



Universidad de Oviedo

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

**“Desarrollo de estrategias para el análisis con alta resolución
en profundidad mediante LA-ICP-MS”**

Ana Gutiérrez González

Julio 2014, Oviedo



Jorge Pisonero Castro, Profesor Titular del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo, titulado **“Desarrollo de estrategias para el análisis con alta resolución en profundidad mediante LA-ICP-MS”**

ha sido realizado por el licenciado **Ana Gutiérrez González**, en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, constituyendo el Trabajo de Fin de Máster del interesado en el curso académico 2013-14, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 25 de Junio de 2014

Fdo: Jorge Pisonero Castro

Tabla de contenidos

I.	Introducción	1
	I.I. Materiales innovadores	1
	I.II. Técnicas de análisis directo de sólidos	2
	I.III. LA-ICP-MS	3
	I.III.I. Ablación Láser	3
	I.III.II. Plasma de acoplamiento inductivo con detección por espectrometría de masas	12
	I.III.III. Limitaciones en LA-ICP-MS	17
II.	Objetivos	19
III.	Instrumentación	20
IV.	Resultados y Discusión	24
	IV.I. Análisis de muestras multi-capa con alta resolución espacial mediante LA-ICP-MS	24
	IV.I.I. Evaluación de la fluencia en el proceso de ablación	24
	IV.I.II. Análisis en profundidad de una muestra multi-capa	26
	IV.I.III. Estudio de la forma y morfología de los cráteres inducidos	30
	IV.II. Estudio de mejoras para el análisis en profundidad y medida de relaciones elementales e isotópicas	32
	IV.II.I. Estrategias físicas para el suavizado de la señal	32
	IV.II.II. Desarrollo de nuevos dispositivos de suavizado de la señal	38
	IV.II.III. Diseño de un dispositivo que homogenice la mezcla Ar-He	43
V.	Conclusiones	47
VI.	Trabajos futuros	48
VII.	Referencias	49

I. Introducción

I.I. Materiales innovadores

En la actualidad, la constante necesidad de desarrollo en diversos campos de la ciencia, como telecomunicaciones, electrónica, energías, etc. hace que se requiera de materiales con prestaciones cada vez más avanzadas. En este sentido, el uso de tecnologías de crecimiento o deposición de capas delgadas toma una gran importancia ya que permite modificar las propiedades de un material de modo que, mientras el sustrato aporta unas características básicas, bien sea como simple soporte mecánico o aportando unas propiedades específicas (por ejemplo, resistencia mecánica, polarización magnética, etc.), el recubrimiento o capa delgada, ofrece otras características muy distintas, consiguiendo un conjunto final sustrato-capa muy atractivo. Como ejemplo de estos materiales innovadores se pueden citar las películas delgadas en células solares, muestras sobre las que versará este trabajo.

Células fotovoltaicas de segunda generación

Una tecnología puntera y en pleno auge es la basada en la industria fotovoltaica. La investigación basada en cómo conseguir un aprovechamiento de la luz solar más eficiente y al menor coste posible ha conducido a grandes avances en el diseño y fabricación de diferentes modelos de células fotovoltaicas ¹.

En concreto, el uso de células solares caracterizadas por módulos de capa fina, compuestos por materiales semiconductores microcristalinos depositados sobre sustratos de vidrio o metal, ha aumentado considerablemente en los últimos años ². Estas células son conocidas como “células de segunda generación” y presentan, frente a las de primera generación (basadas en Silicio de alta pureza) una reducción del coste muy acusada en comparación con la disminución que desgraciadamente ofrecen en eficiencia. Además, el hecho de usar cantidades de material reducidas, abarata también los precios finales de comercialización. Sin embargo, esta menor eficiencia que ofrecen hace indispensable una continua investigación en la mejora de la llamada “tecnología de la capa fina”.

Dentro de este grupo de celdas solares se encuentran las células de silicio cristalino así como las células de heterounión de silicio (basadas en sustratos de silicio cristalino con capas de silicio amorfo hidrogenado). En su conjunto, éste tipo de células constituyen el 90% del volumen total en el mercado fotovoltaico mundial ³. Un ejemplo concreto de estas células son las que presentan una capa de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO-aluminium doped zinc oxide) sobre el sustrato de heterounión de Silicio con el objetivo de reducir la resistencia cuadro de los emisores heterounión ⁴.

El segundo tipo de células solares más demandadas hoy en día es el formado por las celdas multicapa de CdTe/CdS. Entre las ventajas más llamativas que éstas presentan se encuentra su elevado coeficiente de absorción, gap directo y la elevada afinidad electrónica de la capa ventana (CdS) ⁵.

I.II. Técnicas de análisis directo de sólidos

Para el adecuado avance en el campo de dichos materiales, es necesario disponer de técnicas de análisis adecuadas para el control, no sólo de los procesos químicos durante la producción, sino también para el control de calidad de dichos productos. En este contexto, las técnicas de análisis directo de sólidos son una herramienta esencial ya que nos permiten obtener información acerca de la composición química elemental de dichos materiales. Además, en el caso concreto de materiales con recubrimientos, se precisa de técnicas que proporcionen información acerca de la distribución en profundidad y/o superficial.

Entre las técnicas establecidas para el análisis con resolución en profundidad de capas delgadas y ultra-delgadas (con espesores nanométricos) se encuentran la espectroscopía de electrones Auger (AES)^{6,7,8}, la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)^{9,10,11} y la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)^{12,13}. Las dos primeras se basan en la medida de la energía cinética de electrones expulsados por átomos de la superficie de la muestra tras la interacción con un haz de fotones (en el caso de XPS) o de electrones (si hablamos de AES). Por su parte, SIMS se fundamenta en la detección de iones arrancados de la superficie de la muestra gracias al impacto con un haz primario de iones altamente energético. El problema que presentan estas tres técnicas es la necesidad de trabajar a ultra-alto vacío ($\sim 10^{-6}$ mbar), además de requerir unos tiempos de análisis muy largos, debidos a las relativamente bajas tasas de arrancado¹⁴.

Por otro lado, la técnica basada en descargas luminiscentes acopladas a espectrometría de masas (GD-MS), en particular utilizando un analizador de masas de tiempo de vuelo, muestra un gran potencial ya que ofrece una elevada resolución en profundidad (orden de nm)¹⁵, bajos efectos de matriz, tiempos de análisis cortos (minutos) y bajos límites de detección ($\mu\text{g/g}$ - ng/g)^{16,17}. En este caso no se necesita un elevado vacío (\sim mbar) ya que se incide con iones formados al aplicar una diferencia de potencial a un gas de llenado (e.g. Ar). Estas colisiones, muestra-ion del gas de llenado, producen el arrancado de átomos de la muestra y su posterior excitación/ionización. Los iones de la muestra son separados en función de su relación masa/carga y detectados en el analizador de masas. Sin embargo, esta técnica proporciona una baja resolución lateral (del orden de mm), por lo que no es posible obtener mapas o imágenes tridimensionales con alta resolución espacial de la distribución de los elementos en las distintas capas. Además, las muestras han de satisfacer unos requerimientos muy exhaustivos en cuanto a forma y rugosidad (e.g. superficies plano-paralelas que permitan sellar la cámara)^{18,19}.

Una posible alternativa a estas técnicas consistiría en el empleo de la técnica de ablación laser acoplada a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo LA-ICP-MS, que se ha convertido en una de las herramientas más potentes para la determinación directa de la composición química elemental y de las relaciones isotópicas en muestras de variada naturaleza.

I.III. LA-ICP-MS

Debido a la interacción del haz láser con la materia (muestra sólida que se quiere analizar) se produce el arrancado de una pequeña cantidad de material en forma de partículas. Estas partículas, con tamaños entre los nm y las decenas de μm , son arrastradas en forma de aerosol por un gas inerte hacia un ICP, que actúa como fuente de atomización e ionización/excitación. Los iones generados en este plasma son llevados finalmente hacia el analizador de masas. LA-ICP-MS permite llevar a cabo el análisis de muestras sólidas con resolución lateral en el orden de los μm y resolución en profundidad en el orden de las centenas de nm. Esta técnica puede ser aplicada a todo tipo de muestras sólidas (tanto a muestras conductoras como aislantes). Los límites de detección, aunque dependen del espectrómetro de masas utilizado, se encuentran entre $\mu\text{g/g}$ y ng/g .

I.III.I. Ablación Láser

Como ya se ha mencionado, la primera etapa del análisis mediante LA-ICP-MS es el denominado proceso de ablación. Este proceso se produce como consecuencia de la acción de un láser que, mediante sistemas ópticos, es focalizado sobre la superficie de la muestra produciendo arrancado de material y dando lugar a la formación de un aerosol.

I.III.I.I. Principios de funcionamiento del láser ^{20, 21}

Como es sabido, la palabra LASER es un acrónimo que proviene de: "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation". Por tanto, se trata de un dispositivo que permite la amplificación de la luz mediante un proceso de emisión estimulada.

La Figura 1 muestra un esquema del funcionamiento básico de un sistema láser.

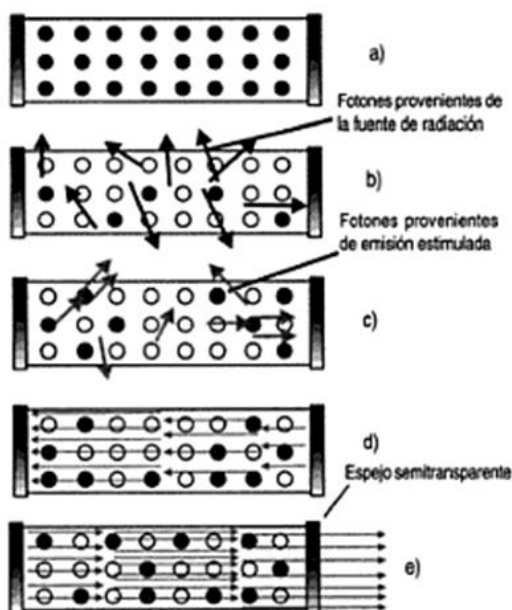


Figura 1. Esquema de funcionamiento ²¹

Los átomos que inicialmente se encuentran en el estado fundamental (simbolizados por círculos negros Figura 1. a) son excitados (círculos blancos Figura 1. b) para dar lugar a la emisión de fotones característicos. El proceso de excitación se puede lograr haciendo pasar una corriente eléctrica a través del medio (debido a las colisiones de los átomos con los electrones), mediante absorción de luz o con energía química que se intercambia en reacciones químicas. Posteriormente y evitando que los iones decaigan por emisión espontánea, los átomos excitados se estimulan de nuevo con una longitud de onda próxima a la característica de la transición entre el estado excitado y el de menor energía (resonante) dando lugar a la emisión de “fotones estimulados”.

A su vez, los fotones emitidos chocan con otros átomos excitados liberando nuevos fotones (Figura 1 c). Los fotones que se mueven en la dirección paralela al eje de la barra se reflejan por los espejos de la cavidad, aumentando en número gracias a la estimulación, produciendo finalmente ondas estacionarias (Figura 1 d). Cuando la intensidad del haz alcanza un valor considerable, la porción del mismo que escapa por el espejo semirreflector conforma el rayo láser de salida (Figura 1 e), resultando al final una amplificación de esta luz emitida (intensa, direccional y monocromática).

Una condición necesaria es la “inversión de población”, y es que, es necesario excitar tantos átomos como sea posible para favorecer al máximo el proceso de emisión frente al de absorción. En cuanto a los fotones emitidos, éstos tienen una frecuencia que depende de los átomos en cuestión, variando por tanto de un láser de un determinado tipo, a otro.

I.III.I.II. Componentes de un sistema láser

Hasta ahora se ha explicado el funcionamiento del láser a escala atómica. A continuación se describirán los principales elementos que lo constituyen (Figura 2) relacionando cada uno de ellos con su función.

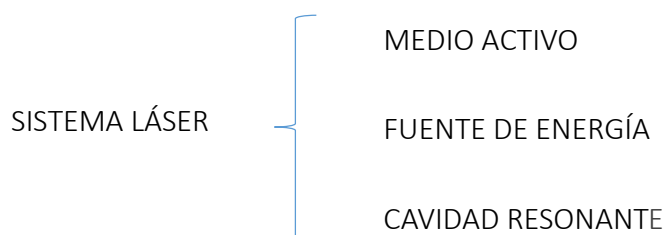


Figura 2. Principales componentes de un sistema láser

El medio activo hace referencia al conjunto de átomos, iones o moléculas en niveles adecuados para permitir la producción de luz amplificada. Éste puede ser bien una estructura cristalina, como por ejemplo rubí, o un tubo de vidrio que contiene gases, generalmente dióxido de carbono o una mezcla de helio-neón (veremos más adelante algunos tipos de láseres). En cualquier caso, son materiales que poseen electrones fácilmente excitables y que no emiten inmediatamente de forma espontánea, sino que pueden quedar excitados durante un tiempo mínimo para favorecer la emisión estimulada.

La fuente de energía es el elemento encargado de excitar los electrones del material que se halla en el núcleo a partir de métodos de bombeo (ya se han mencionado algunos ejemplos en el párrafo anterior).

Por último, la cavidad óptica resonante, responsable de la amplificación y facilitación de la radiación estimulada. Normalmente suele estar constituida por dos espejos paralelos emplazados a los lados del medio activo (ver Figura 1 e)). Uno de ellos es reflectante, mientras el segundo es semirreflectante, es decir, permite el paso de una parte de la luz que le llega.

I.III.I.III.Láseres empleados en LA-ICP-MS

La técnica LA-ICP-MS no exige un tipo de láser en particular. Cualquier sistema láser puede ser utilizado siempre y cuando sea capaz de proporcionar una potencia suficiente para provocar arrancado en la muestra. Esta mínima potencia, que constituye el llamado “ablation threshold”, suele estar en torno al mJ por pulso, aunque la magnitud que hemos de tener en cuenta en realidad es la fluencia (energía por unidad de área).

A pesar de esta capacidad para trabajar con uno u otro láser, los parámetros de éste han adecuarse a las propiedades ópticas y térmicas de la muestra que se pretende analizar, pues éstos determinarán tanto el tamaño, como la distribución y composición del aerosol inducido por la interacción del láser con el material. Tabla 1 recoge un resumen de los tipos de láser típicamente empleados en LA-ICP-MS indicando sus principales características.

LÁSER	CARÁCTER	λ (nm)	DURACIÓN DEL PULSO	AÑO DE LA PRIMERA REFERENCIA
Rubí	Estado sólido	694	ns	1985
Nd-YAG	Estado sólido (1 ^{er} armónico)	1064	ns	1992
Nd-YAG	Estado sólido (4 ^o armónico)	266	ns	1993
ArF	Gas excímero	193	ns	1995
KrF	Gas excímero	248	ns	1996
Nd-YAG	Estado sólido (2 ^o armónico)	532	ns	1997
XeCl	Gas excímero	308	ns	1997
Nd-YAG	Estado sólido (5 ^o armónico)	213	ns	1998
TI-ZAFIRO	Estado sólido	≈800	fs	2002
F ₂	Gas excímero	157	ns	2003
Nd-YAG	Estado sólido (OPO)	193	ns	2003
TI-ZAFIRO	Estado sólido	≈260	fs	2003
YB-KGW	Estado sólido	1030	fs	2005

Tabla 1. Resumen de las características de los láseres utilizados para ablación con ICP-MS²²

I.III.I.IV. Parámetros característicos

Longitud de onda

En los primeros trabajos publicados sobre la técnica LA-ICP-MS (Alan L. Gray, 1985)²³ se empleaba un láser de rubí que trabajaba en los 694 nm. Con el paso del tiempo, se fueron probando nuevos láseres con diferentes longitudes de onda, observando las posibles mejoras que podían ofrecer cada una de ellas.

La longitud de onda tiene una enorme importancia en el proceso de la ablación, ya que determina como interactúa el láser con cada material. La capacidad de absorción de la muestra a una longitud de onda dada afecta al proceso de ablación como se puede ver en la Figura 4 (confinamiento de la energía del láser en un volumen definido), y a la distribución del tamaño de las partículas del aerosol inducido (partículas de menor tamaño se obtienen cuando la absorción es mayor, ver Figura 3). Posteriormente, la distribución del tamaño de estas partículas inducidas por la interacción láser-materia juega un importante papel en la vaporización, atomización e ionización que tiene lugar en el ICP.

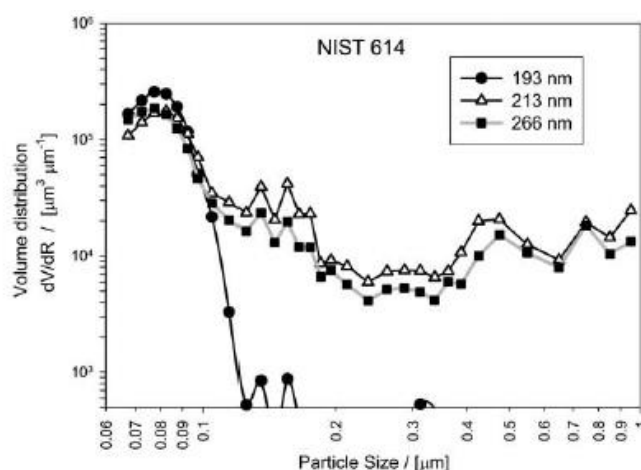


Figura 3. Distribución de los tamaños de partículas arrancadas por tres láseres de diferentes longitudes de onda, para un material de referencia NIST 614. La muestra absorbe mejor a bajas longitudes de onda, y ello induce un menor tamaño en las partículas eyectadas²⁴.

En este sentido podríamos destacar que los metales son opacos a la luz visible y transparentes a los rayos X o γ , mientras que los vidrios generalmente son transparentes a la luz visible y opacos a longitudes de onda más corta. La transparencia se cuantifica por la magnitud de la transmitancia, que a su vez se define como el porcentaje de intensidad que atraviesa la muestra. La absorbancia es el fenómeno complementario a la transmitancia.

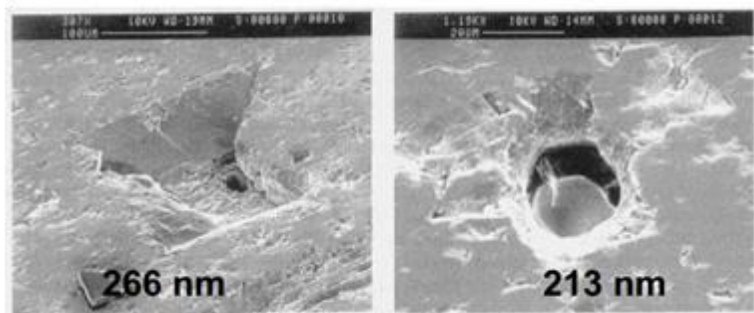


Figura 4. Cráter formado en la ablación de fluorita utilizando un láser con una energía de 0,1 mJ/pulso y dos longitudes de onda diferentes: 213 nm y 266 nm, respectivamente. Este mineral es prácticamente transparente a los 266 nm y por ello el cráter tiene una forma tan irregular al utilizar dicha longitud de onda.²⁵

El láser más empleado en LA-ICP-MS es el de estado sólido Nd:YAG. Su longitud de onda fundamental, 1064 nm, no es la más adecuada, como se ha indicado, para el análisis de ciertos materiales. Por esta razón, se suelen utilizar generadores de armónicos que permiten obtener fotones con el doble, triple,... de frecuencia (energía). Por ejemplo, la Figura 5 muestra cómo utilizando componentes de óptica no lineal (optical parameter oscillator, OPO) es posible combinar los fotones para obtener nuevas longitudes de onda (532 nm, 355 nm, 266 nm, 213nm e incluso 193 nm). Es importante recordar que los procesos de generación de armónicos no son 100% efectivos, por lo que la máxima energía disponible a las longitudes de onda más cortas está más limitada. Hoy en día, la longitud de onda de 213 nm es la más utilizada en LA-ICP-MS debido a que presenta un buen compromiso entre absorbancia de una amplia variedad de materiales y coste de los elementos ópticos para su generación.

Finalmente, cabe señalar que los láseres excímero de ArF* emiten a una longitud de onda fundamental de 193nm, por lo que no es necesario el uso de generadores de armónicos para conseguir radiación en el ultravioleta como ocurre en el caso de los láseres de Nd: YAG, pudiendo trabajar a energías mucho mayores (del orden de 10 mJ/pulso).

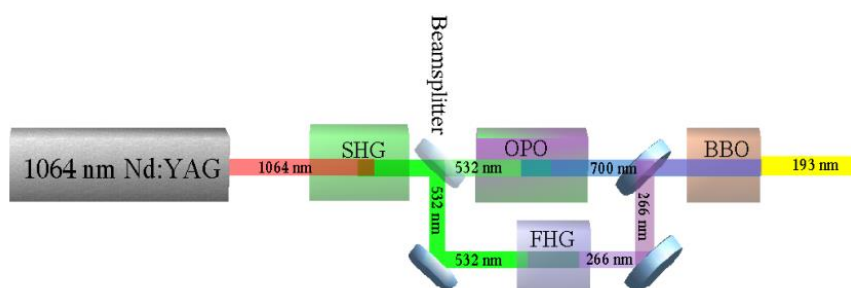


Figura 5. Obtención de una longitud de onda de 193 nm a partir del estado fundamental de un láser de Nd: YAG gracias a un oscilador paramétrico óptico (OPO) ²⁴.

En la Tabla 1 se puede observar que cronológicamente se han ido acortando las longitudes de onda empleadas debido a las ventajas que presentan. En este sentido cabe destacar el estudio comparativo realizado por M. Guillong et al.,²⁴ utilizando un láser (Nd: YAG)

en el que se mantuvieron constantes todos los parámetros (ancho de pulso, polarización, perfil del haz, energía por pulso, fluencia, irradiancia y tamaño de spot), excepto la longitud de onda que tomó los siguientes valores: 266 nm, 213 nm y 193 nm. Los resultados obtenidos para el análisis de diferentes vidrios mostraron cambios notables en sensibilidad, estabilidad de la señal, fraccionamiento (se verá más adelante) y en el tamaño de las partículas producidas en el proceso de ablación, obteniéndose mejores resultados para las longitudes de onda más corta.

Ancho de pulso

Este parámetro es el más importante cuando el análisis se realiza sobre muestras conductoras, debido a las alteraciones térmicas que éstas pueden sufrir durante el proceso de ablación.

Los láseres pulsados más empleados con fines analíticos son los láseres de nanosegundos, los cuales se caracterizan por su robustez, una alta energía de salida y costes razonables. Además, como vemos en la Tabla 1, se puede encontrar una gran variedad en longitudes de onda disponibles. Sin embargo, estas duraciones de pulso producen alteraciones térmicas (creación de una fase fundida del material, re-deposición de material, etc.) que pueden producir efectos no-estequiométricos (fraccionamiento elemental) que a su vez pueden ser limitantes para el análisis cuantitativo de la composición de los materiales.

Por otro lado, los láseres de pico o femtosegundos, reducen considerablemente los efectos térmicos. La Figura 6 muestra la imagen de dos cráteres producidos en un material conductor por un láser de nanosegundos (a) y por uno de femtosegundos (b). Como se puede ver, el cráter producido por un láser de ns presenta una forma más irregular y se observan efectos de redeposición y de fundido del material.

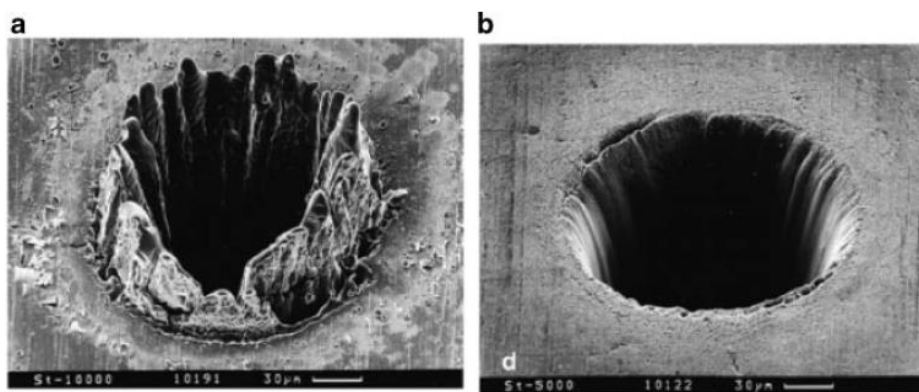


Figura 6. Cráteres producidos por ablación láser sobre una muestra conductora. a) con un láser de ns, b) con uno de fs.²⁶

En cuanto a la distribución del tamaño de las partículas eyectadas, los láseres de femtosegundos producen aerosoles compuestos de pequeñas partículas que no superan el μm de diámetro, mientras que en los de nanosegundos el tamaño de partículas es ligeramente superior. Experimentos realizados por Mozna y col.²⁷ muestran que en el proceso de ablación de muestras de hierro el aerosol producido está formado por partículas con un tamaño por debajo de 300 nm cuando se utiliza un láser Ti-sapphire de fs, mientras que para los de ns, tanto

para un excímero como para uno de estado sólido, la dispersión del tamaño de partículas del aerosol es mayor (Figura 7).

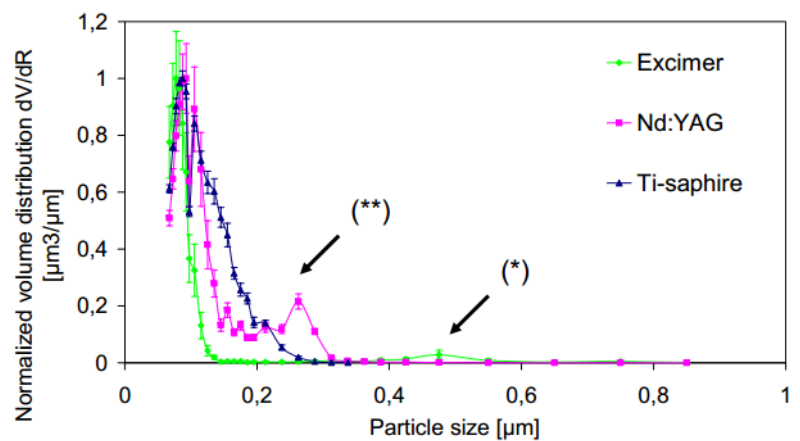


Figura 7. Distribución del tamaño de las partículas en ablación de un metal (Fe) con tres láseres diferentes ²⁷

Perfil del haz láser

El perfil del haz láser se puede definir como la distribución que se obtiene de la energía suponiendo ésta homogénea si se realiza un corte transversal al haz del láser.

Para conseguir una distribución homogénea de la energía del láser a lo largo del perfil del haz láser se suelen utilizar una serie de lentes ópticas ²⁷ (Figura 8) que corrigen el perfil gaussiano que tiene el haz emitido por el láser (mayor intensidad en la parte central del haz). Sin embargo, debido a la mayor irradiancia (potencia por unidad de área) de los láseres de femtosegundos, es muy complicado conseguir una óptica que permita corregir su perfil gaussiano. Por otro lado, el haz láser se puede enfocar en la superficie de la muestra sólida en cráteres (“spots”) con diferente tamaño y forma, utilizando para ello aberturas por las que se hace pasar el láser.

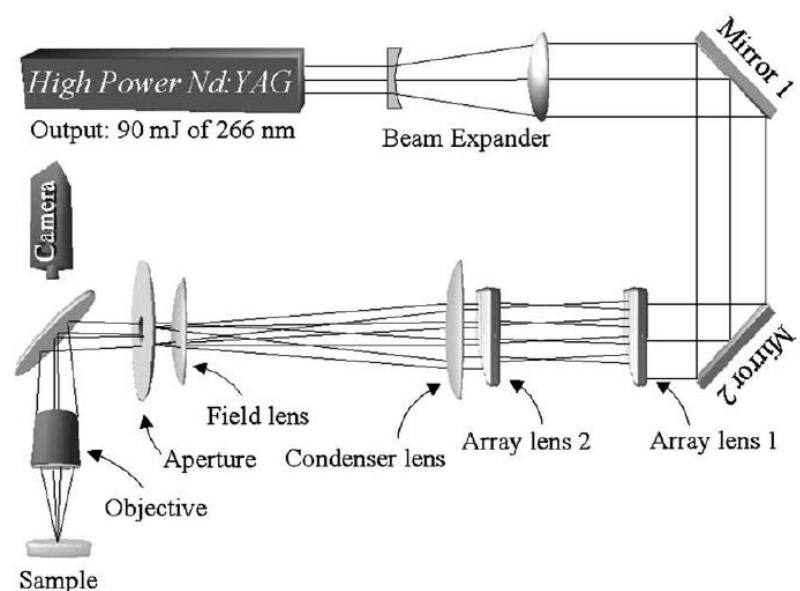


Figura 8. Sistema de lentes usadas en la homogeneización de un láser de Nd: YAG ²⁷.

La forma del perfil del haz láser toma una espacial importancia para ciertas aplicaciones como el análisis en profundidad. Este tipo de análisis, requiere una distribución homogénea de la densidad de energía sobre la superficie de la muestra para conseguir así cráteres uniformes (con fondo plano, “flat bottom”), pues de lo contrario se arrancarían simultáneamente material procedente de distintas profundidades, lo cual induciría a un incorrecto análisis de las mismas.

Fluencia

Se define la fluencia como la energía por unidad de superficie que se proporciona a la muestra durante el proceso de la ablación.

Juega un papel importante en aquellos estudios en los que se busque una resolución espacial, ya sea lateral o en profundidad; pero siempre teniendo en cuenta que las bajas fluencias que se usan en este tipo de estudios pueden inducir vaporizaciones preferentes de algunos elementos (más volátiles).

En este punto también vamos a hablar de otro parámetro que está relacionado con la fluencia de manera indirecta; y es la relación existente entre la profundidad y el diámetro del cráter. Se ha demostrado que la mejor relación es 2:1 para evitar que el aerosol generado por el proceso de ablación quede retenido en el interior del cráter producido. Cuando la relación es superior a 6:1 se observan problemas debidos al fraccionamiento en masa, es decir, ciertos elementos volátiles se transportan más eficazmente hacia el exterior del cráter mientras que otros elementos más refractarios pueden quedar parcialmente retenidos.²⁸

I.III.I.V. La celda de ablación

La celda de ablación es generalmente una cámara sellada en cuyo interior se coloca la muestra para su posterior ablación. A lo largo de la historia de la técnica LA-ICP-MS se han diseñado diferentes celdas de ablación, diferenciándose unas de otras principalmente en el volumen interno (0.25-500 cm³). Los distintos diseños perseguían la mejora en la eficiencia de transporte del material arrancado de la muestra hacia el ICP, aunque dicha eficiencia se demostró que no variaba significativamente para los diferentes volúmenes y tubos estudiados^{27,29,30,31}. No obstante, se ha observado que el volumen de la celda puede afectar a la dispersión de la señal, y con ello a la magnitud señal/ruido.

En LA-ICP-MS se utilizan generalmente He y/o Ar como gases portadores en el interior de la celda de ablación. En 1998, Eggins y col.³² evaluaron las características del He como gas portador encontrando cambios en la distribución del tamaño de las partículas generadas en el proceso de ablación. En particular, se obtuvieron partículas de menor tamaño que resultaron en un aumento de la sensibilidad en el ICPMS (se registraron señales entre 2 y 4 veces más intensas). Por otro lado, se observó que la cantidad de material depositado en el entorno de la zona de ablación en una atmósfera de He era menor que en una atmósfera de Ar con un láser excímero de ArF de 193 nm.

Se han descrito varios mecanismos para explicar las ventajas que aporta la utilización de He, que se basan en sus propiedades particulares (potencial de ionización, masa atómica, conductividad térmica, densidad). En todos ellos se ha llegado a la conclusión de que el gas

Helio produce partículas más pequeñas que el Argón. Esto es debido a que un gas de mayor masa atómica, como el Ar, favorece las colisiones entre las especies del gas y entre las del gas y la nube de ablación, por lo que aumenta la formación de partículas aglomeradas y aumentan así las pérdidas debidas a los impactos y la inercia. La ausencia de partículas grandes en la superficie de la muestra ablacionada ha sido constatada en diversos trabajos (ver Figura 9)^{27,33,34,35}.

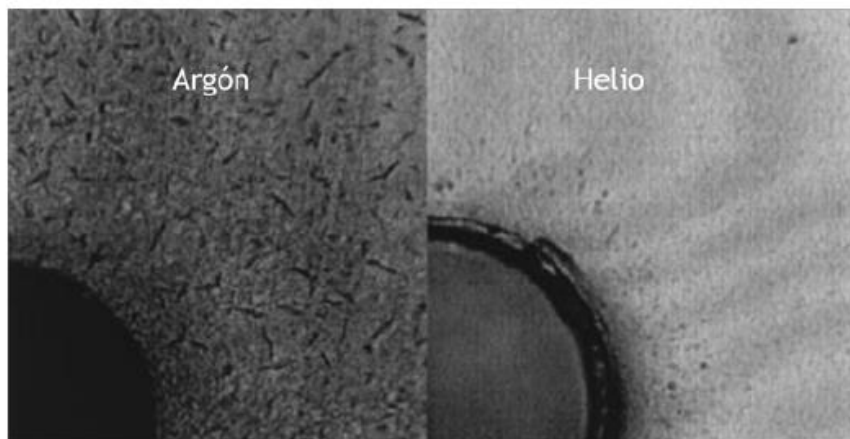


Figura 9. Detalle de dos cráteres ablacionados en un vidrio NIST612 mediante ns-LA a 193 nm en atmósfera de Ar y He.³⁵

Además, la expansión del material eyectado es diferente según la atmósfera de gas utilizado. Así, en la Figura 10 puede verse la expansión “vertical” típica del Helio frente a la “horizontal” típica de una atmósfera de Argón. La expansión vertical (propia del He), favorece la extracción de las partículas arrancadas hacia el ICP, proporcionando así una mayor sensibilidad.

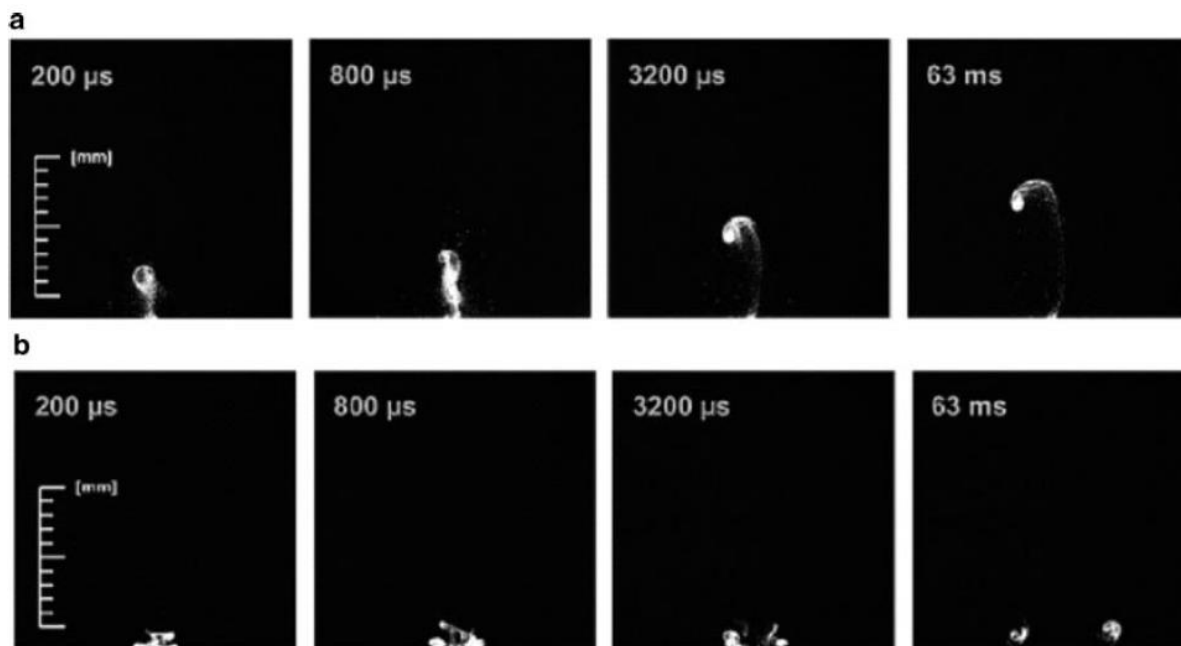


Figura 10. Progresión temporal de los aerosoles producidos con un láser NIR-ns en un intervalo de tiempo de 63 ms. a) en atmósfera de He; b) en atmósfera de Ar.²⁶

I.III.II. Plasma de acoplamiento inductivo con detección por espectrometría de masas

En 1963, S. Greenfield y colaboradores ³⁶ desarrollaron el plasma de acoplamiento inductivo (ICP). El ICP fue inicialmente empleado como fuente de excitación espectroquímica (ICP-OES), y posteriormente, como fuente de ionización en espectrometría de masas (ICP-MS).

La tecnología de ICP-MS fue introducida en 1980 por Houk y sus colaboradores, mediante el acoplamiento de una fuente de plasma a presión atmosférica con un espectrómetro de masas basado en un cuadrupolo, siendo introducido en el mercado en 1983 ³⁷. Desde entonces, la instrumentación ICP-MS ha evolucionado aprovechando los avances tecnológicos que han tenido lugar en campos como la electrónica, la ciencia de materiales, la informática o la tecnología para la generación de alto vacío, dando lugar a desarrollos instrumentales cada vez más sofisticados y potentes, con una gran diversidad de configuraciones disponibles en el mercado.

Gracias a sus excelentes límites de detección y a su capacidad de análisis multi-elemental, ICP-MS es la técnica de espectrometría de masas más utilizada hoy en día en análisis inorgánico multi-elemental a concentraciones en el rango de trazas y ultratrazas ³⁸. Además, esta técnica es utilizada para el análisis isotópico preciso bien en disoluciones acuosas ó en muestras sólidas una vez disueltas o directamente mediante ablación láser³⁹ (técnica usada en este trabajo de fin de Máster).

Todas estas ventajas quedan reflejadas en el rápido incremento (y variedad) de instalaciones dotadas de equipos de ICP-MS en todo el mundo. Así, unos 30 años después de su introducción, existen más de 5000 equipos ICP-MS instalados en todo el mundo.

I.III.II.I. Principios de funcionamiento del ICP

La fuente de ICP consta de una antorcha de cuarzo con tres canales concéntricos rodeada por una bobina refrigerada con agua y conectada a un generador de radiofrecuencias (Figura 11).

La antorcha es normalmente de cuarzo, puesto que ha de soportar varios cientos de grados, ataques químicos y altos niveles de radiación electromagnética a longitudes de onda que se extienden en la región del ultravioleta. La bobina está constituida por una espiral de 2-4 vueltas (una bobina de inducción que suele ser de cobre y por la que circula agua para refrigerar), la cual genera un campo magnético debido a una corriente de radiofrecuencias oscilante alimentada por un generador de radiofrecuencias de unos 750-1500 W / 27-40 MHz.

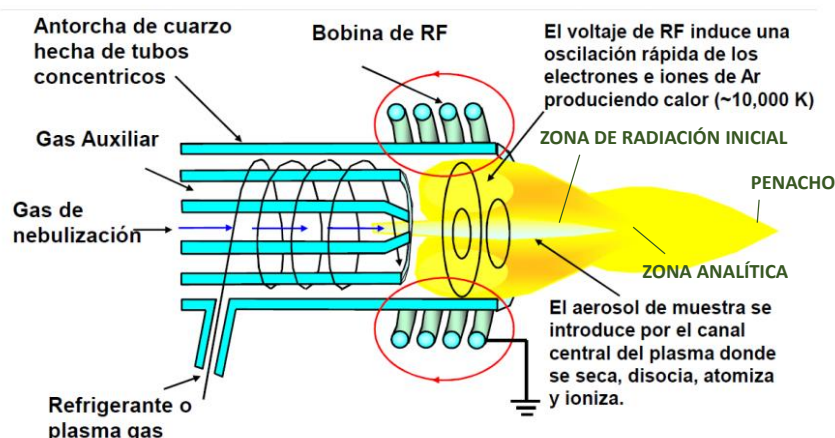


Figura 11. Esquema de la antorcha típica del ICP. Por una parte, están los tubos concéntricos por los que fluye el Argón, rodeados de la bobina de inducción. A la derecha de la imagen, se observa la formación del plasma.⁴⁰

A través de los tres canales de la antorcha fluyen corrientes de argón a distintos flujos:

- Canal externo (aprox. 18 mm de diámetro): fluye el Argón a ~15 L/min, tiene por objeto la alimentación del plasma.
- Canal intermedio (aprox. 14 mm de diámetro), ~1 L/min de Ar, ayuda a confinar el plasma.
- Canal interno (aprox. 2 mm de diámetro), ~1L/min, gas de nebulización.

Cabe destacar que a los dos tubos más externos, entra el Argón de forma tangencial y al más interno de manera laminar.

Para iniciar el plasma, mediante la aplicación de una chispa de alto voltaje (generada con un tesla) se introducen electrones al flujo de Argón que fluye por el tubo más externo de la antorcha, consiguiendo así una excitación inicial. Los electrones son entonces acelerados en el campo magnético inducido por la aplicación de las radiofrecuencias en la bobina que rodea la antorcha, y colisionan con los átomos neutros de argón, ionizando los mismos. Los iones y los electrones así formados continúan colisionando entre sí, manteniendo de este modo el plasma mientras se mantenga el campo de radiofrecuencias. El número de colisiones no elásticas va aumentando, de manera que se siguen ionizando tanto más átomos de Argón, como los átomos procedentes a la muestra. Además, por el efecto Joule se consiguen energías altísimas debido a la fricción entre especies electrónicas e iónicas. Así, las temperaturas en el núcleo del plasma son altísimas (~ 10000 K).

Finalmente, se llega a un equilibrio entre electrones, iones y átomos libres, que depende del campo aplicado y de los parámetros del gas.

En la Figura 11 se puede ver que la distribución del plasma no es homogénea, sino que consta de tres partes bien diferenciadas en temperatura (variaciones entre 6000 y 10000 K) y densidades electrónicas (orden de 10^{15} cm^{-3}). Por una parte tendríamos la zona de radiación inicial, con una mayor temperatura, y en la que encontraríamos especies múltiplemente cargadas, seguida de la zona analítica, que será la que nos interese en las medidas

experimentales. Por último, el penacho, en la que abundan las especies neutras y se caracteriza por una temperatura más baja.

I.III.II.II. Interfase de extracción

El papel de la interfase es extraer una porción representativa de la población de iones del plasma y transferirla eficientemente a las regiones de alto vacío, donde se encuentran las lentes de enfoque, el espectrómetro de masas y el detector. La interfase está constituida por los llamados conos de extracción y por las lentes iónicas.

El primer cono, conocido como cono de muestreo o “sampler” (0,8-1,2 mm de diámetro interno), permite reducir la presión desde la presión atmosférica que se tiene en la región del plasma (760 torr) a unos 2 torr. Este cambio de presiones provoca una expansión adiabática que preserva la composición iónica del plasma y enfría el gas.

El segundo cono, se conoce como “cono separador” o “skimmer” (0,5 mm de diámetro interno) y da paso a la región de alto vacío.

En el ICP-MS se pueden distinguir por tanto tres regiones diferenciadas por sus presiones, que van desde la presión atmosférica en el ICP hasta alcanzar las condiciones de vacío propias del analizador de masas (Figura 12). En la interfase (zona entre el sampler y el skimmer) se tienen condiciones de bajo vacío que se consigue mediante el empleo de una bomba rotatoria mientras que en la zona del analizador se utilizan bombas turbomoleculares.

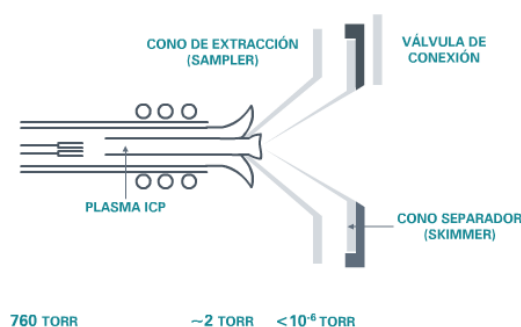


Figura 12. Representación de la zona de interfase, seguida de la antorcha donde se forma el plasma.

A pesar de que los iones que consiguen atravesar ambos conos salen con aproximadamente la misma velocidad lineal, se colocan tras éstos unas lentes iónicas que tienen por objetivo extraer, enfocar y desechar partículas indeseadas.

Las lentes iónicas son placas electrostáticas que se sitúan en la zona intermedia entre el skimmer y la entrada del analizador. En ellas se aplica una serie de voltajes que hacen que los iones positivos del plasma sean atraídos y puedan ser manipulados en la trayectoria requerida.

Existen distintos tipos de lentes iónicas (Figura 13), siendo las más importantes las lentes de extracción, que tienen por objetivos incrementar la energía cinética de los iones, disminuir el intervalo de dispersión de energía y reducir la expansión del haz; y las lentes de enfoque, que coliman los iones en un haz estrecho independientemente de su masa. Además de estas, nos podemos encontrar otro tipo de lentes, como las llamadas “lentes Omega” (Figura

13 b), que consisten en la aplicación de campos electromagnéticos que curvan las especies cargadas y frenan a las neutras, evitando que los fotones producidos en el plasma lleguen al analizador de masas.

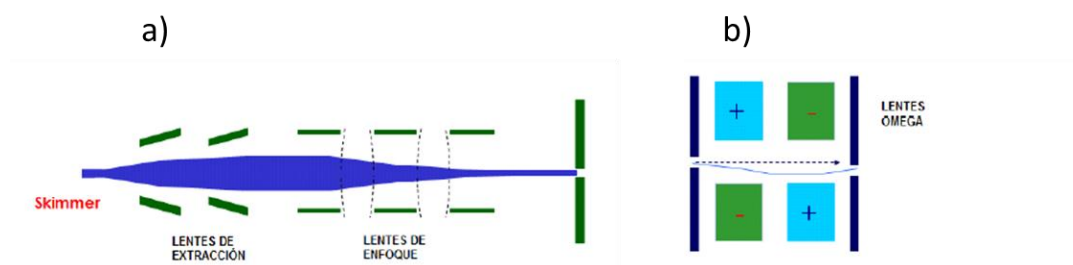


Figura 13. Lentes iónicas: a) lentes de extracción y enfoque; b) un esquema que resume el funcionamiento de las lentes Omega.

I.III.II.III. Analizador de masas

La función de un analizador de masas es separar los iones en función de su relación masa-carga (m/z). La aplicabilidad de cada analizador viene determinada por dos características principales: el rango y la resolución de masas que pueden alcanzar.

El procedimiento para la discriminación de los iones depende del tipo de analizador. Éste puede actuar como filtro, permitiendo que sólo los iones con cierta relación m/z alcancen el detector (analizador secuencial), o bien discriminar los iones en función de los tiempos que tardan en alcanzar el detector.

Los primeros espectrómetros de masas usaban analizadores de Sector Magnético para filtrar los iones. Posteriormente se desarrollaron los analizadores de Tiempo de vuelo (TOF) y los de Cuadrupolo (Q). Además, la combinación del Sector Magnético con el Sector Electrostático dio lugar a los analizadores de doble enfoque.

Durante este trabajo se utilizó un analizador de masas de tipo cuadrupolo, el cual consiste en cuatro barras hiperbólicas paralelas que actúan como electrodos y que se colocan simétricamente alrededor del denominado eje z (Figura 14 a). Los iones extraídos son acelerados hacia esta región, aplicándoles un potencial de 10-20 V. Los rodillos están conectados dos a dos de manera no consecutiva, es decir, los pares de rodillos opuestos están eléctricamente en contacto, como puede observarse en la (Figura 14 b). A uno de los pares se le aplica un voltaje positivo con una componente DC más una componente RF, es decir se le aplica $(U+V\cos\omega t)$; mientras que al otro par se le aplica el mismo voltaje total pero negativo $(-U-V\cos\omega t)$. El campo eléctrico oscilante generado, hace que los iones que alcancen esta región sigan una trayectoria helicoidal, oscilando en las direcciones x e y . Según los valores de U , V y ω , tan sólo las trayectorias de un cierto rango de masas serán estables y por tanto transmitidas por el cuadrupolo. El resto de iones será eliminado al colisionar con el propio cuadrupolo o al salirse de la trayectoria hacia el detector (Figura 14 c).

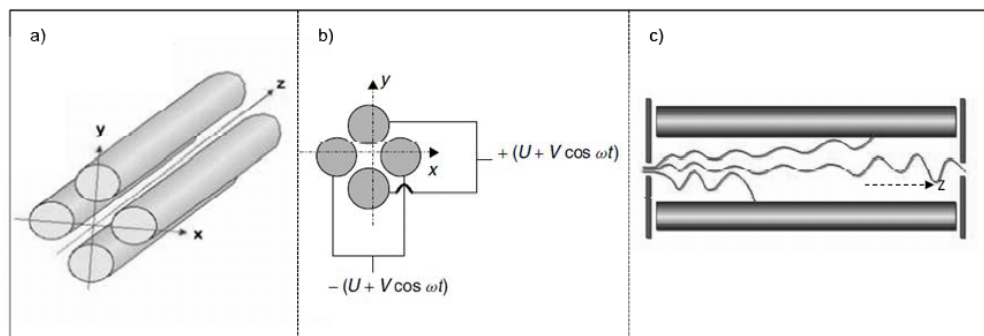


Figura 14. Representación esquemática de un cuadrupolo; a) disposición de los cuatro electrodos; b) aplicación del voltaje a los diferentes electrodos; c) trayectorias de los diferentes iones en el cuadrupolo.

El cuadrupolo es un analizador secuencial. Variando los potenciales aplicados a los rodillos, puede hacerse un barrido de todas las masas, obteniendo el denominado “espectro de masas”. Este análisis secuencial puede hacerse con cierta rapidez (es más rápido que en los analizadores de doble enfoque), pero aun así no es óptimo para estudiar la variación rápida de señales iónicas en el tiempo. Además, su poder de resolución es limitado (se encuentra en torno a 300).

Ofrece como principales ventajas su bajo coste y su pequeño tamaño. En cuanto a la sensibilidad, varía entre unos equipos y otros pero suele ser del orden de 1000 cps/ppm, y a pesar de caracterizarse por unos fondos algo más altos que los observados en los analizadores de doble enfoque, esto no suele ser una limitación importante. Además, muchos equipos cuentan con la posibilidad de poder trabajar con una celda de colisión, que permite eliminar ciertas interferencias.

I.III.II.IV. Detector

El último eslabón de la cadena en un espectrómetro de masas es el detector. Este es el encargado de cuantificar los iones que han sido previamente separados en el analizador, transformándolos en señales eléctricas cuya amplitud está relacionada con el número de ellos que alcanzan el detector.

Como en el caso de los analizadores, existen diversos tipos de detectores, siendo el detector de tipo SEM el utilizado durante este trabajo.

El multiplicador de electrones de díodos discretos (SEM), consiste básicamente en una sucesión de díodos discretos sometidos a potenciales crecientes positivos. Los iones que alcanzan el detector chocan con la primera placa o dínodo (que suelen tener superficies de Cu/Be), generándose un número elevado de electrones secundarios que son atraídos inmediatamente por el potencial más positivo del segundo dínodo. Este proceso de multiplicación se repite sucesivamente obteniéndose una amplificación de la señal de 10^6 a 10^8 electrones por cada ión incidente.

El detector de tipo SEM utiliza electrónica digital para pequeñas intensidades de haces de iones de hasta aproximadamente 10^6 iones por segundo. Para intensidades mayores

funcionan en modo analógico, y entonces la corriente del detector se convierte en un pulso de potencial que luego es convertido en un número por integración.

En general, lo que interesa de estos detectores es una respuesta esencialmente instantánea, siendo la anchura de cada impulso de salida de unos nanosegundos y sin retraso en modo digital. A pesar de ello, este tipo de detectores presentan desventajas: su eficiencia no es del 100% (debido a la previa optimización del potencial que hemos de aplicar), en el caso digital la deriva de la señal se hace importante cuando el contado de iones es bastante alto, y por último, presentan un deterioro considerable con el tiempo, lo cual hace que tengamos que optimizarlos periódicamente. En cuanto al rango dinámico, es excelente en su extremo inferior, pero es limitado en el superior por el deterioro del detector, lo que puede resultar en una respuesta no lineal. Todos estos puntos dificultan por tanto aquellas medidas en las que se necesita una alta precisión.

I.III.III. Limitaciones en LA-ICP-MS

I.III.III.I. Fraccionamiento en masa

El fraccionamiento elemental, conjunto de efectos no-estequiométricos, es una de las principales limitaciones en LA-ICP-MS, y básicamente de todas las técnicas de muestreo basadas en láser ⁴¹. Todos los procesos involucrados en la técnica LA-ICP-MS (el proceso de formación del aerosol, su transporte y posterior conversión en iones en el ICP) pueden potencialmente alterar la composición estequiométrica de la muestra ^{42,43}. Este efecto puede conducir a que el aerosol generado y/o los iones detectados no representen adecuadamente la composición química de la muestra ^{44,33, 45}.

Por ejemplo, durante el proceso de ablación láser las partículas de menor tamaño (nm) suelen estar enriquecidas en elementos más volátiles, mientras que las partículas de mayor tamaño (decenas de μm) lo suelen estar en los elementos más refractarios (presentes en la fase fundida producida por la interacción del láser con la muestra). Este hecho puede inducir un fraccionamiento elemental durante el transporte si todas las partículas no son transportadas hacia el ICP. A su vez, en el ICP, puede haber un cambio en la eficiencia de atomización e ionización para diferentes partículas pues algunas de ellas, por ser de un tamaño demasiado grande, llegan a ser capaces de atravesar la fuente de ionización sin apenas sufrir cambios (no se atomizan e ionizan). Puesto que todos los procesos son sucesivos pero generan una única señal, las contribuciones individuales son difíciles de distinguir.

Los parámetros experimentales empleados en el proceso de ablación láser determinan la cantidad, la composición y la distribución por tamaños de las partículas del aerosol generadas para una muestra dada, por lo que la influencia de estos parámetros ha sido ampliamente investigada en los últimos años para entender mejor y minimizar las limitaciones de la técnica LA-ICP-MS ⁴⁶. La mayor parte del trabajo realizado hasta la fecha se ha centrado en las longitudes de onda (IR *versus* UV), la duración del pulso (ns *versus* fs), el gas portador de la ablación láser (Ar *versus* He o Ne) y el diseño de la celda de ablación como parámetros más

relevantes en la formación del aerosol ²⁶, llegando siempre a la conclusión de que longitudes de onda cortas junto con duraciones de pulso de fs, proporcionan mejores resultados.

También es sabido que otros parámetros del láser como son la fluencia (energía del láser por unidad de área) o la frecuencia de los disparos, pueden influir en la distribución por tamaños y la composición de las partículas ablacionadas ^{47,48}, por lo que, sabiendo que el rendimiento analítico de la ablación láser acoplada a ICP-MS se ve significativamente influenciado por estas características del aerosol, para cada aplicación específica será necesaria una optimización cuidadosa de las condiciones experimentales para obtener resultados analíticos exactos y precisos.

En cualquier caso, las mencionadas inexactitudes relacionadas con el fraccionamiento elemental se pueden evitar ampliamente si se utilizan para la calibración patrones cuya composición y morfología sea similar a la de la muestra (conocidos como *matrix-matching standards*).

I.III.III.II. Interferencias

La presencia de interferencias puede perjudicar de manera importante la medida de ciertos elementos. Estas interferencias pueden deberse a dos elementos que poseen isótopos con la misma masa nominal (isobáricas), a la formación de recombinaciones principalmente con iones H, C, N, O ó Ar (poliatómicas), ó a la presencia de iones doblemente cargados.

Una posible solución al problema de las interferencias es el empleo de analizadores de resolución variable. Las resoluciones medias o altas son capaces de eliminar interferencias y fondos procedentes del denominado “defecto de masa”. Sin embargo, no se debe olvidar que en este tipo de analizadores, el aumento de resolución trae asociado un descenso considerable en sensibilidad (a baja resolución (300), la sensibilidad puede ser 200 veces mejor que a alta resolución (10,000)).

Otra alternativa para la eliminación de las interferencias consiste en el empleo de las llamadas celdas de colisión/reacción. Estas celdas están colocadas antes del analizador, y se llenan con un gas que pueda reaccionar con iones interferentes (en el caso de un gas reactivo) o bien romper las moléculas (en el caso del gas de colisión) eliminando principalmente las interferencias poliatómicas. Los gases típicamente empleados en las celdas de reacción son O₂, H₂ y NH₃; como gas de colisión el más empleado es el He. Entre las desventajas que presenta el uso de las propias celdas de colisión destaca la posibilidad de inducir nuevas interferencias espectrales así como un ligero descenso en sensibilidad. Las celdas de colisión se suelen utilizar en analizadores de cuadrupolo y de sector magnético, pudiendo sustituir al sector eléctrico en analizadores de doble enfoque. Además, en algunos casos, el problema de las interferencias puede ser subsanado mediante el empleo de herramientas matemáticas ⁴⁹.

II. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo fin de Máster es mejorar las capacidades analíticas de la técnica de análisis directo de sólidos basada en ablación láser con detección por espectrometría de masas (LA-ICP-MS). Los parámetros analíticos en los que se centra esta investigación son principalmente la resolución en profundidad, la resolución lateral y la sensibilidad.

Como ya se ha introducido, este estudio está motivado principalmente por los rápidos avances en la ciencia de los materiales. Por ello, las muestras sobre las que se investigará serán materiales sobre los que hoy en día hay un alto interés tecnológico y que están en continuo desarrollo. En concreto, se presentarán estudios realizados sobre células fotovoltaicas de segunda generación, suministradas por empresas del sector tecnológico con las que el grupo de investigación mantiene contacto.

Para alcanzar este objetivo el trabajo constará de los siguientes objetivos parciales:

- Evaluación de la técnica LA-ICP-MS para la medida de la composición en profundidad de muestras con múltiples capas. Para alcanzar este objetivo, se dividirá a su vez el trabajo en tres apartados. En primer lugar, se realizará un estudio fundamental que muestre la dependencia de la fluencia y el número de disparos con el proceso de ablación, para pasar a demostrar el potencial analítico de LA-ICP-MS en la resolución de un perfil en profundidad de una muestra que combina recubrimientos micrométricos en superficie, con capas embebidas del orden de 100 nm. Por último, se caracterizarán los cráteres inducidos con el láser mediante un perfilómetro para estudiar la forma de los mismos, así como un estudio morfológico con un microscopio de fuerza atómica (AFM).
- Evaluación, diseño y optimización de dispositivos acondicionadores del aerosol para la detección precisa de un número elevado de elementos y sus relaciones isotópicas/elementales en el análisis con resolución superficial y en profundidad. El uso de bajas frecuencias láser minimiza el daño en la superficie de la muestra, pero el aerosol se transporta hacia el ICP en forma de pulsos de corta duración. Esta forma de llegada de la muestra al plasma genera una señal transiente que limita la medida de un número alto de elementos o de sus relaciones isotópicas cuando el espectrómetro de masas es secuencial. Por ello, los dispositivos sobre los que se investigará tendrán como objetivo “alargar” la duración del pulso del aerosol sin pérdida de resolución.

En resumen, este trabajo conlleva el desarrollo de conceptos en el campo de la física, la química analítica, el diseño de piezas, así como la modelización de flujos. Por tanto, además de la familiarización con la técnica LA-ICP-MS, la búsqueda bibliográfica y el tratamiento y evaluación de datos, ha sido necesario el aprendizaje y manejo de nuevos softwares como son SolidWorks para el diseño de las piezas, y Flow Simulation para la modelización de los flujos.

III. Instrumentación

A lo largo del presente trabajo se ha utilizado el sistema láser Analyte G2 de Photon Machines (Redmond, EEUU). Este instrumento consta de un láser excímero de ArF* que opera a una longitud de onda de 193 nm, con una duración de pulso de 4 ns y energía máxima de 7 mJ por pulso.

Dicho sistema láser cuenta con un microscopio de alta resolución que permite visualizar las muestras colocadas en el interior de la celda de ablación. Este visualizado es necesario para poder enfocar el láser en la región de interés de la superficie que se desea analizar.

El instrumento incorpora una celda de ablación HelEx con doble volumen y con posibilidad de desplazamiento en las direcciones X e Y (Figura 15)⁵⁰. Por una parte, cuenta con un recipiente con base cuadrada de 232 cm² (6x6 pulgadas) y con una altura de 2,5 cm (Figura 15 a) que permite la colocación simultánea de varias muestras o la colocación de muestras de gran tamaño. Por otro lado, para evitar alargar los tiempos de evacuación del aerosol en este volumen relativamente grande, se ha añadido una pequeña copa de ablación que se encuentra dentro del anterior volumen y justo encima de la región en la que tiene lugar el proceso de ablación (Figura 15 b). El pequeño volumen de esta sub-celda (de unos 12 cm³) y su ubicación, permite obtener tiempos de evacuación rápidos (las señales iónica en el ICPMS decaen 2,5 órdenes de magnitud por segundo desde que termina el proceso de ablación láser).

Para variar el tamaño y la forma del spot, el haz láser se hace pasar a través de una máscara que presenta orificios de distintas formas y tamaños. De este modo, cuando se modifica el tamaño del spot, no se producen cambios en la fluencia (energía por unidad de área).

El aerosol generado en la celda de ablación es transportado hacia el ICP-MS a través de un tubo de poliuretano de aproximadamente 1,5 m de longitud y 2,3 mm de diámetro interno, que se acopla a la entrada del ICP mediante un conector de cuarzo. El transporte se produce gracias a un flujo de gas portador, en este caso Helio, que es introducido a la celda mediante dos vías (Figura 15), una de ellas colocada en la parte inferior y la segunda a través de la celda de pequeño volumen. A lo largo de este estudio, se ha trabajado con un flujo total de gas portador de 1 L/min, introduciendo 0,5 L/min a través de la entrada situada en la parte inferior (Mass Flow Controller, MFC1) y 0,5 L/min a través de la entrada superior (MFC2).

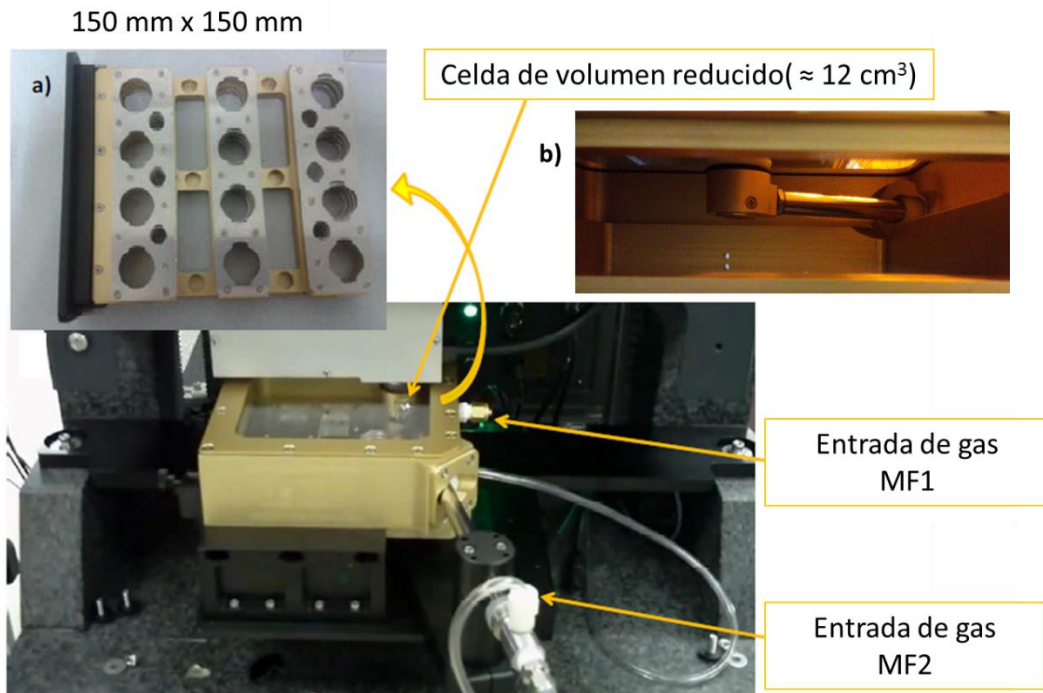


Figura 15. Imagen de la celda de ablación: a) el soporte para las muestras; b) vista lateral de la celda de volumen reducido colocada en el interior del volumen grande.

En cuanto al espectrómetro de masas, se ha utilizado un ICP MS 7700 cx de Agilent Technologies (Santa Clara, USA). Este sistema consta de un analizador de masas de tipo cuadrupolo e incorpora un multiplicador de electrones secundarios con posibilidad de detección en modo analógico y digital.

La Figura 16 muestra una imagen del equipo al completo, con el sistema láser acoplado al ICP-MS.

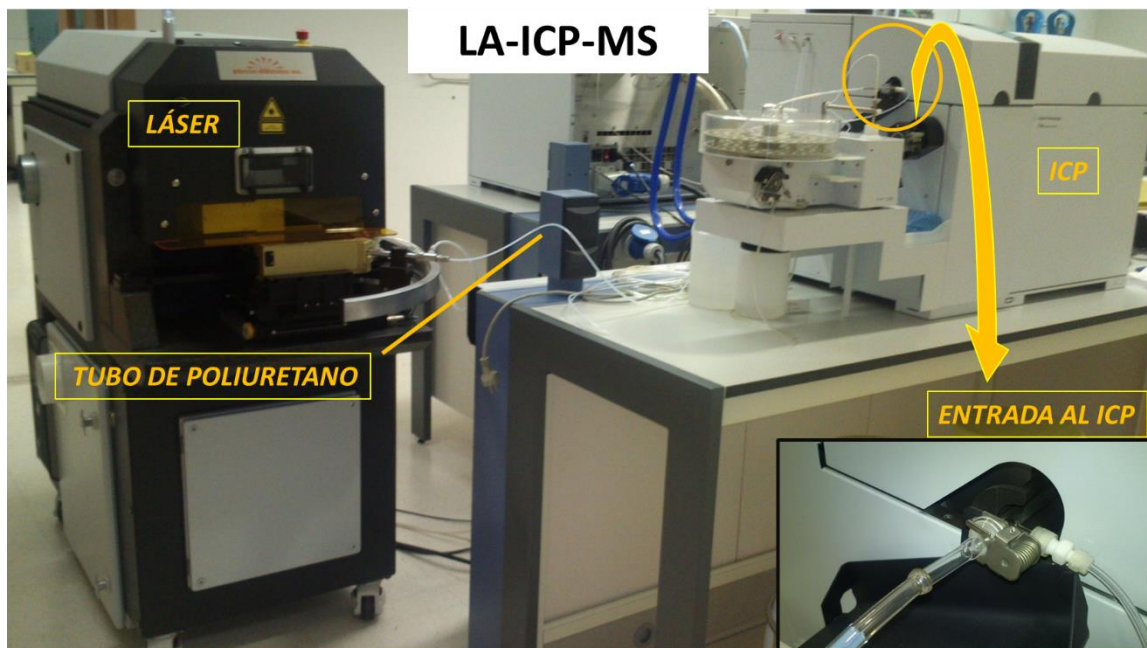


Figura 16. Equipo LA-ICP-MS

Como gas plasmógeno y auxiliar en el ICP-MS se ha empleado Argón (99.999% de pureza máxima) de Air Liquide (España). Como gas portador se ha empleado He (99.999% de pureza máxima), Air Liquide (España).

Para el chequeo y optimización diaria del equipo se utilizó el material de referencia NIST 612 del National Institute for Standards and Technology (Gaithersburg, EEUU), utilizando las condiciones expuestas en la Tabla 2. Para llevar a cabo esta optimización se monitoriza la señal iónica de una serie de isótopos (${}^7\text{Li}^+$, ${}^{133}\text{Ba}^+$, ${}^{232}\text{Th}^+$, ${}^{238}\text{U}^+$ y ${}^{248}\text{ThO}^+$) que dan idea del estado del instrumento en términos de sensibilidad para un amplio rango de masas. Además, la relación de las señales ${}^{238}\text{U}^+ / {}^{232}\text{Th}^+$ da idea de los efectos de fraccionamiento, puesto que ambos iones tienen energías de ionización y masas similares y sus respectivos isótopos mayoritarios tienen una abundancia > 99%. Si la atomización es completa, esta relación debe ser próxima a 1 ya que ambos elementos se encuentran en la misma concentración (~37.5 ppm) en el material de referencia NIST 612. Por otro lado, la relación ${}^{248}\text{ThO}^+ / {}^{232}\text{Th}^+$ fue monitorizada para controlar la formación de óxidos, siendo esta siempre inferior al 0,5% en las condiciones seleccionadas (ajustando las tasas de flujo de gases, la posición de la antorcha o la potencia de las radiofrecuencias).

Diámetro del haz	85 μm
Energía del láser	100 % ($\approx 7\text{mJ}$)
Frecuencia de disparo	10 Hz
Velocidad de barrido	5 $\mu\text{m/s}$

Tabla 2. Condiciones de operación del láser utilizadas para en el chequeo diario del equipo

En la Tabla 3 se muestran las condiciones típicas de operación en el ICP-MS

Potencia RF	1600 W
Gas plasmógeno	15 L/min
Gas auxiliar	1 L/min
Gas carrier	≈ 0.7 L/min

Tabla 3. Condiciones del ICP.

Para el estudio de los perfiles de los cráteres inducidos sobre las muestras se hizo uso de un perfilómetro de la casa comercial Ambios Technology. Por otra parte, se trabajó con un microscopio de fuerza atómica (AFM) con caracterización de rugosidad y detección de hasta escalones monoatómicos. Gracias a la ayuda de éste, se realizó un estudio de la rugosidad característica de cada una de las muestras, así como la rugosidad inducida por el propio láser tras la ablación.

Por último, para la fabricación de los prototipos de suavizado realizados en este trabajo se utilizó una impresora Polyjet 3D basada en la proyección de un fotopolímero en estado

líquido sobre la superficie plana de construcción y su posterior curado con radiación ultravioleta. Las capas de polímero se acumulan para crear un modelo 3D con una resolución de capa de 28 μm .

Muestras

Como ya se ha introducido, este estudio está motivado en la investigación de muestras de carácter innovador. En concreto, se analizarán dos tipos de células fotovoltaicas. Las primeras, módulos basados en un sustrato de Silicio amorfo sobre el cual se deposita una capa de 500 nm de óxido de Zinc dopada con Aluminio (ver Figura 17 a). Dicha capa se deposita mediante pulverización catódica con magnetrón (deposición física en fase vapor, PVD) a temperatura ambiente, presión de 2.2.mTorr y aplicando una potencia RF de 120 W. Por otro lado, también se analizaron dispositivos fotovoltaicos compuestos por cuatro capas (contacto metálico/CdTe/CdS/F-SnO₂) depositadas sobre un sustrato de vidrio (Figura 17 b).

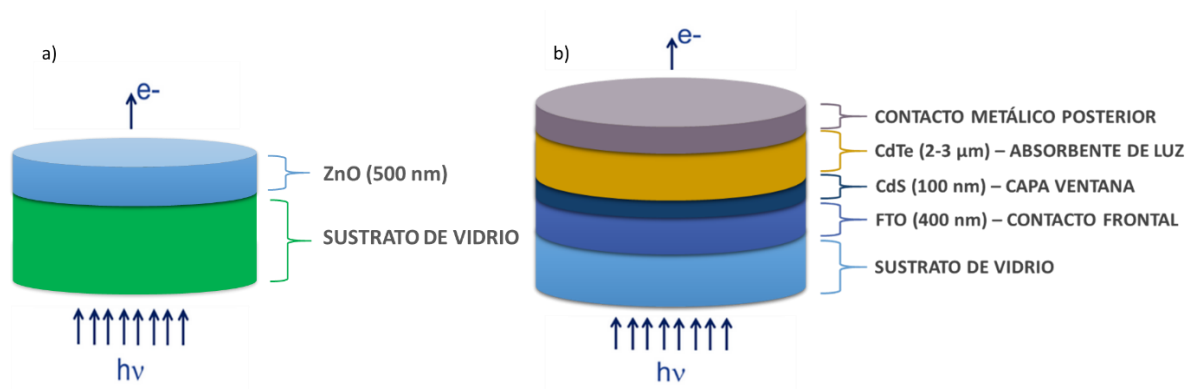


Figura 17. Esquema de los dispositivos fotovoltaicos estudiados a lo largo de este trabajo.

IV. Resultados y Discusión

IV.I. Análisis de muestras multi-capa con alta resolución espacial mediante LA-ICP-MS

IV.I.I. Evaluación de la fluencia en el proceso de ablación

Como ya se ha mencionado, el objetivo principal de este trabajo es la evaluación de las prestaciones de la técnica LA-ICP-MS para el análisis con alta resolución en profundidad. Para ello, resulta indispensable un primer estudio que muestre la dependencia de algunos de los parámetros más importantes del láser sobre la cantidad de material arrancado.

Puesto que se pretenden alcanzar resoluciones del orden de las decenas de nm es necesario que la superficie sobre la que se realice este primer estudio sea poco rugosa. Por este motivo, se eligió una muestra caracterizada por su baja rugosidad superficial, del orden de 1-2 nm. En concreto, se trata de un módulo fotovoltaico basado en Silicio amorfo, sobre el cual se deposita una capa de ZnO de 500 nm.

Con el objetivo de obtener una mejor resolución en profundidad, se pretende buscar unas condiciones que reduzcan al máximo el arrancado de material sobre la muestra en cada pulso láser, manteniendo buenas formas de cráter (fondos planos y paredes perpendiculares a los mismos). Por otro lado, es necesario que la cantidad de material arrancado sea suficiente para producir una señal iónica detectable de los elementos presentes. Por ello, este estudio de la influencia de algunos parámetros fundamentales en la ablación se llevó a cabo atendiendo a la forma y profundidad de los cráteres obtenidos así como a la señal detectada en el espectrómetro.

En primer lugar, se evaluó la influencia de la fluencia sobre la cantidad de material arrancado. En su configuración actual, el sistema láser empleado en estos experimentos proporciona una fluencia máxima de $8,58 \text{ Jcm}^{-2}$, existiendo la posibilidad de trabajar con fracciones de la misma, reduciendo hasta un valor mínimo de $1,03 \text{ Jcm}^{-2}$ (12% de la fluencia máxima). Por tanto, durante este experimento se ha ido variando la fluencia, manteniendo el diámetro de spot a $65 \mu\text{m}$ y realizando un único disparo sobre la muestra. En cada análisis, la señal del elemento mayoritario ($^{66}\text{Zn}^+$) fue monitorizada en el ICP para asegurar que la sensibilidad era suficiente y la fluencia estaba por encima del “threshold” de ablación.

En la Figura 18 a) se representa la profundidad inducida en los cráteres en función de la fluencia empleada para cada uno de ellos. En todos los casos, se realizaron tres réplicas, a través de las cuales obtenemos una desviación estadística. Como vemos, la línea de tendencia se ajusta a una relación logarítmica, lo cual está de acuerdo con algunos estudios teóricos realizados con anterioridad ^{51,52}. La mínima penetración alcanzada en la muestra es de aproximadamente 50 nm, para la más baja de las fluencias empleadas (1.03 Jcm^{-2}) obteniendo a dichas condiciones un cráter bien definido, como se muestra en la Figura 18 b).

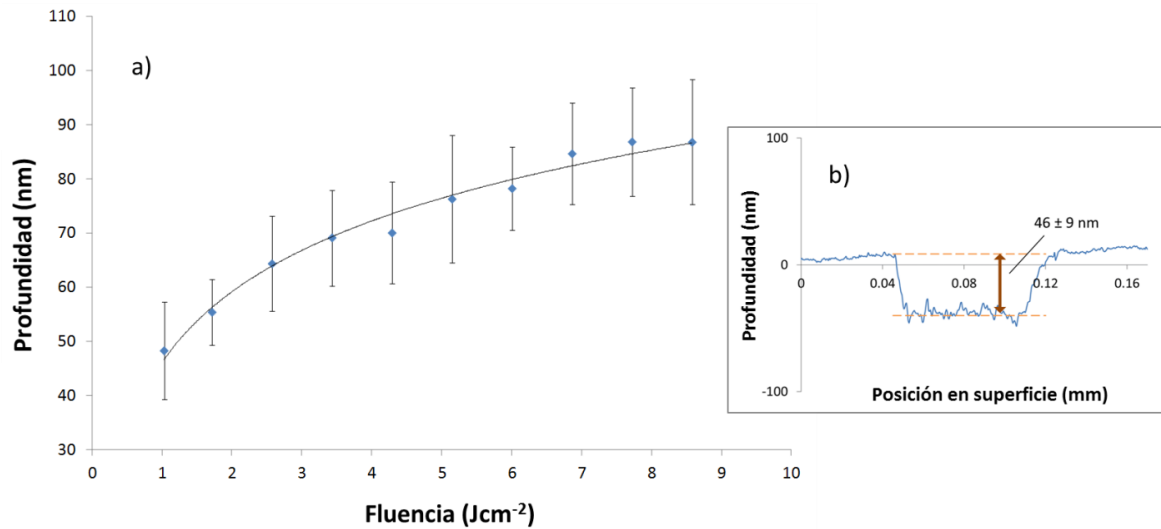


Figura 18. a) Profundidad media del cráter generado en la muestra de ZnO en función de la fluencia; b) Perfil del cráter obtenido al realizar un disparo a la mínima fluencia, de 1.03 Jcm⁻².

Por otra parte, a la hora de realizar un perfil en profundidad el número de disparos es elevado. Idealmente, cada disparo láser debería arrancar una cantidad de material de forma reproducible. Sin embargo, la mayor parte de los estudios no consiguen una tasa de arrancado constante con el número de disparos⁵³. En nuestro caso, se repitió el estudio anterior realizado a varias fluencias, cambiando el número de disparos. En la Figura 19 se muestran como ejemplo, algunos de los perfiles encontrados para 1 y 3 disparos. Como vemos, la profundidad alcanzada al realizar tres disparos, es tres veces la que se mide tras un disparo láser. Esto nos indica que, al menos para un número pequeño de disparos, la profundidad varía de forma lineal con el número de los mismos. Este hecho se reafirma al observar el perfil completo de la muestra que nos ofrece el espectrómetro, pues alcanzamos el sustrato después de 10 disparos láser, lo que equivale una velocidad promedio de ablación de 50 nm/pulso como habíamos predicho.

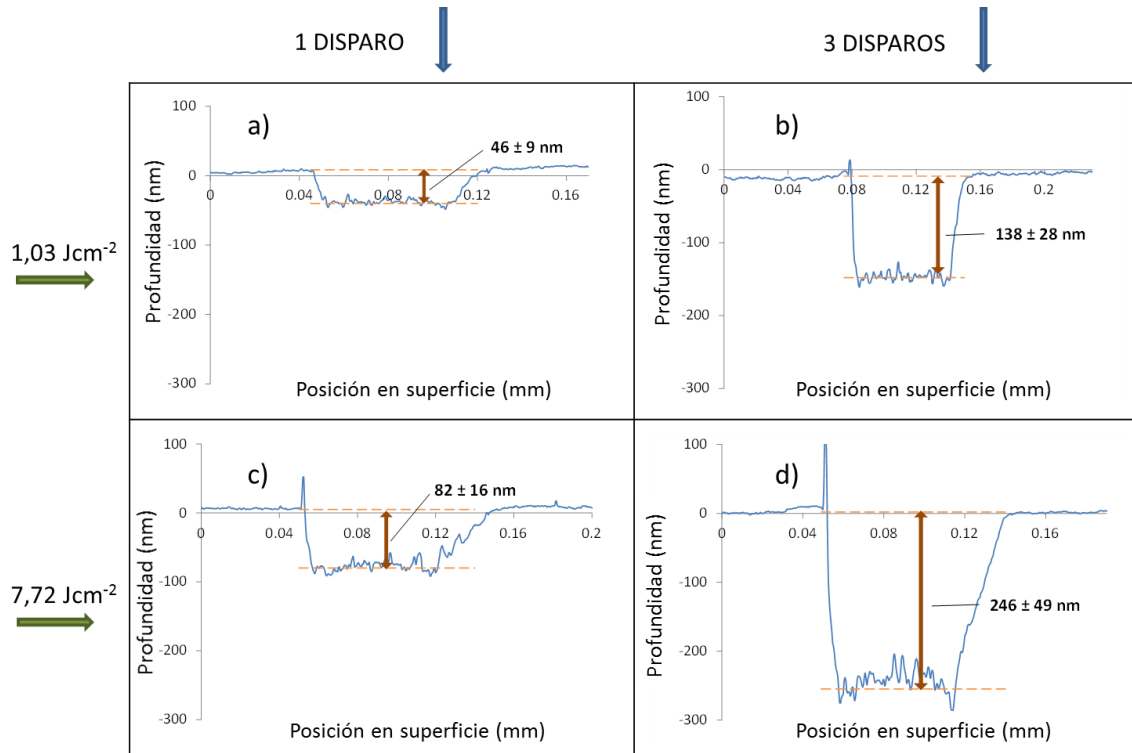


Figura 19. Cráteres obtenidos en la muestra de ZnO tras realizar 1 y 3 disparos (a 1 Hz) para dos de las fluencias empleada.

IV.I.II. Análisis en profundidad de una muestra multi-capa

Este apartado tiene por objetivo evaluar el potencial de la técnica LA-ICP-MS para el análisis cualitativo en profundidad de una muestra formada por varias capas. En concreto, la muestra empleada en este estudio es un material empleado en dispositivos fotovoltaicos que consta de las siguientes capas: contacto metálico, CdTe (2,5 μm), CdS (100 nm) y F-SnO₂ (400 nm) depositadas sobre un sustrato de vidrio (Figura 17).

Con el objetivo de conseguir el mínimo arrancado por pulso, se trabajó con la fluencia más baja disponible (1,03 Jcm^{-2}). Sin embargo, el hecho de trabajar con fluencias tan bajas puede acentuar los efectos de fraccionamiento así como inducir un arrancado no homogéneo en la muestra. Por ello, fue necesario controlar que la forma de los cráteres era adecuada (fondos planos y paredes perpendiculares a los mismos) con la ayuda del perfilómetro.

En la Figura 20 se muestran los perfiles cualitativos en profundidad obtenidos fijando la frecuencia de disparo a 10 Hz y realizando cráteres con dos tamaños diferentes (65 μm y 160 μm de diámetro). Los 30 primeros segundos de análisis se emplearon en medir el fondo que llegaba al ICP-MS. Posteriormente, como vemos en ambos perfiles, se observa la capa de CdTe, la cual se mide haciendo uso de las señales de los isótopos ¹¹¹Cd⁺ y ¹²⁵Te⁺. A continuación, se detecta la capa de CdS, de 100 nm, la cual resolvemos gracias al isótopo ³⁴S⁺. En cuanto al contacto frontal FTO (óxido de estaño dopado con flúor), se monitorizó la señal de ¹¹⁹Sn⁺ debido a que el oxígeno y el flúor son elementos que no podemos medir con este equipo (el plasma se realiza a presión atmosférica por lo que la señal de oxígeno tiene un fondo muy alto, y el flúor

posee un potencial de ionización superior al del Argón, gas plasmógeno). Por último, para la detección del vidrio, se eligió el sodio como elemento representativo.

En ambos casos se distinguen las distintas capas que conforman la muestra. Sin embargo, en ninguno de ellos obtenemos una buena resolución. La mezcla de la señal proveniente de diferentes capas es más acentuada en el caso del cráter de 160 μm , debido a la mayor cantidad de material arrancado que obtenemos en este caso. Por ello, se optó por fijar el diámetro de spot a 65 μm ya que ofrece un buen compromiso entre resolución y sensibilidad (tamaños de cráter menores fueron evaluados pero al tener una menor cantidad de material ablacionado, la sensibilidad empeora, impidiendo la detección de elementos minoritarios).

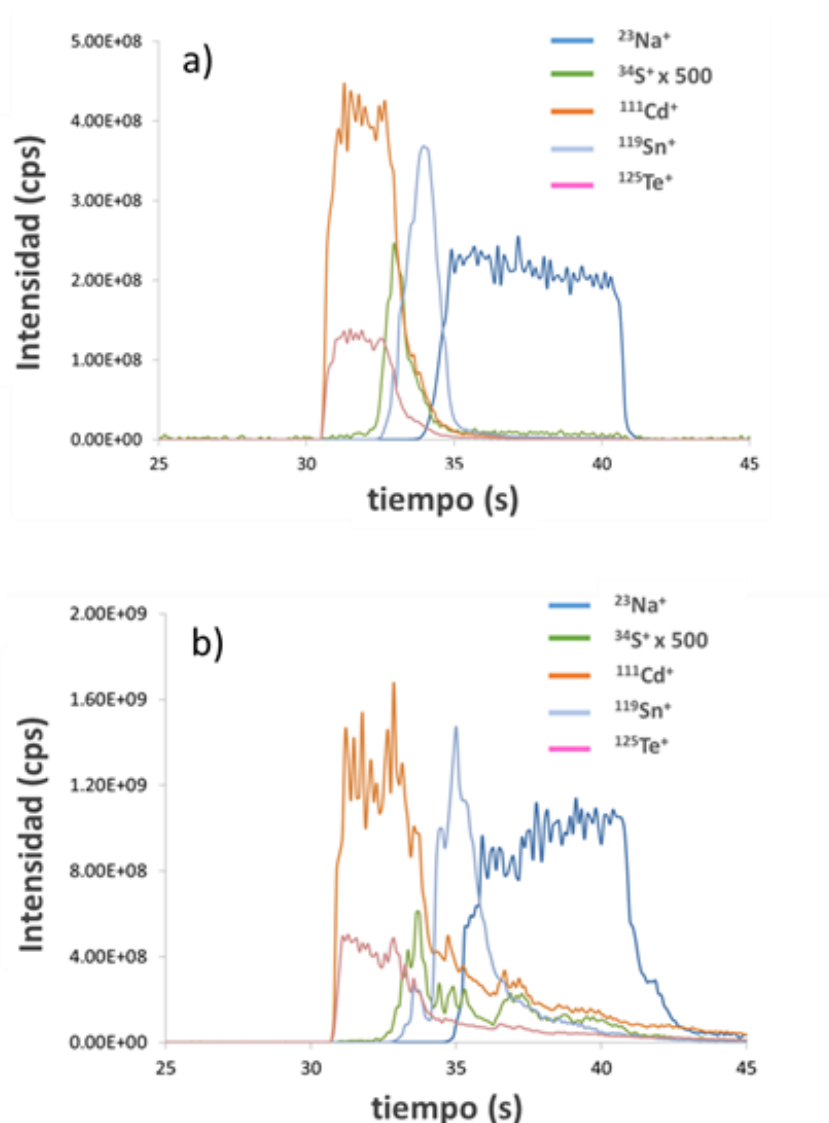


Figura 20. Perfiles cualitativos (cuentas por segundo vs tiempo) obtenidos para la celda fotovoltaica de CdTe a 10 Hz como frecuencia de disparo y con un diámetro de spot de a) 65 μm ; b) 160 μm .

Con el objeto de mejorar dicha resolución, se emplearon menores frecuencias de arrancado para evitar la mezcla del aerosol durante el transporte del mismo hacia el ICP. En la Figura 21 se muestran los perfiles obtenidos para 5Hz y 1Hz con un diámetro de spot de 65 μm .

Comparando ambos, se concluyó que la mezcla de las señales provenientes de distintas capas es menos acusada para la menor tasa de repetición (1Hz). En concreto, se observó que las señales de los iones $^{34}\text{S}^+$ y $^{111}\text{Cd}^+$ no se superponen con el comienzo de la capa de vidrio (Na^+) para el perfil a 1 Hz, mientras que a 5 Hz esta mezcla toma más importancia. Como resultado, se puede concluir que la resolución en profundidad se ve mejorada haciendo uso de frecuencias bajas.

Sin embargo, en el caso de realizar un disparo cada segundo, vemos un perfil compuesto por un conjunto de pulsos debido a la rápida evacuación de la celda. Estas oscilaciones de la señal hacen que el perfil sea complicado de interpretar. Por ello, y con el objeto de visualizar mejor cada una de las capas, se trataron matemáticamente estas oscilaciones integrando cada pulso por separado. El resultado obtenido tras este suavizado matemático se muestra en la Figura 22. Como vemos, cada una de las capas se resuelve satisfactoriamente, pudiendo incluso detectar una capa residual de Molibdeno y Cobre proveniente del contacto metálico posterior, apareciendo el cobre posteriormente como elemento traza en la capa de CdS.

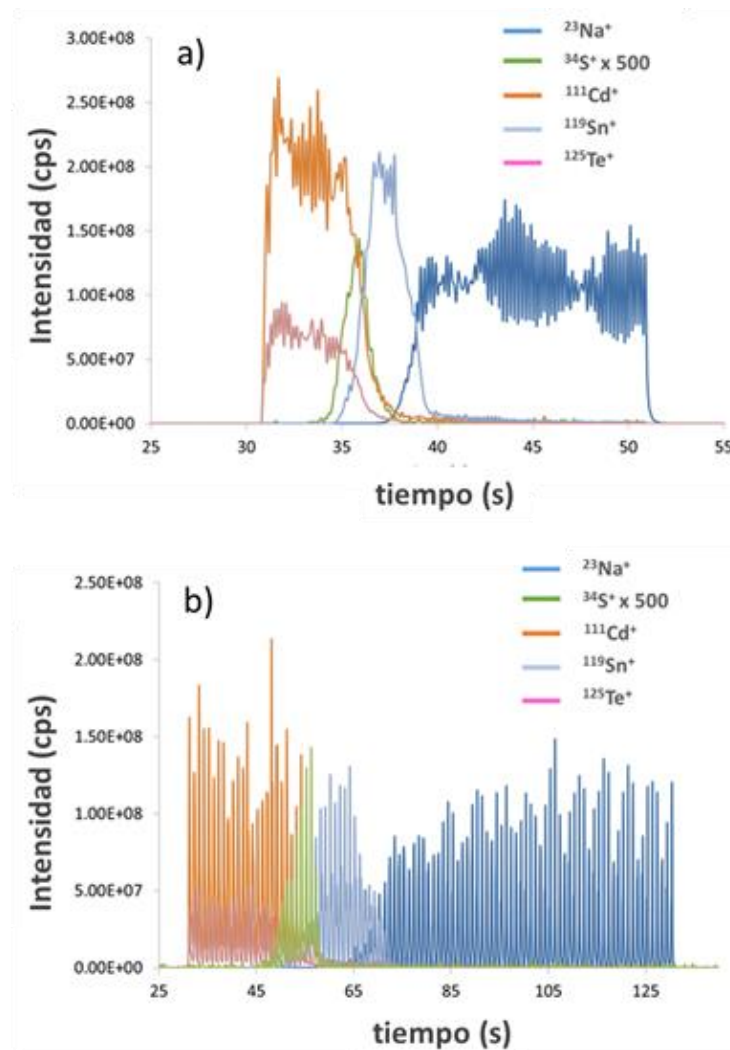


Figura 21. Perfiles cualitativos obtenidos para la celda fotovoltaica de CdTe monitorizando un diámetro de spot de $65\ \mu\text{m}$ y usando una frecuencia de disparo de a) 5 Hz; b) 1 Hz.

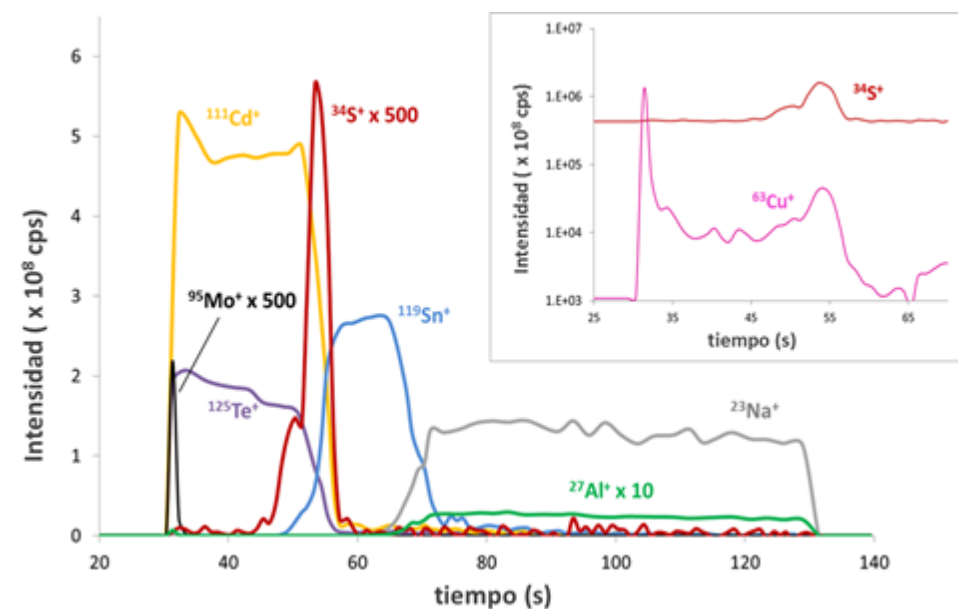


Figura 22. Perfil cualitativo obtenido para la celda fotovoltaica de CdTe realizando un análisis a 1 Hz y con un diámetro de spot de 65 μm (Figura 21 b) y aplicando un posterior suavizado matemático. En el recuadro se representa la señal de un elemento traza: el cobre.

Con la intención de validar estos perfiles obtenidos mediante LA-ICP-MS, se comparan con los obtenidos para la mismas muestras utilizando dos de las técnicas mejor asentadas en este campo: las descargas luminiscentes acopladas a espectrometría de masas mediante un analizador de tiempo de vuelo (GD-ToF-MS) y espectrometría de masas por iones secundarios (SIMS). En la Figura 23 se muestran dichos perfiles ¹⁸.

Como vemos, los resultados obtenidos haciendo uso de la técnica LA-ICP-MS están en concordancia con los obtenidos por GD-MS y SIMS, lo cual reafirma el potencial de la técnica para proporcionar análisis rápidos con una relativa alta resolución en profundidad. Sin embargo, el uso de bajas tasas de arrancado y pequeños *spots*, da lugar al arrancado de muy poco material. En este sentido, el uso de analizadores de masa secuenciales como es el cuadrupolo (Q), limita el número de elementos que pueden ser monitorizados debido a los conocidos *spectral skew problems* ⁵⁴. Por tanto, trabajar con analizadores más rápidos como el tiempo de vuelo (TOF) mejoraría las capacidades multielementales de la técnica.

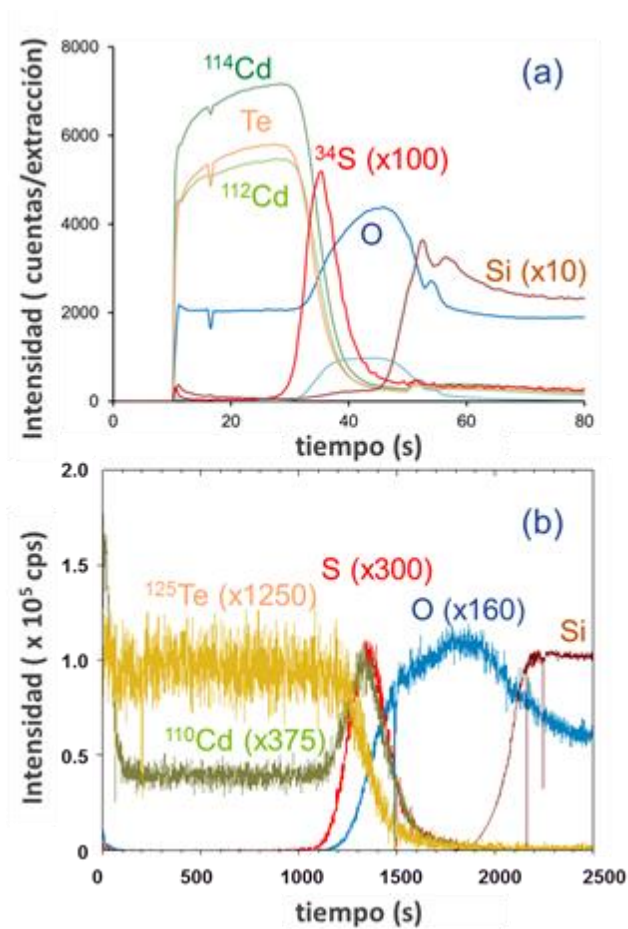


Figura 23. Perfiles cualitativos obtenidos para la célula fotovoltaica de CdTe usando: a) descargas luminiscentes pulsadas acopladas a espectrometría de masas; b) espectrometría de masas por iones secundarios ¹⁸.

IV.I.III. Estudio de la forma y morfología de los cráteres inducidos

Comprobar una buena forma de cráter es indispensable en la puesta a punto de un método en cualquier técnica de análisis directo de sólidos. Por ello, en nuestro caso, se confirmó que cada uno de los cráteres realizados contaba con una forma adecuada. En concreto, en la Figura 24 se muestran los perfiles de los cráteres medidos tras realizar diferentes números de disparos, utilizando tanto un cráter de 65 μm como de 160 μm .

Como era de esperar, la tasa de penetración es función del número de disparos realizados. Sin embargo, no tiene una dependencia con el tamaño del spot. Tras 10 disparos nos encontramos en la mitad de la capa de CdTe (1,2 μm), tras 22 disparos alcanzamos una profundidad media de 2,5 μm y estamos en la capa de CdS; y por último, cuando penetramos unas 3 μm , ya se ha alcanzado la capa de FTO. Analizando en detalle estos resultados y considerando un arrancado homogéneo en cada capa, podríamos ser capaces de cuantificar el espesor exacto de cada recubrimiento, aunque éste no es el objetivo principal de este trabajo.

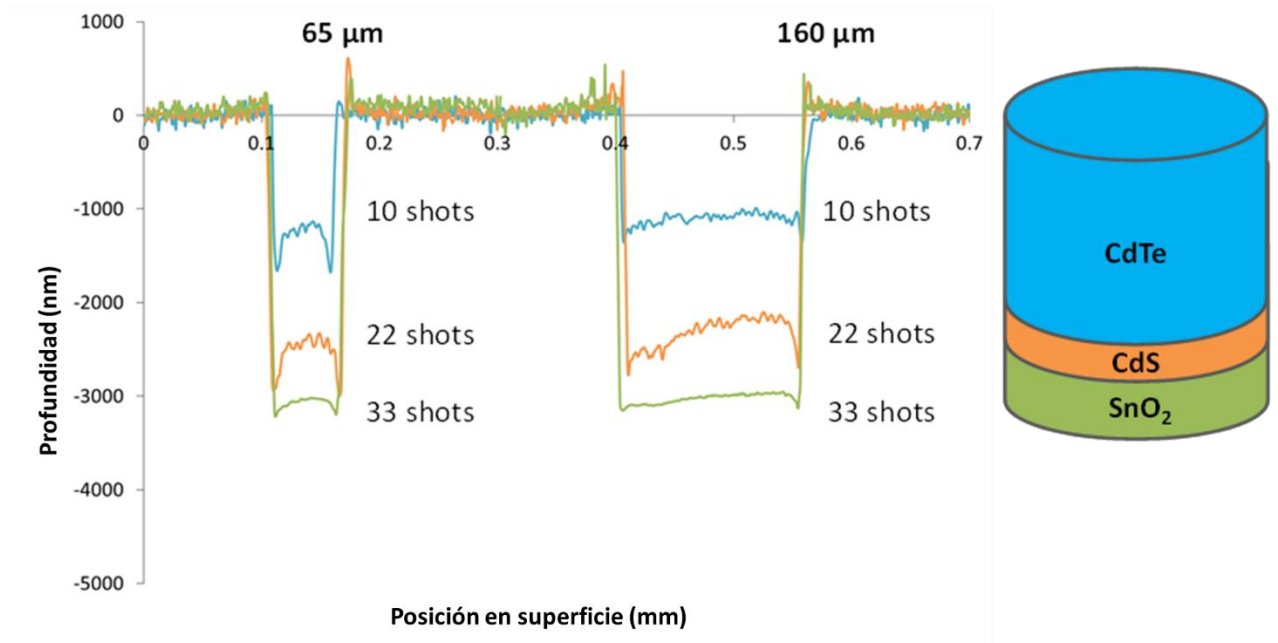


Figura 24. Perfiles de los cráteres obtenidos con ayuda de un perfilómetro sobre la muestra de CdTe tras realizar diferente número de disparos (10, 22 y 33 disparos en concreto). Este número de disparos fue seleccionado para asegurarnos estar en la capa deseada.

Por otro lado, la Figura 25 muestra las imágenes obtenidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM) sobre las superficies de los cráteres de 160 μm de la Figura 24. Como vemos, se partía de una superficie típica de un metal, con estructura granular. En concreto, a través de la medida del tamaño y forma de los granos, se podría investigar la orientación del arreglo atómico, que a su vez está muy relacionado con las propiedades que presente dicho metal. Una vez el material ha sido ablacionado y nos encontramos sobre la capa de CdTe, dicha estructura granular desaparece, y vemos el resultado del proceso de fundido del material en el plasma. La rugosidad media de dicha capa disminuye con respecto a la obtenida en la superficie de la muestra (Tabla 4), y se mantiene en la siguiente de las capas (CdS). Sin embargo, al llegar a la capa FTO (SnO_2 dopado con flúor), la morfología cambia completamente, confirmando así la fuerte dependencia de las propiedades ópticas del material en el proceso de ablación.

CAPA	RMS (nm)
Superficie	90
CdTe	30
CdS	30
FTO	6
Sustrato	6

Tabla 4. Rugosidad medida como la raíz cuadrática media sobre las superficies de la Figura 25.

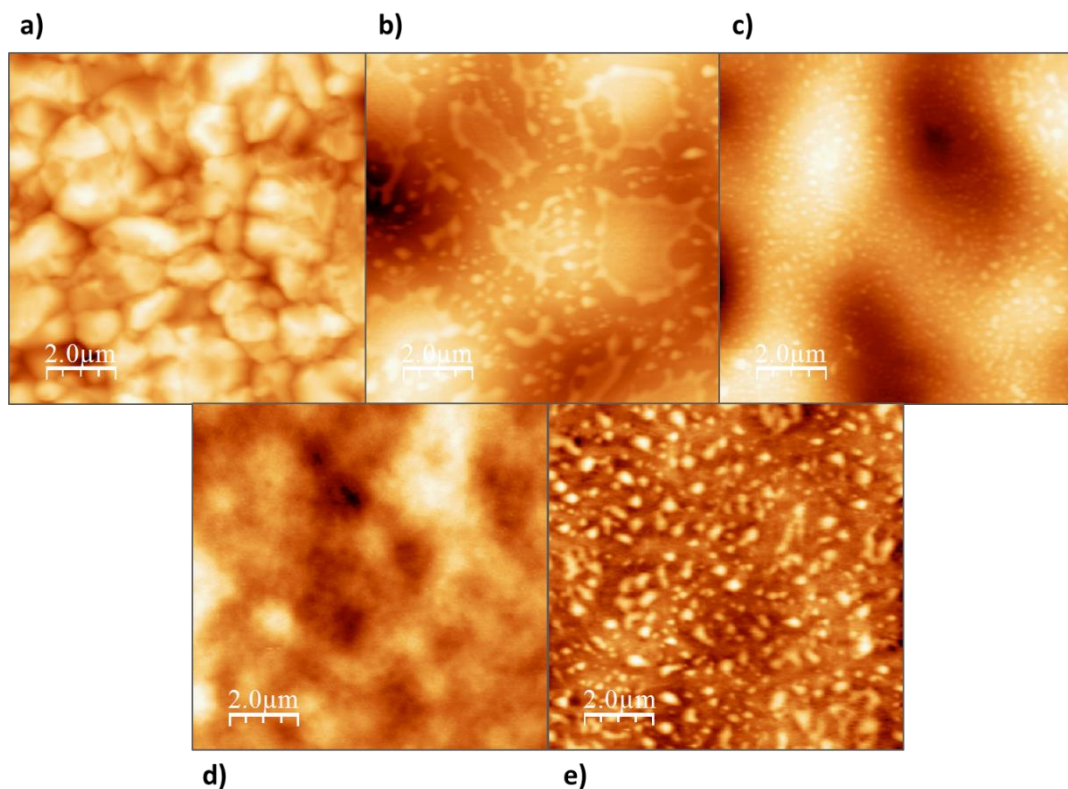


Figura 25. Imágenes obtenidas con el microscopio de fuerza atómica escaneando áreas de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$; a) superficie de la muestra; b) capa de CdTe (tras 10 disparos láser); c) capa de CdS (tras 22 disparos láser); d) capa de SnO_2 (tras 33 disparos láser); e) sustrato (tras 100 disparos láser)

IV.II. Estudio de mejoras para el análisis en profundidad y medida de relaciones elementales e isotópicas

IV.II.I. Estrategias físicas para el suavizado de la señal

Como se ha demostrado en la sección anterior, el uso de bajas frecuencias de arrancado mejora las capacidades de la técnica en cuanto a resolución en profundidad. Asimismo, es bien sabido que el fraccionamiento elemental se minimiza a dichas frecuencias pues se evita un exceso de fundición del material⁵⁵. Sin embargo, debido a los rápidos tiempos de evacuación de la celda, las señales obtenidas a bajas frecuencias son oscilantes y requieren un posterior suavizado matemático. Además, como ya se ha dicho, el hecho de trabajar con analizadores secuenciales trae consigo una serie de problemas conocidos como *spectral skew problems*, entre los que se encuentran los efectos resonantes, que toman gran importancia para bajas frecuencias, añadiendo una gran imprecisión analítica en el cálculo de relaciones elementales e isotópicas⁵⁶.

Este efecto resonante se esquematiza en la Figura 26 y ocurre cuando el tiempo al que tenemos un punto de cada masa medida (*sampling period*) es múltiplo del tiempo entre disparo y disparo. En el ejemplo de la Figura 26 se suponen 5 isótopos a medir (con un tiempo de integración de cada uno de ellos de 100 ms, de tal manera que cada 500 ms, *sampling period*,

tenemos un punto para cada masa). Si la frecuencia fuese de 1 Hz (el tiempo entre disparo y disparo fuese 1 segundo), estaríamos midiendo cada elemento en el mismo punto del perfil temporal del láser (Figura 26 a), lo cual hace que algunos elementos se vean sobreestimados (isótopo 1 en la figura) mientras que otros se verían subestimados (isótopo 5 por ejemplo). Mientras que si la frecuencia fuese de 3 Hz, y así entre pulso y pulso pasasen 0,33 s, cada masa se vería favorecida y desfavorecida a lo largo de los diferentes pulsos (Figura 26 b), obteniendo así resultados más precisos.

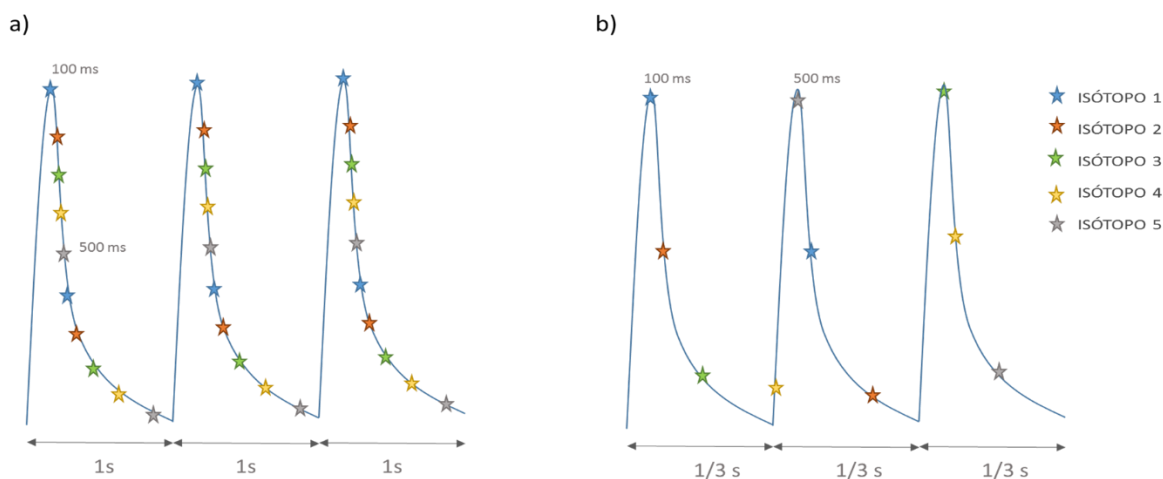


Figura 26. Esquema del conocido "efecto resonante" entre el láser y el ICP-MS. Cuando el tiempo entre disparos es múltiplo del tiempo al que obtenemos un punto de cada isótopo (a) el efecto aparece en el perfil, mientras que si ambos no coinciden, el resultado obtenido es más preciso.

Con el objeto de solucionar estos problemas y poder explotar las ventajas que ofrece trabajar a bajas tasas de repetición, otros autores han desarrollado diferentes dispositivos que buscan un suavizado del aerosol en su camino hacia el ICP. Por ejemplo, Tunheng y Hirata⁵⁵ desarrollaron dos configuraciones distintas (*blaffled type* y *cyclone-type*, ver Figura 27) que, mezclando la señal de los distintos pulsos y reduciendo la onda de choque inducida por el láser, consiguen una señal estable para frecuencias de incluso 2 Hz. Con el uso de los citados dispositivos demuestran además una mejora en la medida de relaciones elementales e isotópicas, viéndose desafortunadamente afectado el tiempo de evacuación de la señal.

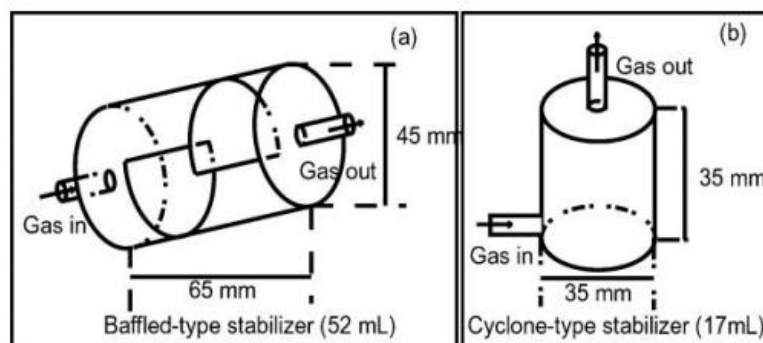


Figura 27. Esquema de las dos configuraciones presentadas por Tunheng y Hirata⁵⁵.

Por otro lado, Z. Hu et al. ⁵⁶ proponen un dispositivo alternativo al anterior, consistente en un tubo de cobre relleno de alambre de acero enrollado (Figura 28). En este caso, el tiempo de decaimiento de la señal no se ve afectado, mejorando la estabilidad de la señal en un factor 11 para 1 Hz.

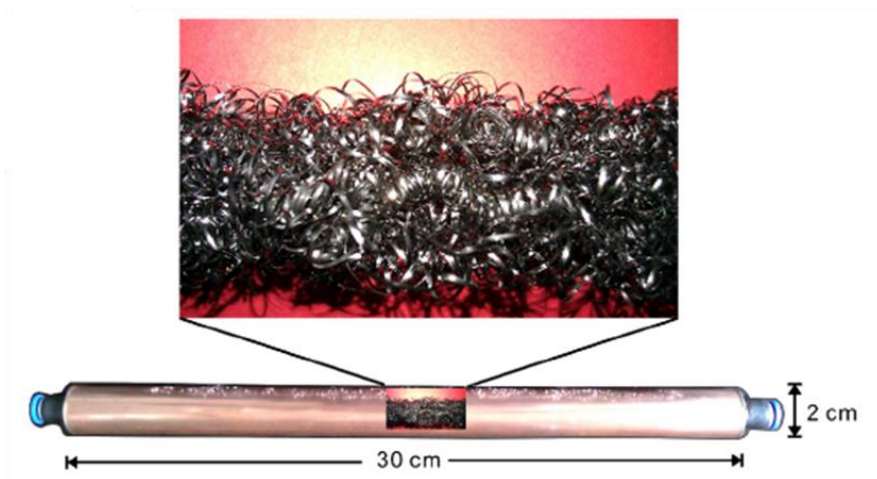


Figura 28. Esquema del dispositivo de suavizado propuesto por Z. Hu et al. ⁵⁶.

Durante el desarrollo de este trabajo, se hizo uso del tercer dispositivo de suavizado disponible, conocido como *squid* ⁵⁷ y desarrollado por *Laurin Technic*. Como vemos en la Figura 29, éste consiste en un tubo (por el cual va transportado el aerosol gracias al carrier gas) que a su vez se divide en diez tubos con diferentes longitudes (optimizadas) para finalmente volverse a unir la señal. De esta forma, tras la recombinación de las distintas porciones de aerosol en una sola línea de nuevo, la señal se ve suavizada.

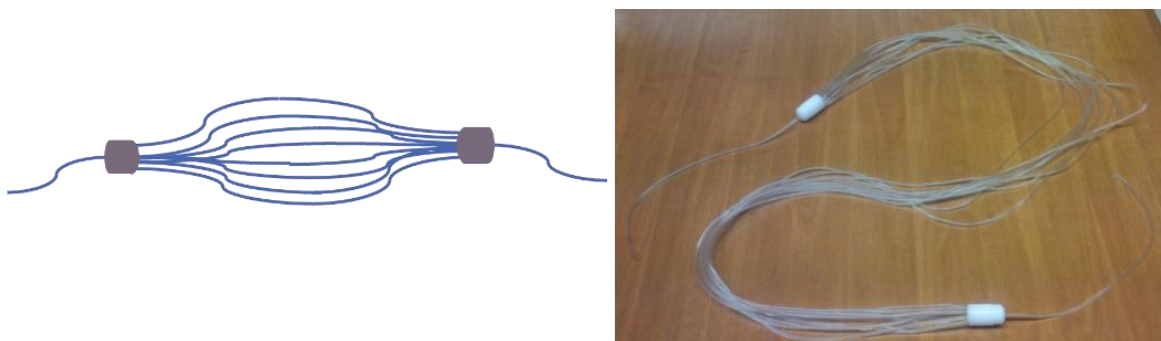


Figura 29. Fotografía y esquema del dispositivo de suavizado conocido como "squid"

Para evaluar el efecto que induce el squid, se realizaron estudios sobre un material de referencia, en concreto, sobre el NIST 612. Se monitorizaron los isótopos ⁴³Ca, ⁸⁸Sr, ¹⁴⁰Ce, ¹⁷⁵Lu, ²³²Th y ²³⁸U y se realizaron líneas de 85µm de diámetro que se barrieron a 5µm/s utilizando una fluencia de 8,58 Jcm⁻². La frecuencia se fue variando, desde 1 a 10 Hz, para visualizar el efecto que tiene el *squid* en cada repetición de disparo.

La Figura 32 y Figura 33 muestran la señal obtenida sobre el vidrio a distintas frecuencias sin y con *squid* respectivamente. Como vemos, incluso a 1 Hz, el dispositivo consigue suavizar la señal que llega al ICP-MS, manteniéndose el número de cuentas detectadas

en el mismo orden de magnitud que en el caso de no utilizar el *squid*, lo cual indica que la pérdida de sensibilidad no es elevada.

Por otra parte, para evaluar la precisión y exactitud del método utilizando el dispositivo de suavizado, se midió la relación elemental $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ para varias frecuencias con y sin *squid*. En la Figura 30 se muestran las desviaciones estándar relativas obtenidas en % para las distintas medidas. A simple vista, se observa una mejora considerable con el uso del *squid*. Dicha mejora toma mayor importancia en el caso de trabajar a bajas frecuencias de disparo. Esto se debe a que, a bajas frecuencias y sin uso de *squid*, el perfil que se obtiene (ver Figura 34 a)) está compuesto por oscilaciones desfasadas para cada analito; es decir, los máximos de intensidad no se alcanzan al mismo tiempo para cada isótopo, invalidando así las relaciones medidas punto a punto. Sin embargo, con el uso del *squid* conseguimos deshacer dichas oscilaciones, obteniendo una señal más estable y pudiendo relacionar las intensidades punto a punto (Figura 34 b)).

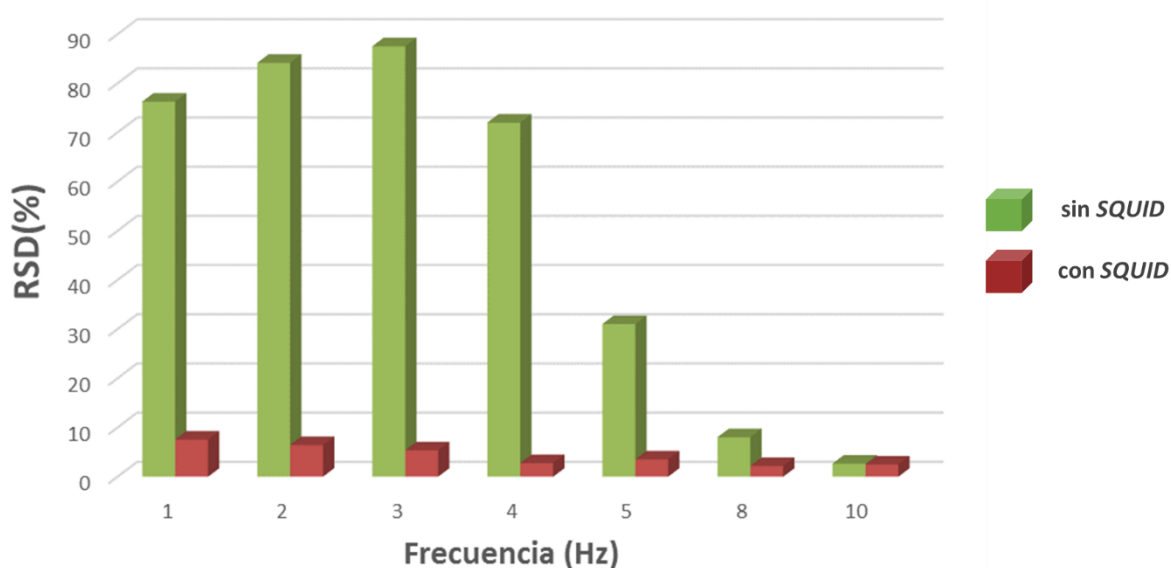


Figura 30. Desviaciones estándar relativas (RSD, en %) obtenidas para la medida de la relación elemental $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ a diferentes frecuencias de disparo con y sin dispositivo de suavizado sobre el material de referencia NIST 612. La fluencia se fijó a $8,58\text{Jcm}^{-2}$, con un diámetro de haz de $85\ \mu\text{m}$ y una velocidad de barrido de $5\ \mu\text{m/s}$.

Con el objetivo de comparar el tiempo de decaimiento de la señal obtenida con y sin *squid*, se ajustó la caída de la intensidad del isótopo $^{238}\text{U}^+$ a una función exponencial en función del tiempo ($y = e^{ax+b}$), siendo a la tasa de evacuación de la señal y por tanto el parámetro a contrastar. En la Figura 31 se muestran los ajustes obtenidos con y sin *squid*. Ambos estudios se realizaron fijando un diámetro de haz de $85\ \mu\text{m}$, velocidad de barrido de $5\ \mu\text{m/s}$, a $8,58\ \text{Jcm}^{-2}$ de fluencia y con una frecuencia de disparo de $10\ \text{Hz}$. Como vemos, la tasa de evacuación de la señal es un orden de magnitud superior en el caso de utilizar el dispositivo de suavizado, por lo que, dependiendo la aplicación, debe haber un compromiso entre suavizado y tiempo de evacuación de la señal.

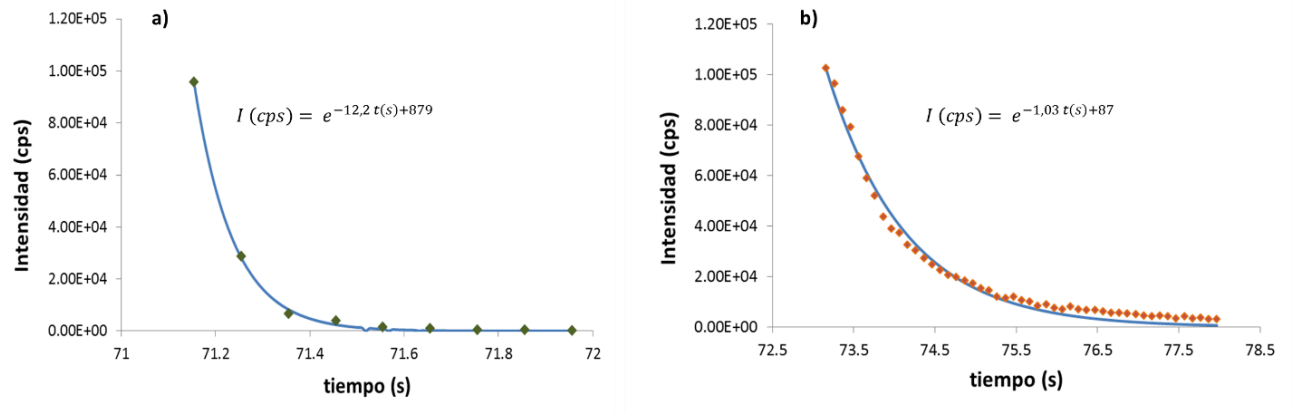


Figura 31. Ajustes exponenciales realizados sobre la caída de las señal del isótopo $^{238}\text{U}^+$ sin squid (a) y con squid (b) para una fluencia de $8,58 \text{ Jcm}^{-2}$ y una frecuencia de 10 Hz.

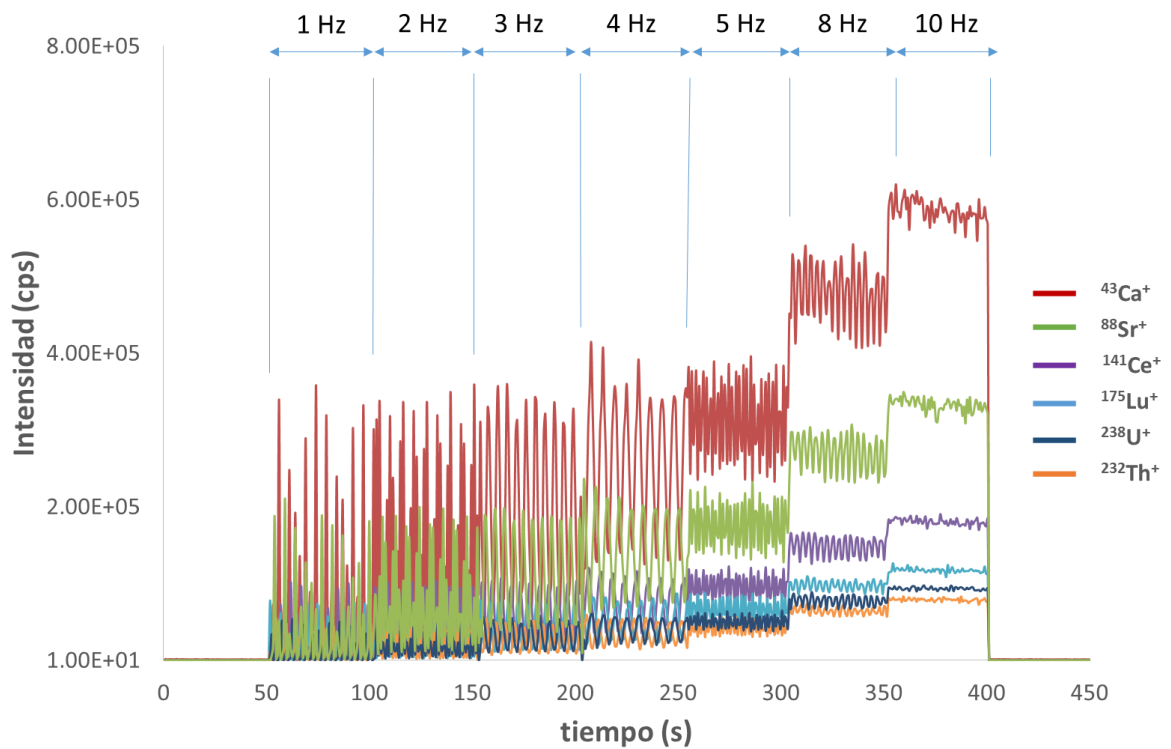


Figura 32. Señal obtenida para los iones $^{25}\text{Mg}^+$, $^{43}\text{Ca}^+$, $^{88}\text{Sr}^+$, $^{140}\text{Ce}^+$, $^{175}\text{Lu}^+$, $^{232}\text{Th}^+$ y $^{238}\text{U}^+$ obtenido para el análisis del material de referencia NIST 612 manteniendo la fluencia, velocidad de barrido y tamaño de spot fijos ($8,58 \text{ Jcm}^{-2}$, $5 \mu\text{m/s}$ y $85 \mu\text{m}$ respectivamente) y variando la frecuencia de 1 a 10 Hz.

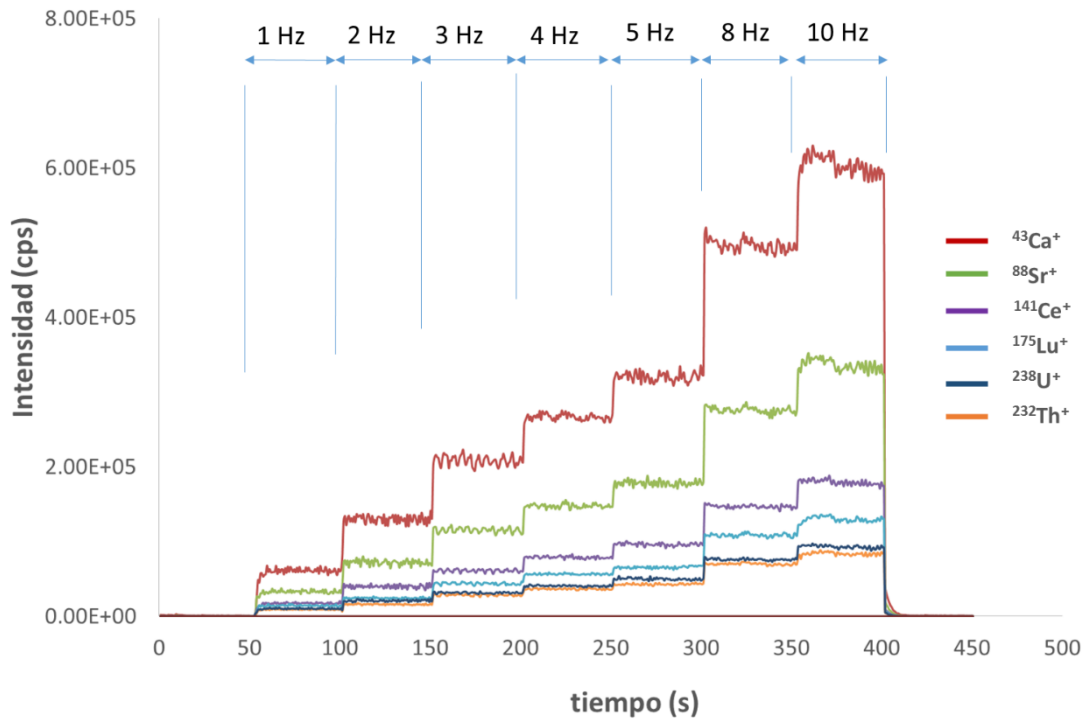


Figura 33. Estudio idéntico al de la Figura 32 pero haciendo uso del "squid" como dispositivo de suavizado.

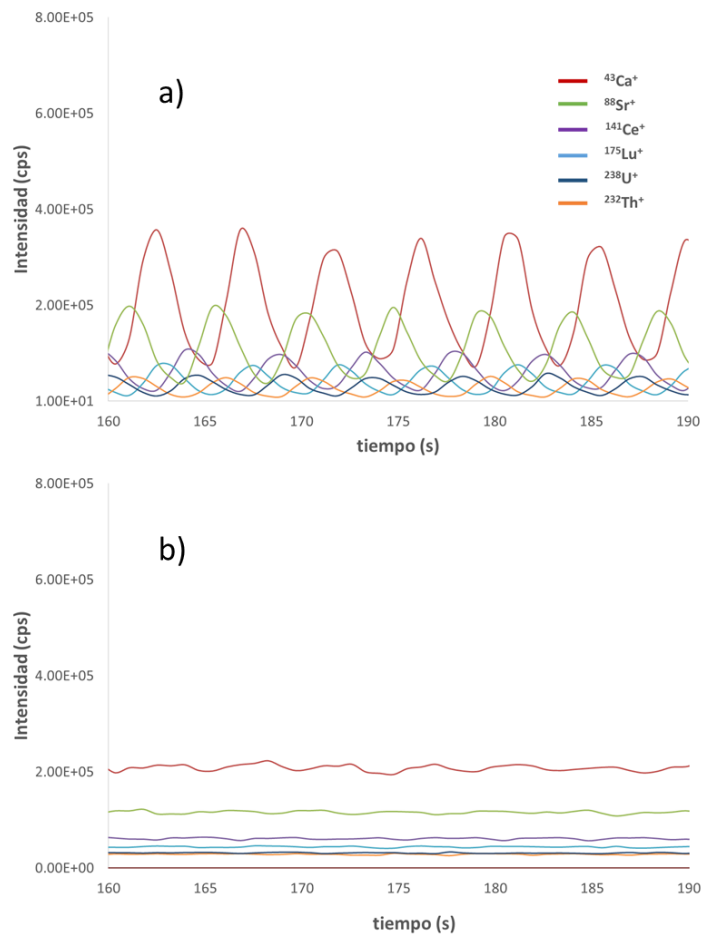


Figura 34. Zooms a la Figura 32 (a) y a la Figura 33 (b) en el tramo en que la frecuencia de disparo es 3 Hz. Como vemos, en el caso de contar con el squid (b) las oscilaciones que veíamos sin él se suavizan por completo.

Por otra parte, se evaluó el dispositivo sobre la muestra multi-capas de CdTe. En concreto, la Figura 35 muestra el perfil cualitativo en profundidad que se obtiene fijando el diámetro de spot en 65 μm , una fluencia de 1.03 Jcm^{-2} y monitorizando una frecuencia de 1 Hz. Comparando con el obtenido sin *squid* (Figura 21 b) vemos cómo, aunque todavía quedan oscilaciones, la señal es mucho más estable. En cuanto a la pérdida de sensibilidad, ésta no llega a ser de un orden de magnitud, por lo que seguimos siendo capaces de resolver tanto el Molibdeno como el Cobre.

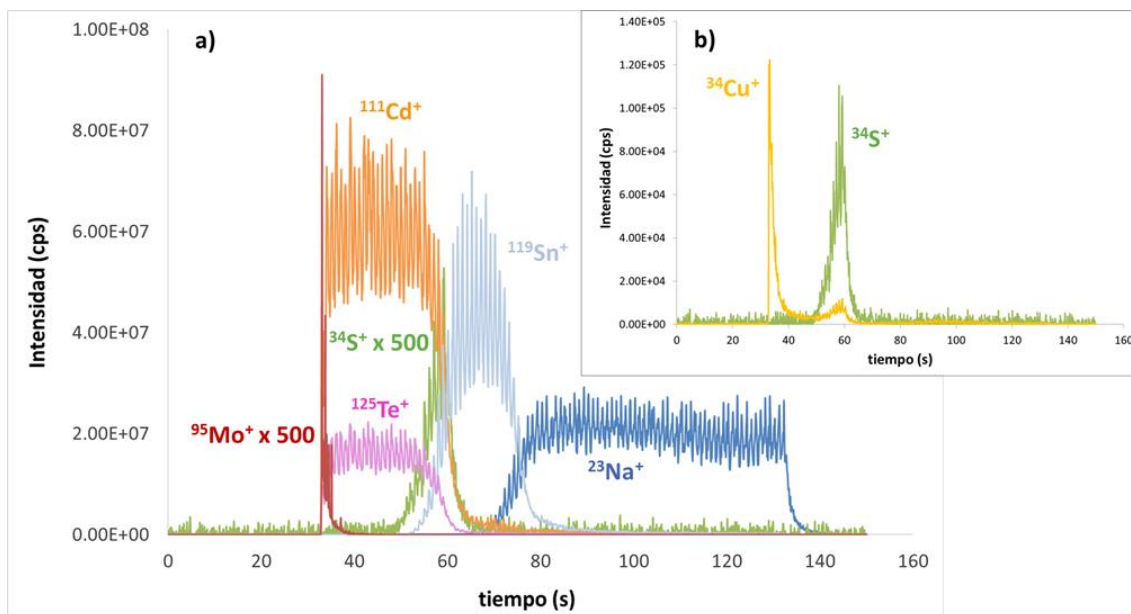


Figura 35. Perfil cualitativo en profundidad obtenido para la celda fotovoltaica de CdTe monitorizando un diámetro de spot de 65 μm , usando una frecuencia de disparo de 1 Hz y utilizando el squid como dispositivo de suavizado.

IV.II.II. Desarrollo de nuevos dispositivos de suavizado de la señal

En este estudio, se investiga el desarrollo de un novedoso dispositivo de suavizado para los análisis mediante LA-ICP-MS. En concreto, se busca un suavizado de la señal gracias a la incorporación de nuevos flujos de gases inertes que retengan y mezclen el aerosol en su camino hacia el ICP.

Gracias al software *SolidWorks 2014*, se han llevado a cabo dos diseños diferentes basados en el mismo principio. En la Figura 36 y Figura 37 se muestran vistas tridimensionales de ambas piezas, cuyos planos se encuentran en el Anexo I.

El aerosol, transportado por Helio, se incorpora en las piezas por la entrada [1] señalada en las figuras, gracias al acople del tubo de poliuretano en el orificio de dichas entradas. A continuación, y de la misma manera, se incorporan cuatro nuevos flujos de gas por las entradas [2-5]. En el diseño de las piezas se ha optado por fijar un diámetro interno menor para los nuevos flujos con el fin de evitar que las partículas del aerosol tiendan a desviar su camino por estas nuevas vías. Por último, la salida [6] es la que, de nuevo conectada a tubo de poliuretano,

transporta hacia el ICP el resultado de la mezcla de los distintos flujos de gas inerte con el aerosol. Por otra parte, en las vistas de sección transversal, se pueden observar cavidades en los brazos de cada pieza. Estas se diseñaron para dar hueco a juntas tóricas (*o-rings*) de forma toroidal, que aseguren una buena estanqueidad del fluido.

La diferencia principal de ambos los diseños es la dirección en la se anexionan los flujos adicionales de gas. En el primero de ellos (Figura 36), los cuatro flujos se añaden en cuatro direcciones perpendiculares a la del flujo principal y en diferentes puntos de la trayectoria. Por su parte, en la segunda (Figura 37), se obstaculiza aún más el paso del aerosol al inyectar cuatro flujos simétricos en su contra (a 45° de la dirección principal) y en el mismo punto de la trayectoria.

Para la incorporación de los cuatro flujos adicionales, se hará uso de una botella de gas adicional. Por tanto, es necesaria una pieza que permita dividir el flujo que sale por un tubo desde la botella, en cuatro tubos que serán los que se incorporen por las entradas [2-5]. Los planos de dicha pieza, diseñada de la misma forma que las anteriores, se adjuntan en el Anexo I.

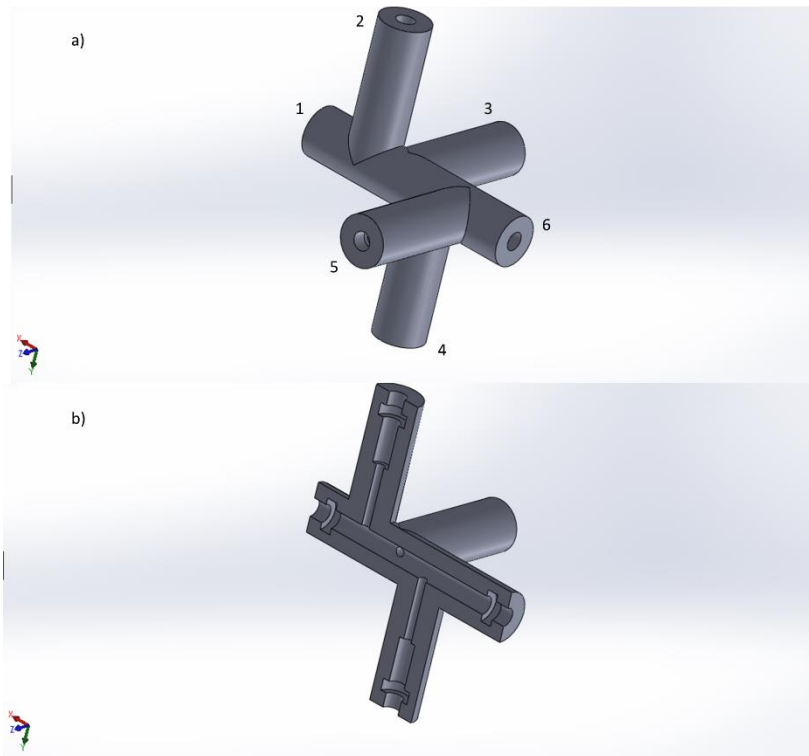


Figura 36. a) vista tridimensional de la pieza 1 (Anexo I); b) corte transversal de la misma.

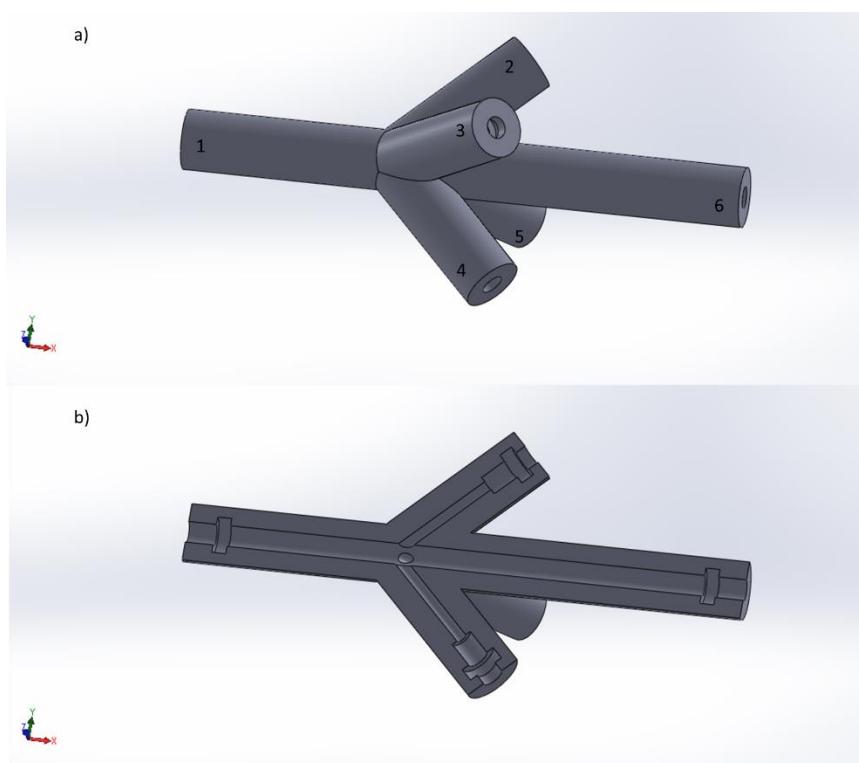


Figura 37. a) vista tridimensional de la pieza 2 (Anexo I); b) corte transversal de la misma.

Durante el diseño de las piezas, y con el propósito de validar los resultados experimentales que se obtuviesen una vez fabricadas las mismas, se llevó a cabo una simulación de los gases gracias al software *Flow Simulation* de *SolidWorks 2014*. En el mismo, se especificaron las condiciones de presión y temperatura a las que las piezas estarían sometidas en un caso real (Tabla 5), las supuestas fuerzas que podrían actuar sobre los flujos que viajasen por el interior de las cavidades, así como los regímenes que podrían seguir los fluidos (laminar o turbulento).

Como se ha dicho, las piezas se diseñaron con el fin de incorporar un gas inerte, sin especificar qué gas en concreto. Para estos estudios previos, se decidió optar por Helio como gas de entrada adicional, aunque en estudios avanzados se pretende extrapolar el estudio a otros como Argón u oxígeno.

Una vez se detalla el gas a introducir, la concentración del mismo y la dirección en la que se incorpora en cada una de las entradas, se establecen los parámetros de malla o tolerancias permitidas en el estudio teórico. En nuestro caso, se estableció además una condición de contorno que asegura que todo el fluido que entra por las entradas [1-5], es evacuado por la salida [6].

Presión	101325 Pa
Temperatura	293,30 K
Intensidad de turbulencia	2 % (mínima)

Tabla 5. Presión, temperatura e intensidad de turbulencia fijadas para las modelizaciones realizadas.

Una vez compilado el programa, el software nos permite visualizar las distribuciones de densidad, temperatura, presión, intensidad de turbulencia y velocidad entre otros.

Como ejemplo de alguno de los estudios obtenidos con la simulación, se muestran en la Figura 38 y Figura 39 las distribuciones de densidad y velocidad del fluido a través de la pieza mostrada en la Figura 37, para diferentes adiciones de Helio por las entradas [2-5] manteniendo un flujo total de 1L/min (puesto que el plasma no podría soportar un mayor volumen de helio)

A medida que aumenta el volumen de Helio introducido, mayor es la densidad de gas en la primera parte del tubo principal, donde se produce la combinación de los fluidos. Sin embargo, para todas las combinaciones monitorizadas se asegura la salida del flujo por la salida [6]. La velocidad de evacuación no se ve afectada por el cambio en la entrada de los flujos al mantener el volumen total constante. Una vez el gas se mezcla y alcanza el punto exacto en que no se ve afectado por un flujo en su contra que lo frene, se dirige hacia la salida. Por tanto, este estudio parece indicar que el Helio que introducimos consigue por una parte, mantener durante un intervalo de tiempo el fluido estancado uniendo distintos pulsos, así como no afectar de manera significativa al tiempo de evacuación de la pieza.

Como límite para ver un cambio en la distribución de los fluidos, hemos supuesto el caso en que el flujo adicional que se inyecta sea mayor que el flujo que proviene de la celda (Figura 39 f)). En concreto, se han fijado 0,19 L/min por cada brazo de la pieza, dejando 0,25 L/min para el gas de transporte desde la celda. Incluso con esas condiciones, el fluido consigue abandonar la pieza por la salida [6], a una velocidad elevada, tras superar la “onda de choque” que se forma al unirse los cinco fluidos. Obviamente, este caso es un mero estudio teórico ya que un flujo de Helio tan bajo desde la celda no lograría extraer correctamente todas las partículas formadas en el proceso de ablación.

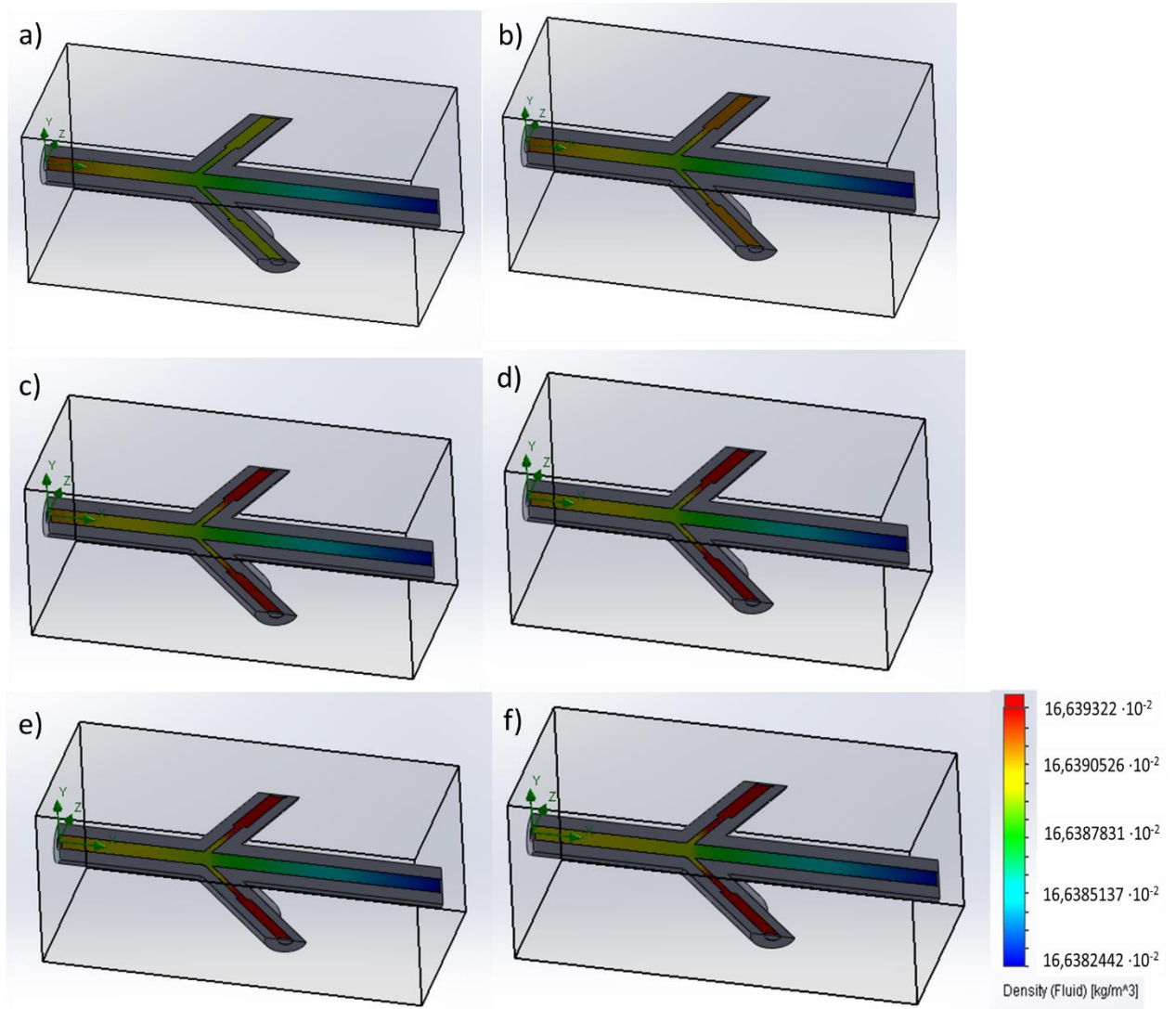


Figura 38. Simulación de la densidad del fluido en función de la concentración de helio que se añade por los cuatro brazos de la pieza: a) 0,03 L/min; b) 0,06 L/min; c) 0,083 L/min; d) 0,1 L/min; e) 0.125 L/min. En todos los casos, el flujo total de Helio introducido en la pieza se mantiene constante en 1L/min, de manera que cuanto mayor es la concentración de Helio añadida por los brazos, menor es el volumen de Helio que viene de la celda de ablación.

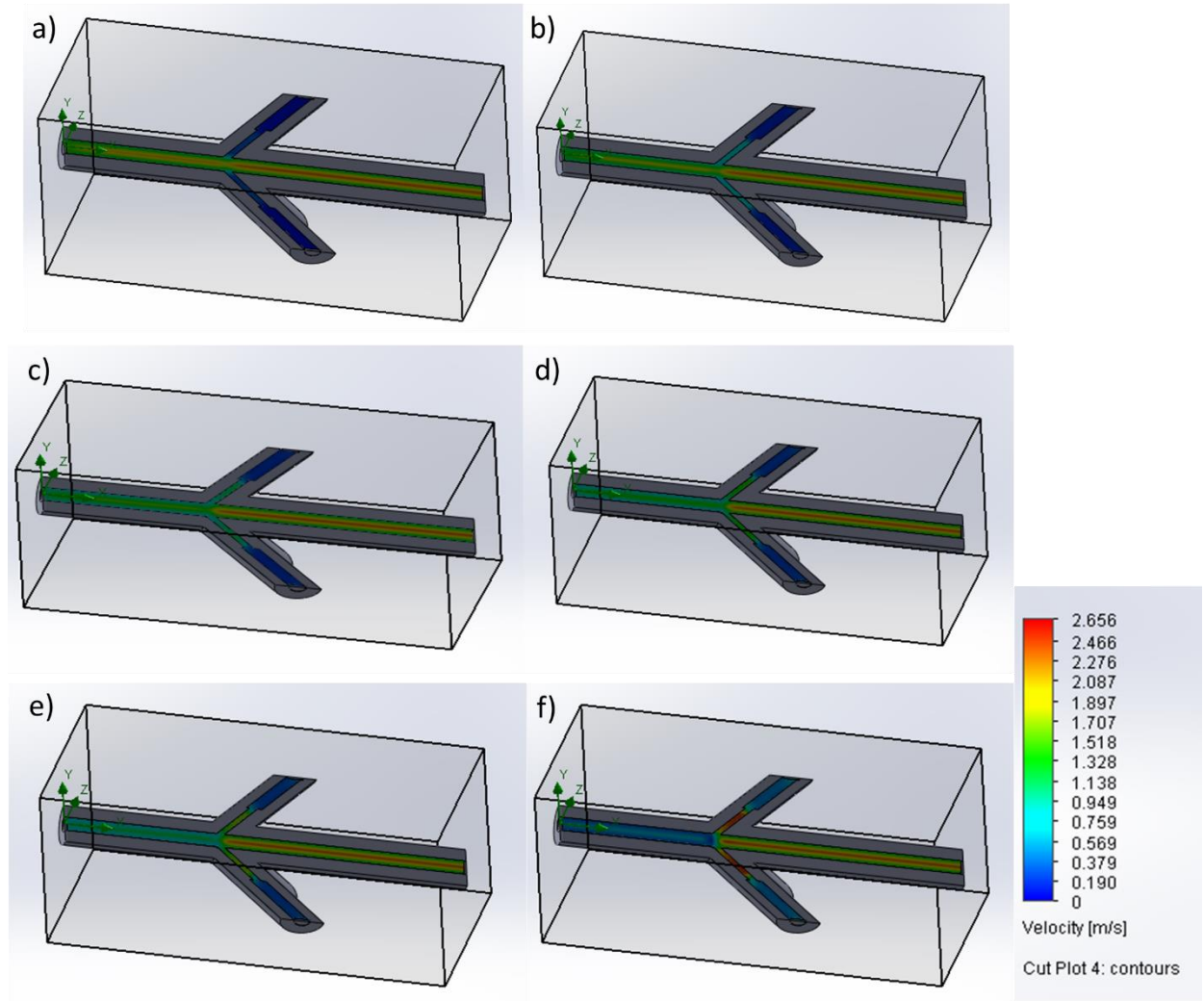


Figura 39. Simulación de la velocidad del fluido en función de la concentración de helio que se añade por los cuatro brazos de la pieza: a) 0,03 L/min; b) 0,06 L/min; c) 0,083 L/min; d) 0,1 L/min; e) 0,125 L/min. En todos los casos, el flujo total de Helio introducido en la pieza se mantiene constante en 1L/min, de manera que cuanto mayor es la concentración de Helio añadida por los brazos, menor es el volumen de Helio que viene de la celda de ablación.

IV.II.III. Diseño de un dispositivo que homogenice la mezcla Ar-He

Actualmente, el láser cuenta con una pieza para la incorporación del carrier gas (Argón) en el flujo de Helio que llega desde la celda de ablación. En la Figura 40 se puede ver una fotografía de dicha pieza de cuarzo.

Con el fin de mejorar la transmisión del flujo y homogeneizar el mismo hasta su llegada al ICP, se optó por diseñar una nueva pieza que mezcle ambos gases inertes de forma coaxial en lugar de introducir el Argón perpendicularmente a la trayectoria del Helio como ocurre en la pieza actual.

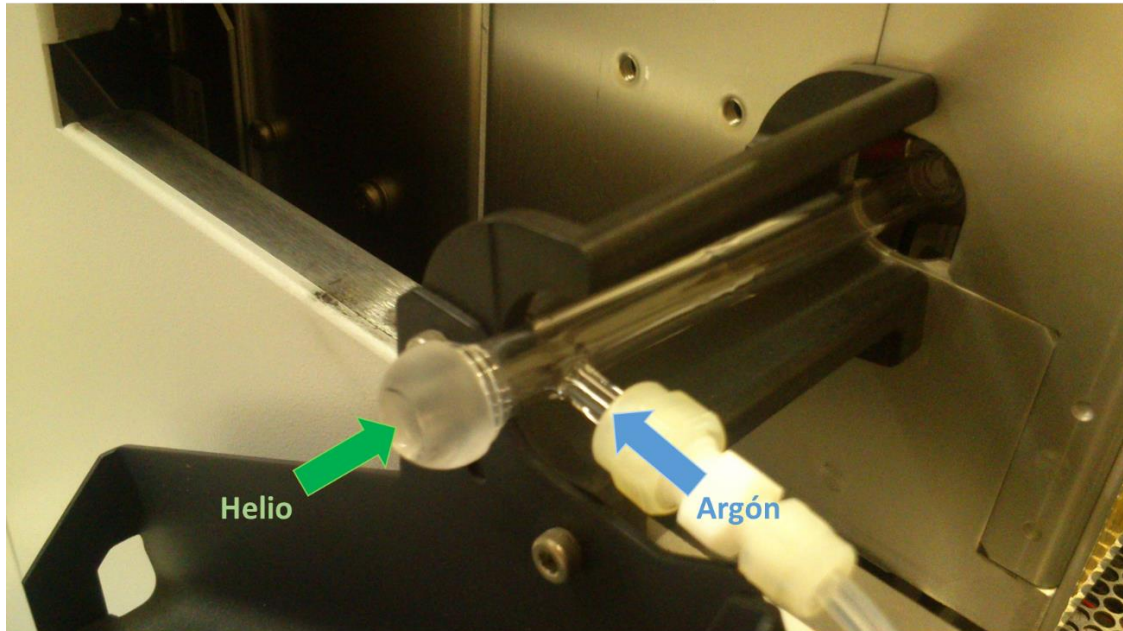


Figura 40. Pieza que introduce el carrier gas (Argón) en el flujo de Helio que viene desde la celda de ablación

En la Figura 41 se representa un esquema del nuevo diseño. El Helio, transportando el aerosol generado con el láser, accede por la entrada [1] de la pieza. Por otra parte, el Argón se introduce por la entrada [2], de manera que se distribuye por el cilindro concéntrico al eje longitudinal para mezclarse con el aerosol en la zona [3] señalada en el esquema.

Para observar las mejoras que pueda inducir esta pieza, se realizó una simulación que muestra las diferencias en cuanto a la distribución de gases y velocidad de fluido entre el nuevo diseño y la configuración actual. El volumen de Helio se volvió a fijar en 1L/min, mientras que para el flujo de Argón se monitorizaron 0,7L/min al ser el *carrier* óptimo en el equipo LA-ICP-MS con el que trabajamos

A simple vista, la Figura 42 muestra una mezcla más homogénea, sin uniones de flujo turbulentas para el diseño coaxial. Por otra parte, y aunque la velocidad a la que los gases abandonen la pieza sea algo menor para la nueva pieza (ver Figura 43), es posible que evitemos que partículas del aerosol queden adheridas a las paredes internas del tubo a causa del impacto del gas Argón cuando éste entra de manera perpendicular al eje longitudinal.

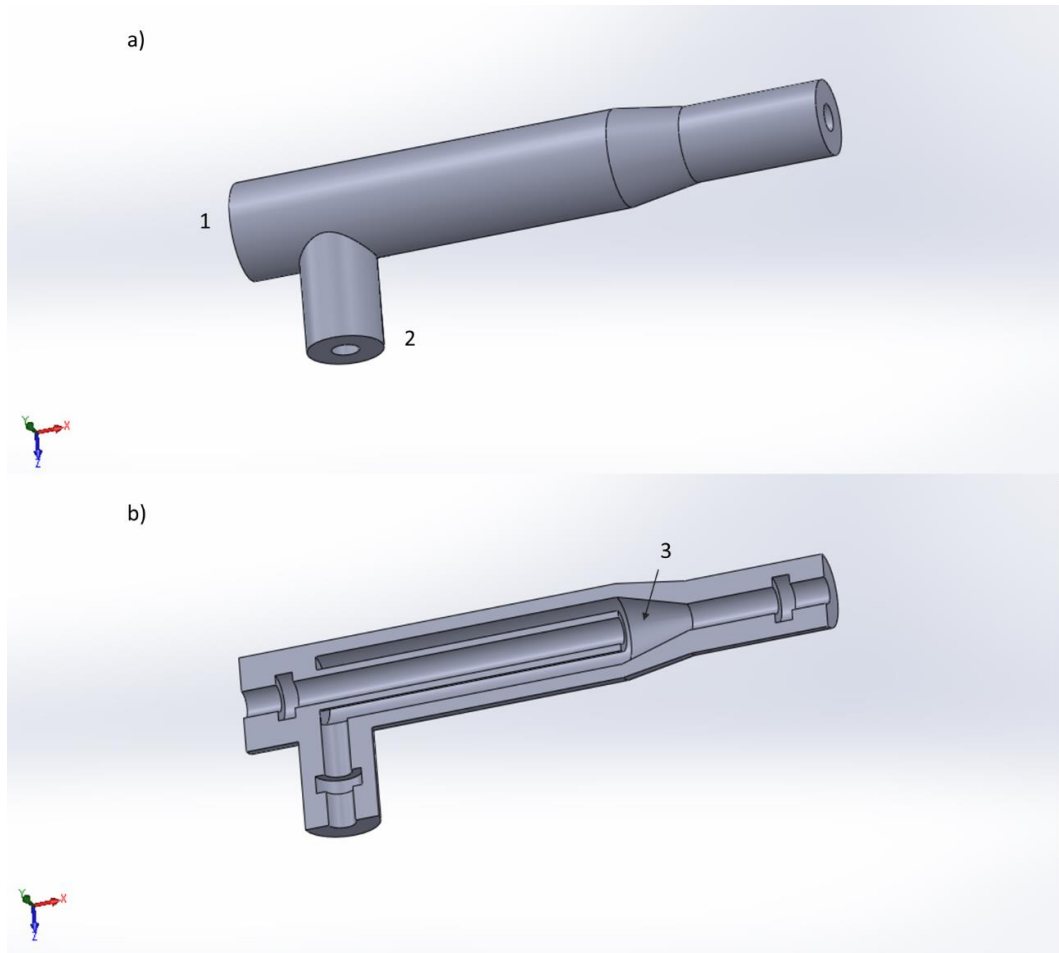


Figura 41. a) vista tridimensional de la pieza 3 (Anexo I); b) corte transversal de la misma.

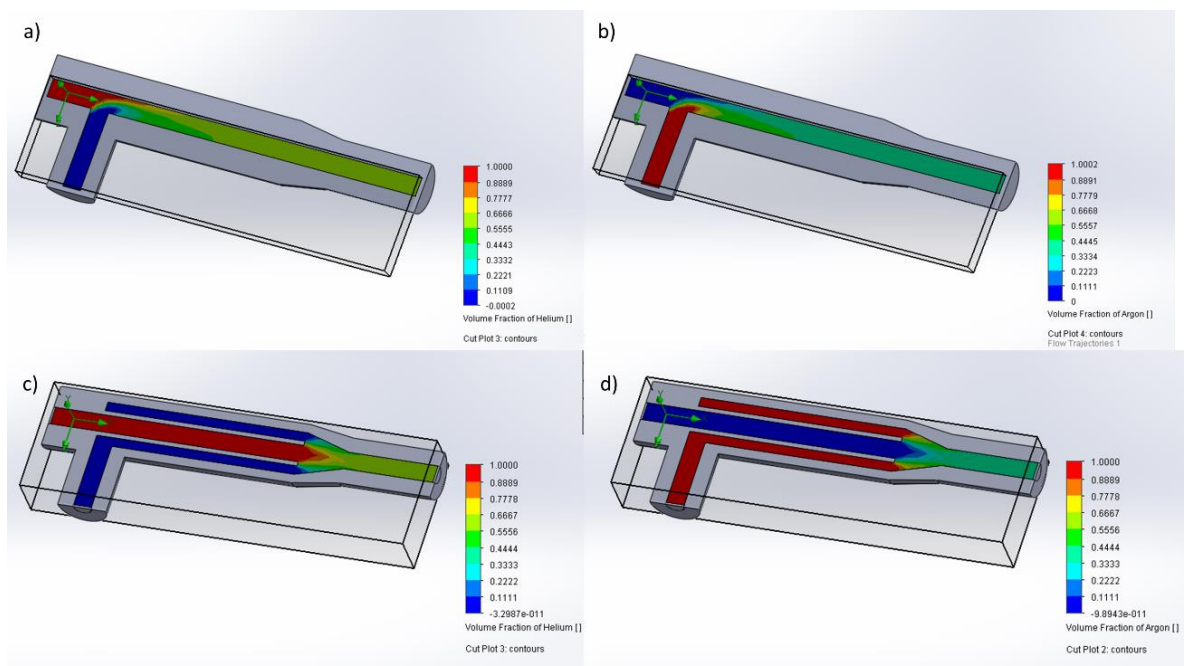


Figura 42. Distribución de los volúmenes de Helio y Argón para la pieza en su configuración actual (a y b respectivamente) y para el nuevo diseño coaxial (c y d respectivamente).

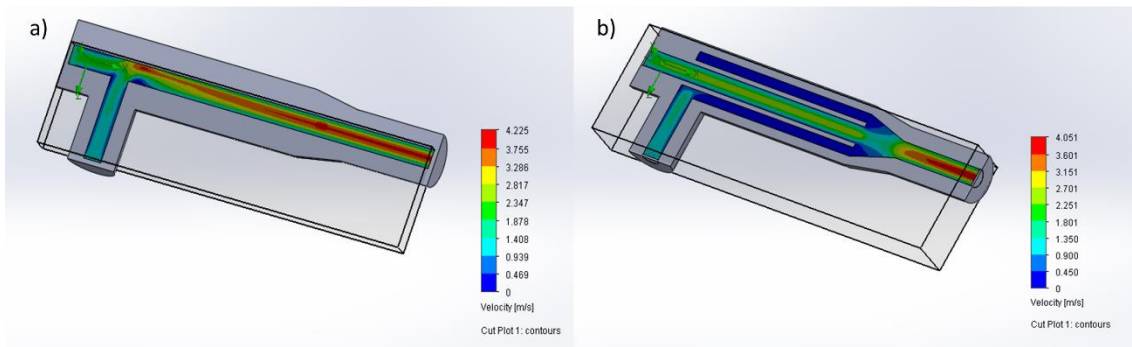


Figura 43. Distribución de velocidad para la configuración actual (a) y para el nuevo diseño (b).

Una vez realizados los diseños, se construyeron los prototipos previamente descritos mediante tecnologías de fabricación aditiva gracias a la colaboración del Departamento de Fabricación de la Escuela Politécnica de Ingeniería de la Universidad de Oviedo. En concreto, las piezas se fabricaron con una impresora Polyjet 3D basada en la proyección de un fotopolímero en estado líquido sobre una superficie plana de construcción y su posterior curado con radiación ultravioleta. Las capas de polímero se acumulan para crear un modelo 3D con una resolución de capa de 28 μm .

V. Conclusiones

A lo largo de este trabajo fin de Máster se ha evaluado la capacidad de la técnica ns-LA-ICP-QMS para el análisis con resolución espacial de materiales con carácter innovador.

En el primer apartado, se ha demostrado el potencial de la técnica para el análisis con resolución en profundidad. Se ha estudiado la influencia que ejerce la fluencia sobre la tasa de ablación por pulso. Para ello, se ha utilizado una celda fotovoltaica con una capa superficial de 500 nm de espesor de ZnO. Los resultados indican que la tendencia que sigue la fluencia con la penetración alcanzada es logarítmica, obteniendo una mínima penetración por pulso de 50 nm para un cráter bien definido.

Por otra parte, los perfiles cualitativos en profundidad obtenidos sobre una muestra multi-capa (CdTe (2,5 μ m)/ CdS (100nm)/ F-SnO₂(400nm) sobre sustrato de vidrio) fueron medidos satisfactoriamente, permitiendo discriminar capas con un espesor mínimo de 100 nm. Dichos perfiles fueron además validados con los obtenidos para las mismas muestras por otras técnicas de análisis bien asentadas en este campo como son GD-TOF-MS y TOF-SIMS, presentando además las ventajas que LA-ICP-MS ofrece respecto a éstas en cuanto a rapidez y flexibilidad en el tamaño y forma de las muestras.

La forma y morfología de los cráteres obtenidos sobre el dispositivo fotovoltaico de CdTe fueron estudiadas, reafirmando la gran dependencia que tiene la interacción del láser con las propiedades del material ablacionado.

El segundo de los apartados se centra en el estudio de posibles estrategias con las cuales mejorar tanto la resolución en profundidad como la medida de las relaciones elementales/isotópicas. En concreto, se ha probado el uso del "squid" como dispositivo de suavizado de la señal cuando las frecuencias de disparo son muy bajas, obteniendo mejoras tanto en estabilidad de la señal como en precisión y exactitud de la medida de relaciones elementales.

Por otro lado, se desarrollan dos nuevos dispositivos de suavizado basados en la mezcla de gases inertes que consigan retener y mezclar el aerosol en su camino desde la celda de ablación a la fuente de ionización. Aunque dichos prototipos han de ser evaluados de manera experimental, los estudios teóricos llevados a cabo muestran un posible suavizado de la señal.

En vistas a una mejora en sensibilidad y transmisión del aerosol al ICP, se ha diseñado también una pieza que mezcla el Helio (gas transportador desde la celda) con el Argón (carrier gas) de forma coaxial, pues hasta ahora ambos se unían de forma ortogonal. De nuevo, la modelización de fluidos nos indica que esta pieza puede llegar a evitar que partículas del aerosol se queden atrapadas en las paredes del tubo de poliuretano, así como una mejor homogeneización de la mezcla.

VI. Trabajos futuros

La presente investigación da lugar a varios trabajos futuros con los que seguir. Por una parte, la inmediata prueba del efecto de las piezas de suavizado y de mezcla de Argón y Helio ya que ésta no ha sido posible para la presentación de esta memoria. Sobre dichas piezas se estudiarán los posibles efectos de mezclar distintos gases inertes, así como una posterior optimización de los diseños si éstos resultan válidos.

Por otra parte, y continuando con la actuación sobre el aerosol generado por la ablación láser, se han realizado estudios preliminares basados en el uso de campos magnéticos para actuar sobre partículas ferromagnéticas que formen parte del aerosol. Así, se estudiará la viabilidad de disminuir o eliminar la presencia de determinados elementos en el aerosol con el objetivo final de lograr cierta “selectividad” en la introducción del aerosol en el ICP.

VII. Referencias

- ¹ Mariani, G.; Wang, Y.; Kaner, R.; Huffaker, D. "Hybrid Solar Cells: Materials, Interfaces, and Devices". *Springer Series in Materials Sciences*. 190 (2014), 357-387.
- ² Markvart, T.; Castañer, L. *Solar Cells: Materials Manufacture and Operation*, Elsevier Science & Technology, Oxford, 2005.
- ³ Voz, C.; Alcubilla, R. "Células solares de heterounión de silicio: alta eficiencia en procesos de fabricación a baja temperatura" *Revista española de física*. 27 (2013).
- ⁴ Wimmer, M.; Bär, M.; Gerlach, D.; Wilks, R.G.; Scherf, S.; Lupulescu, C.; Ruske, F.; Félix, R.; Hüpkes, J.; Gavrila, G.; Gorgoi, M.; Lips, K.; Ebenhardt, W.; Rech, B. "Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment". *Journal of Applied Physics* 107 (2010), 99-101.
- ⁵ Dobson, K.; Visoly-Fisher, I.; Hodes, G.; Cahen, D. "Stability of CdTe/CdS Thin-Film Solar Cells". *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 62 (2000), 295-325.
- ⁶ Martel, A.; Caballero-Briones, F.; Oliva, A.I.; Castro-Rodríguez, R.; Iribarren, A.; Bartolomé-Pérez, P.; Peña, J.L. "Depth profiling study of the CdTe/CdS/ITO/glass heterostructure with AES and GIXRD". *Physica status solidi*, 2000, 220, 261-267.
- ⁷ Barojas, E.; Silva-González, R.; Pantoja-Enríquez, J. "Determination of the interdiffusion coefficient for the CdS/CdTe heterostructure by AES sputter depth profiling". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006), 2235-2240.
- ⁸ Pantoja-Enríquez, J.; Gómez-Barojas, E.; Silva-González, R.; Pal, U. "S and Te interdiffusion in CdTe/CdS hetero junction". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 (2007), 1392-1397.
- ⁹ Rogers, K.D.; Painter, J.D.; Healy, M.J.; Lane, D.W.; Ozsan, M.E. "The crystal structure of CdS-CdTe thin film heterojunction solar cells". *Thin Solid Films*, 339 (1999), 299-304.
- ¹⁰ Wu, X.; Asher, S.; Levi, D.H.; King, D.E.; Yan, Y.; Gessert, T.A.; Sheldon, P. "Interdiffusion of CdS and Zn₂SnO₄ layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells". *Journal of Applied Physics*, 89 (2001), 4564-4569.
- ¹¹ Boieriu, P.; Sporken, R.; Adriaens, A.; Xin, Y.; Browning N.D.; Sivananthan, S. "SIMS and XPS characterization of CdS/CdTe heterostructures grown by MBE". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 161-163 (2000), 975-979.
- ¹² Emziane, M.; Durose, K.; Halliday, D.P.; Romeo, N.; Bosio, A. "SIMS depth profiling of CdTe-based solar cells grown on sapphire substrates". *Thin Solid Films*, 511-512 (2006), 66-70.
- ¹³ Koudriavtseva, O.; Morales-Acevedo, A.; Kudriavtsev, Y.; Gallardo, S.; Asomoza, R.; Mendoza-Perez, R.; Sastre-Hernandez, J.; Contreras-Puente, G. "SIMS depth profiling analysis of halogens in CdTe/CdS/TSO solar cells using Cs₂M⁺ cluster ions". *Applied Surface Science*, 255 (2008), 1423-1426.

¹⁴ Escobar-Galindo, R.; Gago, R.; Lousa, A.; Abella, J.M. "Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques". *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (2009), 494-505.

¹⁵ Gonzalez-Gago, C.; Pisonero, J.; Bordel, N.; Sanz-Medel, A.; Tibbetts, N.J.; Smentkowski, V.S. "Radiofrequency pulsed glow discharge-ToFMS depth profiling of a CdTe solar cell: a comparative study versus time of flight secondary ion mass spectroscopy". *Journal of Vacuum Science Technology*, 31 (2013).

¹⁶ Lobo, L.; Fernandez, B.; Pereiro, R.; Bordel, N.; Demenev, E.; Giubertoni, D.; Bersani, M.; Honicke, P.; Beckhoffd, B.; Sanz-Medel, A. "Quantitative depth profiling of boron and arsenic ultra low energy implants by pulsed rf-GD-ToFMS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011), 542-549.

¹⁷ J. Pisonero, J.; Licciardello, A.; Hierro-Rodríguez, A.; Quirós, C.; Sanz-Medel, A.; Bordel, N. "Minor elements determination and evaluation of diffusion/segregation effects on ultra-thin layers using pulsed-RF-GD-TOFMS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011), 1604-1609.

¹⁸ Pisonero, J.; Bordel, N.; Gonzalez de Vega, C.; Fernández, B.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. "Critical evaluation of the potential of radiofrequency pulsed glow discharge-time-of-flight mass spectrometry for depth-profile analysis of innovative materials". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405 (2013), 5655-5662.

¹⁹ Pisonero, J.; Fernandez, B.; Günther, D. "Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009), 1145–1160.

²⁰ Cuesta, A.; Gémez, G. "Tecnología láser, aplicaciones industriales". 1ª edición, Marcombo, 2011.

²¹ González, E. "El láser: principios básicos". Universidad Santo Tomás, 2003.

²² Günther, D.; Hattendorf, B. "Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry". *Trends in Analytical Chemistry*. 24(3) (2005) 255-265.

²³ Gray, A.L. "Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry". *Analyst*. 110 (1985) 551-556.

²⁴ Guillong, M.; Horn, I.; Günther, D. "A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd: YAG laser for laser ablation ICP-MS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 18 (2003) 1224–1230.

²⁵ Jeffries, T.E.; Jackson, S.E.; Longerich, H.P. "Application of a frequency quintupled Nd: YAG source ($\lambda=213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 13 (1998) 935-940.

²⁶ Pisonero, J.; Günther, D. "Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: fundamentals and capabilities for depth profiling analysis". *Mass Spectrometry Reviews*. 27 (2008) 609–623.

²⁷ Horn, I.; Guillon, M.; Günther, D. "Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LA-ICP-MS". *Applied Surface Science*. 182(1-2) (2001) 91-102.

²⁸ Mank, A.J.G; Mason, P.R.D. "A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 14 (1999) 1143.

²⁹ Huang, Y.; Shibata, Y.; Morita, M. "Micro laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. 1. Instrumentation and performance of micro laser ablation system". *Analytical Chemistry*. 65(21) (1993) 2999-3003.

³⁰ Arrowsmith, P.; Hughes, S.K. "Entrainment and transport of laser ablated plumes for subsequent elemental analysis". *Applied Spectroscopy*. 42(7) (1988) 1231-1239.

³¹ Darke, S.A.; Tyson, J.F. "Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry. A review". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 8(2) (1993) 145-209.

³² Eggins, S.M.; Kinsley, L.P.J.; Shelley, J.M.G. "Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS". *Applied Surface Science*. (1998) 127-129, 278-286.

³³ Kuhn, H.R.; Günther, D. "Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols". *Analytical Chemistry*. 75 (4) (2003) 747-753.

³⁴ Horn, I.; Günther, D. "The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS". *Applied Surface Science*. 207(1-4) (2003) 144-157.

³⁵ Günther, D.; Heinrich, C.A. "Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 14(9) (1999) 1363-1368.

³⁶ Greenfield, Y.S.; Jones, I.L.L.; Berry, C.T. "High-pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources". *Analyst*, vol. 89

³⁷ Douglas, D.J.; Houk, R.S. "Inductively-Coupled Plasma Mass-Spectrometry (ICPMS)". *Progress in analytical atomic spectroscopy*, 8 (1985) 1-18.

³⁸ Nageswara, R.R.; Talluri, M.; Kumar, N. "An overview of recent applications of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in determination of inorganic impurities in drugs and pharmaceuticals". *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 43 (2007) 1-13.

³⁹ Pisonero, J.; Fernandez, B.; Günther, D. "Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 24 (2009) 1145-1160.

⁴⁰ A Primer of 7500 series Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Agilent Technologies.

⁴¹ Koch, J.; Schlamp, S.; Rosgen, T.; Fliegel, D.; Günther, D. "Visualization of aerosol particles generated by near infrared nano and femtosecond laser ablation". *Acta , Spectrochim Part B*. 62 (2007) 20–29.

⁴² González, J.; Mao, X.L.; Roy, J.; Mao, S.S.; Russo, R.E. "Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 17(9) (2002) 1108-1113.

⁴³ García, C.C.; Lindner, H.; Niemax, K. "Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 24(1) (2009) 14-26.

⁴⁴ Figg, D.; Kahr, M.S. "Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry". *Applied Spectroscopy*. 51(8) (1997) 1185-1192.

⁴⁵ Jackson, S.E.; Günther, D. "The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 18(3) (2003) 205-212.

⁴⁶ Fernández, B.; Claverie, F.; Pécheyran, C.; Donard, O.F.X. "Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS". *Trends in Analytical Chemistry*. 26(10) (2007) 951-966.

⁴⁷ Koch, J.; Von Bohlen, A.; Hergenroder, R.; Niemax, K. "Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 19(2) (2004) 267-272.

⁴⁸ Lio, C.; Mao, X.L.; Mao, S.S.; Zeng, X.; Greif, R.; Russo, R.E. "Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass: particulate and ICPMS measurements". *Analytical Chemistry*. 76(2) (2004) 379-383.

⁴⁹ Rodríguez-Castrillón, J.A.; Moldovan, M.; Encinar J.R.; García Alonso, J.I. "Isotope pattern deconvolution for internal mass bias correction in the characterisation of isotopically enriched spikes". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 23 (2008) 318–324.

⁵⁰ Müller, W.; Shelley, M.; Miller, P.; Broude, S. "Initial performance metric of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a low-volume laser-ablation cell", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009), 209-214.

⁵¹ Bauerle, D. "Laser Processing and Chemistry", Springer-Verlag, 2000.

⁵² Stafe, M.; Negutu, C.; Puscas, N.N.; Popescu, I.M. "Pulsed Laser Ablation of Solids". *Romanian Reports in Physics*, 62, 758-770, 2008.

⁵³ Balcaen, L; Lenaerts, J; Moens, L.; Vanhaecke, F. "Application of laser ablation inductively coupled plasma (dynamic reaction cell) mass spectrometry for depth profiling analysis of high-tech industrial materials", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 417-423, 2005.

⁵⁴ Pettke, T.; Heinrich, C.; Ciocan, A.; Günther, D. "Quadrupole mass spectrometry and optical emission spectroscopy: detection capabilities and representative sampling of short transient signals from laser-ablation". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15 (2000) 1149–1155.

⁵⁵ Tunheng, A.; Hirata, T. "Development of signal smoothing device for precise elemental analysis using laser ablation-ICP-mass spectrometry". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 19 (2004) 1149–1155.

⁵⁶ Hu, Z.; Liu, Y.; Gao, S.; Xiao, S.; Zhao, L.; Günther, D.; Li, M.; Zhang, W.; Zong, K. "A "wire" signal smoothing device for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis". *Spectrochimica Acta Part B*. 78 (2012) 50-57.

⁵⁷ Müller, W.; Shelley, M.; Miller, P.; Broudec, S. "Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 24 (2009) 209-214.

Anexo I

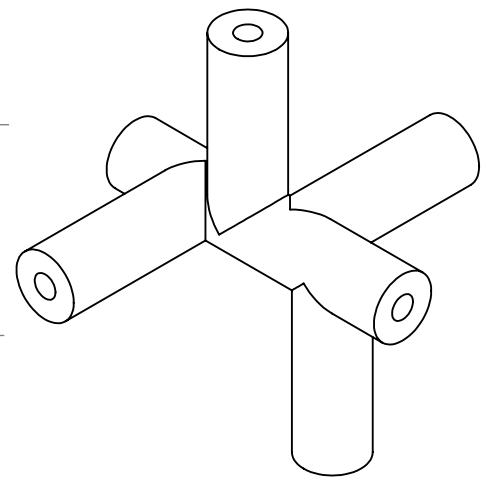
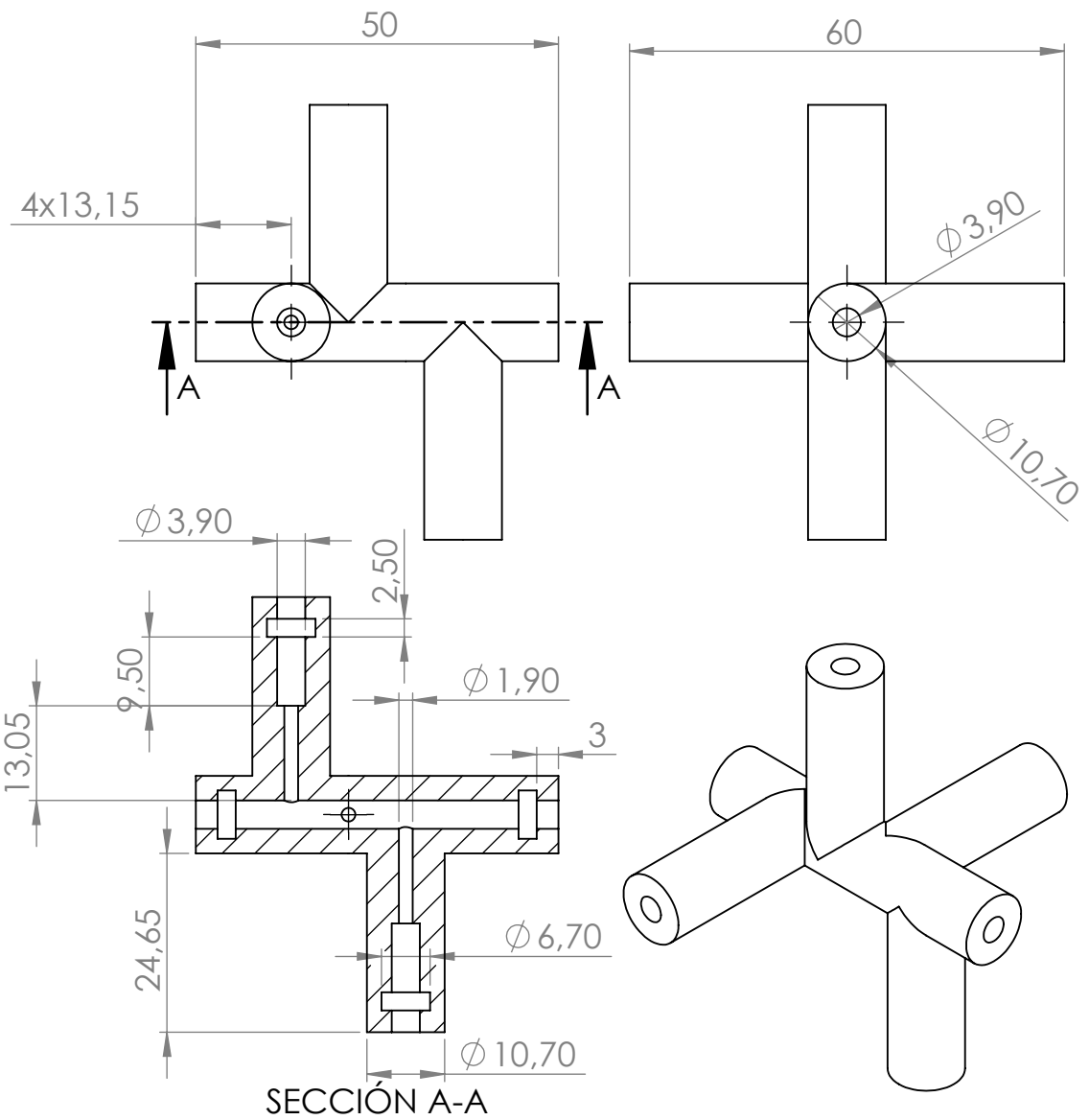
A

B

C

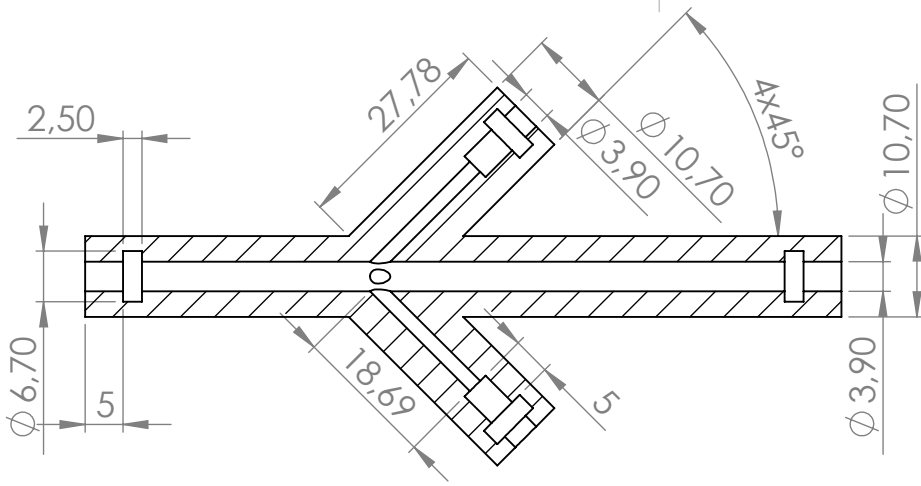
D

E



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
DIBUJ.		FIRMA		FECHA		TÍTULO:			
VERIF.									
APROB.									
FABR.									
CALID.				MATERIAL:		N.º DE DIBUJO		Pieza1	
						ESCALA:1:1		A4	
				PESO:		ESCALA:1:1		HOJA1 DE 1	

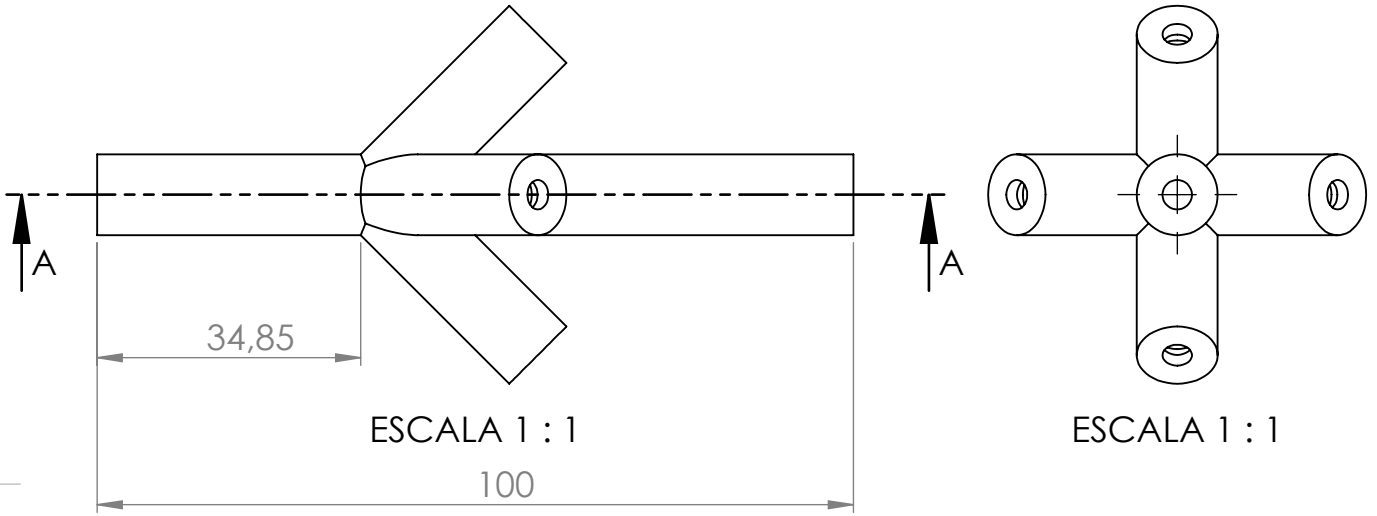
A



B

SECCIÓN A-A
ESCALA 1 : 1

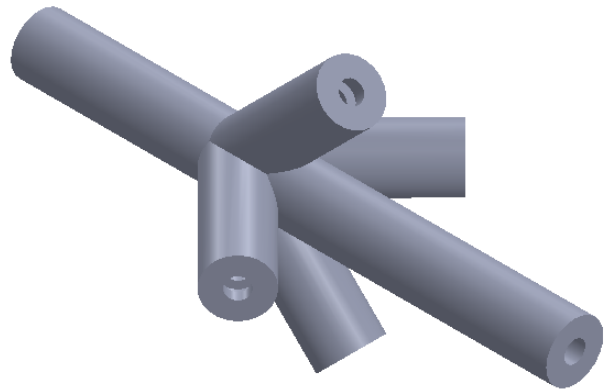
C



ESCALA 1 : 1

ESCALA 1 : 1

D



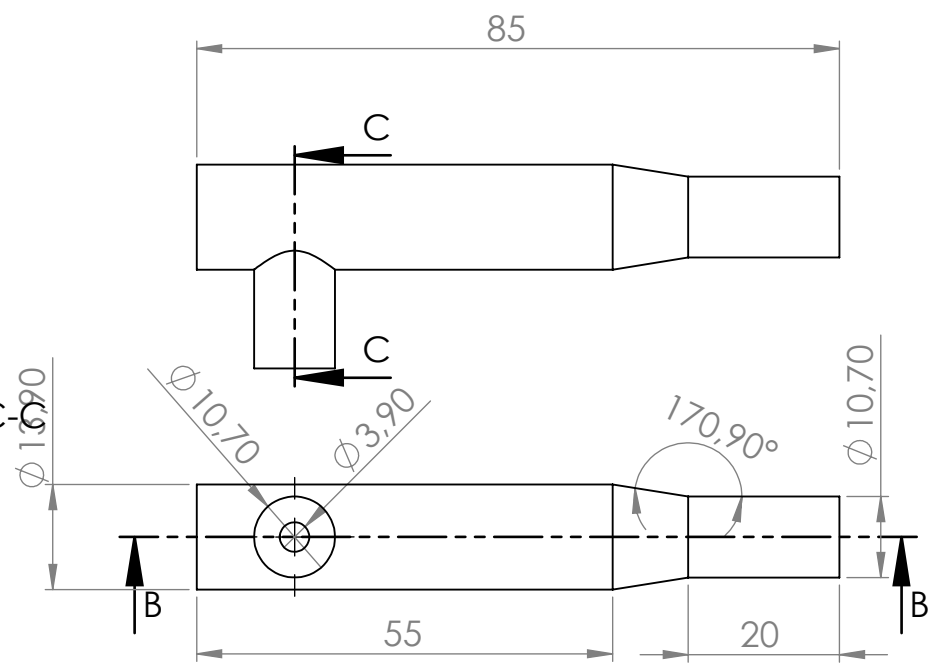
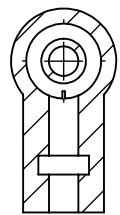
E

SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
NOMBRE		FIRMA		FECHA		TÍTULO:			
DIBUJ.						N.º DE DIBUJO			
VERIF.									
APROB.									
FABR.						Pieza2			
CALID.									
				MATERIAL:		ESCALA: 1:2			
				PESO:		HOJA 1 DE 1			
						A4			

A

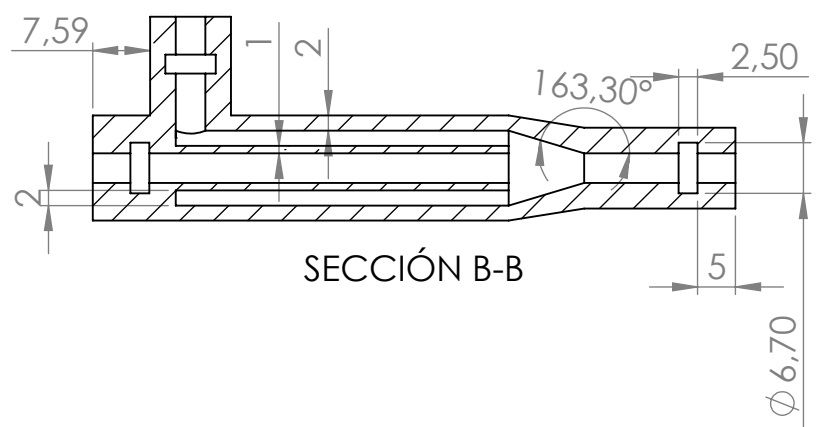
SECCIÓN C-C

B

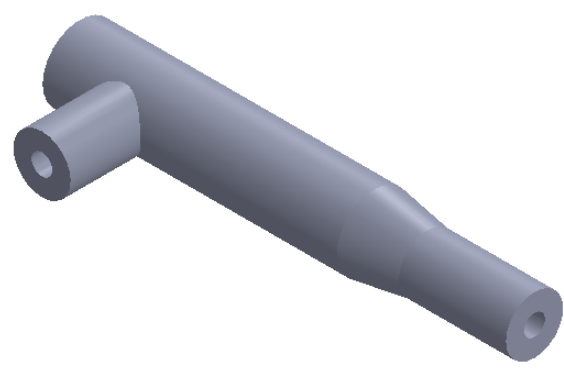


C

SECCIÓN B-B



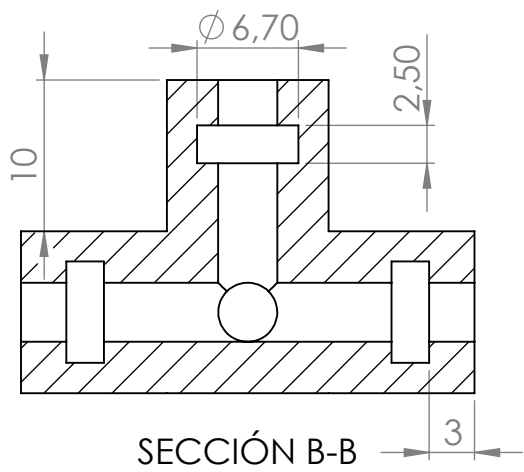
D



E

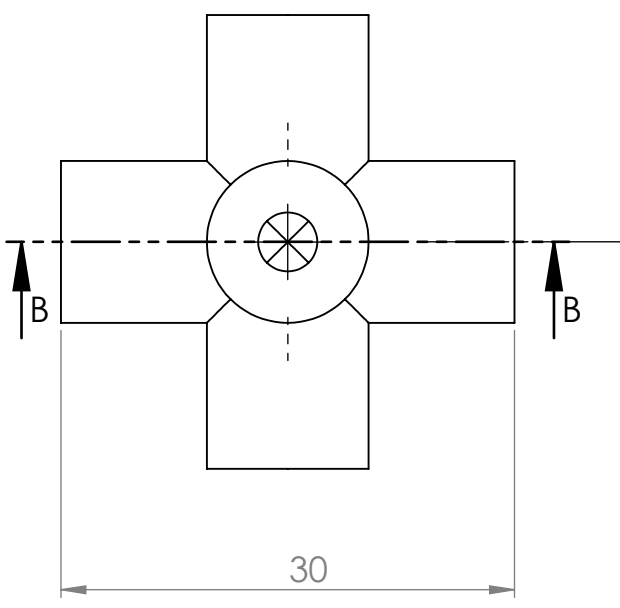
SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
NOMBRE		FIRMA		FECHA		TÍTULO:			
DIBUJ.		VERIF.		APROB.		N.º DE DIBUJO			
FABR.		CALID.		MATERIAL:					
PESO:		ESCALA: 1:1		HOJA 1 DE 1		Pieza3			

A

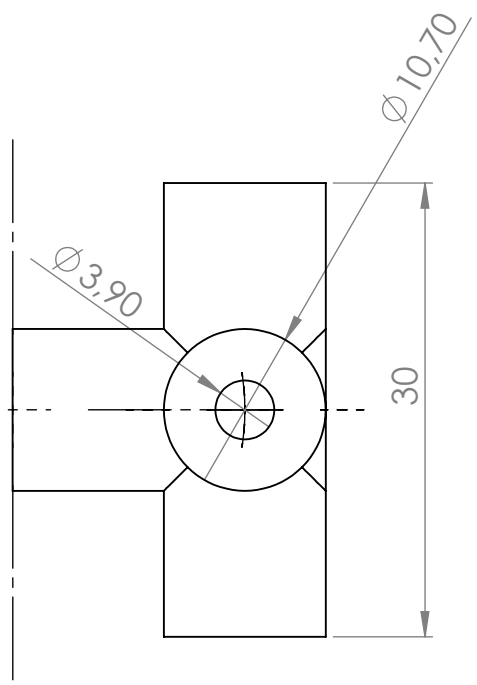


SECCIÓN B-B

B

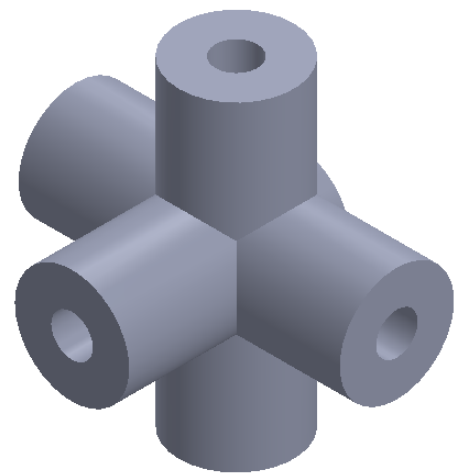


C



D

E



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
NOMBRE		FIRMA		FECHA		TÍTULO:			
DIBUJ.									
VERIF.									
APROB.									
FABR.						N.º DE DIBUJO			
CALID.				MATERIAL:					
						Pieza4			
				PESO:		ESCALA:2:1		HOJA1 DE 1	
						A4			