

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 143**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/71** (2006.01)

**G01J 3/443** (2006.01)

**G01J 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2011 E 11754371 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2614363**

54 Título: **Dispositivo de cartografía y análisis de alta resolución de elementos en sólidos**

30 Prioridad:

**06.09.2010 FR 1057060**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.11.2014**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LACOUR, JEAN-LUC;  
CARON, NADÈGE y  
BERANGER, KÉVIN**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 518 143 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo de cartografía y análisis de alta resolución de elementos en sólidos

**[0001]** La invención hace referencia a un dispositivo de cartografía y análisis de alta resolución de elementos en sólidos. Más especialmente, puede aplicarse al análisis elemental del hidrógeno y del oxígeno por espectrometría de emisión óptica de plasma producido por láser, en el campo de la industria nuclear, o incluso de la industria aeronáutica o espacial.

**[0002]** En aplicaciones como la caracterización de dispositivos sometidos a fuentes radioactivas, o incluso la caracterización de la aptitud para el envejecimiento de dispositivos empleados en ambientes especialmente duros, por ejemplo en aeronaves o vehículos espaciales, puede resultar indispensable proceder al análisis elemental de muestras. En especial, puede resultar razonable proceder al análisis elemental del hidrógeno y del oxígeno presentes en muestras de materiales radioactivos. Más concretamente, puede resultar necesario poder elaborar una cartografía de dichos elementos dentro de la muestra analizada. Dicho análisis puede resultar especialmente útil en los estudios de fragilización de metales por hidrógeno, o bien en estudios de envejecimiento de vainas de combustibles en presencia de oxígeno, o incluso en estudios de fragilización de vainas de combustibles causada por la formación de hidruros, los cuales favorecen la propagación de fisuras.

**[0003]** Existen diversos métodos conocidos de cartografía de elementos presentes en muestras.

**[0004]** Un primer método conocido de cartografía del hidrógeno o bien del oxígeno consiste en utilizar una microsonda nuclear, cuyo funcionamiento se basa en la interacción nuclear de un haz de helio con una muestra de referencia. El único método de análisis directo que permite la cartografía del hidrógeno con una alta sensibilidad y resolución, típicamente del orden de  $2 \times 8 \mu\text{m}^2$ , es el método comúnmente denominado según el acrónimo ERDA correspondiente a la terminología inglesa "Elastic Recoil Detection Analysis". Según el método ERDA, el haz de iones incidente que penetra en la muestra interactúa con los núcleos de los átomos que constituyen este último, provocando así la emisión de un átomo de retroceso. Esta interacción, que se extiende desde la superficie de la muestra hasta aproximadamente un micrón de profundidad, implica que este método permite eliminar la contaminación de la superficie. Por ejemplo, en el caso de la cartografía del hidrógeno, siendo muy débil la sección eficaz de la interacción ión-hidrógeno, es posible realizar según este método, de una manera típica, una cartografía del hidrógeno de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  en una duración del orden de 2 a 3 horas. El hidrógeno así sondado es detectable a partir de una concentración del orden de 30 ppm en masa, y de una manera absoluta. Sin embargo, este método presenta un cierto número de inconvenientes, en tanto que requiere trabajar en campanas de vacío y aplica dispositivos que pertenecen a la familia conocida como de los grandes instrumentos, cuyo acceso puede verse sometido a la aprobación de una comisión científica.

**[0005]** Un segundo método conocido de cartografía de elementos consiste en utilizar una microsonda electrónica cuyo funcionamiento se basa en la interacción electrón-materia, mediante un haz de electrones colimados en la superficie de la muestra. Este método se utiliza únicamente de forma local en muestras para las que los elementos de la matriz poseen una masa atómica muy diferente a la del hidrógeno. De este modo, un análisis elemental mediante este método no permite la detección del hidrógeno. En efecto, la microsonda electrónica no permite la detección de elementos más ligeros que el oxígeno ya que estos son poco o en absoluto observables, por una parte a causa de los límites tecnológicos, especialmente vinculados a los detectores empleados y, por otra, a causa de los fenómenos físicos en juego, especialmente la absorción de rayos X.

**[0006]** Un tercer método conocido de cartografía de elementos como el hidrógeno o el oxígeno es la espectrometría de masa de iones secundarios, comúnmente denominada según el acrónimo SIMS correspondiente a la terminología inglesa "Secondary Ions Mass Spectrometry". Según este método, los iones son bombardeados a la superficie de la muestra, produciendo dicho bombardeo la erosión de la muestra por desprendimiento de los átomos. Los átomos desprendidos son ionizados y seguidamente caracterizados en un espectrómetro de masas. Este método permite un análisis de superficie de gran sensibilidad, permitiendo de una manera típica alcanzar los límites de detección del orden de  $10^{-7}\%$ , o incluso 1 ppb, con una resolución lateral inferior al centenar de nanómetros. Sin embargo, este método presenta un cierto número de inconvenientes, en tanto que requiere una aplicación de alto vacío, lo cual implica riesgos de desgasificación del agua no vinculada de la muestra, que basta para perturbar la medición del hidrógeno inicialmente presente.

**[0007]** Asimismo, podemos citar un método de análisis rutinario de reparto de hidruros que consiste en analizar una imagen tras la preparación metalográfica por ataque químico de una muestra. Considerando que una imagen original está compuesta por píxeles que representan una muestra de una aleación, y estando representadas las huellas de los hidruros por grupos de píxeles, este método aplica un procedimiento que contiene varias fases de tratamiento de la imagen, incluidas dentro de la misma fase denominada de esqueletización, para obtener el esqueleto de los grupos de píxeles contenidos en la imagen. A la fase de esqueletización le sigue una fase de

análisis de los grupos así esqueletizados. La fase de análisis permite la determinación indirecta del contenido en hidrógeno así como el estudio morfológico de los hidruros. Este método es un método denominado semicuantitativo, basado en una comparación de mediciones con patrones, y presenta especialmente el inconveniente de no ser aplicable en el caso de concentraciones elevadas de hidruros, típicamente superiores a 1.500 ppm, debido a la dificultad de separar mediante tratamientos informáticos las huellas de los hidruros que presentan tales concentraciones.

**[0008]** Existen otros métodos conocidos que consisten en calcinar la muestra que se pretende caracterizar con el fin de recoger el hidrógeno en forma gaseosa para a continuación analizarlo utilizando, por ejemplo, un detector de gas para un límite de detección del orden de varias decenas de ppb, o bien por espectrometría de gas, para un límite de detección típicamente inferior a una decena de ppb. Sin embargo, estos métodos presentan ciertos inconvenientes como, especialmente, el hecho de que permiten realizar tan sólo un análisis cuantitativo global, e implica la destrucción de la muestra, así como que no permiten realizar una cartografía elemental de la muestra.

**[0009]** Por último, existe un método conocido llamado espectrometría de emisión óptica por plasma producido por láser, comúnmente denominado según el acrónimo LIBS correspondiente a la terminología inglesa "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". Este método consiste básicamente en irradiar una muestra con un haz láser por impulsos intensos, llamado "haz de ablación", que provoca el calentamiento y la ablación de la materia en forma de un plasma. El análisis de las líneas atómicas e iónicas de la radiación emitida por este plasma permite entonces determinar su composición, que está correlacionado con la de la muestra irradiada. La muestra se dispone sobre una platina que comprende medios de desplazamiento precisos de la muestra, permitiendo determinar la distribución de las concentraciones elementales, y realizar así una cartografía elemental de la muestra. Un dispositivo de análisis elemental según el método LIBS aparece descrito, por ejemplo, en la patente publicada con la referencia FR 2800466. El método LIBS presenta la ventaja de ser rápido, sin contacto, y de no necesitar una preparación fastidiosa de la muestra, así como de no requerir un recinto especial para la medición, pudiendo ser realizadas las mediciones en atmósfera ambiente.

**[0010]** Un objeto de la presente invención es paliar, al menos, los inconvenientes inherentes a los diferentes métodos conocidos descritos anteriormente, proponiendo un dispositivo de cartografía de elementos tales como el hidrógeno y el oxígeno presentes en muestras, basándose en un método de espectrometría de emisión óptica por plasma producido por láser tal y como describe la patente FR 2800466 anteriormente citada, ofreciendo el dispositivo según la invención una resolución y sensibilidad mayores, y pudiendo operar en condiciones ambientales estándar, esto es, especialmente bajo presión atmosférica, reduciendo así las limitaciones materiales y el tiempo de aplicación del análisis.

**[0011]** Una ventaja de la invención es que permite el análisis tanto de materiales aislantes como de materiales conductores.

**[0012]** Otra ventaja de la invención es que permite el análisis simultáneo de varios elementos, por ejemplo, del hidrógeno y el oxígeno.

**[0013]** A tal fin, la invención tiene como objeto un dispositivo de cartografía y análisis de, al menos, un elemento de interés contenido en una muestra sólida por espectrometría de emisión óptica de plasma producido por láser, que comprende:

- un módulo de generación de un haz láser pulsado, comprendiendo el sistema de conformación del haz al menos una lente de conformación que concentra la energía del haz a través de un diafragma de dicho dispositivo, proyectando al infinito una primera lente de colimación la imagen del diafragma y focalizando un objetivo del microscopio la imagen del diafragma en la superficie de la muestra.
- un sistema de recepción, tratamiento y análisis de la señal óptica procedente de la radiación del plasma generado en la superficie de la muestra que comprende, al menos, medios de recepción de la señal, medios de medición de la señal permitiendo un análisis espectral de la señal óptica, y medios de tratamiento y análisis que permiten el análisis de la composición elemental de la muestra, comprendiendo el dispositivo de cartografía y análisis medios de desplazamiento de la muestra sincronizado con los impulsos de láser pulsado para realizar la cartografía elemental,

estando configurado el dispositivo para que la recepción de la señal óptica sea realizada durante una ventana temporal de duración determinada, estando caracterizado el dispositivo porque el instante de salida de la ventana temporal presenta un retardo con respecto a los impulsos del láser pulsado adaptado a la línea atómica del elemento de interés de manera que se minimiza en la medida de lo posible la contribución del continuum, y dicha duración determinada se adapta de manera que se explota al máximo la vida útil de dicha línea atómica, estando formados los medios de medición de la señal por, al menos, un filtro interferencial dispuesto en un fotomultiplicador

de dicho dispositivo, dejando pasar el filtro interferencial las frecuencias situadas en una banda estrecha alrededor de la frecuencia correspondiente a la longitud de onda de la línea de emisión del elemento de interés.

5 [0014] En un modo de realización preferente de la invención, los medios de recepción de la señal pueden estar formados por una fibra óptica en la que una de las extremidades está dispuesta en la proximidad de la superficie de la muestra.

[0015] En un modo de realización preferente de la invención, los medios de medición de la señal pueden estar formados por al menos un espectrómetro.

[0016] En un modo de realización preferente de la invención, el filtro interferencial puede ser de doble cavidad.

10 [0017] En un modo de realización preferente de la invención, el filtro interferencial puede estar dispuesto en el fotomultiplicador por medio de un soporte que comprende medios de regulación de la orientación del filtro interferencial, ajustando el valor de la longitud de onda central del filtro interferencial.

[0018] En un modo de realización preferente de la invención, el sistema de conformación del haz puede comprender, además, medios de ajuste de la energía del haz.

15 [0019] En un modo de realización preferente de la invención, los medios de ajuste de la energía del haz pueden estar formados por un atenuador.

[0020] En un modo de realización preferente de la invención, el tamaño de interacción entre el láser pulsado y la muestra puede estar determinado por la dimensión principal del diafragma, combinado con el aumento del objetivo del microscopio, estando ajustada la energía mediante los medios de ajuste de la energía del haz.

20 [0021] En un modo de realización preferente de la invención, el dispositivo de cartografía y análisis puede comprender, además, medios de inyección de gas sensiblemente al nivel de la superficie de la muestra donde el plasma se ha generado.

[0022] En un modo de realización preferente de la invención, los medios de inyección de gas pueden comprender un primer tubo para la inyección de helio.

25 [0023] En un modo de realización preferente de la invención, los medios de inyección de gas pueden comprender, además, un segundo tubo para la inyección de argón.

[0024] En un modo de realización preferente de la invención, el dispositivo de cartografía y análisis puede comprender, además, medios de posicionamiento precisos de la muestra.

30 [0025] En un modo de realización preferente de la invención, el dispositivo de cartografía y análisis puede estar adaptado para la cartografía del hidrógeno simultáneamente con la cartografía del oxígeno, y comprender un sistema de recepción, tratamiento y análisis adaptado a la cartografía del oxígeno, y un sistema de recepción, tratamiento y análisis adaptado a la cartografía del hidrógeno.

35 [0026] En un modo de realización preferente de la invención, el dispositivo de cartografía y análisis puede comprender, además, un sistema de recepción, tratamiento y análisis adaptado a la cartografía del litio, comprendiendo dichos medios de medición de la señal de dicho sistema de recepción, tratamiento y análisis adaptado a la cartografía del litio, un espectrómetro.

[0027] Otras características y ventajas de la invención aparecerán en la siguiente descripción que hace referencia a los dibujos adjuntos, que se muestran únicamente a título de ejemplo, y que representan:

- la figura 1, un esquema que representa de manera sinóptica un dispositivo de cartografía elemental según un modo de realización preferente de la invención;

40 - la figura 2, un esquema que representa un módulo de focalización que forma un sistema de enfoque del haz láser de un dispositivo según un ejemplo de realización preferente de la invención;

- la figura 3, curvas que muestran la ganancia aportada por la utilización de un flujo de helio para el análisis del hidrógeno;

- las figuras 4a y 4b, esquemas que representan de manera sinóptica dispositivos de acoplamiento entre una señal óptica resultante de la radiación del plasma, basados respectivamente en un espectrómetro y en un filtro interferencial, según un ejemplo de realización preferente de la invención;

5 - la figura 5, curvas que muestran el rendimiento de un filtro interferencial, utilizado en un ejemplo de realización preferente de la invención;

- la figura 6, curvas que muestran los perfiles temporales de las señales de emisión procedentes de la radiación por el plasma, en relación a una ventana temporal de medición, según un ejemplo de realización preferente de la invención;

10 - la figura 7, un esquema que muestra la aplicación de una corriente de gas sobre la muestra sometida a análisis, en un ejemplo de realización preferente de la invención;

**[0028]** La figura 1 presenta un esquema que representa de manera sinóptica un dispositivo de cartografía elemental según un modo de realización preferente de la invención.

15 **[0029]** Un dispositivo de cartografía elemental 1 de una muestra 10 dispuesta en un soporte no representado en la figura, puede comprender, en un ejemplo de realización preferente de la invención, un módulo de generación de un haz de láser pulsado 11 asociado a un primer sistema de conformación del haz 12. El dispositivo de cartografía elemental 1 comprende igualmente un sistema de recepción, tratamiento y análisis 14 de la señal óptica procedente de la radiación del plasma generado en la superficie de la muestra 10.

20 **[0030]** Ventajosamente, el dispositivo de cartografía elemental 1 puede comprender un módulo de focalización 16 que permite un ajuste preciso del impacto del haz láser en la muestra 10, asociado con un sistema de visualización que comprende, por ejemplo, una cámara 18 asociada a un sistema óptico 19.

**[0031]** El módulo de generación de un haz de láser pulsado 11 puede, por ejemplo, emitir un haz láser de una longitud de onda en el intervalo de los ultravioletas, por ejemplo, del orden de 266 nanómetros. La duración de los impulsos puede ser del orden de varios nanosegundos, por ejemplo 4 ns.

25 **[0032]** El sistema de conformación del haz 12 puede comprender medios de ajuste de la energía del haz 120 que pueden estar formados por un atenuador, por ejemplo, un atenuador de láminas, que permite la reflexión de una parte del haz mediante una lámina espejo adaptada en combinación con una lámina simple antirreflejo que compensa la desviación del haz, o bien mediante uno o una pluralidad de polarizadores, disponiendo láminas de retardo de una media longitud de onda entre dos polarizadores. Una lente o telescopio de conformación 122 puede estar dispuesto a continuación de los medios de ajuste de la energía del haz 120, y permite concentrar la energía del haz a través de un diafragma 124, así como ajustar la divergencia del haz a la salida del diafragma 124. Una primera lente de colimación 126 se dispone a continuación de diafragma 124. La primera lente de colimación 126 puede, por ejemplo, estar formada por una lente compuesta convergente proyectando al infinito la imagen del diafragma 124. Un objetivo de microscopio 129 permite producir la imagen del diafragma 124 en la superficie de la muestra 10. La primera lente de colimación 126 ofrece una focal adaptada para obtener un aumento suficiente en combinación con el objetivo del microscopio 129. Resulta, además, ventajoso que el objetivo del microscopio 129 ofrece una distancia de trabajo suficiente para permitir la instalación de cualquier instrumentación adecuada alrededor del plasma, esto es, de manera típica, de algunos milímetros. Asimismo, la apertura numérica del objetivo del microscopio 129 debe ser la mayor posible con el fin de obtener la mejor interacción láser-materia posible. De una manera típica y no limitativa en un modo de realización preferente de la presente invención, la apertura numérica del objetivo del microscopio 129 puede, por ejemplo, ser fijada en 0,32.

45 **[0033]** El sistema de conformación del haz 12 permite así formar un perfil de haz láser a nivel de la superficie de la muestra 10 de tipo comúnmente designado "top hat", esto es, presentando una densidad de energía cuasi-uniforme en el interior del disco del impacto con la materia. Un perfil de estas características presenta la ventaja de limitar las variaciones de diámetro del cráter de ablación creado, y permite controlar el tamaño de interacción láser-materia.

50 **[0034]** Se ha de tener en cuenta que el tamaño del plasma depende de la energía depositada en la superficie de la muestra 10. Cuando el plasma es de tamaño superior, este participa especialmente en la erosión de la superficie de la muestra 10, lo cual corre el riesgo de influir negativamente en la resolución deseada. Por tanto, la energía del láser debe ser ajustada de manera que se obtenga un plasma suficientemente luminoso para ser medido, conservando un tamaño suficientemente reducido para no agrandar de manera significativa el cráter formado. De una manera típica, cuando la matriz de la muestra está, por ejemplo, esencialmente constituida por Zirconio, Hierro o Aluminio, es posible fijar la energía del haz láser a la salida del diafragma 124 a menos de 2,5  $\mu\text{J}$  para una resolución deseada del orden de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , fijar la energía de 3 a 4  $\mu\text{J}$  para una resolución deseada del orden de 3

5  $\mu\text{m}$ , a alrededor de 6  $\mu\text{J}$  para una resolución deseada de 5  $\mu\text{m}$ , y a más de 15  $\mu\text{J}$ , hasta energías del orden de 100 a 200  $\mu\text{J}$ , para resoluciones deseadas superiores a 10  $\mu\text{m}$ . Estos valores pueden diferir sensiblemente cuando la matriz de la muestra está esencialmente constituida por materiales diferentes como el Cobre, el Plomo o el Estaño, que presentan temperaturas de fusión más bajas o una conductividad térmica mayor. Sin embargo, cabe considerar que la irradiancia sobre la muestra 10 debe preferentemente mantenerse superior a 1  $\text{GW}/\text{cm}^2$ , que es como comúnmente es admitido, e incluso ser preferentemente del orden de una decena de  $\text{GW}/\text{cm}^2$ .

10 **[0035]** El objetivo del microscopio 129 puede ser reflectivo o refractivo, y permitir la utilización de un haz de láser pulsado de alta energía. Puede resultar ventajoso elegir un objetivo refractivo para resoluciones inferiores a 5  $\mu\text{m}$ , siendo mejor la resolución óptica de los objetivos de tipo refractivo que la de los objetivos de espejo, por ejemplo de tipo Cassegrain o Schwarzschild.

**[0036]** Con el fin de obtener una mejor resolución, el diámetro del haz láser deber cubrir al máximo la pupila del sistema óptico constituido por la primera lente de colimación 126 y el objetivo del microscopio 129. Esto puede ser realizado con un ajuste de la divergencia del haz láser mediante la lente de conformación 122.

15 **[0037]** Ventajosamente, un espejo dicróico 128 adaptado a la longitud de onda del láser puede estar dispuesto entre la primera lente de colimación 126 y el objetivo del microscopio 129, de manera que permita la observación de la muestra 10 a través del objetivo del microscopio 129, por ejemplo, mediante la cámara 18 asociada al sistema óptico de la cámara 19.

20 **[0038]** El sistema de recepción, tratamiento y análisis 14 de la señal óptica procedente de la radiación del plasma generado en la superficie de la muestra 10, puede comprender medios de recepción de la señal 140 formados, por ejemplo, por una lente, un espejo, o incluso una fibra óptica. La señal puede igualmente ser captada a través del objetivo del microscopio 129. La recepción por medio de una fibra óptica permite una mayor flexibilidad, pudiendo estar dispuesta la extremidad de la fibra óptica en la proximidad inmediata del plasma. Los medios de recepción de la señal 140 pueden, por ejemplo, consistir en una fibra óptica de un diámetro de 1 milímetro, dispuesta en la proximidad inmediata del plasma, a una distancia típica del orden de 2 milímetros. Un dispositivo de tales características permite garantizar la captación de la señal con toda la abertura de la fibra óptica, típicamente del orden de 0,22, sin recurrir a medios ópticos adicionales. La utilización de este tipo de dispositivos es posible gracias al tamaño que ha de ser muy reducido del plasma, típicamente muy inferior a 1 milímetro.

30 **[0039]** El análisis espectral de la señal puede estar garantizada por medios de medición de la señal 142, por ejemplo, un espectrómetro. El sistema de recepción, tratamiento y análisis 14 puede, además, comprender medios de tratamiento y análisis 144 que permiten un análisis de la composición elemental de la muestra, estando eventualmente asociados los medios de tratamiento y análisis 144 a una electrónica adaptada 146, y unidos a los medios de medición de la señal 142. Los medios de tratamiento y análisis 144 pueden, por ejemplo, comprender una cámara como, por ejemplo, una cámara de vídeo con captador de tipo CCD intensificado, o incluso un fotomultiplicador.

35 **[0040]** Siendo la señal óptica de naturaleza transitoria, la adquisición se efectúa así con la ayuda de una electrónica pulsada sincronizada con los impulsos del láser de ablación. Ventajosamente, con el objeto de permitir la extracción de la parte más útil de dicha señal, la medición puede ser realizada con un retardo adaptado a la línea atómica de interés, tras el impulso láser y durante una ventana temporal cuya duración está adaptada a su periodo de vida, pudiendo ser denominada esta ventana temporal "resolución temporal". Existe, en efecto, en los primeros instantes de vida del plasma, un continuum de emisión que influye negativamente en la explotación de la señal. Posteriormente, cuando el plasma se ha enfriado, la emisión de líneas se vuelve demasiado débil para ser explotada, ya no resultando útil proceder a la detección de la señal. La ventana temporal de medición aparece descrita detalladamente a continuación, en referencia a la figura 5.

45 **[0041]** En la práctica, un ciclo de medición puede consistir en un impulso láser que provoca la ablación del material de la muestra sometida a análisis, y la formación del plasma. La adquisición de la señal mediante el sistema de recepción, tratamiento y análisis 14 puede ser activada por el impulso láser. Al finalizar la ventana temporal de medición, la muestra puede ser desplazada hasta la posición del impulso siguiente. El proceso puede entonces repetirse tantas veces como resulte necesario con el fin de obtener una imagen completa de la muestra. El caso en que varios elementos son analizados simultáneamente viene descrito a continuación en un ejemplo de realización preferente de la invención.

**[0042]** Asimismo, es posible desplazar la muestra de manera continua y activar el disparo láser cuando el desplazamiento efectuado corresponde a la distancia deseada entre los puntos de medición.

**[0043]** Según una especificidad de un modo de realización preferente de la presente invención, es posible, para efectuar una medición sobre cantidades de luz muy débiles con resoluciones muy finas, del orden de 1 a 2  $\mu\text{m}$ ,

formar los medios de medición de la señal 142 mediante un filtro interferencial preferentemente, o bien un espectrómetro, estando dispuesto el filtro interferencial en un fotomultiplicador. La utilización de un filtro es especialmente ventajosa para las resoluciones típicamente inferiores a 2  $\mu\text{m}$  ya que el plasma muy reducido, del orden de un centenar de micrómetros, resulta escasamente luminoso. El filtro interferencial permite entonces una recepción de la señal con un mínimo de pérdidas. El uso de un filtro interferencial comparativamente al de un espectrómetro aparece explicado detalladamente a continuación, en referencia a las figuras 4a y 4b que muestran ejemplos de modos de realización.

**[0044]** Un dispositivo de cartografía y análisis elemental según uno de los modos de realización descritos puede ventajosamente aplicarse no sólo el oxígeno y al hidrógeno, sino también a todos los elementos, siempre y cuando sus líneas de emisión estén suficientemente aisladas o que los parámetros temporales de las mismas sean suficientemente diferentes de los de las líneas de emisión de las fuentes parásitas, de forma que su influencia sobre la señal de interés pueda verse reducida por un ajuste adaptado de los parámetros temporales de la medición.

**[0045]** Con el fin de obtener un diámetro de interacción láser-materia del orden del micrómetro, resulta imprescindible que el posicionamiento de la muestra 10 bajo el plano de la imagen del diafragma 124 sea muy preciso. De este modo, para diámetros deseados típicamente inferiores a unos 4  $\mu\text{m}$ , se requiere una focalización de 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El módulo de focalización 16 anteriormente citado permite alcanzar dicha precisión. El módulo de focalización 16 puede comprender un generador de haz láser 160, por ejemplo de tipo Helio-Neón, una lente de focalización 162, un divisor de haz 164, formado por ejemplo por una lámina de vidrio espesa de caras paralelas que presenta dos reflexiones vítreas, permitiendo una división del haz láser en dos haces paralelos. Los dos haces resultantes son situados en el recorrido del haz de ablación con la ayuda de un espejo 168, que puede ser móvil o no. Un telescopio 166 puede estar dispuesto a continuación del divisor de haz 164, y permite el ajuste del punto en el que los dos haces se cruzan en la muestra 10 cuando esta se sitúa en el plano de la imagen del diafragma 124. El funcionamiento del módulo de focalización 16 aparece descrito detalladamente a continuación, en referencia a la figura 2.

**[0046]** Los medios de posicionamiento precisos de la muestra 10 descritos anteriormente son citados a título de ejemplo, pudiendo considerarse otros medios precisos de posicionamiento de la muestra 10, también conocidos en el estado de la técnica.

**[0047]** La figura 2 presenta un esquema que representa un módulo de focalización 16 que forma un sistema de enfoque del haz láser de un dispositivo según un ejemplo de realización preferente de la invención.

**[0048]** Con el fin de explicar claramente la descripción, la figura 2 no representa el espejo dicróico 128, estando la muestra representada directamente a continuación del espejo 168. De igual modo, el telescopio 166 no aparece representado en la figura 2. A continuación del espejo 168 está representado un dispositivo óptico 23 y comprende, especialmente, elementos como la primera lente de colimación 126, el espejo dicróico 128 y el objetivo del microscopio 129, en referencia a la figura 1 descrita previamente. El espejo 168 se encuentra representado directamente a continuación del divisor de haz 164. El haz 20 del láser de Helio-Neón se divide en dos haces distintos y paralelos 21 y 22 por el divisor de haz 164. La muestra está representada en la figura en dos posiciones diferentes: una primera posición 101 que corresponde a una óptima situación de la muestra, y una segunda posición 102 que corresponde a una situación fuera del punto focal de la muestra.

**[0049]** La regulación de la focalización del haz láser en la muestra puede ser realizada de la siguiente forma: la muestra pulida puede estar situada bajo el microscopio de ablación, y su posición puede ser ajustada hasta la obtención del cráter más reducido, presentando unos bordes con la mejor definición posible. El control de esos parámetros puede, por ejemplo, ser realizada con la ayuda de un perfilómetro óptico. El telescopio 166 puede entonces ser ajustado de forma que los dos puntos procedentes de los dos haces 21, 22 visibles en la superficie de la muestra, estén superpuestos. La muestra queda entonces situada correctamente cuando, así como en la primera posición 101, los dos puntos estén superpuestos. Si son visibles dos puntos en su superficie, así como en la segunda posición 102 representada en la figura, entonces la muestra se encuentra fuera del punto focal. Para proseguir con la cartografía de la muestra, esta puede estar sistemáticamente situada de forma que esos dos puntos estén superpuestos. Ventajosamente, pueden considerarse medios de ajuste automáticos y controlar el desplazamiento de la muestra por un servomecanismo de medios de medición de la distancia que separa los dos puntos. La muestra puede estar dispuesta en una platina punto-línea-plano, y el módulo de focalización 16 permite igualmente regular la orientación de la muestra con el fin de que su superficie sea paralela al plano de la imagen del diafragma 124, en referencia a la figura 1.

**[0050]** Los desplazamientos de la muestra pueden ser garantizados por platinas de desplazamiento micrométricas que ofrecen una precisión de al menos 0,1  $\mu\text{m}$ . La velocidad de desplazamiento de la muestra debe permitir seguir la cadencia del láser pulsado de ablación, por ejemplo del orden de 10 Hercios. De una manera típica, puede alcanzarse una cadencia del orden de 300 puntos de medición por segundo.

[0051] El plasma obtenido en un dispositivo según uno de los modos de realización preferente de la invención, es de tamaño muy reducido y de débil luminosidad. Es comúnmente conocido que el entorno atmosférico del plasma influye de forma considerable en su luminosidad y vida útil.

5 [0052] Es igualmente conocido que el argón permite especialmente un incremento del orden de un factor de 10 a 100 de la señal emitida. De este modo, según algunas técnicas conocidas en el estado de la técnica, es posible considerar el hecho de aplicar alrededor del plasma un flujo de argón. Esta técnica figura, por ejemplo, descrita en la patente FR 2800466 anteriormente citada. No obstante, el incremento no se produce en el caso del hidrógeno, e incluso se produce tan sólo débilmente en el caso del oxígeno.

10 [0053] Según una especificidad de un modo de realización preferente de la presente invención, se propone aplicar a nivel del plasma un flujo de helio con el fin de incrementar la señal emitida.

15 [0054] Por lo que respecta al elemento hidrógeno, la intensidad de la línea H $\alpha$  del hidrógeno, situándose a una longitud de onda de 656,28 nm, es relativamente poco intensa, y prácticamente invisible en atmósfera de aire o de argón. La utilización de un flujo de helio permite aumentar la intensidad de esta línea de emisión, en un factor superior a 3. El flujo de helio permite simultáneamente disminuir de forma considerable la intensidad del fondo y de las otras líneas características de la matriz, mejorando así la relación señal-fondo/ruido.

20 [0055] La figura 3 muestra la ganancia aportada por la utilización de un flujo de helio para el análisis del hidrógeno. Las características de la intensidad de la señal emitida alrededor de la longitud de onda que corresponden a la línea H $\alpha$  del hidrógeno son representadas de tal forma que la longitud de onda aparece en el eje de abscisas, y la intensidad de la señal emitida en el eje de ordenadas. Una primera curva 31, en línea continua sobre la figura, representa la intensidad de la señal emitida en el caso de utilizar un flujo de helio, y una segunda curva 32, en línea de puntos sobre la figura, representa la intensidad de la señal emitida en el caso de utilizar un flujo de argón. Las dos curvas 31 y 32 ponen de manifiesto la ganancia en intensidad ofrecida por el flujo de helio, permitiendo un incremento selectivo de la intensidad de la señal correspondiente a la línea de emisión H $\alpha$  del hidrógeno, reduciendo al mismo tiempo la intensidad del fondo y permitiendo que las otras líneas características de la matriz no puedan influir negativamente en la medición, como puede ser el caso con la utilización del flujo de argón, tal y como muestra la segunda curva 32.

25 [0056] Otra especificidad de un modo de realización preferente de la presente invención permite mejorar aún más la resolución. La ganancia obtenida gracias a la utilización de un flujo de helio sigue siendo efectivamente limitada si se desea obtener un plasma suficientemente luminoso para el análisis del hidrógeno típicamente a una resolución inferior a 3  $\mu$ m. Resulta relativamente fácil disminuir el tamaño de interacción, si bien ello implica un plasma muy reducido e insuficientemente luminoso para permitir una detección satisfactoria. La solución propuesta por un modo de realización preferente de la presente invención es incrementar la cantidad de luz captada por los medios de medición de la intensidad de la señal 142, con el fin de obtener una señal de intensidad suficiente y, por tanto, una mejor resolución espacial.

30 [0057] Esto es posible mediante un ajuste de la resolución espacial, combinando un tamaño de diafragma 124 suficientemente pequeño para obtener un tamaño de interacción suficientemente fino, del orden de 1 a 2  $\mu$ m, con un aumento adecuado para el objetivo del microscopio 129, y una energía del láser razonablemente seleccionada. Por ejemplo, se puede utilizar un diafragma de 50  $\mu$ m combinado con un aumento de 60, para obtener una resolución del orden de 1  $\mu$ m, estando limitado este valor por los límites de difracción del sistema óptico. Es posible, por ejemplo, llegar un acuerdo en cuanto a las condiciones de aumento y tamaño de diafragma previamente mencionadas, con una energía del láser del orden de 3  $\mu$ J a la salida del diafragma 124, esto es, alrededor de 2  $\mu$ J en la muestra.

35 [0058] Las figuras 4a y 4b presentan unos esquemas que representan de manera sinóptica dispositivos de acoplamiento entre una señal óptica resultante de la radiación del plasma, basados respectivamente en un espectrómetro y en un filtro interferencial, según un ejemplo de realización preferente de la invención.

40 [0059] En el primer caso, mostrado en la figura 4a, en la que los medios de medición de la señal 142 están formados por un espectrómetro que comprende una ranura 41, la señal óptica procedente directamente del plasma, o bien a la salida de los medios de recepción de la señal 140, por ejemplo una fibra óptica 40, resulta necesario recurrir a una lente de adaptación 400, que permite la adaptación en la abertura de la fuente luminosa con respecto al espectrómetro. Se forma una imagen 42 de la salida de la fibra óptica 40 a nivel del espectrómetro. Aun siendo casi óptima la recepción de la señal luminosa por la fibra óptica 40, resulta necesario mejorar el acoplamiento fibra-espectrómetro. Este acoplamiento es limitado por la débil abertura y el reducido tamaño de la ranura 41 del espectrómetro, en comparación con el diámetro y abertura de la fibra óptica 40; de una manera típica, utilizando un espectrómetro abierto a F/10,5 y ofreciendo una apertura numérica de 0,047, con una ranura 41 de 100  $\mu$ m, acoplado a una fibra óptica 40 con un diámetro de 1 mm y apertura numérica de 0,22. El aumento que se pretende aplicar, que corresponde a la relación de las aperturas numéricas respectivamente de la fibra

óptica 40 y del espectrómetro, es de 4,6. De este modo, el diámetro de la imagen 42 de la fibra 40 a nivel del espectrómetro es de 4,6 mm, esto es, una superficie de 16,6 mm<sup>2</sup>. Siendo la superficie útil de la ranura 41 de tan sólo 0,46 mm<sup>2</sup>, la pérdida de la señal por el acoplamiento fibra-espectrómetro se incrementa así a un factor 36.

5 [0060] Tal y como se muestra en la figura 4b, una solución propuesta por un modo de realización preferente de la presente invención consiste en utilizar un filtro interferencial 43 entre una segunda lente de colimación 401 y un fotomultiplicador 44. Se debe elegir el ancho de banda del filtro interferencial 43 más estrecho posible. De este modo, la luz procedente de la salida de la fibra óptica 40 es colimada por la segunda lente de colimación 401, cuyo diámetro debe ser suficiente para captar el haz en su integridad. El haz luminoso resultante pasa a través del filtro interferencial 43 e ilumina al fotomultiplicador 44, el filtro interferencial 43 forma una ventana y no influye en la geometría óptica del conjunto. Por consiguiente, no se produce pérdida de luz en el momento del acoplamiento. Unicamente las pérdidas producidas por las reflexiones sobre las caras de la segunda lente de colimación 401 y la transmisión del filtro interferencial 43 limitan el rendimiento.

15 [0061] El filtro interferencial 43 puede, por ejemplo, ser un filtro de doble cavidad de manera que ofrezca el corte más selectivo posible alrededor de la longitud de onda central de la señal de interés, por ejemplo 656,2 nm para la línea H $\alpha$  del hidrógeno, conservando una transmisión importante, del orden del 35%.

[0062] El filtro interferencial 43 puede ser dispuesto en el fotomultiplicador 44 mediante un soporte apropiado. Ventajosamente, el soporte del filtro interferencial 43 puede comprender medios de regulación que permiten regular la orientación del filtro interferencial 43 con el fin de ajustar el valor de la longitud de onda central del mismo, por ejemplo para compensar una incertidumbre de fabricación del filtro interferencial 43.

20 [0063] Es posible, por ejemplo, elegir el filtro interferencial 43 con un ancho de banda de 0,3 nm. Este valor de ancho de banda puede ser preferente al de un valor menor, por ejemplo 0,1 nm, de manera que se explote al máximo el ancho de la línea del hidrógeno. Adicionalmente, un filtro de ancho de banda 0,1 nm es un filtro de cavidad simple, y los bordes de la banda de corte se extienden, por tanto, bastante alejados alrededor de la longitud de onda central; de este modo, la selectividad ofrecida por un filtro de ancho de banda 0,1 nm no es significativamente mejor que con el filtro de 0,3 nm, cuya transmisión es más importante.

[0064] Estos fenómenos quedan reflejados en la figura 5 que se describe a continuación, en la que se presentan curvas que muestran los perfiles temporales de las señales de emisión procedentes de la radiación por el plasma, en relación a una ventana temporal de medición.

30 [0065] En la figura 5, una primera curva 50 representa mediante una línea fina la intensidad de la señal de emisión óptica en función de la longitud de onda, alrededor de una longitud de onda central  $\lambda_0$ .

[0066] Una segunda curva 51 representa mediante una línea gruesa la característica de transmisión de un filtro interferencial 43 de cavidades múltiples, de ancho de banda 0,3 nm, y una tercera curva 52 representa mediante una línea de puntos la característica de un filtro interferencial 43 de cavidad simple y ancho de banda 0,1 nm. Las dos zonas grises de la figura representan las zonas en las que la influencia de la contribución de las señales de emisión de la matriz y del fondo es más significativa. En la figura 5 se muestra que la contribución de las señales de emisión de la matriz y del fondo es más sensible en el caso de la utilización de un filtro interferencial 43 de cavidad simple. Además, la incertidumbre sobre el valor de la longitud de onda central del filtro interferencial 43 es menos vinculante para un filtro de ancho de banda mayor.

40 [0067] La utilización del filtro interferencial 43 permite, en el caso del hidrógeno, incrementar en al menos un factor 30 la cantidad de luz recibida.

[0068] Sin embargo, la selectividad espectral resulta ser limitada con respecto a la selectividad espectral proporcionada por un espectrómetro. Un modo de realización preferente de la presente invención propone paliar el defecto de selectividad espectral mediante una explotación razonable de la diferencia de vida útil de la línea del hidrógeno, en comparación con las líneas de la matriz y del fondo del continuum.

45 [0069] La figura 6 presenta curvas que muestran los perfiles temporales de las señales de emisión procedentes de la radiación por el plasma, en relación a una ventana temporal de medición, según un ejemplo de realización preferente de la invención. Todas las curvas representadas en la figura aparecen con una referencia cartesiana en el eje de abscisas en el que figura el tiempo, y en el eje de ordenadas, la intensidad de la señal de emisión.

50 [0070] Una primera curva 61 representa mediante una línea de puntos la intensidad de la señal vinculada a la emisión del continuum. Una segunda curva 62 representa mediante una línea de puntos la emisión vinculada a la matriz. Una tercera curva 63 representa también mediante una línea de puntos la emisión vinculada al elemento de

interés, en este ejemplo, el hidrógeno. Una cuarta curva 600 representa la característica de una puerta de medición que define la ventana temporal de medición anteriormente citada.

5 **[0071]** Tal y como se muestra en la figura, la línea de emisión del hidrógeno representada por la tercera curva 63, dura muy poco tiempo con respecto al resto de líneas de emisión representadas por la primera y segunda curvas 61, 62. Según una especificidad de la presente invención, se propone ajustar el retardo de la puerta de medición, esto es, el instante de abertura de la ventana temporal, refiriéndose por ejemplo a un tiempo de referencia que puede ser el inicio del impulso del láser de ablación, de manera que se minimice en la medida de lo posible la contribución del continuum, sin por ello suponer una gran pérdida de señal en la línea de emisión del hidrógeno. La duración de la ventana temporal de medición puede ser ajustada con el fin de explotar al máximo la duración de la línea de emisión del hidrógeno, reduciendo el componente espectral debido a las líneas no deseadas, vinculadas por ejemplo a la emisión de los elementos que constituyen la matriz de la muestra, como el Hierro, el Zirconio, etc. En otros términos, la ventana temporal de medición se define de manera que se maximice la señal del hidrógeno aumentando al máximo el contraste Hidrógeno-Fondo, entendiéndose que el fondo incluye las líneas de emisión de los elementos que constituyen la matriz y el continuum.

15 **[0072]** Ventajosamente, una configuración práctica de análisis del elemento hidrógeno puede definir una ventana temporal de emisión cuyo retardo con respecto al impulso del láser de ablación es del orden de 20 a 30 ns, y cuya duración es del orden de 30 a 40 ns. Estos valores pueden ser modificados en función de la energía liberada por el láser de ablación; especialmente, cuando resulta suficiente una resolución menos fina, por ejemplo del orden de 10  $\mu\text{m}$ , y es posible incrementar la energía del láser de ablación para obtener una señal de intensidad más fuerte. En tal caso, la dimensión del plasma es mayor, y su radiación es de duración más prolongada, pudiendo adaptarse entonces el retardo y la duración de la ventana temporal de medición a la vida útil de la línea de emisión del hidrógeno resultante.

25 **[0073]** De una manera típica, con una configuración como la descrita a título de ejemplo previamente, es tal la cantidad de luz captada por el fotomultiplicador 44 que este puede ser utilizado con una tensión de alimentación relativamente débil, del orden de 800 a 1.000 Voltios, lo cual permite mejorar incluso la relación señal-ruido.

30 **[0074]** La realización de la cartografía elemental del hidrógeno de alta resolución espacial como la aplicada según uno de los modos de realización preferente de la invención anteriormente descritos, radica así en una combinación entre el dimensionado del diafragma, el ajuste de la energía del haz láser de ablación, la utilización de un filtro interferencial con un ancho de banda adecuado, y el ajuste de la ventana temporal de medición para paliar el defecto de resolución del filtro interferencial. Tal y como se ha explicado anteriormente, la combinación entre el dimensionado del diafragma y la energía del láser pulsado permite obtener un tamaño de interacción del orden de 1 a 2  $\mu\text{m}$  controlando el efecto del plasma en el diámetro del cráter, definiendo este último la resolución máxima permitida. La utilización de un filtro interferencial permite mejorar la eficacia de la cadena de transmisión óptica y proporciona una ganancia de alrededor de 50 en la cantidad de luz recibida. El ajuste de los parámetros de la ventana temporal de medición permite reducir la influencia de las líneas de la matriz y del continuum. El ajuste de los parámetros de la ventana temporal es habitualmente utilizado en el estado de la técnica para optimizar la relación señal-ruido; según la presente invención, el ajuste de los parámetros de la ventana temporal permite eliminar la influencia o la contribución de elementos interferentes. Esta posibilidad es particularmente ventajosa, especialmente cuando el elemento sometido a medición posee una línea que emite antes que el elemento interferente y su vida útil es breve con respecto a este mismo elemento, lo que es por ejemplo el caso del hidrógeno. El ajuste de los parámetros de la ventana temporal según la presente invención permite así conferir una buena selectividad espectral a pesar de la utilización de una combinación de un filtro interferencial y un fotomultiplicador.

45 **[0075]** Otra ventaja del dispositivo de cartografía según uno de los modos de realización preferente de la presente invención es que se presenta en una forma particularmente compacta y relativamente poco costosa.

**[0076]** La descripción proporcionada anteriormente se aplica en especial al elemento hidrógeno. Con respecto a la cartografía y análisis del elemento oxígeno u otros elementos, especialmente elementos ligeros, el dispositivo de cartografía según uno de los modos de realización descritos previamente puede ser igualmente aplicado.

50 **[0077]** Por lo que respecta al oxígeno en particular, el filtro interferencial 43 puede ser colocado en las líneas de longitud de onda de 777 nm. Existen pocos elementos interferentes con esta longitud de onda o con longitudes de onda cercanas. De este modo, es posible utilizar un filtro interferencial 43 que presente un ancho de banda mayor, por ejemplo del orden de 0,5 nm, lo cual presenta la ventaja de ser menos costoso relativamente que un filtro interferencial de ancho de banda más estrecho. Las limitaciones en términos de duración de la ventana temporal de medición son igualmente menos estrictas, ya que las líneas de emisión del oxígeno son de una duración más prolongada que las del hidrógeno. Es posible definir la ventana temporal de medición mediante parámetros bastante próximos a los utilizados para el hidrógeno, por ejemplo: un retardo del orden de 25 a 35 ns, y una

duración del orden de 30 a 40 ns, pudiendo ser modificados igualmente estos parámetros en función de la energía del láser de ablación.

5 **[0078]** Por lo que respecta al oxígeno en particular, la señal óptica procedente de la radiación del plasma puede igualmente ser incrementada mediante la utilización de una corriente de helio, tal y como se ha explicado anteriormente. Sin embargo, un problema que plantea la medición del oxígeno fuera de un recinto confinado es la presencia de aire. Ahora bien, al ser el helio un gas muy ligero, no permite eliminar suficientemente el aire ambiente, lo cual provoca la oxidación de las partículas eyectadas por la ablación. Estas son seguidamente depositadas de nuevo sobre la superficie ambiental y serán analizadas nuevamente de manera no deseada por los disparos láser siguientes. La cantidad de oxígeno del aire capturado en los óxidos de los elementos que  
10 constituyen la matriz, por ejemplo los óxidos de Hierro, Zirconio, etc., puede resultar significativa en relación al oxígeno presente en la propia muestra. De ello resulta una imagen extremadamente ruidosa que no puede ser explotable. Con el fin de solventar este problema, en un modo de realización preferente de la presente invención, se propone ventajosamente añadir al flujo de helio un flujo de argón, tal y como muestra la figura 7.

15 **[0079]** La figura 7 presenta un esquema que muestra la aplicación de una corriente de gas sobre una muestra sometida a análisis, en un ejemplo de realización preferente de la invención.

20 **[0080]** La figura 7 presenta una vista en sección que muestra de manera sinóptica la configuración de medios de inyección de gas sobre la superficie de la muestra 10. Un primer tubo 71 puede permitir la inyección de un flujo de helio o de argón sensiblemente al nivel del plasma generado por el láser de ablación, al nivel de la superficie de la muestra 10. El gas puede, por ejemplo, estar provisto en el primer tubo 71 por medio de un depósito de gas a presión, por ejemplo, siguiendo una corriente continua durante toda la medición. Ventajosamente, el flujo de gas puede estar controlado por una válvula cuya apertura puede ser accionada al inicio de la medición, y el cierre accionado al término de la misma. En un dispositivo igualmente destinado a la cartografía del oxígeno, resulta ventajosamente posible incorporar al primer tubo 71, tal y como se ha descrito previamente, un segundo tubo 72 que permita la inyección de argón de una manera similar. El segundo tubo 72 puede, por ejemplo, estar dispuesto  
25 antes del primer tubo 71 de inyección de helio. Por tanto, los medios de inyección de argón están dispuestos en forma distanciada con respecto a los medios de inyección de helio, y permiten rociar la superficie de la muestra. La inyección de argón permite soplar el aire ambiente y limitar al máximo la oxidación de las partículas eyectadas.

30 **[0081]** Típicamente, el primer tubo 71 de helio o de argón puede estar situado a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  de la superficie de la muestra, según un ángulo de incidencia de 20 a 30°, y a una distancia del orden del milímetro del plasma. En caso de utilizar el segundo tubo 72, este puede estar situado en forma distanciada con respecto al primer tubo 71, a una distancia del orden de algunos centímetros de este último, con un ángulo de incidencia con respecto a la superficie de la muestra inferior al ángulo de incidencia ofrecido por el primer tubo 71.

**[0082]** Los valores anteriormente mencionados son valores típicos citados a título de ejemplo y con carácter no limitativo de la presente invención.

35 **[0083]** Resulta ventajosamente posible permitir la cartografía simultánea del hidrógeno y del oxígeno, disponiendo dos fibras ópticas y dos medios de medición de la señal 142 que contengan cada uno de ellos un filtro interferencial 43 y un fotomultiplicador 44.

40 **[0084]** Resulta incluso más ventajoso incorporar a un dispositivo según uno de los modos de realización preferentes de la invención anteriormente descritos, una tercera fibra óptica con el fin, por ejemplo, de permitir la cartografía elemental del litio de manera simultánea con la cartografía elemental del hidrógeno y/o del oxígeno. La cartografía simultánea del hidrógeno, del oxígeno y del litio puede ser posible de este modo sin requerir el despliegue de dispositivos y procedimientos costosos.

45 **[0085]** En lo que respecta al litio, en especial cuando este debe ser detectado con concentraciones muy débiles, del orden de 10 ppm, se puede preferir un espectrómetro antes que un fotomultiplicador asociado a un filtro interferencial. De hecho, existen líneas de emisión interferentes muy próximas a la línea de emisión del Litio situada a una longitud de onda de 670 nm.

50 **[0086]** Es importante recalcar que se pueden obtener resultados especialmente sorprendentes en términos de resolución usando un dispositivo según la invención, mediante la utilización conjunta del filtro interferencial 43, con la definición apropiada de los parámetros temporales de la ventana temporal de medición, así como con la inyección de gas en la superficie de la muestra.

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de cartografía y análisis (1) de, al menos, un elemento de interés contenido en una muestra (10) sólida por espectrometría de emisión óptica de plasma producido por láser, que contiene:
- 5 • un módulo de generación de un haz láser pulsado (11), comprendiendo el sistema de conformación del haz (12) al menos una lente de conformación (122) que concentra la energía del haz a través de un diafragma (124) de dicho dispositivo, proyectando al infinito una primera lente de colimación (126) la imagen del diafragma (124) y focalizando un objetivo del microscopio (129) la imagen del diafragma (124) en la superficie de la muestra (10).
  - 10 • un sistema de recepción, tratamiento y análisis (14) de la señal óptica procedente de la radiación de un plasma generado en la superficie de la muestra (10), que comprende al menos medios de recepción de la señal (140), medios de medición de la señal (142) permitiendo un análisis espectral de la señal óptica, y medios de tratamiento y análisis (144) permitiendo el análisis de la composición elemental de la muestra (10),
- comprendiendo el dispositivo de cartografía y análisis (1) medios de desplazamiento de la muestra (10) 15 sincronizado con los impulsos del láser pulsado para realizar la cartografía elemental, estando configurado el dispositivo para que la recepción de la señal óptica sea realizada durante una ventana temporal de duración determinada, estando el dispositivo **caracterizado porque** el instante de salida de la ventana temporal presenta un retardo con respecto a los impulsos del láser pulsado adaptado a la línea atómica del elemento de interés de 20 manera que se minimiza en la medida de lo posible la contribución del continuum, y dicha duración determinada se adapta de manera que se explota al máximo la vida útil de dicha línea atómica, estando formados los medios de medición de la señal (142) por, al menos, un filtro interferencial (43) dispuesto en un fotomultiplicador (44) de dicho dispositivo, dejando pasar el filtro interferencial (43) las frecuencias situadas en una banda estrecha alrededor de la frecuencia correspondiente a la longitud de onda de la línea de emisión del elemento de interés.
2. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** está adaptado 25 para el análisis del hidrógeno, estando comprendido dicho retardo entre 20 y 30 ns, y comprendida dicha duración determinada entre 30 y 40 ns.
3. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** está adaptado para el análisis del oxígeno, estando comprendido dicho retardo entre 25 y 35 ns, y comprendida dicha duración determinada entre 30 y 40 ns.
- 30 4. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los medios de recepción de la señal (140) están formados por una fibra óptica en la que una de las extremidades está dispuesta en la proximidad de la superficie de la muestra (10).
5. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los medios de medición de la señal (142) están formados por, al menos, un espectrómetro.
- 35 6. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según la reivindicación 5, en el que el filtro interferencial (43) es de doble cavidad.
7. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el filtro interferencial (43) está dispuesto en el fotomultiplicador (44) por medio de un soporte que comprende medios de regulación de la orientación del filtro interferencial (43), ajustando el valor de la longitud de onda central del filtro 40 interferencial (43).
8. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema de conformación del haz (12) comprende, además, medios de ajuste de la energía del haz (120).
9. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según la reivindicación 8, en el que los medios de ajuste de la energía del haz (120) están formados por un atenuador.
- 45 10. Dispositivo de cartografía y análisis (1) según las reivindicaciones 8 y 9, en el que el tamaño de interacción entre el láser pulsado y la muestra (10) está determinado por la dimensión principal del diafragma (124), combinado con el aumento del objetivo del microscopio (129), estando ajustada la energía mediante los medios de ajuste de la energía del haz (120).

- 11.** Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, medios de inyección de gas sensiblemente al nivel de la superficie de la muestra (10) donde el plasma se ha generado.
- 5 **12.** Dispositivo de cartografía y análisis (1) según la reivindicación 11, en el que los medios de inyección de gas comprenden un primer tubo (71) para la inyección de helio.
- 13.** Dispositivo de cartografía y análisis (1) según las reivindicaciones 11 y 12, en el que los medios de inyección de gas comprenden, además, un segundo tubo (72) para la inyección de argón.
- 10 **14.** Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, medios de posicionamiento precisos de la muestra (10).
- 15.** Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, adaptado para la cartografía del hidrógeno simultáneamente con la cartografía del oxígeno, que comprende un sistema de recepción, tratamiento y análisis (14) adaptado a la cartografía del oxígeno y un sistema de recepción, tratamiento y análisis (14) adaptado a la cartografía del hidrógeno.
- 15 **16.** Dispositivo de cartografía y análisis (1) según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, un sistema de recepción, tratamiento y análisis (14) adaptado a la cartografía del litio, comprendiendo dichos medios de medición de la señal (142) de dicho sistema de recepción, tratamiento y análisis (14) adaptado a la cartografía del litio un espectrómetro.

FIGURA 1

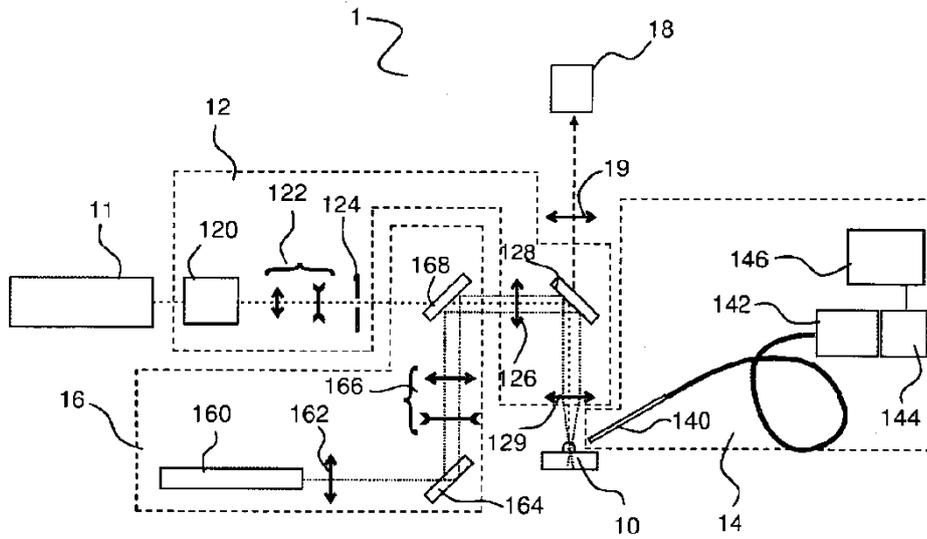


FIGURA 2

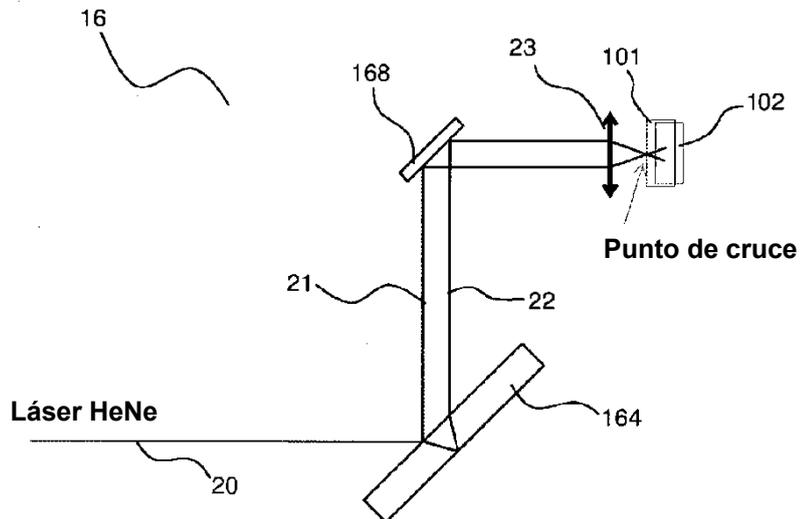


FIGURA 3

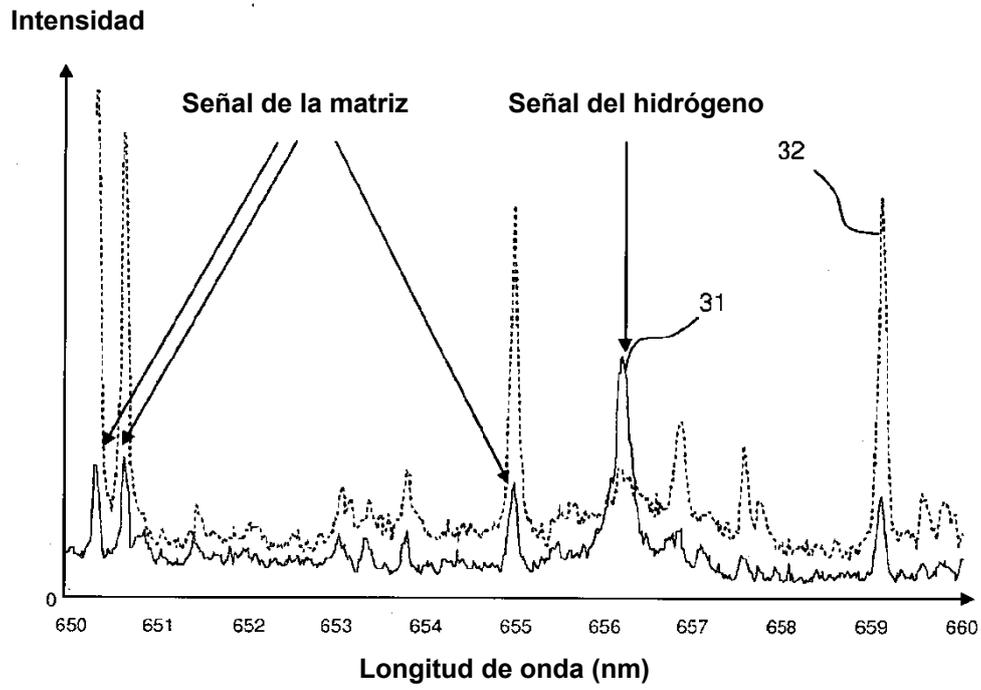


FIGURA 4a

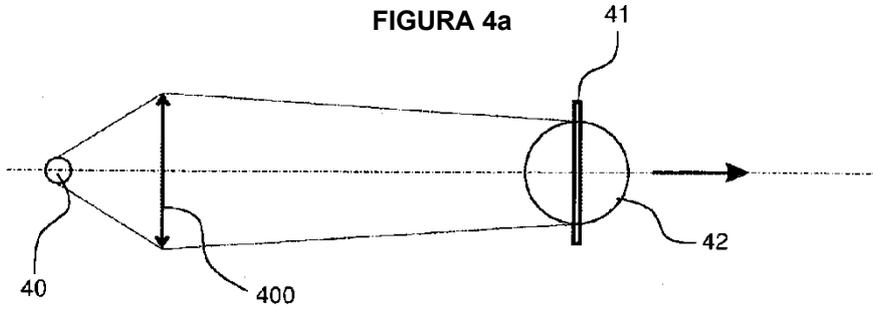


FIGURA 4b

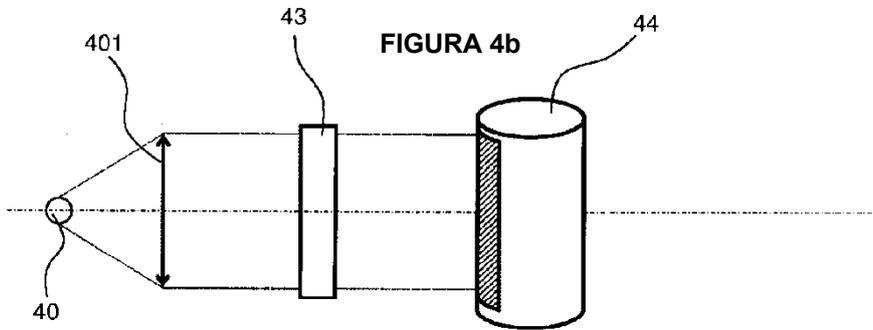


FIGURA 5

