

**SISTEMA DE ABLACIÓN LÁSER
EXCIMER ANALYTE G2 193 DE PULSO ULTRACORTO:
ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS Y PRINCIPIOS FÍSICOS
FUNDAMENTALES**



Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR)

Faustino A. LÓPEZ

Buenos Aires, Mayo 2018

Introducción

Durante años la geocronología isotópica utilizó técnicas de espectrometría de masas por iones secundarios (SIMS) y su posterior mejora de alta resolución. Estas técnicas permitieron las primeras mediciones no destructivas y localizadas en muestras sólidas de pequeñas dimensiones (de unas pocas decenas de micrones) excitando y extrayendo los isótopos superficiales por medio de interacciones electrostáticas con un haz de iones.

Actualmente el método de espectrometría de masas por iones secundarios de alta resolución sigue siendo el más preciso, pero el avance en la tecnología láser permitió el desarrollo de una nueva técnica que volatiliza un pequeño volumen de la muestra mediante radiación láser. Este proceso se denomina *ablación láser* (LA) y se utiliza en conjunto con la técnica de análisis inorgánico de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) para la obtención y medición de isótopos ionizados, unión que finalmente se denomina LA-ICP-MS.

La adaptación del método de ablación láser en el uso de la geocronología fue retrasada en los 90' debido a problemas de fraccionamiento elemental e isotópico. Actualmente, para resolver estos problemas, se requiere la verificación constante de la calibración del equipo entre mediciones por medio del uso de estándares [1].

Cabe destacar que aunque la técnica SIMS de alta resolución siga siendo la más precisa, los dispositivos LA-ICP-MS son más veloces en realizar una medición (aproximadamente en un factor 20, dependiendo el modelo), son más económicos y también logran una resolución espacial del orden de los micrones. Otro de los factores a tener en cuenta en esta comparación es la diferencia en la cantidad de masa de la muestra requerida en cada método, siendo hasta 100 veces mayor el requisito en LA-ICP-MS respecto a SIMS. Aunque este es un punto a favor de la técnica SIMS, el avance en la tecnología láser, óptica iónica y técnicas de ionización, van camino a reducir esta diferencia.

Características técnicas del sistema de ablación adquirido por el SEGEMAR

Las principales características del sistema de ablación láser *Excimer analyte G2 193 de pulso ultracorto* de Teledyne CETAC Technologies¹ son:

- 1) Superestructura anti vibraciones de Gabro
- 2) Longitud de onda ultracorta de 193 nm
- 3) Pulso ultracorto < 5 ns
- 4) Fluencia excedente que elimina todos los materiales
- 5) Gabinete de gas sellado
- 6) Homogeneización óptica del rayo láser para ablaciones planas uniformes

¹ <http://www.teledynecetac.com/products/laser-ablation/analyte-g2>

- 7) Control de energía por atenuador óptico con acceso total a la energía de "puerta abierta"
- 8) Láser sincronizado con "disparo sobre la marcha" para el máximo control de profundidad durante la ablación
- 9) Recorrido de imagen de 100×100 mm como estándar
- 10) Elementos ópticos de video y láser independientes, para una visualización óptima y de calidad sobre el cráter realizado.
- 11) Selección del diámetro del haz con aperturas que varían de $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 400 \mu\text{m}$
- 12) 30 aperturas como estándar; máscaras personalizadas disponibles
- 13) Compatible con la celda de intercambio HelEx II

El equipo también posee una frecuencia de pulso ajustable entre 1 a 300 Hz. Algunas de las características expuestas resultan fundamentales en nociones tales como seguridad, estabilidad y versatilidad del equipo entre otras. Sin embargo, las características críticas para el entendimiento de los procesos físicos involucrados en la ablación, resultan ser 2), 3) y 6). Por tal motivo, en las siguientes secciones las mismas se analizan en mayor profundidad.

Longitud de onda ultracorta de 193 nm

Esta longitud de onda es altamente energética y se logra al alcanzar el régimen físico de excitación del complejo monofluoruro de Argón (ArF), por medio de estimulación eléctrica y altas presiones de funcionamiento. Por este proceso el equipo adquiere el nombre de excimer (excitador de dímeros) pero estrictamente hablando el nombre correcto, aunque menos utilizado, es exciplex ya que no utiliza dímeros sino complejos. En la figura 1 se muestra un esquema con distintas longitudes de onda en el espectro de radiación electromagnética junto con algunas aplicaciones y medios activos utilizados para la construcción de láseres con emisión en el rango de 193 nm a 355 nm.

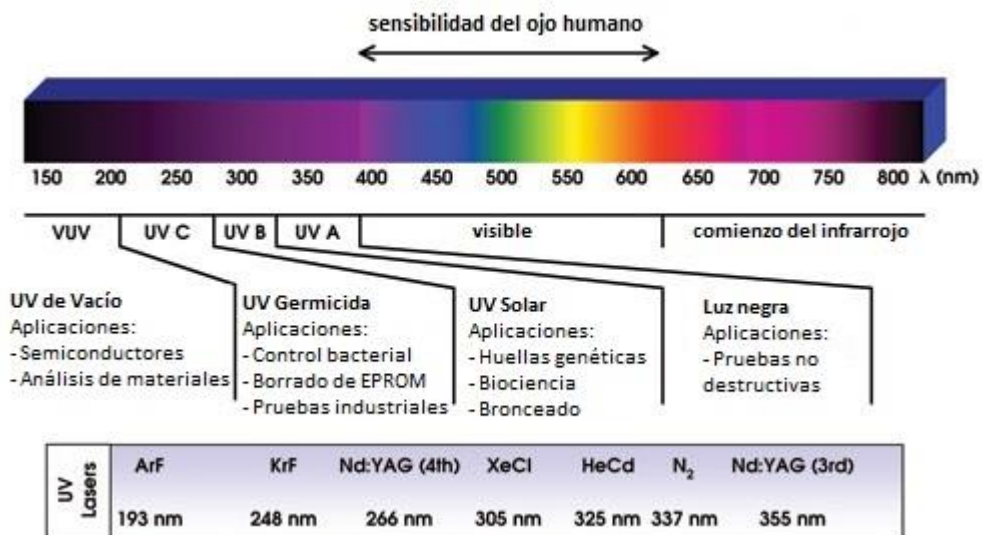


Figura 1: Espectro electromagnético con longitudes de onda entre 150 nm y 800 nm.

En la actualidad los láseres comerciales de menor longitud de onda (más energéticos) son los excíplex de ArF, otros de mayor frecuencia basados en Xe o XeF están en etapa de desarrollo y difícilmente logran una potencia o estabilidad comparable con los de ArF.

En el trabajo de Guillong et al. (2003) [2], se evidencia que la ablación con longitud de onda de 193 nm, genera una vaporización más pequeña y uniforme que la obtenida con láseres de 213 nm o 266 nm, reduciendo el fraccionamiento elemental con LA-ICP-MS. Esto se debe a que la radiación UV lejana es absorbida con mayor facilidad por la mayoría de los minerales, particularmente los transparentes. Un extracto de las mediciones realizadas por Guillong et al. se exponen en las figuras 2 y 3.

Puede observarse que las mediciones de relación entre isótopos son más estables temporalmente con ablación a los 193 nm (fig. 2) y la vaporización resulta más uniforme y pequeña (fig. 3), esto ayuda a maximizar la ionización en la antorcha de plasma (paso posterior a la ablación).

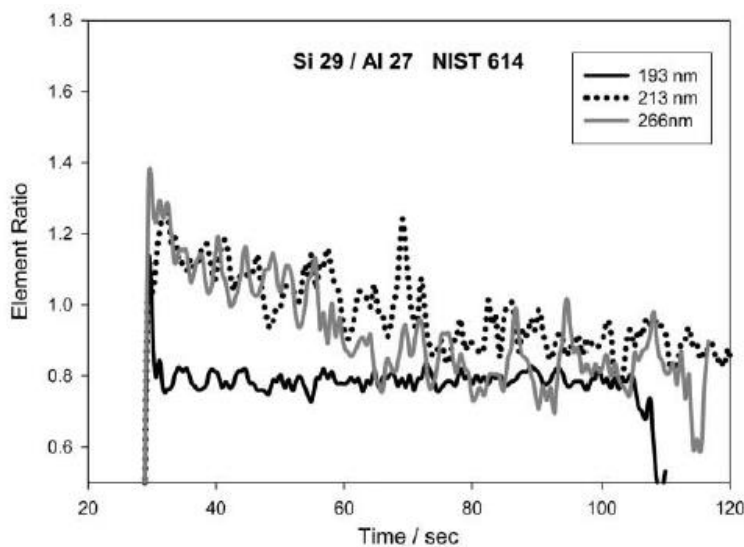


Figura 2: Relación Si 29/Al 27 en función del tiempo, para ablaciones realizadas con distintas longitudes de onda sobre el estándar NIST 614.

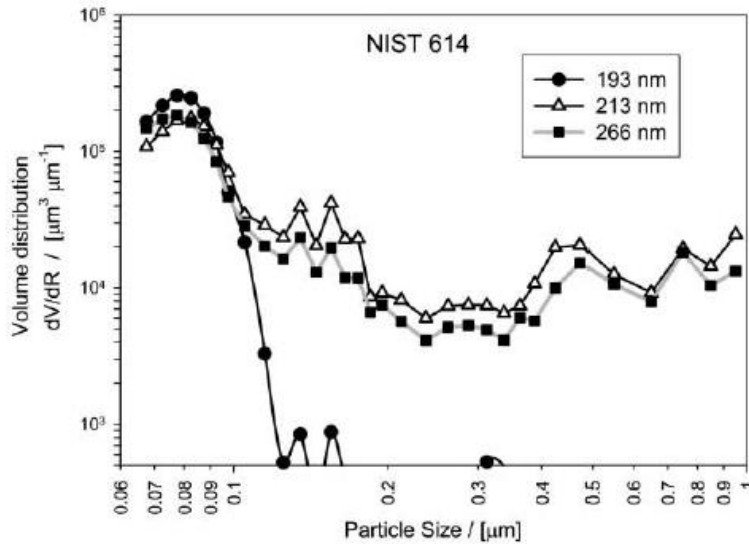


Figura 3: Distribución del tamaño medio de las partículas provenientes de la ablación con distintas longitudes de onda, del estándar NIST 614. Cada punto representa el valor medio medido en 5 ablaciones individuales de 20 pulsos cada una con una frecuencia de 2 Hz. Para realizar estas mediciones se utilizó espectrometría láser de alta sensibilidad.

Pulso ultracorto < 5 ns

El tiempo de exposición láser al que se somete una muestra es crítico para obtener los resultados esperados. Esto se debe a los tiempos característicos de distintos procesos físicos, algunos de los más relevantes en el caso de ablación láser resultan ser la absorción de fotones para la excitación de los portadores o *carriers* y los efectos estructurales y térmicos, algunos de ellos se exponen en la figura 4.

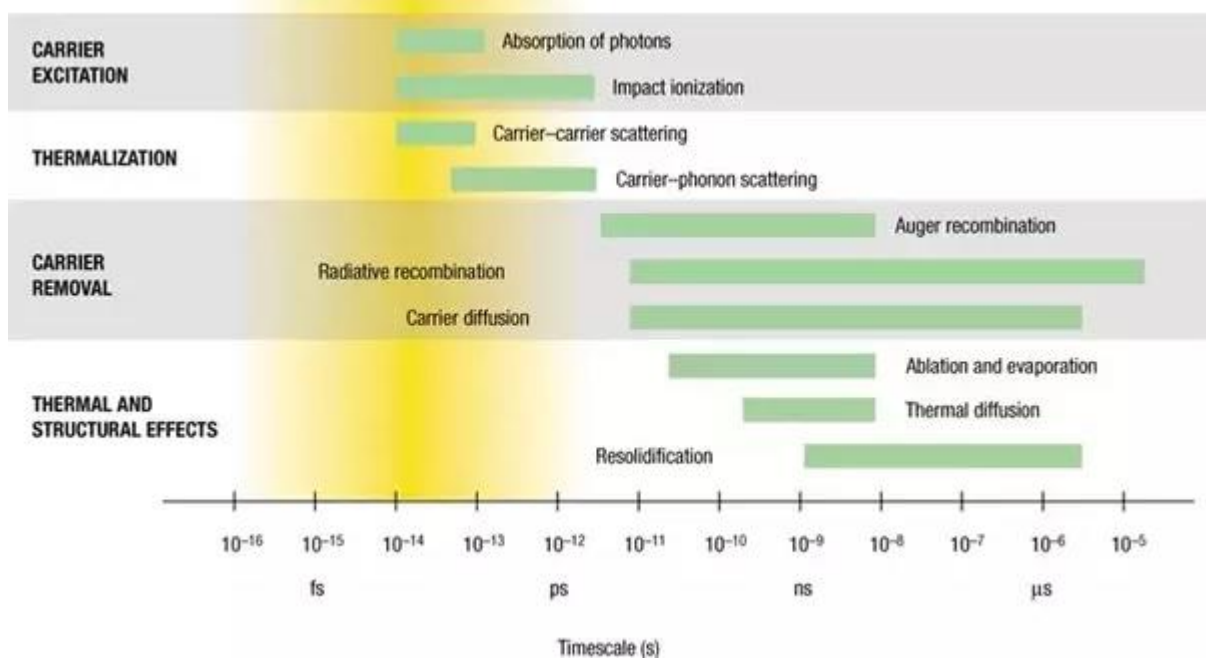


Figura 4: Escala de tiempos de diversos procesos electrónicos y de red en la excitación de un sólido por medio de un láser. Cada barra verde representa un rango aproximado de los tiempos característicos para una densidad de portadores de 10^{17} a 10^{22}cm^{-3} [3].

Cabe destacar que los tiempos exhibidos en la figura 4 no representan tiempos de exposición a la radiación láser, algunos procesos físicos ocurrirán a causa de la exposición láser mucho después de haber finalizado con la misma. Igualmente al aumentar los tiempos de exposición se generan procesos indeseables como reflexión y absorción de plasma, transferencias térmicas que puede provocar cambios de fase y daños irregulares en el material, entre otros.

El proceso de ablación láser ocurre al exponer una muestra a un haz suficientemente energético para vaporizarla. Aunque existen láseres continuos capaces de producir ablación, los niveles de energía requeridos son accesibles con mayor facilidad por láseres pulsados, además estos otorgan mayor control, estabilidad y repetibilidad en las ablaciones. En la figura 5 se muestra un esquema del proceso de ablación por medio de un láser pulsado junto con las características relevantes del láser, como la distribución espacial de intensidades y la duración del pulso.

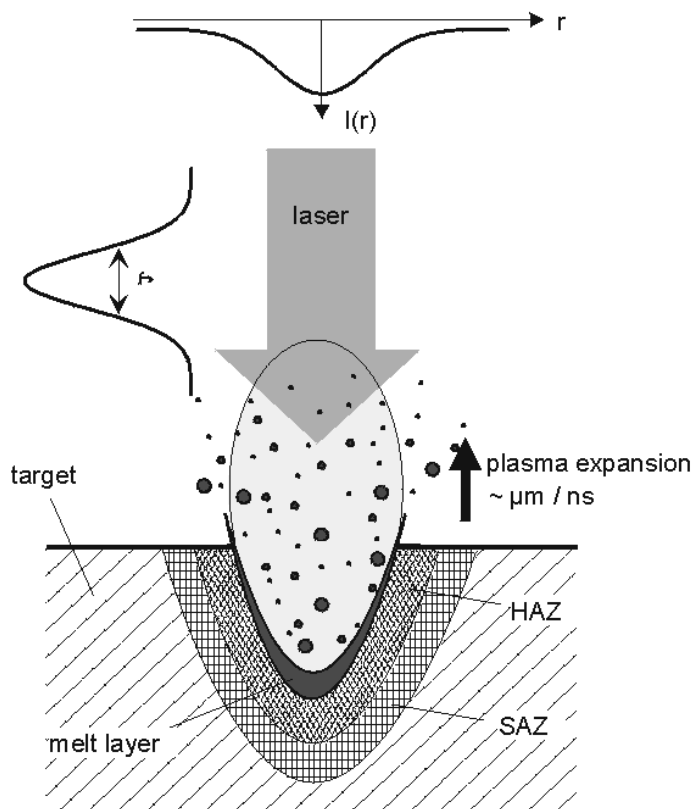


Figura 5: Esquema de ablación láser pulsado. $I(r)$: distribución espacial de intensidad, r : coordenada espacial, τ : duración del pulso, HAZ: zona afectada térmicamente, SAZ: zona afectada por el impacto [4].

Las dimensiones de las zonas HAZ y SAZ varían en función de los parámetros del láser ($I(r)$, τ , λ). Es deseable minimizar estas zonas debido a que disipan energía láser que no será utilizada

en la ablación, además generan inhomogeneidades aleatorias que reducen la repetibilidad del experimento, tanto en la forma final del cráter como en la cantidad y distribución de tamaños de la materia vaporizada. En las figuras 6 y 7 se exponen las diferencias entre cráteres realizados con láseres de distintas duraciones de pulso.

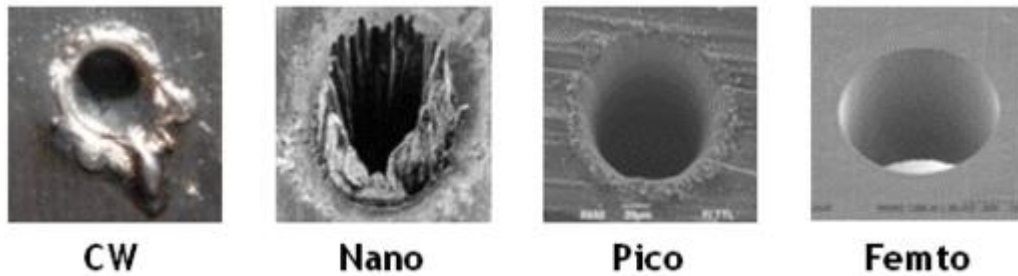


Figura 6: Imágenes tomadas por microscopía SEM sobre puntos de ablación en metales, realizados por láseres con distinto tiempo de pulso τ , (CW = onda continua) [5].

En la figura 6 puede observarse que se obtienen perfiles de ablación más definidos con pulsos láser de menor duración, esto es de suma importancia en aplicaciones de micromaquinado o de fabricación de semiconductores integrados. Sin embargo, también tiene que ser tenido en cuenta en geocronología isotópica ya que las pérdidas de energía por procesos térmicos pueden variar entre una adquisición y otra, ocasionando baja reproducibilidad del experimento y reduciendo la precisión en mediciones de concentraciones isotópicas absolutas.

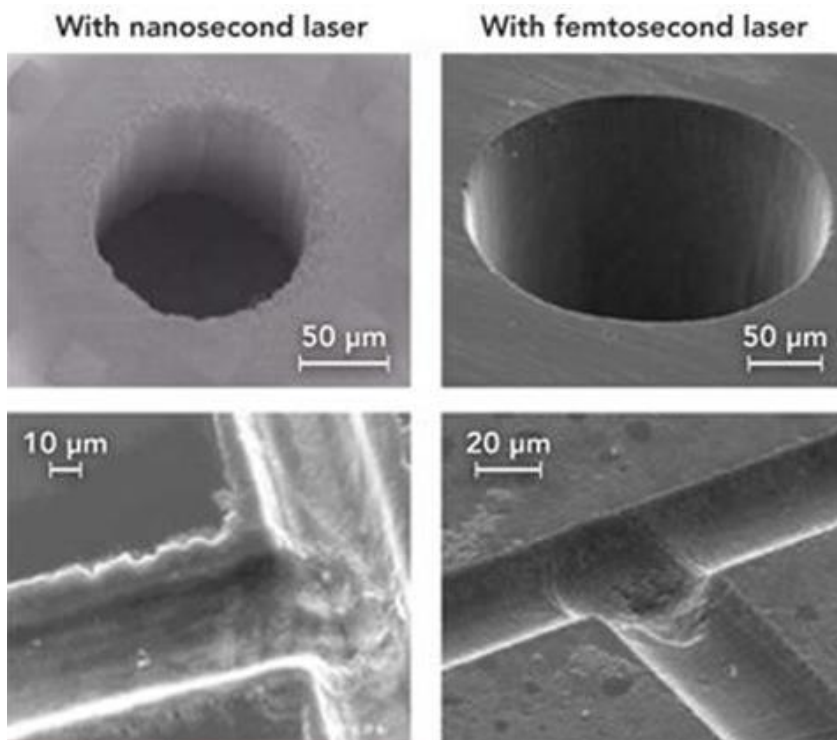


Figura 7: Imágenes SEM de puntos de ablación y zurdos en una muestra de vidrio, realizados con láser de nanosegundos (izquierda) y femtosegundos (derecha) [6].

En la figura 7 puede observarse una disminución en los defectos de origen térmicos ocasionados por el láser con pulsos de nanosegundos respecto de los expuestos en la figura 6, esto se debe a que el material de muestra en la figura 7 (un vidrio) tiene menor cantidad de portadores que un metal.

En el caso de los circones, se espera un comportamiento similar al de la figura 7, disminuyendo las pérdidas de energía térmica y la baja reproducibilidad del experimento. Otras características del sistema de ablación como la Homogeneización óptica del rayo láser ayudan a cumplir esta premisa. En todo caso se recomienda realizar una caracterización de los cráteres realizados por el sistema de ablación para los distintos materiales que se utilizarán, midiendo sus dimensiones espaciales, realizando un análisis cualitativo de las deformaciones térmicas por medio de microscopía electrónica y un análisis cuantitativo sobre la masa vaporizada.

Leitz et al. [7] realizaron en 2011 un análisis cualitativo y cuantitativo de la cantidad de materia extraída en un proceso de ablación pulsado, sobre acero inoxidable, para sistemas de ablación láser con distintas características (expuestas en la Tabla 1).

Tabla 1: Parámetros experimentales de los láseres utilizados en el trabajo de Leitz et al. [7].

	Microsecond laser system	Nanosecond laser system	Picosecond laser system	Femtosecond laser system
Model	Trumpf HL 101 P	Coherent AVIA 532-38	Time-Bandwidth Duetto	Clark-MXR CPA-1000
Wavelength λ	1064 nm	532 nm	1064 nm	800 nm
Pulse duration τ	80 μ s	60 ns	10 ps	170 fs
System power P	80 W	38 W	15 W	0,7 W
Applied power P'	44 W	34 W	7,5 W	300 mW
Repetition frequency f	500 Hz	120 kHz	50 kHz	1 kHz
Pulse energy E_p	90 mJ	280 μ J	150 μ J	300 μ J
Focal spot radius r	200 μ m	20 μ m	40 μ m	30 μ m
Peak fluence F	140 J/cm ²	45 J/cm ²	6 J/cm ²	23 J/cm ²

En dicho trabajo, debido a los distintos tiempos de exposición láser se utilizaron dos modelos matemáticos para determinar la masa extraída de la muestra por ablación (\square), el primero asume una absorción del %100 de la energía y desprecia los efectos de conducción térmica y sobrecalentamiento del vapor metálico, de este modelo resulta:

$$m = \frac{N \cdot E_{pulsos}}{c_p \cdot (T_v - T_0) + \Delta H_m + \Delta H_v}$$

donde m es la cantidad de masa retirada en la ablación, N la cantidad de pulsos láser, E_{pulsos} la energía de cada pulso, c_p la capacidad calorífica, T_v temperatura de evaporación, T_0 temperatura ambiente, H_m entalpía de fusión y H_v entalpía de evaporación.

El segundo modelo se basa en la interacción no clásica materia-haz ultrarrápida. Basado en el modelo de dos temperaturas (T_e = Temperatura electrónica y T_i = Temperatura de la red iónica), en el trabajo de Chichkov et al. [8] se expone una fórmula para la profundidad de la

ablación para el caso de láser ultrarrápido, en base a este trabajo, se puede calcular la masa ablacionada como:

$$m = N \cdot \rho \cdot A \cdot \alpha^{-1} \cdot \ln\left(\frac{F_a}{F_{th}}\right)$$

Donde ρ es la densidad de la muestra, A el área del punto focal, α la profundidad de penetración óptica, F_a la fluencia del láser y F_{th} la fluencia del umbral para la ablación, definiendo la fluencia como el cociente entre la energía del pulso láser [J] y el área focal [cm^2].

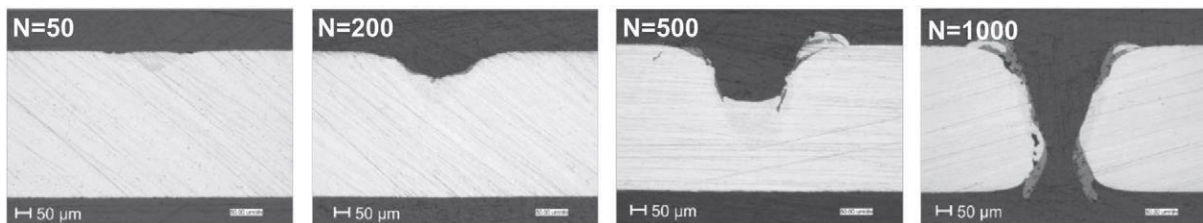


Figura 6a: Evolución del cráter realizado por un láser con pulsos de **microsegundos**, en función de la cantidad de pulsos N sobre una placa de acero inoxidable. Notar que debido a la diferencia en el radio del haz respecto a los láseres más rápidos (ver Tabla 1) la escala de esta figura difiere a la de las Figuras 6b-d [7].

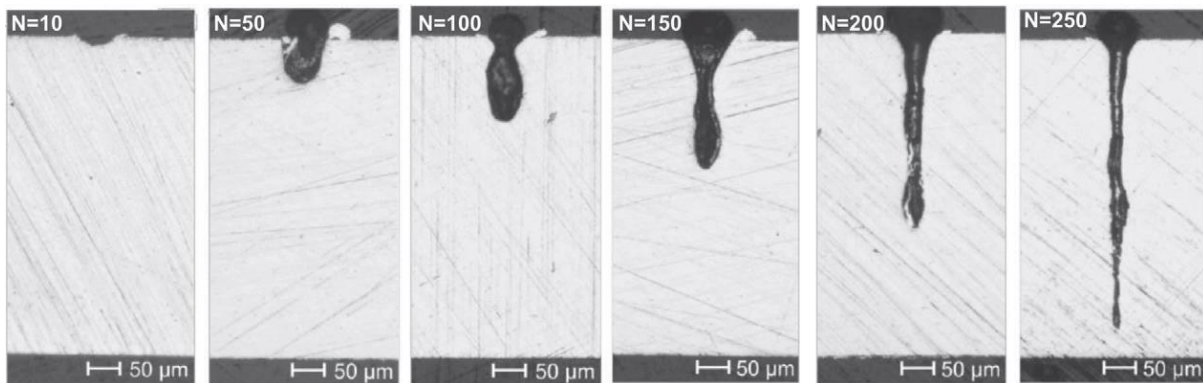


Figura 6b: Evolución del cráter realizado por un láser con pulsos de **nanosegundos**, en función de la cantidad de pulsos N sobre una placa de acero inoxidable [7].

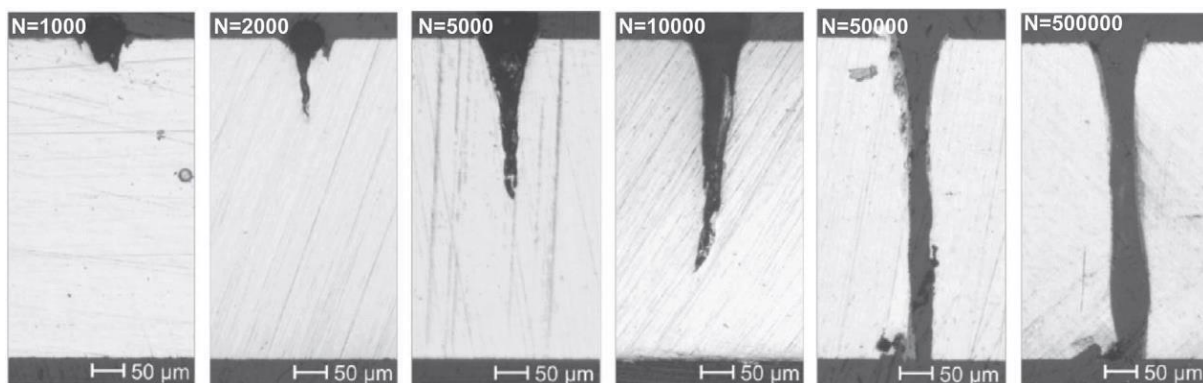


Figura 6c: Evolución del cráter realizado por un láser con pulsos de **picosegundos**, en función de la cantidad de pulsos N sobre una placa de acero inoxidable [7].

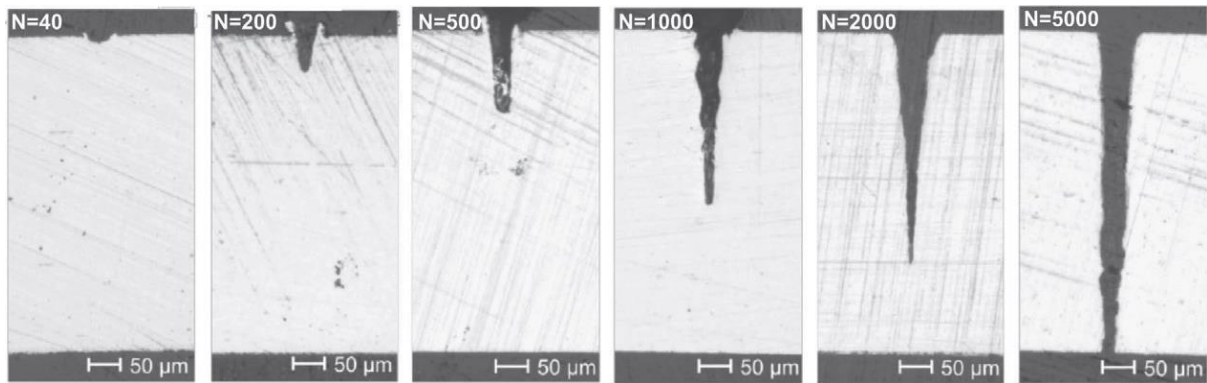


Figura 6d: Evolución del cráter realizado por un láser con pulsos de **femtosegundos**, en función de la cantidad de pulsos N sobre una placa de acero inoxidable [7].

En las figuras 6a-d puede observarse que el láser al ns logra una ablación más profunda con menor cantidad de pulsos, sin embargo, en las capturas de la figura 6b con N=50 se evidencia la presencia de masa fundida residual en la parte exterior a la derecha del cráter, y con N=100 y N=150 se observa masa fundida que obstruye parcialmente las paredes interiores del cráter. La ablación más limpia se consiguió con el láser de femtosegundos, esto no es de extrañar ya que al reducir la duración de los pulsos se disminuyen las transferencias térmicas al material. Cabe destacar que los parámetros de los láseres utilizados en este trabajo (Tabla 1) no permiten tomar conclusiones generales de manera directa, ya que los sistemas varían tanto en tiempo τ , como en potencia, longitud de onda, fluencia de pico y tamaño del haz, estas limitaciones experimentales se deben a la baja disponibilidad comercial de los láseres requeridos. Sin embargo, puede realizarse un análisis cuantitativo de la cantidad de materia vaporizada por los sistemas de ablación mencionados en función de la energía aplicada a la muestra (aumentando la cantidad de pulsos), como se expone en el gráfico de la figura 7.

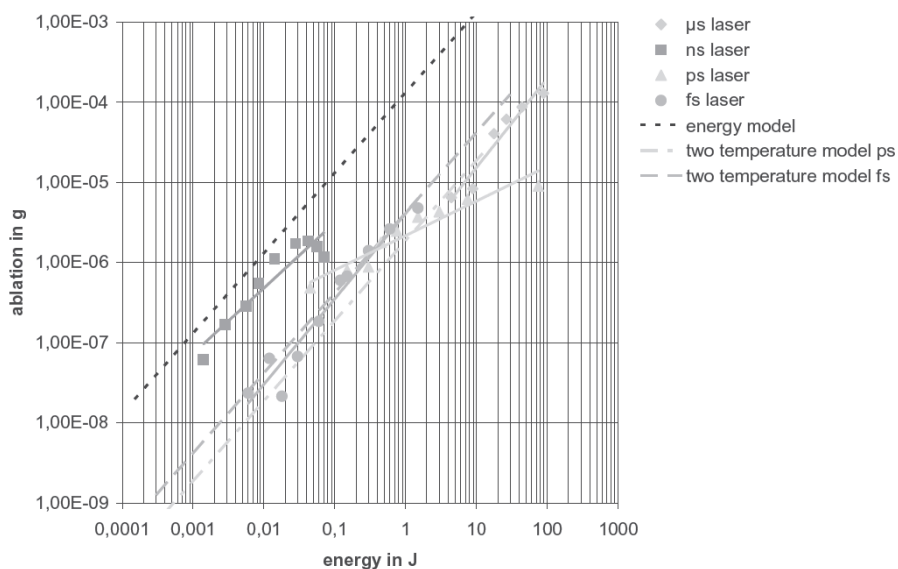


Figura 7: Ablación en función de la energía aplicada para los distintos láseres.

En la figura 7 puede observarse que el láser de ns muestra una eficiencia de ablación superior, a igual frecuencia de pulsado. Esto representa una mejoría en los tiempos necesarios para realizar la ablación. La eficiencia superior del láser al ns respecto a los más veloces, puede deberse a la fluencia de pico característica de cada modelo (Tabla 1).

La totalidad del análisis anterior, tanto la parte cualitativa como la cuantitativa, fue realizado utilizando láseres con perfiles de intensidades gaussianos, lo cual afecta a la homogeneidad en la ablación, como se muestra en la siguiente sección.

Homogeneización óptica del rayo láser para ablaciones planas uniformes

Para una ablación más limpia y disminuir las zonas sobrecalentadas que puedan deformar la muestra, el rayo láser del *excimer analyte 193* de Teledyne CETAC Technologies, es homogeneizado mediante un dispositivo óptico, cambiando el perfil de intensidades gaussiano típico de los láseres convencionales, a un perfil superior plano como se muestra en la figura.

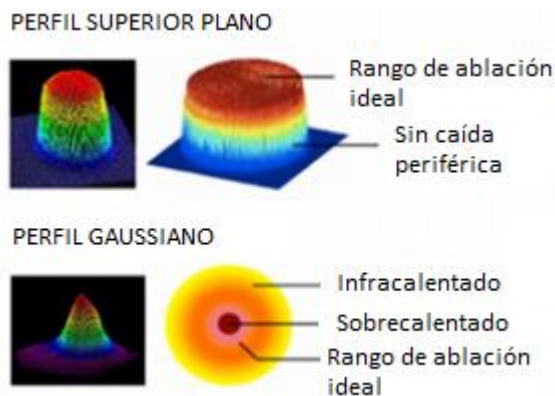


Figura 8: Esquema comparativo entre perfiles energéticos de un haz láser típico (gaussiano) y de uno homogeneizado ópticamente para la obtención de un perfil superior plano.

La máxima intensidad del haz homogeneizado, se selecciona levemente superior al umbral de ablación, como se muestra en el esquema de la figura 9. Esto provoca una disminución en la zona afectada térmicamente HAZ y permite un mejor control en la profundidad de ablación, disminuyendo daños a capas de la muestra que no se deseen vaporizar.

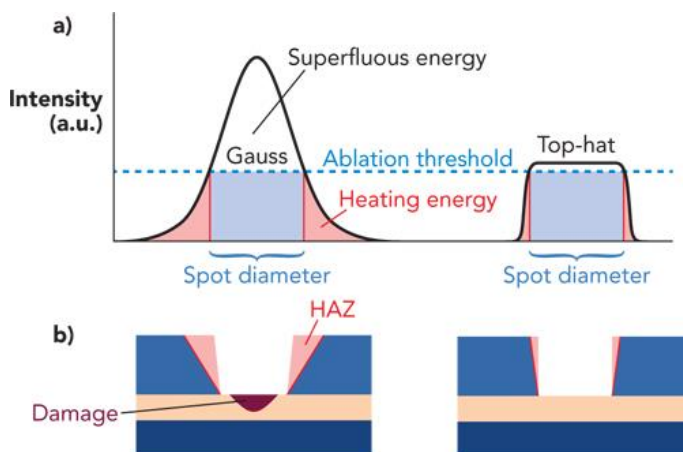


Figura 9: a) Esquema de perfiles de intensidad gaussiano y plano superior. b) Esquema del perfil de ablación generado por cada haz, a la izquierda haz gaussiano, donde se observan daños en profundidad no deseados y amplias zonas afectadas térmicamente, a la derecha haz superior plano.

Estrategias de ablación

Otro aspecto importante a tener en cuenta al momento de realizar la ablación, independientemente de las características del láser implementado, es la estrategia que se utilizará para realizar el cráter. Algunos aspectos a tener en cuenta son:

- Relación profundidad/ancho del cráter final.

Se recomienda una relación de profundidad/ancho de 1:1 o menor. En cráteres profundos el láser pierde su punto focal y la energía transferida puede reducirse drásticamente, ocasionando un cambio en la distribución del tamaño de las partículas vaporizadas [9].

Existen algunas técnicas para atenuar este efecto, siendo la más notable de ellas el “enfoco activo” (aproxima la muestra al láser durante la ablación al mismo ritmo en que se profundiza el cráter, manteniendo el foco del haz en el fondo de la cavidad [10]).

- Frecuencia de los pulsos (en la mayoría de los equipos un parámetro ajustable)

Este parámetro suele seleccionarse para controlar la profundidad final del cráter teniendo en cuenta el ítem anterior. Generalmente se seleccionan frecuencias bajas, entre 2-12 Hz, siempre que la sensibilidad sea suficiente [9].

También se evidencia una mayor estabilidad de la señal de iones para frecuencias de pulsos bajas [11].

- Utilizar los mismos parámetros de ablación en la muestra y el estándar de calibración.

La generación de iones toma lugar en distintas regiones del plasma según la cantidad de masa enviada a la antorcha, esto genera distintas eficiencias de ionización para ablaciones realizadas con distintos parámetros [12]. Utilizar distintos ajustes en el estándar y en la muestra puede llevar a una mala calibración.

Alcance del estudio realizado en el período marzo-mayo de 2018

En este período se realizó un estudio que servirá tanto para conocer las capacidades y limitaciones del nuevo equipamiento, como para optimizar su puesta a punto y operación.

Respecto a la longitud de onda, derivado del trabajo de Guillong et al. [2] se llega a la conclusión que menores longitudes de onda resultan en una mejor ablación, pero las longitudes de onda menores a 193 nm se obtienen en láseres actualmente en etapa de desarrollo que en algunos casos no logran otros requisitos fundamentales como la potencia o estabilidad requeridas, y utilizan como medio activo gases más costosos o tóxicos.

En el caso de láseres de ArF, con emisión a los 193 nm se logran mediciones más estables y una vaporización más uniforme en comparación a los resultados obtenidos por medio de láseres con longitudes de onda de 213 nm y 266 nm. Esto disminuye el fraccionamiento en las

mediciones y aumenta la eficiencia de ionización ya que las partículas mal vaporizadas, de mayor tamaño, no alcanzan la cámara de ionización.

Respecto a la duración del pulso, se expusieron resultados que indican una mejoría directa con la reducción de este parámetro. Sin embargo, en cuanto a los láseres con longitud de onda de 193 nm utilizados en LA-ICP-MS los tiempos de pulso comercialmente disponibles en la actualidad son como máximo del orden de los nanosegundos.

En relación a la homogeneización del haz, se observa que resulta ser una forma eficaz de optimizar la ablación, tanto en eficiencia energética, como en la disminución de daños ocasionados a la muestra.

Referencias

[1] Faure, G., & Mensing, T. M. (2005). *Isotopes: principles and applications*. John Wiley & Sons Inc.

[2] Guillong, M., Horn, I., & Günther, D. (2003). A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd: YAG laser for laser ablation ICP-MS. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 18(10), 1224-1230.

[3] Sundaram, S. K., & Mazur, E. (2002). Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nature materials*, 1(4), 217.

[4] Krüger, J., & Kautek, W. (2004). Ultrashort pulse laser interaction with dielectrics and polymers. In *polymers and light* (pp. 247-290). Springer, Berlin, Heidelberg.

[5]
<https://m.blog.naver.com/PostView.nhn?blogId=panoptics&logNo=100208964590&proxyReferer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F>

[6] Hamad, A. H. (2016). Effects of different laser pulse regimes (nanosecond, picosecond and femtosecond) on the ablation of materials for production of nanoparticles in liquid solution. In *High Energy and Short Pulse Lasers*. InTech.

[7] Leitz, K. H., Redlingshöfer, B., Reg, Y., Otto, A., & Schmidt, M. (2011). Metal ablation with short and ultrashort laser pulses. *Physics Procedia*, 12, 230-238.

[8] Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Von Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2), 109-115.

[9] Longerich, H., & Sylvester, P. (2008). Laser ablation ICP-MS in the earth sciences: current practices and outstanding issues.

[10] Hirata, T., & Nesbitt, R. W. (1995). U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 59(12), 2491-2500.

[11] Norman, M. D., Pearson, N. J., Sharma, A., & Griffin, W. L. (1996). Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 20(2), 247-261.

[12] Kroslakova, I., & Günther, D. (2007). Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(1), 51-62.