



Influencia de la longitud de onda en la espectroscopia de plasma inducido por láser.

Vincent Piscitelli ^{1,2}, Alberto Fernández ¹, Jhanis González ², Richard Russo ²

¹ Universidad Central de Venezuela, Esc. Química, Lab. Espectroscopia láser, Caracas, Venezuela;

² Lawrence Berkeley National Laboratory, Team D, Berkeley, USA.

RESUMEN

La técnica de espectroscopia de plasma inducida por láser, ha demostrado ser una herramienta efectiva para el análisis químico cualitativo y cuantitativo de sólidos. En este trabajo estudiamos la influencia de la longitud de onda del haz incidente sobre la señal de emisión del plasma y sobre el tamaño y volumen del cráter generado en la superficie de la muestra. Para esto cráteres de 7 y 50 μ m de diámetro fueron generados empleando un microscopio de ablación láser acoplado a un espectrofotómetro provisto de una cámara ICCD, en dos distintas condiciones de energía y para dos distintas longitudes de onda del haz incidente (266 y 1064 nm). Encontrando que existe una mayor eficiencia en la remoción del material cuando se trabaja con longitudes de ondas menores (UV). Por otro lado cuando se trabaja con una longitud de onda mayor en nuestro caso 1064 nm, se encuentra que existe una mayor eficiencia de excitación de las especies en el plasma. También se estudio la influencia del tamaño del cráter sobre la intensidad de emisión del plasma y se relaciono esta con los límites de detección de las especies de interés.

Palabras Clave: Espectroscopia Láser, Ablación, Cráteres.

ABSTRACT

Influence of the wavelength spectroscopy, laser induced plasma.

The technique of laser induced breakdown spectroscopy, has demonstrated to be an effective tool for the qualitative and quantitative chemical analysis of solids. In this work we studied the influence of the wavelength and crater volume on the emission signal. For this craters of 7 and 50 μ m of diameter were generated using a laser ablation microscope coupled with a spectrometer provided with an ICCD camera, in two different conditions of energy and for two different wavelengths (266 and 1064 nm). We found in this work that a greater efficiency in the removal of the material exists when we work with smaller wavelengths (UV). On the other hand when 1064 nm is employed a greater efficiency of excitation of the species in the plasma was found. We also studied the influence of the size of the crater on the intensity of emission of the plasma and it is related to the limits of detection.

Keywords: Laser Spectroscopy, Ablation, Crater, LIBS.

Para citar este artículo:Piscitelli V.; Fernández A.; González J.; Russo R. Influencia de la longitud de onda en la espectroscopia de plasma inducido por láser.Bistua .2011;9(1):32-39

+Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de separatas: Solarte E..A Grupo de Óptica Cuántica,Universidad del Valle, Colombia e-mail: @

Recibido:Agosto 30 2009

Aceptado:Diciembre 18 de 2010

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser o por sus siglas en inglés LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica de emisión atómica basada en el fenómeno de la ablación Láser(1). La ablación láser como su nombre lo indica es la remoción violenta del material de un blanco por interacción con la radiación de alta energía proveniente de un láser. El fenómeno fundamental de esta técnica es la ablación láser, por lo tanto la técnica de LIBS está sujeta a todas las variables que rigen el proceso de ablación (longitud de onda, duración del pulso, absorptividad óptica de la muestra, etc.)(2, 3). La base de esta técnica es la detección de la emisión atómica de las especies excitadas que se encuentran en el plasma. Como sabemos la posición de las líneas en un espectro es característico de los átomos que emiten esa radiación, por lo que en primer lugar podemos tener información cualitativa. Para esto se debe realizar la identificación de las líneas de emisión, basados en las tablas de emisión o en software de identificación de picos que se consiguen comercialmente. Además de la información cualitativa, en principio la altura y el área de la línea de emisión (intensidad) está relacionada con la densidad numérica de las especies que emiten en la pluma de ablación y por lo tanto, está relacionada con la concentración de elemento específico en el material abledo.

Entre las ventajas que presenta la técnica de LIBS sobre los demás métodos espectroscópicos de análisis podemos destacar: 1 No es necesaria la preparación inicial de la muestra o en el peor de los casos es muy poca en comparación con los métodos de digestión o estándares de análisis. Lo cual garantiza que la muestra no se contamine, además de garantizar que no exista pérdida de analitos de la muestra debido a los procesos pre- análisis. 2 La metodología del análisis es independientemente del estado físico de la materia, ya sea esta gas, líquida o sólida, conductora o no(4-6). 3 Permite la incorporación de fibras ópticas para transportar la radiación de excitación y recoger la radiación emitida por la muestra, lo cual facilita el análisis remoto y/o el análisis in situ de la muestra, la cual se puede encontrar en ambientes hostiles o en sistemas especiales

de atmósferas controladas(7, 8). 4 Permite el análisis en tiempo real si se emplean láseres de alta frecuencia, ya que cada pulso láser permite tener información de la muestra, por ejemplo con un láser de 10 Hz, podemos analizar la muestra cada 0,1 seg. 5 Solo unos pocos microgramos de la muestra son abledos, por lo que básicamente podemos hablar de una técnica de análisis no destructiva.

A pesar de estas evidentes ventajas de la técnica de LIBS al principio no contó con la aprobación de los investigadores, debido a que esta ofrecía muy pobres resultados en precisión, exactitud, reproducibilidad y límites de detección, en comparación con las demás técnicas de análisis. La técnica de LIBS, presenta grandes inconvenientes para el análisis de elementos específicos ya que la intensidad de emisión depende mucho de los efectos de matriz y el fraccionamiento y el particulado que se genera en el plasma y sobre la muestra deteriora las condiciones del análisis. Además la diversidad de especies en el plasma no todas ellas en estado excitado, por lo que los fenómenos de auto absorción de la radiación en el plasma así como la variación de la densidad óptica del plasma a distintas condiciones, alteran la señal con lo que se disminuye la reproducibilidad del análisis. Otro gran inconveniente de la técnica es que en condiciones atmosféricas estándares (1 atmósfera de presión), el plasma se encuentra muy confinado, por lo que su temperatura interna puede alcanzar las decenas de kelvin, haciendo que el plasma se comporte como un radiador de cuerpo negro, emitiendo un amplio rango de longitudes de onda en un continuo ocasionando serias interferencias por emisión de fondo.

Una alternativa que mejora los problemas de auto absorción y efectos de matriz, es el empleo de láseres de pulsos ultracortos (pico o femtosegundos) un trabajo en esta área fue realizado en el año 2000 por Margetic et al(9). Estos investigadores trabajaron con dos láser uno de duración del pulso de 170 fs y otro de 6 ns, estudiaron la influencia de la duración del pulso sobre una muestra de Latón, encontrando que el empleo de láser de femtosegundos disminuía notablemente los problemas de matriz y de auto absorción, lo que se evidenciaba en mejores curvas de

calibración y en espectros más limpios de ruido.

Otras variantes que se han estudiado para mejorar las figuras de mérito de la técnica de LIBS, son la longitud de onda del haz de excitación(10). Numerosos investigadores han encontrado que a medida que la energía por fotón es mayor (a menores longitudes de onda), la eficiencia de la remoción de material es mayor, además de que disminuimos los efectos térmicos sobre la muestra lo cual permite tener una mejor reproducibilidad en el estudio, pero con un impacto general menor que la duración del pulso.

En este trabajo estudiaremos como afecta la longitud de onda a la técnica de LIBS y cuál podría ser el límite de resolución axial que podríamos alcanzar con esta técnica para microanálisis.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Montaje Experimental.

Se desarrollo un **microscopio de ablación** empleando el principio de la microscopia confocal en donde la muestra se situara en el plano focal o en la región de “encuellamiento o cintura” del haz enfocado.

La Figura 1, nos muestra el diagrama del montaje experimental empleado. El cual está constituido por: una base de traslación motorizada de 3 ejes XYZ marca: THORLABS modelo: RB13S. Los motores de paso son manejados por un controlador marca: THORLABS modelo: BSC103. El controlador se programo empleando una interfaz a través de un puerto USB que permitió manejar el sistema desde un computador y generar patrones de barrido en forma de U sobre la muestra. Un sistema externo de mando (tipo Joystick) se construyo con la finalidad de ubicar la muestra en la posición inicial de interés.

Como fuente de ablación se empleo un láser de ND-YAG, marca: NEW-WAVE, modelo: Tempest 10, (10 Hz, 3 ns). El Haz láser fue dirigido por espejos dicroicos y enfocado sobre la muestra mediante una lente objetivo de alta energía de 20 X marca: OFR, modelo: LMH-20X con apertura numérica de 0,40 NA. La muestra estaba colocada sobre el plano focal de la lente objetiva y no sobre el plano de imagen con la finalidad de darle un carácter confocal al montaje experimental, está posición a pesar de la acromaticidad de la lente objetiva está sujeta a la longitud de onda de la radiación incidente. Para minimizar este

hecho se modifico la divergencia del haz 266 nm de forma tal que la variación en el camino corrigiera la diferencia de distancias focales.

Un sistema de monitoreo de la posición de la muestra se construyo empleando una cámara fotográfica, marca: Canon, modelo: Powershot 7 a la cual se le colocaron una serie de lentes de corrección para que ajustara su imagen a través de la lente objetiva y un sistema de iluminación constituido por un racimo o “cluster” de fibras ópticas en forma de anillo, el cual era colocado justo encima de la lente objetiva. La emisión de radiación del plasma generado era colectada longitudinalmente a la dirección de propagación de la pluma por una lente de cuarzo de distancia focal 5 cm la cual focalizaba la radiación sobre un conjunto de 8 fibras ópticas de calidad UV de 200 μm^2 de diámetro cada una dispuestas en un arreglo circular. El otro extremo del conjunto de fibras se distribuyo en forma de línea recta. Esta salida se encontraba alineada con la rendija de entrada de un monocromador de 15 cm de distancia focal marca: Princeton Instruments, modelo: SP2150 el cual estaba acoplado a una cámara ICCD, modelo PI-MAX de la Princeton Instruments con ventanas de cuarzo e intensificador modelo UV GEN II. Todo el sistema espectral nos permitía obtener espectros con una resolución de 1 nm.

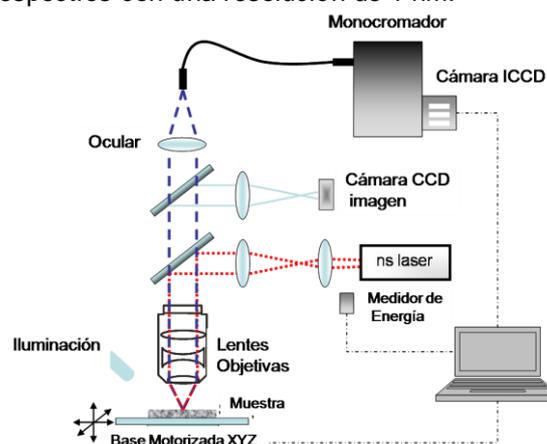


Figura 1: Diagrama del Montaje Experimental.

2.2. Preparación de las muestras.

Las muestras empleadas para este estudio fueron dos series NIST de aleaciones estándares con base de Zinc. Estas series fueron la NIST 625 a la 630 y la NIST 1736 a la 1742, las muestras fueron cortadas en piezas de 1 cm de lado por 2 mm de espesor y pulidas hasta 4000 grid.

2.3. Procedimiento Experimental.

En primer lugar se trabajó con la radiación de 1064 nm y se estudió la variación del tamaño de cráter en función de la energía del haz incidente. Se realizaron cráteres a distintas energías que variaban entre 1 μJ a 20 mJ. Se realizaron diez (10) cráteres en cada energía en una región “fresca” de la muestra evitando la superposición de cráteres. Cada cráter fue posteriormente medido en diámetro, profundidad y volumen empleando para este fin un interferómetro de luz blanca marca: Zygo. Este procedimiento se realizó para 2 blancos distintos el NIST-628 y NIST-1738. La emisión del Cobre y el Aluminio fue registrada para cada experimento realizado sobre las muestras, para el cobre se emplearon las líneas de emisión atómica 510,564 nm, 515,324 nm y 521,820 nm y para el Aluminio se empleó la línea de emisión atómica 396,152 nm (). Previamente a la adquisición de los espectros se optimizó la ventana de observación de la cámara ICCD, esta optimización involucra dos parámetros operacionales del sistema en primer lugar el tiempo de retraso (delay time) que nos indica el retraso con respecto al disparo (trigger) con que debe comenzar la adquisición de la señal y en segundo lugar el ancho de la ventana temporal de observación (width time) que nos indica durante cuánto tiempo se va a adquirir la señal.

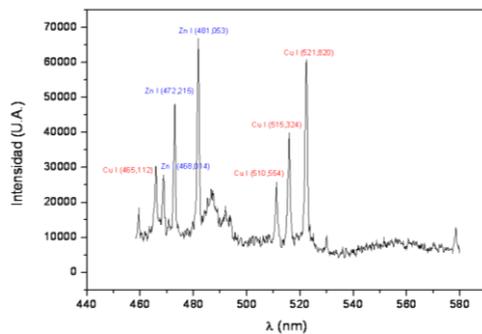


Figura 2: Espectro de Emisión típico de la muestra NIST-628

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1. Influencia de la energía del Láser Incidente.

La variación del tamaño del cráter en función de la energía incidente se muestra en la Figura 3. En esta figura podemos observar que el aumento de energía altera todas las dimensiones de cráter tanto en diámetro como en profundidad y que en los cráteres

generados con mayor densidad de energía los efectos de borde sobre el cráter de ablación son más pronunciados, hecho que se puede observar en la representación tridimensional de la Figura 4. En esta representación se observa claramente que un aumento en la densidad de energía conlleva a cráteres con un valle más pronunciado y una elevación de los picos de borde mayor, lo cual evidencia la naturaleza violenta de la interacción radiación materia. Teóricamente en el punto focal el perfil de intensidad es uniforme pero debido a la naturaleza gaussiana del haz de excitación los cráteres generados tienden a tener perfiles gaussianos(1, 11) como se puede observar en la Figura 3.

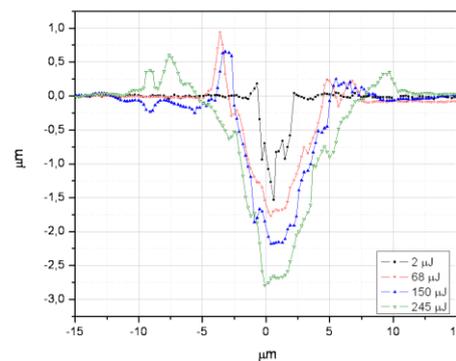
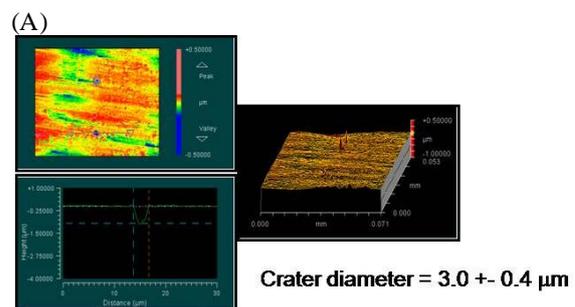


Figura 3: Perfil de los cráteres de ablación generados a distintas intensidades de radiación (1064 nm).

La Figura 4 nos muestra una imagen de los cráteres generados en diferentes condiciones de energía. La Figura 4-a es uno de los cráteres generados empleando 2,01 μJ de energía y b) corresponde a una energía de 47,7 μJ . Es evidente mediante la



(B)

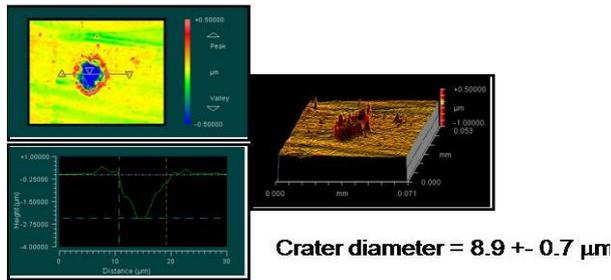


Figura 4: Micro cráteres de Ablación obtenidos a diferentes energías, empleando una longitud de onda de excitación de 1064 nm, a) 2,01 \square J y b) 47,7 \square J.

observación de estas figuras la influencia de la intensidad de excitación sobre el diámetro y profundidad del cráter y en consecuencia sobre el volumen de material que es retirado de la muestra. Estos resultados parecieran ir en contra de la teoría paraxial de haces. En esta teoría tenemos que la resolución axial de un haz de radiación en su punto focal no depende de la intensidad de radiación, si no que solo depende de las características de las lentes de enfoque específicamente de la apertura numérica, de la divergencia del haz, de la longitud de onda de la radiación incidente y del factor de calidad de la radiación, que en este caso está representado por la calidad de láser, según nos indica la ecuación paraxial (véase la ecuación 1) para el cálculo del menor diámetro del punto focal.

$$S = 2M^2 \frac{\lambda}{\pi NA_{Obj}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde S es el diámetro del punto focal, NA_{Obj} es la apertura numérica de la lente objetiva, M^2 es el factor de calidad del haz el cual varía de 0 a 1 y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. Tenemos que el diámetro del punto focal para nuestras condiciones experimentales ($NA=0,45$, $\lambda=1064$ nm y asumiendo un $M^2=1$) es de 1,5 μ m.

tomando este diámetro como fijo en cada experimento, podemos asumir que la variación de la densidad de energía sobre la muestra solo depende de la intensidad de radiación incidente.

Experimentalmente para 1064 nm de longitud de onda de irradiación, el menor cráter de ablación obtenido fue de 1,7 μ m diámetro y 0,5 μ m de profundidad, empleando una energía de 1 \square J. Este cráter está suficientemente cerca del valor predicho teóricamente usando la ecuación paraxial. Y

como se esperaba hay una clara correlación entre la intensidad de radiación del pulso incidente y el tamaño del cráter, en donde a mayor energía mayor las dimensiones del cráter generado. El menor cráter “medible” para una longitud de onda del láser de 266 nm fue de 600 nm. Se acota que fue el menor cráter medible debido a que las imágenes de microscopía óptica sugerían la existencia de una serie de patrones de cráteres de menor tamaño pero al estar estos tamaños muy cercanos al límite de resolución del Interferómetro de luz blanca no fue posible realizar su medición(12). Este resultado es consistente con la Ec. 1 la cual predice que a menor longitud de onda menor el tamaño del punto focal y en consecuencia se esperaría menores tamaños de cráteres. La Figura 5 nos muestra una imagen de uno de los cráteres generados con una longitud de onda 266 nm, se puede observar el mismo tipo de perfil que con una radiación de 1064 nm, con la presencia de perfiles gaussianos y la formación de bordes en el cráter.

3.2. Comparación entre la longitud de onda de 1064 nm y 266 nm.

Si comparamos ahora para la misma intensidad de radiación cual es el efecto que tiene la longitud de onda (λ)(13) sobre la formación del cráter, encontramos que a menor longitud de onda de la radiación incidente en las mismas condiciones focales el cráter generado por $\lambda=266$ nm es de mayor tamaño que el generado por $\lambda=1064$ nm, tal y como se puede observar en la Figura 6. Este aumento de las dimensiones físicas del cráter es atribuido a un aumento en la energía de los fotones incidentes así como una mayor penetración de los fotones UV sobre las muestras metálicas. Los espectros de emisión de los plasma mostraban que el plasma generado por una longitud de onda de excitación de 266 nm eran más intensos que los plasmas generados en las mismas condiciones de intensidad de radiación usando la radiación de 1064 nm (Figura 7).

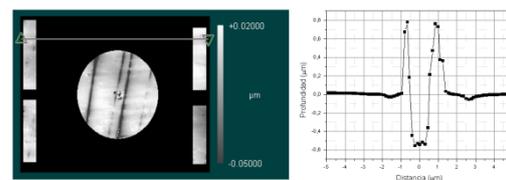


Figura 5: Microfotografía del cráter y perfil, tomados con un interferómetro de luz blanca. El cráter fue generado por

un láser con $\lambda = 266$ nm y una intensidad de radiación de 7×10^{14} W/cm².

Este hecho es debido a un aumento en el tamaño del cráter tal y como se puede evidenciar en la Figura 6. La Figura 6 nos muestra los perfiles de los cráteres que generaron la señal de emisión de la Figura 7. Es notoria la diferencia en la profundidad del cráter a pesar de lograr generar cráteres de igual diámetro, lo que conduce a un mayor volumen de material ablaado y en consecuencia una mayor cantidad de materia es excitada en el plasma aumentando así las señales de emisión(14).

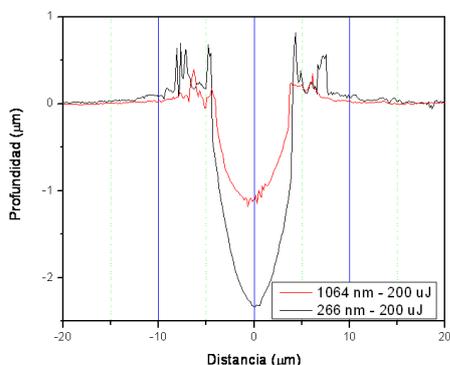


Figura 6: Perfil de Cráteres generados en la misma posición focal con la misma intensidad de radiación a dos longitudes de onda distintas.

Para demostrar que todo el aumento de señal es debida al incremento de materia en el plasma y debido a que la configuración experimental lo permitía, se jugó con la distancia focal de la muestra de forma tal que alterando el ángulo de incidencia de la radiación de 266 nm generamos cráteres de igual volumen con la misma intensidad de radiación para ambas longitudes de onda. La Figura 8 nos muestra los perfiles de los cráteres de ablación generados con 1064 nm y 266 nm en esta nueva condición que llamaremos de volumen fijo. Es claro que ambos cráteres tienen el mismo volumen aproximado así que registramos los espectros de emisión en estas condiciones obteniéndose que ahora la relación Cu I / Zn I era mayor para el caso en que la longitud de onda de excitación fue de 1064 nm. Estos resultados confirman el hecho de que a menor longitud de onda mayor es la eficiencia de la ablación (mayor material es removido), hecho que se le puede atribuir a la energía del paquete fotónico. Pero para mayores longitudes de

onda la si bien la interacción radiación materia (blanco) es menor la interacción radiación plasma es mayor generando un calentamiento adicional al plasma que promueve la emisión de las especies atómicas presentes en el plasma.

3.3. Relación entre el tamaño del cráter y los límites de detección.

Por solo poseer un punto de la curva no es posible emplear el concepto de límite de detección formalmente establecido. Por lo que sugerimos un valor paralelo que nos dé una idea de cómo sería la tendencia del LOD en caso de poder medirse. Para este punto entonces definiremos un límite de detección para el Cu y el Al a distintos cráteres (LOD_c) tomando un punto de intensidad de señal al tamaño del cráter de interés (el cual proviene de la relación señal/fondo del máximo de

emisión y posee una desviación estándar producto de 10 replicas) y considerando el segundo punto como cero mas la desviación estándar producto de las variaciones de la señal de fondo.

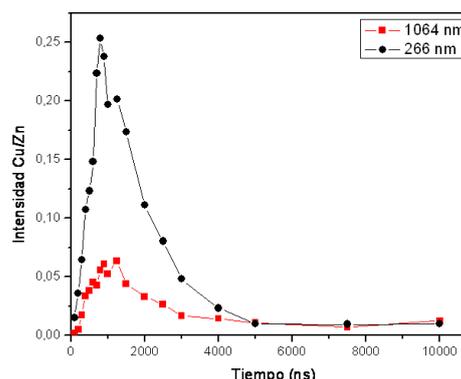


Figura 7: Intensidad de Emisión del plasma para la relación Cu I (521,82 nm) y Zn I (481,05 nm) en función del tiempo para dos distintas longitudes de onda de excitación para cráteres de 7 μm generados con 200 uJ de intensidad de radiación, en la condición de plano focal fijo.

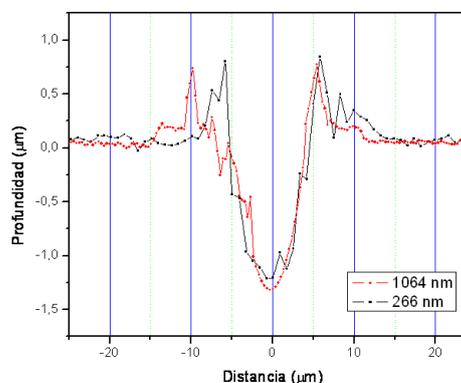


Figura 8: Perfil de los cráteres de ablación para dos longitudes de onda distintas en la condición de volumen fijo.

El límite de detección (LOD_c), entonces se toma como 3 veces la desviación estándar del ajuste lineal entre estos puntos más el valor del punto de corte obtenido por el ajuste lineal. Esto con el fin de tener una idea de cómo variaría el LOD para distintos tamaños de cráteres (Figura 10) encontrándose como era de esperar que el límite de detección aumentaba para diámetros de cráteres más pequeños y disminuía para cráteres mayores. Este hecho se debe a que para cráteres grandes la relación señal /ruido y la señal /fondo son mejores que para los cráteres pequeños.

La Figura 10 nos muestra que los límites de detección mejoran (son más pequeños) a medida que el cráter es más grande. Este hecho se puede explicar por el aumento de materia dentro del plasma lo cual contribuye a que la señal de emisión tenga mayor intensidad. El límite de detección se hacía más grande a medida que el plasma se hacía más pequeño, pasando por un punto en que la señal de emisión no tenía ninguna utilidad desde el punto de vista cuantitativo, ya que no era posible distinguir el fondo de el elemento de interés, hasta llegar a valores de cráteres tan pequeños que no se llegaba a formar un plasma como tal y en consecuencia no había emisión de radiación. Es por esto que a pesar de haber generado cráteres menores a 3 μm de diámetro, no se representan en este cálculo.

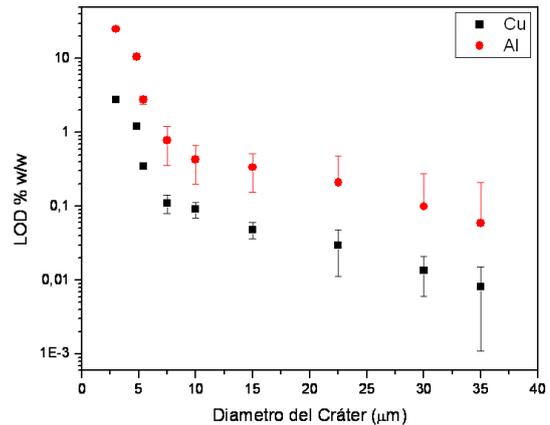


Figura 10: LOD versus Diámetro del Cráter.

4. CONCLUSIONES

De esta trabajo podemos concluir, que existe una correlación directa entre el tamaño del cráter de ablación con la energía del haz incidente. Haciendo que bien si la teoría paraxial de haces me define que el punto focal no depende de la intensidad, la interacción radiación materia sí. Pudiendo generarse cráteres de distintos tamaños para las mismas condiciones ópticas. Tal y como lo predice la teoría a menor longitud de onda menor es el tamaño del punto focal haciendo que se puedan generar cráteres más pequeños. Estos cráteres de menor tamaño también se obtienen a menor energía ya que al comparar el efecto de la variación de la longitud de onda sobre el tamaño del cráter nos encontramos que para la misma energía los cráteres formados con 266 nm fueron más grandes que los formados con 1064 nm. lo cual nos indica que el primer paso del proceso de ablación (interacción radiación- materia) gobierna la emisión. Además que la señales de emisión también fueron mayores. Esto es consecuencia del mayor volumen de material (analito) en el plasma. Si normalizamos el volumen es decir creamos cráteres estadísticamente iguales con las dos longitudes de estudio encontramos que este comportamiento en cuanto a la intensidad de radiación emitida se invierte haciendo que el plasma emita mas a mayor longitud de onda. Lo cual nos habla de la interacción radiación plasma que es la segunda etapa del proceso de LIBS como sistema gobernante del proceso total.

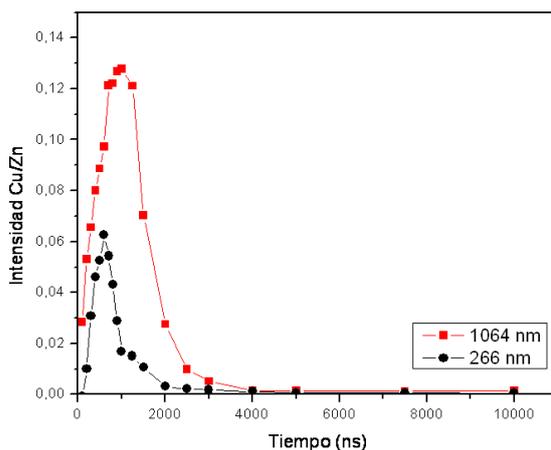


Figura 9: Intensidad de Emisión del plasma para la relación Cu I (521,82 nm) y Zn I (481,05 nm) en función del tiempo para dos distintas λ de excitación para cráteres de 7 μm generados con 200 μJ de intensidad de radiación en la condición de volumen fijo.

39

AGRADECIMIENTOS.

Especial agradecimiento al Dr. Richard Russo, Dr. Jhanis Gonzalez y Dr Xiangley Mao del Lawrence Berkeley National Laboratory por permitirme usar sus instalaciones.

Al grupo de espectroscopia Laser de la Universidad Central de Venezuela.

Al CDCH-UCV por el financiamiento que permitió mi estadía en LBNL.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- (1) R.E.Russo. Laser Ablation. Biochemical and Biophysical Research Communications 1995 Sep 1; 49(9):14A-28A.
- (2) Barbini R, Colao F, Fantoni R, Palucci A, Capitelli F. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils. Applied Physics A: Materials Science & Processing 1999 Dec; 69(0):S175-S178.
- (3) Bassiotis I, Diamantopoulpu A, Giannoudakos A, Roubani-Kalantzopoulou F, Kompitsas M. Effects of experimental parameters in quantitative analysis of stell alloy by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochim Acta Pt B-At Spec 2001; 56 :671-83.
- (4) Chichkov BN, Momma C, Nolte S, von Alvensleben F. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. Applied Physics A: Materials Science & Processing 1996 Jul; 63(2):109-15.
- (5) De Giacomo A, Dell'Aglio M, De Pascale O. Single Pulse-Laser Induced Breakdown Spectroscopy in aqueous solution. Applied Physics A: Materials Science & Processing 2004 Sep; 79(4 - 6):1035-8.
- (6) Fichet P, Toussaint A, Wagner F. Laser-induced breakdown spectroscopy: A tool for analysis of different types of liquids. Applied Physics A: Materials Science & Processing 1999 Dec; 69(0):S591-S592.
- (7) Colao F, Fantoni R, Lazic V, Paolini A. LIBS application for analyses of martian crust analogues: search for the optimal experimental parameters in air and CO atmosphere. Applied Physics A: Materials Science & Processing 2004 Jun; 79(1):143-52.
- (8) Davies CM, Telle HH, Williams AW. Remote in situ analytical spectroscopy and its applications in the nuclear industry. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 1996 Jul; 355(7 - 8):895-9.
- (9) V.Margetic, A.Pakulev, A.Stockhaus, M.Bolshov, K.Niemax, R.Hergentröder. A comparison of nanosecond and femtosecond laser induced plasma spectroscopy of brass samples. Spectrochim Acta Part B-At Spec 2000; 55:1771-85.
- (10) Semerok A, Dutouquet C. Ultrashort double pulse laser ablation of metals. Thin Solid Films 2004 Apr 1; 453-454:501-5.
- (11) St-Onge L, Sabsabi M. Towards quantitative depth-profile analysis using laser-induced plasma spectroscopy: investigation of galvanized coatings on steel. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2000 Mar 31; 55(3):299-308.
- (12) Igor Radivojevic, Christoph Haisch, Reinhard Niessner, Stefan Florek, Helmut Becker-Ross, Ulrich Panne. Microanalysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet. Analytical Chemistry 2004; 76:1648-56.
- (13) SNEDDON JOSE, LEE YI. Laser-Induced Breakdown Spectrometry. The Chemical Educator 1998 Dec; 3(6):1-7.
- (14) C.Aragón, J.Bengochea, J.A.Aguilera. Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas. Spectrochimica Acta Part B 2001; 56:619-28.