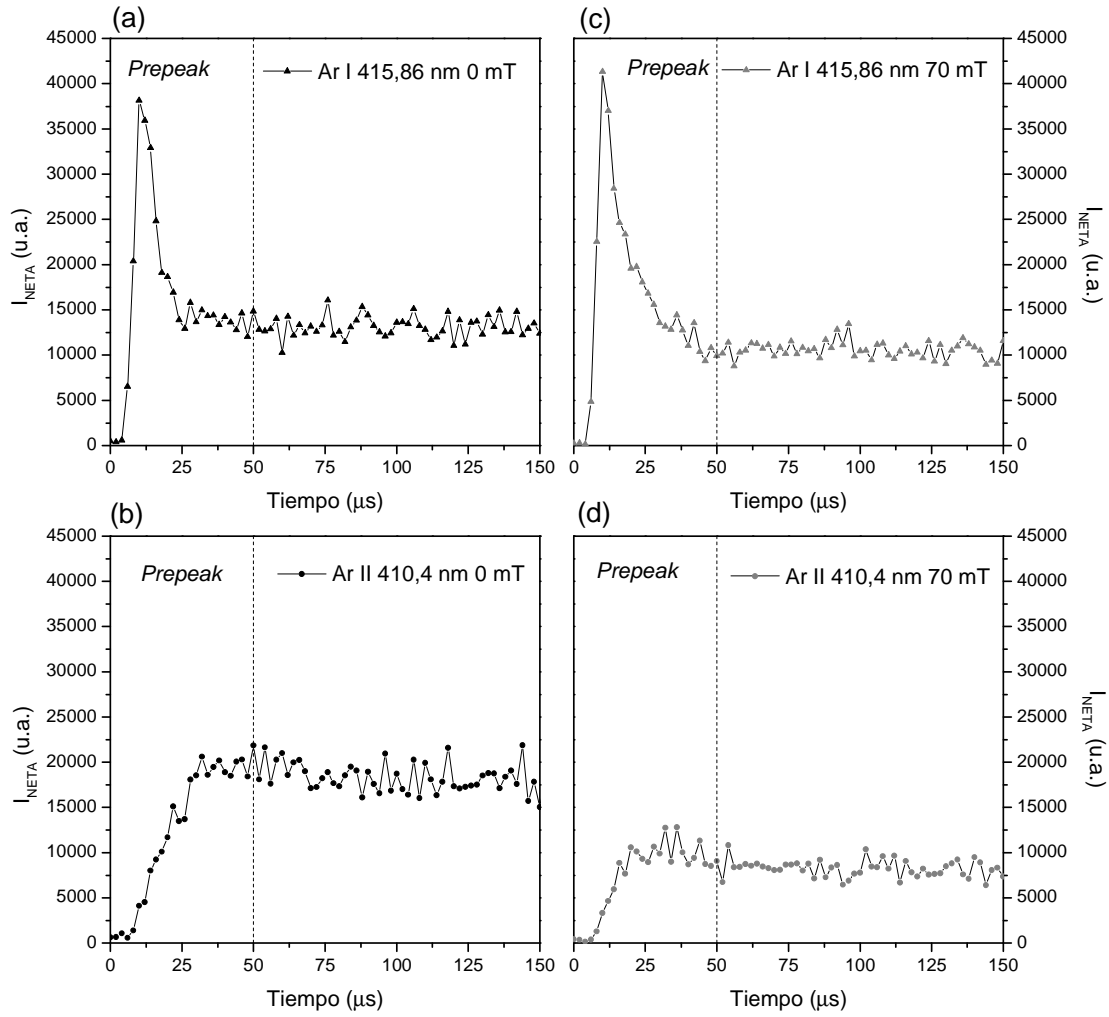
### 3.5.1.3. Estimulación magnética de la emisión del argón

Es interesante estudiar el efecto del campo magnético en las señales pertenecientes al gas de la descarga porque, aunque no proveen de información analítica sobre la muestra, pueden provocar interferencias indeseadas en el espectro de emisión.

Se han estudiado varias líneas de emisión de argón tanto atómicas (Ar I) como iónicas (Ar II) para las condiciones anteriormente citadas (300 sccm de flujo de argón y 80 W de potencia aplicada). En concreto en la Figura 3.23 se representan los perfiles de emisión a lo largo del pulso, de la línea Ar I 415,9 nm (gráfico *a* sin campo y gráfico *c* con 70 mT) y de la línea Ar II 410,4 nm (gráfico *b* sin campo y gráfico *d* con 70 mT), con una vista ampliada de la zona prepeak y establecimiento del plateau. Se observa que el prepeak del argón aparece antes que el observado para el cobre y es muy notable en todas las líneas de Ar I estudiadas. La inclusión del campo magnético no parece afectar mucho la intensidad del prepeak aunque parece que el establecimiento del plateau tarda unos microsegundos más en alcanzarse cuando se aplica el campo magnético. En los gráficos correspondientes a las líneas iónicas de argón no se observó ningún prepeak, sin embargo, se observa que la intensidad neta en presencia del campo magnético es menor que en su ausencia.



### 3.5. Resultados y discusión



**Figura 3. 23:** región prepeak de la emisión de varias líneas de argón en ausencia y presencia del campo magnético máximo. (a) Ar I 415,86 nm 0 mT, (b) Ar II 410,4 nm 0 mT, (c) Ar I 415,86 nm 70 mT y (d) Ar II 410,4 nm 70 mT.

Todas las líneas de argón estudiadas se recogen en la Tsbls 3.7 junto con sus niveles energéticos superiores y las intensidades relativas calculadas para el prepeak. Se ha obtenido un prepeak notable en todas las líneas de argón atómico estudiadas mientras que ninguna de las líneas de argón iónico presentó emisión en esta región. La inclusión del campo de 70 mT no parece afectar a la emisión de argón en esta zona.

**Tabla 3. 7:** relación de líneas de argón estudiadas junto con sus niveles energéticos y las apreciaciones sobre la existencia de prepeak en sus perfiles de emisión sin campo magnético, así como el efecto que tiene la aplicación del campo magnético máximo en la intensidad integrada en dicha región

	$\lambda$ (nm)	E. nivel superior (eV)	Características del Prepeak <u>sin campo</u>	Factor de aumento señal prepeak $I_{B=70mT}/I_{B=0mT}$ Integrado 0-50 us 300 sccm y 80 W
Ar I	751,47 nm	13,27		1,19
	750,39 nm	13,48		1,02
	420,10 nm	14,50		1,03
	415,86 nm	14,52	(I <sub>PREPEAK</sub> hasta 3 veces I <sub>PLATEAU</sub> )	1,02
	416,42 nm	14,52		1,10
	419,83 nm	14,57		0,98
	418,19 nm	14,68		1,15
Ar II	465,79 nm	19,80		-
	294,29 nm	21,35		-
	297,90 nm	21,43	Sin Prepeak	-
	413,20 nm	21,43		-
	410,4 nm	22,51		-
	415,60 nm	22,59		-

### 3.5.2. Estudio de la emisión del plasma rf-GD pulsado con estimulación magnética en la región temporal *plateau*

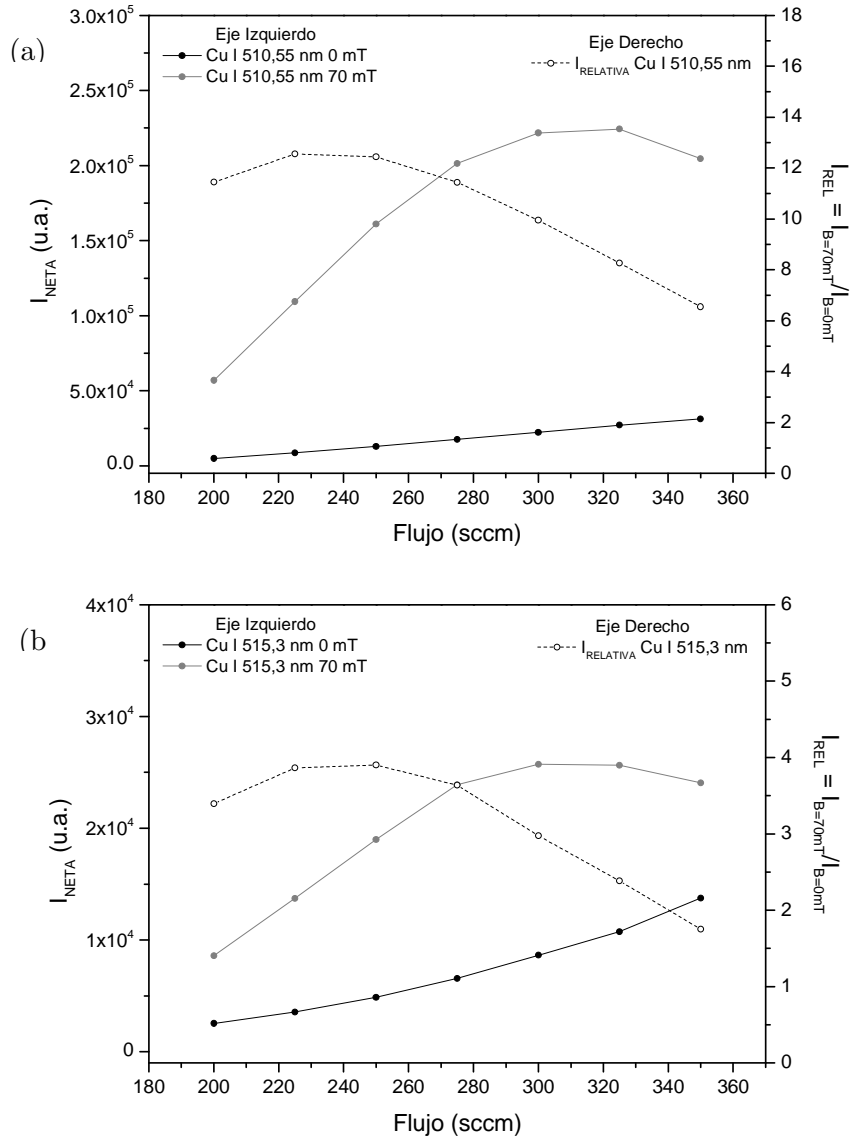
Una vez estabilizado el plasma se alcanza la región plateau en donde se presupone un comportamiento similar a una descarga luminiscente operando en modo continuo. En este caso se estudia el efecto del campo magnético en el intervalo temporal 150 – 250  $\mu$ s, donde la emisión es totalmente estable. Inicialmente se evalúan las diferentes condiciones de la descarga para luego calcular las intensidades relativas o factores de mejora en un amplio grupo de líneas de cobre y argón.

3.5.2.1. Estudio de la emisión *plateau* a diferentes condiciones de la descarga

Igual que en el apartado anterior lo primero que se estudió fue el comportamiento de la emisión al variar los parámetros principales de la descarga, es decir, la presión (a través del flujo) y la potencia. Con una potencia fija de 80 W se modificó el flujo de argón que entra en la cámara entre 200 y 330 sccm. La adquisición de las intensidades netas de las líneas de cobre atómico 510,5 nm y 515,3 nm, se muestra en los gráficos *a* y *b* de la Figura 3.24 respectivamente, en negro sin campo magnético y en gris en presencia de un campo magnético de 70 mT. Además la intensidad relativa entre ellas se representa en el eje derecho de cada gráfico.

En la región *plateau* también se observa un crecimiento de las intensidades con el flujo de argón pero, en este caso, la inclusión del campo magnético produce una curvatura mucho más acusada que la observada en el prepeak, lo cual se relaciona con la autoabsorción propia de esta región. A partir de los 300 sccm de flujo de argón la intensidad estimulada con campo parece estabilizarse e incluso puede llegar a decrecer ligeramente a mayores flujos (mayores presiones), de manera similar a lo que ocurre en las descargas luminiscentes operando en modo continuo (ver apartado 3.4.1).

El comportamiento de las intensidades netas con y sin campo magnético, es similar en ambas líneas de emisión, sin embargo la relación entre dichas intensidades netas produce factores de mejora muy distintos. Como ya se mostró para la descarga operando en modo continuo, al aplicar la estimulación magnética la línea de emisión Cu I 510,5 nm alcanza incrementos mayores que la línea Cu I 515,3 nm. Esto sugiere que en esta zona del pulso se podrían obtener diferentes comportamientos en las estimulaciones magnéticas dependiendo de la línea estudiada. Esta hipótesis se estudiará más adelante buscando una similitud con la descarga no pulsada. Como viene siendo habitual el efecto del campo magnético, en términos de intensidad relativa, también es más notable a las presiones más bajas evaluadas.

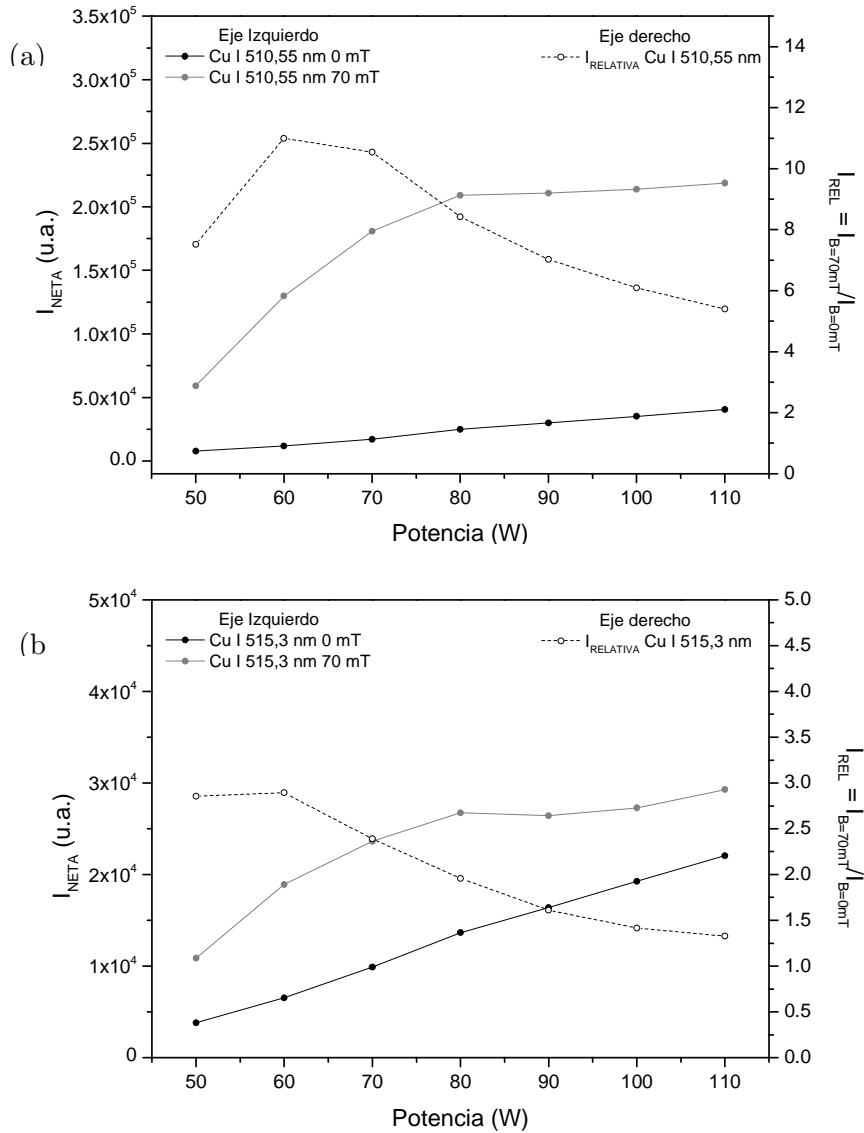


**Figura 3. 24:** comportamiento de las intensidades de las líneas Cu I 510,5 nm (a) y Cu I 515,3 nm (b) en el plateau (150-250 us) con la variación del flujo de argón y la inclusión de un campo magnético de 70 mT.

A continuación se ha fijado el flujo de argón en 300 sccm y variado la potencia aplicada entre 50 y 110 W. Las intensidades netas de las líneas Cu I 510,5 y Cu I 515,3 nm se representan en los gráficos *a* y *b* respectivamente de la Figura 3. 25. De igual forma, la relación entre ambas intensidades o intensidad relativa, se representa en el eje derecho de los mismos gráficos. Se observa que las intensidades netas se incrementan con la potencia aunque la intensidad estimulada se curva notablemente a partir de los 80 W en ambas líneas de emisión. Una vez más se hace evidente que el incremento debido al campo magnético en la línea 510,5 nm es mucho mayor que el calculado para la 515,3

### 3.5. Resultados y discusión

nm. Este incremento es máximo en 60 W descendiendo levemente a medida que se incrementa la potencia aplicada.



**Figura 3. 25:** comportamiento de las intensidades de las líneas Cu I 510,5 nm (a) y Cu I 515,3 nm (b) en el plateau (150-250 us) con la variación de la potencia aplicada y la inclusión de un campo magnético de 70 mT.

En general se ha observado que los incrementos de las intensidades de emisión debidos a la aplicación de un campo magnético de 70 mT son en este caso dependientes de las líneas estudiadas (se ahondará en esta premisa en el apartado siguiente). Este resultado no es sorprendente pues ya se encontró un comportamiento similar en la descarga luminiscente no pulsada. Además, parece que la estimulación magnética pierde efectividad a medida que las condiciones

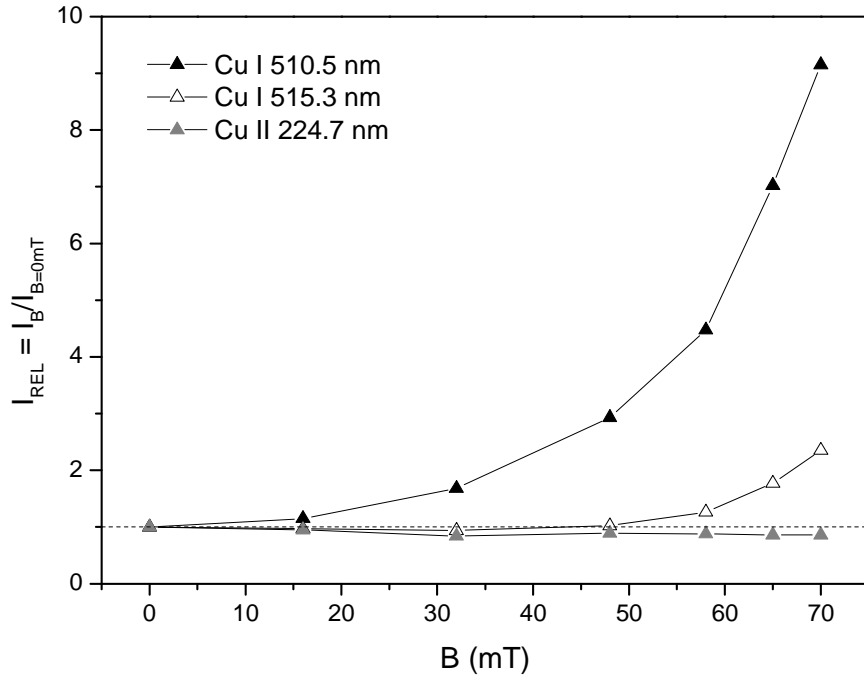
de la descarga son más fuertes, cuando las pérdidas de electrones por colisiones son más abundantes.

### 3.5.2.2. Estimulación magnética de la emisión del cobre

Es sabido que la región temporal plateau se comporta de manera similar al plasma estable de una descarga no pulsada y por ello los efectos de la estimulación magnética se suponen también similares. Durante el sub-apartado anterior se ha demostrado que el comportamiento de la emisión en el plateau es equivalente al observado en la descarga luminiscente no pulsada, incluyendo la diferente respuesta que el campo magnético provoca en las dos líneas de cobre utilizadas (Cu I 510,5 nm y Cu I 515,3 nm).

En primer lugar se evalúa el efecto ejercido por un campo magnético de intensidad variable entre 0 y 70 mT sobre las intensidades de emisión de diferentes líneas espectrales adquiridas en el plateau. La adquisición en la región plateau se llevó a cabo entre los 150 y los 250  $\mu$ s para asegurar que se ha alcanzado la estabilidad en la emisión de todas las líneas espectrales (en la Figura 3.22 se mostró que por ejemplo la estabilidad en el plateau de la línea Cu I 515,3 nm estimulada con campo era más tardío que en los otros perfiles). En la Figura 3.26 se muestran las intensidades relativas calculadas para las dos líneas de Cu I anteriormente utilizadas y una de cobre iónico (Cu II 224,7 nm) bajo los efectos de diferentes intensidades de campo magnético. Las adquisiciones se realizaron con unas condiciones de la descarga de 300 sccm de flujo de argón y 80 W de potencia aplicada. En esta figura se ponen de manifiesto las grandes diferencias en el comportamiento de las líneas de emisión magnéticamente estimuladas cuando éstas son adquiridas en la región plateau. Por ejemplo, se obtuvieron incrementos destacables en la línea Cu I 510,5 nm desde la aplicación de campos magnéticos de baja intensidad mientras que la línea Cu I 515,3 nm necesitó de una intensidad de campo magnético mayor de 30 mT para mostrarse estimulada (i.e. para que la intensidad relativa rebasase el valor 1 marcado en el gráfico con una línea punteada). Además, incluso con la aplicación del campo magnético máximo la estimulación de la línea Cu I 515,3 nm alcanza un incremento de un factor 2 mientras que la línea Cu I 510,5 nm aumenta su intensidad casi en un orden de magnitud. Por otra parte, la línea iónica de cobre incluso experimenta una reducción en su intensidad con la aplicación de campos magnéticos.

### 3.5. Resultados y discusión



**Figura 3. 26** intensidades relativas calculadas para las líneas de cobre atómico 510,5 nm (símbolos llenos) y 515,3 nm (símbolos vacíos) y cobre iónico 224,7 nm (símbolos grises) utilizando varios campos magnéticos entre 0 y 70 mT

De manera similar a los apartados anteriores se estudia un amplio número de líneas de emisión de cobre y se calculan sus intensidades relativas al aplicar el campo magnético máximo a las condiciones de operación antes citadas (300 sccm de flujo de argón y 80 W). En la Tabla 3. 8 se recogen todas las líneas estudiadas junto con las energías de sus niveles superiores y las intensidades relativas obtenidas. Se observa que, lejos del comportamiento global que presentaron todas estas líneas cuando la adquisición se realiza en el prepeak, en este caso hay diferencias destacables en la estimulación magnética. Existen ciertas líneas de emisión que pueden llegar a incrementarse casi en un orden de magnitud mientras que otras alcanzan solamente el factor 1,5. Como es lógico, los diferentes comportamientos obtenidos para las líneas de emisión magnéticamente estimuladas son similares a los que se observaron en la descarga luminiscente no pulsada.

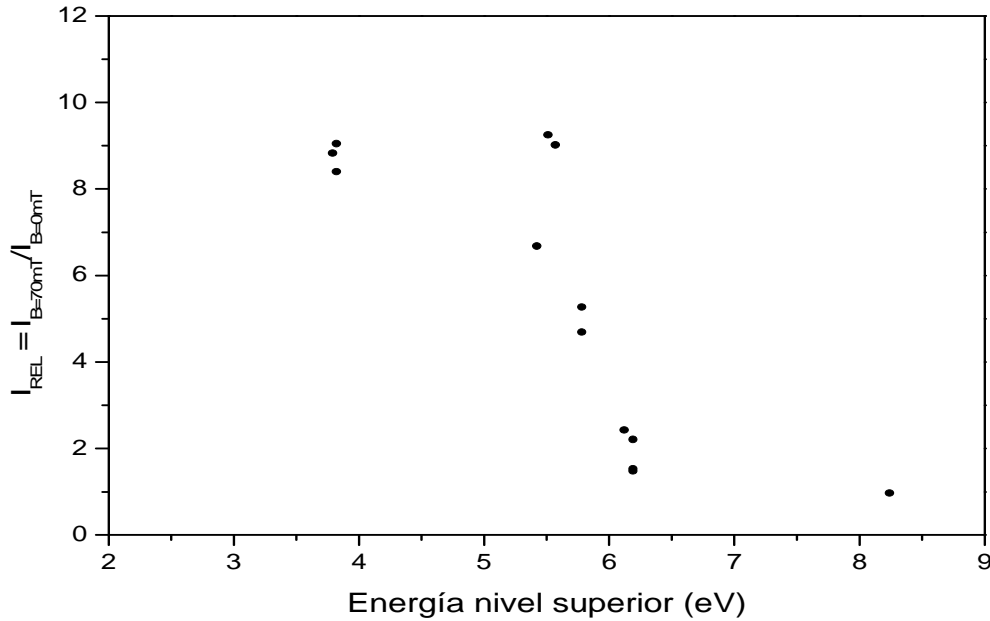
**Tabla 3. 8:** relación de líneas de cobre estudiadas junto con sus niveles energéticos y las intensidades relativas obtenidas al aplicar el campo magnético máximo en esa región

	$\lambda$ (nm)	E. nivel superior (eV)	$I_{B=70mT}/I_{B=0mT}$ Plateau: 150-250 us 300 sccm y 80 W
Cu I	327,4 nm	3,79	8,83
	324,7 nm	3,82	9,05
	510,5 nm	3,82	8,40
	328,0 nm	5,42	6,68
	301,1 nm	5,51	9,25
	296,1 nm	5,57	9,02
	282,4 nm	5,78	5,27
	299,7 nm	5,78	4,69
	276,6 nm	6,12	2,43
	515,3 nm	6,19	2,21
	521,8 nm	6,19	1,48
	522,0 nm	6,19	1,53
Cu II	224,7 nm	8,24	0,97
	229,4 nm	8,24	1,07

Es evidente que las líneas atómicas cuyo nivel superior de energía es más alto responden más suavemente a la inclusión del campo magnético. Con objeto de buscar un patrón de comportamiento en las líneas de emisión en la Figura 3.27 se representan las intensidades relativas de todas las líneas estudiadas frente a las energías de sus niveles superiores. Se observa que en las energías intermedias (entre 5 y 7 eV) las intensidades relativas siguen una norma general, consistente en que las líneas cuyo nivel superior es menos energético son afectadas por el campo magnético en mayor medida. Sin embargo existe un grupo de líneas de emisión que no siguen esta norma: las líneas resonantes (Cu I 324,7 nm y 327,4 nm) junto con la línea Cu I 510,5 nm que tiene un estado metaestable como nivel inferior.

La tendencia general observada en la Figura 3.27 es similar a la que se obtuvo en la estimulación magnética de la descarga luminiscente operando en modo no pulsado (ver Figura 3.14). Sin embargo, aún siendo plasmas de similares características, los incrementos que se obtuvieron en la descarga no pulsada son ampliamente mayores que los obtenidos en el plateau de la descarga pulsada.



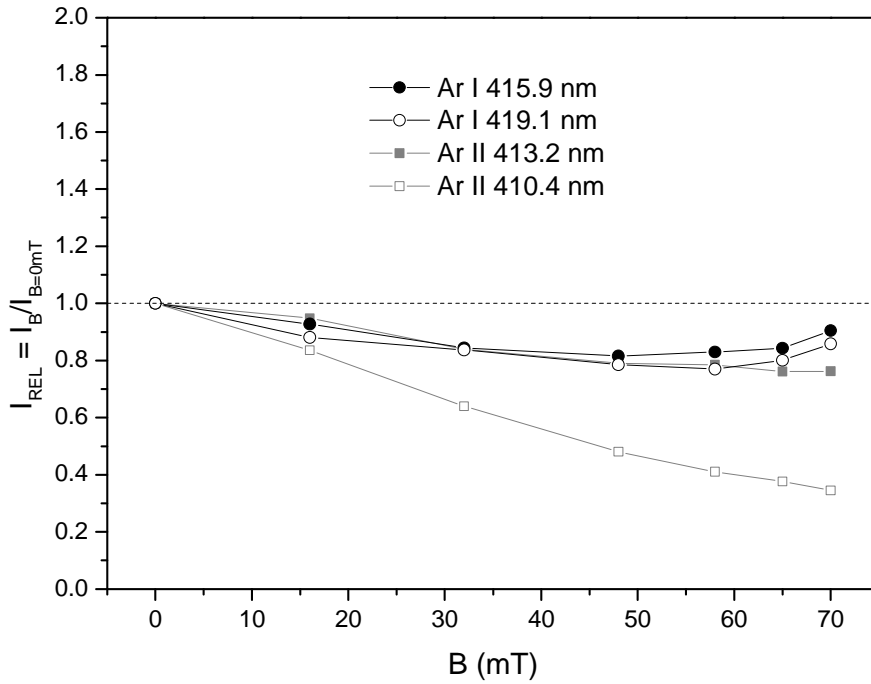


**Figura 3. 27:** relación de las intensidades relativas conseguidas con el máximo campo magnético (70 mT) y la energía del nivel superior de las líneas de emisión.

### 3.5.2.3. Estimulación magnética de la emisión del argón

Observando los perfiles que se mostraron en la sección 3.5.1.3, es posible deducir que las intensidades de argón, aunque invariables ante la aplicación del campo magnético en la región prepeak parecían levemente afectadas por él en la región plateau. Se han calculado las intensidades relativas de diferentes líneas de argón atómico e iónico para varias intensidades de campo magnético entre 0 y 70 mT. Las adquisiciones se llevaron a cabo a un flujo de 300 sccm de argón y 80 W de potencia aplicada, integrándose la señal entre 150 y 250  $\mu$ s.

En la Figura 3.28 se muestra la evolución de las intensidades relativas de dos líneas de argón atómico (Ar I 415,9 nm y Ar I 419,1 nm) y dos líneas de argón iónico (Ar II 410,4 nm y Ar II 413,2 nm) con un campo magnético variable entre 0 y 70 mT. Se observa que, lejos de incrementarse con la estimulación magnética, la emisión del plateau de las líneas de argón decrece al incluirse el campo. Las dos líneas de argón atómico y la línea 413,2 nm de argón iónico parecen comportarse de manera similar ante el campo creciente, reduciéndose ligeramente (hasta el 85 % de su intensidad inicial en el caso más reseñable). Sin embargo, la línea de argón iónico en 410,4 nm está mucho más afectada registrando un decrecimiento de hasta el 40 % de su intensidad inicial al aplicarse el campo magnético máximo.



**Figura 3. 28** intensidades relativas calculadas para las líneas de argón atómico Ar I 415,9 nm (círculos negros), Ar I 419,1 nm (círculos blancos) y argón iónico Ar II 413,2 nm (cuadrados grises) y Ar II 410,4 nm (cuadrados blancos) utilizando varios campos magnéticos entre 0 y 70 mT

Contrariamente a lo observado en el caso del cobre todas las líneas de argón atómico se comportan de manera similar. Todas las líneas atómicas de argón estudiadas, resumidas en la primera parte de la Tabla 3. 9, registraron un decremento de intensidad en torno a un factor 0,8 y no se observó una dependencia con el nivel energético superior (también incluido en la tabla). Por otra parte las líneas de argón iónico resumidas en la segunda parte de la tabla, presentaron efectos mucho más notables alcanzándose en algunos casos reducciones hasta en un factor 0,4. En este caso las líneas más afectadas son las que tienen un nivel energético superior más alto.

### 3.5. Resultados y discusión

**Tabla 3. 9:** relación de líneas de argón estudiadas junto con sus niveles energéticos y las intensidades relativas obtenidas al aplicar el campo magnético máximo en esa región

	$\lambda$ (nm)	E. nivel superior (eV)	$I_{B=70mT}/I_{B=0mT}$ Plateau 150-250 us 300 sccm y 80 W
Ar I	751,47 nm	13,27	0,78
	750,39 nm	13,48	0,82
	420,10 nm	14,50	0,75
	415,86 nm	14,52	0,88
	416,42 nm	14,52	0,78
	419,83 nm	14,57	0,85
	418,19 nm	14,68	0,83
Ar II	465,79 nm	19,80	0,89
	294,29 nm	21,35	0,75
	297,90 nm	21,43	0,80
	413,20 nm	21,43	0,75
	410,4 nm	22,51	0,40
	415,60 nm	22,59	0,45

#### 3.5.3. Estudio de la emisión del plasma rf-GD pulsado con estimulación magnética en la región temporal *afterpeak*

Cuando se acaba el pulso de radiofrecuencia, el plasma se va relajando y en ocasiones da lugar a picos de intensidad (iónica o de emisión) en la zona denominada “afterpeak” o “afterglow”. En el caso de la espectrometría de masas esta zona es analíticamente la más importante debido a que las señales iónicas en ella registradas son más intensas que en el resto del pulso. Sin embargo, en espectroscopía de emisión óptica no siempre se obtienen señales en esta región temporal. Únicamente algunas líneas de emisión y en determinadas condiciones de la descarga producen señales en esta región. Como hemos visto al inicio de la sección 3.5, cuando se aplica un pulso de 250  $\mu$ s la región afterpeak es considerada en el intervalo temporal comprendido entre 250 y 350  $\mu$ s.

Parece aceptado por todos los autores que existe una importante población de argón metaestable en la región afterpeak. Estas conclusiones han sido demostradas tanto con trabajos de simulación como con espectroscopía de emisión y absorción [12, 23, 24]. En particular, se ha mostrado que una vez

terminado el pulso los iones de argón previamente creados pueden recombinarse con los electrones termalizados dando lugar a átomos excitados que a su vez terminarían en niveles metaestables. Los átomos en estados metaestables están fuertemente involucrados en las colisiones Penning para la ionización del analito, por ello los afterpeaks detectados en espectrometría de masas se atribuyen a este tipo de procesos [23]. En el caso de la emisión óptica se cree que los iones del analito podrían recombinarse con electrones termalizados dando lugar a átomos excitados que, al desexcitarse, contribuyen a la emisión del afterpeak. En este sentido Bogaerts et al. reclaman la importancia de otros procesos en la emisión de esta zona como la recombinación a 3 cuerpos o la recombinación disociativa. Estos procesos de recombinación serían los encargados de poblar los niveles más energéticos de los átomos de argón y del analito. Dichos átomos al desexcitarse poblarían indirectamente los niveles menos energéticos que también presentarían emisión afterpeak. En base a estos procesos, se ha deducido que las líneas provenientes de niveles más excitados deberían presentar intensidades de emisión en el afterpeak más altas que otras líneas [11].

Por otro lado, las líneas de emisión iónicas no presentan afterpeaks ya que se pueblan principalmente por impacto de electrones muy energéticos, lo cual es poco probable una vez terminado el pulso. Aunque los procesos Penning son de gran importancia en esta zona, la presencia de iones no implica que dichos iones estén excitados. En ocasiones es posible alcanzar mediante procesos Penning iones en estados excitados, pero los estados susceptibles de alcanzarse de esta forma no presentan transiciones visibles en el espectro. Por tanto es de esperar que las líneas de emisión iónicas decaigan exponencialmente tras la finalización del pulso sin presentar región afterpeak [8, 25].

Similarmente a los estudios realizados para las otras dos regiones del pulso, en la zona afterpeak también se llevó a cabo un estudio completo de varias líneas de cobre y argón así como la variación de las condiciones de la descarga. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

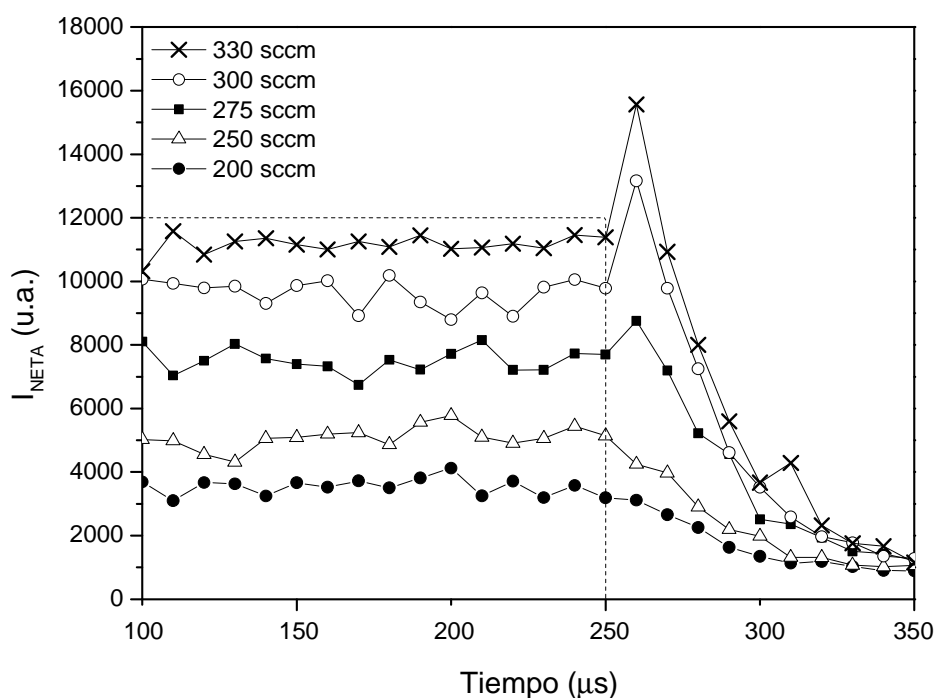
#### 3.5.3.1. Estudio de la emisión *afterpeak* a diferentes condiciones de la descarga

La emisión adquirida a diferentes condiciones de presión y potencia se ha realizado en este caso únicamente para la línea 515,3 nm ya que la otra línea de cobre presente en la misma adquisición (Cu I 510,5 nm) no presentó emisión en

### 3.5. Resultados y discusión

la región afterpeak. En primer lugar se fijó la potencia aplicada en 80 W y se varió el flujo de argón entre 200 y 330 sccm, como en anteriores ocasiones. En este caso se presenta en la Figura 3.29 una vista ampliada de la región afterpeak con diferentes flujos en ausencia de campo magnético. Los perfiles se han medido con menos resolución que los mostrados anteriormente, es decir, en este caso se ha tomado un punto cada 10  $\mu$ s.

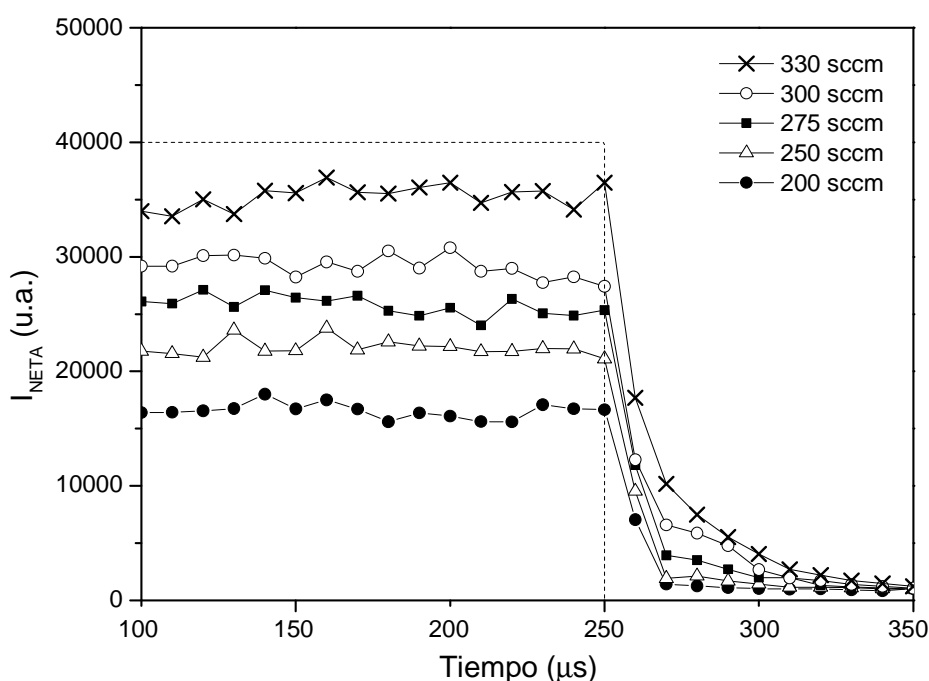
Se observa que las intensidades adquiridas a los flujos menores (200 y 250 sccm) no presentan el característico pico de afterpeak que se detecta en las otras tres condiciones (275, 300 y 330 sccm). Sin embargo, aún sin existir dicho pico, el perfil no reduce su intensidad radicalmente cuando se acaba el pulso si no que tarda unos microsegundos en dejar de emitir. Se puede observar que las adquisiciones en esta zona no son muy intensas por ello es necesario fijar flujos mayores de 275 sccm para obtener una emisión medible en la zona afterpeak.



**Figura 3.29:** emisión afterpeak registrada en la línea Cu I 515,3 nm en ausencia de campo magnético, 80 W de potencia aplicada y diferentes valores del flujo de argón.

Los perfiles de pulso cuando se aplica el campo magnético cambian radicalmente. Hemos visto que el prepeak y el plateau se incrementan al incluir el campo magnético presentando la región afterpeak un comportamiento diferente. En la Figura 3.30 se representan los perfiles de la línea Cu I 515,3 nm a

las mismas condiciones que en el gráfico anterior pero incluyéndose en este caso el campo magnético máximo. Se observa de nuevo el gran incremento en el plateau con respecto a los perfiles anteriores mientras que el afterpeak parece reducirse o incluso desaparecer. En ninguno de los flujos utilizados (200 – 330 sccm) se ha observado el característico pico afterglow con intensidad comparable o incluso mayor que la señal del propio plateau. Sigue existiendo parte de la señal al terminar el pulso (especialmente entre 250 y 300  $\mu$ s), lo cual puede indicar que el afterpeak queda de alguna forma “apantallado” por el enorme plateau detectado. La respuesta de los afterpeaks de diferentes líneas frente al campo se estudiará en los siguientes subapartados con una mayor resolución temporal.

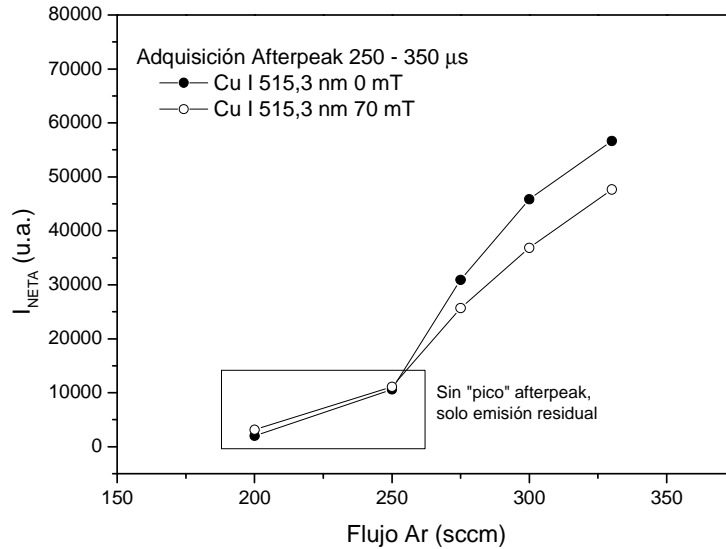


**Figura 3. 30** emisión afterpeak registrada en la línea Cu I 515,3 nm en presencia de 70 mT, con 80 W de potencia aplicada y diferentes valores del flujo de argón.

Cuando se adquiere un espectro en el afterpeak en estas condiciones se suele seleccionar el intervalo temporal entre 250 y 350  $\mu$ s (como aparece en las figuras anteriores, justo tras el final del pulso). En la Figura 3.31 se representan las intensidades integradas en esta zona del pulso a diferentes valores del flujo de argón. Tanto sin campo magnético (círculos negros) como con el máximo campo magnético (círculos blancos) se observa una intensidad de emisión muy baja a bajos flujos de argón, remarcado en el gráfico como señal residual al no tratarse de un pico definido. Cuando el flujo es más alto y el afterpeak se puede

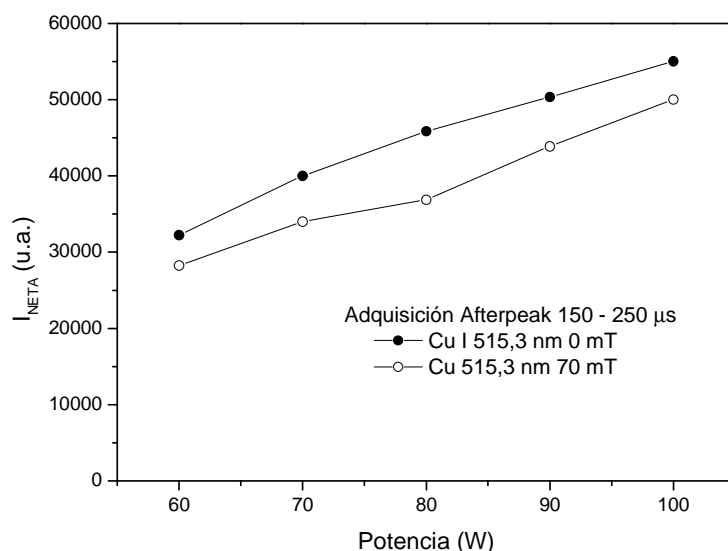
### 3.5. Resultados y discusión

considerar como un pico medible, la intensidad se reduce ligeramente al incluir el campo.



**Figura 3. 31:** intensidad adquirida en el afterpeak para diferentes flujos de argón en ausencia y presencia de campo magnético

A la vista de los perfiles de pulso de las Figura 3.29 y 3.30 las adquisiciones en el afterpeak deben llevarse a cabo a presiones altas, al menos por encima de los 250 sccm, para poder detectar una señal consistente. Por ello el estudio relativo a la potencia (variable entre 50 y 110 W) se realizó fijando el flujo de argón en 300 sccm. La intensidad de la línea Cu I 515,3 nm adquirida con y sin campo magnético para diferentes potencias se representa en la Figura 3.32. Se observa un comportamiento creciente de la intensidad con la potencia en ambos casos sin presentarse ninguna anomalía ni curvatura. Cabe destacar que la estimulación magnética provoca un decremento en la intensidad del afterpeak en todas las condiciones estudiadas que se estudia en detalle a continuación.



**Figura 3. 32** intensidad adquirida en el afterpeak para diferentes potencias aplicadas en ausencia y presencia de campo magnético

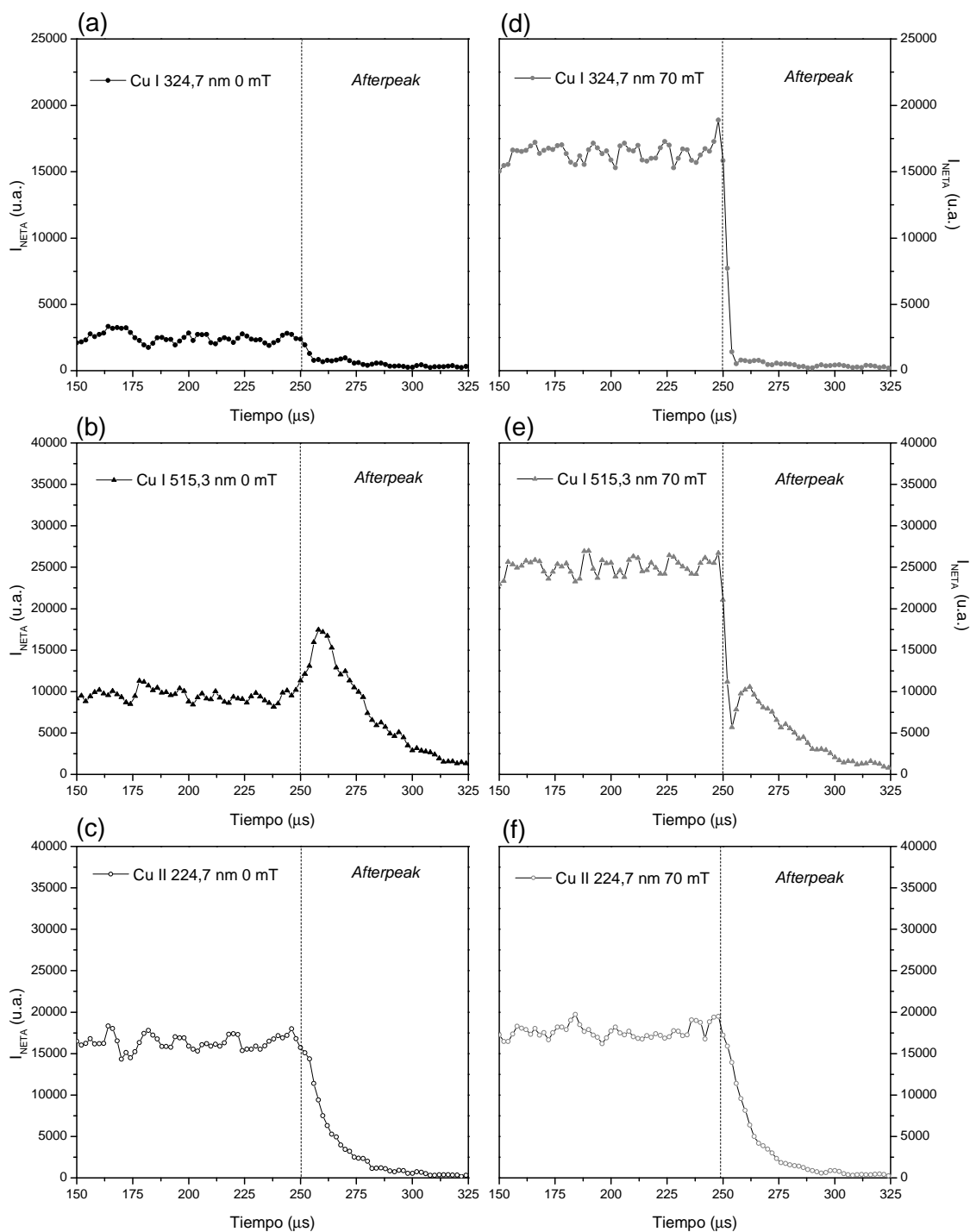
### 3.5.3.2. Estimulación magnética de la emisión del cobre

En primer lugar se ha investigado cuales son las líneas de emisión que se detectan en la zona del afterpeak y a su vez, que ocurre en esa zona al incluir el campo magnético. En la Figura 3.33 se muestran como ejemplo los perfiles de tres líneas de emisión que representan los tres comportamientos generales de las líneas estudiadas. En la Figura 3.33-a se representa el perfil de emisión de la línea de cobre atómico Cu I 515,3 nm para la cual se ha detectado señal en la región de afterpeak, alcanzando su máximo alrededor de los 260 us para luego decrecer hasta los 300us desde el comienzo del pulso. Cuando se incluye el campo magnético (Figura 3.33-d) la intensidad en el afterpeak de dicha línea de emisión se reduce, aunque temporalmente presenta el mismo comportamiento que en ausencia de campo magnético. En general las líneas de emisión de cobre provenientes de niveles energéticos superiores por encima de 6 eV presentaron señales afterpeak similares a esta.

En segundo lugar se muestra otra línea de cobre atómico, Cu I 324,7 nm, que no presenta afterpeak ni en ausencia ni en presencia de campo magnético (Figura 3.33 b y e, respectivamente). Este comportamiento es unánime para todas las líneas cuyo nivel superior está por debajo de 6 eV. Por último se presenta el perfil de emisión de la línea iónica Cu II 224,7 nm que no presenta afterpeak sino que la señal de emisión, una vez finalizado el pulso, va decreciendo hasta desaparecer en torno a los 275  $\mu$ s. Este comportamiento es idéntico tanto sin campo magnético (Figura 3.33-c) como cuando se aplica el campo magnético máximo (Figura 3.33-f).



### 3.5. Resultados y discusión



**Figura 3. 33:** región afterpeak de la emisión de varias líneas de cobre en ausencia y presencia del campo magnético máximo. (a) Cu I 324,7 nm 0 mT, (b) Cu I 515,3 nm 0 mT, (c) Cu II 224,7 nm 0 mT (d) Cu I 324,7 nm 70 mT, (e) Cu I 515,3 nm 70 mT y (f) Cu II 224,7 nm 70 mT.

Como resumen de los resultados obtenidos para la región afterpeak, se recogen todas las líneas de cobre estudiadas en la Tabla 3.10 junto con sus niveles energéticos superiores. Además se presenta una columna en la que se explica las características del afterpeak para cada grupo de líneas y finalmente en la última columna se indican las intensidades relativas en cada longitud de onda (ratio de la intensidad con campo máximo entre la intensidad sin campo). Esta magnitud se calcula únicamente para el caso en el que la línea de emisión es detectada en esa zona, es decir, para las líneas atómicas cuyo nivel superior supera los 6 eV. En todas las líneas de este grupo se obtuvieron decrementos de intensidad en torno a un factor 0,75 al incluir el campo magnético máximo (70 mT).

La presencia de afterpeak únicamente en las líneas atómicas con niveles energéticos superiores muy excitados ya ha sido registrada en otras ocasiones y apoya la importancia de las recombinaciones en el afterpeak postulado por Bogaerts y colaboradores [11]. El hecho de que las intensidades de emisión en el afterpeak se reduzcan al incluir el campo magnético puede implicar que la población de iones sea más reducida y por tanto sus recombinaciones hacia estados excitados menos numerosas. Pero esta explicación no parece probable ya que las intensidades de Cu II en el plateau son similares con y sin campo y además en los estudios realizados en espectrometría de masas (presentados en el capítulo anterior) no se encontraron decrementos iónicos. Por otra parte la reducción de la intensidad de emisión debido a la aplicación del campo magnético puede implicar que los electrones termalizados que llegan al afterpeak sean menos numerosos. Puesto que la inclusión de campos magnéticos provoca un incremento de colisiones durante el pulso, parece factible que las pérdidas colisionales de electrones durante el pulso sean las causantes del decremento en intensidad observado en el afterpeak

### 3.5. Resultados y discusión

**Tabla 3. 10:** relación de líneas de cobre estudiadas junto con sus niveles energéticos y las apreciaciones sobre la existencia de afterpeak en sus perfiles de emisión, así como el efecto que tiene la aplicación de campo magnético en la intensidad integrada en dicha región (en el caso de que exista).

	$\lambda$ (nm)	E. nivel superior (eV)	¿Afterpeak?	$I_{B=70mT}/I_{B=0mT}$ Integrado 250-350 us 300 sccm y 80 W
Cu I	327,4 nm	3,79		-
	324,7 nm	3,82		-
	510,5 nm	3,82		-
	328,0 nm	5,42	SIN	-
	301,1 nm	5,51	Afterpeak	-
	296,1 nm	5,57		-
	282,4 nm	5,78		-
	299,7 nm	5,78		-
	276,6 nm	6,12	Afterpeak	0,83
	515,3 nm	6,19	que se reduce al incluir el campo	0,71
521,8 nm	6,19		0,70	
522,0 nm	6,19		0,76	
Cu II	224,7 nm	8.24	SIN Afterpeak	-

#### 3.5.3.2. Estimulación magnética de la emisión del argón

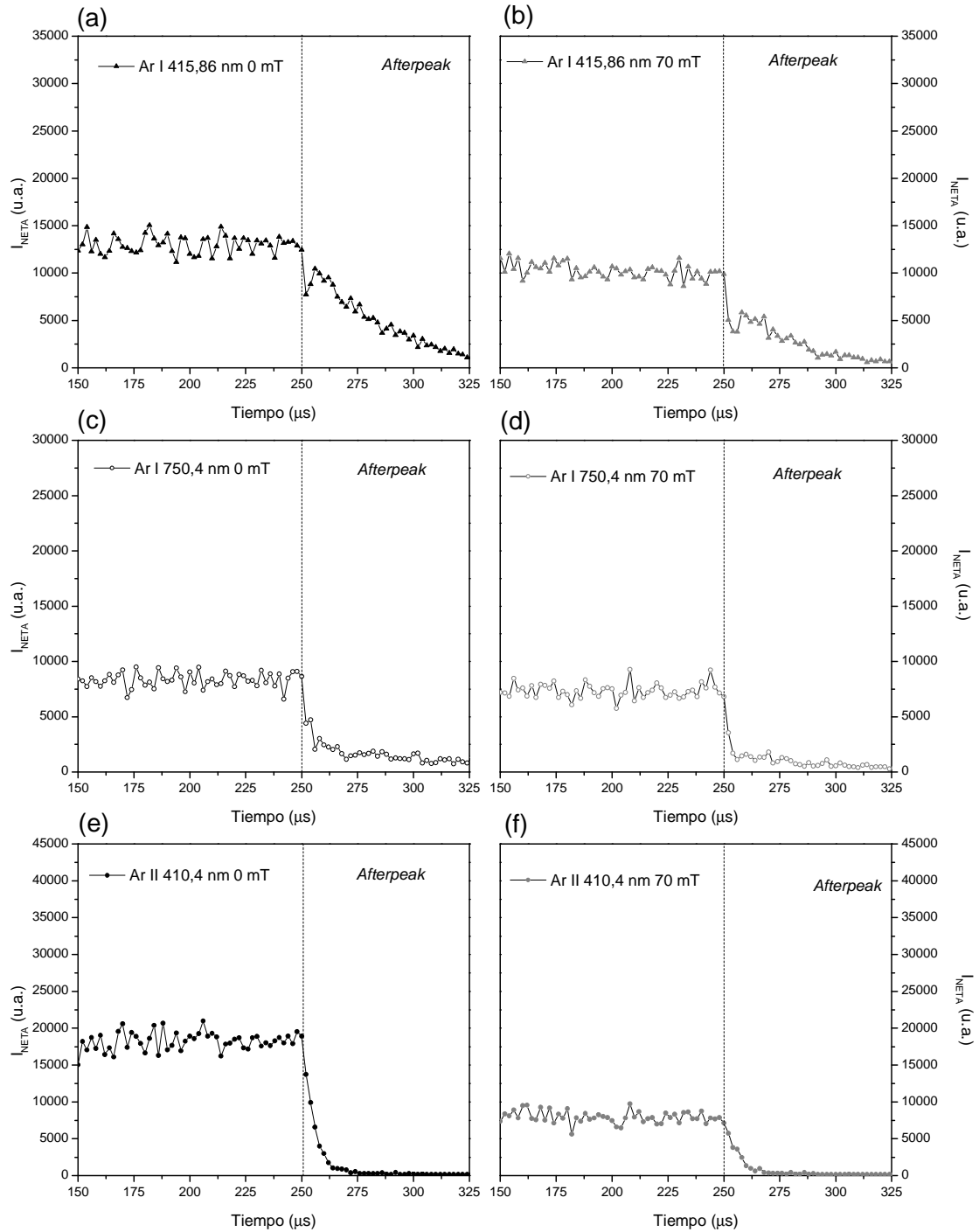
La región afterpeak de las líneas de argón es, como veremos, ligeramente distinta a la registrada para las líneas de cobre. Como ejemplo en la Figura 3.34 se representan los perfiles de tres líneas de emisión de argón en la región del afterpeak en su comportamiento sin campo magnético y en presencia de un campo magnético y en presencia de un campo magnético de 70 mT.

En las Figuras 3.34 a y d se representan los perfiles de emisión de la línea Ar I 415,86 nm obtenidos sin campo magnético añadido y con 70 mT respectivamente. Se observa que el afterpeak detectado en estas líneas no aparece como un pico de una intensidad mayor que el plateau sino que es un máximo relativo de la señal que decae posteriormente hasta desaparecer totalmente en torno a los 325  $\mu$ s. Parece que existe un pequeño remonte en esta región que alcanza su máximo alrededor de los 260  $\mu$ s, pero no se puede

asemejar a los picos afterglow observados en el cobre. Cuando se incluye el campo magnético el perfil es muy semejante aunque la intensidad ha decrecido ligeramente. Este tipo de perfiles se obtienen para todas las líneas de argón cuyo nivel energético superior es mayor de 14 eV.

A continuación se representan los perfiles de una línea de argón atómico (Ar I 750,39 nm) cuyo nivel superior es inferior a 14 eV y una línea de argón iónico (Ar II 410,4 nm). Ninguna de las líneas de este tipo presenta señal afterpeak como tal, reduciéndose la intensidad a valores de fondo en torno a los 260  $\mu$ s. Cuando se aplica el campo magnético no se observa efecto en la emisión afterpeak; sin embargo, la línea iónica experimenta un decrecimiento fuerte de la emisión en el plateau que hace que visualmente el afterpeak parezca también menor aunque es un decaimiento similar en ambos casos.

### 3.5. Resultados y discusión



**Figura 3. 34:** región afterpeak de la emisión de varias líneas de argón en ausencia y presencia del campo magnético máximo. (a) Ar I 415,86 nm 0 mT, (b) Ar I 750,4 nm 0 mT (c) Ar II 410,4 nm 0 mT (d) Ar I 415,86 nm 70 mT (e) Ar I 750,4 nm 70 mT, y (f) Ar II 410,4 nm 70 mT.

Igual que en el caso anterior, la Tabla 3.11 resume las líneas de argón estudiadas, sus niveles energéticos superiores, las características observadas en la emisión del afterpeak y, si existe señal en esta zona, las intensidades relativas calculadas con el campo magnético máximo. Cabe destacar que el decrecimiento

en la señal del afterpeak debido a la inclusión del campo magnético, en las líneas que se detectan, que llega a ser de un factor 0,6, es decir, la señal se reduciría al 60 % de su intensidad sin estímulos magnéticos.

**Tabla 3. 11** relación de líneas de argón estudiadas junto con sus niveles energéticos y las apreciaciones sobre la existencia de afterpeak en sus perfiles de emisión, así como el efecto que tiene la aplicación del campo magnético en la intensidad integrada en dicha región (en el caso de que exista).

	$\lambda$ (nm)	E. nivel superior (eV)	¿Afterpeak?	$I_{B=70mT}/I_{B=0mT}$ Afterpeak 250-350 us 300 sccm y 80 W
	751,47 nm	13,27	Sin Afterpeak	-
	750,39 nm	13,48		-
Ar I	420,10 nm	14,50	Afterpeak que se reduce al incluir el campo	0,63
	415,86 nm	14,52		0,55
	416,42 nm	14,52		0,58
	419,83 nm	14,57		0,65
	418,19 nm	14,68		0,63
		465,79 nm		19,80
Ar II	294,29 nm	21,35	Sin Afterpeak	-
	297,90 nm	21,43		-
	413,20 nm	21,43		-
	410,4 nm	22,51		-
	415,60 nm	22,59		-

### 3.5.4. Comportamiento eléctrico de la descarga

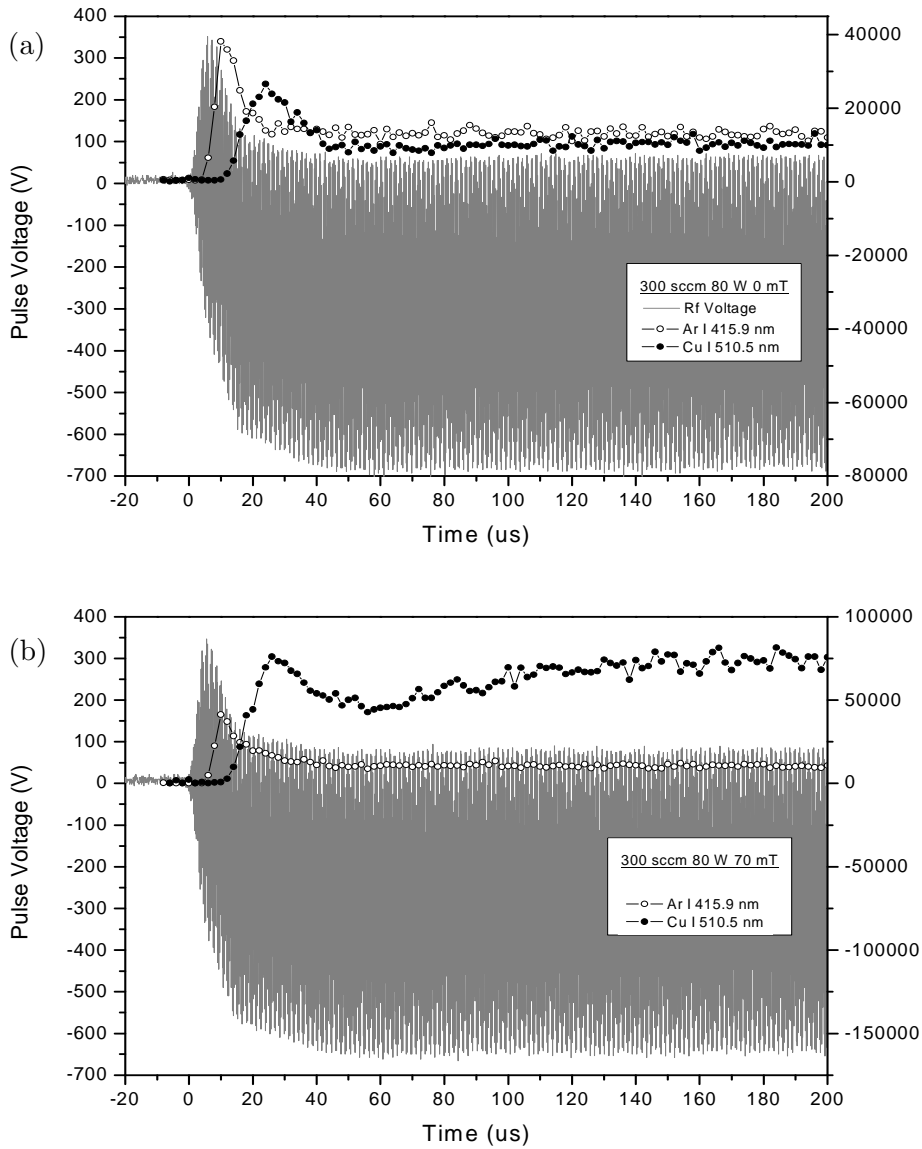
En la estimulación de descargas de radiofrecuencia no pulsada se obtuvieron diferencias destacables en el DcBias (voltaje en la superficie de la muestra) al aplicarse el campo magnético. El acoplamiento ánodo-cátodo cambia con el estímulo magnético, cambiándose también la conductancia del sistema. En este sentido es importante controlar el efecto de los campos magnéticos externos en el voltaje inducido en la muestra pero, en el caso pulsado, el DcBias se establece en cada pulso por lo tanto varía con el tiempo y nuestro sistema experimental no permite medirlo constantemente.

Para realizar el estudio eléctrico se utilizó un osciloscopio conectado a la superficie de la muestra mediante una sonda de alto voltaje y se midieron los

### 3.5. Resultados y discusión

ciclos de radiofrecuencia en ausencia y en presencia del campo magnético. En la Figura 3.35-a se representa el perfil del pulso de radiofrecuencia obtenido con un flujo de 300 sccm de argón, 80 W y 0 mT, mientras que en la Figura 3.35-b se representa el mismo perfil con 70 mT de campo magnético añadido. Para facilitar la comprensión del comportamiento temporal de estos perfiles se ha superpuesto en cada caso la emisión de una línea de cobre atómico y de una línea de argón atómico (con emisión en el prepeak).

En los perfiles de pulso de radiofrecuencia de la Figura 3.35 se observa una primera fase en la que las oscilaciones son simétricas, entre unos 350 y -350 V aproximadamente. Poco a poco esta simetría se va rompiendo alcanzándose un valor promedio negativo, que corresponde a la componente continua del voltaje de radiofrecuencia o DcBias. En ambos casos se observa que tan pronto como se aplican los primeros ciclos de radiofrecuencia el argón atómico (representado en símbolos blancos) comienza a detectarse. En torno a los 15 us el prepeak de argón decrece y se estabiliza para dar paso al prepeak de cobre atómico (representado en círculos negros) mientras se va estableciendo el DcBias. Una vez alcanzada la estabilidad en el valor promedio o DcBias, ambos, cobre y argón, se encuentran en la emisión estable del plateau. El comportamiento en presencia del campo magnético es similar para el argón pero el cobre, por otro lado, tarda más tiempo en estabilizarse. El establecimiento del DcBias y los ciclos de radiofrecuencia no se han alterado, por tanto este efecto magnético no tiene carácter eléctrico ni está relacionado con el acoplamiento de la radiofrecuencia.

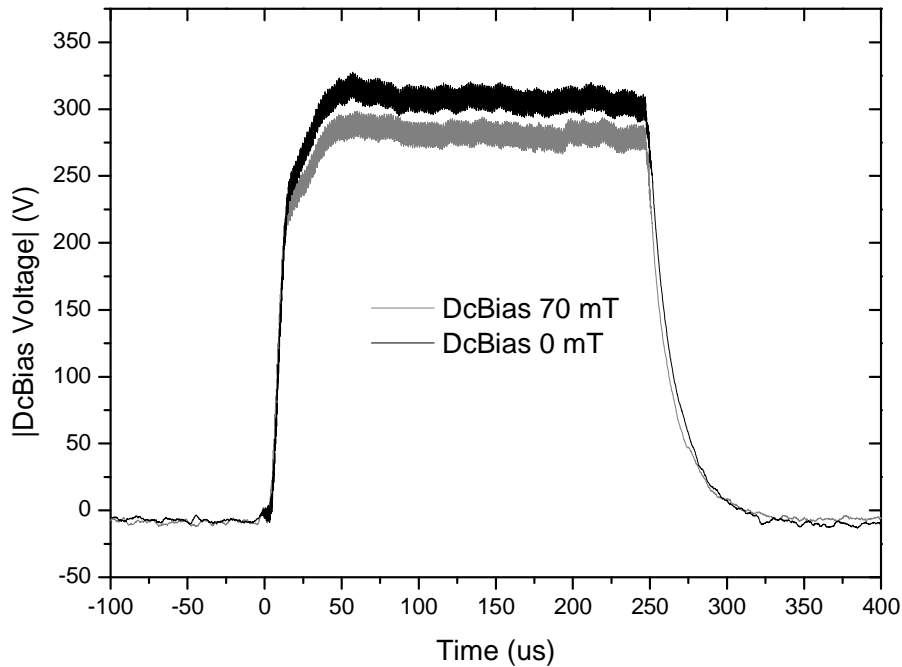


**Figura 3. 35:** perfiles eléctricos de radiofrecuencia adquiridos en ausencia (a) y presencia (b) de campo magnético. Las emisiones de cobre y argón se presentan superpuestas.

A partir de los valores de voltaje RF que se acaban de mostrar es posible calcular el DcBias en la muestra, que se define como el valor medio entre el máximo y el mínimo alcanzado por la radiofrecuencia. Con este cálculo se observa más claramente el momento en el que el sistema está totalmente estable y se pueden comparar los voltajes generados en la superficie de la muestra con y sin el campo magnético añadido. En la Figura 3. 36 se representa el valor absoluto de esta magnitud, en negro en ausencia de campo y en gris en presencia de 70 mT de campo magnético. Se observa que temporalmente son gráficas idénticas



pero, como ya se observó en la descarga no pulsada, el valor estable alcanzado es diferente. Concretamente el voltaje inducido en la superficie de la muestra es menor cuando se aplican campos magnéticos y esto se debe, como ya comentamos anteriormente, a un cambio en la capacitancia del plasma debido a un incremento en las colisiones. Este comportamiento es una vez más parecido al que la descarga muestra cuando se incrementa la presión en la cámara.



**Figura 3. 36:** DcBias generado en la muestra en ausencia (negro) y presencia de campo magnético (gris).

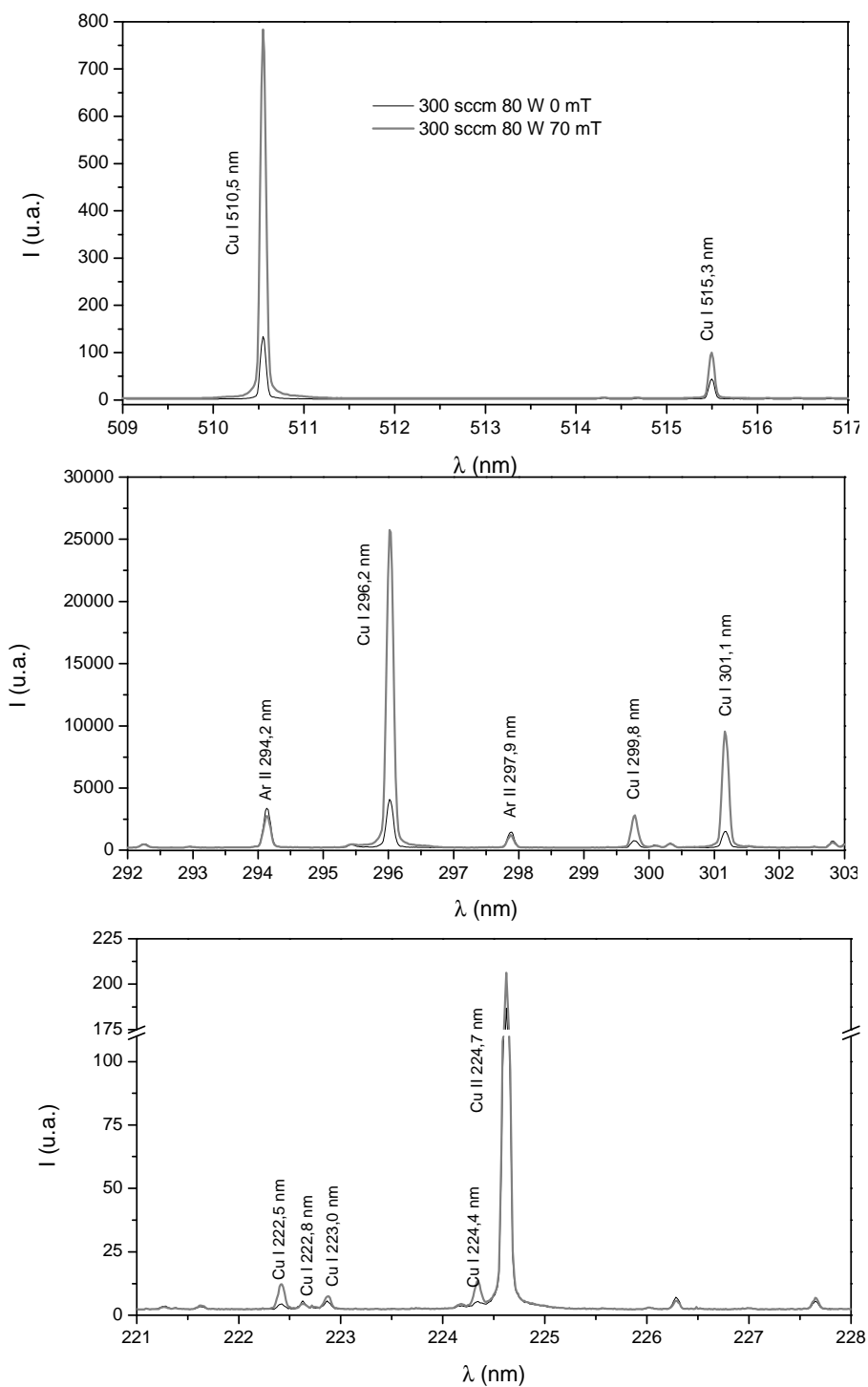
### 3.5.5. Aplicación analítica del sistema rf-GD-OES con estimulación magnética: modo pulsado y adquisición no sincronizada

El uso de voltajes de alta potencia en forma de pulsos, además de proveer de una señal transiente en la que se pueden diferenciar distintas regiones temporales, reduce el calentamiento de la muestra y su velocidad de arrancado promedio. La resolución temporal en descargas luminiscentes pulsadas, aunque es de gran importancia para el desarrollo de estudios fundamentales, no está habitualmente incluida en los equipos comerciales de espectroscopía de emisión óptica. Este modo de funcionamiento consiste en la ausencia de sincronización entre la adquisición y el pulso GD, adquiriéndose por tanto una señal promedio de todo el periodo y a su vez de varios pulsos consecutivos. En espectrometría

de masas por el contrario la sincronización temporal ofrece ciertas ventajas analíticas relacionadas con la capacidad de resolver la señal de ciertos analitos de la de otras especies interferentes, ya que aparecen en distintos intervalos temporales a lo largo del periodo del pulso.

La aplicación analítica de la estimulación magnética en rf-GD-OES en modo pulsado, puede residir no tanto en la distinción de las regiones como en la adquisición total del espectro. En este sentido, aunque la emisión del afterpeak analítico se reduzca, el incremento obtenido en el prepeak y en el plateau puede hacer de la estimulación magnética una estrategia muy útil para el aumento de la sensibilidad. Como ejemplo se presentan a continuación tres regiones espectrales adquiridas en el modo pulsado no sincronizado. En todos los casos las intensidades adquiridas en ausencia de campo magnético se representan en negro y con la estimulación magnética máxima (70 mT) se presentan en gris. Todos los espectros fueron tomados en modo no sincronizado con un flujo de 300 sccm de argón y 80 W de potencia aplicada, con un pulso de 250  $\mu$ s y una frecuencia de 1 kHz. En la primera región (Figura 3.37-a) se muestran las dos líneas de cobre atómico que más se han utilizado a lo largo de este capítulo Cu I 510,5 nm y Cu I 515,3 nm. Las intensidades de ambas son ampliamente incrementadas por el campo magnético aunque en el caso de la primera de ellas el aumento es más notable. A continuación en la Figura 3.37-b se muestra una región espectral con líneas de argón y cobre. En este caso se observa que las líneas de cobre atómico (Cu I 296,2 nm, Cu I 299,8 nm y Cu I 301,1 nm) se incrementan al incluir el campo magnético, mientras que las líneas de argón decrecen ligeramente. Por último, en la Figura 3.37-c se muestra la región en torno a la línea de Cu II 224,7 nm, la cual no se altera por la inclusión de campo magnético. La línea atómica Cu I 224,4 nm, muy cercana a la línea de emisión iónica anterior y prácticamente indetectable en ausencia de campo magnético, se hace visible debido al aplicar el sistema de estimulación. Por otro lado el trío de líneas atómicas Cu I 222,6 nm, Cu I 222,8 nm y Cu I 223,0 nm son afectadas de forma diferente debido a sus distintos niveles energéticos. La primera (Cu I 222,6 nm) es la más afectada ya que tiene un nivel menos excitado (5,57 eV); la última de las tres (Cu I 223,0 nm) es la siguiente en orden ascendente de nivel energético, tiene 6.95 eV de nivel superior y también está ligeramente incrementada; por último la línea intermedia (Cu I 222,8 nm) no parece estar afectada por el campo magnético y tiene el nivel energético superior más alto del grupo (7,21 eV).

### 3.5. Resultados y discusión



**Figura 3. 37:** espectros superpuestos obtenidos en el equipo rf-GD-OES pulsado con adquisición no sincronizada. Las condiciones de la descarga fueron 300 sccm de flujo de Ar y 80 W de potencia aplicada; se presenta en negro la intensidad en ausencia de campo magnético y en gris en presencia de 70 mT.

### *Capítulo 3*

Aunque los incrementos analíticos obtenidos en la descarga pulsada no sincronizada son mucho menores que los obtenidos en la descarga no pulsada es posible que esta estrategia pueda utilizarse para mejorar los límites de detección también en este modo de operación.

### 3.6. Conclusiones

Se ha desarrollado y evaluado un sistema de estimulación magnética para descargas luminiscentes de radiofrecuencia, en el cual fue posible la aplicación de campos magnéticos intensos y homogéneos. Desafortunadamente las dimensiones del electroimán desarrollado no permiten su acoplamiento en equipos comerciales, por ello se utilizó un sistema rf-GD-OES desarrollado en nuestro laboratorio. El sistema casero permite además adquirir regiones espectrales amplias (gracias a su detección mediante iCCD), controlar la medida del voltaje DcBias en la muestra, aplicar la radiofrecuencia en modo pulsado y, en este caso, sincronizar la adquisición con los pulsos obteniendo un sistema de medida con resolución temporal. Se ha llevado a cabo un estudio completo de la emisión del cobre (analito proveniente de la muestra) y del argón (gas plasmógeno) tanto en la descarga luminiscente generada mediante radiofrecuencia en modo continuo continua como en modo pulsado. Además se han evaluado las aplicaciones analíticas de la estimulación magnética como posible estrategia de mejora en los límites de detección de la técnica.

La aplicación de campos magnéticos en la descarga luminiscente de radiofrecuencia no pulsada produjo cambios en el acoplamiento eléctrico de la descarga, reduciéndose el DcBias y alterándose la emisión general del plasma. En el estudio de la emisión del cobre se observaron incrementos en las líneas atómicas de este elemento siendo dichos incrementos mayores en las líneas con niveles energéticos superiores poco excitados. Se encontró un grupo de líneas fuera de esta tendencia, el cual está formado por líneas resonantes o cuya desexcitación termina en niveles metaestables. Este grupo produjo incrementos más leves de lo esperado, aunque aún así importantes, lo cual se relaciona con la predisposición que presentan estas líneas de emisión a los efectos de autoabsorción. Las líneas de cobre iónico por su parte no presentaron grandes cambios al incluirse el campo magnético.

El estudio de la emisión del argón produjo resultados diferentes: las líneas de argón atómico presentaron leves incrementos mientras que las líneas de argón iónico presentaron leves decrementos. Aunque no se registró una tendencia general clara, la línea atómica de argón más alterada correspondió a la que presenta un nivel superior más bajo; en el caso de las líneas de argón iónico, aunque tampoco existió un comportamiento general, la línea cuya intensidad de emisión sufrió una mayor reducción fue la de mayor nivel energético superior.

Se obtuvieron las rectas de calibrado para un conjunto de muestras con base de aluminio y concentraciones variables de cobre. En particular, se llegaron a

producir incrementos de un orden de magnitud en los límites de detección del equipo al aplicar el campo magnético externo.

La adquisición del espectro de emisión en las descargas pulsadas con estimulación mediante campo magnético se llevó a cabo con resolución temporal, de manera que se han podido distinguir diferentes comportamientos temporales. La emisión prepeak resultó ser más importante en las líneas atómicas de cobre con niveles superiores menos excitados aunque las líneas con niveles superiores altos también presentaron un ligero prepeak. En todos los casos la inclusión del campo magnético de 70 mT produjo un incremento en torno a un factor 3. Por otra parte todas las líneas atómicas del argón estudiadas presentaron prepeaks muy altos que además no se veían afectados por el campo magnético añadido. Las líneas iónicas, tanto de cobre como de argón, no presentan emisión prepeak y la inclusión de campo magnético no modificó esta zona.

La emisión del cobre en la región plateau se comportó de manera similar a las descargas luminiscentes operando en modo no pulsadas. Cuando se aplicó el sistema de estimulación magnética las intensidades de las líneas de cobre atómico presentaron incrementos destacables y dependientes del nivel superior de las transiciones, mientras que la emisión iónica no se altera. El argón por su parte presentó un comportamiento diferente, reduciéndose las intensidades de las líneas de emisión atómicas e iónicas al incluirse el campo magnético.

La emisión del afterpeak sólo se observó en determinadas líneas espectrales y cuando se detecta, resulta reducido por la inclusión del campo magnético externo. Concretamente las únicas líneas que presentaron afterpeak fueron las atómicas del cobre con un nivel superior mayor que 6 eV y las atómicas del argón con un nivel superior mayor de 14 eV.

El comportamiento de la emisión con las diferentes condiciones de la descarga resultó ser análogo en la descarga no pulsada y en las adquisiciones del plateau de la descarga pulsada. Sin embargo, la adquisición en el prepeak se comportó de manera diferente, sugiriéndose una menor autoabsorción en la emisión de esta región. Se ha comprobado que la emisión en el afterpeak, solo se observó en las presiones más altas.

Las medidas eléctricas del perfil del pulso de radiofrecuencia mostraron un DcBias más bajo al incluir la estimulación magnética en la descarga. Sin embargo, el acoplamiento resulta temporalmente idéntico, alcanzándose la estabilidad en el mismo instante en ambos casos. Estos estudios, concluyen que

### *3.6. Conclusiones*

el efecto del campo magnético en las diferentes regiones del pulso no es de carácter eléctrico sino que está relacionado con los procesos propios de cada zona.





## 3.7. Bibliografía

1. D. Alberts, L. Therese, P. Guillot, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, P. Belenguer and M. Ganciu, *Improvement of the analytical performance in RF-GD-OES for non-conductive materials by means of thin conductive layer deposition and the presence of a magnetic field*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, **25**(8), 1247.
2. M. Chen, J.S. Ren, H.B. Ra and G.S. Zhang, *Some characteristics of a new planar glow-discharge source with and without magnetic field*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1997, **52**(8), 1161.
3. M.J. Heintz and G.M. Hieftje, *Design and characterization of a planar magnetron radiofrequency glow-discharge source for atomic emission spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1995, **50**(9), 1109.
4. M.J. Heintz, K. Mifflin, J.A.C. Broekaert and G.M. Gieftje, *Investigations of a magnetically enhanced Grimm-type glow-discharge source*, Applied Spectroscopy, 1995, **49**(2), 241.
5. W.B. Cho, M.Y. Kim, and H.J. Kim, *Effect of magnetic field on the gas-jet boosted radio frequency glow discharge atomic emission spectrometry*, Microchemical Journal, 2000, **64**(1), 41.
6. A.R. Raghani, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, *Evaluation of a magnetically coupled microcavity hollow cathode discharge for atomic emission spectrometry*, Talanta, 1995, **42**(12), 1817.
7. S.N. Sen, R.N. Gupta, and R.P. Das, *Spectral line intensity in a glow-discharge in a transverse magnetic field*, Journal of Physics D-Applied Physics, 1972, **5**(7), 1260.
8. G.P. Jackson and F.L. King, *Bulk plasma properties in the pulsed glow discharge*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2003, **58**(8), 1417.
9. G.P. Jackson and F.L. King, *Probing excitation/ionization processes in millisecond-pulsed glow discharges in argon through the addition of nitrogen*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2003, **58**(2-3), 185.
10. C.L. Lewis, L. Li, J.T. Millay, S. Downey, J Warrick and F.L. King, *Temporal emission characteristics of millisecond pulsed radiofrequency and direct current glow discharges*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, **18**(6), 527.
11. A. Bogaerts, *The afterglow mystery of pulsed glow discharges and the role of dissociative electron-ion recombination*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, **22**(5), 502.
12. A. Bogaerts, R. Gijbels, and G.P. Jackson, *Modeling of a millisecond pulsed glow discharge: Investigation of the afterpeak*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, **18**(6), 533.
13. C.K. Pan and F.L. King, *Atomic-Emission Spectrometry Employing A Pulsed Radio-Frequency-Powered Glow-Discharge*, Applied Spectroscopy, 1993, **47**(12), 2096.

14. R. Valledor, J. Pisonero, Th. Nelis and N. Bordel, *Spatial characterization of pressure-based plasma regimes in a radiofrequency glow discharge by using optical emission spectroscopy*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, **26**(4), 758.
15. J. Pisonero, J.M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *Characterization of a simple glow discharge coupled to a time of flight mass spectrometer for in-depth profile analysis*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002, **17**(9), 1126.
16. J. Pisonero, J.M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *A simple glow discharge ion source for direct solid analysis by on-axis time-of-flight mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, **16**(11), 1253.
17. G.L. Long and J.D. Winefordner, *Limit Of Detection*, Analytical Chemistry, 1983, **55**(7), A712.
18. M.R. Winchester and R.K. Marcus, *Emission Characteristics Of A Pulsed, Radiofrequency Glow-Discharge Atomic Emission Device*, Analytical Chemistry, 1992, **64**(18), 2067.
19. X.M. Yan, K. Ingeneri, W. Hang and W.W. Harrison, *Factors influencing signal profiles in microsecond pulsed glow discharge atomic emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, **16**(8), 819.
20. Th. Nelis, M. Aeberhard, M. Hohl, L. Rohr and J. Michler, *Characterisation of a pulsed rf-glow discharge in view of its use in OES*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, **21**(2), 112.
21. D. Alberts, P. Horvath, Th. Nelis, R. Pereiro, N. Bordel, J. Michler and A. Sanz-Medel, *Time-resolved measurement of emission profiles in pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy: Investigation of the pre-peak*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2010, **65**(7), 533.
22. R. Valledor, P. Vega J. Pisonero, Th. Nelis, N. Bordel, *Further insights into prepeak emission in pulsed radiofrequency glow discharge*, Spectrochimica Acta Part B, 2013, **85**(0), 45.
23. G.P. Jackson, C.L. Lewis, S.K. Doorn, V. Majidi and F.L. King, *Spectral, spatial and temporal characteristics of a millisecond pulsed glow discharge: metastable argon atom production*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2001, **56**(12), 2449.
24. C.L. Lewis, G.P. Jackson, S.K. Doorn, V. Majidi and F.L. King, *Spectral, spatial and temporal characterization of a millisecond pulsed glow discharge: copper analyte emission and ionization*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2001, **56**(5), 487.
25. Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot and Th. Nelis, *Pulsed glow discharges for analytical applications*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2009, **64**(7), 623.





# 4

DESARROLLO Y  
CARACTERIZACIÓN DE UN  
SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA DE  
RUPTURA INDUCIDA POR LÁSER  
PARA EL CÁLCULO DE  
ENSANCHAMIENTOS STARK



#### 4.1. Introducción y objetivos

A lo largo de esta Tesis Doctoral se ha subrayado en varias ocasiones la importancia de la resolución espacial, tanto en profundidad como lateral, en las técnicas de análisis directo de sólidos para la caracterización de nuevos materiales. La resolución en profundidad es sin duda de gran importancia en los materiales multicapa y por ello en capítulos anteriores se han estudiado técnicas basadas en descargas luminiscentes, que proveen de información elemental sobre capas delgadas (de hasta nanómetros de espesor). Desafortunadamente este tipo de técnicas poseen una pobre resolución lateral que quedaría fijada por la cámara de descarga, la cual provoca el arrancado de material en un cráter de varios milímetros de diámetro. Cuando la distribución superficial de los elementos en la muestra juega un papel importante, son necesarias técnicas analíticas con una mayor resolución lateral. En este sentido, es habitual la aplicación de técnicas basadas en la ablación láser ya que es posible enfocar el haz láser en superficies muy pequeñas, arrancándose pequeñas cantidades de material y obteniéndose resoluciones laterales hasta de micrómetros. [1-3]

En este capítulo se propone como técnica de análisis con alta resolución espacial la espectroscopía de ruptura inducida por láser o LIBS por sus siglas en inglés (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*). Consiste en la caracterización óptica de la emisión proveniente de un plasma inducido por láser en la superficie de la muestra. El análisis de los fotones emitidos por dicho plasma provee de información elemental sobre la parte de la muestra que ha sido vaporizada, ionizada y excitada por el pulso láser. Como se ha comentado anteriormente, el haz láser puede enfocarse en una superficie muy pequeña de la muestra. Por ello, es posible realizar barridos con diferentes disparos láser a lo largo de la superficie de la muestra y conseguir información sobre la distribución elemental de su composición con alta resolución lateral. [4-6]

Las líneas espectrales provenientes de un plasma (ya sea una descarga luminiscente, un plasma inducido por láser o cualquier otro plasma) no son perfectamente monocromáticas, sino que presentan una distribución de intensidades en torno a la longitud de onda central. Los ensanchamientos observados en estas líneas tienen diversas procedencias por lo que es muy habitual utilizar estas magnitudes como método de diagnóstico de plasmas. La importancia del diagnóstico a través del ensanchamiento de las líneas de emisión reside en su carácter no invasivo, lo cual no solo da lugar a una técnica no perturbativa para el estudio de plasmas de laboratorio sino que también se dibuja como una posibilidad muy apropiada para el estudio de plasmas astrofísicos. [7, 8]

Las líneas espectrales aisladas se consideran ensanchadas y/o desplazadas mayoritariamente por causa de microcampos electrónicos, fenómeno denominado efecto Stark. A partir de estos ensanchamientos y desplazamientos es posible calcular la densidad electrónica del plasma emisor. Los primeros trabajos publicados respecto a parámetros Stark se referían a las líneas del hidrógeno, por presentar éstas ensanchamientos muy elevados que las hacen fácilmente distinguibles. Pero estas líneas no siempre están presentes y aún estando, en ocasiones no son convenientes para el diagnóstico, debido precisamente a su alto ensanchamiento que puede producir interferencias con otras líneas cercanas. Los ensanchamientos Stark de líneas de emisión procedentes de elementos distintos del hidrógeno, al presentar ensanchamientos menores, producen resultados más precisos en el cálculo de densidades electrónicas y son por lo tanto de gran importancia.

A lo largo de las últimas décadas se han publicado numerosos trabajos en los que se estudiaron teórica y experimentalmente los ensanchamientos Stark de líneas de emisión tanto de átomos neutros como de iones [7, 9-17]. Sin embargo los datos disponibles en líneas iónicas de hierro son escasos. Los únicos estudios en ensanchamientos Stark de líneas de emisión de hierro iónico de los que tenemos conocimiento fueron los realizados por Puric *et al.*[18] y por Dimitrijevic *et al.*[19], que estudiaron las líneas de Fe II originadas desde los multipletes  $a^6D-z^6D^0$  y  $a^6D-z^6F^0$  en descargas a baja presión. En este sentido, en este capítulo se investiga el ensanchamiento Stark de líneas iónicas de hierro como herramienta para el cálculo de densidades electrónicas.

Los plasmas inducidos por láser son fuentes idóneas para el estudio de ensanchamientos Stark debido a su elevada densidad electrónica e iónica. Por ello no es de extrañar que en los últimos años hayan sido utilizados en estas aplicaciones con relativa frecuencia; por ejemplo para líneas de emisión de elementos como el níquel [20], cinc [21], estaño [22], plomo [23] o manganeso [24]. Para la correcta utilización de este tipo de plasmas en los estudios de parámetros Stark es importante llevar a cabo su caracterización en términos de densidad y temperatura electrónica, para poder asegurar su equilibrio termodinámico local. Los plasmas inducidos por láser presentan una gran autoabsorción por lo que se suelen utilizar muestras con baja concentración del analito estudiado para reducir/eliminar dicha autoabsorción. Como contrapartida quedaría restringido el uso a líneas de emisión de alta o moderada intensidad. Para evitar este inconveniente es posible aplicar el método de las curvas de crecimiento [25, 26], a través del cual se calculan las concentraciones aproximadas en las que la emisión no se considera afectada por autoabsorción pudiendo incluir líneas de baja intensidad en el estudio.



#### 4.1. Introducción y objetivos

La investigación desarrollada en el presente capítulo se ha estructurado de la siguiente forma:

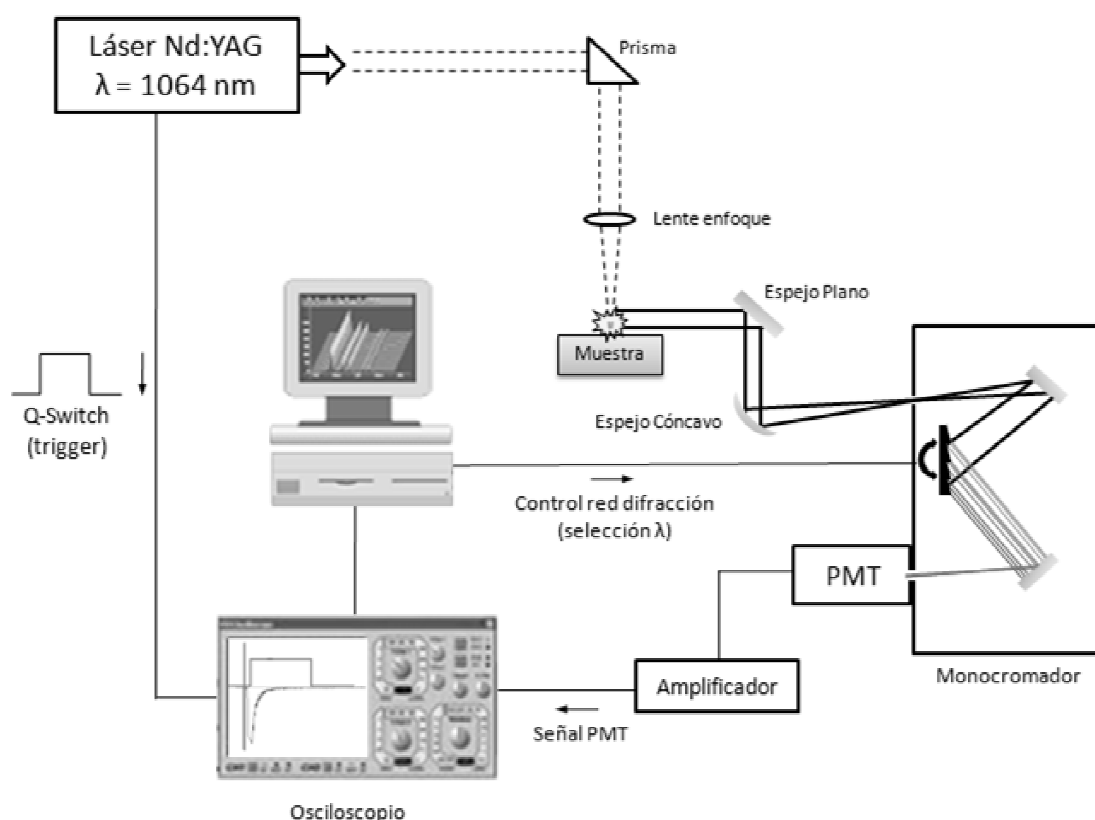
- Desarrollo instrumental: se ha desarrollado un sistema de espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) de alta resolución y un software de sincronización, adquisición y tratamiento de datos.
- Caracterización del plasma: se ha estudiado la densidad electrónica del sistema a través de la emisión de la línea  $H_{\alpha}$  de la serie Balmer del hidrógeno (que será tomada como línea de referencia) y se ha estudiado su temperatura electrónica mediante el método de los diagramas de Boltzmann.
- Parámetros Stark: mediante el uso de diferentes concentraciones de hierro en muestras de matriz de cobre (apoyándonos en el método de las curvas de crecimiento para asegurar la ausencia de autoabsorción) se han estudiado los ensanchamientos Stark de líneas de Fe II y se han relacionado estos parámetros con la densidad electrónica del plasma emisor.



## 4.2. Instrumentación

Los sistemas de espectroscopía de ruptura inducida por láser son sistemas sencillos que proveen de información multielemental en un corto periodo de tiempo. En este caso se planteó la instalación de un sistema LIBS que además presentara una alta resolución (de unas 100 micras) que permitiera la adquisición con resolución temporal para su aplicación al estudio de la evolución del plasma. Además, se desarrolló un programa informático que permite gestionar de forma rápida todos los datos obtenidos al sincronizar el pulso láser con la adquisición de datos a distintos tiempos.

Los sistemas *LIBS* en general están compuestos por un láser, un sistema de enfoque de la emisión láser en la muestra, un sistema de recogida de la luz emitida por el plasma y un sistema de análisis de dicha luz. Un esquema del sistema utilizado en este trabajo se representa en la Figura 4.1. Cada uno de los elementos principales será descrito en detalle en los siguientes apartados.

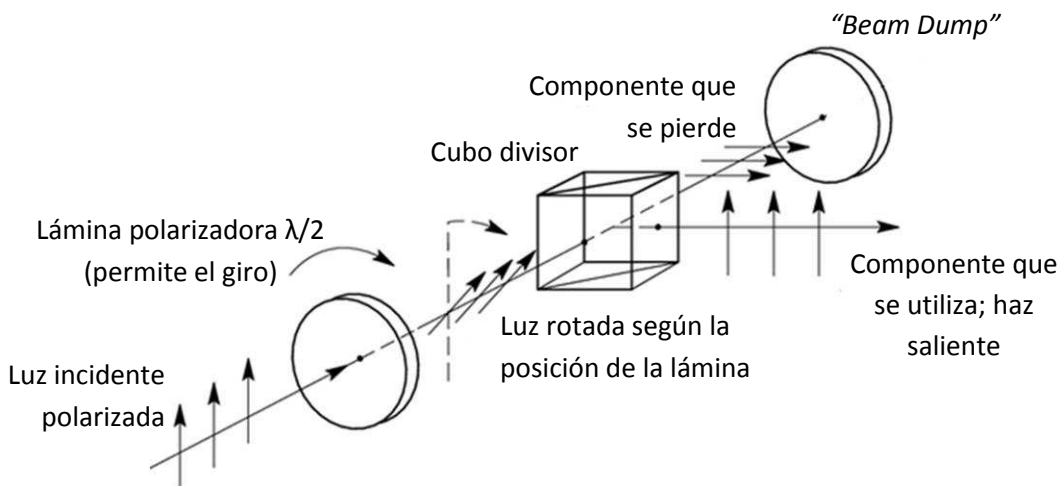


**Figura 4.1:** esquema general del sistema experimental desarrollado en este trabajo

### 4.2.1. Láser y sistema de enfoque para la generación del plasma

Para la generación del plasma se ha utilizado un láser de estado sólido Nd:YAG (Quantum Brilliant de la casa Quantel), que presenta un haz gaussiano y una longitud de onda fundamental en 1064 nm. Se trata de un láser pulsado (4,5 ns de ancho de pulso) con una frecuencia máxima de 20 Hz y una energía máxima de 360 mJ por pulso. Se utilizó un atenuador óptico para reducir esta energía hasta 100 mJ por pulso, cantidad que se ha fijado para todo el estudio.

La atenuación de la energía láser se realiza mediante una lámina polarizadora ( $\lambda/2$ ) y un cubo divisor del haz. Como puede verse en la representación de la Figura 4.2, cuando la luz láser atraviesa la lámina su polarización se rota, siendo dicha rotación dependiente de la colocación de la lámina (se utiliza un montaje ajustable que permite el giro manual). A continuación se coloca un cubo que divide el haz de la luz incidente en su componente paralela y su componente perpendicular. Una de las componentes se pierde en el denominado “*beam dump*”, que es un material macizo que absorbe la radiación. La otra componente es la utilizada para generar el plasma y se conducirá hacia la región donde se encuentra la muestra. Gracias al giro de la lámina es posible modificar la energía obtenida en cada componente y consecuentemente la energía final utilizada para generar el plasma.

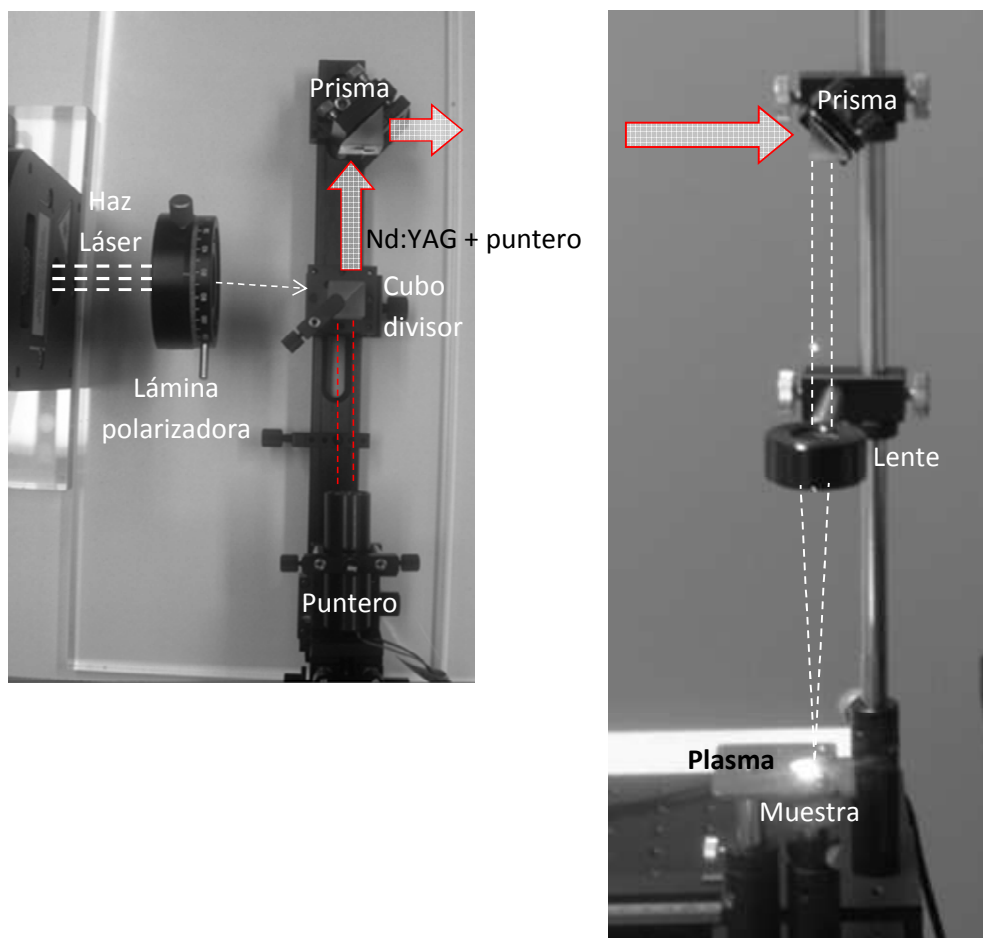


**Figura 4.2:** sistema óptico utilizado para la atenuación de la energía final del haz láser

## 4.2. Instrumentación

Complementariamente se utiliza un puntero láser cuya radiación se alinea con la componente saliente del láser Nd:YAG como se indica en la Figura 4. 3-a. La radiación del puntero no es destructiva ya que no se alcanza el umbral de fluencia la ablación láser pero sirve como guía para enfocar el haz del láser Nd:YAG.

Por otro lado, una vez reducida la energía del pulso láser tras pasar por el atenuador, el haz se conduce hasta la región de la muestra, y mediante dos prismas y una lente se enfocan en su superficie. Los prismas intermedios sirven para que el haz láser incida perpendicularmente en la muestra y la lente enfoca dicho haz en su superficie. En este caso se ha utilizado una lente de 126 mm de focal colocada a 116 mm de la superficie (ya que es en esta posición de enfoque a la que se produce un plasma más intenso y estable). En la Figura 4. 3 se muestran dos fotografías del sistema experimental tanto en la parte de la atenuación del láser (a) como en el enfoque (b), en las que se indican los elementos más importantes.



**Figura 4. 3:** fotografías del sistema óptico de atenuación del láser (a) y enfoque perpendicular del haz en la superficie de la muestra (b).

#### 4.2.2. Sistema óptico para la recogida de la luz emitida

La luz emitida por el plasma se recoge mediante un sistema de espejos que realiza una imagen con magnificación 1 en la rendija del monocromador colocado a continuación. El sistema de recogida de luz está compuesto por un primer espejo plano y un segundo espejo cóncavo de 250 mm de radio. Para obtener una imagen proyectada en el monocromador con magnificación 1, la distancia que recorre la luz entre el espejo cóncavo y la rendija de entrada ha de ser la mitad de su radio, es decir 125 mm. Además la distancia recorrida por la luz desde su emisión en el plasma hasta el espejo cóncavo también ha de ser de 125 mm, por lo tanto la longitud del camino plasma-espejo plano-espejo cóncavo ha de coincidir con esta cantidad. Estas apreciaciones están recogidas en la Figura 4.4, donde se muestra una fotografía del sistema de recogida de luz.

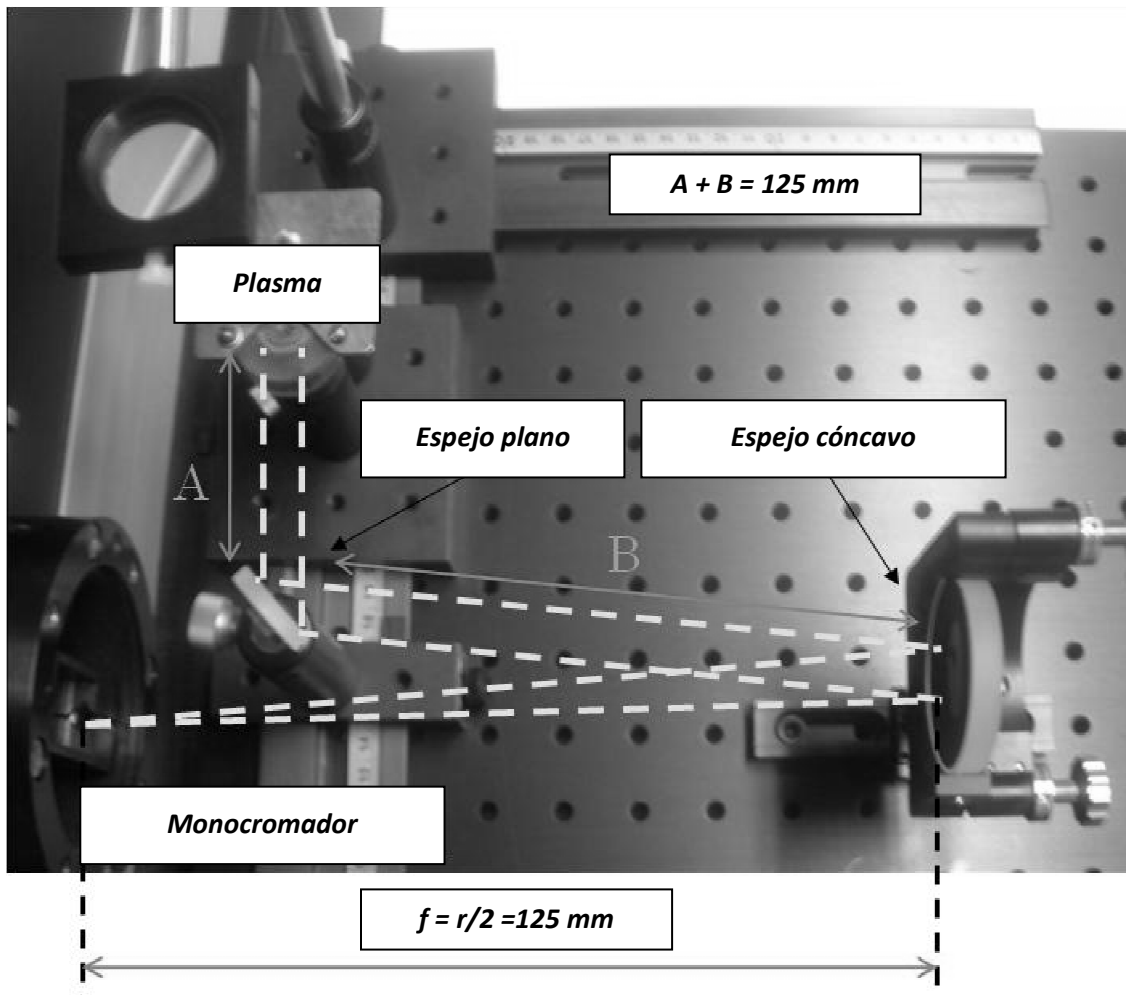


Figura 4.4: esquema del sistema óptico de recogida de luz mediante espejos

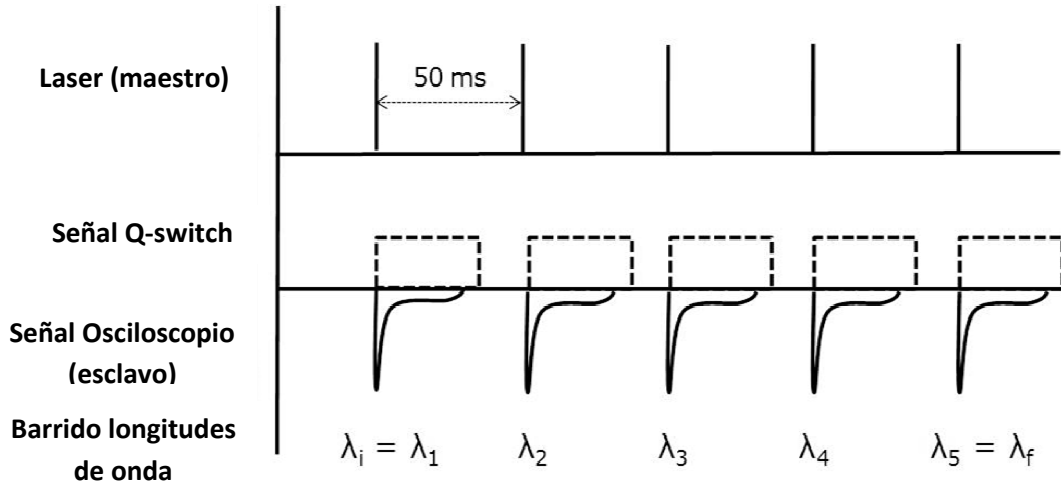
La utilización de espejos en lugar de lentes para la recogida de luz evita la aberración cromática en la imagen. Las lentes no poseen una focal exacta para todas las longitudes de onda, por ello su utilización en el sistema de recogida podría perjudicar las señales de determinadas líneas de emisión. En otras palabras, la utilización de espejos garantiza una misma posición en el plano focal de las distintas longitudes de onda y por ello se considera la mejor opción para el análisis de espectros amplios.

### 4.2.3. Sistema de análisis

El analizador utilizado en este trabajo fue un monocromador diseño Czerny-Turner modelo Spex 750M de la casa Jobin Yvon con una focal de 0,75 m y provisto de dos redes de difracción móviles: 1200 y 3600 líneas/mm. El movimiento de la red de difracción produce la transmisión hacia la rendija de salida de fotones pertenecientes a diferentes longitudes de onda permitiendo hacer barridos secuenciales. Es posible variar la apertura de las rendijas de entrada y salida dependiendo de la resolución requerida.

Tras la rendija de salida del monocromador se conecta como detector un tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R955, cuya señal es posteriormente amplificada mediante un amplificador de la misma marca Hamamatsu modelo C6438. La detección final de su señal se realiza en un osciloscopio digital modelo 5203 PicoScope de la marca Picotech, sincronizando el disparo de su adquisición con el disparo del láser, mediante la señal Q-switch (término explicado ampliamente en la sección 1.4.1 del capítulo introductorio de la presente Tesis Doctoral) que se introduce en un segundo canal del osciloscopio.

La sincronización del disparo láser y la adquisición del osciloscopio se representan en la Figura 4.5. Se utiliza un sistema maestro-esclavo en el que la señal Q-switch mandada por el láser en cada pulso dispara la adquisición en el osciloscopio. Además, se ha llevado a cabo la sincronización con el movimiento de la red de difracción pudiendo realizarse medidas secuenciales de la intensidad de emisión a lo largo del periodo del pulso para cada longitud de onda (señaladas en la parte de debajo del esquema como  $\lambda_i \dots \lambda_j$ ). El control completo del sistema, la adquisición y tratamiento de los datos se ha implementado mediante un programa desarrollado en entorno Visual Basic que se describirá en detalle más adelante.



**Figura 4.5:** esquema de la sincronización del láser con el osciloscopio y el barrido en longitudes de onda mediante la señal Q-switch

#### 4.2.4. Instrumentación adicional

La energía de la parte del haz láser que se enfoca en la muestra para la generación del plasma se mide mediante la colocación intermedia de un potenciómetro. La potencia en vatios que se lee en este aparato ha de dividirse entre la frecuencia utilizada, obteniéndose los Julios de energía aplicados en cada disparo láser.

En este trabajo se han evaluado nueve muestras con matriz de cobre y una composición variable de hierro entre 0,5 y 25 %. Las muestras fueron preparadas a partir de los elementos puros en polvo sometidos a presión para luego ser fundidos en un horno de inducción en atmósfera de argón. Se ha utilizado un sistema de sujeción de muestras que las hace girar a 100 revoluciones por minuto, de manera que el proceso de ablación va teniendo lugar en diferentes posiciones.

El software desarrollado para la sincronización, adquisición y tratamiento de los datos se ha programado en lenguaje *Visual Basic*. Por otro lado, el estudio de los ensanchamientos de las líneas espectrales se ha llevado a cabo mediante las funciones de ajuste del programa *OriginLab*. Complementariamente, se han utilizado dos lámparas como fuentes de emisión para el estudio de los ensanchamientos instrumentales de las líneas. Para el cálculo de la contribución instrumental en las líneas medidas con la red de difracción de 3600 líneas/mm se utilizó la emisión de una lámpara de mercurio en 2967,28 Å, cuya longitud de



#### *4.2. Instrumentación*

onda es cercana al rango de líneas iónicas de hierro que se estudiarán con esta red. De manera equivalente, para el cálculo de la contribución instrumental en la red de difracción de 1200 líneas/mm se utilizó la emisión de una lámpara de neón en  $6532,88 \text{ \AA}$ , cercana a la longitud de onda de la línea referencia que se analiza con esta red. La utilización de dos redes de difracción diferentes está relacionada con las características de las redes, es decir las redes con menor número de líneas por milímetro poseen menos resolución espectral pero son capaces de difractar longitudes de onda mayores. Por tanto, se utilizará una u otra red dependiendo de las necesidades concretas de cada análisis.



### **4.3. Desarrollo de un nuevo software para la sincronización, adquisición y análisis de datos**

Uno de los principales objetivos de este trabajo fue el desarrollo de un software que, además de ocuparse de la sincronización de todo el sistema, permitiese adquirir la evolución temporal de cada pulso láser. De esta forma se puede archivar la evolución de cada longitud de onda a lo largo de la vida del plasma y posteriormente calcular los espectros resultantes en diferentes intervalos temporales.

El software se ha desarrollado en entorno VisualBasic y la secuencia de comandos completa se incluye como anexo en la presente Tesis Doctoral. Como veremos a continuación los comandos se subdividen en diferentes rutinas que combinadas sincronizan, adquieren y seleccionan los espectros finales.

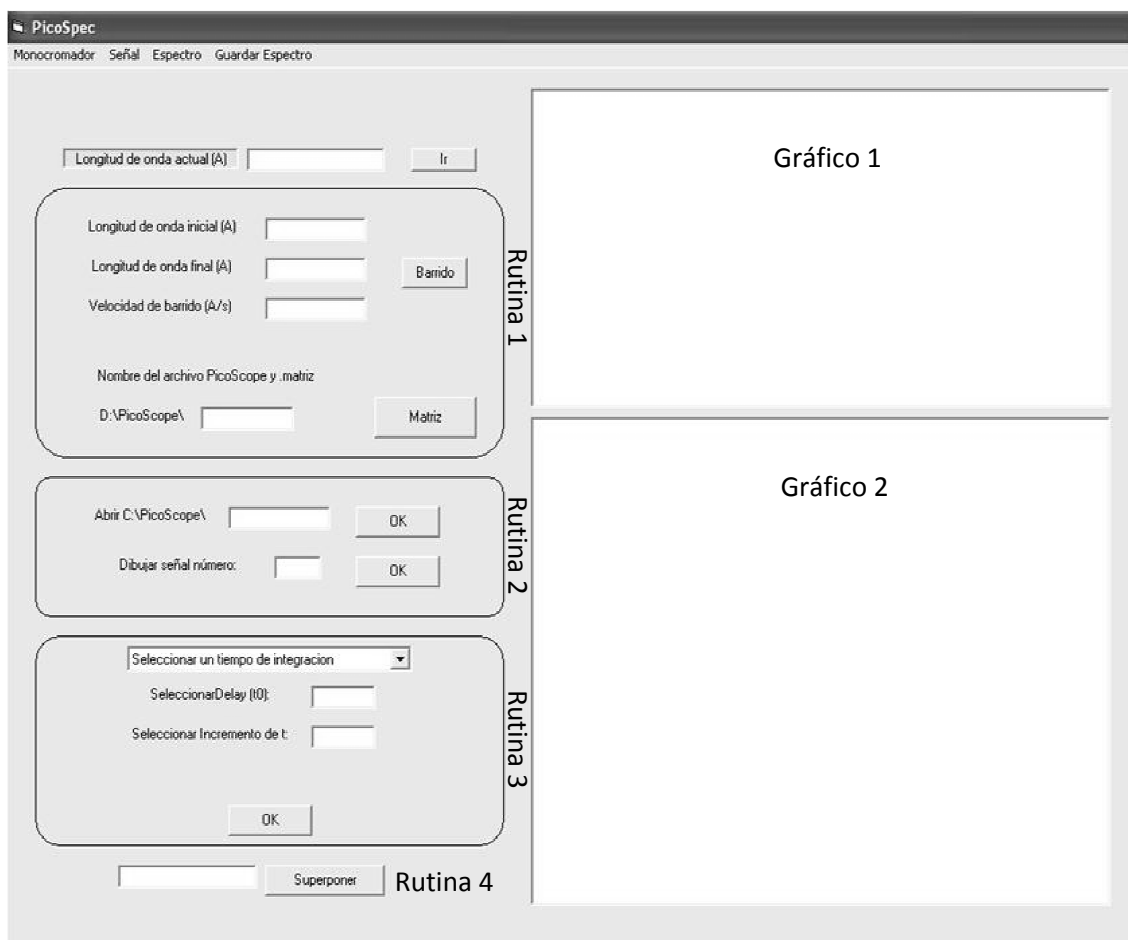
#### **4.3.1. Rutina 1: comunicación con el sistema de medida y barrido de longitudes de onda**

El monocromador y el láser se comunican con el ordenador mediante los puertos RS-232, mientras que el osciloscopio se conecta al mismo ordenador mediante USB. La señal Q-switch de salida del láser se conecta mediante un cable coaxial a una de los canales del osciloscopio. El segundo canal del osciloscopio sirve para la comunicación con el fotomultiplicador, que enviará la señal de emisión recogida y amplificada. Cada pulso láser implica un pulso cuadrado Q-switch entrante en el primer canal del osciloscopio que, al recibir esta señal, dispara la adquisición del segundo canal, donde se graba la señal proveniente del fotomultiplicador. Teniendo en cuenta la frecuencia de disparo del láser, el ordenador manda la orden de movimiento al espectrómetro para que la red se desplace a la siguiente longitud de onda antes de que se produzca el siguiente disparo láser.

La gestión de los datos adquiridos y la selección de los criterios de análisis se realizan a través de las diferentes rutinas del software. En la Figura 4.6 se muestra la interfaz del programa en donde se indican cada una de las zonas de gráficos en pantalla y las cuatro rutinas incluidas. Al ejecutar el programa la primera maniobra que se lleva a cabo es la inicialización de todo el sistema. El ordenador conecta con el monocromador, lee la longitud de onda en la que se encuentra colocada la red de difracción y cuál de las redes de difracción se está

usando. Cuando se termina la inicialización se muestra esta información al usuario en la interfaz del programa.

A continuación es posible seleccionar el barrido que se quiere realizar. Para ello en el cuadro marcado como “Rutina 1” se selecciona el nombre de la medida, la longitud de onda inicial, la final y la velocidad de barrido deseada. Mediante estos parámetros se calcula el número de señales que necesita adquirir el osciloscopio para cubrir todas las longitudes de onda. El osciloscopio tiene un límite de 1000 señales, lo que con 20 Hz de frecuencia de disparo implica 50 segundos de medida como máximo. Si las condiciones escogidas comprenden un tiempo mayor se muestra un mensaje de error y se aconseja la magnitud a cambiar. El monocromador realiza un primer movimiento que mueve la red de difracción desde la longitud de onda actual hasta 50 Å antes de la longitud de onda inicial del barrido seleccionado. En este momento se encienden las lámparas del láser que comienzan a amplificar el medio. Una vez que el láser está preparado y el monocromador ha realizado un segundo movimiento hasta la longitud inicial de barrido, se comienzan las medidas secuenciales.



**Figura 4.6:** Captura de pantalla de la interfaz del programa donde se han señalado las diferentes rutinas y gráficos mostrados para el análisis

Cuando se acaba el barrido, y por tanto las adquisiciones, se genera un nuevo archivo de salida en forma de matriz. La señal a lo largo del periodo del pulso láser (evolución del plasma LIBS) se guarda para cada una de las longitudes de onda, las cuales se distribuyen en filas, de manera que cada columna pertenece a un instante temporal del plasma. Cada señal en el osciloscopio (perteneciente a una determinada longitud de onda) posee 500 puntos, cada uno tomado en un instante del periodo del pulso láser comprendido entre 0 y 20  $\mu$ s. Este tipo de matriz se representa a modo de ejemplo en la Figura 4.7, donde se observa como el compendio de filas y columnas guardan toda la información relativa a la evolución del plasma (desde el instante inicial  $t_i$  hasta el instante final  $t_{final}$ ) en todo el rango espectral programado (desde la longitud de onda  $\lambda_i$  hasta la longitud de onda final tras  $n$  pasos del monocromador  $\lambda_{i+n}$ ).

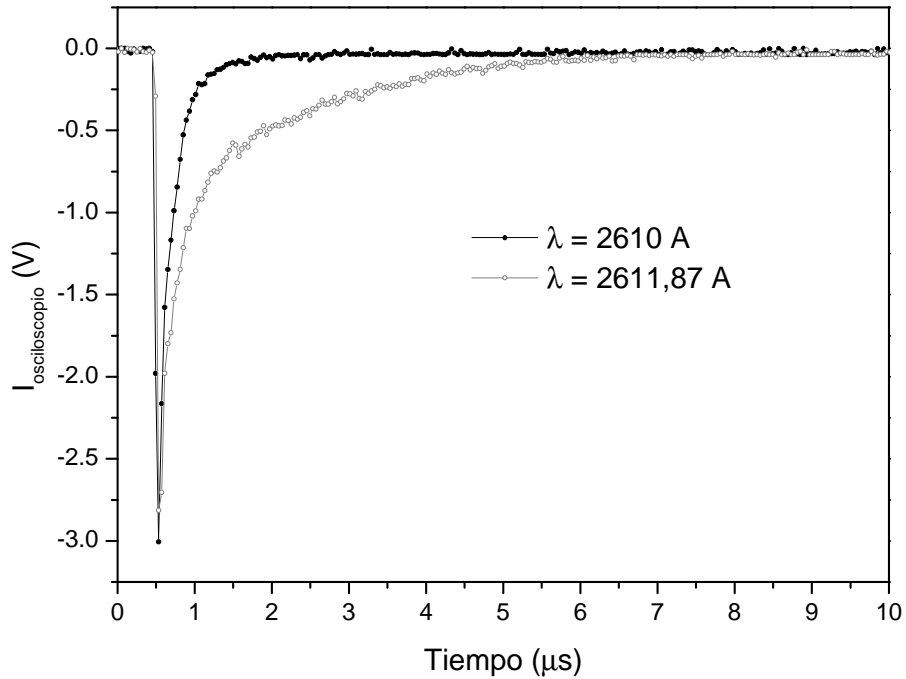
$$\left( \begin{array}{cccc}
 \lambda_i, t_1 & \lambda_i, t_2 & \lambda_i, t_3 & \dots \dots \dots \lambda_i, t_{final} \\
 \lambda_{i+1}, t_1 & \lambda_{i+1}, t_2 & \lambda_{i+1}, t_3 & \dots \dots \dots \lambda_{i+1}, t_{final} \\
 \lambda_{i+2}, t_1 & \lambda_{i+2}, t_2 & \lambda_{i+2}, t_3 & \dots \dots \dots \lambda_{i+2}, t_{final} \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \lambda_{i+n}, t_1 & \lambda_{i+n}, t_2 & \lambda_{i+n}, t_3 & \dots \dots \dots \lambda_{i+n}, t_{final}
 \end{array} \right)$$

**Figura 4. 7:** matriz de intensidades de emisión adquiridas con resolución temporal (entre los tiempos  $t_i$  y  $t_{final}$ ) generada tras el barrido en longitudes de onda (entre  $\lambda_i$  y  $\lambda_{i+n}$ ).

### 4.3.2. Rutina 2: representación de las señales de emisión a lo largo del periodo del pulso láser (evolución del plasma)

La segunda rutina del programa consiste en la representación de las señales obtenidas en la medida actual o en medidas anteriores para su posterior análisis. Como se ha explicado hasta ahora se obtienen diferentes señales en el osciloscopio, cada una perteneciente a una longitud de onda y todas ellas temporalmente resueltas. A continuación se pretende representar la evolución temporal de cada longitud de onda, es decir, la representación de las intensidades de emisión guardadas en cada fila de la matriz ejemplificada en la Figura 4.7.

En la Figura 4.8 se representan como ejemplo dos señales adquiridas en el osciloscopio para dos longitudes de onda diferentes (*i.e.* dos filas de la matriz), ambas provenientes del plasma generado en una muestra que contiene un 0,5 % de hierro y un 99,5 % de cobre. Las señales provenientes del fotomultiplicador son típicamente valores negativos, lo que implica que una mayor intensidad de emisión recogida en el fotomultiplicador produce un valor mayor en términos absolutos pero en signo negativo, como puede observarse en la Figura 4.8. La señal representada en negro ha sido adquirida en una longitud de onda de 2610,0 Å, en la cual no se detecta ninguna línea de emisión siendo la señal observada debida a la emisión temprana del continuo. Por otro lado la señal representada en gris corresponde a una longitud de onda de 2611,87 Å, donde se encuentra una línea de emisión de hierro iónico. Se observa que durante el primer microsegundo ambas representaciones son muy semejantes. Esta señal temprana se atribuye mayoritariamente a la emisión del continuo. A partir de 1  $\mu$ s la señal de fondo (negro) toma el valor 0 y permanecerá así hasta el final de la adquisición. Sin embargo, la señal representada en gris tarda unos 6  $\mu$ s en desaparecer por completo, correspondiendo este comportamiento a la emisión de hierro iónico presente en esa longitud de onda.



**Figura 4.8:** evolución temporal de la emisión del fondo (en negro) y la emisión de una línea de hierro iónico (en gris) a lo largo de la vida del plasma inducido por láser.

Estas representaciones se muestran en pantalla en el denominado gráfico 1, en el cual el usuario puede seleccionar la señal mostrada o incluso superponer varias. Con esta representación se pone de manifiesto el carácter dinámico de este tipo de plasmas y como las emisiones del continuo se concentran en los primeros instantes del plasma inducido por láser. Por todo ello, se hace indispensable la resolución temporal en los sistemas de adquisición de la emisión del plasma inducido por láser. Posteriormente, en la rutina 3 del software desarrollado, se selecciona la región temporal más adecuada. Contrariamente, los sistemas experimentales que utilizan CCDs como detectores fijan las ventanas de adquisición antes del disparo, adquiriéndose únicamente la luz proveniente de ese intervalo temporal. De esa forma, no sería necesario el tratamiento posterior de los datos pero la información adquirida se reduciría al intervalo temporal prefijado, perdiéndose gran cantidad de información.

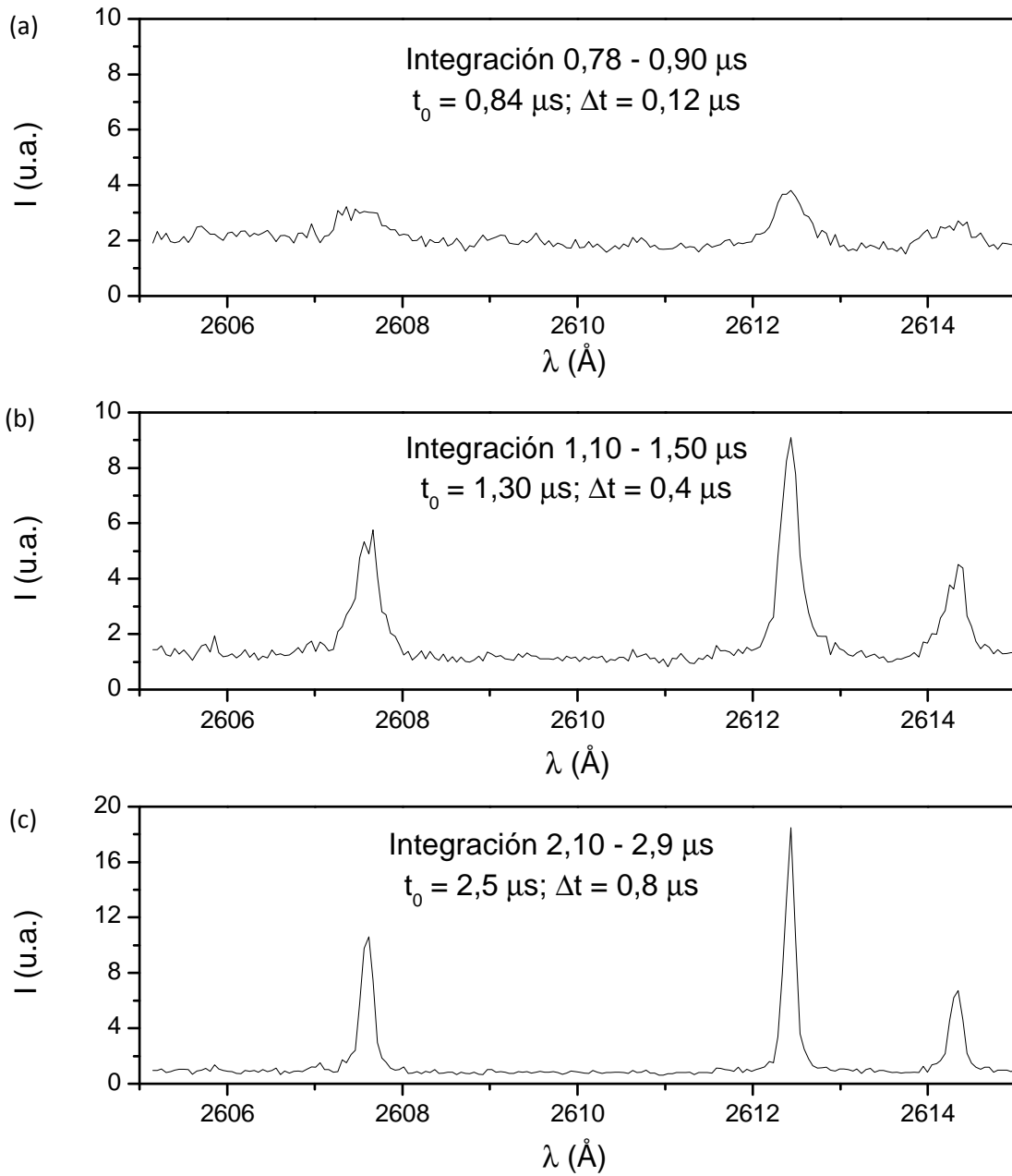
### 4.3.3. Rutina 3: selección de la ventana temporal, cálculo y representación del espectro

Una vez medidas y almacenadas las diferentes señales es posible calcular los espectros correspondientes a una determinada región temporal. Para ello se definen los parámetros retardo ( $t_0$ , tiempo contenido entre el inicio del plasma y el inicio de la ventana de adquisición) y ancho de ventana ( $\Delta t$ , cantidad de tiempo durante el que se está adquiriendo) que serán seleccionados por el usuario en la tercera rutina. Una vez escogidos ambos parámetros, el software suma las intensidades adquiridas para cada señal del osciloscopio, es decir, integra el área para cada una de las representaciones anteriores (Figura 4.8) obteniéndose un valor para cada longitud de onda. Por último se representan estos valores frente a las longitudes de onda correspondientes consiguiendo el espectro final que se muestra en pantalla. Este espectro se guarda como un archivo adicional junto con los parámetros temporales correspondientes.

A modo de ejemplo se presentan en la Figura 4.9 los espectros resultantes tras la integración en tres intervalos temporales diferentes. La Figura 4.9-a representa un espectro calculado en el intervalo temporal comprendido entre 0,78 y 0,90  $\mu\text{s}$  desde el comienzo del pulso láser donde, aunque exista emisión de las líneas analíticas, el fondo es dominante (como ya se deducía de la figura 4.8). El espectro de la Figura 4.9-b fue calculado en el intervalo comprendido entre 1,10 y 1,50  $\mu\text{s}$  y en él se observa como el fondo se ha reducido dando paso a unas líneas de emisión más resueltas. Por último, en la Figura 4.9-c se muestran tiempos más tardíos, concretamente entre 2,1 y 2,9  $\mu\text{s}$ , en los que las líneas tienen una mayor resolución espectral. Si la adquisición se realiza en tiempos todavía más tardíos, se alcanzaría el inicio del enfriamiento del plasma en el que la intensidad de emisión comenzará a decrecer hasta desaparecer.

Como era de esperar el fondo de los espectros enmascara las líneas de emisión en tiempos muy tempranos y a medida que evoluciona el plasma, el fondo se reduce y las líneas son más claras. Sin embargo, una de las características más importantes en la evolución del plasma son los ensanchamientos de las líneas. Se observa que a medida que avanza la vida del plasma las líneas de emisión son más delgadas. Este importante efecto será estudiado en el siguiente apartado de este capítulo. En particular, en este estudio los tiempos de adquisición escogidos ( $\Delta t$ ) aumentan proporcionalmente con el retardo ( $t_0$ ). Los tiempos de adquisición escogidos en los instantes iniciales son relativamente cortos para evitar la pérdida de información debido a la rápida evolución inicial. En la selección de los tiempos de adquisición se ha tenido en cuenta también el ruido de fondo evitando las interferencias que este pudiera provocar en las señales analíticas.



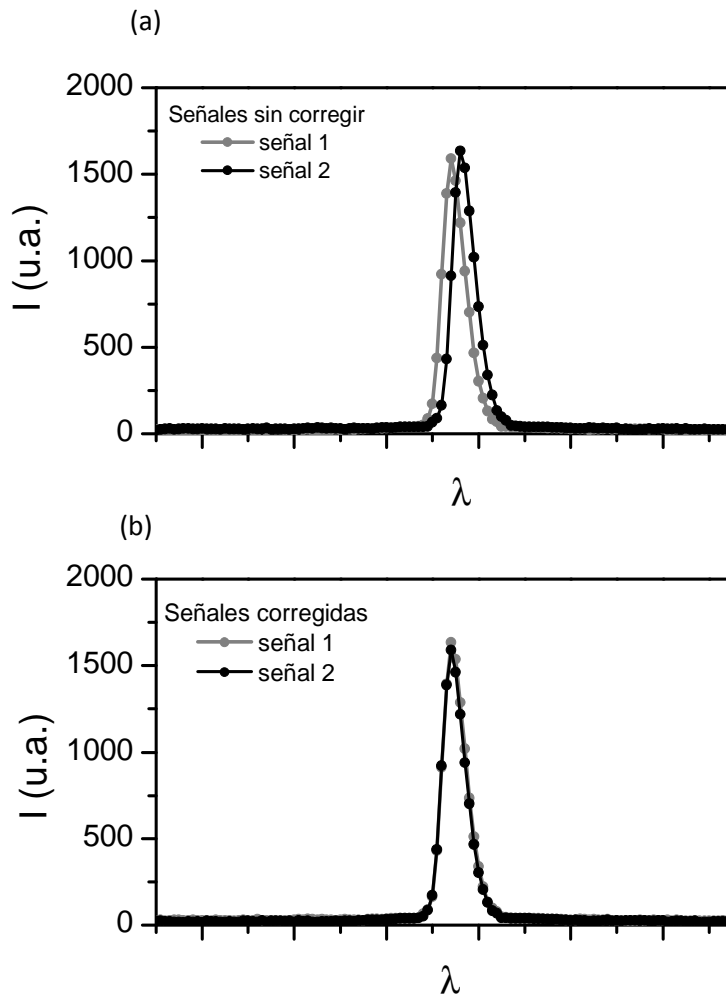


**Figura 4.9:** espectros tomados en diferentes intervalos temporales: (a) 0,78 – 0,90  $\mu\text{s}$ , (b) 1,10 – 1,50  $\mu\text{s}$  y (c) 2,10 – 2,9  $\mu\text{s}$ .

### 4.3.3. Rutina 4: promedio de varias medidas

Para mejorar la relación de la señal analítica con el ruido obtenido debido a las fluctuaciones entre disparos consecutivos del láser, se realizan y promedian nueve medidas de cada región espectral. Adicionalmente, teniendo en cuenta las posibles desviaciones en longitudes de onda debido al constante movimiento de la red de difracción, es necesario constatar la perfecta superposición de las líneas espectrales antes de realizar el promedio. En este contexto, la cuarta rutina del programa se encarga de calibrar las longitudes de onda para que la superposición sea exacta y no se observen formas de líneas extrañas o ensanchadas debidas a errores de promedio.

En la Figura 4.10 se representa un ejemplo de una desviación entre señales y la corrección que llevaría a cabo el software diseñado. En la Figura 4.10-a se muestran dos adquisiciones que presentaron un pequeño desvío en longitud de onda. Este desvío puede ser corregido mediante un bucle que minimice la diferencia entre puntos de las dos señales que supuestamente pertenecen a la misma longitud de onda. Al minimizar, se logra superponerlas como se muestra en la Figura 4.10-b. La inclusión de esta rutina asegura la veracidad de los ensanchamientos que se calcularán para las líneas sin poder estar estos relacionados con errores de promedio.



**Figura 4.10:** señales obtenidas en dos repeticiones de la misma medida en las que se ha detectado una leve desviación (a) que puede corregirse mediante la última rutina del programa (b)



#### 4.4. Aplicación del nuevo sistema experimental al análisis de ensanchamientos Stark de líneas iónicas de hierro en el rango 2600 – 3000 Å

Las líneas de emisión, como se ha discutido anteriormente, no presentan una señal perfectamente monocromática sino que se observa una distribución a ambos lados de la longitud de onda central. Estos ensanchamientos tienen varios orígenes aunque en los plasmas inducidos por láser se suelen considerar solamente dos de ellos: el ensanchamiento instrumental y el ensanchamiento Stark (ver sección 1.4.3 del capítulo introductorio de la presente Tesis).

El sistema experimental desarrollado permite realizar medidas no sólo con alta resolución temporal sino también espectral. En particular, la resolución de un monocromador depende de la red de difracción utilizada (posee mayor resolución si se iluminan un mayor número de líneas en la red) y de la focal (posee mayor resolución si la focal es más extensa). El equipo utilizado en este caso tiene una focal de 0,75 m y tiene redes de difracción de 1200 y 3600 líneas/mm intercambiables. La red de difracción de 3600 líneas/mm presenta, como se demostrará más adelante, una resolución mayor que la red de 1200 líneas/mm por tener mayor número de líneas por unidad de superficie, pero la red de difracción de 1200 líneas/mm permite difractar longitudes de onda mayores.

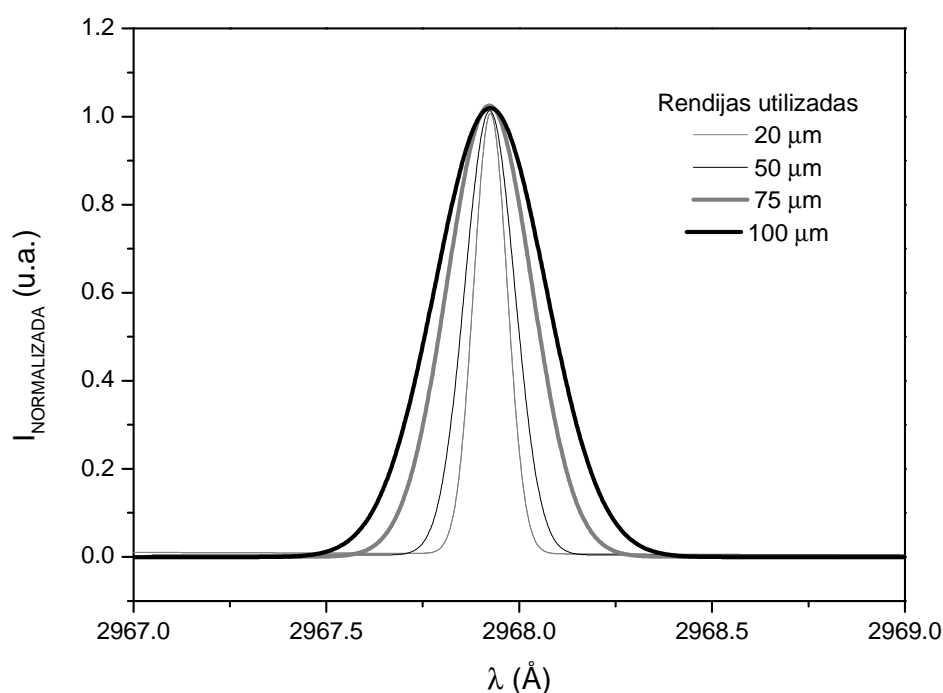
El primer paso para llevar a cabo el estudio de ensanchamientos Stark de diferentes líneas fue fijar el ensanchamiento instrumental del equipo que será común a todas las líneas medidas para con una misma red de difracción. Una vez fijada la contribución instrumental es posible “restarla” del ensanchamiento total de cada línea de emisión y deducir la contribución Stark mediante la deconvolución de ambos perfiles. Además, a través de los ensanchamientos Stark de la línea  $H_{\alpha}$  de la serie Balmer del hidrógeno se estudia la densidad electrónica del plasma y mediante las áreas integradas de un grupo de líneas de Fe II se estudia su temperatura electrónica. Una vez caracterizado el plasma se procede al cálculo de ensanchamientos Stark de un amplio grupo de líneas iónicas de hierro utilizando la línea  $H_{\alpha}$  como referencia.

##### 4.4.1. Cálculo del ensanchamiento instrumental

Para fijar el ensanchamiento instrumental de este equipo se han utilizado dos lámparas como fuentes de emisión continua cuyas líneas están ensanchadas solamente por efectos instrumentales. Obviamente cada una de las redes de difracción presenta una anchura instrumental diferente y éstas se han calculado en las regiones espectrales en las que posteriormente se analizará cada una de

las líneas. La red de difracción de 3600 líneas/mm se caracterizó mediante la emisión de una lámpara de mercurio en 2967,28 Å, ya que las líneas de hierro iónico que se analizarán se encuentran en un rango cercano. Por otro lado la red de difracción de 1200 líneas/mm se caracterizó mediante la emisión de una lámpara de neón en 6532,88 Å ya que la línea de referencia H $\alpha$  se sitúa en una región muy cercana, concretamente en 6532,80 Å.

El ensanchamiento instrumental de las líneas de emisión puede deberse a las rendijas del monocromador, a la difracción en la red y a las aberraciones del sistema óptico. Cuando el efecto dominante en el ensanchamiento instrumental es el de la rendija, la anchura del perfil instrumental varía proporcionalmente con su apertura. Como ejemplo se representa en la Figura 4.11 los perfiles de línea obtenidos con la lámpara de mercurio utilizando rendijas de 100, 75, 50 y 20  $\mu\text{m}$ . Las intensidades mostradas están normalizadas al valor 1 para una mejor observación del cambio en el ensanchamiento, es decir en su anchura a mitad de altura.

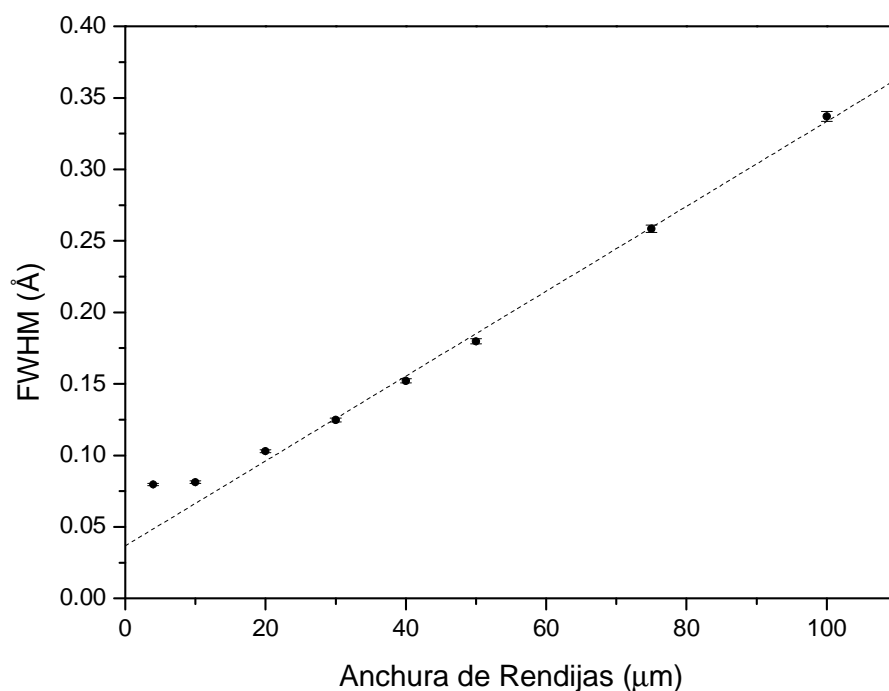


**Figura 4.11:** influencia de la apertura de las rendijas del monocromador en el perfil instrumental medido con una lámpara de Hg.

Los ensanchamientos instrumentales presentan un perfil de línea tipo gaussiano. Por lo tanto las líneas de emisión de la lámpara se ajustan a este tipo

#### 4.4. Resultados y discusión

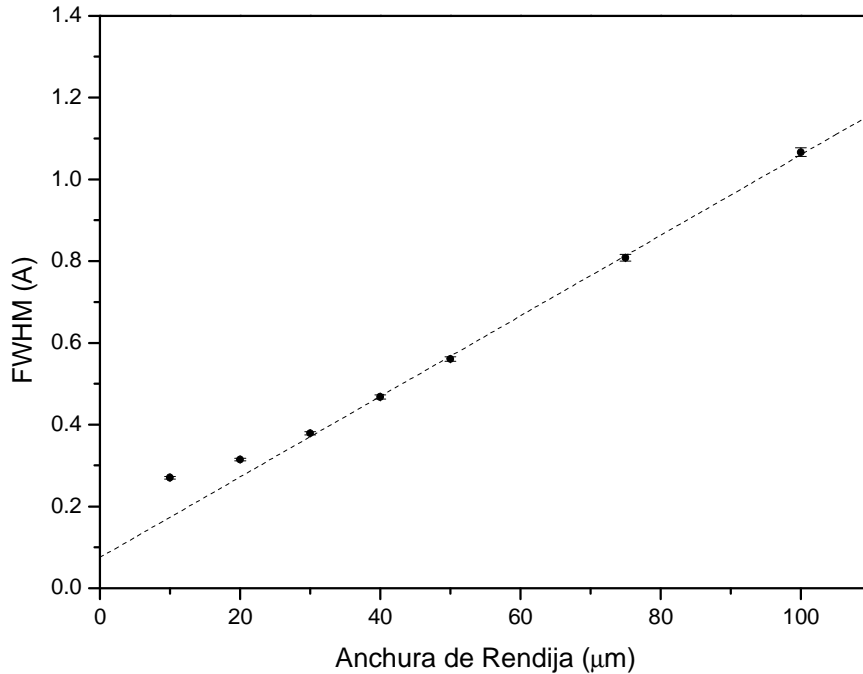
de perfil y se calcula la anchura a mitad de altura (denominado FWHM por sus siglas en inglés). La representación de este parámetro frente a la apertura de las rendijas del monocromador resulta en un comportamiento lineal creciente desde una apertura de 20  $\mu\text{m}$  hasta los valores máximos, como puede verse en la Figura 4.12. Sin embargo, para las aperturas menores la relación lineal se deteriora. Por ello para los experimentos con esta red de difracción se fijará la rendija en 20  $\mu\text{m}$  y se tomará el valor del FWHM en ese punto (0,10  $\text{\AA}$ ) como contribución instrumental al perfil de las líneas.



**Figura 4.12:** anchura a mitad de altura de las líneas medidas con la lámpara de mercurio para diferentes aperturas de las rendijas.

Se ha llevado a cabo un estudio equivalente para la red de difracción de 1200 líneas/mm utilizando la emisión de una lámpara de neón que se representa en la Figura 4.13. En este caso, puesto que se trata de una red con menos líneas, el ensanchamiento instrumental es mayor y la resolución más pobre. Por ejemplo para un ancho de rendija de 20  $\mu\text{m}$  se obtuvo un ensanchamiento de 0,30  $\text{\AA}$ , exactamente tres veces más que en el caso anterior. Para la adquisición y análisis de la línea de referencia  $\text{H}_{\alpha}$  (presente en 6532,8  $\text{\AA}$ ) se seleccionó la red

de difracción de 1200 líneas/mm y una apertura de rendija de 50  $\mu\text{m}$ , considerándose un ensanchamiento instrumental de 0,56  $\text{Å}$ .



**Figura 4. 13** anchura a mitad de altura de las líneas medidas con la lámpara de neón para diferentes aperturas de las rendijas.

#### 4.4.2. Caracterización del plasma: densidad y temperatura electrónica

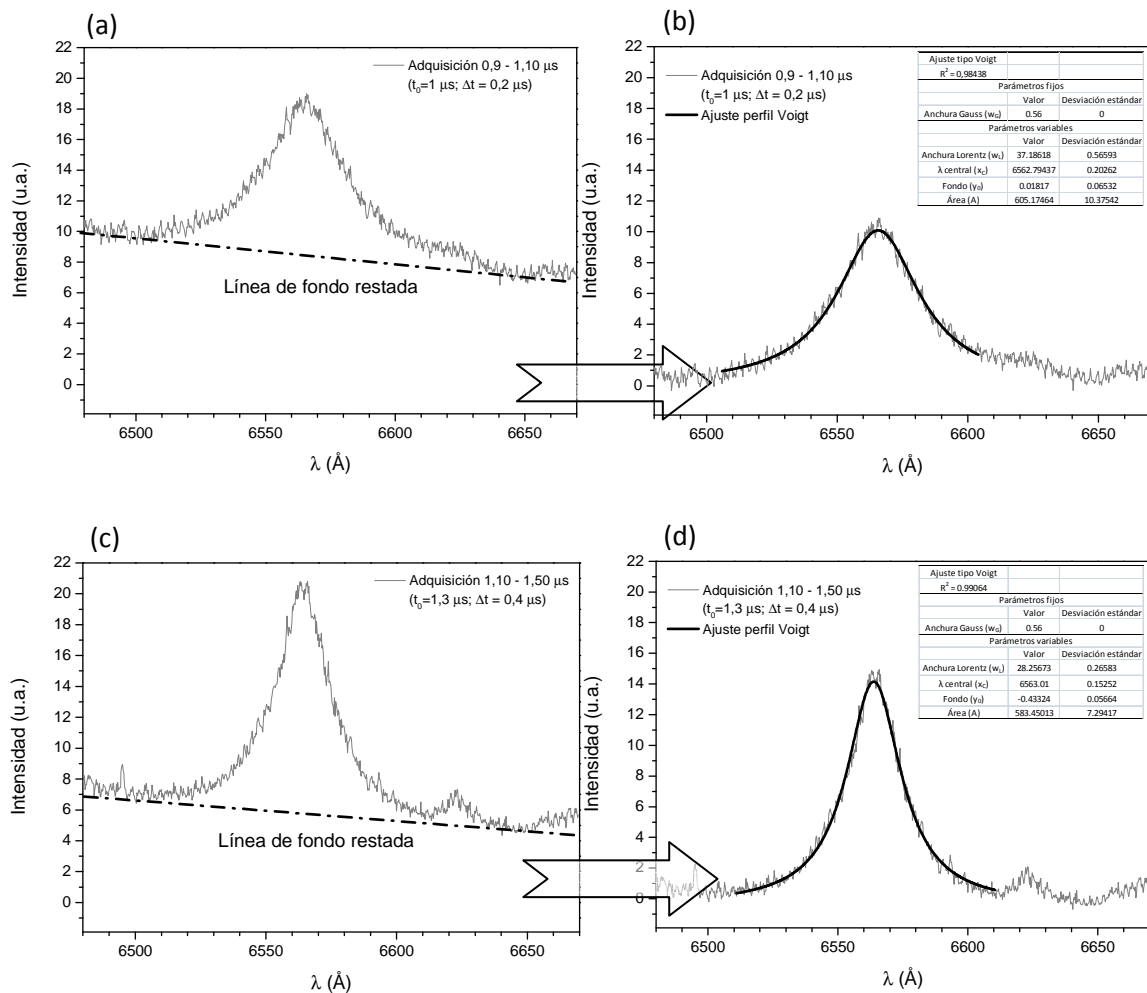
La densidad electrónica del plasma varía fuertemente con la evolución de éste, reduciéndose exponencialmente a medida que avanza su vida. La evolución de éste parámetro se estudia a través de los ensanchamientos Stark de la línea de referencia  $H_{\alpha}$  adquirida para diferentes ventanas temporales en una muestra que contiene un 10 % de hierro y un 90 % de cobre. Las adquisiciones se llevaron a cabo con la red de difracción de 1200 líneas/mm y a diferentes retardos comprendidos entre 0,84 y 6,3  $\mu\text{s}$ , variándose a su vez el tiempo de adquisición entre 0,12 y 2  $\mu\text{s}$ . Las ventanas de adquisición son más pequeñas en los instantes iniciales ya que el plasma cambia más bruscamente y si se escogiesen ventanas mayores se perdería información sobre su evolución.

Para el cálculo de los ensanchamientos Stark se ha utilizado un ajuste tipo Voigt de la línea referencia  $H_{\alpha}$ . Este tipo de ajustes se basan en la deconvolución de una componente gaussiana debida al ensanchamiento instrumental y una



#### 4.4. Resultados y discusión

componente lorentziana directamente relacionada con el ensanchamiento Stark de la línea, ya que estos dos ensanchamientos son los dominantes. De este modo, se fija la componente gaussiana (ensanchamiento instrumental calculada para la red de 1200 líneas/mm) y se ajusta la componente lorentziana que minimice el error cuadrático. A modo de ejemplo se representan en la Figura 4.14 los perfiles adquiridos para la línea de referencia en dos intervalos temporales diferentes (ventana temporal centrada en 1 y en 1,3  $\mu\text{s}$  respectivamente) junto con el ajuste obtenido a un perfil tipo Voigt. Para este ajuste se han tenido en cuenta los fondos del espectro, ligeramente desiguales a ambos lados de la línea de emisión. Al restar el fondo del espectro se obtiene una línea espectral con simetría sobre la que se calcula el ensanchamiento Stark. La resta de la línea de fondo se representa en los gráficos de la izquierda mientras que en los gráficos de la derecha se muestra el ajuste conseguido.



**Figura 4.14:** ajuste de la línea H $\alpha$  a un perfil de Voigt cuya componente gaussiana corresponde al ensanchamiento instrumental y la componente lorentziana corresponde al ensanchamiento Stark. Los gráficos (a) y (b) representan la adquisición en el intervalo 0,9 – 1,1  $\mu\text{s}$ , antes y después de la corrección del fondo respectivamente; los gráficos (c) y (d) representan la adquisición en el intervalo 1,1 – 1,5  $\mu\text{s}$ , antes y después de la corrección del fondo respectivamente

La línea  $H_{\alpha}$  adquirida en dos instantes de tiempo cercanos (solamente separados  $0,3 \mu\text{s}$ ) produce perfiles con un ensanchamiento Stark notablemente diferente,  $37,18 \text{ \AA}$  en la primera de las adquisiciones y  $28,25 \text{ \AA}$  en la segunda. La gran diferencia en perfiles tan cercanos se debe a que pertenecen a instantes iniciales del plasma, donde la evolución es más rápida.

Se realizaron ajustes similares en diferentes ventanas temporales a lo largo de la evolución del plasma. Se obtuvo en todos los casos un buen ajuste, con valores por encima de  $0,98$  en las desviaciones cuadráticas. Los valores obtenidos para el ensanchamiento Stark (componente lorentziana) en los diferentes instantes de tiempo estudiados para la adquisición de la línea referencia  $H_{\alpha}$  se muestran en la tabla 4.1.

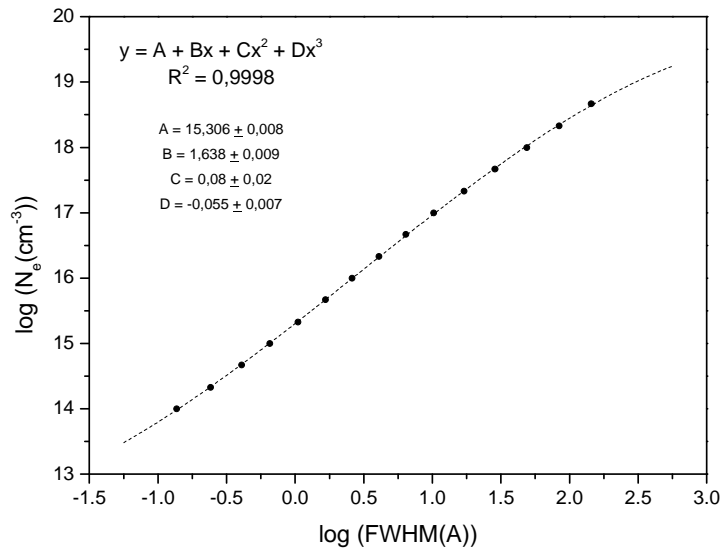
**Tabla 4.1:** ensanchamientos Stark calculados en el perfil de la línea de referencia en distintos intervalos temporales a lo largo de la evolución del plasma

Intervalo temporal ( $\mu\text{s}$ )	$t_0$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Delta t$ ( $\mu\text{s}$ )	Ensanchamiento Stark, $w_L$ ( $\text{\AA}$ )	Desviación estadística ( $\text{\AA}$ )
0,78 - 0,90	0,84	0,12	46,46	4,25
0,90 - 1,10	1,00	0,20	37,19	1,18
1,10 - 1,50	1,30	0,40	28,26	0,56
1,50 - 2,10	1,80	0,60	20,45	0,26
2,10-2,90	2,50	0,80	13,98	0,22
2,90 - 4,30	3,60	1,40	9,13	0,29
4,30 - 6,30	5,30	2,00	4,95	0,22

La línea  $H_{\alpha}$  se utiliza como referencia por ser una línea muy conocida y suficientemente ancha como para medirse su componente Stark sin dificultad. Además existen en la bibliografía tablas fiables que relacionan este ensanchamiento con la densidad electrónica del plasma. Concretamente en este trabajo se ha utilizado la base de datos publicada por Gigoso *et al.* [27] en donde se muestran los valores de los ensanchamientos Stark de varias líneas de hidrógeno de la serie Balmer y la serie Lyman. Estos resultados se obtuvieron mediante simulación para diferentes valores de temperatura y densidad electrónica, concordando satisfactoriamente con los resultados experimentales comparados. De esta referencia bibliográfica se extrajeron los valores apropiados de los ensanchamientos Stark y se representaron frente a las correspondientes

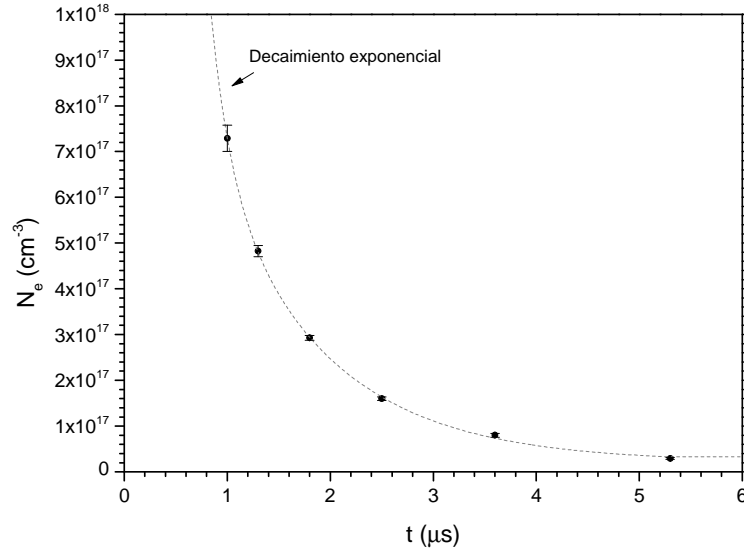
#### 4.4. Resultados y discusión

densidades electrónicas. Dicha representación, en sus valores logarítmicos, se muestra en la Figura 4.15 junto con su ajuste a un polinomio de grado 3.



**Figura 4.15:** relación entre densidad electrónica y ensanchamiento Stark de la línea de hidrógeno  $H\alpha$  según los datos extraídos de la referencia [27]

Basándonos en esta relación es posible calcular las densidades electrónicas del plasma inducido por láser que están relacionadas con los ensanchamientos Stark observados, los cuales se mostraron en la tabla 4.1. Dichas densidades electrónicas resultaron variar entre  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para los primeros instantes del plasma hasta unos  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en torno a los  $5 \mu\text{s}$  de retardo. La evolución mostró, como puede observarse en la Figura 4.16, un decaimiento exponencial. Las desviaciones presentadas para cada punto se obtuvieron mediante propagación de errores y se deben tanto al ajuste de los perfiles como a los errores de las tablas que relacionan la densidad electrónica con los ensanchamientos Stark.



**Figura 4.16:** densidad electrónica del plasma inducido por láser en diferentes tiempos desde la creación del plasma

La temperatura electrónica en cada instante del plasma inducido por láser se calcula a través de los diagramas de Boltzmann asumiendo que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (LTE). La asunción de equilibrio termodinámico local se justifica a través del criterio McWhirter [28-30] del que se ha hablado en el apartado 1.4.4 de la introducción de la presente Tesis y que se cumple dadas las condiciones de densidad electrónica y las líneas de emisión utilizadas. Además estudios previos realizados en el mismo laboratorio concluyeron el cumplimiento del LTE en condiciones similares a este plasma inducido por láser. [31]

Para el cálculo de la temperatura según los diagramas de Boltzmann son necesarias varias líneas de emisión de un mismo elemento, que provengan de diferentes niveles superiores y asegurarse de que en la medida de cada emisión se cumplen las condiciones de un plasma ópticamente delgado, es decir con una autoabsorción nula o despreciable. Para cada línea se ha seleccionado una muestra con una concentración concreta de hierro que asegure una autoabsorción menor del 10 %. Para la selección de las muestras se ha utilizado el método de las curvas de crecimiento. [25, 26] En términos generales este método consiste en el cálculo de la concentración del elemento que debería tener la muestra para que determinada línea presente una autoabsorción del 10 % y se calcula mediante los parámetros atómicos de cada línea de emisión. Una vez conocido este dato, se seleccionaría una muestra con un contenido del elemento menor que el calculado, presentando consecuentemente una menor autoabsorción.

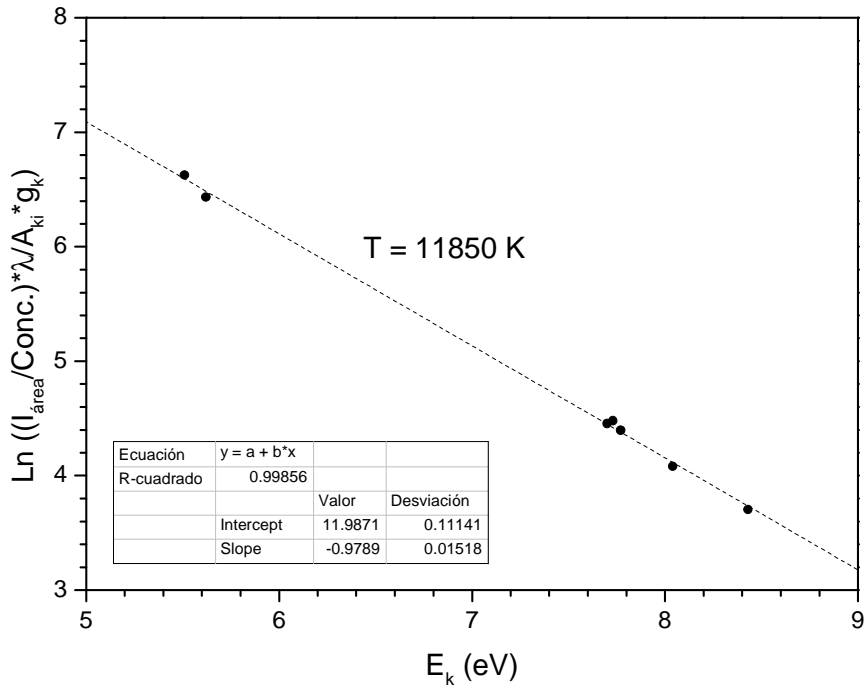
#### 4.4. Resultados y discusión

En la tabla 4.2 se muestran las siete líneas de hierro iónico utilizadas para el cálculo de la temperatura electrónica, sus niveles energéticos superiores y los parámetros atómicos necesarios (probabilidad de transición y degeneración del nivel superior), junto con la concentración para la cual se obtendría dicho 10 % de autoabsorción (magnitud denominada  $C_{10\%}$  calculada según las curvas de crecimiento) y por último la concentración utilizada por ser más cercana a la anterior en muestras disponibles, que se denomina simplemente  $C$ . Estas magnitudes se muestran con permiso de los autores principales [32] y no han sido calculadas en este trabajo por estar lejos de los objetivos planteados.

**Tabla 4. 2:** líneas de hierro iónico utilizadas para el cálculo de temperaturas electrónicas, energía ( $E_k$ ) y degeneración ( $g_k$ ) del nivel superior, probabilidad de transición ( $A_{ki}$ ), concentración calculada mediante las curvas de crecimiento ( $C_{10\%}$ ) y concentración de la muestra seleccionada. Parámetros atómicos obtenidos de la referencia [33]

$\lambda$ (Å)	E. nivel superior (eV)	$g_k$	$A_{ki}$ ( $\times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$C_{10\%}$	C muestra seleccionada (%Fe)
2664,66	8,04	10	1,91	2,05	2
2684,75	8,43	10	1,57	3,65	3
2743,20	5,62	4	1,97	0,55	0,5
2739,55	5,51	8	2,21	0,25	0,5
2753,29	7,77	12	1,89	1,35	1,5
2779,30	7,73	8	1	3,75	3
2783,69	7,7	10	1,06	2,85	3

Utilizando las concentraciones indicadas en la tabla anterior para cada una de las líneas de emisión del hierro iónico es posible construir diagramas de Boltzmann para así obtener el valor de la temperatura electrónica del plasma a partir de la pendiente de esta representación (ver apartado de la introducción). A modo de ejemplo en la Figura 4. 17 se presenta el diagrama de Boltzmann obtenido a partir de los espectros adquiridos entre 2,10 y 2,90  $\mu\text{s}$ . La intensidad de cada línea se toma como el área del pico dividido entre la concentración de hierro de la muestra utilizada. Con estos valores se ha obtenido una temperatura electrónica de unos 11850 K. Las temperaturas obtenidas a lo largo de la evolución del plasma están en un rango comprendido entre 15200 K en los primeros instantes hasta 11400 K en los últimos microsegundos de vida del plasma inducido por láser.



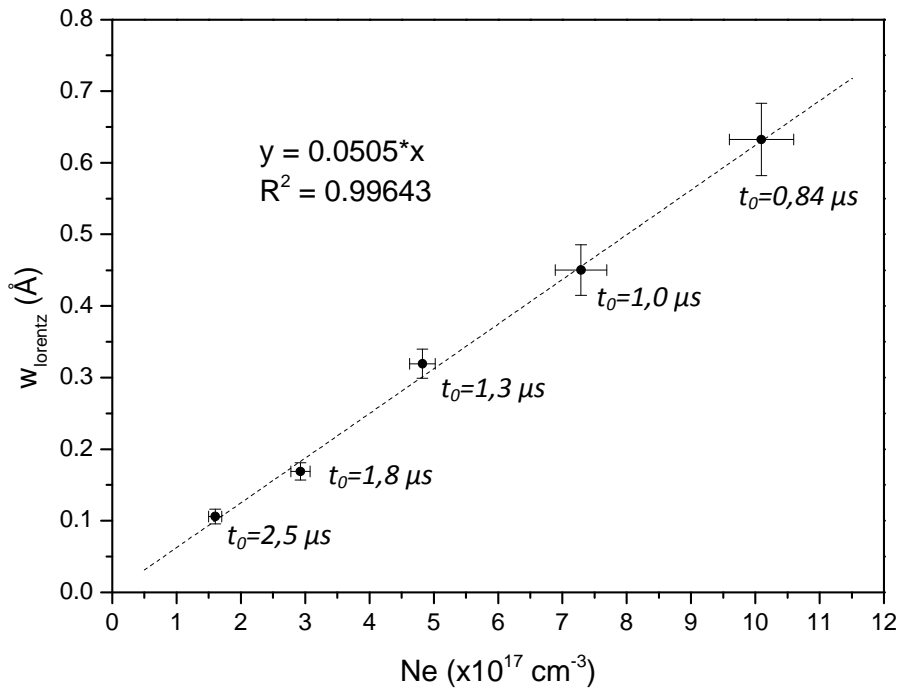
**Figura 4. 17:** diagrama de Boltzmann para el cálculo de la temperatura electrónica del plasma; en este caso se muestra el diagrama obtenido para el intervalo temporal entre 2,10 y 2,90  $\mu\text{s}$

#### 4.4.3. Cálculo del ensanchamiento Stark de líneas de hierro iónico

Para el cálculo de los ensanchamientos Stark de líneas de Fe II se han utilizado en cada caso las muestras con las concentraciones de hierro más apropiadas (aquellas para las que la autoabsorción es despreciable). Las dos primeras columnas de la Tabla 4.3 muestran las 10 líneas espectrales de Fe II seleccionadas para el cálculo del ensanchamiento Stark y el contenido de hierro en las muestras utilizadas en cada caso. Se llevó a cabo la medida de los espectros con la red de difracción de 3600 líneas/mm y una apertura de las rendijas del monocromador de 20  $\mu\text{m}$ . Bajo estas condiciones el ensanchamiento instrumental es de 0,10  $\text{\AA}$ . Estos análisis se repitieron 9 veces, se promediaron y finalmente se ajustó el perfil de las líneas en cada intervalo temporal. El método de ajuste fue equivalente al mostrado para la línea del hidrógeno, dejando fijo el ensanchamiento gaussiano como componente instrumental y ajustando la componente lorentziana como la correspondiente al ensanchamiento Stark.

#### 4.4. Resultados y discusión

Los valores obtenidos para los ensanchamientos Stark a lo largo de la evolución del plasma resultaron proporcionales a la densidad electrónica previamente calculada a través de la línea H. A modo de ejemplo, en la Figura 4.18 se muestra que el ensanchamiento de la línea Fe II 2783,69 Å es proporcional a la densidad electrónica medida a diferentes tiempos de retardo desde la formación del plasma LIBS. Además, se incluyen las desviaciones estadísticas debidas al ajuste y las procedentes del cálculo de las densidades electrónicas.



**Figura 4.18:** ensanchamiento Stark de la línea de Fe II 2783,69 Å frente a las densidades electrónicas correspondientes al instante de medida

La pendiente calculada del ajuste lineal de estos gráficos indicaría el ensanchamiento Stark de cada línea para una densidad electrónica de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La Tabla 4.3 muestra dichos ensanchamientos calculados para las diferentes líneas espectrales de hierro iónico y se comparan con los valores obtenidos por otros autores. El error en este cálculo se considera como la desviación estándar de la pendiente y se encuentra alrededor del 5 %.

**Tabla 4. 3:** ensanchamientos Stark calculados para una densidad electrónica de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  junto con otros cálculos previamente publicados. Cada línea se ha medido en las muestras indicadas en la segunda columna, que aseguran un valor despreciable de la autoabsorción.

$\lambda$ (Å)	% Fe utilizado	Ensanchamiento Stark calculado en este trabajo (Å) Incertidumbre $\pm 5\%$	Ensanchamiento Stark calculado en ref. [18] (Å)	Ensanchamiento Stark calculado en ref. [26] (Å)
2607.09	0.5	0.0394	0.046	
2611.87	0.5	0.0368	0.068	
2613.82	0.5	0.0384	0.042	
2664.66	2	0.0479		
2684.75	3	0.048		
2739.55	0.5	0.0534		0.07
2743.2	0.5	0.0515		
2753.29	1.5	0.0532		0.06
2779.3	3	0.0532		
2783.69	3	0.0505		



## 4.5. Conclusiones

En este capítulo se ha desarrollado satisfactoriamente un sistema de espectroscopía de ruptura inducida por láser de alta resolución compuesto por un sistema óptico de enfoque, un sistema óptico de recogida de luz del plasma y un sistema de análisis de los espectros de emisión. Para este último paso fue necesaria la implementación de un nuevo software que sincronizase cada disparo láser con la adquisición en cada instante del plasma y con el movimiento de la red de difracción, de manera que la señal espectral completa a lo largo de la evolución del plasma inducido por láser es adquirida para cada longitud de onda. Este tipo de sistema experimental adquiere y guarda la totalidad de las señales del plasma gracias al programa antes citado. Complementariamente el software permite promediar diferentes medidas, asegurándose una adecuada superposición de las líneas espectrales, y la selección de la ventana temporal que se desee mostrar y analizar. Las líneas de comandos completas se anexan a continuación de este capítulo.

El sistema desarrollado ha permitido una completa caracterización del plasma y la contribución a las bases de datos de parámetros Stark de varias líneas de Fe II. Para ello en primer lugar se han estudiado los ensanchamientos espectrales debidos al instrumental mediante una lámpara de mercurio y otra de neón. Una vez calculada la componente instrumental del ensanchamiento, se adquirió la línea  $H\alpha$  de la serie Balmer del hidrógeno. Esta línea es muy conocida y fácilmente relacionable con la densidad electrónica del plasma por ello se utiliza como línea referencia. Se ha calculado que el plasma inducido por láser utilizado en este trabajo posee una densidad electrónica de unos  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en sus instantes iniciales que decrece exponencialmente hasta  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en los tiempos más avanzados. La temperatura electrónica del plasma inducido por láser se calcula mediante la distribución de Boltzmann. Se han obtenido valores de la temperatura electrónica del plasma alrededor de los 15000 K en los instantes iniciales y hasta de 11000 K en los instantes finales, decreciendo exponencialmente en los instantes intermedios.

Una vez caracterizado el plasma se han adquirido diferentes regiones espectrales en búsqueda de varias líneas de Fe II. Se han utilizado muestras con concentraciones de hierro diferentes en cada caso, que aseguraron una autoabsorción despreciable (basándonos en el método de las curvas de crecimiento). Los ensanchamientos Stark de las líneas iónicas de hierro a lo largo de la evolución del plasma se pueden relacionar con los ensanchamientos de la línea referencia y, por tanto, con la densidad electrónica del plasma. De esta forma se proponen los parámetros Stark de varias líneas de hierro iónico para el diagnóstico de plasmas. En este trabajo se ha cubierto el vacío existente

en los datos publicados para el hierro, un elemento altamente importante en plasmas astrofísicos.

## 4.6. Bibliografía

1. J.D. Winefordner, I.B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B.W. Smith and N. Omenetto, "*Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry LIBS, a future super star*", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, **19**(9), 106.
2. D.W. Hahn and 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*", Applied spectroscopy, 2010, **64**(12),335.
3. D.W. Hahn and N. Omenetto, "*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*", Applied Spectroscopy, 2012. **66**(4).
4. M. Baudelet and B.W. Smith, "*The first years of laser-induced breakdown spectroscopy*", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, **28**(5), 624.
5. D.A. Cremers and L.J. Radziemski, "*Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*" 2006, Wiley.
6. C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga, "*Laser induced breakdown spectroscopy*" Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, **18**(3), 463.
7. H.R. Griem, "*Spectral line broadening by plasmas*", 1974, Academic Press.
8. N. Konjevic, "*Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines; Present status and applications*", Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 1999, **316**(6).
9. A. Lesage, "*Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms A critical review of selected data for the period 2001-2007*", New Astronomy Reviews, 2009, **52**(11-12), 471.
10. W.W. Jones, H.R. Griem, and J.R. Greig, "*Measurement and Calculation of Stark-Broadening Parameters for Resonance Lines of Singly Ionized Calcium and Magnesium*", Physical Review A, 1972, **5**(6), 2318.
11. G.A. Mooyoung, J.R. Greig, and H.R. Griem, "*Measurement of Stark Broadening of Resonance Lines of Neutral Argon and Neon*", Physical Review A, 1970, **2**(5), 1617.
12. W.T. Chiang and H.R. Griem, "*Measurements Of Stark-Broadening Of Ionized Silicon Lines From A Plasma*", Physical Review A, 1978, **18**(3), 1169.
13. E.J. Iglesias, J. Ghosh, R.C. Elton and H.R. Griem, "*Spectral-line width measurements in ArII from a laser-heated gas-puff plasma*", Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2006, **98**(1), 101.
14. H.R. Griem, "*Stark Broadening Of Isolated Spectral Lines From Heavy Elements In A Plasma*", Physical Review, 1962, **128**(2), 515.
15. H.R. Griem, "*Stark Broadening Of Neutral Helium Lines In A Plasma*", Physical Review, 1962, **125**(1), 177.

#### 4.6. Bibliografía

16. A.W. Allen, et al., *STARK-BROADENING MEASUREMENT AND CALCULATIONS FOR A SINGLY IONIZED ALUMINUM LINE*. Physical Review A, 1975. **11**(2): p. 477-479.
17. W.T. Chiang and H.R. Griem, "*Stark-Broadening Measurements Of Singly Ionized Silicon Lines In Dense-Plasmas*", Bulletin of the American Physical Society, 1977, **22**(9), 1174.
18. J. Puric, S. Djenize, A. Sreckovic, S. Bukvic, S. Pivalica and J. Labat, "*Stark Widths Of Singly-Ionized Iron Spectral-Lines*", Astronomy & Astrophysics Supplement Series, 1993, **102**(3), 607.
19. M.S. Dimitrijevic, "*Stark-Broadening Of Singly-Ionized Iron Spectral-Lines*", Astronomy & Astrophysics Supplement Series, 1995, **111**(3), 565.
20. R. Mayo, M. Ortiz, and M. Plaza, "*Measured Stark widths of several NiII spectral lines*", Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2008, **41**(9).
21. R. Mayo and M. Ortiz, "*Experimental stark widths of six UV lines of ZnII*", Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2008, **41**(22).
22. A. Alonso-Medina and C. Colon, "*Measured Stark widths of several Sn I and Sn II spectral lines in a laser-induced plasma*", Astrophysical Journal, 2008, **672**(2), 1286.
23. A. Alonso-Medina, "*Experimental determination of the Stark widths of PbI spectral lines in a laser-induced plasma*", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008. **63**(5), 598.
24. F. Bredice, F.O. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muñiz, H. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, "*Measurement of Stark broadening of MnI and MnII spectral lines in plasmas used for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2007, **62**(11), 1237.
25. J.A. Aguilera and C. Aragon, "*Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption*", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008, 784.
26. C. Aragon, F. Penalba, and J.A. Aguilera, "*Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma*", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2005, **60**(7-8), 879.
27. M.A. Gigoso and V. Cardenoso, "*New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics*", Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 1996. **29**(20), 4795.
28. R.W.P. McWhirter, "*Plasma Diagnostic Techniques (Pure and Applied Physics)*", R H Huddleston and S L Leonard
29. A.P. Thorne, "*Spectrophysics*", 1988, Chapman and Hall.
30. H.R. Griem, "*Plasma Spectroscopy*", 1964, McGraw-Hill.
31. J.A. Aguilera, and C. Aragon, "*Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison*

#### 4.6. Bibliografía

- of local and spatially integrated measurements*", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2004, **59**(12), 1861.
32. C. Aragon, P. Vega, and J.A. Aguilera, "*Stark width measurements of Fe II lines with wavelengths in the range 260-300 nm*", Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2011, **44**(5).
33. [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).









## ANEXO: Software desarrollado

A continuación se presentan las líneas de comandos pertenecientes al programa desarrollado para la sincronización, adquisición y análisis de datos en entorno Visual Basic. En primer lugar se definen todos los parámetros (comando “Dim”) y se incluyen tras una comilla las explicaciones de cada uno de los parámetros definidos. En otras palabras, el programa no tiene en cuenta los comentarios incluidos tras la comilla. Seguidamente se definen los diferentes botones y submenús incluidos en la pantalla principal.

### Definición de parámetros

Dim Nombre As String 'Nombre general del archivo que contiene los datos del osciloscopio  
Dim NArchivos As Integer 'Numero de archivos del osciloscopio  
Dim Datos(1 To 10000, 0 To 1000) As Single 'Matriz con todos los datos del osciloscopio  
Dim DatosT(0 To 1000, 0 To 10000) As Single  
Dim Tiempos(1 To 100, 1 To 2) 'Intervalo de tiempos seleccionado  
Dim Seleccion(0 To 10, 0 To 1000) As Single 'Matriz con los datos del intervalo de tiempos seleccionado  
Dim Numero As Integer 'numero de tiempos de integración (aparecerá en el archivo)  
Dim NumeroTotal As Long 'número total de datos en el archivo, debe ser menor de 32700, si no desbordamiendto  
Dim Start, PauseTime, Finish As Single 'para la pérdida de tiempo entre movimientos del monocromador  
Dim LandaInicial, LandaFinal As Single 'para el barrido monocromador  
Dim LandaActual As Single 'representa la longitud de onda actual cuando el motor no se mueve  
Dim NStep0 As Single 'pasos del motor  
Dim FNStep0 As String 'pasos del motor  
Dim Landa1, Landa2 As Single 'para los diversos movimientos de la red  
Dim Paso2 As Integer  
Dim FPaso2 As String  
Dim NombreArchivo As String 'nombre del archivo con los datos de la matriz y del archivo adjunto del barrido  
Dim Espectro1(0 To 1, 1 To 999)  
Dim Espectro2(0 To 1, 1 To 999)  
Dim Movimiento As Integer  
Dim Sentido As Integer

## ANEXO

Dim Iteracion As Integer  
Dim Nombre1 As String  
Dim Max As Integer, Min As Integer  
Dim Pasos As Integer  
Dim Factor As Integer 'este valor varía según la red que se está utilizando  
Dim InicioBarrido As Single 'Valores de las longitudes de onda en el barrido para traducir n°señal a long de onda  
Dim FinalBarrido As Single  
Dim PasoBarrido As Single  
Dim Longitudes(1 To 999) As Single 'Vector con los valores de la longitud de onda

### Definición de las rutinas

```
Private Sub Abrir_Click() 'Submenú: abrir un archivo
    Command1.Visible = True
    Label1.Visible = True
    Text1.Visible = True
    Text1.Text = Text12.Text
    Shape1.Visible = True
End Sub
```

```
Private Sub AbrirEspectro_Click() 'Submenú: abrir el espectro correspondiente
    Combo1.Visible = True
    Command3.Visible = True
    Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de integración"
    Shape2.Visible = True
End Sub
```

```
Private Sub BarridoMono_Click()
Dim LA As String

Shape3.Visible = True
Label8.Visible = True
Label9.Visible = True
Label10.Visible = True
Text7.Visible = True
Text8.Visible = True
Text9.Visible = True
Command4.Visible = True
```

```

Combo3.Text = "Red 1200"
If Combo3.Text = "Red 1200" Then
    Factor = 400
    ElseIf Combo3.Text = "Red 2400" Then
        Factor = 800
    ElseIf Combo3.Text = "Red 3600" Then
        Factor = 1200
End If

If Combo3.Text = "Red 1200" Then
    LandaActual = -88.68019 + 1.00267 * (NStep0 / Factor)
Else
    LandaActual = NStep0 / Factor 'factor 1200, 800 o 400 segun la red
End If

LA = Format (LandaActual, "0")
Label11.Visible = True
Text10.Visible = True
Text10.Text = LA
Command5.Visible = True

Label12.Visible = True
Label13.Visible = True
'Label14.Visible = True
Text12.Visible = True
Command6.Visible = True
'Text13.Visible = True
'Check1.Visible = True
Combo2.Text = "Trigger en Canal B"
Combo2.Visible = True
Combo3.Visible = True

End Sub

Private Sub CmdInic_Click()
Dim LA As String
Dim msj As String

'Inicializa las órdenes para el spex. Algunas sólo son necesarias tras encender el
panel spex

```

## ANEXO

'si es la primera vez que encendemos el monocromador después de un tiempo el espectrómetro tiene que contestar con \* a la pregunta que hay debajo, esto quiere decir que la comunicación se ha establecido.

```
MSComm1.Output = Chr(32)
```

```
PauseTime = 3
```

```
PerdidaTiempo
```

```
If MSComm1.CommEvent <> 2 Then
```

```
    msj = MsgBox("No se ha podido inicializar. Cerrar el programa y volver a  
encender el monocromador", 171, "Error inicialización")
```

```
    Exit Sub
```

```
End If
```

```
'Stop
```

```
'inicialmente pone el sistema en Boot
```

```
MSComm1.Output = Chr(247)
```

```
PerdidaTiempo
```

```
If MSComm1.CommEvent <> 2 And MSComm1.CommEvent <> 1 Then
```

```
    msj = MsgBox("No se ha podido inicializar. Cerrar el programa y volver a  
encender el monocromador", 171, "Error inicialización")
```

```
    Exit Sub
```

```
End If
```

```
'cambia el sistema de Boot a Main
```

```
MSComm1.Output = "O2000" + Chr(0)
```

```
PerdidaTiempo
```

```
If MSComm1.CommEvent <> 2 And MSComm1.CommEvent <> 1 Then
```

```
    msj = MsgBox("No se ha podido inicializar", 171, "Error inicialización")
```

```
    Exit Sub
```

```
End If
```

```
MSComm1.Output = " "
```

```
PerdidaTiempo
```

```
If MSComm1.CommEvent <> 2 And MSComm1.CommEvent <> 1 Then
```

```
    msj = MsgBox("No se ha podido inicializar", 171, "Error inicialización")
```

```
    Exit Sub
```

```
End If
```

'Stop

'la siguiente orden es para inicializar en motor, sólo es necesaria después de apagar el monocromador

MSComm1.Output = "A"

PerdidaTiempo

If MSComm1.CommEvent <> 2 And MSComm1.CommEvent <> 1 Then

msj = MsgBox("No se ha podido inicializar", 171, "Error inicialización")

Exit Sub

End If

'lee el paso en el que está el monocromador

Open "c:\PicoSpec\Spex.txt" For Input As #1

Input #1, NStep0

FNStep0 = Format(NStep0, "0")

'calibración en steps del motor

MSComm1.Output = "G0," + FNStep0 + Chr(13)

Close #1

If MSComm1.CommEvent <> 2 Then

msj = MsgBox("No se ha podido inicializar", 171, "Error inicialización")

Exit Sub

End If

Combo3.Text = "Red 1200"

If Combo3.Text = "Red 1200" Then

Factor = 400

ElseIf Combo3.Text = "Red 2400" Then

Factor = 800

ElseIf Combo3.Text = "Red 3600" Then

Factor = 1200

End If

If Combo3.Text = "Red 1200" Then

LandaActual = -88.68019 + 1.00267 \* (NStep0 / Factor)

Else

LandaActual = NStep0 / Factor 'factor 1200, 800 o 400 según la red

End If

```

LA = Format(LandaActual, "0")
Label7.Visible = True
Label11.Visible = True
Text10.Visible = True
Text10.Text = LA
Command5.Visible = True
Combo3.Visible = True
'cuando se enciende el monocromador se pone por defecto el espejo en posicion
frontal, lo ponemos en lateral
MSComm1.Output = "e0" + Chr$(13)
PauseTime = 1
PerdidaTiempo
End Sub

```

```

Private Sub Combo1_Click() 'Elección de el/los tiempo/s de integración
Picture2.Cls 'borra los gráficos anteriores
    If Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de integración" Then
        Label4.Visible = True
        Label5.Visible = True
        Text4.Visible = True
        Text5.Visible = True
        Label6.Visible = False
        Text6.Visible = False
    ElseIf Combo1.Text = "Seleccionar varios tiempos de integración" Then
        Label6.Visible = True
        Text6.Visible = True
        Label4.Visible = False
        Label5.Visible = False
        Text4.Visible = False
        Text5.Visible = False
    End If
End Sub

```

```

Private Sub Combo3_Click()
Dim LA As String

If Combo3.Text = "Red 1200" Then
    Factor = 400
ElseIf Combo3.Text = "Red 2400" Then

```

## ANEXO

```
Factor = 800
Elseif Combo3.Text = "Red 3600" Then
    Factor = 1200
End If

If Combo3.Text = "Red 1200" Then
    LandaActual = -88.68019 + 1.00267 * (NStep0 / Factor)
Else
    LandaActual = NStep0 / Factor 'factor 1200, 800 o 400 segun la red
End If

LA = Format(LandaActual, "0")
Text10.Text = LA
End Sub

Private Sub Command1_Click() 'Botón Ok para abrir archivos
    Dim NombreFichero As String
    Dim Matriz As String
    Dim i As Integer
    Dim j As Integer
    Dim k As Integer
    Dim kk As String
    'Dim Pasos As Integer

    Nombre = Text1.Text
    NombreFichero = "D:\PicoScope\" + Mid(Nombre, 1, 8) + ".barrido"
    Matriz = "D:\PicoScope\" + Nombre + ".Matriz"

    Open Matriz For Input As #1

    Line Input #1, kk 'quitar la linea de los titulos
    j = 1
    For j = 1 To 2
        If j = 1 Then
            Input #1, NumeroTotal
        Else
            Input #1, NArchivos
        End If
    Next j

    j = 1
```

## ANEXO

```
For j = 1 To 2
    Line Input #1, kk
Next j

i = 0
k = 0
For i = 0 To NArchivos - Max - Abs(Min) 'datos de la matriz
    For k = 0 To NumeroTotal
        Input #1, DatosT(i, k)
    Next k
Next i
Close #1

Grafico
End Sub

Public Sub EntradaDatos() 'Subrutina: cargar los archivos abiertos en la
matriz datos
    Dim NombreFich As String
    Dim kk As String
    Dim i, j, k As Integer
    Dim Matriz As String

    For k = 1 To NArchivos
        If NArchivos >= 100 Then
            If k < 10 Then 'el nombre del fichero cambia segun el numero de
archivos pero la variable Nombre que nosotros introducimos permanece
                NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "_" + "00" + CStr(k)
+ ".CSV"
                Open NombreFich For Input As #1
            ElseIf k >= 10 Then
                If k < 100 Then 'OJO está pensado para abrir entre 100 y 999
archivos
                    NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "_" + "0" +
CStr(k) + ".CSV"
                    Open NombreFich For Input As #1
                ElseIf k >= 100 Then
                    NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "_" + CStr(k) +
".CSV"
                    Open NombreFich For Input As #1
                End If
            End If
        End If
    Next k
End Sub
```



## ANEXO

```
ElseIf NArchivos < 100 Then
    If k < 10 Then 'el nombre del fichero cambia segun el numero de
archivos pero la variable Nombre que nosotros introducimos permanece
        NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "_" + "0" + CStr(k)
+ ".CSV"
        Open NombreFich For Input As #1
    ElseIf k >= 10 Then
        NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "_" + CStr(k) +
".CSV"
        Open NombreFich For Input As #1
    End If
End If

For i = 1 To 3
    Line Input #1, kk 'quitar las 3 primeras lineas de cada archivo
Next i

'Stop
If k = 1 Then
    NumeroTotal = 0
    Do While EOF(1) = "Falso"
        'Stop
        NumeroTotal = NumeroTotal + 1
        If Combo2.Text = "Trigger en Canal EXT" Then
            Input #1, Datos(NumeroTotal, 0), Datos(NumeroTotal, 1)
        ElseIf Combo2.Text = "Trigger en Canal B" Then
            Input #1, Datos(NumeroTotal, 0), Datos(NumeroTotal, 1), kk
        End If
    Loop
Else
    'Lo cambio para poder disparar con el canal B, despreciando la columna que se
graba para este (el qswitch)
    If Combo2.Text = "Trigger en Canal EXT" Then
        For i = 1 To NumeroTotal 'número de datos por señal, nº columnas
matriz (antes eran las filas matriz)
            For j = 1 To 2 'indica las dos FILAS (antes columnas): el tiempo y
el voltaje
                If j = 1 Then Input #1, kk Else Input #1, Datos(i, k)
            'despreciamos el tiempo en el resto de archivos
            Next j
        Next i
    End If
```

## ANEXO

```
If Combo2.Text = "Trigger en Canal B" Then
'If Check1.Value = 1 Then
    For i = 1 To NumeroTotal 'número de datos por señal (filas matriz)
        For j = 1 To 3 'indica las TRES columnas: el tiempo y la señal de
los 2 canales
            If j = 1 Then
                Input #1, kk 'despreciamos el tiempo
            ElseIf j = 2 Then
                Input #1, Datos(i, k)
            ElseIf j = 3 Then
                Input #1, kk 'despreciamos el qswitch
            End If
        Next j
    Next i
End If
Close #1

Next k
```

'Transponer la matriz para que las longitudes de onda esten en la primera columna

```
For i = 0 To NArchivos 'filas matriz
    For j = 0 To NumeroTotal 'columnas matriz
        If i = 0 And j = 0 Then
            DatosT(i, j) = 0
        ElseIf j = 0 And i <> 0 Then
            DatosT(i, j) = Longitudes(i)
        Else
            DatosT(i, j) = Datos(j, i)
        End If
    Next j
Next i
```

```
Matriz = "D:\PicoScope\" + Nombre + ".Matriz"
Open Matriz For Output As #1
```

```
Write #1, "Numero de tiempos (columnas) , numero de longitudes de onda
(filas)"
```

## ANEXO

Write #1, NumeroTotal, NArchivos

Write #1, '2 lineas vacias antes de los datos de la matriz

Write #1,

For i = 0 To NArchivos 'datos de la matriz

For k = 0 To NumeroTotal

If k <> NumeroTotal Then

Write #1, DatosT(i, k),

ElseIf k = NumeroTotal Then

Write #1, DatosT(i, k)

End If

Next k

Next i

Close #1

End Sub

Public Sub Grafico() 'Grafico de la señal del osciloscopio

Dim i As Long

Dim j As Integer, k As Integer, z As Integer

Dim MaxV As Single, MinV As Single 'definimos el valor maximo y minimo en la vertical

Dim MaxH As Single, MinH As Single 'definimos el valor maximo y minimos en la horizontal

Dim Señal As Integer 'señal dibujada en el grafico

Dim Paso1 As Integer 'Paso2 As Integer

'Dim FPaso2 As String

If Text3.Visible = False Then

Señal = 2 'dibujara por defecto la señal 2 si no se escoge una en particular

ElseIf Text3.Visible = True Then

Señal = Text3.Text 'dibuja la señal escogida

End If

For i = 1 To NumeroTotal 'bucle para conseguir el valor maximo y minimo en la vertical

If DatosT(Señal, i) > MaxV Then

MaxV = DatosT(Señal, i)

ElseIf DatosT(Señal, i) < MinV Then

```

        MinV = DatosT(Señal, i)
    End If
'Stop
    Next i
'Stop
    If Abs(MaxV - Abs(MinV)) < 1 Then
        MinV = -1
        MaxV = 1
    End If

    MaxH = DatosT(0, NumeroTotal)
    MinH = -1
    'MinH = Datos(1, 0)

    Picture1.Cls 'Borra los graficos anteriores
    Picture1.ScaleTop = MaxV '+MaxV 'ScaleTop y ScaleLeft fijan el punto de
    arriba a la izquierda
    Picture1.ScaleLeft = MinH + (MinH * 0.1)
    Picture1.ScaleHeight = ((MaxV - MinV) * 1.2) * (-1) '-1 para cambiar las
    coordenadas (0 abajo a la izquierda y no arriba)
    Picture1.ScaleWidth = (MaxH - MinH) * 1.1 'fijamos las dimensiones
    (número de unidades) con scaleheight y scalewidth
    Picture1.Line (MinH, 0)-(MaxH, 0), QBColor(7) 'eje horizontal

'para dibujar una cuadrícula de 20 líneas verticales y 5 horizontales
If Abs(MaxV - Abs(MinV)) >= 5 Then
    Paso1 = Abs(MinV / 5)
    For k = MinV To 0 Step Paso1 'lineas horizontales
        Picture1.Line (MinH, k)-(MaxH, k), QBColor(7)
    Next
End If

    Paso2 = Abs(MaxH / 20)
    For z = 0 To MaxH Step Paso2 'lineas verticales
        Picture1.Line (z, MinV + MinV * 0.1)-(z, MaxV + MaxV * 0.1),
QBColor(7)
    Next

    FPaso2 = Format(Paso2, "0")
    Text11.Text = "ESCALA HORIZONTAL " + FPaso2 + "us/division"

```

## ANEXO

```
Text11.Visible = True
Command7.Visible = True
Command8.Visible = True

Picture1.Line (0, MinV + MinV * 0.1)-(0, MaxV + MaxV * 0.1) 'eje vertical

Picture1.Print 0

For i = 1 To NumeroTotal 'limitado a 32768 puntos

    Picture1.Line (DatosT(0, i), DatosT(Señal, i))-(DatosT(0, i + 1),
DatosT(Señal, i + 1))
    Next i

'Para que las líneas de los tiempos escogidos salgan en el grafico aunque
cambemos la señal representada
If Combo1.Visible = True And Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de
integracion" Then
    UnTiempo
End If

End Sub

Private Sub Command10_Click()
'Apagar las lámparas flash del láser
MSComm2.Output = "S" + Chr(13) + Chr(10)
End Sub

Private Sub Command2_Click() 'Botón Ok para elegir entre todas las señales
del osciloscopio
    Dim i As Long
    Dim k As Integer, z As Integer
    Dim SeñalElegida As Integer
    SeñalElegida = CInt(Text3.Text)
    Dim MaxV As Single, MinV As Single 'definimos el valor maximo y minimo
en la vertical
    Dim MaxH As Single, MinH As Single 'definimos el valor maximo y minimo
en la horizontal
    Dim Paso1 As Integer, Paso2 As Integer

    For i = 1 To NumeroTotal 'bucle para conseguir el valor maximo y minimo
en la vertical
```

## ANEXO

If DatosT(SeñalElegida, i) > MaxV Then 'en este caso debe dibujar la señal elegida

MaxV = DatosT(SeñalElegida, i)

ElseIf DatosT(SeñalElegida, i) < MinV Then

MinV = DatosT(SeñalElegida, i)

End If

Next i

If Abs(MaxV - Abs(MinV)) < 1 Then

MinV = -1

MaxV = 1

End If

'MaxH = Datos(NumeroTotal, 0)

'MinH = Datos(1, 0)

'elegimos el valor maximo de la horizontal segun la escala

Paso2 = Val(FPaso2)

MaxH = Paso2 \* 20

MinH = -1

Grafico

'Lo siguiente no hace falta si redireccionamos directamente a la subrutina grafico pero de esta forma se dibujara la señal con la escala en la que salia la anterior

Picture1.Cls 'Borra los graficos anteriores

Picture1.ScaleTop = MaxV + MaxV \* 0.1 'ScaleTop y ScaleLeft fijan el punto de arriba a la izquierda

Picture1.ScaleLeft = MinH + (MinH \* 0.1)

Picture1.ScaleHeight = ((MaxV - MinV) \* 1.2) \* (-1) '-1 para cambiar las coordenadas (0 abajo a la izquierda y no arriba)

Picture1.ScaleWidth = (MaxH - MinH) \* 1.1 'fijamos las dimensiones (numero de unidades) con scaleheight y scalewidth

Picture1.Line (MinH, 0)-(MaxH, 0), QBColor(7) 'eje horizontal

Picture1.Line (0, MinV)-(0, MaxV + MaxV \* 0.1), QBColor(7) 'eje vertical

For i = 1 To NumeroTotal - 1

Picture1.Line (DatosT(0, i), DatosT(SeñalElegida, i))-(DatosT(0, i + 1), DatosT(SeñalElegida, i + 1))

Next i

## ANEXO

```
'para dibujar una cuadrícula de 20 líneas verticales y 5 horizontales
If Abs(MaxV - Abs(MinV)) >= 5 Then
Paso1 = Abs(MinV / 5)
  For k = MinV To 0 Step Paso1 'lineas horizontales
    Picture1.Line (MinH, k)-(MaxH, k), QBColor(7)
  Next
End If
  For z = 0 To MaxH Step Paso2 'lineas verticales
    Picture1.Line (z, MinV + MinV * 0.1)-(z, MaxV + MaxV * 0.1),
QBColor(7)
  Next
'Stop
FPaso2 = Format(Paso2, "0")
Text11.Text = "ESCALA HORIZONTAL " + FPaso2 + "us/division"
Text11.Visible = True
Command7.Visible = True
Command8.Visible = True

Picture1.Line (0, MinV + MinV * 0.1)-(0, MaxV + MaxV * 0.1) 'eje vertical

Picture1.Print 0

'Para que las líneas que indican el intervalo de tiempo escogido sigan saliendo
cuando cambiamos la señal representada
If Combo1.Visible = True And Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de
integracion" Then
  UnTiempo
End If

End Sub

Private Sub Command3_Click() 'Botón Ok para aceptar la selección de
tiempo/s de integración
  If Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de integracion" Then
    UnTiempo
  ElseIf Combo1.Text = "Seleccionar varios tiempos de integracion" Then
    VariosTiempos
  End If
End Sub

Private Sub Command4_Click()
```

Dim A As String 'factor en pasos  
Dim y As String  
Dim cadena As String  
Dim velred As Single 'velocidad de la red  
Dim StepInic, StepFin As Single 'pasos del motor  
Dim VelBarrido As Single 'velocidad introducida  
Dim msj As String 'mensaje de error  
Dim LA As String  
Dim FrecuenciaLaser As Single  
Dim Barrido As Single  
Dim TiempoBarrido As Single  
Dim Disparos As Single  
Dim FTiempoBarrido As String  
Dim FDisparos As String  
Dim k As Single  
Dim Fk As String  
Dim ArchivoAdjunto As String  
Dim LandaInicialReal As Single  
Dim LandaFinalReal As Single

LandaInicialReal = Val(Text7.Text) 'con el comando Val se convierte una  
cadena de caracteres en un numero

LandaFinalReal = Val(Text8.Text)

VelBarrido = Val(Text9.Text)

If Combo3.Text = "Red 1200" Then

    LandaInicial = (LandaInicialReal + 88.68019) / 1.00267

    LandaFinal = (LandaFinalReal + 88.68019) / 1.00267

Else

    LandaInicial = LandaInicialReal

    LandaFinal = LandaFinalReal

End If

FrecuenciaLaser = 20 'la frecuencia del laser es de 20 Hz, por lo tanto el  
osciloscopio se dispara cada 0,05 s

Barrido = Abs(LandaFinal - LandaInicial) 'cantidad de amstrongs que  
queremos recorrer

TiempoBarrido = Barrido / VelBarrido 'segundos necesarios para realizar el  
barrido



## ANEXO

FTiempoBarrido = Format(TiempoBarrido, "0") 'cambiamos el formato de la variable que indica el tiempo de barrido

Disparos = TiempoBarrido \* FrecuenciaLaser 'numero de señales que debemos recoger en el osciloscopio

FDisparos = Format(Disparos, "0") 'cambiamos el formato de la variable que indica la cantidad de señales

'se crea un archivo donde se guardan parametros del barrido

If Text12.Text <> "" Then

    NombreArchivo = Mid(Text12.Text, 1, 8) 'solo utilizamos los primeros caracteres, así también valdrá para el archivo promedio

    ArchivoAdjunto = "D:\PicoScope\" + NombreArchivo + ".Barrido"

    Open ArchivoAdjunto For Output As #1

    Write #1, "Longitud de onda inicial"

    Write #1, LandaInicialReal

    Write #1, "Longitud de onda final"

    Write #1, LandaFinalReal

    Write #1, "Numero de señales adquiridas"

    Write #1, Disparos

    Close #1

End If

'Debido a la adquisición del osciloscopio el barrido no puede durar más de 50 segundos

If TiempoBarrido > 50 Then

    msj = MsgBox("El barrido es demasiado largo; disminuir la distancia entre las longitudes de onda inicial y final del barrido o aumentar la velocidad.")

    Exit Sub

End If

StepInic = LandaInicial \* Factor '1200 es el factor de la red de 3600 (1200 pasos/amstrong) si la red es de 1200 el factor es 400 (400 pasos/amstrong)

StepFin = LandaFinal \* Factor '1200 o 400 dependiendo de la red

velred = VelBarrido \* Factor '1200 o 400 dependiendo de la red

'mensajes de error de velocidad

If velred < 1000 Then

    msj = MsgBox("La velocidad demasiado pequeña", 171, "Error velocidad")

    Exit Sub

End If

## ANEXO

```
If velred > 36000 Then
    msj = MsgBox("La velocidad demasiado grande", 171, "Error velocidad")
    Exit Sub
End If
```

'si la longitud inicial del barrido dista mas de 150 A de la longitud actual, el monocromador hace el barrido en una longitud de onda erronea por falta de tiempo para moverse

```
If Abs(LandaActual - LandaInicial) > 100 Then
    msj = MsgBox("Longitud inicial del barrido demasiado lejos de longitud
actual; cambiar longitud actual antes del barrido", 171, "Error longitud onda")
    Exit Sub
End If
```

'primer movimiento: de la longitud actual a la inicial-50 A, a velocidad máxima (este primer movimiento es para que la reproducibilidad sea buena)

```
Landa1 = NStep0
Landa2 = StepInic - 60000
velred = 10000
```

'antes de mover comprobamos que los parámetros son asequibles al monocromador

```
If Landa1 < 0 Or Landa2 < 0 Then
    msj = MsgBox("la longitud de onda no puede ser menor que 0", 171,
"Error longitud onda")
    Exit Sub
End If
```

```
If Landa1 > 6000000 Or Landa2 > 6000000 Then
    msj = MsgBox("la longitud de onda no puede ser tan grande", 171, "Error
longitud onda")
    Exit Sub
End If
```

MoverRed Landa1, Landa2, velred 'direccionamos a la subrutina de movimiento de red

'Segundo movimiento de la red de la longitud inicial-50 A a longitud inicial, a velocidad maxima

```
Landa1 = StepInic - 60000
Landa2 = StepInic
velred = 10000
```

## ANEXO

```
'antes de mover comprobamos que los parámetros son asequibles al
monocromador
  If Landa1 < 0 Or Landa2 < 0 Then
    msj = MsgBox("la longitud de onda no puede ser menor que 0", 171,
"Error longitud onda")
    Exit Sub
  End If

  If Landa1 > 6000000 Or Landa2 > 6000000 Then
    msj = MsgBox("la longitud de onda no puede ser tan grande", 171, "Error
longitud onda")
    Exit Sub
  End If

'Con el segundo movimiento se encienden las lamparas
MSComm2.Output = "A" + Chr(13) + Chr(10)

MoverRed Landa1, Landa2, velred

'Tercer movimiento, barrido desde la landa inicial hasta la final a la velocidad
seleccionada
  Landa1 = StepInic
  Landa2 = StepFin
  velred = VelBarrido * Factor '1200 pasos/A factor de la red de 3600 400
pasos/A factor de la red de 1200
'antes de mover comprobamos que los parámetros son asequibles al
monocromador
  If Landa1 < 0 Or Landa2 < 0 Then
    msj = MsgBox("la longitud de onda no puede ser menor que 0", 171,
"Error longitud onda")
    Exit Sub
  End If

  If Landa1 > 6000000 Or Landa2 > 6000000 Then
    msj = MsgBox("la longitud de onda no puede ser tan grande", 171, "Error
longitud onda")
    Exit Sub
  End If

'Antes de comenzar el barrido le decimos al usuario los parametros que debe
utilizar en el programa del osciloscopio
```

## ANEXO

'Una vez elegidos los parametros en el osciloscopio se pulsa aceptar, a continuacion se encendera el laser y comenzara el barrido.

```
msj = MsgBox("Escoger en el programa PicoScope el trigger modo RAPID con  
" + FDisparos + " señales y pulsar aceptar para comenzar el barrido. El barrido  
durará " + FTiempoBarrido + " segundos.")
```

```
'k = Disparos / 10
```

```
'Fk = Format(k, "0")
```

```
'MSComm2.Output = "Q000199" + Chr(13) + Chr(10)
```

```
'MSComm2.Output = "CC" + Chr(13) + Chr(10)
```

```
'MSComm2.Output = "QE" + Chr(13) + Chr(10)
```

```
'barrido
```

```
MoverRed Landa1, Landa2, velred
```

```
Inicializ
```

```
If Combo3.Text = "Red 1200" Then
```

```
    Factor = 400
```

```
ElseIf Combo3.Text = "Red 2400" Then
```

```
    Factor = 800
```

```
ElseIf Combo3.Text = "Red 3600" Then
```

```
    Factor = 1200
```

```
End If
```

```
If Combo3.Text = "Red 1200" Then
```

```
    LandaActual = -88.68019 + (NStep0 / Factor) * 1.00267
```

```
Else
```

```
    LandaActual = NStep0 / Factor 'factor 400, 800 o 1200 segun la red
```

```
End If
```

```
LA = Format(LandaActual, "0")
```

```
Label11.Visible = True
```

```
Text10.Visible = True
```

```
Text10.Text = LA
```

```
Command5.Visible = True
```

```
Command10.Visible = True
```

```
End Sub
```

```
Private Sub MoverRed(Landa1, Landa2, velred)
```

## ANEXO

```
Dim FNStep As String
Dim NVelRed As Integer
Dim FNVelRed As String
Dim filenum As Integer
Dim Ret As Integer 'Tiempo añadido para que a la red le dé tiempo a moverse
Dim Step As Single
Dim nStep As Single
Dim Barrido As Integer
Dim lugarGrab As String
```

```
filenum = FreeFile
lugarGrab = "c:\PicoSpec\Spex.txt"
Step = Landa2 - Landa1 'definimos Step como la diferencia de landas
nStep = Int(Step) 'convertimos Step en entero
FNStep = Format(Step, "0") 'cambia el formato de la variable Step
FNVelRed = Format(velred, "0") 'cambia el formato de la bvariable velred
```

'es necesario introducir dos comandos para el movimiento de la red; el primero envía los datos acerca de

'la velocidad a la que se va a mover la red, el segundo mueve la red un número de pasos determinados

```
MSComm1.Output = "B0,100," + FNVelRed + ",200" + Chr(13) 'fijar la
velocidad (manual)
```

```
MSComm1.Output = "F0," + FNStep + Chr(13) 'mover el motor un numero
de pasos determinado
```

'esperar el tiempo necesario para que se mueva

```
If Abs(Step) > 100000 Then Ret = 15
If Abs(Step) = 100000 Then Ret = 15
If 10000 < Abs(Step) < 100000 Then Ret = 5
If Abs(Step) = 10000 Then Ret = 2
If Abs(Step) < 10000 Then Ret = 2
```

PauseTime = Abs(nStep / velred) + Ret 'tiempo de espera para que el motor se mueva

```
If Barrido = 1 Then
    PauseTime = 0
End If
```

PerdidaTiempo 'redireccionamos a la perdida de tiempo

## ANEXO

```
Open lugarGrab For Output As #1
  Write #1, Landa2
Close #1

End Sub

Private Sub Command5_Click()
  Dim LandaIr As Single
  Dim LandaIrReal As Single
  Dim StepIr As Single
  Dim velred As Single
  Dim msj As String

  LandaIrReal = Val(Text10.Text)
  If Combo3.Text = "Red 1200" Then
    LandaIr = (LandaIrReal + 88.68019) / 1.00267
  Else
    LandaIr = LandaIrReal
  End If

  StepIr = LandaIr * Factor 'factor 1200, 800 o 400 segun la red

  If StepIr > 6000000 Then
    msj = MsgBox("longitud de onda demasiado grande", 171, "Error longitud
onda")
    Exit Sub
  End If

  Landa1 = NStep0
  Landa2 = StepIr
  velred = 20000

  MoverRed Landa1, Landa2, velred
  Inicializ

  If Combo3.Text = "Red 1200" Then
    LandaActual = (NStep0 / Factor) * 1.00267 - 88.68019 'factor 1200 o 400
segun la red
  Else
    LandaActual = NStep0 / Factor
  End If
```

```
Text10.Text = LandaActual
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command6_Click()
```

```
Dim NombreFichero As String
```

```
Dim NombreFich As String
```

```
Dim kk As String
```

```
Dim i As Integer
```

```
Dim k As Integer
```

```
Nombre = Text12.Text
```

```
NombreFichero = "D:\PicoScope\" + Mid(Text12, 1, 8) + ".barrido"
```

```
Open NombreFichero For Input As #1
```

```
i = 1
```

```
For i = 1 To 6
```

```
    If i = 1 Or i = 3 Or i = 5 Then 'quitamos las lineas de titulos
```

```
        Line Input #1, kk
```

```
    ElseIf i = 2 Then
```

```
        Input #1, InicioBarrido
```

```
    ElseIf i = 4 Then
```

```
        Input #1, FinalBarrido
```

```
    ElseIf i = 6 Then
```

```
        Input #1, NArchivos
```

```
    End If
```

```
Next i
```

```
Close #1
```

```
PasoBarrido = (FinalBarrido - InicioBarrido) / (NArchivos - 1)
```

```
i = 1
```

```
For i = 1 To NArchivos
```

```
    If i = 1 Then
```

```
        Longitudes(i) = InicioBarrido
```

```
    Else
```

```
        Longitudes(i) = InicioBarrido + (PasoBarrido * (i - 1))
```

```
    End If
```

```
Next i
```

## ANEXO

EntradaDatos

Grafico

'Stop

'ademas de crear la matriz con todas las señales queremos que elimine los archivos anteriores pues ya son innecesarios

k = 1

For k = 1 To NArchivos

    If NArchivos >= 100 Then

        If k < 10 Then 'el nombre del fichero cambia segun el numero de archivos pero la variable Nombre que nosotros introducimos permanece

            NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "\_" + "00" + CStr(k) + ".CSV"

            Kill (NombreFich)

        ElseIf k >= 10 Then

            If k < 100 Then 'OJO! LO HE MODIFICADO PARA ABRIR 100 ARCHIVOS!!!

                NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "\_" + "0" + CStr(k) + ".CSV"

                Kill (NombreFich)

            ElseIf k >= 100 Then

                NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "\_" + CStr(k) + ".CSV"

                Kill (NombreFich)

            End If

        End If

    ElseIf NArchivos < 100 Then

        If k < 10 Then 'el nombre del fichero cambia segun el numero de archivos pero la variable Nombre que nosotros introducimos permanece

            NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "\_" + "0" + CStr(k) + ".CSV"

            Kill (NombreFich)

        ElseIf k >= 10 Then

            NombreFich = "D:\PicoScope\" + Nombre + "\_" + CStr(k) + ".CSV"

            Kill (NombreFich)

        End If

    End If

Next k

End Sub



```

Private Sub Command7_Click()
Dim i As Long
Dim j As Integer, k As Integer, z As Integer
Dim MaxV As Single, MinV As Single 'definimos el valor maximo y minimo en
la vertical
Dim MaxH As Single, MinH As Single 'definimos el valor maximo y minimos en
la horizontal
Dim Señal As Integer 'señal dibujada en el grafico
Dim Paso1 As Integer, Paso2 As Integer
'Dim FPaso2 As String

Paso2 = Val(FPaso2)
Paso2 = Paso2 + 1 'aumentar la escala 1us mas por division
If Text3.Visible = False Then
Señal = 1 'dibujara por defecto la señal 1 si no se escoge una en particular
ElseIf Text3.Visible = True Then
Señal = Text3.Text 'dibuja la señal escogida
End If

For i = 1 To NumeroTotal 'bucle para conseguir el valor maximo y minimo
en la vertical
If Datos(i, Señal) > MaxV Then
MaxV = Datos(i, Señal)
ElseIf Datos(i, Señal) < MinV Then
MinV = Datos(i, Señal)
End If
Next i
If (MaxV - Abs(MinV)) < 1 Then
MinV = -8
MaxV = 8
End If
MaxH = (Paso2 * 20)
MinH = -1
'MinH = Datos(1, 0)

Picture1.Cls 'Borra los graficos anteriores
Picture1.ScaleTop = MaxV 'ScaleTop y ScaleLeft fijan el punto de arriba a
la izquierda
Picture1.ScaleLeft = MinH + (MinH * 0.1)

```

## ANEXO

```
Picture1.ScaleHeight = ((MaxV - MinV) * 1.2) * (-1) '-1 para cambiar las
coordenadas (0 abajo a la izquierda y no arriba)
Picture1.ScaleWidth = (MaxH - MinH) * 1.1 'fijamos las dimensiones
(numero de unidades) con scaleheight y scalewidth
Picture1.Line (MinH, 0)-(MaxH, 0), QBColor(7) 'eje horizontal

'para dibujar una cuadrícula de 20 líneas verticales y 5 horizontales
Paso1 = Abs(MinV / 5)
For k = MinV To 0 Step Paso1 'líneas horizontales
    Picture1.Line (MinH, k)-(MaxH, k), QBColor(7)
Next

For z = 0 To MaxH Step Paso2 'líneas verticales
    Picture1.Line (z, MinV + MinV * 0.1)-(z, MaxV + MaxV * 0.1),
QBColor(7)
Next
FPaso2 = Format(Paso2, "0")
Text11.Text = "ESCALA HORIZONTAL " + FPaso2 + "us/division"
Text11.Visible = True

Picture1.Line (0, MinV + MinV * 0.1)-(0, MaxV + MaxV * 0.1) 'eje vertical

Picture1.Print 0

For i = 1 To NumeroTotal - 1 'limitado a 32768 puntos

    Picture1.Line (Datos(i, 0), Datos(i, Señal))-(Datos(i + 1, 0), Datos(i + 1,
Señal))
Next i
'Para que las líneas que indican el intervalo de tiempo escogido sigan saliendo
cuando cambiamos la escala
If Combo1.Visible = True And Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de
integracion" Then
    UnTiempo
End If

End Sub

Private Sub Command8_Click()
Dim i As Long
Dim j As Integer, k As Integer, z As Integer
```

## ANEXO

Dim MaxV As Single, MinV As Single 'definimos el valor maximo y minimo en la vertical

Dim MaxH As Single, MinH As Single 'definimos el valor maximo y minimos en la horizontal

Dim Señal As Integer 'señal dibujada en el grafico

Dim Paso1 As Integer, Paso2 As Integer

Dim Numero As Integer

'Dim FPaso2 As String

Dim msg As String

If Text3.Visible = False Then

    Señal = 1 'dibujara por defecto la señal 1 si no se escoge una en particular

ElseIf Text3.Visible = True Then

    Señal = Text3.Text 'dibuja la señal escogida

End If

For i = 1 To NumeroTotal 'bucle para conseguir el valor maximo y minimo en la vertical

    If Datos(i, Señal) > MaxV Then

        MaxV = Datos(i, Señal)

    ElseIf Datos(i, Señal) < MinV Then

        MinV = Datos(i, Señal)

    End If

Next i

If (MaxV - Abs(MinV)) < 1 Then

    MinV = -8

    MaxV = 8

End If

Paso2 = Val(FPaso2) 'lee la escala actual

'Para aumentar el grafico presentado en pantalla se disminuira la escala de us en us hasta un minimo de 1us/division;

Numero = 20 'cantidad de lineas verticales en la cuadrícula inicialmente

If Paso2 > 1 Then

    Paso2 = Paso2 - 1 'disminuir la escala 1us menos por division

    MaxH = (Paso2 \* Numero)

    MinH = -1

    'MinH = Datos(1, 0)

## ANEXO

```
'Stop

Picture1.Cls 'Borra los graficos anteriores
Picture1.ScaleTop = MaxV 'ScaleTop y ScaleLeft fijan el punto de arriba a
la izquierda
Picture1.ScaleLeft = MinH + (MinH * 0.1)
Picture1.ScaleHeight = ((MaxV - MinV) * 1.2) * (-1) '-1 para cambiar las
coordenadas (0 abajo a la izquierda y no arriba)
Picture1.ScaleWidth = (MaxH - MinH) * 1.1 'fijamos las dimensiones
(numero de unidades) con scaleheight y scalewidth
Picture1.Line (MinH, 0)-(MaxH, 0), QBColor(7) 'eje horizontal

'para dibujar una cuadrícula de 20 líneas verticales y 5 horizontales
Paso1 = Abs(MinV / 5)
For k = MinV To 0 Step Paso1 'lineas horizontales
    Picture1.Line (MinH, k)-(MaxH, k), QBColor(7)
Next

For z = 0 To MaxH Step Paso2 'lineas verticales
    Picture1.Line (z, MinV + MinV * 0.1)-(z, MaxV + MaxV * 0.1),
QBColor(7)
Next

FPaso2 = Format(Paso2, "0")
Text11.Text = "ESCALA HORIZONTAL " + FPaso2 + "us/division"
Text11.Visible = True

Picture1.Line (0, MinV + MinV * 0.1)-(0, MaxV + MaxV * 0.1) 'eje vertical

Picture1.Print 0

For i = 1 To NumeroTotal - 1 'limitado a 32768 puntos
'Stop
    Picture1.Line (Datos(i, 0), Datos(i, Señal))-(Datos(i + 1, 0), Datos(i + 1,
Señal))
Next i
End If

'Para que las líneas que indican el intervalo de tiempo escogido sigan saliendo
cuando cambiamos la escala
```

## ANEXO

```
If Combo1.Visible = True And Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de
integracion" Then
```

```
    UnTiempo
```

```
End If
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command9_Click()
```

```
Superponer 'ajustamos los 2 espectros
```

```
'Promedio 'promediamos y guardamos en un archivo
```

```
'MoverSeñales
```

```
Grafico
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Dibujar_Click() 'Submenu: cambiar la señal elegida del osciloscopio
```

```
    Command2.Visible = True
```

```
    Label3.Visible = True
```

```
    Text3.Visible = True
```

```
    Shape1.Visible = True
```

```
End Sub
```

```
Public Sub UnTiempo() 'Subrutina: elegir un solo tiempo de integracion y un
delta(t)
```

```
    Dim j As Long, i As Long
```

```
    Dim Suma As Double 'Doble para evitar el problema del redondeo
```

```
    Dim T0 As Single, IncT As Single 'T0(cero) define el delay, IncT define el
incremento
```

```
    T0 = Text4.Text
```

```
    IncT = Text5.Text
```

```
    Numero = 1 'definida como variable global
```

```
    Tiempos(1, 1) = T0 'definimos la matriz tiempos que en este caso tiene una
sola fila
```

```
    Tiempos(1, 2) = IncT
```

```
Picture1.Line (T0, 10)-(T0, -10), QBColor(10)
```

```
Picture1.Line (T0 + IncT, 10)-(T0 + IncT, -10), QBColor(10)
```

```
For j = 1 To NArchivos - Max
```

## ANEXO

```
Suma = 0
  For i = 1 To NumeroTotal
    If DatosT(0, i) >= T0 And DatosT(0, i) < T0 + IncT Then
      'If j = 1 Then Stop
      Suma = Suma + DatosT(j, i)
    End If
  Next i
'If j = 1 Then Stop
  Seleccion(0, j) = j 'lambda!!
  Seleccion(1, j) = -Suma '-Suma signo negativo para observar el espectro
bien
                                'se pone Suma en positivo para la lámpara (señales
positivas)

  Next j
  Grafico2
End Sub
```

Public Sub VariosTiempos() 'Subrutina: elegir varios tiempos de integracion y varias deltas(t), mediante un archivo.txt

```
  Dim NombreArch2 As String
```

```
  Dim kk As String
```

```
  Dim i, j, k As Long
```

```
  Dim Suma As Double 'Doble para evitar el problema del redondeo
```

```
  NombreArch2 = "D:\PicoScope\" + Text6.Text + ".tdt" + ".txt" 'PONER LA RUTA ADECUADA!
```

```
  Open NombreArch2 For Input As #1
```

```
  For i = 1 To 3
```

```
    If i = 1 Or i = 2 Then
```

```
      Line Input #1, kk
```

```
    ElseIf i = 3 Then
```

```
      Input #1, Numero
```

```
    End If
```

```
  Next i
```

```
  For i = 1 To Numero 'definida como variable global
```

```
    For j = 1 To 2
```

```
      Input #1, Tiempos(i, j)
```

```
    Next j
```

Next i

'hasta aqui definimos la matriz de los tiempos de integracion, ahora sumamos

For k = 1 To Numero

For j = 1 To NArchivos

Suma = 0

For i = 1 To NumeroTotal

If Datos(i, 0) >= Tiempos(k, 1) And Datos(i, 0) < Tiempos(k, 1) +  
Tiempos(k, 2) Then

Suma = Suma + Datos(i, j)

End If

Next i

Seleccion(0, j) = j 'lambda!

Seleccion(k, j) = -Suma 'signo negativo para observar el espectro bien

Next j

Next k

Grafico2

Close #1

End Sub

Public Sub Grafico2() 'Gráfico de los espectros en el/los tiempo/s de integración  
elegido/s

Dim i, j As Integer

Dim MaxV As Single, MinV As Single 'definimos el valor maximo y minimo  
en la vertical

Dim MaxH As Single, MinH As Single 'definimos el valor maximo y minimos  
en la horizontal

For i = 1 To 10

For j = 1 To NArchivos - Abs(Movimiento) 'bucle para conseguir el valor  
maximo y minimo en la vertical

If Seleccion(i, j) > MaxV Then

MaxV = Seleccion(i, j)

ElseIf Seleccion(i, j) < MinV Then

MinV = Seleccion(i, j)

## ANEXO

```
        End If
    '    Stop
    Next j
Next i
MaxH = Seleccion(0, NArchivos - Abs(Movimiento))
MinH = 0

Picture2.Cls 'Borra los graficos anteriores
Picture2.ScaleTop = MaxV + MaxV * 0.1 'ScaleTop y ScaleLeft fijan el
punto de arriba a la izquierda
Picture2.ScaleLeft = -1
''!!!
Picture2.ScaleHeight = ((MaxV - MinV) * 1.2) * (-1) '-1 para cambiar las
coordenadas (0 abajo a la izquierda y no arriba)
Picture2.ScaleWidth = (MaxH - MinH) * 1.1 'fijamos las dimensiones
(numero de unidades) con scaleheight y scalewidth
Picture2.Line (MinH, 0)-(MaxH, 0), QBColor(7) 'eje horizontal
Picture2.Line (0, MinV)-(0, MaxV + MaxV * 0.1), QBColor(7) 'eje vertical

If Combo1.Text = "Seleccionar un tiempo de integracion" Then
    For j = (Abs(Min) + 1) To (NArchivos - Max - 1)
        Picture2.Line (Seleccion(0, j), Seleccion(1, j))-(Seleccion(0, j + 1),
Seleccion(1, j + 1)), QBColor(1)
    Next j
ElseIf Combo1.Text = "Seleccionar varios tiempos de integracion" Then
    For i = 1 To 10
        For j = (Abs(Min) + 1) To (NArchivos - Max - 1)
            Picture2.Line (Seleccion(0, j), Seleccion(i, j))-(Seleccion(0, j + 1),
Seleccion(i, j + 1)), QBColor(i)
        Next j
    Next i

    End If 'bucle para conseguir dibujar por separado el espectro de un solo
tiempo o los de varios tiempos; sin este bucle se superponen

End Sub

Private Sub Form_Load()
Monocrom
Inicializ
Laser
```



End Sub

Private Sub GuardarEspectro\_Click()

Dim NombreSalida As String

Dim i, j As Integer

Dim NombreFichero As String

Dim kk As String

'añadimos lo siguiente para calcular el espectro en longitudes de onda y grabarlo en otra columna del fichero de texto .espectro

'Dim InicioBarrido As Single

'Dim FinalBarrido As Single

'Dim PasoBarrido As Single

'Dim Longitudes(1 To 999) As Single

i = 1

NombreFichero = "D:\PicoScope\" + Mid(Nombre, 1, 8) + ".barrido"

Open NombreFichero For Input As #1

For i = 1 To 4

If i = 1 Or i = 3 Then

Line Input #1, kk

ElseIf i = 2 Then

Input #1, InicioBarrido

ElseIf i = 4 Then

Input #1, FinalBarrido

End If

'Stop

Next i

Close #1

PasoBarrido = (FinalBarrido - InicioBarrido) / (NArchivos - 1)

' Stop

i = 1

For i = 1 To NArchivos

If i = 1 Then

Longitudes(i) = InicioBarrido

Else

Longitudes(i) = InicioBarrido + (PasoBarrido \* (i - 1))

End If

Next i

'hasta aqui para calcular las longitudes de onda de cada señal

'esto se utiliza al final para grabarlo en el archivo .espectro

## ANEXO

```
NombreSalida = "D:\PicoScope\" + Nombre + ".Espectro"
```

```
Open NombreSalida For Output As #1
```

```
Write #1, "Nº de Tiempos de Integración, Nº de Puntos"
```

```
Write #1, "Tiempos de Integracion"
```

```
Write #1, "Ventanas Temporales"
```

```
Write #1, Numero, NArchivos
```

```
For i = 1 To Numero 'valores de los tiempos de integracion
```

```
  If i <> Numero Then
```

```
    Write #1, Tiempos(i, 1),
```

```
  Else
```

```
    Write #1, Tiempos(i, 1)
```

```
  End If
```

```
Next i
```

```
For i = 1 To Numero 'valores de las ventanas temporales
```

```
  If i <> Numero Then
```

```
    Write #1, Tiempos(i, 2),
```

```
  Else
```

```
    Write #1, Tiempos(i, 2)
```

```
  End If
```

```
Next i
```

```
Write #1, 'septima linea antes de los datos
```

```
For i = 1 + Abs(Min) To NArchivos - Max 'matriz de los datos del espectro  
de salida
```

```
  For j = 0 To Numero 'numero es la cantidad de tiempos de integracion  
escogidos, puede ser uno solo o varios
```

```
    If j = 0 Then
```

```
      Write #1, Longitudes(i),
```

```
    ElseIf j > 0 And j < Numero Then
```

```
      Write #1, Seleccion(j, i),
```

```
    ElseIf j = Numero Then
```

```
      Write #1, Seleccion(j, i)
```

```
    End If
```

```
  Next j
```

```
Next i
```

```

    Close #1
End Sub

Public Sub PerdidaTiempo()

    Start = Timer
    Do While Timer < Start + PauseTime
    Loop
    Finish = Timer

End Sub
Public Sub Inicializ()

    Open "c:\PicoSpec\Spex.txt" For Input As #1
    Input #1, NStep0
    FNStep0 = Format(NStep0, "0")
'calibración en steps del motor
    MSComm1.Output = "G0," + FNStep0 + Chr(13)
    Close #1

End Sub
Public Sub Monocrom()

'Eleccion del puerto
MSComm1.CommPort = 1
'Settings: 9600 baud, no parity, 8 data, and 1 stop bit.
MSComm1.Settings = "9600,N,8,1"
'Tell the control to read entire buffer when Input is used.
MSComm1.InputLen = 0
'Abrir el puerto
MSComm1.PortOpen = True

End Sub
Public Sub Laser()

'Eleccion del puerto
MSComm2.CommPort = 3
'Settings: 9600 baud, no parity, 8 data, and 1 stop bit.
MSComm2.Settings = "9600,N,8,1"
MSComm2.InputLen = 0

```

## ANEXO

```
'Abrir el puerto
MSComm2.PortOpen = True
'modo trigger interno del Q-switch del laser
'MSComm1.Output = "QI" + Chr(13) + Chr(10)

End Sub

Public Sub Superponer()
'Dim Nombre1 As String
Dim NombreFichero1 As String 'nombre del archivo con el espectro guardado
Dim NombreBarrido1 As String 'nombre del archivo de los datos del barrido
para coger el numero de señales
'Dim Nombre2 As String
Dim NombreFichero2 As String
Dim NombreBarrido2 As String
'Dim Espectro1(0 To 1, 1 To 500) As Single 'matrices que tienen en una
columna los canales y en la otra las intensidades
'Dim Espectro2(0 To 1, 1 To 500) As Single
Dim kk As String
Dim i As Integer
Dim j As Integer
Dim k As Integer
'Dim Iteracion As Integer
Dim Diferencia As Double, Gi As Double, GiInicial As Double, GiNueva As
Double
'Dim Sentido As Integer
Dim Cuenta As Integer
'Dim Min As Integer
Dim Iter As Integer

Iter = Text13.Text

Nombre1 = Text2.Text
NombreBarrido1 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".Barrido"
Open NombreBarrido1 For Input As #1
    k = 1
    For k = 1 To 5
        Line Input #1, kk
    Next k
    Input #1, NArchivos
Close #1
```

## ANEXO

```
Max = 0
Min = 0
Iteracion = 1
'Stop
For Iteracion = 1 To Iter - 1
  If Iteracion = 1 Then
    NombreFichero1 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".001" + ".Espectro"
    Movimiento = 0
    'NombreFichero1 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".Espectro"
    'NombreBarrido1 = "D:\PicoScope\" + Mid(Nombre1, 1, 8) + ".Barrido"
  Else
    NombreFichero1 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".00P" + ".Espectro"
  End If

  Open NombreFichero1 For Input As #1
    k = 1
    j = 1
    i = 0
    For k = 1 To 7 'quitar las 7 primeras lineas
      Line Input #1, kk
    Next k
    For j = 1 To NArchivos - Abs(Movimiento) '''
      For i = 0 To 1
        Input #1, Espectro1(i, j)
      Next i
    Next j
  Close #1

NombreFichero2 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".00" + Format(Iteracion +
1, "0") + ".Espectro"

'Nombre2 = Text13.Text
'NombreFichero2 = "D:\PicoScope\" + Nombre2 + ".Espectro"
'NombreBarrido2 = "D:\PicoScope\" + Mid(Nombre2, 1, 8) + ".Barrido"

'Lo siguiente no hace falta porque el numero de archivos debe ser el mismo en
todos los casos
'el barrido de las señales que se quieren comparar ha de ser el mismo

'Open NombreBarrido1 For Input As #1
'  k = 1
```

## ANEXO

```
' For k = 1 To 5
'   Line Input #1, kk
' Next k
' Input #1, NArchivos
'Close #1

Open NombreFichero2 For Input As #1
  k = 1
  j = 1
  i = 0
  For k = 1 To 7 'quitar las 7 primeras lineas
    Line Input #1, kk
  Next k
  For j = 1 To NArchivos
    For i = 0 To 1
      Input #1, Espectro2(i, j)
    Next i
  Next j
Close #1

'comparacion de los dos espectros
'calculamos la desviacion entre los dos espectros sin modificar
  j = 1
  For j = 1 To NArchivos
    Diferencia = (Espectro1(1, j) - Espectro2(1, j)) ^ 2 / NArchivos
    Gi = Gi + Diferencia
  Next j
'Stop
'modificamos el segundo, moviendo canales en positivo hasta que la desviacion
sea menor
'si al aumentar el primer canal la desviación aumenta probamos en el otro
sentido
  k = 1
  Sentido = 1
  j = 1
  Do

    GiInicial = Gi
    GiNueva = 0

    Cuenta = NArchivos - k
```

## ANEXO

```
Do While j <= Cuenta
  Diferencia = ((Espectro1(1, j) - Espectro2(1, j + (k * Sentido))) ^ 2) /
NArchivos
  GiNueva = GiNueva + Diferencia
  j = j + 1
Loop

If GiNueva < Gi Then
  Gi = GiNueva
  k = k + 1
  If Sentido = 1 Then
    j = 1
  ElseIf Sentido = -1 Then
    j = k + 1
  End If

  ElseIf GiNueva > Gi And k = 1 And Sentido = 1 Then
    Sentido = -1
    j = 2
    GiNueva = Gi
  End If
Loop Until GiNueva > GiInicial
Movimiento = (k - 1) * Sentido
'Necesitamos calcular el valor máximo y mínimo de movimientos para calcular
la cantidad de datos a despreciar en la matriz promedio
If Movimiento < Min Then
  Min = Movimiento
ElseIf Movimiento > Max Then
  Max = Movimiento
End If
Promedio 'subrutina que graba el archivo promedio.espectro
MoverSeñales 'subrutina que desplaza las señales el numero de pasos calculado
con los espectros

Next Iteracion

End Sub

Public Sub Promedio()
Dim Espectro(0 To 1, 1 To 999)
Dim i As Integer, j As Integer
```

## ANEXO

Dim NombrePromedio As String

Dim Valor As Integer

Nombre = Text2.Text

NombrePromedio = "D:\PicoScope\" + Nombre + ".00P" + ".Espectro"

'NombrePromedio = "D:\PicoScope\" + Mid(Nombre, 1, 8) + ".00P" +  
".Espectro"

'Stop

Open NombrePromedio For Output As #1

For j = 1 To 7 'tiene que incluir las 7 primeras lineas como el resto de los  
archivos .espectro

    Write #1, "BLANCO"

Next j

If Sentido = 1 Then

    Valor = 1

ElseIf Sentido = -1 Then

    Valor = Abs(Movimiento) + 1

End If

j = 1

For j = 1 To NArchivos

    If j < Valor Then

        i = 0

        For i = 0 To 1

            If i = 0 Then

                Espectro(i, j) = j 'columna de los canales

                Write #1, Espectro(i, j),

            ElseIf i = 1 Then

                Espectro(i, j) = 0 'columna intensidad promediada de ambos

espectros

                Write #1, Espectro(i, j)

            End If

        Next i

    Else

        i = 0

        For i = 0 To 1

            If i = 0 Then

                Espectro(i, j) = Espectro1(i, j) 'columna de los canales

                Write #1, Espectro(i, j),

            ElseIf i = 1 Then



## ANEXO

```
        Espectro(i, j) = (Espectro1(i, j) + Espectro2(i, j + Movimiento)) /  
2 'columna intensidad promediada de ambos espectros  
        Write #1, Espectro(i, j)  
    End If  
Next i  
End If  
Next j  
Close #1
```

```
End Sub
```

```
Public Sub MoverSeñales()  
Dim Nombre1 As String, Nombre2 As String  
Dim NombreMatriz1 As String, NombreMatriz2 As String  
Dim NombreMatriz As String  
Dim Matriz1(0 To 999, 0 To 10000) As Single  
Dim Matriz2(0 To 999, 0 To 10000) As Single  
Dim Matriz(0 To 999, 0 To 10000) As Single  
Dim kk As String  
Dim i As Integer, j As Integer  
Dim Numero As Integer  
Dim Inicio As Integer  
Nombre1 = Text2.Text  
    If Iteracion = 1 Then  
        NombreMatriz1 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".001" + ".Matriz"  
        'NombreFichero1 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".Espectro"  
        'NombreBarrido1 = "D:\PicoScope\" + Mid(Nombre1, 1, 8) + ".Barrido"  
    Else  
        NombreMatriz1 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".00P" + ".Matriz"  
    End If
```

```
'contar el numero de puntos  
Open NombreMatriz1 For Input As #1  
    'Numero = 0  
    'Do While EOF(1) = "Falso"  
    '    Numero = Numero + 1  
    '    Line Input #1, kk  
    'Loop  
    'NumeroTotal = Numero - 3  
    For j = 1 To 4  
        If j = 2 Then
```

```

        Input #1, NumeroTotal
        Input #1, NArchivos
    Else
        Line Input #1, kk
    End If
Next j
Close #1
'Stop
'cargamos los datos de la matriz1
Open NombreMatriz1 For Input As #1
j = 1
For j = 1 To 4 'quitamos las 4 primeras lineas
    Line Input #1, kk
Next j

i = 0
For i = 0 To NArchivos
    j = 0
    For j = 0 To NumeroTotal
        Input #1, Matriz1(i, j)
    Next j
Next i
Close #1

'cargamos los datos de la matriz 2
'Nombre2 = Text13.Text
'NombreMatriz2 = "D:\PicoScope\" + Nombre2 + ".matriz"
NombreMatriz2 = "D:\PicoScope\" + Nombre1 + ".00" + Format(Iteracion +
1, "0") + ".Matriz"
Open NombreMatriz2 For Input As #1
j = 1
For j = 1 To 4 'quitamos las 4 primeras lineas
    Line Input #1, kk
Next j
i = 0
For i = 0 To NArchivos
    j = 0
    For j = 0 To NumeroTotal
        Input #1, Matriz2(i, j)
    Next j
Next i

```

## ANEXO

Close #1

```
'Hacemos el promedio entre las señales de la matriz1 y las de la matriz2
desplazadas el numero de pasos calculado en la subrutina superponer
'If Sentido = 1 Then
'  Valor = 1
'ElseIf Sentido = -1 Then
'  Valor = Abs(Movimiento) + 1
'End If
If Sentido = -1 Then
  Inicio = Abs(Min)
ElseIf Sentido = 1 Then
  Inicio = 0
End If
'For j = Abs(Min) To NArchivos - Max
'Stop
i = 1
For i = 1 To NArchivos
  Matriz(i, 0) = Matriz1(i, 0) 'longitudes de onda (columna 0 de la matriz)
Next i
j = Inicio
For j = Inicio To NArchivos
  If j = Inicio Then
    For i = 1 To NumeroTotal
      Matriz(0, i) = Matriz1(0, i) 'tiempos (fila 0 de la matriz)
    Next i
  Else
    i = 1
    For i = 1 To NumeroTotal
      Matriz(j, i) = (Matriz1(j, i) + Matriz2(j + Movimiento, i)) / 2
    Next i
  End If
Next j
NombreMatriz = "D:\PicoScope\" + Mid(Nombre1, 1, 8) + ".00P" + ".matriz"
Open NombreMatriz For Output As #1
'j = 0
'For j = 0 To NArchivos 'primera linea
'  If j = 0 Then
'    Write #1, "Tiempo",
'  ElseIf j > 0 And j < (NArchivos) Then
'    Write #1, j,
```

```

' ElseIf j = (NArchivos) Then
'     Write #1, j
' End If
'Next j
'Write #1, "Movimiento en canales para superponer las señales: por la izquierda
y por la derecha" 'segunda linea
'Write #1, Min, Max 'tercera linea, este dato nos hara falta para abrir el
archivo promedio
Write #1, "Numero de tiempos (columnas) , numero de longitudes de onda
(filas)"
Write #1, NumeroTotal, NArchivos
i = 1
For i = 1 To 2 'las dos siguientes lineas en blanco
    Write #1, " "
Next i
i = 0
For i = 0 To NArchivos
    j = 0
    For j = 0 To NumeroTotal
        If j <> NumeroTotal Then
            Write #1, Matriz(i, j),
        ElseIf j = NumeroTotal Then
            Write #1, Matriz(i, j)
        End If
    Next j
Next i
Close #1
For i = 0 To NArchivos '- Max
    For j = 0 To NumeroTotal
        DatosT(i, j) = Matriz(i, j)
    Next j
Next i
'Grafico
End Sub

Private Sub PromedioEspectros_Click()
Text2.Visible = True
Text13.Visible = True
Command9.Visible = True
Label2.Visible = True
End Sub

```





CONCLUSIONES

---

CONCLUSIONS





## Conclusiones

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se han desarrollado diferentes sistemas experimentales relativos a tres técnicas espectroscópicas basadas en plasmas: rf-GD-OES, rf-GD-(TOF)MS y LIBS. El desarrollo instrumental realizado tenía como propósito la mejora de las aplicaciones analíticas en el caso de la descarga luminiscente y un avance en el diagnóstico de plasmas de alta densidad electrónica en el caso del plasma inducido por láser. A continuación se resumen las conclusiones más importantes adquiridas en este trabajo:

1. Se ha desarrollado satisfactoriamente un nuevo sistema para la aplicación de campos magnéticos en equipos comerciales basados en descargas luminiscentes. El campo magnético se generó mediante imanes permanentes enfrentados por los polos que fueron colocados en dos configuraciones distintas, siempre cumpliendo la perpendicularidad entre los campos magnético y eléctrico, que implica un movimiento helicoidal de los electrones entre ánodo y cátodo, aumentándose con ello su probabilidad de colisión. En la primera configuración utilizada los imanes se colocaron en el disco refrigerante (detrás de la muestra), aplicándose un campo de hasta 20 mT. Sin embargo, la colocación tras la muestra produjo una dependencia del campo aplicado con el grosor de dicha muestra. Para solucionar este hecho se desarrolló una segunda configuración en la cual los imanes se embeben en el cuerpo del ánodo mediante una pieza especialmente diseñada, que además presenta una buena accesibilidad a los imanes. En este caso los imanes incluidos fueron de dimensiones menores produciéndose un campo máximo de 7,5 mT medido en la región del plasma. Los sistemas desarrollados se han evaluado en un equipo comercial rf-GD-OES y en un prototipo en fase de comercialización rf-GD-(TOF)MS.
2. En general se ha observado que la aplicación de campos magnéticos mejora las intensidades analíticas principalmente cuando la presión de argón utilizada en la cámara de descarga es suficientemente baja ( $\sim 300$  Pa). Los incrementos obtenidos en las señales iónicas de la rf-GD no pulsada a presiones bajas, fueron en general de un valor comprendido entre el factor 6 y el factor 10 (dependiendo de los elementos estudiados), a excepción del cromo que presentó un incremento de hasta un factor 20. Por otro lado las señales de emisión se incrementaron como máximo en un factor 2,5 en las condiciones más favorables. El gran incremento obtenido en rf-GD-(TOF)MS se investigó en mayor detalle mediante el estudio de la velocidad de arrancado de material. Se ha observado un incremento en la velocidad de arrancado cuando se aplica el campo magnético pero, al calcularse los factores de sensibilidad, se concluye que

- es la ionización y/o transporte de los iones los procesos más favorecidos por el campo magnético . Además se ha registrado un decremento en las intensidades de los iones del gas de la descarga relacionado con la mayor tasa de recombinación que produce el campo al aumentar el tiempo de residencia de los electrones en el plasma.
3. Las muestras con recubrimientos analizadas presentaron incrementos en las señales netas. Sin embargo, parece que el campo puede afectar a la resolución en profundidad de esta técnica. La señal detectada, tanto de emisión como iónica, proveniente de las capas parece alargarse en el tiempo cuando se estimula la descarga con campos magnéticos lo cual provoca un leve empeoramiento en la resolución en profundidad. Aún con este empeoramiento, se ha demostrado que con la aplicación de campos magnéticos es posible detectar elementos en muy baja concentración que en ausencia de esta estimulación no se detectan.
  4. La estimulación mediante campos magnéticos se ha evaluado en el modo pulsado de la radiofrecuencia aunque en este caso el estudio se redujo al equipo de masas ya que el equipo óptico no incluye este modo de trabajo. Las señales iónicas de rf-GD pulsada se encuentran menos afectadas que las del caso no pulsado. Fue necesaria la aplicación de campos altos para observar algún incremento. Dichos incrementos fueron en general poco reseñables cuando la adquisición se lleva a cabo en la región analíticamente más importante, la zona denominada afterpeak y que se produce una vez finalizado el pulso. La región plateau, zona estable del pulso que se comporta de manera similar a la descarga continua, produjo incrementos algo mayores que los registrados en el afterpeak pero dichos incrementos siguen estando muy por debajo de los obtenidos para la descarga continua y sus intensidades netas mucho menores que las registradas en el afterpeak. La inclusión de campos en la descarga pulsada mostró también un decrecimiento en las señales de argón provenientes del gas de la descarga, especialmente en el caso del ión doblemente cargado.
  5. Basándonos en la proporcionalidad observada en el capítulo 1 entre los incrementos analíticos y la intensidad del campo, se construyó un nuevo dispositivo capaz de aplicar campos de alta intensidad (hasta 70 mT) en el plasma GD. El electroimán consiste en dos bobinas enfrentadas tuvo que ser evaluada en un equipo no-comercial con más accesibilidad al plasma, debido al gran tamaño del mismo. Para ello se utilizó un equipo rf-GD-OES desarrollado en nuestro laboratorio que permite no solo la aplicación del voltaje en forma de pulsos sino también su detección temporalmente resuelta. Además fue posible evaluar eléctricamente la

- descarga, analizándose los voltajes inducidos en la superficie de la muestra y las formas del pulso de radiofrecuencia (si se trata del modo pulsado).
6. La aplicación de campos magnéticos produjo una alteración en el acoplamiento eléctrico de la descarga, registrándose un decremento en el DcBias o voltaje en la superficie de la muestra, acompañado con un incremento en la intensidad de las líneas de emisión atómicas. La estimulación magnética en el equipo rf-GD-OES se evaluó en un amplio grupo de líneas de emisión de cobre proveniente del análisis de un patrón de referencia puro. Se observaron incrementos analíticos en las líneas atómicas del cobre y, dichos incrementos, fueron proporcionales a la intensidad de campo aplicado. Además las mejoras en la intensidad fueron mayores en las líneas con niveles energéticos superiores poco excitados perdiendo importancia en las líneas de emisión con estados superiores de mayor energía. Se encontró un grupo de líneas fuera de esta tendencia, el cual está formado por líneas resonantes o cuya desexcitación terminan en niveles metaestables. Este grupo produjo incrementos más leves de lo esperado, aun así importantes, probablemente debidos a la predisposición que presentan a los efectos de autoabsorción. Las líneas de cobre iónico por su parte no presentaron grandes cambios al incluirse el campo. Contrariamente las líneas de argón atómico presentaron leves incrementos mientras que las de argón iónico presentaron leves decrementos sin haberse encontrado una relación clara de estos comportamientos con sus niveles energéticos. Por último se evaluó su posible aplicación analítica y se construyeron rectas de calibrado mediante el análisis de un conjunto de muestras con matriz de aluminio y concentraciones variables de cobre. En particular, se llegaron a producir mejoras de casi un orden de magnitud en los límites de detección de este equipo al introducir el campo magnético.
  7. Cuando se trata del modo pulsado de la descarga se encontró que el acoplamiento eléctrico a lo largo del pulso es temporalmente idéntico pero, igual que en el caso no pulsado, el DcBias obtenido en la región estable del pulso (plateau) resultó menor al incluir el campo magnético. Las intensidades analíticas se estudiaron a través del análisis de una muestra pura de cobre y se encontraron diferentes comportamientos en cada región del pulso. La emisión prepeak resultó ser más importante en las líneas atómicas de cobre con niveles superiores menos excitados aunque las líneas con niveles superiores altos también presentaron un ligero prepeak. En todos los casos la inclusión del campo magnético de 70 mT produjo un incremento en la intensidad de la señal en torno a un factor 3. Por otra parte todas las líneas atómicas del argón estudiadas

presentaron prepeaks muy altos que además no se veían afectados por el campo magnético añadido. Las líneas iónicas, tanto de cobre como de argón, no presentaron emisión prepeak ni en ausencia ni en presencia de campo. Como era de esperar las líneas de cobre en la región plateau se comportaron como en una descarga no pulsada. Las líneas de cobre atómico presentaron incrementos reseñables y dependientes del nivel superior de las transiciones, mientras que la emisión iónica no se altera. El argón por su parte se comporta de manera diferente. Las líneas de emisión tanto atómicas como iónicas se redujeron al incluir el campo magnético. La emisión del afterpeak sólo se observó en determinadas líneas atómicas de cobre y argón, mientras que las líneas iónicas no presentaron afterpeak en ningún caso. Cuando se detectó emisión tras el apagado del pulso, ésta resultó reducida por la inclusión del campo magnético. Puesto que se ha demostrado que el comportamiento eléctrico de la descarga es similar en presencia y en ausencia de campo magnético, los distintos resultados obtenidos en prepeak, plateau y afterpeak se relacionan con los diferentes procesos de excitación/ionización que dominan cada etapa.

8. Se ha desarrollado satisfactoriamente un nuevo equipo de espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) cuya particularidad reside en su alta resolución espacial y en la capacidad de adquirir la emisión a lo largo de toda la evolución del plasma inducido por el láser para cada longitud de onda. Este equipo consta de un sistema óptico para el enfoque del láser, un sistema de espejos que recoge la emisión del plasma, un monocromador con redes de difracción móviles, un fotomultiplicador que actúa como detector, un amplificador de la señal del anterior y un osciloscopio que registra las señales. Para sincronizar todo el sistema se utilizó la señal Q-switch del láser y se desarrolló un programa capaz de controlar el barrido en longitudes de onda, la adquisición de datos y su posterior tratamiento.
9. El sistema desarrollado ha permitido una caracterización del plasma y la contribución a las bases de datos de ensanchamientos Stark de parámetros de varias líneas de Fe II. Para ello fue necesario utilizar una línea de referencia, en este caso se utilizó la línea de  $H\alpha$  de la serie Balmer del hidrógeno por ser fácilmente distinguible y por existir métodos fiables para relacionar sus ensanchamientos con la densidad electrónica del plasma. Se ha calculado que el plasma inducido por láser utilizado en este trabajo posee una densidad electrónica de unos  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en sus instantes iniciales para luego decrecer exponencialmente hasta  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Puesto que este plasma se considera en LTE es posible

## *Conclusiones*

calcular la temperatura electrónica mediante la distribución de Boltzmann. Se ha observado que la temperatura del plasma es de unos 15000 K en los instantes iniciales y decrece hasta los 11000 K también exponencialmente.

10. Una vez caracterizado el plasma se han adquirido diferentes regiones espectrales en búsqueda de varias líneas de Fe II. Se han utilizado muestras con concentraciones de hierro diferentes en cada caso, que aseguraron una autoabsorción despreciable, basándonos en el método de las curvas de crecimiento. Los ensanchamientos Stark de las líneas iónicas de hierro a lo largo de la evolución del plasma se pueden relacionar con los ensanchamientos de la línea referencia y, por tanto, con la densidad electrónica del plasma. De esta forma se proponen unos parámetros Stark del hierro para el diagnóstico de plasmas, cubriendo el vacío bibliográfico actual en los datos relativos a este elemento.

## *Conclusiones*

## **Conclusions**

This PhD Thesis has been focused in the development of experimental set-ups for three plasma based spectroscopic techniques relevant to material science and surfaces characterization: rf-GD-OES, rf-GD-(TOF)MS and LIBS. The main objective of the instrumental development was the improvement of the analytical capabilities of the GD plasmas and the diagnosis of the laser induced plasmas which is a high density plasma. The most important achievements drawn from this research are summarized as follows:

1. A new system based on magnetically boosted GD plasma has been successfully developed for its application to commercial equipments. The magnetic field has been generated by means of pole-confronted permanent magnets placed in two different configurations, both fulfilling the perpendicularity between magnetic and electric fields that implies the modification of the electron paths to an helical motion and therefore the enhancement of the collision rate. In the first configuration permanent magnets are placed on the refrigerator disc, which is placed behind the sample, allowing an up to 20 mT magnetic field (depending on the number of magnets). However, in this case the magnetic field intensity that reaches the plasma is sample thickness dependent. Therefore, a second configuration that successfully avoids the thickness dependence was developed by embedding the magnets in a special piece placed in the anode body. The magnets in the latter configuration were dimension restricted and the strongest magnetic field achieved was of 7.5 mT (measured in the plasma region). Both magnetic boost systems were evaluated by its application to a commercial rf-GD-OES and to a prototype (nowadays commercial) rf-GD-(TOF)MS.
2. A dependence of the magnetic effect with the chamber gas pressure was observed, achieving larger analytical improvements when low pressure is used ( $\sim 300$  Pa). The ionic signals enhancement achieved in the best conditions for the magnetic application resulted to be a factor between 6 and 10, depending on the analyte studied. An exception was found in the chromium, which was surprisingly enhanced up to a factor 20. On the other hand the analytical emission signals were only enhanced up to a factor of 2.5 in the best conditions. The outstanding improvement obtained in rf-GD-(TOF)MS was deeper investigated evaluating the material sputtering rate, which resulted to be just slightly higher in the magnetically boosted glow discharge. Thus, by the calculation of sensitivity factors with and without the magnetic addition, it was concluded that the ionization and/or ion transport were mainly affected by the magnetic boost rather than the sputtering. Furthermore, the

- argon ion signals resulted to be decreased by the magnetic field addition, which was linked to a larger recombination electron-ion.
3. The in-depth profile analysis of layered materials also showed analytical improvements in the net ionic and emission signal. Nevertheless, the layer signals seem to last longer when the rf-GD is magnetically boosted, affecting the depth resolution. Despite this drawback it was demonstrated that the application of magnetically boosted rf-GD plasma for the analysis of layered materials could be useful for the detection of elements in low contents, which may not be detectable in the non-magnetically boosted rf-GD.
  4. The magnetic boost was also evaluated in the pulsed radiofrequency mode of the discharge but the study was only carried out for the rf-GD-(TOF)MS instrument, because rf-GD-OES does not allow this working mode. Ionic signal enhancements were found to be way lower than those obtained in non-pulsed mode. The highest magnetic strength (using the first configuration) was needed in order to obtain those improvements. It is known that the afterpeak (signal registered after pulse termination) is the most important and interesting region in mass spectrometry analysis but unfortunately the magnetic application did not show remarkable effects in that time regime. The plateau region (signal registered during the pulse stable part) was enhanced when the magnetic field was added. Finally, argon ion signals were reduced by the magnetic addition in pulsed rf-GD, specially the doubled charge argon ion.
  5. During the first chapter it was proved that the magnetic boost could be a useful strategy to further improve the GD capabilities and that the analytical enhancements obtained were strongly dependent of the magnetic strength applied. Hence, the next step was the development of a new electromagnet device in order to apply high strength magnetic fields (up to 70 mT) to glow discharge plasmas. The electromagnet device consists of two confronted coils and allows an accurate magnetic strength management by handling the intensity current through the coils. Due to the electromagnet dimensions it could not be implemented into a commercial system, thus it was evaluated in an in-house instrument, which allows larger modifications in the primary system. Moreover, the home-made rf-GD-OES used in this chapter can be run in the radiofrequency pulsed mode, and it includes time gated detection to perform plasma evolution studies. Furthermore, this system allows the study of the electrical behavior with/without the magnetic field addition.
  6. In the non-pulsed mode the DcBias (voltage on the sample surface) was found to be lower as the magnetic field increases. This result is in some



way similar to that obtained when the GD source pressure is increased. The changes in the rf-GD emission due to the magnetic boost were studied through several copper lines from a pure reference material. Remarkable improvements were obtained for the atomic copper lines especially at the highest magnetic field strength. A particular dependence of the intensity enhancements with the upper energy level of the corresponding emission line was found. Specifically, it is fulfilled that the lowest the upper energy level of the emission line, the highest the magnetic enhancement recorded. An exception was found for a group of lines that was linked to their willingness to self-absorption effects (the lines are either resonant or ending in a metastable level). Contrary, argon atomic lines were slightly increased and argon ionic lines were slightly decreased with no energy dependence in either group. Finally the calibration curves with and without magnetic field were calculated by the analysis of a set of aluminum matrix samples with increasing copper contents. It was found that the application of high strength magnetic fields improve the limit of detection in one order of magnitude.

7. The magnetic boost in the pulsed rf-GD-OES has not influence on the temporal evolution of the electrical coupling, but it does alter the DcBias value obtained in the stable non-pulsed-like region (plateau). The signal enhancements due to the magnetic addition were studied through a pure copper sample analysis and different behaviors were observed depending on the pulse region acquired. An intense prepeak emission was registered in copper atomic lines from low energy levels, meanwhile a small prepeak was found in the atomic lines from high energy levels. The addition of the highest magnetic field produced an improvement around a factor 3 for all the lines studied. All the atomic argon lines presented prepeak and none of them were affected by the magnetic field addition. The plateau copper emission presented an improvement pattern similar to that obtained in non-pulsed mode in which the atomic emission lines from lower energy levels were affected more remarkably than the lines from higher levels. Argon atomic lines during the plateau emission were slightly reduced by the magnetic boost. Afterpeak emission was observed in some copper and argon atomic lines and it was slightly reduced when the magnetic field was added. It is worth highlighting that afterpeaks signals in optical emission spectroscopy are not as important as they are in mass spectrometry, and the reduction due to the magnetic addition does not lead to an analytical drawback. The argon and copper ionic lines were not or slightly affected by the magnetic addition during the plateau region and they did not present nor prepeak neither afterpeak emission. Taking into account that the electrical behavior was similar

## *Conclusions*

with and without magnetic field, it is obvious that the magnetic effects on the GD emission are related to modifications in the plasma processes that occur in each time regime.

8. During the last chapter a high spatial resolution laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) system was successfully developed, which allows the acquisition of the emission during the full plasma evolution for several wavelengths scans. The main system is composed by a laser focusing optical system, a mirror system for the emitted light collection, a monochromator with tunable gratings, a photomultiplier as a detector, a signal amplifier and an oscilloscope. The synchronization was carried out through the laser Q-switch signal and a new software was developed to control the wavelengths scan, acquisition process and the data evaluation.
9. LIBS plasma characterization, in terms of electron density and temperature, was carried out using the developed LIBS system. For that purpose it was necessary to study a reference line like Balmer H $\alpha$  line, which is easily distinguished and its broadening is easily related to plasma electron density. The H $\alpha$  broadenings indicated that the electronic density in our laser induced plasma is about  $10^{18}$  cm $^{-3}$  at the very beginning, decreasing exponentially until  $3 \times 10^{16}$  cm $^{-3}$  at the last moments. The electronic temperature was calculated through the Boltzmann plot method (the local thermodynamic equilibrium was considered) and was found to decrease from 15000 K to 11000 K.
10. Finally several Fe II lines Stark broadenings were studied and related to the plasma electron density. Hence, it was improved the data base of Fe II Stark parameters that are used for plasma diagnosis. Different samples were used for every emission line, each one containing an iron content that assures a negligible selfabsorption. Once the Fe II Stark broadening is measured at a temporal point it is related to the electron density calculated before. The Fe II lines broadenings studied could be used as reference lines for plasma diagnosis.





Publicaciones derivadas  
de la Tesis Doctoral



# Spectroscopic evaluation of a compact magnetically boosted radiofrequency glow discharge for time-of-flight mass spectrometry

P. Vega · J. Pisonero · N. Bordel · A. Tempez ·  
M. Ganciu · A. Sanz-Medel

Received: 1 December 2008 / Revised: 29 January 2009 / Accepted: 4 February 2009 / Published online: 4 March 2009  
© Springer-Verlag 2009

**Abstract** A compact magnetically boosted radiofrequency glow discharge (GD) has been designed, constructed and its analytical potential evaluated by its coupling to a mass spectrometer (MS). Simple modifications to the original source configuration permitted the insertion of permanent magnets. Small cylindrical Nd–Fe–B magnets ( $\varnothing=4$  mm,  $h=10$  mm) were placed in an in-house-modified GD holder disc that allows easy and fast exchange of the magnets. The different processes taking place within the GD plasma under the influence of a magnetic field, such as sputtering, ionisation processes and ion transport into the MS, were studied using different GD operating conditions. Changes to the ionisation and ion transport efficiency caused by the magnetic field were studied using an rf-GD-TOFMS setup. A magnetic field of 60–75 gauss (G) was found not to affect the sputtering rates but to enhance the analyte ion signal intensities while decreasing the Ar species ion



**Jorge Pisonero** has been Assistant Professor at the Department of Physics at the University of Oviedo since 2006. He was recently awarded a prestigious “Ramon y Cajal” Research Contract. His main scientific interests are related to plasma mass spectrometric techniques for the direct analysis of materials.

signals. Moreover, magnetic fields in this range were shown not to modify the crater shapes, enabling the fast and sensitive high depth resolved analysis of relatively thick coated samples (micrometre) by using the designed compact magnetically boosted rf-GD-TOFMS.

**Keywords** Magnetic field · Radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry · Depth profiling

## Introduction

The rapid development of new materials and, particularly, the production of thin and coated materials have given rise to the need for new and more powerful techniques for their characterization. Techniques for direct solid analysis are increasingly required for the evaluation of the elemental and molecular composition and distribution of the species in the materials, which ultimately determine the materials' properties and characteristics. Today, the most powerful methods for the analysis of bulk and coated samples are based on spectroscopic techniques.

P. Vega · J. Pisonero (✉) · N. Bordel  
Department of Physics, Faculty of Science,  
University of Oviedo,  
c/ Calvo Sotelo s/n,  
33007 Oviedo, Spain  
e-mail: pisonerojorge@uniovi.es

A. Tempez  
Horiba Jobin Yvon,  
91160 Longjumeau, France

M. Ganciu  
Plasma and Radiation Physics, National Institute of Lasers,  
077125 Bucharest-Magurele, Romania  
e-mail: ganciu@infim.ro

A. Sanz-Medel  
Department of Physical and Analytical Chemistry,  
Faculty of Chemistry, University of Oviedo,  
33006 Oviedo, Spain

In this context, the use of glow discharge (GD) devices (as photon or ion sources) coupled to either optical or mass spectrometers has gained a well-deserved place among analytical techniques for direct elemental analysis of materials. Analysis of solids by using low pressure plasmas as spectrochemical sources relies on two temporally and spatially separated processes: (i) cathodic sputtering which produces atomic populations from the solid sample and then (ii) diffusion of the sputtered material into the collision-rich negative glow region where collisions with electrons and metastable discharge gas atoms produce excited-state and ionic species. The most common mode of operation in GD spectroscopy is the application of a direct current (dc) voltage: dc-GD spectroscopy has been demonstrated to be a rapid, easy-to-handle technique for the elemental analysis of electrically conducting samples. Unfortunately, the dc mode is restricted to the direct analysis of conducting materials. However, the use of radiofrequency (rf)-powered GDs has broadened GD applications to the analysis of nonconductive samples owing to their ability to sputter both conducting and insulating materials [1].

Glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) [2] allows high speed analysis but could not provide any valid molecular information. In addition, the lower sensitivity inherent to OES makes it inappropriate for the needs of certain new materials. Glow discharge mass spectrometry (GD-MS) could be a valid concept as it embraces the speed of GD-OES with the exceptional MS detection capabilities (including isotopic information). Commercially available GD-MS instruments are sector field based and use direct current (DC) sources. Thus, these instruments are dedicated to bulk elemental analysis of solid conductive materials, with detection limits in the parts per billion range. The use of instrumentation based on quadrupole or sector field scanning detection modes is not appropriate for thin-film depth profiling. This limitation has been overcome, however, with the development of GD-time-of-flight (TOF) mass spectrometers that offer many interesting features: (i) quasimultaneous detection of a large mass range, from hydrogen to macromolecules [3, 4], (ii) higher mass resolving power compared with a quadrupole MS [5], (iii) lower cost compared with high resolution sector field mass spectrometers and (iv) the unique high spectral acquisition rate that allows the measurement of transient ion signals [6, 7].

Different approaches have been investigated to further enhance the analytical capability of GD-based spectroscopies. For instance, the addition of a magnetic field to the glow discharge has been evaluated as an attractive option to improve sputtering rates and ionisation/excitation efficiencies. A magnetic field configured parallel to the sample surface constrains secondary electron motion to the vicinity

of the sample. Electrons are then trapped, which substantially increases the probability of ionisation by electron-atom collisions. The increased ionisation efficiency results in dense plasma in the sample region. This, in turn, leads to increased ion bombardment of the target, giving higher sputtering rates and higher signals.

For magnetic field strengths of a few hundred gauss, only the trajectory of electrons travelling to the anode is significantly affected [8]. Nevertheless, pressure is a major parameter in observed effects. At lower pressure, electron trapping is more effective, which results in higher emission/ion signal intensities, whereas at higher gas pressures, where collisional losses are prevalent, the enhancement in the signal intensities is not significant [8, 9]. Co-Sm magnets or Nd-Fe-B magnets, placed behind the sample [10–15] or embedded inside the body of the anode [8, 16], have been used to create a magnetic field, and in some cases on Grimm-type GDs [11, 14, 15]. In the case where the magnets are placed behind the sample, as in the classical magnetron sputtering process for thin-layer deposition [17], it was observed that the induced magnetic field on the GD plasma, which is a function of the sample thickness, is not homogeneously distributed on the sample surface. It has been demonstrated that the plasma is localized where the magnetic field is more intense, which leads to nonuniform sputtering. Such effects are detrimental for depth profile analysis with high depth resolution. On the other hand, enhancement of the analyte ion/emission signal intensities has been observed to depend on the GD operating conditions [12, 13, 18]. Magnetic fields have been also investigated for use in hollow cathode GD by using permanent magnets positioned in different ways [8, 10]. For instance, a miniature magnetically boosted micro-cavity hollow cathode discharge resulted in an enhancement of the atomic emission intensity up to a factor of approximately 3 [8].

The goal of the present work was to design and construct a compact magnetically boosted radiofrequency glow discharge plasma and to evaluate its analytical performance when coupled to a mass spectrometer (MS). In particular, we intended to study the impact of the magnetic field on the analytically relevant processes that take place within the GD plasma, including the sputtering rate, the ionisation processes and the ion transport into the MS. Changes on the ionisation and ion transport efficiency caused by the magnetic field have been studied using an rf-GD-TOFMS prototype. Moreover, simple modifications to the original source configuration permitted the insertion of permanent magnets. A setup of two or four magnets located around the anode and offering a high degree of parallelism of the magnetic field in respect to the sample is used. A similar configuration was proposed by Ganciu et al. [19], to increase the rf plasma density with higher and uniform



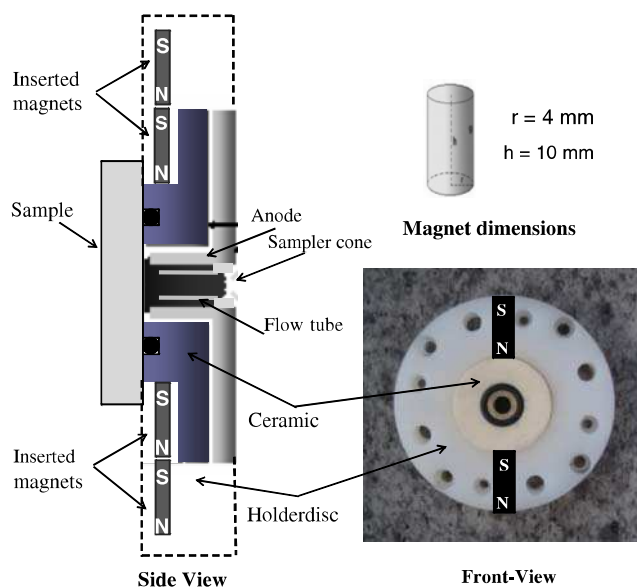
sputtering and enhanced vapour ionisation. In the present work the magnetic field near the sample is not too intense so it only marginally affects the sputtering. However, this magnetic field can modify the plasma transport in the flow tube of the GD ion source due to the reduction of the electron mobility across the magnetic field. At the same time, the plasma expansion in the inner tube of the GD cylindrical anode is limited as the ambipolar diffusion across the magnetic field is reduced. These phenomena were largely studied in classical magnetron configuration [17] for ionised physical vapour deposition in which sputtered vapour ionisation and transport are of importance [20, 21].

## Experimental

The new rf-GD-TOFMS system used here was described elsewhere [22] and consists of a radiofrequency glow discharge bay unit (rf generator, matching box, rf connector, refrigerator disc, and sample mounting system with a pneumatic piston to press the sample against the GD; commercially available from Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, France) with a modified Grimm-type GD source that includes a flow tube (EMPA, Switzerland), and a fast orthogonal time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) (Tofwerk, Switzerland) with a microchannel plate (MCP) detector. The rf-GD-TOFMS instrument can record completed mass spectra with a frequency of up to 100 kHz. It also has a mass resolving power of 3,000 at  $m/z$  208 (polyatomic interferences from contaminants and matrix ions can be resolved to a high extent).

Flat samples are externally placed against the anode assembly (ca. 4-mm anode diameter). A refrigerating disc is used to keep the sample at low temperature ( $< 5$  °C) and to fix the rf connector. Finally, the sample is held in place with a pneumatic holder [23]. Rf power is supplied to the plasma through the backside of the sample by using an rf generator operating at 13.6 MHz, which can be run either in continuous or pulsed mode. An automatic impedance-matching system matches the source impedance to the 50-ohm exit impedance of the power generator. The operation mode “constant pressure—constant forward power” was used in all the experiments.

High-purity argon (99.999% minimum purity) from Air Liquide (Oviedo, Spain) was employed as discharge gas for the measurements with rf-GD-TOFMS. Neodymium–iron–boron permanent magnets, each 4 mm in diameter and 10-mm long, were inserted into an in-house holder disc that fixes the anode assembly to the MS instrument, as shown in Fig. 1. One or two pairs of magnets are used to create a magnetic field inside the anode of the GD source, of about 60 and 75 G, respectively. The magnetic field was



**Fig. 1** Schematic view of the GD ion source, showing the in-house holder disc into which the Nd–Fe–B magnets are inserted

measured using a Teslameter Hall Probe (Phyme, Germany). The magnets were placed in such a way that the magnetic field was perpendicular to the anode axis (transversal magnetic field). The magnets are not in direct contact with the discharge and can be easily placed and removed without dismounting any GD source part.

A NIST Standard Reference Material BSH8, which contained 48.1% nickel in a nickel–chromium alloy, was used in these experiments. Table 1 lists the elemental composition of NIST BSH8. Moreover, a nickel-coated sample of brass (Ni-51359 from Kocour Thickness Standard, Chicago, IL, USA) with a certified thickness (Ni layer) of  $12.9 \mu\text{m} \pm 5\%$  was used to test the depth profile analysis performance of the compact magnetically boosted GD.

Crater shapes produced in the analysed materials after sputtering in the GD source were measured with a mechanical stylus profilometer (Perth-o-meter S6P, Mahr Perthen, Göttingen, Germany).

**Table 1** Elemental composition of a nickel–chromium certified reference material (NIST BSH8)

Element	Mass fraction (%)
Ni	41.8
Cr	29.43
Fe	14.61
Mo	5.02
W	2.66
Co	2.58
Cu	1.66
Mn	1.10
Al	0.18

## Results and discussion

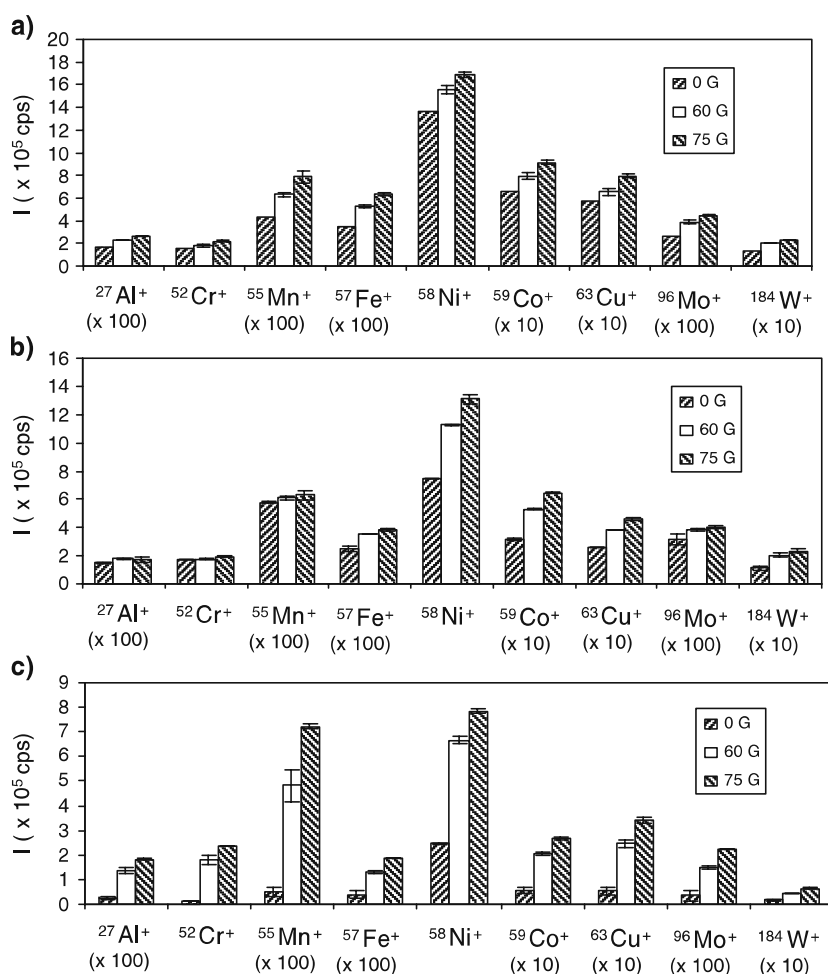
Application of a magnetic field by using external compact permanent magnets resulted in improved analytical performance of the rf-GD-TOFMS system compared with the performance without the magnetic field under the studied conditions. Figures 2 and 3 show the influence of the applied magnetic field on the analytes and on the Ar species ion signal intensities measured for the NIST BSH8 sample, respectively. The rf-GD source was operated at a pressure of 300 Pa and at three different powers (30, 40 and 50 W). We observed that the analyte ion signal intensity increased at higher magnetic field intensity. Moreover, the relative enhancement of the analyte ion signals under the influence of the magnetic field was more pronounced at higher applied power (50 W). The intensity from the  $^{40}\text{Ar}^+$  ion signals, evaluated at the different applied powers, was not affected by the presence of the magnetic field. However,  $^{40}\text{Ar}^{2+}$  ion signal intensity decreases under the influence of the magnetic field.

Figures 2 and 3 also show that higher absolute analyte ion signal intensities were obtained at lower power (30 W).

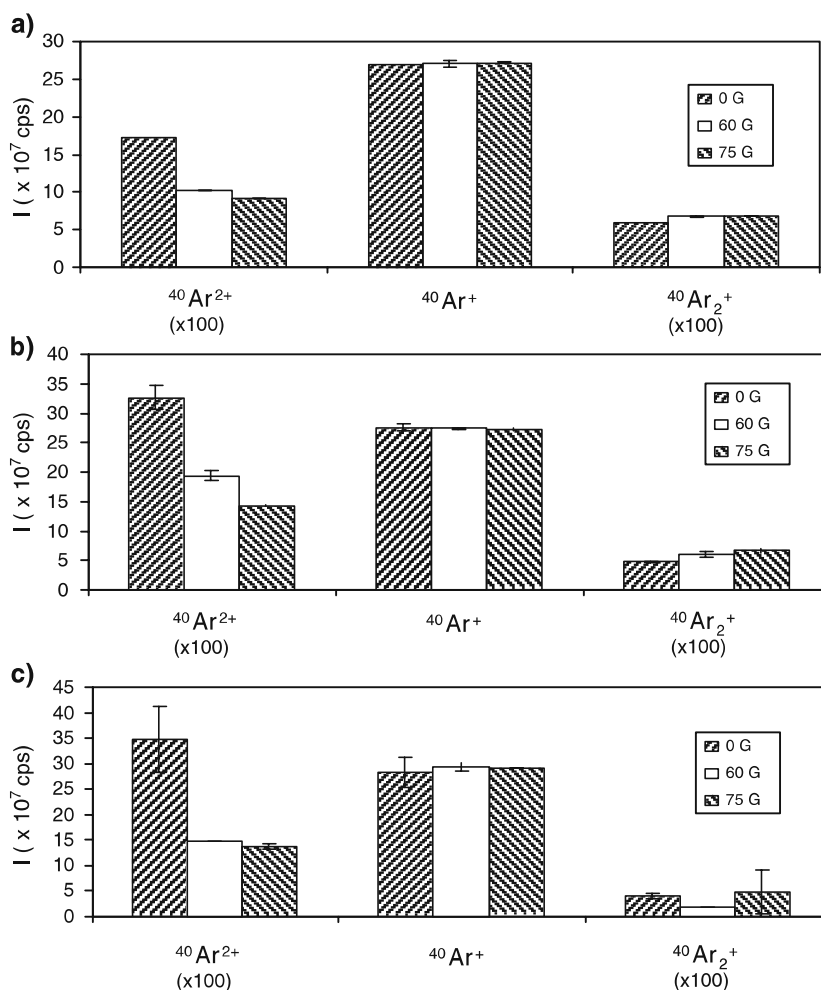
The decrease of the ion signal intensity at increasing applied powers has been previously observed in GD-MS. In particular, Wagatsuma et al. [24] concluded that the decrease in the ion intensity would result from any collisional loss of ion species when they are transported from the GD to the mass analyser.

Table 2 shows the relative intensities of the analytes and Ar species ion signals measured at different magnetic fields (0, 60 and 75 G). We observed that most of the analyte ion signals increased by a factor of 3–6 at magnetic fields of 75 G and at 50 W. However, a higher enhancement was observed for the  $^{52}\text{Cr}^+$  signal intensity, which was increased by a factor of 15 and 20, at magnetic fields of 60 and 75 G, respectively. Limits of detection were estimated as three times the standard deviation of the background (ca. 15 cps measured at  $m/z$  220 with and without magnetic field) divided by the sensitivity calculated for the element (i.e. units of  $\text{cps } \mu\text{g}^{-1} \text{ g}$ ). For instance, at an applied power of 50 W and a pressure of 300 Pa detection limits of W were found to be 59 and  $226 \mu\text{g g}^{-1}$ , with (75 G) and without magnetic field, respectively. Similarly, detection limits of a lighter

**Fig. 2** Analyte ion signal intensities measured for the NIST BSH8 sample by using the magnetically boosted rf-GD-TOFMS at different magnetic fields (0, 60 and 75 G). Operating conditions of the rf-GD: **a** 30 W and 300 Pa, **b** 40 W and 300 Pa, **c** 50 W and 300 Pa



**Fig. 3** Ar ion species signal intensities measured for the NIST BSH8 sample by using the magnetically boosted rf-GD-TOFMS at different magnetic fields (0, 60 and 75 G). Operating conditions of the rf-GD: **a** 30 W and 300 Pa, **b** 40 W and 300 Pa, **c** 50 W and 300 Pa



element such as Ni were found to be 17 and 52  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectively.

The sputtering rates obtained at several power conditions using the magnetically boosted rf-GD-TOFMS were investigated. The craters produced on the NIST BSH8 sample,

after the sputtering process in the GD, were then measured using a profilometer. The digital crater profiles were evaluated using the CraterVol software [25] in order to obtain the sputtering rates. The crater shapes, measured on the NIST BSH8 sample after the sputtering process, were

**Table 2** Relative intensities of the ion signals measured at different magnetic fields (0, 60 and 75 G) for the NIST BSH8 sample by using the magnetically boosted rf-GD-TOFMS

Ion	30W		40W		50W	
	$I_{B=60G}/I_{B=0}$	$I_{B=75G}/I_{B=0}$	$I_{B=60G}/I_{B=0}$	$I_{B=75G}/I_{B=0}$	$I_{B=60G}/I_{B=0}$	$I_{B=75G}/I_{B=0}$
$^{27}\text{Al}^+$	1.4	1.6	1.2	1.2	5.3	7.1
$^{52}\text{Cr}^+$	1.2	1.4	1.0	1.1	15.4	20.1
$^{55}\text{Mn}^+$	1.4	1.8	1.1	1.1	9.6	14.4
$^{57}\text{Fe}^+$	1.5	1.8	1.4	1.5	3.4	4.9
$^{58}\text{Ni}^+$	1.1	1.2	1.5	1.8	2.7	3.2
$^{59}\text{Co}^+$	1.2	1.4	1.7	2.1	3.7	4.8
$^{63}\text{Cu}^+$	1.1	1.4	1.5	1.8	4.6	6.4
$^{96}\text{Mo}^+$	1.5	1.7	1.2	1.3	4.1	6.1
$^{184}\text{W}^+$	1.5	1.7	1.8	2.1	2.6	3.9
$^{40}\text{Ar}^{2+}$	0.6	0.5	0.6	0.4	0.4	0.4
$^{40}\text{Ar}^+$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$^{40}\text{Ar}_2^+$	1.1	1.2	1.2	1.4	0.5	0.5

RF-GD operating conditions: several applied powers (30, 40 and 50 W) and constant Ar pressure (300 Pa)

**Table 3** Sputtering rates obtained at several applied powers by using different magnetic fields (0, 60 and 75 G) in the magnetically boosted rf-GD-TOFMS

	30W			50W		
	<i>B</i> =0G	<i>B</i> =60G	<i>B</i> =75G	<i>B</i> =0G	<i>B</i> =60G	<i>B</i> =75G
Sputtering rate <i>q</i> (μg s <sup>-1</sup> )	2.6±0.4	2.7±0.4	2.8±0.4	3.3±0.5	4.0±0.6	3.9±0.6

not influenced by the presence of the magnetic field. Moreover, Table 3 shows that the presence of the magnetic field had no significant effect on the measured sputtering rates (within the uncertainty interval). At 50 W the sputtering rate was about 3.5 μg s<sup>-1</sup>, decreasing to approximately 2.7 μg s<sup>-1</sup> at 30 W. It should be noticed that at applied powers below 30 W low sputtering rates were observed and the analyte ion signal intensities were drastically reduced.

The contribution of the magnetic field to the increase of the analyte ion signal intensity was investigated in more detail. The sputtering process and the excitation/ionisation processes are temporally and spatially separated in the GD [26]. Therefore, the analytical signal intensity has a linear relationship with some parameters, including the sputtering rate and the ionisation efficiency. This relationship has been defined in GD-MS by making use of the concept of “absolute sensitivity factor” (*S<sub>E</sub>*): [27, 28]

$$I_{M,E} = S_E q_M C_{M,E} \quad (1)$$

where *I<sub>M,E</sub>* is the ion intensity of an isotope E in the matrix M; *q<sub>M</sub>* is the sputtering rate of the matrix M; *C<sub>M,E</sub>* is the concentration of the isotope E in the matrix M; and *S<sub>E</sub>* is the absolute sensitivity factor of the isotope E that includes the ionisation yield, the ion transport yield and the instrumental parameters.

Therefore, the ratio (*I/q*)<sub>*B*</sub>, calculated with a magnetic field *B*, divided by the ratio (*I/q*)<sub>*B*=0</sub>, both measured for the same isotope E and in the same matrix M, is equal to the ratio of absolute sensitivity factors at different magnetic fields:

$$(I/q)_B / (I/q)_{B=0} = S_{E,B} / S_{E,B=0}. \quad (2)$$

**Table 4** Relative ratios (intensity/sputtering rate) measured at different magnetic fields (0, 60 and 75 G) for the NIST BSH8 sample by using the magnetically boosted rf-GD-TOFMS

Ion	30W		50W	
	( <i>I/q</i> ) <sub><i>B</i>=60G</sub> / <i>(I/q)</i> <sub><i>B</i>=0</sub>	( <i>I/q</i> ) <sub><i>B</i>=75G</sub> / <i>(I/q)</i> <sub><i>B</i>=0</sub>	( <i>I/q</i> ) <sub><i>B</i>=60G</sub> / <i>(I/q)</i> <sub><i>B</i>=0</sub>	( <i>I/q</i> ) <sub><i>B</i>=75G</sub> / <i>(I/q)</i> <sub><i>B</i>=0</sub>
<sup>27</sup> Al <sup>+</sup>	1.3	1.5	4.3	6.0
<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup>	1.1	1.3	12.7	17.0
<sup>57</sup> Fe <sup>+</sup>	1.5	1.7	2.8	4.1
<sup>58</sup> Ni <sup>+</sup>	1.1	1.1	2.2	2.7
<sup>59</sup> Co <sup>+</sup>	1.2	1.3	3.0	4.0
<sup>63</sup> Cu <sup>+</sup>	1.1	1.3	3.8	5.4
<sup>96</sup> Mo <sup>+</sup>	1.4	1.5	3.4	5.2
<sup>184</sup> W <sup>+</sup>	1.5	1.5	2.2	3.3

RF-GD operating conditions: applied power (30 and 50 W) and constant Ar pressure (300 Pa)

Table 4 shows that this ratio is improved to values between 2.7 and 17 by using a magnetic field of 75 G and an applied power of 50 W. Hence, the magnetic field could be used to improve the ionisation and/or the ion transport efficiency in the GD-TOFMS at higher applied power.

We estimate that the reduction of the electron mobility across the magnetic field implies a higher plasma density in the flow tube of the GD ion source upon application of the magnetic field. The volume recombination of this spatial afterglow generates a substantial population of argon metastables [29] localised within the flow tube in the region where the transversal magnetic field is applied. Therefore, when the sputtered analytes cross the plasma they become ionised by three main processes: Penning ionisation, charge transfer and electron collisions. As the electron temperature in the spatial afterglow is low, only the two first processes are important. The charge transfer is mainly important for molecules due to the possibility of dissociative charge transfer [30, 31]. Penning ionisation is important for almost all sputtered species.

The first ion population that will be affected by recombination processes is supposed to be the population of <sup>40</sup>Ar<sup>2+</sup> ions due to its higher affinity for electrons. The <sup>40</sup>Ar<sup>2+</sup> recombination will provide a source of <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> ions that could compensate the losses of <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> by electron recombination. This explains the constant or decreasing Ar species ion signals upon applying the magnetic field. Concerning the sample-related signals, their ion signal increase results from two combined effects induced by the magnetic field: (i) higher ionisation of the analytes by Penning process from metastable population generated by <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> recombination, and (ii) location of this ionisation close to the sampler cone (see Fig. 1). Effect (i) is

significant even when a small rate of  $^{40}\text{Ar}^+$  recombination occurs. Effect (ii) helps ion transport/extraction into the mass analyser.

#### Application to depth profiling

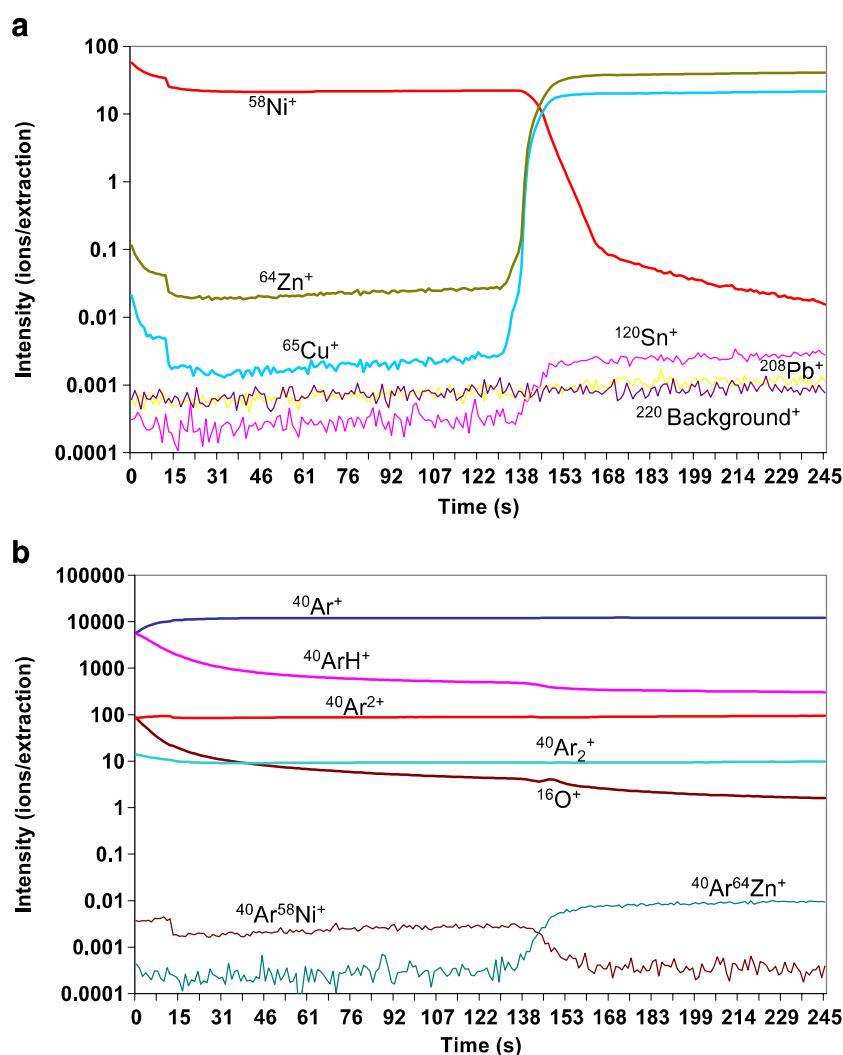
The craters produced with and without the magnetic field exhibit a very flat surface (another indication of the slight effect of the studied magnetic field on the sputtering process), which is of great value for analytical depth profiling. Therefore, the analytical performance of the proposed compact magnetically boosted rf-GD with TOFMS detection was investigated for fast depth profile analysis.

A coated sample (Ni on Brass) with a certified value of the Ni coating thickness ( $12.9\ \mu\text{m}\pm 5\%$ ) was analysed using the rf-GD-TOFMS. Figure 4 shows the qualitative depth profile obtained at 300 Pa and 50 W in the absence of magnetic field. In particular, profiles of the background,

major and trace isotopes present in the coating and in the substrate are shown in Fig. 4a, and profiles of the Ar species and of the oxygen contaminant signal are shown in Fig. 4b. High power was investigated for fast depth profiling of relatively thick coated samples. We observed that the background of some ion signals (e.g.  $\text{ArZn}^+$ ,  $\text{Sn}^+$ ) is lower than the background measured at  $m/z$  220. This effect is linked to the high argon load that distorts the baseline for masses after argon and suppresses the background. The baseline recovers again towards higher masses. Therefore, this effect is caused by an electronic distortion in the signal.

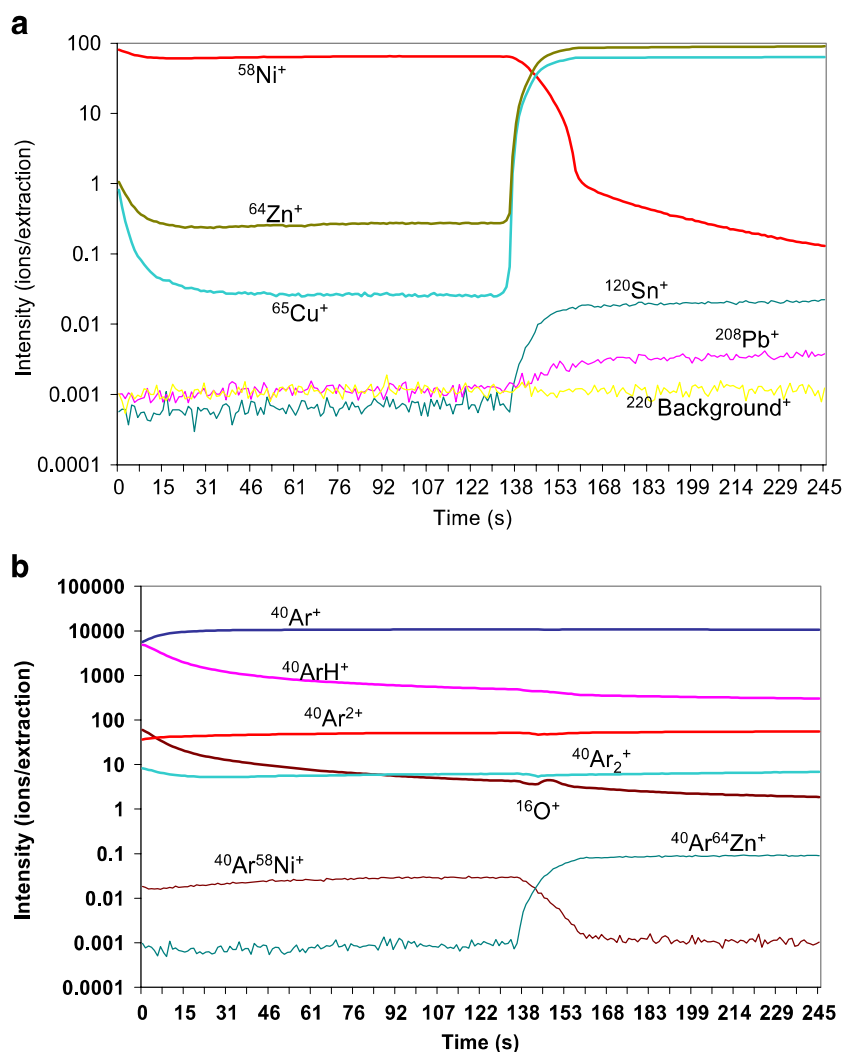
High ion signal surge for all the isotopes is evident at the commencement of sputtering that coincides with an increase in the  $\text{ArH}^+$  and  $\text{O}^+$  intensity. These signals originate from contamination of the sample and internal anode surfaces. A plateau was obtained after 10 s of sputtering for the  $^{58}\text{Ni}^+$  isotope ion signal. Moreover, about 145 s was needed to reach the brass substrate, represented

**Fig. 4** Qualitative depth profile (ion signal intensity versus sputtering time) of the Ni-coated brass sample (Ni coating thickness  $12.9\ \mu\text{m}\pm 5\%$ ), obtained by using the rf-GD-TOFMS in the absence of magnetic field. Operating conditions of the rf-GD: 300 Pa and 50 W





**Fig. 5** Qualitative depth profile (ion signal intensity versus sputtering time) of the Ni-coated brass sample (Ni coating thickness  $12.9 \mu\text{m} \pm 5\%$ ) for different analytically relevant ions, obtained using the magnetically boosted rf-GD-TOFMS (magnetic field 75 G). Operating conditions of the rf-GD: 300 Pa and 50 W



by the increased of the  $^{64}\text{Zn}^+$  and  $^{65}\text{Cu}^+$  ions signals, indicating an average penetration rate of  $90 \text{ nm s}^{-1}$ .

Figure 5 shows the qualitative depth profile obtained at 300 Pa and 50 W, using the magnetic field ( $B = 75 \text{ G}$ ). We obtained the same average penetration rate as measured in

the absence of magnetic field was measured. However, the analyte ion signals were higher using the magnetic field, while the  $^{40}\text{Ar}^{2+}$  and  $^{40}\text{Ar}_2^+$  ion signals from the discharge-gas-related species were lower (see Table 5). As an example, the magnetically boosted rf-GD-TOFMS increases the trace

**Table 5** Absolute and relative intensities of the ion signals measured at different magnetic fields (0 and 75 G) for the Ni-coated brass sample by using the magnetically boosted rf-GD-TOFMS

Ion	Coating/substrate	Ion signal at $B=0\text{G}$ (ions/extraction)	Ion signal at $B=75\text{G}$ (ions/extraction)	Ion signal ratio ( $I_B/I_{B=0}$ )
$^{58}\text{Ni}^+$	Coating	22	64	2.9
$^{65}\text{Cu}^+$	Substrate	21	63	3
$^{64}\text{Zn}^+$	Substrate	22	59	2.7
$^{120}\text{Sn}^+$	Substrate	0.002	0.02	10
$^{208}\text{Pb}^+$	Substrate	<LD	0.003	
$^{40}\text{Ar}^+$	After 100 s sputtering	12,040	10,750	0.9
$^{40}\text{Ar}^{2+}$	After 100 s sputtering	89	51	0.57
$^{40}\text{Ar}_2^+$	After 100 s sputtering	9.3	6.0	0.64

Rf-GD operating conditions: 50 W and 300 Pa

LD limit of detection

ion signals, allowing the detection of the  $^{208}\text{Pb}^+$  that was not possible in the absence of the magnetic field. Additionally, the signal to background (S/B) and the signal to noise (S/N) ratios were calculated for the  $^{120}\text{Sn}^+$  ion signal. The  $^{120}\text{Sn}^+$  background was measured in the coating, while the  $^{120}\text{Sn}^+$  ion signal was measured in the substrate of the coated sample. The background was increased by a factor of 2.4 (from 0.00029 to 0.00068 ions/extraction) when applying the magnetic field. Similarly, the background noise was increased by a factor of 1.8 (from 0.00008 to 0.00014 ions/extraction). However, the ion signal was enhanced by a factor of 10 (from 0.002 to 0.02 ions/extraction). Therefore, S/B and S/N ratios were improved by a factor of 4 (from 7 to 29) and 5.5 (from 25 to 140), respectively, by using the magnetic field. Furthermore, the background signal at  $m/z$  220 was monitored (see Figs. 4a and 5a) to demonstrate that the use of such magnetic field only slightly affects the background level. In particular, at this high  $m/z$  value, the background is enhanced by a factor of about 1.5 when using the magnetic field.

The relative depth resolution ( $\Delta t/t_0$ ) was calculated as described by Morita et al. [32]:  $\Delta t$  corresponds to the difference in sputtering time necessary for the ion signal to fall from 84 to 16% of the maximum intensity obtained during the sputtering of the layer, and  $t_0$  is the sputtering time at which the ion signal has decreased to 50% of its maximum value. The “relative depth resolution” obtained at 300 Pa and 50 W was about 0.06 in the absence of magnetic field, and a bit degraded to 0.09 when using the magnetic field.

## Conclusions

A simple and compact magnetically boosted radiofrequency glow discharge has been designed and constructed. The magnets are not in direct contact with the discharge and can be easily placed and removed without dismounting any GD source part. The analytical performance of the magnetically boosted rf-GD coupled to a time-of-flight mass spectrometer (MS) was investigated using homogeneous and coated reference materials. It has been demonstrated that a magnetic field in the range of 60–75 G does not significantly affect the sputtering rates but enhances (by a factor between 2.7 and 17) the analyte ion signal intensities while decreasing the Ar species ion signals, at 50 W rf applied power. Nevertheless, the influence of the magnetic field at lower powers (30–40 W), which are conditions that provide higher absolute intensities, was less pronounced (the signal was increased by a factor between 1.2 and 1.8). Therefore, the magnetic field provides a substantial improvement in situations where a high power is required, e.g. owing to the speed of analysis in depth profiling applica-

tions. In our setup, the geometry of the magnetic field leads to two favourable and combined effects on ionisation process and ion transport. Moreover, the magnetic field in the applied range does not modify the crater shapes allowing fast and sensitive high depth resolved analysis of relatively thick coated samples (micrometre) by using the compact magnetically boosted rf-GD-TOFMS.

**Acknowledgements** P. Vega acknowledges the Ph.D. Fellowship from FICYT (Government of Asturias, Spain). J. Pisonero gratefully acknowledges financial support from the “Ramon y Cajal” Research Program of the Ministry of Education and Science of Spain. Part of this work was supported by FP6 Contract STREP-NMP, N° 032202 of the European Union.

## References

1. Winchester MR, Payling R (2004) *Spectrochim Acta Part B* 59:607–666
2. Pisonero J, Fernández B, Pereiro R, Bordel N, Sanz-Medel A (2006) *Trends Anal Chem* 25:11–18
3. Håkansson P (1999) *Braz J Phys* 29(3):422–427
4. Pisonero J, Turney K, Bordel N, Sanz-Medel A, Harrison WW (2003) *J Anal At Spectrom* 18:624–628
5. Gendt S, Van Greiken RE, Ohorodnik SK, Harrison WW (1995) *Anal Chem* 67:1026–1033
6. Vazquez M, Pisonero J, Costa JM, Pereiro R, Bordel N, Sanz-Medel A (2003) *J Anal At Spectrom* 18:612–617
7. Pisonero J (2006) *Anal Bioanal Chem* 384:47–49
8. Raghani AR, Smith BW, Winefordner JD (1996) *Appl Spectrosc* 50:417–420
9. McCaig L, Sesì N, Sacks R (1990) *Appl Spectrosc* 44:1176–1182
10. Simonneau R, Sacks R (1989) *Appl Spectrosc* 43:141–148
11. Heintz MJ, Hieftje GM (1995) *Spectrochim Acta Part B* 50:1109–1124
12. Heintz MJ, Mifflin K, Broeckaert JAC, Hieftje GM (1995) *Appl Spectrosc* 49:241–246
13. Saprykin AI, Becker JS, Dietze HJ (1996) *Fresenius J Anal Chem* 355:831–835
14. Shi Z, Woodrum TH, Dehghan K, Brewer S, Sacks R (1992) *Appl Spectrosc* 46:749–757
15. Heintz MJ, Myers DP, Mahoney P, Li G, Hieftje GM (1995) *Appl Spectrosc* 49:945–954
16. Chen M, Ren J, Ma H, Zhang G (1997) *Spectrochim Acta Part B* 52:1161–1166
17. Kelly PJ, Arnell RD (2000) *Vacuum* 56:159–172
18. Cho WB, Kim MY, Kim HJ (2000) *Microchem J* 64:41–50
19. Ganciu M, Diplasu C, Surmeian A, Groza A, Tempez A, Chapon P, Casares M, Rogerieux O, (2008) “Source magnétron pour spectromètre à décharge lumineuse”, French Patent Application 0850055
20. Helmersson U, Lattemann M, Bohlmark J, Ehasarian AP, Gudmundsson JT (2006) *Thin Solid Films* 513:1–24
21. Konstantinidis S, Dauchot JP, Ganciu M, Hecq M (2006) *Appl Phys Lett* 88:021501
22. Hohl M, Kanzari A, Michler J, Nelis Th, Fuhrer K, Gonin M (2006) *Surf Interface Anal* 38:292–295
23. Muñoz AC, Pisonero J, Lobo L, Gonzalez C, Bordel N, Pereiro R, Tempez A, Chapon P, Tuccitto N, Licciardello A, Sanz-Medel A (2008) *J Anal At Spectrom* 23:1239–1246
24. Wagatsuma K, Saka T, Yamaguchi M, Ito K (2002) *J Anal At Spectrom* 17:1359–1362

25. Martín A, Martínez A, Pereiro R, Bordel N, Sanz-Medel A (2007) *Spectrochim Acta Part B* 62:1263–1268
26. Bengtson A (1994) *Spectrochim Acta Part B* 49:411–411
27. Jakubowski N, Stuewer D (1992) *J Anal At Spectrom* 7:951–958
28. Vázquez M, Costa JM, Pereiro R, Bordel N, Sanz-Medel A (2003) *J Anal At Spectrom* 18:864–871
29. Skrzypkowski MP, Johnsen R, Rosati RE, Golde MF (2004) *Chem Phys* 23:296
30. Armentrout PB (2004) *J Anal At Spectrom* 19:571–580
31. Ng C-Y (2002) *J Phys Chem A* 106(25):5953–5966
32. Morita H, Wagatsuma K, Hirokawa K (1991) *Surf Interface Anal* 17:116–119

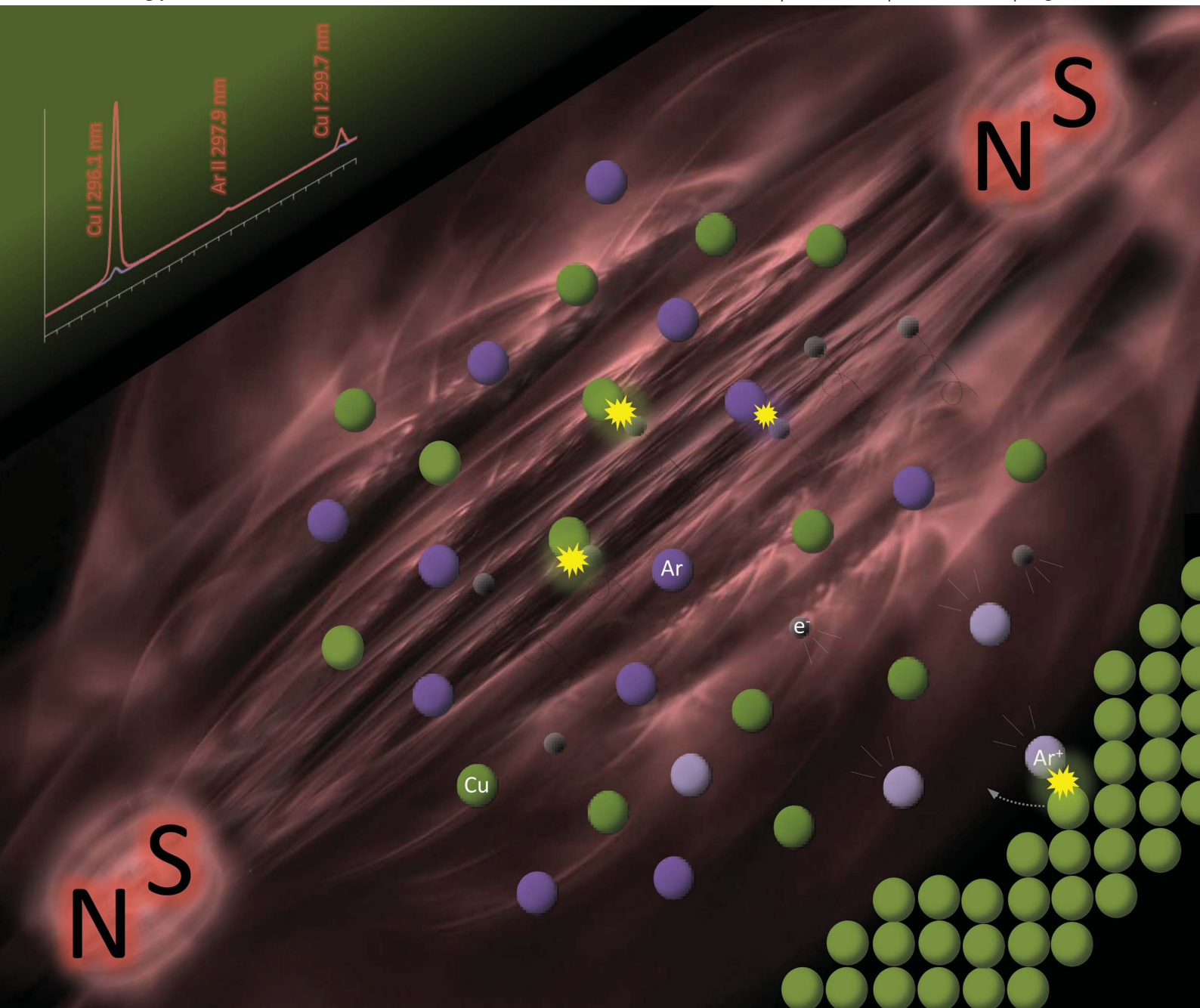
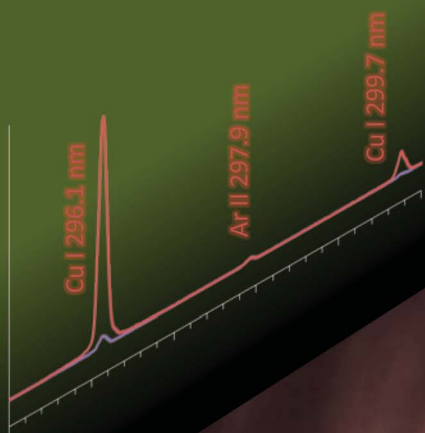


# J A A S

Journal of Analytical Atomic Spectrometry

www.rsc.org/jaas

Volume 27 | Number 10 | October 2012 | Pages 1593–1810



ISSN 0267-9477

RSC Publishing

**HOT PAPER**

Bordel *et al.*

An improved analytical performance of magnetically boosted radiofrequency glow discharge



0267-9477 (2012) 27:10;1-B

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1658

www.rsc.org/jaas

PAPER

# An improved analytical performance of magnetically boosted radiofrequency glow discharge

P. Vega, R. Valledor, J. Pisonero and N. Bordel\*

Received 29th March 2012, Accepted 16th May 2012

DOI: 10.1039/c2ja30106g

A magnetically boosted radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy (rf-GD-OES) system has been evaluated using an electromagnet setup that allows the application of transverse magnetic fields up to 70 mT. Such a configuration provides a magnetic field that is independent of the sample thickness. In particular, Cu emission lines, with different upper energy levels, are investigated using GD analysis of a pure copper sample. It is observed that their emission signals are significantly increased when applying magnetic field intensities above a threshold value ( $\sim 30$  mT). Moreover, it is noticed that the GD pressure conditions as well as the upper energy levels of emission lines are the dominant parameters affecting the enhancement factor of the magnetically boosted Cu emission signals. On the other hand, aluminum matrix samples, with different copper mass contents, have been analyzed using the rf-GD-OES system, both in the normal mode and in the magnetically boosted mode. Linear calibration curves are obtained in both cases, but the slope of the calibration curves (sensitivity) is almost an order of magnitude higher when using the magnetic field. Furthermore, background levels and background noise are not affected by the presence of the external magnetic field; therefore, limits of detection are significantly improved.

## 1. Introduction

Radiofrequency glow discharge plasmas coupled either to optical emission spectrometry (rf-GD-OES) or to mass spectrometry (rf-GD-MS) have shown to be fast and sensitive analytical techniques for the direct chemical characterization of both bulk and coated materials.<sup>1–4</sup> Moreover, during the last few years, their great potential for the analysis of technological materials such as ultra-thin layers, nanowires or solar cells has also been demonstrated.<sup>5–10</sup> Additionally, several methodological strategies, such as use of plasma gas mixtures, deposition of conductive thin layers, or magnetically boosted glow discharges, have been investigated using rf-GD spectroscopy to further enhance the analytical capabilities of this technique.<sup>11–15</sup>

Particularly, in magnetically boosted GD, the combination of an external magnetic field and the electric field, applied between the anode and the cathode, causes modifications in the charged particle motion within the GD plasma. At the relatively low magnetic fields employed in glow discharge spectroscopy, only electron trajectories are significantly affected as ions are much heavier and their paths more difficult to alter.<sup>16–18</sup> In this case, the electrons circulate around the magnetic field lines, and thus the electron residence time in the plasma is enhanced, which leads to

a substantial increase in the collision probability. Hence, a higher excitation/ionization efficiency is obtained. Previous reports on magnetically boosted glow discharges, for both optical emission spectroscopy and mass spectrometry, were mainly investigated in direct current glow discharges using hollow cathode,<sup>19,20</sup> coaxial cathode<sup>21,22</sup> or Grimm type<sup>23</sup> sources. Nevertheless, the benefits of combining an external magnetic field and a radiofrequency glow discharge have not yet been fully exploited for analytical purposes.

Fundamental studies on magnetically enhanced glow discharge spectroscopy were performed by Li *et al.*,<sup>24</sup> who developed a Monte Carlo model where the number of collisions in a direct current GD argon plasma was calculated. The model showed that the application of a magnetic field increased the number of collisions in the GD plasma, leading to an energy loss and consequently to an electron temperature decrease. Due to the increased number of collisions and the confinement of energetic electrons, the ionization/excitation processes were enhanced, producing a higher plasma density. Furthermore, the gas pressure in the GD chamber was found to play an important role in magnetically boosted GD plasma. In this sense, McCaig *et al.*<sup>25</sup> observed a higher enhancement in the emission/ion signals under lower pressure conditions (of about  $1 \times 10^{-3}$  Torr) due to more effective electron trapping. Conversely, a negligible signal increase was observed when the magnetic field was applied at high pressure (of about 1 Torr), as in that case the collisional losses were already high. Additional studies also reported this

Department of Physics, University of Oviedo, Campus de Mieres, C/Gonzalo Gutierrez Quiros, 33600 Mieres, Spain. E-mail: bordel@uniovi.es

pressure dependence of the magnetic effect, indicating that valuable signal increases were only obtained in magnetically boosted GDs under low pressure conditions.<sup>19,20</sup>

From the analytical point of view, two different magnetic field configurations, axial and transverse, have been reported in the literature in combination with Grimm type glow discharges. In the denominated axial configuration the magnetic field is applied perpendicular to the sample surface and along the axis of the cylindrical anode.<sup>26,27</sup> The magnetic field is usually applied by means of permanent magnets placed behind the sample, which implies that the magnetic field strength generated in the GD plasma is a function of the sample thickness.<sup>11,26</sup> Additionally, the application of axial magnetic fields with this experimental configuration significantly affects the produced crater shapes, which are more crowned, in detriment to the achieved depth resolution.<sup>23,27</sup> On the other hand, in transverse configuration the magnetic field is applied parallel to the sample surface and perpendicular to the axis along the cylindrical anode.<sup>21,22</sup> In a previous work carried out in our laboratory,<sup>14</sup> a transverse magnetic field was applied using permanent magnets that were inserted into the GD chamber, which was coupled to a time of flight mass spectrometer. Such a configuration allows a magnetic field that is independent of the sample thickness. Moreover, the crater shapes were not significantly deteriorated by the magnetic field, whereas the analytical ion signals were still noticeably increased in agreement with previous studies reported by Chen *et al.*<sup>28</sup> Nevertheless, permanent magnets provided a limited magnetic field strength of about 7.5 mT in the plasma.

The goal of the present work has been to investigate the analytical figures of merit achieved through the application of more intense transverse magnetic fields. For that purpose, the use of an in-house rf-GD-OES setup that allows the application of intense magnetic fields in the plasma using an electromagnet is investigated. The electromagnet provides a tunable magnetic field strength by controlling the current intensity circulating along the coils. In this sense, the role of the magnetic field strength in the resulting emission intensities of several lines is studied.

## 2. Experimental setup

The in-house rf-GD-OES experimental setup used in this work was described elsewhere by Valledor *et al.*<sup>29</sup> It consists of a modified Grimm type GD anode, similar to the GD source previously designed by Pisonero *et al.*,<sup>30,31</sup> and coupled to a quartz cylinder by means of a flat seal. On the other side of the cylinder a metallic piece provides two symmetric vacuum exits and an additional upper exit for the gauge pressure connection (MKS Baratron capacitance pressure transducer, Model 122B). The argon flow rate was controlled by a mass flow controller (MKS Model 1179B). This metallic piece includes a frontal quartz window to allow the end-on emission measurements carried out in this work. The radiation emitted through the frontal window was focused by a quartz flat-convex lens ( $f = 7$  mm) onto the end of an optical fiber (LG 455-020-3) whose other end was coupled to the entrance slit of a spectrograph (SpectraProR-500, Princeton Instruments, NJ, USA) provided with two ruled gratings: 2400 and 3600 lines per mm. Finally, the light was detected by an intensified charge coupled device (PI-MAX

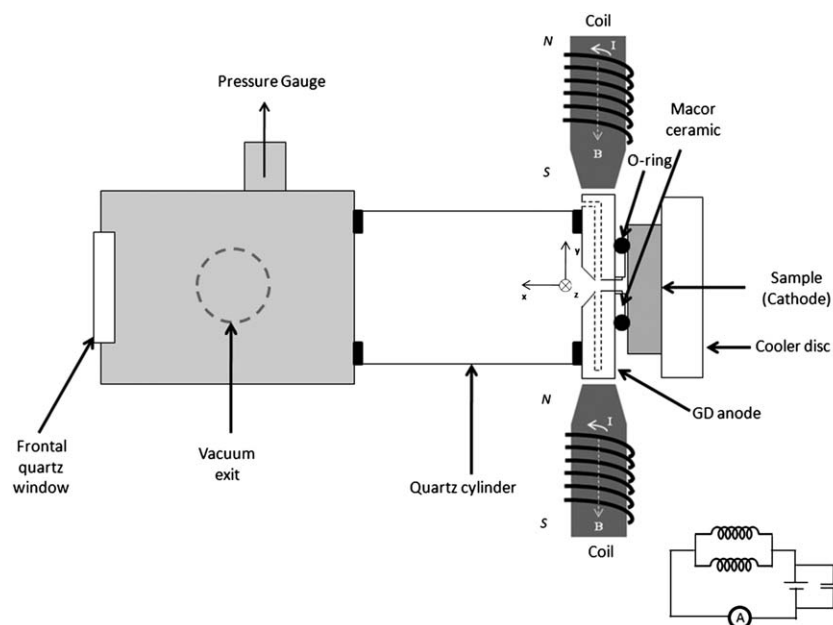
camera, ST-133 controller, Princeton Instruments, NJ, USA). A schematic diagram of the in-house setup used in this work is shown in Fig. 1.

Flat solid samples, acting as the cathode, were externally placed against the anode by means of a macor ceramic spacer and a sealing O-ring. A cooler disc is placed on the sample backside not only to keep the system at low temperature ( $<15$  °C) but also to apply the radiofrequency by the connection to an rf power supply (Dressler CESAR Generator Model 133, CO, USA). Moreover, a matching network system minimizes the reflected power (Advanced Energy ATX Tuner, USA). Argon with 99.999% minimum purity from Air Liquide (Oviedo, Spain) was used as the discharge gas.

The primary system is complemented with an electromagnet formed by two confronted coils (842 turns per coil, 2.66  $\Omega$ , ref. 06480-01, PHYWE, Göttingen, Germany) provided with a ferrous nucleus for the magnetic field homogeneity. To create the magnetic field, both coils are connected in parallel and then connected to a tunable power supply (0–12 A, ref. 13531-93, PHYWE, Göttingen, Germany) (see Fig. 1). An electrolytic capacitor (22 000  $\mu\text{F}$ , ref. 06211-00, PHYWE, Göttingen, Germany) is connected in parallel to the power supply to minimize instabilities. Additionally, an amperimeter is used to measure the current intensity through the coils, which is proportional to the applied magnetic field. The coil nuclei are confronted and separated by a distance of about 7 cm to place the GD anode between them. The measurement of the magnetic field intensity produced in the middle of the gap between the nuclei (inside the GD anode) was carried out with a digital teslameter (ref. 13610-93, PHYWE, Göttingen, Germany) and a tangential flat-electrode Hall probe (ref. 13610-02, PHYWE, Göttingen, Germany).

A scheme of the 3 dimensions in which the magnetic field was characterized is also shown in Fig. 1. The component named *Y* is the most important one because the collocation of the coils generates the most homogeneous and intense magnetic field in this direction. The initial point ( $X = 0, Y = 0, Z = 0$ ) is taken at the centre of the anode orifice. The *Y* component of the magnetic field measured at this point results in intensities between 0 and 70 mT depending on the current through the coils. When the maximum current is applied to the coils, the *Y* component of the magnetic field exponentially decreases along the plasma axis (moving the probe along the *X* dimension in Fig. 1, keeping constant *Y* and *Z* at 0 cm) from 70 mT at an initial point of  $X = 0$  to 0.4 mT when moving 14 cm further. The magnetic field intensity in the component *X* and in the component *Z* at the initial point has been also measured, resulting both of them in a magnetic strength of around 5 mT at the maximum current intensity applied.

The study of the magnetic field effects on different copper lines was carried out using a pure Cu sample (CURM no. 09.01-4 certified copper content of  $99.82 \pm 0.01\%$ ). Moreover, a set of reference materials with Al matrices were employed to obtain the calibration curves for low Cu concentration with and without a magnetic field. Table 1 lists the Al reference materials used and their Cu and Al elemental mass content. Table 2 collects the copper emission lines studied in this work. Adequate flat surfaces of the different materials were obtained with a polisher (LaboPol-5, Struers, Denmark) in several steps: samples were first smoothed by two metallographic grinding papers (Buehler 120



**Fig. 1** Diagram of the in-house rf-GD-OES setup developed and scheme of the electrical circuit for the external magnetic field application.

**Table 1** Al reference materials used and their Cu and Al content

Reference material	Company	Cu (mass%)	Al (mass%)
VAW E-2/8	VAW aluminium AG, Germany	0.200	96.210
VAW 3015-4	VAW aluminium AG, Germany	0.620	83.800
VAW 3035-3	VAW aluminium AG, Germany	1.980	84.900
VAW E-3/8	VAW aluminium AG, Germany	4.000	84.280

and 600 grit), then polished to a mirror finish by means of two diamond suspensions (Struers 9 and 3  $\mu\text{m}$ ) and finally cleaned with ethanol.

**Table 2** Cu(I) transitions studied in this work

$\lambda$ (nm)	Energy <sub>lower level</sub> (eV)	Energy <sub>upper level</sub> (eV)	Lower level	Upper level
222.57	0	5.57	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{1/2})$
222.78	1.64	7.21	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{5/2})$
223.01	1.39	6.95	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{7/2})$
224.43	0	5.52	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{3/2})$
276.64	1.64	6.12	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^{10}5p(^2P^0_{3/2})$
282.44	1.39	5.78	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2D^0_{5/2})$
296.12	1.39	5.57	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{7/2})$
299.74	1.64	5.78	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2D^0_{5/2})$
301.08	1.39	5.51	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{5/2})$
303.61	1.64	5.72	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2D^0_{3/2})$
319.41	1.64	5.52	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^4D^0_{3/2})$
324.75	0	3.82	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$
327.39	0	3.79	$3d^{10}4s(^2S_{1/2})$	$3d^{10}4p(^2P^0_{1/2})$
327.98	1.64	5.42	$3d^94s^2(^2D_{3/2})$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0)(^2F^0_{5/2})$
510.55	1.39	3.82	$3d^94s^2(^2D_{5/2})$	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$
515.32	3.79	6.19	$3d^{10}4p(^2P^0_{1/2})$	$3d^{10}4d(^2D_{3/2})$
521.82	3.82	6.19	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$	$3d^{10}4d(^2D_{5/2})$
522.01	3.82	6.19	$3d^{10}4p(^2P^0_{3/2})$	$3d^{10}4d(^2D_{3/2})$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optimization of the operating conditions

Several papers have reported that the magnetic field effect on the GD plasma strongly depends on the discharge conditions.<sup>19,20,25</sup> Thus, in this work the argon pressure and the forward applied power have been optimized for both, the absence of a magnetic field and the presence of the maximum magnetic field (70 mT).

Particularly, as mentioned above, the application of an external magnetic field produces stronger plasma modifications when a low gas pressure is used, because a more effective electron trapping is achieved. In this work, the pressure-dependence study of the magnetically boosted rf-GD is carried out by changing the argon flow within the chamber. Atomic copper emission has been studied for a forward applied power of 50 W and argon flow rates



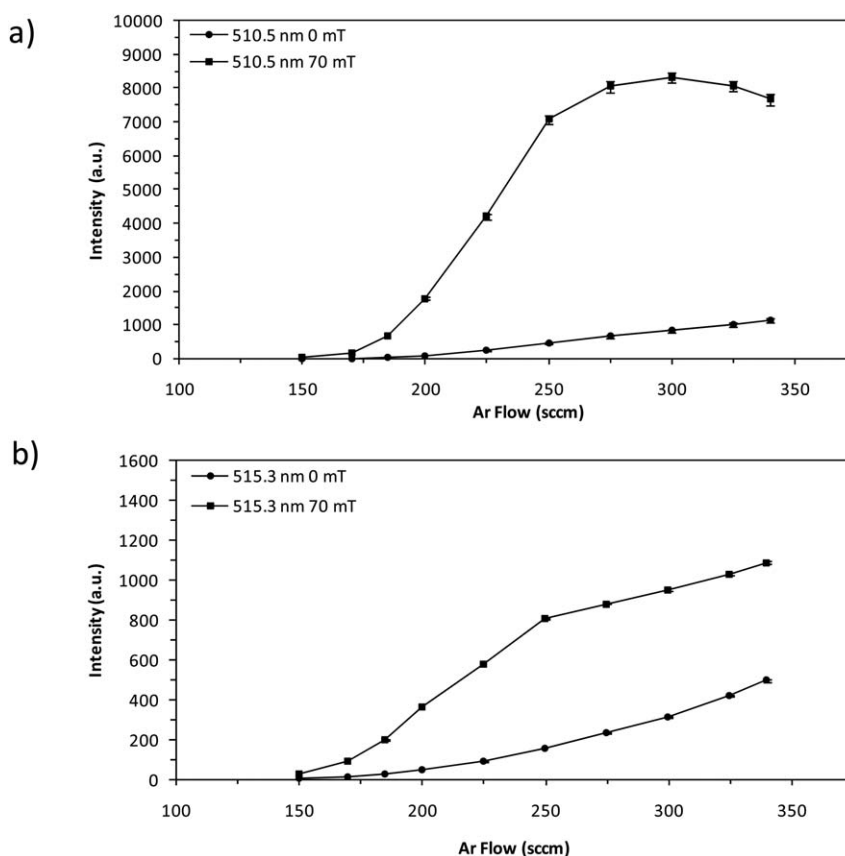
between 150 and 330 sccm (standard GD conditions), operating with the maximum magnetic field (70 mT) and also without the magnetic field. The results are shown in Fig. 2, for Cu(I) 510.5 nm (Fig. 2a) and Cu(I) 515.3 nm (Fig. 2b). Argon flow values lower than 150 sccm (200 Pa measured in the pressure gauge) did not produce a measurable emission in the absence of a magnetic field, whereas values higher than 330 sccm (650 Pa measured in the pressure gauge) generated a turbulent flow that led to a different and less stable plasma regime.

It is observed that the non-magnetically boosted analysis produces a linear emission increment with increasing argon flow, for both atomic copper lines shown in Fig. 2a and b, respectively. However, the 70 mT magnetically boosted intensity trend seems to depend on the emission line under study. In Fig. 2a, Cu(I) 510.5 nm shows a sharp rise up to 250 sccm, achieving then a plateau and even decreasing at argon flows higher than 300 sccm. The magnetic field addition results in an improvement in Cu(I) 510.5 nm emission intensities at all the argon flow rates studied. The same is true for the magnetically boosted copper intensity measured at 515.3 nm, as can be seen in Fig. 2b, although the effect is less pronounced than that measured at 510.5 nm, particularly at flow rates lower than 250 sccm. Since Cu(I) 510.5 nm and 515.3 nm seem to present different signal enhancements, the magnetic field dependence on the emission line was further investigated later on in the manuscript.

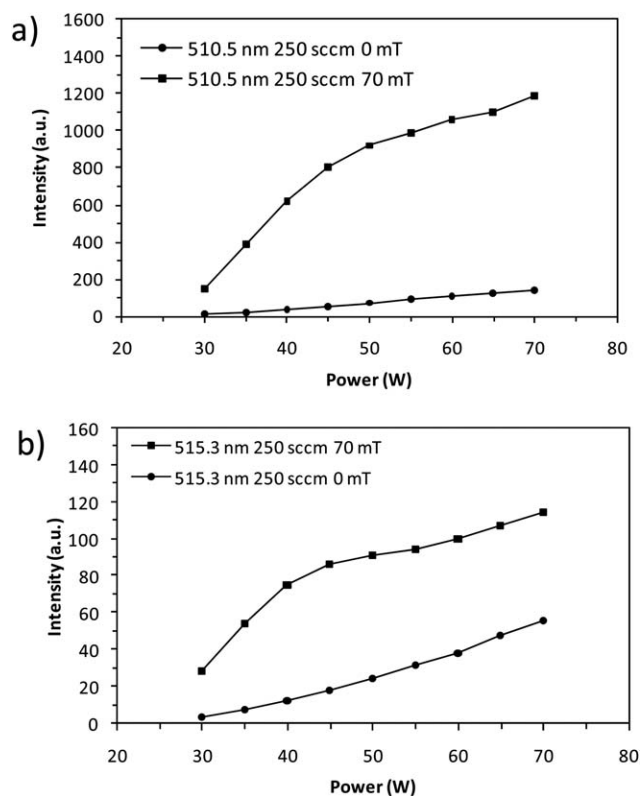
Furthermore, the 510.5 nm and 515.3 nm copper emission lines have been measured for different forward applied powers

between 30 and 70 W. This study was performed with and without a magnetic field at three different argon flow rates (200 sccm, 250 sccm and 300 sccm). Fig. 3a and b represent the evolution of Cu(I) 510.5 nm and 515.3 nm intensities at increasing applied power and constant flow rate (250 sccm), respectively. It is observed that in the absence of a magnetic field, both emission lines are proportional to the applied power within the evaluated interval. However, in the presence of a 70 mT magnetic field, emission lines show two different linear regions at increasing applied power, the linear response (slope) being much higher at applied power values below 45 W. Similar trends were observed for the measurements performed at 200 and 300 sccm.

Fig. 4a and b show the ratio between the magnetically and the non-magnetically boosted intensity of both emission lines, *versus* the forward applied power at the three different argon flow rates. It is observed that for both emission lines, the maximum enhancement factor (relative intensity) is shifted towards a lower applied power when increasing the Ar flow rates. For instance, at 300 sccm the maximum relative intensity is achieved at 30 W, while at 200 sccm it is obtained at 40 W. Furthermore, under high applied power conditions (above 40 W), the enhancement factor continuously decreases at all the evaluated Ar flow rates. The maximum enhancement factor is achieved at the lowest evaluated Ar flow rate, which demonstrates that the improvement due to the magnetic addition is higher at a lower pressure. In particular, a maximum enhancement of  $\times 20$  was obtained for the Cu(I) 510.5 nm emission line, operating the rf-GD at 200 sccm, and



**Fig. 2** Net copper emission intensity at (a) 510.5 nm and (b) 515.3 nm, as a function of the argon flow rate (*i.e.* argon pressure varying between 200 and 650 Pa) for both magnetically and non-magnetically boosted rf-GD.

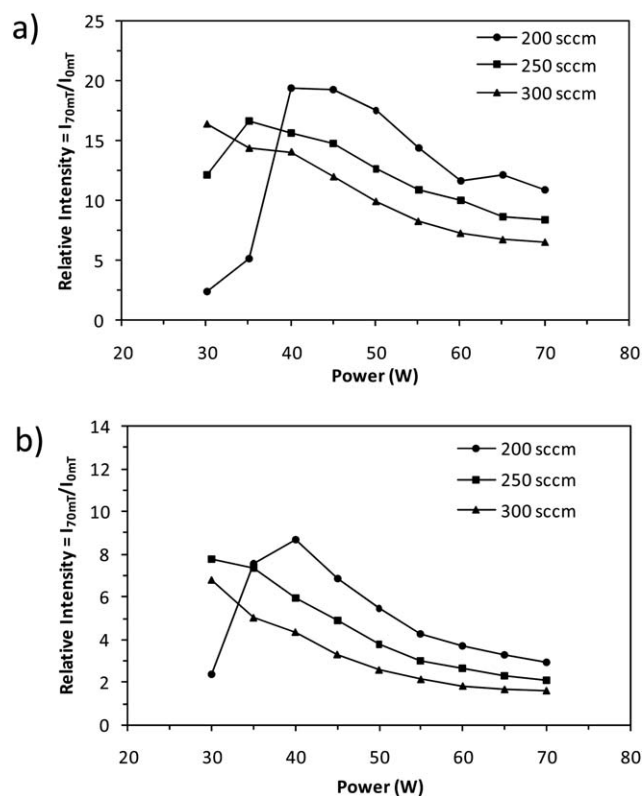


**Fig. 3** (a) Net intensity from Cu(I) 510.5 nm as a function of the forward applied power at a constant argon flow rate of 250 sccm with and without the external magnetic field. (b) Net intensity from Cu(I) 515.3 nm as a function of the forward applied power at a constant argon flow rate of 250 sccm with and without the external magnetic field.

40 W. Under the same operating conditions, a maximum enhancement of  $\times 8$  was found for the Cu(I) 515.3 nm emission line.

### 3.2. Influence of the magnetic field strength on the emission spectra

The magnetic boost of the GD plasma has been induced using an electromagnet (instead of using permanent magnets as most of the published works) that allows the application of a more reliable and uniform magnetic field. The electromagnet used in this work produces magnetic fields from 0 mT (0 A at the coils) up to 70 mT (12 A at the coils). In this sense, the influence of the magnetic field strength on the emission spectra has been evaluated on a pure copper sample analyzed by the rf-GD-OES under fixed operating conditions of 300 sccm, which provides the maximum intensity for the emission lines of analytical interest (*i.e.* 324.7 or 510.5 nm), and 45 W that is a typical compromise value used for bulk and depth profile analyses. It was observed that the increasing magnetic field on the GD plasma produces increasing intensities on the spectra collected. For instance, Fig. 5 shows the evolution of five atomic copper lines (222.78 nm, 296.12 nm, 299.74 nm, 324.75 nm and 521.82 nm) at increasing magnetic field strengths. The intensities represented in Fig. 5 are normalized to the value obtained at 0 mT (so that values correspond to the magnitude previously named as relative intensity).

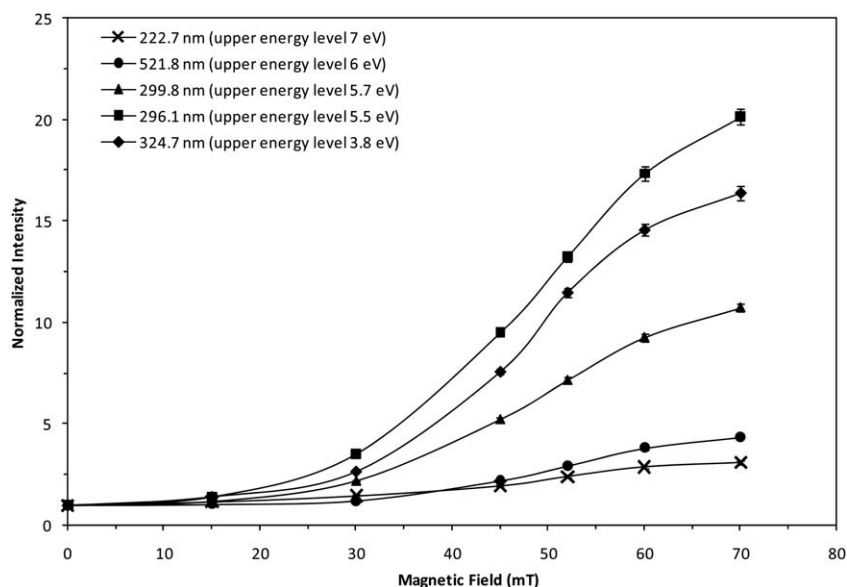


**Fig. 4** (a) Cu(I) 510.5 nm relative intensity as a function of the forward applied power at three different argon flow rates (200 sccm, 250 sccm and 300 sccm). (b) Cu(I) 515.3 nm relative intensity as a function of the forward applied power at three different argon flow rates (200 sccm, 250 sccm and 300 sccm).

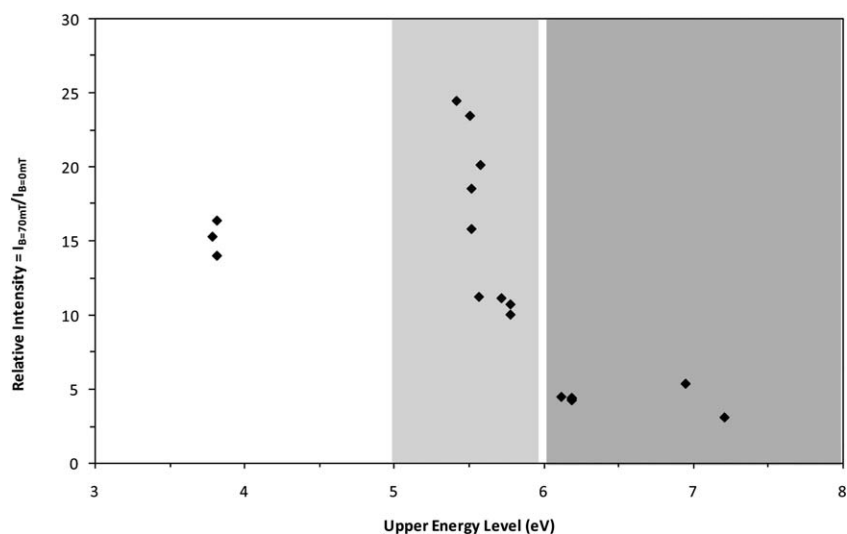
It is observed that the emission signal enhancement factor reaches the maximum value at 70 mT, the highest magnetic field applied (*i.e.* the 296.12 nm copper line is increased up to a factor of 20). Additionally, it has been observed that the application of these magnetic fields does not affect the background levels, which remain constant. Therefore, signal to noise ratio is significantly improved and, consequently, the achievable limits of detection.

Moreover, it should be highlighted that the application of a magnetic field below a threshold value of about 30 mT leads to a much smaller enhancement of the emission intensities (*i.e.* the 296.12 nm copper line is increased up to a factor of 3). When a magnetic field higher than 30 mT is applied, the intensities become remarkably more enhanced, obviously depending on the magnetic strength.

It is also noticed in Fig. 5 that the effect of the magnetic field strength on the emission intensity depends on the evaluated emission line (as has been previously suggested in Fig. 3). The signal enhancement due to the magnetic field was found to be related to the upper energy level of the corresponding transition, which is in agreement with previously reported publications.<sup>32,33</sup> In this sense, the relative magnetic-to-non-magnetic intensity under the same discharge conditions (300 sccm and 45 W) is represented in Fig. 6 *versus* the corresponding upper energy level. It is shown that the emission lines from highly excited copper atoms (6 to 7.2 eV) present a light magnetic enhancement up to a factor of 5. The transitions from upper energy levels between 5



**Fig. 5** Net emission intensities from five copper atomic lines (222.7 nm, 521.8 nm, 299.8 nm, 296.1 nm and 324.7 nm) at 300 sccm argon flow rate and 45 W forward applied power, for a magnetic field strength variable between 0 and 70 mT.



**Fig. 6** Relative intensity calculated for all the Cu(I) emission lines under study *versus* the corresponding upper energy level.

and 6 eV (middle zone in Fig. 5) form a transition zone where the intensity enhancement is somewhat linear to the upper energy level. Finally, the emission lines from low excited copper atoms (upper energy level around 3.8 eV) show a medium enhancement of around 15. However, according to their lowest excitation energy, they should be the most enhanced lines. The out of trend behavior of these lines (the resonance lines 324.7 nm and 327.4 nm, together with the 510.5 nm emission line whose lower level is metastable) could be related to the self-absorption processes in the plasma.

The enhancement factors for the atomic copper lines under study, resulting from the application of a 70 mT magnetic field, are given in Table 3 (organized by the upper energy level). The third column compiles the ratio of the emission intensities measured with and without a magnetic field under the same

operating conditions (300 sccm and 45 W), which are indeed the values represented previously in Fig. 6. As can be seen, the atomic copper line intensities are enhanced up to 24 times when the magnetic field is included. The emission lines corresponding to a transition from an upper energy level around 5.4–5.5 eV reports the highest enhancements. The fourth column also collects the ratio calculated relative to the intensity measured at 330 sccm because it is the optimal argon flow rate in the rf-GD without the added magnetic field (see Fig. 2). Moreover, the commonly used 324.7 nm copper emission line, even if affected by self-absorption, presented an improvement factor of  $\times 12$  when the non-magnetically boosted intensity, measured under analytical conditions, and the magnetically boosted intensity, working under low pressure conditions, are compared.

**Table 3** Intensity enhancements obtained for several Cu atomic lines when a magnetic field is applied

Energy <sub>upper level</sub> (eV)	$\lambda$ (nm)	$I_{B=70 \text{ mT}}/I_{B=0 \text{ mT}}$	$I_{B=70 \text{ mT}}/I_{B=0 \text{ mT}}$
		Discharge conditions: power = 45 W flow rate = 300 sccm	
			Discharge conditions: power = 45 W B = 70 mT → flow rate = 300 sccm B = 0 mT → flow rate = 330 sccm
3.79	327.39	15.29	11.65
3.82	324.75	16.38	12.49
3.82	510.55	12.84	12.73
5.42	327.98	24.50	20.48
5.51	301.08	23.49	22.51
5.52	224.43	15.82	15.75
5.52	319.41	18.55	16.53
5.57	296.12	20.16	18.86
5.57	222.57	11.25	7.89
5.72	303.61	11.16	9.00
5.78	282.44	10.04	7.79
5.78	299.74	10.74	8.36
6.12	276.64	4.47	2.91
6.19	515.32	4.24	3.17
6.19	521.82	4.35	3.97
6.19	522.01	4.40	3.98
6.95	223.01	5.36	3.83
7.21	222.78	3.08	1.93

Additionally, an estimation of the sputtering rates was carried out at the three different conditions: at 300 sccm and 50 W with and without a magnetic field and at 330 sccm and 50 W (best conditions without a magnetic field). The application of a 70 mT magnetic field resulted in higher sputtering rates (lower than a factor of 2) compared to the values obtained under the same experimental conditions without a magnetic field. Therefore the observed enhancement factors are due to both the higher sputtering rates and the higher excitation efficiency. However, when comparing the sputtering rates measured at the optimal analytical conditions without a magnetic field (330 sccm and 50 W) with those obtained under the optimal conditions with the magnetic field (300 sccm, 50 W and 70 mT) lower values were obtained in the latter case (about 30%). In consequence, the enhancement factor achieved with the magnetic field in this case is due to the improvement of the excitation efficiency, which is even able to counteract the lower sputtering rates.

Finally, the figures of merit achieved with this configuration are compared to other works already published as summarized in Table 4. As can be seen the enhancements obtained in the present work are higher than those reported by previous studies.

### 3.3. Calibration curves and limits of detection

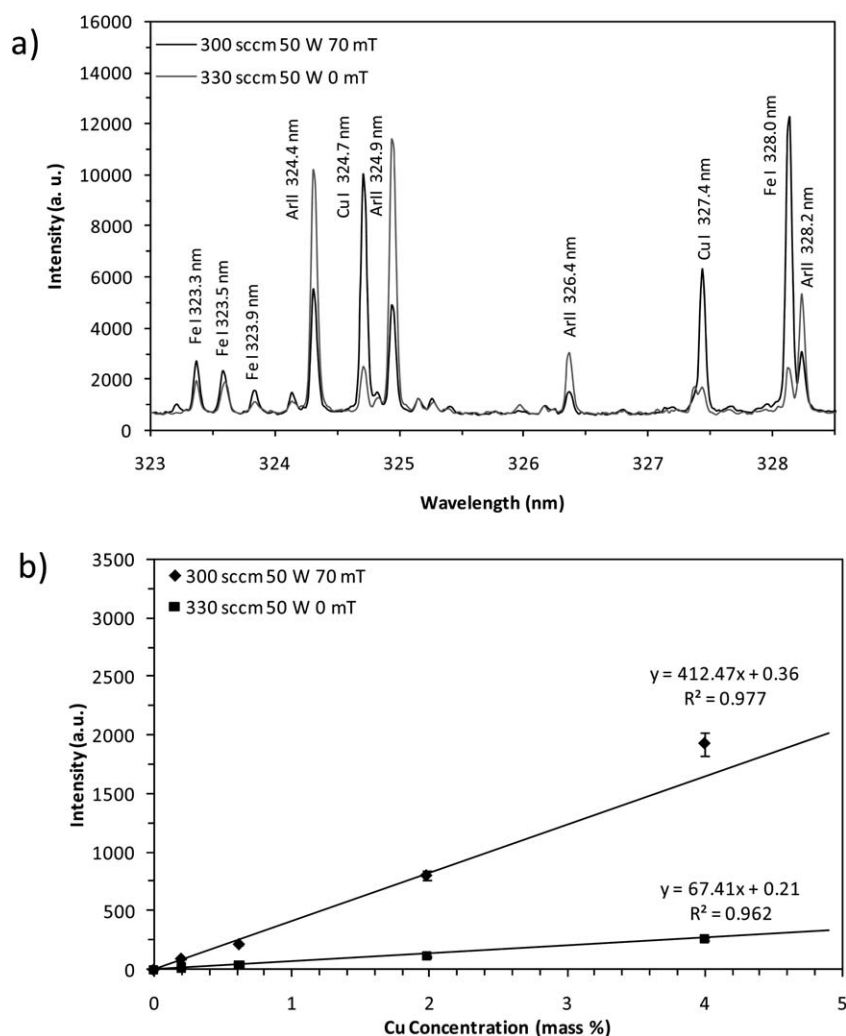
In order to study the analytical capabilities of the magnetically boosted rf-GD-OES developed in this work, a set of aluminum matrix reference materials with growing copper concentration from 0.2% to 4% was analyzed (Table 1). The samples were analyzed under two different conditions: the analytical conditions of the equipment (330 sccm) and the optimal conditions for the magnetically boosted analysis (300 sccm with 70 mT of external magnetic field). Although a forward applied power of 45 W has been used in the previous experiments, the calibration curve for the Al samples has been carried out at 50 W since the aluminum samples are harder to sputter than the previously used copper sample.

Fig. 7a shows the spectrum in a region around 324 nm acquired at 330 sccm, 50 W and 0 mT together with the spectrum acquired at 300 sccm, 50 W and 70 mT, both measured in the sample with 1.98% of copper. As can be seen the copper resonance lines (324.7 nm and 327.4 nm) are especially enhanced as well as the iron atomic copper lines present in the spectra (the content of Fe in this sample is 0.65%). The outstanding enhancement observed on the Fe(i) 328.0 nm emission line could

**Table 4** Previous studies on magnetically boosted rf-GD-OES

GD type	Magnetic field	Emission lines	Enhancement factor	Ref.
Hollow cathode	50 mT on magnet surface (plasma site)	Mg(i) 285.2 nm	up to 3	Raghani <i>et al.</i> <sup>20</sup>
Hollow cathode	100 mT on cathode axis (plasma site)	Cu(i) 324.7 nm	up to 4	Simonneau and Sacks <sup>19</sup>
Planar cathode	60 mT on cathode surface (sample backside)	Cu(i) 406.2 nm	up to 7	McCaig <i>et al.</i> <sup>25</sup>
		Al(i) 396.2 nm	up to 7	
Planar cathode	30 mT on cathode surface (plasma site)	Cu(i) 324.7 nm	up to 1.3	Chen <i>et al.</i> <sup>28</sup>
		Al(i) 396.2 nm	up to 1.5	
		Ni(i) 341.5 nm	up to 1.8	
Grimm	10 mT on cathode surface (sample backside)	Al(i) 396.2 nm	up to 1.5	Alberts <i>et al.</i> <sup>11</sup>
Grimm	32 mT on cathode surface (sample backside)	Cu(i) 282.4 nm	up to 2	Heintz <i>et al.</i> <sup>23</sup>
Grimm	70 mT on cathode surface (plasma site)	Several Cu(i) lines	up to 25	Present work





**Fig. 7** (a) Superposition of 2% Cu sample spectra with and without magnetic field addition. (b) Error weighted calibration curve measured for the aluminum matrix set of samples at both magnetically (300 sccm, 50 W and 70 mT) and non-magnetically (330 sccm, 50 W, 0 mT) boosted analysis.

be related to the interference with the copper line at 327.9 nm. On the other hand, it is noticed that the ionic argon lines detected in this wavelength range decrease their intensities when the magnetic field is applied and the background and noise levels remain at the same values for both analyses.

Fig. 7b depicts the net intensity of Cu(I) 324.7 nm *versus* the copper concentration of every sample for both magnetically and non-magnetically boosted analysis. The resonance line Cu(I) 324.7 nm was selected for this study because, although it did not present the highest magnetic enhancement (Table 3), it is a widely used line for analytical purposes, is easily recognized in such a complex spectra and no self-absorption is expected in low concentration copper contents. A weighted linear regression was carried out for both data series obtaining a remarkably higher slope when the external magnetic field is applied. In this sense it is interesting to calculate the limits of detection (LOD) using the IUPAC definition:<sup>34</sup>

$$\text{LOD} = 3\sigma_B/m$$

In this equation  $\sigma_B$  represents the blank noise and  $m$  symbolizes the calibration curve slope. A similar noise was measured with

and without the magnetic field addition (0.48 and 0.41 arbitrary units, respectively) which, taking into account the slope values, means that better limits of detection can be achieved by the magnetically boosted rf-GD. As shown in Fig. 7b, the non-magnetic analysis presents a slope of  $67 \pm 7$  that leads to a limit of detection of about 0.02% (around  $200 \mu\text{g g}^{-1}$ ). On the other hand, the magnetically boosted analysis presents a slope of  $412 \pm 31$  that leads to a detection limit of about  $29 \mu\text{g g}^{-1}$ , which is almost one order of magnitude better than the non-magnetic one. It should be highlighted that the absolute limits of detection here obtained are not at the level of the GD-OES state of the art performance; however, this approach might be applied to commercial GD-OES instruments to improve their current limits of detection.

#### 4. Conclusions

A new experimental setup has been developed in order to apply an intense and transverse magnetic field (up to 70 mT) to radio-frequency glow discharge plasma for optical emission spectroscopy, which produces a magnetic field independent of the sample thickness. The magnetic field was applied using an

electromagnet that consists of two confronted coils that produce a tunable magnetic field.

The emission signals of several Cu(I) lines have been studied for different magnetic field strengths and discharge conditions. Different emission signal enhancement factors have been obtained depending on the energy levels involved in the emission transition. In particular, the signal enhancement was higher when the emission line corresponded to a transition from a lower upper energy level, with the exception of emission lines that may be affected by self-absorption. A magnetic field strength threshold was observed at approximately 30 mT, achieving an improvement factor of about 20 when higher fields were applied.

Finally, a set of aluminum matrix samples with low copper concentration has been analyzed for both the magnetically and the non-magnetically boosted rf-GD-OES. The higher intensity measured together with the unaffected background and noise levels leads to a limit-of-detection improvement of about one order of magnitude. Therefore, this approach might be applied to commercial GD-OES instruments to improve their current limits of detection. However, more studies should be carried out to check possible matrix effects as well as the effect of the magnetic field in other kinds of samples such as glasses or polymers where soft experimental conditions are usually employed.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support by the Spanish Ministry of Economy, and FEDER Programme through the project MAT2010-20921-C02. P. Vega acknowledges financial support by the Government of Asturias (Ph.D. fellowship from FICYT, Principado de Asturias, Spain). R. Valledor acknowledges financial support by the Spanish Ministry of Education (Ph.D. "FPU" fellowship). J. Pisonero acknowledges financial support from the "Ramon y Cajal" Research Program of the Spanish Ministry of Economy.

## References

- 1 J. Angeli, A. Bengtson, A. Bogaerts, V. Hoffmann, V. D. Hodoroaba and E. Steers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 670–679.
- 2 R. K. Marcus, A. B. Anfone, W. D. Luesaiwong, T. A. Hill, D. Perahia and K. Shimizu, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **373**, 656–663.
- 3 J. Pisonero, J. M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **379**, 17–29.
- 4 M. R. Winchester and R. Payling, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 607–666.
- 5 D. Alberts, V. Vega, R. Pereiro, N. Bordel, V. M. Prida, A. Bengtson and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 2833–2840.
- 6 M. Bustelo, B. Fernandez, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, V. Vega, V. M. Prida and A. Sanz-Medel, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 329–337.
- 7 M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, T. Nelis, K. Fuhrer and M. Gonin, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 292–295.
- 8 J. Pisonero, B. Fernandez, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2006, **25**, 11–18.
- 9 P. Sanchez, B. Fernandez, A. Menendez, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 370–377.
- 10 R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duda and C. Palacio, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 2725–2740.
- 11 D. Alberts, L. Therese, P. Guillot, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, P. Belenguer and M. Ganciu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 1247–1252.
- 12 B. Fernandez, A. Martin, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 876–886.
- 13 A. Martin, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, **63**, 692–699.
- 14 P. Vega, J. Pisonero, N. Bordel, A. Tempez, M. Ganciu and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **394**, 373–382.
- 15 K. Wagatsuma, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**, 465–486.
- 16 M. A. Hassouba, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, 2001, **14**, 131–135.
- 17 L. Pekker and S. I. Krasheninnikov, *Phys. Plasmas*, 2000, **7**, 382–390.
- 18 J. Li, Q. M. Chen and Z. G. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1995, **28**, 1121–1125.
- 19 R. Simonneau and R. Sacks, *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**, 141–148.
- 20 A. R. Raghani, B. W. Smith and J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**, 417–420.
- 21 B. L. Bentz and W. W. Harrison, *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 1644–1646.
- 22 S. Tanguay and R. Sacks, *Appl. Spectrosc.*, 1988, **42**, 576–583.
- 23 M. J. Heintz, K. Miiflin, J. A. C. Broekaert and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, 241–246.
- 24 J. Li, Q. M. Chen and Z. G. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1995, **28**, 681–688.
- 25 L. McCaig, N. Sesì and R. Sacks, *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**, 1176–1182.
- 26 M. J. Heintz and G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, **50**, 1109–1124.
- 27 A. I. Saprykin, J. S. Becker and H. J. Dietze, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 831–835.
- 28 M. Chen, J. S. Ren, H. B. Ma and G. S. Zhang, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, **52**, 1161–1166.
- 29 R. Valledor, J. Pisonero, T. Nelis and N. Bordel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 758–765.
- 30 J. Pisonero, J. M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 1253–1258.
- 31 J. Pisonero, J. M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1126–1131.
- 32 A. R. Raghani, M. A. Bolshov, B. W. Smith and J. D. Winefordner, *Talanta*, 1995, **42**, 1817–1825.
- 33 S. N. Sen, R. N. Gupta and R. P. Das, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1972, **5**, 1260.
- 34 G. L. Long and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 1432.

# Stark width measurements of Fe II lines with wavelengths in the range 260–300 nm

C Aragón<sup>1</sup>, P Vega<sup>2</sup> and J A Aguilera<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, E-31006 Pamplona, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Oviedo, C/Calvo Sotelo s/n, E-33007 Oviedo, Spain

E-mail: carlos.aragon@unavarra.es

Received 20 December 2010, in final form 20 January 2011

Published 15 February 2011

Online at stacks.iop.org/JPhysB/44/055002

## Abstract

The Stark widths of 21 Fe II lines with wavelengths in the range 260–300 nm have been measured using laser-induced plasmas as spectroscopic sources. A set of Fe–Cu samples has been employed to generate the plasmas. To reduce self-absorption, each line has been measured using a different sample, with an iron concentration determined by means of the curve-of-growth methodology. The remaining error due to self-absorption has been estimated to be lower than 10%. Different instants of the plasma evolution, from 0.84 to 2.5  $\mu\text{s}$ , are included in the measurements. The electron density, in the range  $(1.6\text{--}7.3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , is determined by the Stark broadening of the  $H_{\alpha}$  line. Within this range, the Stark widths are found to be proportional to the electron density. The Boltzmann plot method is used to obtain the plasma temperature, which is in the range 12 900–15 200 K. The Stark widths obtained have been compared with available experimental and theoretical data.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

The knowledge of Stark widths and shifts for atoms and ions is important for the diagnostics of laboratory and astrophysical plasmas. Also, the availability of experimental Stark broadening and shift parameters allows calculations to be verified based on different schemes of atomic structure. In the case of Stark widths of ionized iron, the experimental and calculated data are scarce. Purić *et al* [1] measured the Stark widths of 14 Fe II lines from the resonance multiplets  $a^6D\text{--}z^6D^{\circ}$  and  $a^6D\text{--}z^6F^{\circ}$  using a low-pressure arc discharge. Dimitrijević [2] reported calculations of Stark broadening parameters for the Fe II multiplets  $a^6D\text{--}z^6P^{\circ}$ ,  $a^6D\text{--}z^6D^{\circ}$ , and  $a^6D\text{--}z^6F^{\circ}$ . This lack of data for Stark widths of Fe II contrasts with the availability of transition probability data, compiled recently by Fuhr and Wiese [3].

In the past few years, laser-induced plasmas have been used with increasing frequency as spectroscopic sources for the measurement of Stark widths. In the recent compilation article by Lesage [4], covering the period 2001–2007, laser-induced plasmas are included among the plasma sources for experimental determination of Stark widths and shifts. Works

published later have reported measurements by laser-induced plasma spectroscopy of Stark widths of Ni II [5], Zn II [6], Sn I and Sn II [7], Pb II [8] and Mn I and Mn II [9]. One of the main requirements for accurate measurements of Stark widths is the existence of optically thin conditions, as self-absorption leads to distortion of the line profiles and over-estimation of the line widths [4, 10]. This condition is especially relevant for laser-induced plasmas, which are characterized by high densities of atoms and ions. Generally, the Stark widths are measured using a single sample with a small content of the element of interest, in order to reduce self-absorption [5–7]. For example, in [5], an Al–Ni sample with nickel concentration of 2% was used to produce the plasma. A disadvantage of the use of a small content of the emitting element is the restriction of the measurement to lines of high or moderate intensity. In [8], a pure lead sample was used to measure the line widths of Pb II lines. By calculating the absorption coefficients of the studied lines, it was checked that the optical depths were low enough to consider them optically thin. However, for the most intense line studied, a tin-lead sample with 0.5% lead was used to reduce self-absorption after an estimation of the optical depth for different concentrations. In [9], a series of Fe–Mn

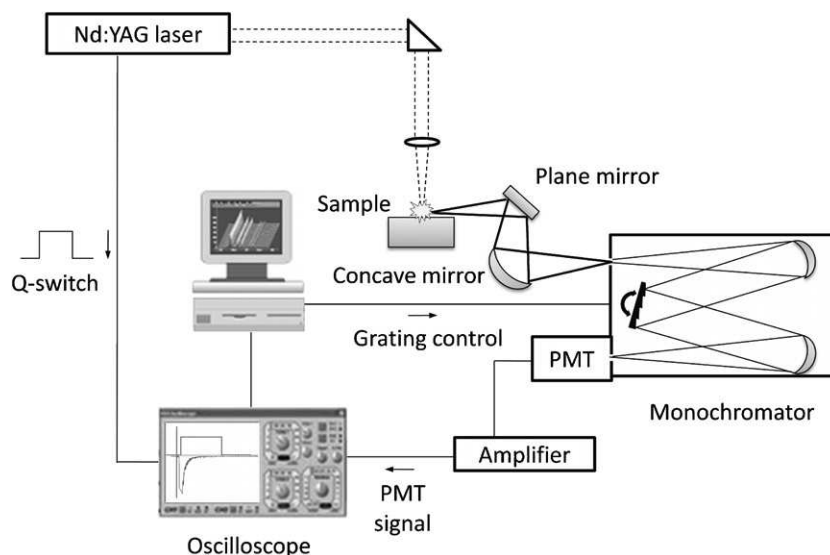


Figure 1. Experimental setup for the measurement of Stark widths.

samples was used to investigate the effect of self-absorption on the measurement of Stark widths of Mn I and Mn II lines emitted by laser-induced plasmas. Single- and double-pulse configurations were compared. As self-absorption was much higher in the double pulse case, the Stark widths were finally determined in the single-pulse scheme.

In previous works, we have investigated the curve-of-growth methodology for the characterization of laser-induced plasmas, showing that the degree of self-absorption may be predicted for neutral atom and ion lines [11, 12]. In this work, we make use of this method to control self-absorption in the measurement of Stark widths of Fe II lines. The use of samples with different iron contents has allowed intense resonance lines as well as weak lines from multiplets of higher energy to be included in the study.

## 2. Experimental setup

A schematic diagram of the experimental setup is shown in figure 1. A Nd:YAG laser (wavelength 1064 nm, pulse energy 100 mJ, pulse width 4.5 ns, repetition rate 20 Hz) is focused at right angles to the sample surface by a lens of 126 mm focal length, the lens-to-sample distance being 116 mm. The laser-induced plasma is generated in air at atmospheric pressure. A system of plane and concave mirrors is used to collect the plasma emission at right angles to the laser beam, forming a 1:1 image of the plasma on the entrance slit of a monochromator (Czerny–Turner, focal length 0.75 m, gratings of 1200 and 3600 lines  $\text{mm}^{-1}$ ). The entrance slit of the monochromator was set at 20 or 50  $\mu\text{m}$  depending on the spectral resolution requirements. The detector is a photomultiplier tube, whose signal is amplified and then captured by a digital oscilloscope. The Q-switch output signal is used to trigger the signal acquisition. The acquisition is programmed so that 500 samples of each signal, corresponding to different instants of the plasma evolution, are obtained in each laser shot. A home-made computer program controls the

movement of the grating required for the desired wavelength scan. The different signals are stored in computer files, each one corresponding to the complete time-dependent intensity of the plasma emission at a wavelength. In order to reduce the noise due to shot-to-shot fluctuations, nine acquisitions are averaged in each measurement. From the stored signals, the software obtains the spectra at selected time windows along the plasma lifetime.

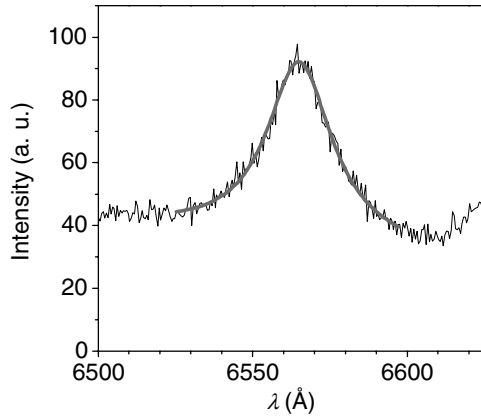
In this experiment, nine iron-copper samples with iron contents in the range 0.5–25 wt.% have been used. The samples have been prepared from the pure elements in powder form by pressing them to form pellets that have been melted in an induction furnace in argon atmosphere. The samples are finally grinded to obtain flat surfaces for plasma generation. During the measurements, the samples rotate at 100  $\text{rev min}^{-1}$ .

## 3. Plasma characterization

Six time windows with different delays from the laser pulse, centred at instants ranging from 0.84 to 3.6  $\mu\text{s}$  have been selected for plasma characterization. The width of these windows increases with the delay, from 0.12 up to 1.4  $\mu\text{s}$ . The widths were chosen small enough to reduce the variation of the plasma parameters within each time window, while keeping a noise level low enough for accurate measurements of the line profiles.

### 3.1. Electron density

The electron density of the plasma at each time window was determined from the Stark broadening of the hydrogen  $H_{\alpha}$  line by using the diagnosis tables of Gigoso and Cardenoso [13]. These tables provide the FWHM of the Lyman and Balmer series of hydrogen as a function of the electron density and the temperature. The spectrum of the  $H_{\alpha}$  line at 6562.79  $\text{\AA}$  was measured using the grating of 1200 lines  $\text{mm}^{-1}$  and a monochromator slit width of 50  $\mu\text{m}$ . The instrumental

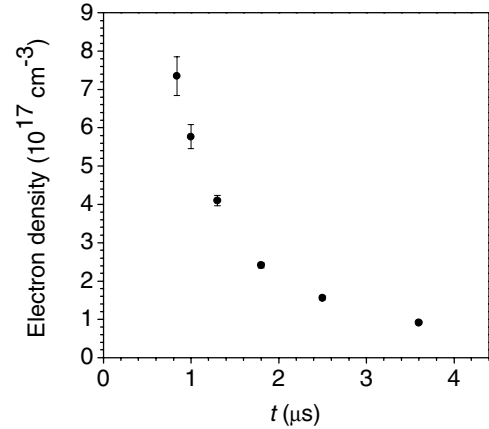


**Figure 2.** Spectrum of the  $H_\alpha$  line at  $1.3 \mu\text{s}$  and fitting to a Voigt profile.

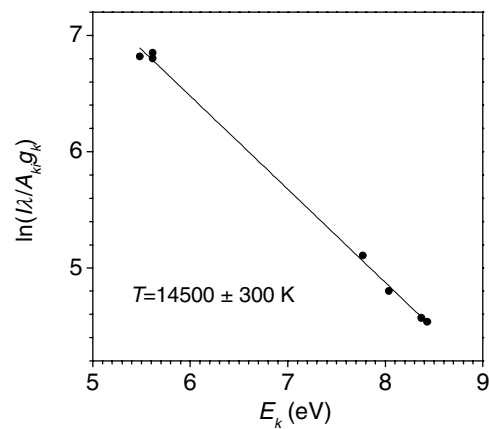
width was determined as  $0.56 \text{ \AA}$  from the line spectrum emitted by a low-pressure neon lamp. The spectrum of the  $H_\alpha$  line for the time window centred at  $1.3 \mu\text{s}$  is shown in figure 2. The FWHM of the line was determined by fitting the experimental spectrum to a Voigt profile, also shown in figure 2. All fittings to Voigt profiles in this work were carried out by means of a home-made least-squares fitting computer program. The Gaussian component of the Voigt profile was taken as the combination of the instrumental broadening and the Doppler broadening. The Lorentzian component of the fitting Voigt profile ranged from  $9.9$  to  $38.0 \text{ \AA}$  for the selected time windows, and was assumed to be due to Stark broadening.

The electron density determined for different instants of the evolution of the laser-induced plasma is shown in figure 3. The error bars correspond to the statistical errors, determined by propagation of the standard deviations of the Lorentzian components of the fitting Voigt profiles. The results of figure 3 correspond to measurements made with the Fe–Cu sample with an iron content of 3 wt.%; measurements carried out with samples with other iron contents provided the same electron densities within the statistical error. The error of the electron density determined is mainly due to the error of the FWHM of the diagnosis tables used, which we have estimated to be lower than 7% from the comparison of simulated and experimental results reported in table 4 of [13]. The propagation of this error leads to a relative error of the electron density of 11%.

It should be noted that laser-induced plasmas are inhomogeneous sources, showing characteristic spatial distributions of the electron density and the other plasma parameters. In a previous work [14], we investigated the effect of this inhomogeneity on the measurements of the electron density by the Stark broadening of different reference lines. It was shown that, for a laser-induced plasma generated in similar conditions to the present one, the  $H_\alpha$  and the ion emissions come mainly from a central region of the plasma with nearly homogeneous electron density. As a consequence, the apparent electron density values determined in spatially-integrated measurements using the  $H_\alpha$  line and ion lines are compatible within the experimental errors. We may conclude



**Figure 3.** Electron density of the laser-induced plasma as a function of time elapsed from the laser pulse.



**Figure 4.** The Boltzmann plot used to determine the temperature of the plasma at  $1.3 \mu\text{s}$ .

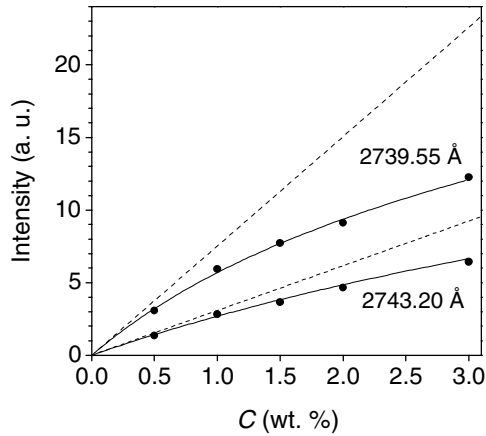
that the  $H_\alpha$  is a good reference line to determine the electron density in the measurements of the Stark widths of Fe II lines, the error due to the spatial inhomogeneity of the plasma being negligible.

### 3.2. Temperature

The temperature of the plasma at each instant was determined by a Boltzmann plot constructed with seven Fe II lines, assuming local thermodynamic equilibrium (LTE). The LTE assumption is justified by the fulfilment of the McWhirter criterion [15], and also by the results of a previous work [16] where laser-induced plasmas in similar experimental conditions were characterized through Boltzmann and Saha–Boltzmann plots with high correlation to straight lines. In order to assure optically thin conditions in this measurement, the iron concentration in the sample was selected for each line by the procedure discussed below, in subsection 4.1. The line intensities normalized to the iron concentration were used to obtain the Boltzmann plots. A typical Boltzmann plot is shown in figure 4. The error of the temperature corresponds to the propagation of the error of the slope of the linear fitting. The temperatures obtained decreased from  $15\,200 \text{ K}$  at  $0.84 \mu\text{s}$  to  $11\,400 \text{ K}$  at  $3.6 \mu\text{s}$ . As mentioned before for

**Table 1.** Atomic data of some of the lines studied,  $k_t$  value, concentration  $C_{10\%}$  for 10% self-absorption and iron concentration  $C$  used in the measurements.

$\lambda(\text{\AA})$	Multiplet	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$f_{ik}$	$k_t$ (14 500 K)( $10^{-30} \text{ m}^3$ )	$C_{10\%}(\text{wt.}\%)$	$C(\text{wt.}\%)$
2739.55	$a^4D-z^4D^o$	0.99	5.51	8	8	2.21	0.249	5.96	0.29	0.5
2743.20	$a^4D-z^4F^o$	1.10	5.62	2	4	1.97	0.445	2.44	0.73	0.5
2753.29	$b^2H-z^2I^o$	3.27	7.77	10	12	1.89	0.258	1.25	1.41	1.5
2755.74	$a^4D-z^4F^o$	0.99	5.48	8	10	2.15	0.306	6.24	0.27	0.5
2761.81	$a^4D-z^4D^o$	1.10	5.58	2	4	0.138	0.0315	0.17	10.1	10
2875.35	$a^2F-z^2G^o$	3.39	7.70	8	10	0.135	0.021	0.081	22.0	25

**Figure 5.** Experimental and calculated curves of growth of Fe II lines. The linear asymptotes for low concentrations are shown as dashed lines.

the electron density, due to the plasma inhomogeneity, these values have to be considered apparent temperatures, resulting from the spatial integration of the emission coefficient of the ion lines, the emission at each point-taking place at a different local electron temperature [16].

### 3.3. Curves of growth

Characterization of the laser-induced plasma was completed by the measurement and fitting of curves of growth, following the methodology described in our previous works [11, 12]. The curves of growth, intensity versus concentration, were obtained for two Fe II lines using five Fe–Cu samples with iron concentrations in the range 0.5–3.0 wt.%. The curves of growth for the time window centred at 1.3  $\mu\text{s}$  are shown in figure 5. If the plasma electron density and temperature values determined previously are used, the fitting of the experimental curves of growth to the calculated curves provides two other parameters that complete the characterization of the plasma emission. In particular, the parameter  $N'l$ , where  $N'$  is the atom (or ion) number density for 100% concentration and  $l$  is the length of the plasma along the line-of-sight, is useful to obtain the self-absorption of the emission lines. The fitting curves are shown as solid lines in figure 5. The resulting values of the parameter  $N'l$  decreased from  $8.1 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$  at 0.84  $\mu\text{s}$  to  $2.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$  at 3.6  $\mu\text{s}$ .

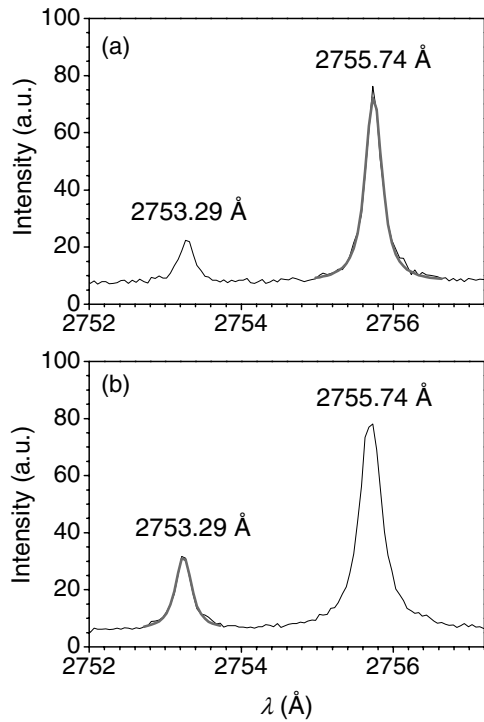
## 4. Measurements of Stark widths

### 4.1. Selection of the iron concentration in the sample

The characterization of the laser-induced plasma described in the previous section has been used to determine the iron concentration in the sample required to maintain a low self-absorption of the Fe II lines in the measurement of Stark widths. The procedure followed is described next for some lines taken as examples, making use of table 1. For each line, the multiplet and atomic data, including level energies and degeneracies, transition probability and oscillator strength are indicated. From the atomic data and the plasma temperature, the coefficient  $k_t$  is calculated [11]. This coefficient, shown in table 1 for a temperature of 14 500 K, may be defined as the part of the effective absorption coefficient that may be calculated from the transition parameters and the temperature. The use of  $k_t$  is advantageous because, on one side, the intensity of a line in the optically thin limit is proportional to the product of  $k_t$  times the slowly-varying Planck blackbody distribution. On the other side, for a given damping constant,  $k_t$  determines the self-absorption of the line. Specifically, the concentration  $C_{\text{int}}$  that defines the intersection of the low and high optical depth asymptotes of the curve of growth is inversely proportional to  $k_t$  [12]. As we can see in table 1, lines of very different intensities, with  $k_t$  values in a wide range, have been included in the study. For each line, the calculation of the curve of growth using the plasma parameters determined previously allows the concentration  $C_{10\%}$  for 10% self-absorption to be obtained, i.e. leading to a line intensity 10% lower than the intensity in the optically thin limit. In this estimation, the value of the Stark width has been taken as 0.05  $\text{\AA}$  for all the lines, according to previous measurements [11] and initial estimations. As seen in table 1, the value of  $C_{10\%}$  is in the range 0.29–22 wt.% for the lines selected. The last column of the table shows the concentration  $C$  finally used in the measurement of the Stark width, chosen as the nearest concentration to  $C_{10\%}$  available in the samples.

### 4.2. Measurement and fitting of the line profiles

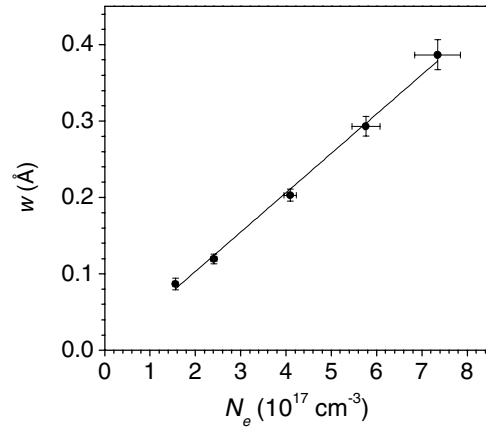
The spectra of the Fe II lines of interest were measured using, in each case, the sample with an iron concentration determined as described in the previous subsection. The lines were fitted to Voigt profiles to determine the Lorentzian widths. Figure 6 shows the spectra at 1.3  $\mu\text{s}$  of two Fe II lines measured with iron concentrations of 0.5 wt.% (figure 6(a)) and 1.5 wt.% (figure 6(b)). In each plot, the fitting to the Voigt profile is



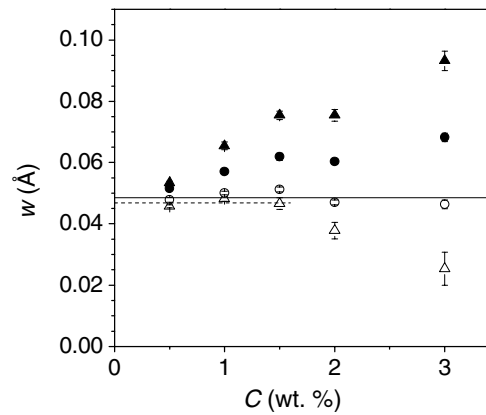
**Figure 6.** Spectra of Fe II lines measured using the Fe–Cu sample with 0.5 wt.% (a) and 1.5 wt.% (b). Each plot shows the fitting of the line whose Stark width is measured with this concentration.

shown for the line whose Stark width is determined with this concentration. By comparing the ratio of the areas of the lines, we appreciate the higher effect of self-absorption in figure 6(b), where the ratio ( $4.0 \pm 0.1$ ) is smaller than that deduced from figure 6(a) ( $4.74 \pm 0.06$ ), the latter corresponding to a lower concentration. Also, the slightly higher broadening of the line at 2755.75 Å in the spectrum of figure 6(b) may be noticed. As discussed previously, the concentration used for each line is chosen so that the effect of self-absorption in the area is limited to about 10%.

The grating of 3600 lines  $\text{mm}^{-1}$  and a slit width of 20  $\mu\text{m}$  were used in the measurements of the Fe II spectra. The instrumental width, determined from the line spectra emitted by a low-pressure mercury lamp, was 0.10 Å. The Doppler width is estimated for a temperature of 14 000 K as 0.03 Å; so the combination of the instrumental and Doppler widths leads to a total Gaussian width of 0.11 Å. In order to assure the accuracy of the Stark widths, only the data corresponding to instants at which the Lorentzian width is higher or similar to the Gaussian width have been used in the measurements. Therefore, the time window centred at 3.6  $\mu\text{s}$  has not been included, and the Stark widths have been determined from 0.84 to 2.5  $\mu\text{s}$ , at electron densities in the range  $(1.6\text{--}7.3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , with typical Lorentzian width values in the range 0.07–0.4 Å. The corresponding range of plasma temperatures was 12 900–15 200 K. This range was too small to detect the weak dependence of the Stark widths on temperature, taking into account the statistical error of both magnitudes. From the experimental results, we have found proportionality between the Stark widths determined at each instant of the plasma evolution and the corresponding electron density. A typical



**Figure 7.** Stark width (FWHM) of the Fe II line at 2743.20 Å as a function of the electron density.



**Figure 8.** Stark width of Fe II lines as a function of the iron concentration in the sample, measured for the line at 2743.20 Å (solid circles) and the more intense line at 2739.55 Å (solid triangles). The corresponding values corrected from self-absorption are shown as open symbols.

plot showing this proportionality is presented in figure 7, where the error bars represent the statistical errors. The final value given in this work is the slope of a linear fitting of this plot with zero intercept, this value corresponding to the Stark width at an electron density of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . The statistical error is taken as the standard deviation of the slope, which is in the range 1–4%.

#### 4.3. Estimation of the error due to self-absorption

The curve-of-growth methodology allows estimating the remaining error of the Stark widths due to self-absorption. This study has been carried out for the two lines of different intensity at 2743.20 and 2739.55 Å (see the  $k_t$  values in table 1) whose curves of growth are plotted in figure 5. In this figure, the linear asymptotes of the curves of growth are also shown as dashed lines. This allows appreciating the departure of the area of the lines from the optically thin limit that, for a given concentration, is higher for the most intense line. In this work, we are interested in the over-estimation of the Stark widths. Figure 8 shows, with solid symbols, the experimental results for the Stark widths, determined as described in the previous

**Table 2.** Stark width (FWHM) at electron density  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  of Fe II spectral lines.

Transition	No	Multiplet	$\lambda(\text{\AA})$	$w(\text{\AA})$			
				Experimental			Theoretical
				This work <sup>a</sup>	[1]	[11]	
$3d^6(^5D)4s-3d^6(^5D)4p$	1	$a^6D-z^6D^o$	2611.87	0.0368	0.068	0.062	
			2607.09	0.0394	0.046	0.061	
			2613.82	0.0384	0.042	0.062	
			2628.29	0.0396			
	32	$a^4D-z^6F^o$	2926.59	0.048			
			34	$a^4D-z^4F^o$	2755.74	0.0540	
	35	$a^4D-z^4D^o$	2746.48	0.054			
			2743.20	0.0515			
			2730.73	0.050		0.05	
			2739.55	0.0534		0.07	
2746.98			0.056				
2761.81			0.053				
$3d^6(^3P2)4s-3d^6(^3P2)4p$	140	$b^2P-z^2D^o$	2831.56	0.049			
$3d^6(^3H)4s-3d^6(^3F2)4p$	151	$b^2H-y^4F^o$	2799.30	0.054			
$3d^6(^3H)4s-3d^6(^3H)4p$	152	$b^2H-z^2G^o$	2783.69	0.0504			
			2779.30	0.0532			
$3d^6(^3F2)4s-3d^6(^3F2)4p$	153	$b^2H-z^2I^o$	2753.29	0.0532		0.06	
	169	$a^2F-z^2G^o$	2875.35	0.0489			
	175	$a^2F-^2G^o$	2664.66	0.0479			
$3d^6(^3G)4s-3d^6(^3G)4p$	193	$b^2G-y^2H^o$	2692.60	0.0501		0.06	
			2684.75	0.048			

<sup>a</sup> Experimental error 14%. The temperature range is 12 900–15 200 K.

subsection, as a function of the iron concentration in the sample. As expected, the over-estimated width increases with the concentration in the sample and, for a given concentration, is higher for the more intense line.

The curves of growth of figure 5 provide the over-estimation of the area; from this value, the over-estimation of the Stark width has been determined. The Stark widths of the two lines corrected from self-absorption have then been obtained, and are shown in figure 8 as open symbols. As can be seen, for the line of moderate intensity at 2743.20 Å, the corrected values are similar for all concentrations. This is an indication that the method provides a quite accurate correction of self-absorption when the optical depth is relatively small, as is the case of this line for concentrations up to 3 wt.%. The average of the corrected values is indicated in the figure as a solid line. Taking this average as the true Stark width, the error of the measurement carried out with the sample of 0.5 wt.% amounts to 6% for this line. In the case of the more intense line at 2739.55 Å, the correction works well up to a concentration of 1.5 wt.%. For higher concentrations, the corrected Stark widths deviate towards small values. This deviation is explained by the failure of the simple model used, that considers a homogeneous laser-induced plasma. As has been described previously [17], the model fails for intense lines at high concentrations, i.e. for high optical depths, because in this case a significant part of the emission comes from the plasma borders, where strong spatial gradients of the plasma parameters are present. If we take for this line the average of the corrected values up to 1.5 wt.% as the true Stark width (dashed line) the error due to self-absorption for the 0.5 wt.% concentration used in the measurement is 10%.

#### 4.4. Results for Stark widths

The experimental results obtained in this work for the Stark widths of Fe II lines are presented in table 2. For each line, the transition, multiplet number, multiplet and wavelength are indicated. The total experimental error has been estimated as 14% by the combination of the statistical error (lower than 4%), the error due to self-absorption (lower than 10%) and the error of the electron density (11%). For three resonance lines, our results are compared to the values measured by Purić *et al* [1] using a linear arc discharge plasma source at an electron density range of  $(1.06-1.27) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and an electron temperature from 28 000 to 29 000 K. For comparison, the results of [1] have been normalized to an electron density of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . If we do not consider the high difference of temperatures between the two sources, our results are almost compatible with those in [1] for two of the lines, whereas a higher difference is obtained for the line at 2611.87 Å. For four lines, the Stark widths were obtained in a previous experiment of our group [11], using a laser-induced plasma in similar conditions, but with a different reference line to determine the electron density and a higher instrumental width. The present results complete and increase the accuracy of our previous measurements. Finally, the theoretical results by Dimitrijević [2], obtained for a temperature of 28 000 K are, when normalized to an electron density of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , higher than our measurements in about 60%.

## 5. Conclusions

We report measurements of Stark widths of Fe II lines with wavelengths in the range 260–300 nm, carried out by laser-induced plasma spectroscopy. The measurements presented,



practically new in the literature, are important for different fields, particularly in astrophysics. The method used to control self-absorption, based on the selection of the iron concentration in the sample, has allowed the inclusion of intense and weak lines belonging to 11 multiplets, some of them with high upper level energies.

## References

- [1] Purić J, Djeniže S, Srećković A, Bukvić S, Pivalica S and Labat J 1993 *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **102** 607
- [2] Dimitrijević M S 1995 *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **111** 565
- [3] Fuhr J R and Wiese W L 2006 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35** 1669
- [4] Lesage A 2009 *New Astron. Rev.* **52** 471
- [5] Mayo R, Ortiz M and Plaza M 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 095702
- [6] Mayo R and Ortiz M 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 225702
- [7] Alonso-Medina A and Colón C 2006 *Astrophys. J.* **672** 1286
- [8] Colón C and Alonso-Medina A 2006 *Spectrochim. Acta B* **61** 856
- [9] Bredice F, Borges F O, Sobral H, Villagran-Muniz M, Di Rocco H O, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A and Tognoni E 2007 *Spectrochim. Acta B* **62** 1237
- [10] Konjević N, Ivković M and Jovičević S 2010 *Spectrochim. Acta B* **65** 593
- [11] Aragón C, Peñalba F and Aguilera J A 2005 *Spectrochim. Acta B* **60** 879
- [12] Aguilera J A and Aragón C 2008 *Spectrochim. Acta B* **63** 784
- [13] Gigoso M A and Cardeñoso V 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 4795
- [14] Aragón and Aguilera J A 2010 *Spectrochim. Acta B* **65** 395
- [15] McWhirter R W P 1965 *Plasma Diagnostic Techniques (Pure and Applied Physics)* vol 21 ed R H Huddleston and S L Leonard (New York: Academic) pp 201–64
- [16] Aguilera J A and Aragón C 2004 *Spectrochim. Acta B* **59** 1861
- [17] Aguilera J A, Bengoechea J and Aragón C 2003 *Spectrochim. Acta B* **58** 221



**Paper in preparation to be submitted to JAAS.**

**Title: "Time resolved investigation of the magnetic boost effect on a pulsed-rf-GD plasma emission"**

**Authors: P. Vega, R. Valledor, J. Pisonero, N. Bordel (Department of Physics, University of Oviedo)**

## **ABSTRACT**

A glow discharge plasma, generated by the application of pulsed radiofrequency voltages (pulsed-rf-GD) combined with a magnetically boosting device, has been evaluated using time resolved optical emission spectroscopy. In particular, the pulsed rf-GD plasma has been boosted using an electromagnet device that generates a magnetic field strength of up to 70 mT on the GD plasma region and has been evaluated by using a pure copper material as sample. Measurements of the radiofrequency voltage developed on the sample surface revealed that the magnetic field reduces the DcBias average voltage value but does not alter the voltage temporal coupling. In general terms it is notice that analyte emission signals are increased under the presence of the magnetic field, while the emission coming from the discharge gas species (argon) seem to be unaltered or decreased. Furthermore, it is observed that the presence of the magnetic field differently affects the three well known temporal regions on the pulsed GD plasma emission. It was observed a slight increase due to the magnetic boost on all the analyte intensities acquired at the pulse beginning, within the so-called prepeak region. The plateau region presented a similar behavior to that previously observed in the magnetically boosted non-pulsed rf-GD: the analytical improvement observed in each emission line depends on the energy of the upper states involved in the corresponding transition. Specifically, the highest enhancements are observed in emission lines whose upper energy level is around 5.5 eV while the selfabsorption seems to be responsible of the lower effect observed in the resonance lines. Finally, the afterpeak emission acquired once the pulse is switched off was slightly reduced by the magnetic addition.