



Universidad de Oviedo

**MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS**

**Trabajo Fin de Máster**

**“ANÁLISIS DE CAPAS DELGADAS DE ORO Y OTROS ELEMENTOS  
EN CERÁMICAS CON DESCARGA LUMINISCENTE ACOPLADA A  
ESPECTROMETRÍA DE MASAS TIPO TIEMPO DE VUELO”**

**Lucía Montes Tapia**

**Julio 2015, Oviedo**



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Centro Internacional de Postgrado

Máster en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas

**Dña. Rosario Pereiro García**, Profesora del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo, titulado “Análisis de capas delgadas de oro y otros elementos en cerámicas con descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas tipo tiempo de vuelo”

ha sido realizado por la alumna Lucía Montes Tapia bajo mi dirección, constituyendo su Trabajo Fin de Máster del Máster Internacional en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo en el curso académico 2014-15, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 10 de Julio de 2015

Fdo: Rosario Pereiro García

## ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN .....	4
1.1 Cerámicos.....	4
1.2 Glow Discharge (GD).....	9
1.2.1 Descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada acoplada a espectrometría de masas tipo tiempo de vuelo.....	11
1.2.2Aplicaciones de GD-TOFMS .....	14
2 OBJETIVOS .....	17
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	18
3.1 Equipo Plasma Profiling Time of Flight Mass Spectrometry (PP-TOFMS) .....	18
3.2 Muestras .....	20
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	22
4.1 Perfil de pulsos correspondiente al oro.....	22
4.2 Optimización del equipo rf-PGD-TOFMS .....	22
4.3 Calibrado .....	25
4.4 Resultados de las medidas de las muestras. Cuantificación .....	27
4.4.1 Influencia del tipo de esmalte en la capa de oro.....	27
4.4.2 Influencia de la temperatura en la deposición de oro. ....	28
4.4.3 Influencia de la concentración de oro en la tinta de inyección.....	29
4.4.4 Influencia de la cantidad de oro inyectada en la capa de oro.....	30
4.4.5 Influencia del potencial aplicado en la deposición de oro .....	31
4.5 Identificación de elementos traza .....	32
5 CONCLUSIONES.....	41
6 BIBLIOGRAFÍA .....	42

## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 Cerámicos

En el más amplio sentido de la palabra, se define material cerámico como sólido inorgánico no metálico producido mediante un tratamiento térmico. En general, desde un punto de vista químico, se asocia cerámico con la combinación de uniones covalentes, iónicas y a veces metálicas. Un cerámico consiste en organizaciones de átomos interconectados, no son moléculas discretas. La mayoría de los cerámicos están compuestos por metales, metaloides o no metales, frecuentemente son óxidos, nitruros o carburos<sup>[1]</sup>.

Etimológicamente, cerámico proviene de keramikos (cosa quemada), por lo que se deduce que una de sus características generales es que adquieren sus propiedades después de un tratamiento térmico.

#### **Propiedades**

En general, estos materiales son duros y quebradizos, tienen elevados puntos de fusión, son malos conductores térmicos y eléctricos, presentan buena estabilidad química y térmica, son muy resistentes a la compresión. Tienen la propiedad de tener una elevada temperatura de fusión al igual que una resistencia muy elevada y son buenos aislantes.

Se caracterizan por su baja o casi nula tenacidad. Su alta resistencia térmica, eléctrica y al desgaste les hace útiles en muchas aplicaciones industriales. Pueden estar formados por un solo componente o por mezclas complejas y sus propiedades varían en función del enlace iónico, covalente o metálico y de la composición que posea<sup>[2]</sup>.

A temperatura ambiente, se produce la fractura antes que la deformación del material, sobre todo si el cerámico posee poros. Esto se debe a la presencia de defectos estructurales (poros y grietas) generados en su fabricación: no cabe la posibilidad de que las dislocaciones se propaguen ya que no existen procesos internos que absorban energía.

Aunque los cerámicos poseen numerosas ventajas, cabe decir que tienen una gran limitación: ésta es que dichos materiales no poseen buenas propiedades mecánicas, tienden a la fractura frágil, esto quiere decir que se forman fisuras y se propagan en dirección perpendicular a la fuerza de tracción que se les aplica, no obstante, como se dijo anteriormente, son resistentes a la compresión.

### **Clasificación**

La clasificación de los materiales cerámicos puede hacerse atendiendo a diferentes criterios. En primer lugar, y la más general es la clasificación que divide a los materiales cerámicos en porosos y en impermeables o semipermeables<sup>[3]</sup>.

#### Cerámicos porosos

Estos cerámicos se caracterizan porque en su fabricación la arena no llega a fundirse por completo con el cuarzo, no se produce la vitrificación (proceso de conversión de un material en un sólido amorfo similar al vidrio, carente de toda estructura cristalina). Esto conlleva a que al romperse el cerámico genera una fractura terrosa, debido a ello, le confiere permeabilidad a gases, líquidos y grasas. Los cerámicos porosos más relevantes son las arcillas, la loza italiana, la loza inglesa y algunos materiales refractarios.

#### Cerámicos impermeables o semipermeables

En este caso la arena llega a fundición ya que se somete a temperaturas muy elevadas, por lo que la arena de cuarzo queda vitrificada. Se obtienen cerámicos más duros e impermeables. En este tipo de cerámicos se engloban el gres cerámico común, el gres cerámico fino, la porcelana y otros materiales refractarios.

Otro sistema de clasificación atiende al origen de los materiales cerámicos (naturales, transformados y sintéticos) o a su campo de aplicación (vidrios, arcilla cocida, abrasiva, refractarios, cementos); pero la clasificación más específica, es la que refiere a la estructura del material cerámico. Dado que dependiendo de la estructura del material cerámico se obtienen unas propiedades u otras, es interesante desglosar dicha clasificación:

Cerámicas iónicas: están formadas por un metal y por un no metal. Las uniones se producen por atracciones electrostáticas entre partes positivas y negativas. Ejemplo: Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Cerámicas covalentes: están formadas por no metales. Las uniones se producen por el compartimiento de electrones. Ejemplo: Carburo de silicio (SiC).

Sílices y silicatos: su estructura es la misma que la del diamante con la diferencia de que se han sustituido los átomos de carbono por tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Existen estructuras monoméricas, dimeras, en cadenas, etc.

Aleaciones cerámicas: están formadas por la mezcla de varios tipos de cerámicas. Dependiendo de qué tipos de materiales cerámicos se mezclen, pueden conseguirse propiedades diferentes (más elasticidad, mayor resistencia a la corrosión...).

Cerámicas cristalinas: como su nombre indica, forman microestructuras policristalinas. En dicha microestructura pueden observarse granos, poros, microgrietas, etc. Cabe decir que los poros y las microgrietas debilitan el material cerámico.

Vidrios cerámicos: poseen ordenación atómica a corta distancia.

Cerámicas vítreas: se trata de una cerámica parcialmente cristalina (desde el 50% al 90%), poseen grano fino y son obtenidas por calentamiento de un vidrio cerámico capaz de cristalizar controladamente, que no todos pueden experimentar dicho proceso.

### **Aplicaciones de cerámicos**

Los materiales cerámicos poseen numerosas aplicaciones; a continuación se exponen algunas de ellas.

En la antigüedad, debido a su gran abundancia, se utilizaba la arcilla para crear objetos con diferentes formas como forma de expresión. Los primeros descubrimientos de

piezas cerámicas se remontan a la era Paleolítica en Europa central y las piezas encontradas eran figuras de barro. La pieza formada se secaba y posteriormente se introducía en un horno.

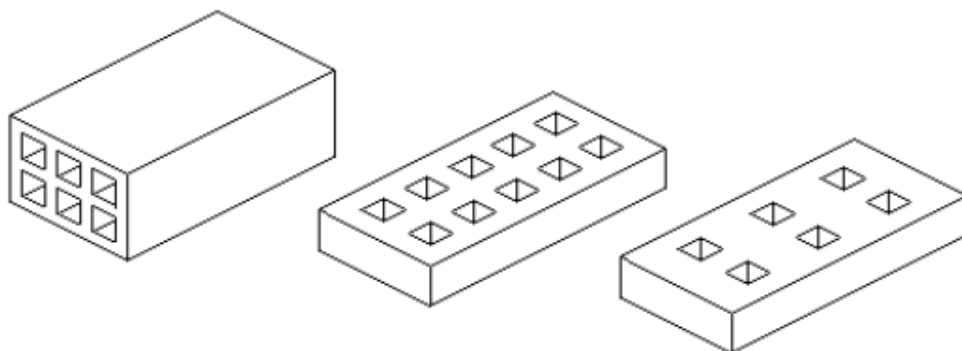
El cambio de forma de vida y la aparición de la agricultura hizo que se fabricaran objetos cerámicos de uso cotidiano como recipientes, envases, vasijas...ya que dichos objetos cerámicos proporcionaban durabilidad<sup>[4]</sup>.



**Figura 1.** Vasija paleolítica expuesta en el Museo de Zaragoza

Otra de las aplicaciones de los materiales cerámicos está relacionada con la construcción, por ejemplo, a través del ladrillo. Se sabe que un ladrillo es una pieza de construcción, generalmente cerámica y con forma octaédrica, cuyas dimensiones y diseño pueden variar según las necesidades. En la Figura 2 se muestran tres tipos de ladrillo.

Se utilizaban desde hace aproximadamente 11.000 años. Los primeros en utilizarlos fueron los agricultores del neolítico precerámico hacia 9500 a. C., y estaban compuestos básicamente por arcilla cocida. Actualmente el ladrillo sigue utilizándose en el sector de la construcción, no como se utilizaba en la antigüedad, sino que se han mejorado los procesos de fabricación, ya que las necesidades son más exigente<sup>[5]</sup>.



**Figura 2.** Ladrillos de diferentes tipos. A la izquierda: Ladrillo hueco con taladros en el canto. En medio: Ladrillo perforado cuyo volumen de taladro debe ser superior al 10%. A la derecha: Ladrillo macizo, no debe ser taladrado, y si se taladra, dichos taladros deben de ser de un volumen igual o inferior al 10%<sup>[6]</sup>.

Otro elemento cerámico en la construcción son los azulejos, éstos son cerámicos de poco espesor, generalmente cuadrados. En general poseen una de las caras esmaltadas y se utilizan como revestimiento de superficies exteriores e interiores. Pueden emplearse como elemento decorativo, y es precisamente en esta aplicación donde entra en juego el metal que se va a determinar en este Trabajo fin de Máster (TFM), el oro. A lo largo del TFM se pretende determinar cómo influyen las condiciones de deposición de oro sobre piezas cerámicas en la capa de oro que se forma sobre dicho cerámico.

El oro es un elemento químico cuyo símbolo es Au (proviene del en latín aurum, que significa amanecer radiante) y posee número atómico 79. Su masa atómica es 196.967 u.m.a. y únicamente posee un isótopo estable.

El oro es un metal muy denso, blando y de color amarillo intenso. El oro se clasifica como metal pesado y noble. El cobre, la plata y el oro están en el mismo grupo en la tabla periódica.

Las aplicaciones del oro son muy variadas: cerca de tres cuartas partes de la producción mundial del oro se consume en joyería; también tiene aplicaciones en la industria: la industria electrónica consume el 10-15% del oro. El resto del oro se emplea en medicina, odontología, acuñación y reservas para el gobierno y particulares, recubrimientos en construcción, etc. Cabe mencionar que las monedas y demás objetos decorativos de oro son en realidad aleaciones ya que el metal es muy blando (2.5-3 en la escala de Mohs) para ser útil con un manejo frecuente.

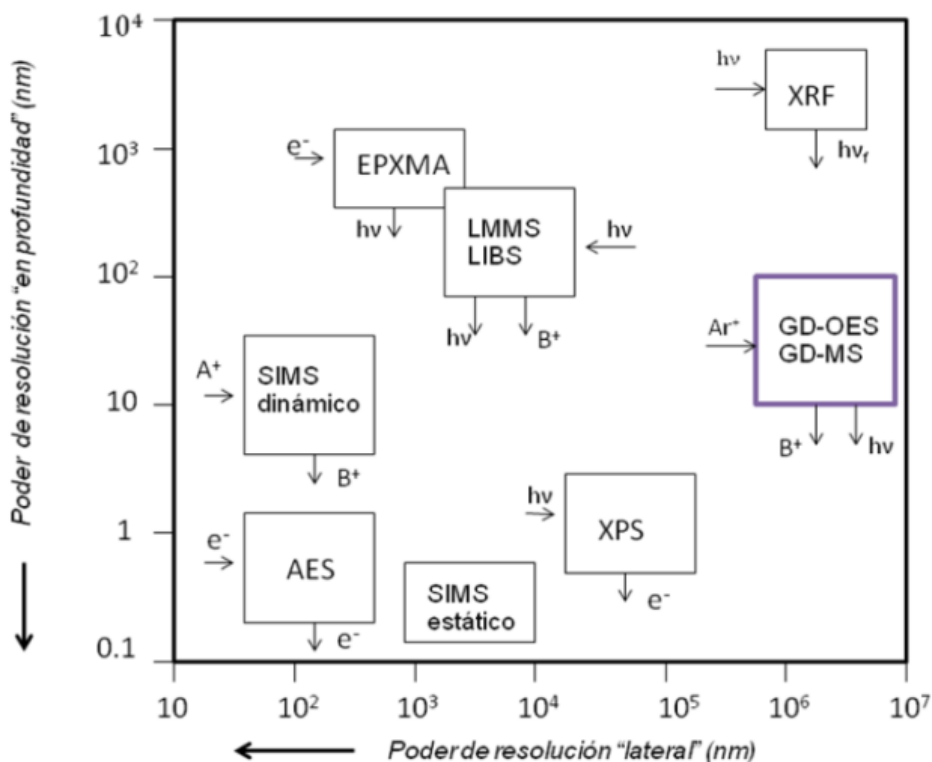


La densidad del oro es 19,3 veces la del agua a 20°C, se funde a 1063°C con punto de ebullición a 2970°C. Es algo volátil por debajo de su punto de ebullición. Es un buen conductor de calor y electricidad. Es el metal más dúctil y maleable, por lo que pueden hacerse láminas transparentes. El oro se disuelve con facilidad en mercurio para formar amalgamas. Es uno de los metales menos reactivos químicamente. No pierde lustre, ni se quema al aire. Es inerte en soluciones fuertemente alcalinas y en todos los ácidos puros, menos el ácido selénico<sup>[7]</sup>.

### 1.2 Glow Discharge (GD)

Actualmente existen numerosas técnicas para el análisis directo de sólidos: EXPMA (X-ray Microanalysis by Electron Probe), SIMS (Secondary ion mass spectrometry), LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy), XRF (X-ray fluorescence), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), etc. Cada una de ellas posee unas características de resolución lateral y resolución en profundidad determinadas; en la Figura 3 se muestran dichos intervalos. Para el desarrollo del estudio propuesto en este TFM, se busca una técnica rápida y con una buena resolución en profundidad; por ello la descarga luminiscente resulta una buena candidata para el tipo de análisis que quiere llevarse a cabo. En la Figura 3 se observa que la GD tanto acoplada a espectrometría de emisión óptica (OES) como acoplada a espectrometría de masas (MS) ofrece una buena resolución en profundidad (del orden de los nm), aunque la resolución lateral no sea buena (del orden de los mm)<sup>[8]</sup>.

En el caso de este TFM, la resolución lateral no es de importancia, ya que lo que se desea analizar es el espesor de una capa de oro sobre un sustrato cerámico según las condiciones de deposición, así como los elementos a nivel traza presentes en dicha capa, por lo que la buena resolución en profundidad será determinante.



**Figura 3.** Esquema que representa el poder de resolución en profundidad y el poder de resolución lateral de las diferentes técnicas para el análisis directo de sólidos<sup>[9]</sup>.

El tipo más sencillo de descarga luminiscente es de corriente continua. En su forma más simple, se compone de dos electrodos en una celda mantenidos a baja presión. La celda generalmente se encuentra llena de argón aunque puede sustituirse por otro gas. Se aplica un potencial eléctrico de cientos de voltios entre ambos electrodos; esto implica que una fracción de átomos dentro de la celda se ionicen debido a, entre otros procesos, colisiones térmicas. El potencial eléctrico aplicado impulsa los iones positivos hacia el cátodo y a los electrones hacia el ánodo. La población inicial de iones y electrones choca con otros átomos, ionizándolos.

Idealmente, a medida de que los iones chocan contra el cátodo (en este tipo de análisis es la propia muestra la que actúa como cátodo), toda la energía cinética de los iones se transfiere al cátodo; sin embargo, experimentalmente se comprueba que los iones chocan con los átomos de gas neutro, ya que éstos son mayoritarios, transfiriendo una parte de su energía. Las colisiones dentro del cátodo producidas por los iones o por los átomos hacen que haya una redistribución de esa energía transferida, por lo que se

produce una expulsión de parte de la energía en forma de átomos libres; este proceso se conoce como “*sputtering*”. Una vez liberados del cátodo (muestra), los átomos se mueven en la mayor parte de la descarga luminiscente debido a la energía que obtuvieron en el “*sputtering*”. Los átomos pueden ser excitados o ionizados por colisiones con iones, electrones, u otros átomos que han sido excitados previamente por colisiones<sup>[10]</sup>.

En función del analizador empleado, se distinguen dos variantes de la descarga luminiscente: la descarga luminiscente acoplada a la espectroscopía de emisión óptica (GD-OES) y la descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas (GD-MS). En OES, la longitud de onda del fotón que se desactiva se puede utilizar para determinar la identidad del átomo, mientras que el número de fotones, es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra. Por el contrario, si se acopla a MS, se detectan los iones, cuya relación  $m/z$  identifica el tipo de átomo y su cantidad revela la cantidad de ese elemento en la muestra. Es precisamente este último tipo de acoplamiento el que se emplea en este TFM.

### **1.2.1 Descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada acoplada a espectrometría de masas tipo tiempo de vuelo**

Durante el desarrollo de este proyecto, se ha empleado una descarga luminiscente de radiofrecuencia (rf) pulsada acoplada a espectrometría de masas con un analizador masas tipo tiempo de vuelo (TOFMS).

La descarga luminiscente pulsada (PGD) se propone como alternativa a la descarga luminiscente no pulsada, que en ocasiones también se denomina continua.

#### *Descarga luminiscente de radiofrecuencia no pulsada*

La descarga luminiscente de radiofrecuencia no pulsada consiste en aplicar un voltaje constante a lo largo del análisis. Ese voltaje hace que los átomos sean arrancados, ionizados y pasen a la cámara de descarga. El voltaje no puede ser muy elevado ya que si fuera elevado, al aplicarse de forma continua se produciría el calentamiento de la muestra, lo que conllevaría a inestabilidades en el análisis.

### Descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada

La descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada (rf-PDG) consiste en aplicar pulsos de alto voltaje a lo largo del análisis. Como consecuencia, durante la aplicación del pulso, se produce el arrancado de átomos de la muestra. Los átomos arrancados llegan a la cámara de descarga y chocan con otras especies, de tal modo que dichos átomos se excitan e ionizan. La combinación de una GD pulsada con TOFMS permite la detección cuasi simultánea de iones a lo largo del periodo del pulso y permite seleccionar la ventana de tiempo de integración, lo que lleva a una mayor señal analítica, con menor número de interferencias espectrales<sup>[11]</sup>.

En cada pulso se pueden distinguir tres regímenes temporales diferentes: *prepeak* (aparece al inicio del pulso), *plateau* (zona donde la descarga es estable) y *afterglow* (aparece al finalizar el pulso). Según la zona, los procesos predominantes son unos u otros procesos de ionización y éstos dan lugar a tipos de información diferente.

En la región *prepeak* únicamente se observan señales de las especies pertenecientes al gas que forman el plasma, los procesos que predominan son las ionizaciones mediante impacto electrónico. En la región *plateau* la ionización se produce por impacto electrónico, transferencia de carga y vía Penning (por colisiones con átomos de argón metaestables). Por último en la zona *afterglow*, la ionización por impacto electrónico y la transferencia de carga tienden a desaparecer. Sin embargo, la ionización vía Penning aumenta respecto a las dos regiones anteriores; esto es debido a que el número de átomos metaestables aumenta gracias a la recombinación de átomos de argón con los electrones presentes.

La PGD permite el trabajo con mayores voltajes dado que se impone durante un breve periodo de tiempo, en modo no pulsado se produce el calentamiento de la muestra, lo que conlleva inestabilidades en la descarga.

Las características de la rf-PGD acoplada a TOFMS<sup>[12]</sup> hacen que dicha técnica sea idónea para el análisis directo de sólidos ya que la atomización y la ionización se encuentran temporalmente y espacialmente separadas y posee escasos efectos de

matriz. Esto hace de la rf-PGD-TOFMS una herramienta interesante para el análisis de diferentes materiales como polímeros<sup>[13]</sup> y materiales nanoestructurados<sup>[14]</sup>.

El tiempo de vuelo es un analizador rápido que permite encontrar elementos inesperados en capas muy delgadas; es decir gracias a esa rapidez no se pierde información de la capa. Por lo tanto, la técnica rf-PGD-TOFMS permite realizar un análisis multielemental simultáneo. Como ventaja adicional dicha técnica posee una gran simplicidad a la hora de proceder experimentalmente.

En un analizador de tiempo de vuelo, los iones generados son acelerados por medio de un pulso de potencial eléctrico, ese pulso proporciona a todos los iones una misma energía; dado que cada ión posee diferente masa, la velocidad que alcanzan los iones es diferente y puede calcularse según la siguiente expresión:

$$v = \sqrt{\frac{2zV}{m}}$$

donde “v” es la velocidad adquirida; “z” la carga del ión; “V” el potencial aplicado y “m” la masa del ión.

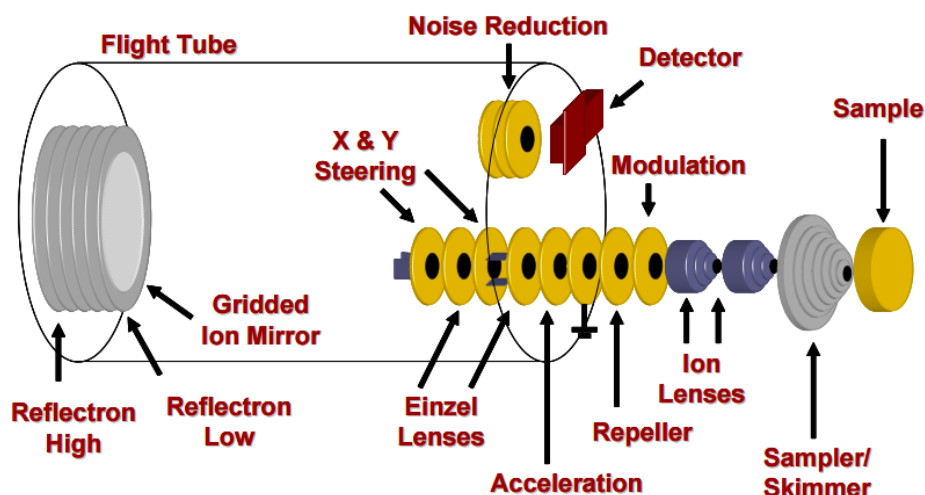
Atendiendo a la anterior expresión, la velocidad que adquiere cada ión es inversamente proporcional a su relación m/z.

Por lo tanto, el tiempo que tarda cada ion en atravesar el tiempo de vuelo con una longitud L determinada puede expresarse como:

$$t = \frac{L}{\sqrt{2V}} \sqrt{\frac{m}{z}}$$

donde “t” es el tiempo que tarda cada ión en atravesar el tiempo de vuelo; “L” la longitud del analizador tiempo de vuelo; “V” el voltaje aplicado; “m” la masa del ión y “z”, la carga que posee el ión.

En la Figura 4 se puede observar el esquema de un analizador tipo tiempo de vuelo acoplado a una fuente de descarga luminiscente y sus componentes principales.



**Figura 4.** Partes de la fuente de descarga luminiscente acoplada a un analizador de masas tipo tiempo de vuelo<sup>[15]</sup>.

Una vez separados los iones según su relación  $m/z$ , los sistemas de detección permiten cuantificar el número de iones que emergen del analizador de masas. El número de pulsos (iones) por unidad de tiempo a una relación  $m/z$  dada es luego contado mediante la electrónica asociada al detector, de modo que la señal analítica viene expresada en cuentas por segundo (cps) o voltios.

Cabe destacar dos ventajas fundamentales del analizador de tiempo de vuelo; el tiempo de análisis es muy corto y no tiene limitaciones en la masa que puede separarse, por lo que permite la separación de masas muy pequeñas o muy grandes.

### 1.2.2 Aplicaciones de GD-TOFMS

El campo de aplicación de la rf-PGD acoplada a TOFMS es amplio dado las ventajas que se expusieron anteriormente. A continuación se recogen algunos ejemplos:

- Determinación de boro y arsénico en implantes de ultrabaja energía en silicio<sup>[16]</sup>. Para llevar a cabo la cuantificación y el análisis cualitativo del perfil de profundidad de dichos elementos, se utilizó GD-TOFMS con radiofrecuencia pulsada. Esta técnica constituye una buena alternativa para solventar las limitaciones de las técnicas de referencia (SIMS y XRF) como son los posibles

efectos matriz, así como la baja eficiencia de ionización y exactitud de dichas técnicas cuando se realiza el análisis en zonas próximas a la superficie. Además, se ha demostrado que los resultados obtenidos mediante GD-TOF-MS para este tipo de muestras y para muestras con varias capas son concordantes con los obtenidos por SIMS y XRF.

- Otro campo en el que se ha aplicado la GD acoplada a TOFMS es el análisis de células solares<sup>[17-19]</sup> como por ejemplo el perfil en profundidad de dichas células cuando éstas están compuestas por una fina capa de silicio. Al igual que en el estudio anteriormente mencionado, se emplea la descarga luminiscente con radiofrecuencia pulsada. Se utiliza un calibrado multimatriz empleando materiales certificados de referencia homogéneos. Al comparar los resultados con las diferentes estrategias de calibrado se obtienen resultados comparables, fiables y rápidos. La caracterización de células solares con capas finas de silicio es importante para asegurar que dichas células poseen las prestaciones adecuadas y una alta calidad. Se opta por esta técnica para el análisis de las capas de silicio en células solares ya que posee una gran resolución en profundidad, bajos efectos matriz y es una técnica rápida para el análisis directo de sólidos.
- El análisis de polímeros también se ha llevado a cabo mediante rf-PGD-TOFMS, concretamente para recubrimientos poliméricos de polianilina, sulfuro de polifenilo, polipirrol y politiofeno<sup>[20]</sup>. Dichos polímeros contienen únicamente carbono, hidrógeno, azufre y/o nitrógeno. La cámara de descarga posee un tubo de flujo dentro del ánodo, lo que favorece la formación de iones poliatómicos, que hace que la aportación de información molecular sea mayor.

Como resultado de este estudio se obtiene que algunos iones poliatómicos pueden considerarse como fragmentos procedentes de las estructuras monoméricas que forman el polímero. La información que proporciona rf-PGD-TOFMS en las condiciones adecuadas permite la rápida identificación, además de fiable de los polímeros anteriormente citados.

Otros campos de aplicación de GD-TOFMS comprenden la preparación de superficies para la posterior investigación de microestructuras<sup>[21]</sup>, análisis de capas de óxidos<sup>[22]</sup>, análisis de termocapas de silicio<sup>[23]</sup>, incluso aplicaciones fotovoltaicas<sup>[24]</sup>.

Como se puede observar, no se han realizado estudios sobre el análisis de cerámicos mediante GD-TOF-MS, por lo que el estudio llevado a cabo en este proyecto abrirá nuevos campos de aplicación de esta técnica.



## **2 OBJETIVOS**

A continuación se presentan los objetivos marcados para la realización de este TFM:

1.- Conocimiento y manejo de la descarga luminiscente acoplada a espectrometría de masas tipo tiempo de vuelo.

2.- Optimización de los parámetros determinantes en el análisis (presión y potencia de la GD).

3.- Cuantificación del espesor de capas finas de oro depositadas en muestras cerámicas de interés industrial.

4.- Estudio de la influencia de las condiciones de deposición de oro sobre un material cerámico mediante el análisis de la capa fina que se forma sobre dicho material.

5.- Identificación de los elementos presentes, a nivel traza, en la capa depositada.

### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Equipo Plasma Profiling Time of Flight Mass Spectrometry (PP-TOFMS)

Para la realización del presente TFM se ha utilizado el equipo de nombre comercial PP-TOFMS desarrollado por HORIBA. Se trata del primer instrumento en funcionamiento de estas características a nivel mundial, y por lo tanto, forma parte de estudios de desarrollo y mejora.

Este equipo combina la velocidad que poseen los análisis con fuentes de plasma, la sensibilidad de la espectrometría de masas y la capacidad del analizador tipo tiempo de vuelo de medir cuasi-simultáneamente isótopos elementales y fragmentos moleculares.

El PP-TOFMS está dedicado al análisis en profundidad a escala nanométrica de materiales avanzados constituidos por materiales conductores y no conductores<sup>[25]</sup>.

El equipo se compone de una fuente de radiofrecuencia, encargada de proporcionar la radiofrecuencia pulsada, una cámara de descarga donde se generan los iones, y, a su vez, dicha cámara está compuesta por un ánodo de cobre con el correspondiente tubo de flujo que guía el gas hacia la muestra (cátodo). El interior del equipo está compuesto por un sampler, un skimmer, lentes, un analizador tiempo de vuelo y por último, el detector (microchannel plate).

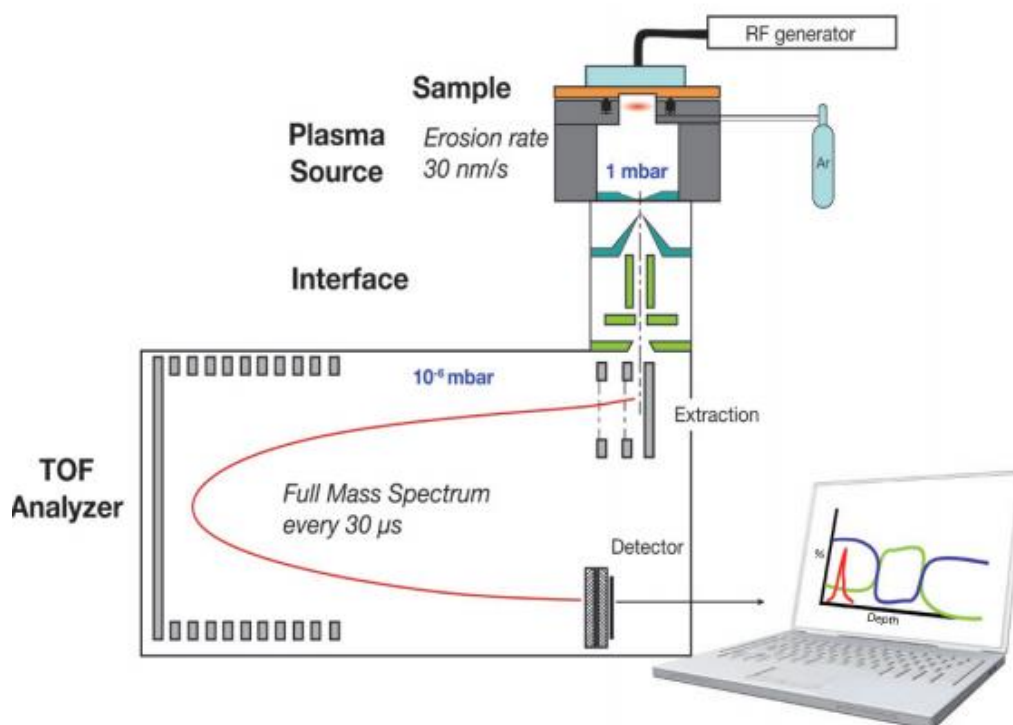
La información obtenida ha sido tratada posteriormente con el software desarrollado también por HORIBA, “*TOF Viewer*”.

En la Figura 5 se muestra el equipo anteriormente descrito y utilizado para la realización de este TFM.

De forma análoga, en la Figura 6 se representa el esquema interno del equipo PP-TOFMS.



**Figura 5.** Equipo PP-TOFMS empleado en este TFM situado en el laboratorio de Glow Discharge del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo.



**Figura 6.** Distribución interna del equipo PP-TOFMS empleado en este TFM.

### 3.2 Muestras

A lo largo de este TFM se han analizado muestras de interés industrial siguiendo unos pasos estipulados para las correctas medidas.

Las muestras reales analizadas son proporcionadas por la empresa “Torrecid” situada en Alcora (Castellón). Las muestras son piezas cerámicas catalogadas como porosas con sustrato de sílice. Se presentan en lotes (series) numerados. Cada una de esas series contiene diferentes muestras cerámicas cortadas en forma cuadrada a las que se les ha depositado una capa de oro en diferentes condiciones (Figura 7). En función de dichas condiciones de depositado, la capa varía, el arrancado se produce en más o menos tiempo y con mayor o menor homogeneidad como se verá más tarde. A continuación se expone la numeración y las características de cada lote:

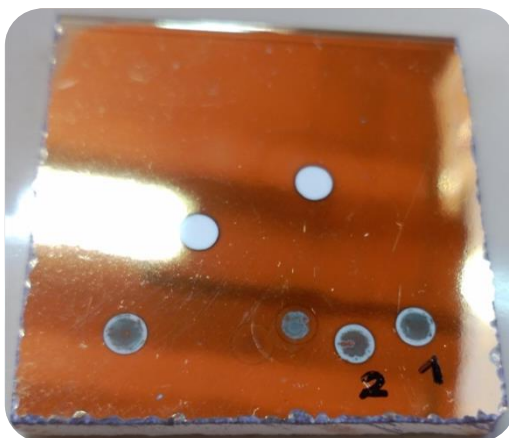
Serie 11: muestras A, C y D. La capa de oro se ha depositado utilizando diferente tipo de esmalte.

Serie 13: muestras A, B, C, D, E, F y G. La capa de oro se ha depositado variando la temperatura de deposición.

Serie 14: muestras A, B y C. La concentración de oro en la tinta de inyección se varía a la hora de depositar la capa de oro.

Serie 15: muestras C, D, E, F, G y J. La capa de oro ha sido depositada variando la cantidad de oro inyectada.

Serie 16: muestras B, C, D, G y H. Se varía el voltaje a la hora de depositar la capa de oro.



**Figura 7.** Ejemplo de muestra real analizada. Marcas numéricas correspondientes al cráter producido tras el análisis.

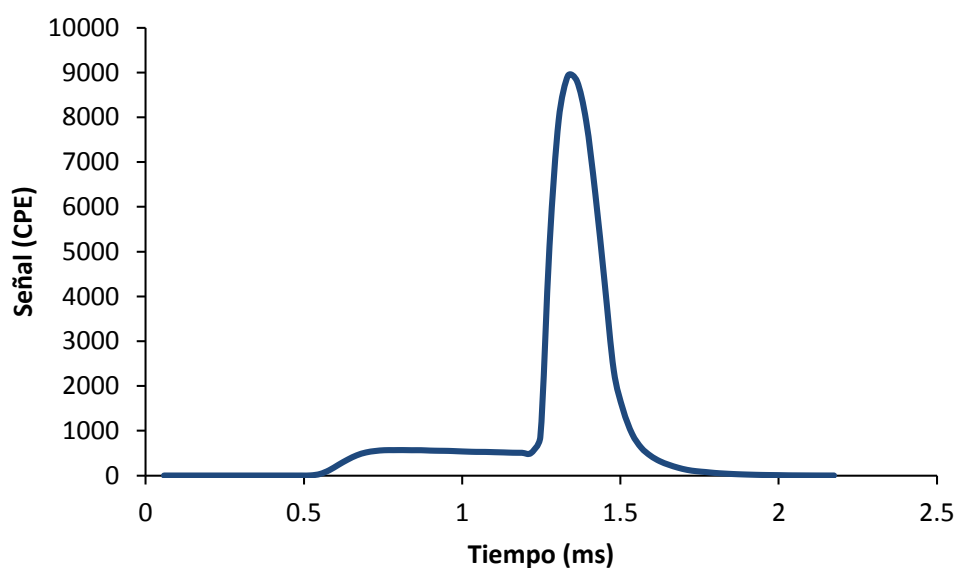
Para obtener buenos resultados con el equipo PP-TOFMS, es necesario que las piezas externas del equipo involucradas en el análisis (skimmer, tubo de descarga, muestra, etc) estén limpias y en perfectas condiciones; si no lo estuvieran, es necesario limpiarlas. Para realizar la medida, se enciende el equipo y el software. Se realiza un test guiado por el propio software del equipo sobre una oblea de silicio, con ello, se comprueba que todo funciona correctamente. Una vez concluido el test, si no ha habido incidencias se procede a realizar la medida de la muestra. En caso de que existan incidencias, debe repetirse el test. El procedimiento que se sigue para realizar el análisis es el siguiente: en primer lugar se coloca la muestra cerámica sobre la cámara de descarga y se abre la válvula de la bomba seca (encargada de hacer vacío en las dos primeras fases del TOFMS), de este modo, se consigue que la muestra quede fijada a la cámara debido a la succión. En la parte posterior de la muestra se coloca un disco plano a través del cual circula un refrigerante que, además de aplicar la corriente de radiofrecuencia, mantiene la muestra fría evitándose así inestabilidades en la descarga. A continuación se cierra la cámara, se ajustan en el software el periodo de pulso en 4000 ms, el ancho de pulso en 1000 ms, la presión, la potencia y se procede al análisis propiamente dicho dando la orden desde el software asociado.

Dicho software reporta información variada: un perfil de pulsos, un perfil cualitativo y un espectro de masas. Mediante el tratamiento de datos adecuado, se obtiene la información que posteriormente se expone en el apartado “Resultados y discusión”.

### 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Perfil de pulsos correspondiente al oro

Tal como se expuso en el apartado de “Procedimiento experimental”, al realizar el análisis de las muestras dadas, se obtiene el perfil de pulso correspondiente a cada análisis. En función de dónde se sitúe el cursor en el gráfico correspondiente al perfil de pulsos y de la zona de integración, se obtiene un tipo de información u otro. Para el estudio del perfil en profundidad en las muestras dadas, el cursor se sitúa en la zona del *afterglow* dado que, como muestra la Figura 8, es la zona donde más sensibilidad se obtiene para los analitos.



**Figura 8.** Perfil de pulso para el oro correspondiente a la muestra de referencia medida en condiciones óptimas.

#### 4.2 Optimización del equipo rf-PGD-TOFMS

Antes de realizar las medidas correspondientes sobre las muestras suministradas, es necesario optimizar los parámetros de medida; éstos son la presión y la potencia de la GD fijada en el equipo a través del software. En función de dichos parámetros los

perfiles varían, el arrancado es más o menos uniforme, la duración del arrancado es mayor o menor, etc.

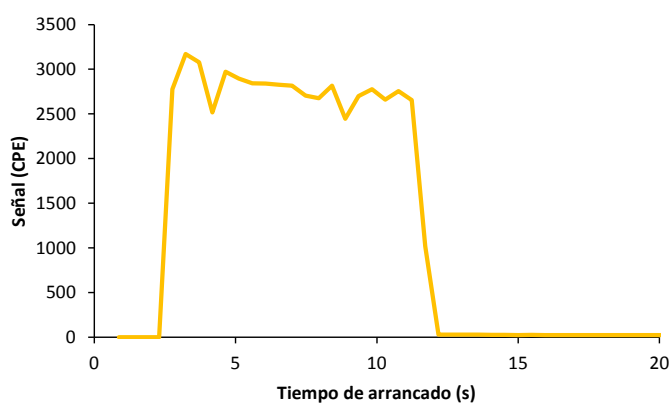
La optimización se lleva a cabo sobre la muestra que la empresa suministradora califica como referencia, ésta muestra es la 13 A, en la que la capa de oro ha sido depositada a 840°C. En primer lugar se mantiene constante la presión y se varía la potencia de arrancado. El criterio que se sigue para decidir qué condiciones de presión y potencia son las óptimas es el criterio de la resolución relativa en profundidad propuesto por Morita<sup>[26]</sup>; según dicho criterio, la resolución relativa se calcula como la relación de la resta del tiempo de arrancado al 84% de la intensidad menos el tiempo de arrancado al 16% de la intensidad y el tiempo de arrancado al 50% de la intensidad:

$$(RRP = \frac{t_{84\%} - t_{16\%}}{t_{50\%}}).$$

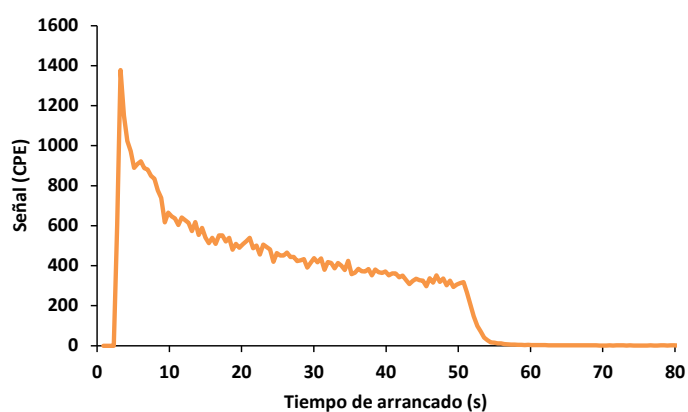
Al variar la potencia entre 70 W y 90 W no se observan mejoras significativas en la resolución, por lo que se decide que el parámetro determinante es la presión. En Tabla 1 se presentan los resultados para la resolución relativa en las diferentes pruebas realizadas; en dicha Tabla se observa que la mejor resolución se obtiene a una potencia de 90 W y a una presión de 230 Pa; sin embargo, el perfil en profundidad no es regular como se muestra en la Figura 9, por lo que se busca un compromiso entre una buena resolución y un perfil en profundidad homogéneo. En la Figura 10 se recoge un ejemplo de un perfil en profundidad obtenido en condiciones no óptimas en el que se observa que el arrancado no es homogéneo, ya que al inicio la intensidad es muy superior a cuando el arrancado finaliza. En la Tabla 1 se observa que a una presión de 210 Pa y una potencia de 90 W la resolución es muy buena y el perfil en profundidad es homogéneo (Figura 11), por lo que se decide que 210 Pa y 90 W son las condiciones óptimas de medida y por lo tanto, las condiciones con las que se realizan el resto de análisis.

**Tabla 1.** Relación de medidas sobre muestra de referencia en condiciones de presión y potencia diferentes, así mismo se presenta la resolución relativa en profundidad para cada parámetro.

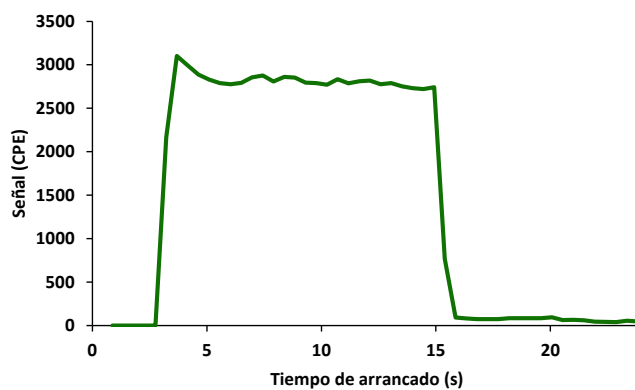
Potencia (W)	Presión(Pa)	Resolución
90	150	1.7
90	170	0.67
90	190	0.26
90	190	1.36
90	190	0.062
90	210	0.074
90	230	0.05
90	130	1.4



**Figura 9.** Perfil en profundidad del oro de la muestra referencia obtenida a una presión de 230 Pa y a una potencia de 90 W.



**Figura 10.** Perfil en profundidad del oro de la muestra referencia obtenida a una presión de 190 Pa y a una potencia de 90 W.



**Figura 11.** Perfil en profundidad del oro de la muestra referencia obtenida en condiciones óptimas: presión de 210 Pa y a una potencia de 90 W.



### 4.3 Calibrado

Se pretende determinar el espesor de la capa de oro depositada en cada una de las muestras; para ello se siguieron una serie de pasos descritos a continuación.

En primer lugar, se hizo una deposición de oro con tres tiempos de deposición diferentes (120 s, 240 s y 480 s) sobre tres sustratos cerámicos de las mismas características que el sustrato cerámico de las muestras proporcionadas. Se analizaron mediante rf-PGD-TOFMS dichas capas en las condiciones óptimas, descritas anteriormente, como si de una muestra se tratara obteniendo un tiempo de arrancado determinado. Se mide el espesor de la capa con un perfilómetro. Dado que se trata de un material poroso, la medida del escalón (espesor de la capa) no es homogénea, por lo que se decide realizar tres nuevas deposiciones sobre un vidrio manteniendo los tiempos de deposición. Esta estrategia permite correlacionar el tiempo de arrancado obtenido en las medidas de las cerámicas depositadas con el espesor de la capa de oro depositada en el vidrio.

En la Figura 12 se muestra la relación entre el espesor de la capa con el tiempo de arrancado de cada una de las tres cerámicas.

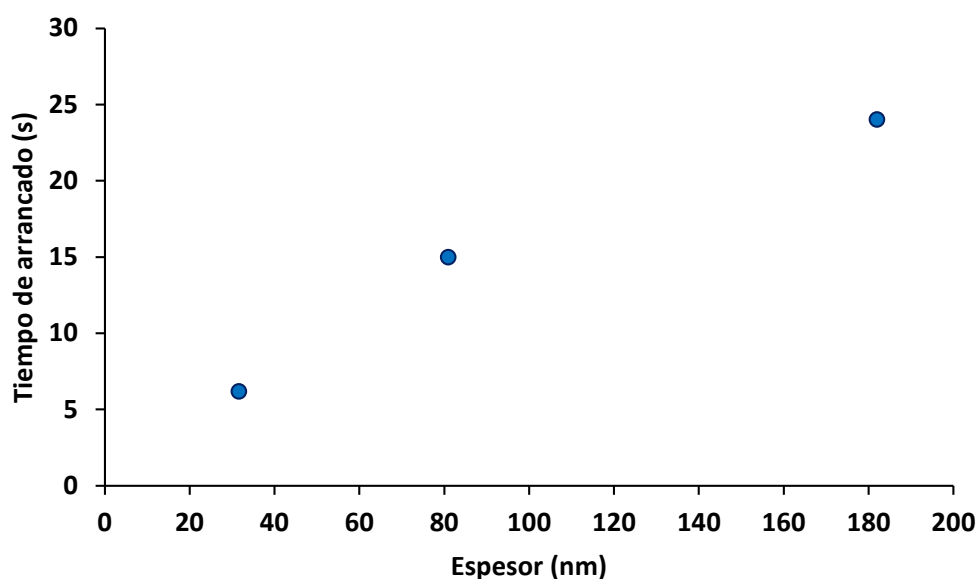


Figura 12. Relación entre el tiempo de arrancado y el espesor de la capa de oro depositada.

Conociendo la ecuación de la recta y los tiempos de arrancado de cada muestra, se puede conocer el espesor de cada una de las mismas. Cabe decir que los tiempos de arrancado extrapolados son los valores medios de cada una de las repeticiones practicadas a cada cerámica muestra. Los resultados de espesor de las muestras se presentan en las Tablas 2a, 2b, 2c, 2d y 2e.

**Tabla 2a.** Resultados del espesor de la capa en la serie 11

Muestra	Tiempo de arrancado medio (s)	Espesor (nm)
<b>11A Esmalte 1</b>	22.07	159.6
<b>11D Esmalte 2</b>	6.875	26.6

**Tabla 2b.** Resultados del espesor de la capa en la serie 13

Muestra	Tiempo de arrancado medio (s)	Espesor (nm)
<b>13A (840°C)</b>	8.6	41.7
<b>13B (800°C)</b>	10.14	55.2
<b>13C (750°C)</b>	9.305	47.9
<b>13D (700°C)</b>	12.14	72.7
<b>13E (650°C)</b>	15.03	97.9
<b>13F (600°C)</b>	15.94	105.9
<b>13G (950°C)</b>	10.355	57.1

**Tabla 2c.** Resultados del espesor de la capa en la serie 14

Muestra	Tiempo de arrancado medio (s)	Espesor (nm)
<b>14A (8%)</b>	9.305	47.9
<b>14B (6%)</b>	6.025	19.2
<b>14C (4%)</b>	5.795	17.2

**Tabla 2d.** Resultados del espesor de la capa en la serie 15

Muestra	Tiempo de arrancado medio (s)	Espesor (nm)
<b>15C (30%)</b>	4.53	6.1
<b>15D (40%)</b>	7.05	28.1
<b>15E (50%)</b>	6.15	20.3
<b>15F (60%)</b>	8.85	43.9
<b>15G (70%)</b>	7.5	32.1
<b>15J (100%)</b>	8.02	36.7

**Tabla 2e.** Resultados del espesor de la capa en la serie 16

Muestra	Tiempo de arrancado medio (s)	Espesor (nm)
<b>16B (18W)</b>	10.41	57.6
<b>16C (20W)</b>	11.695	68.8
<b>16D (22W)</b>	11.575	67.8
<b>16G (28W)</b>	21.25	152.4
<b>16H (30W)</b>	14.71	95.2

#### 4.4 Resultados de las medidas de las muestras. Cuantificación

A continuación se exponen las condiciones de deposición industrial de cada serie de muestras cerámicas y los resultados obtenidos para cada una de ellas.

##### 4.4.1 Influencia del tipo de esmalte en la capa de oro

Se dispone de tres muestras: A, C y D en las que la capa de oro ha sido depositada empleando diferentes esmaltes. Únicamente pueden estudiarse las muestras A y D, ya que al hacer el análisis de la muestra C, el equipo no hace vacío, por lo que no puede llevarse a cabo su análisis.

En la Figura 13 se observa que las diferentes repeticiones de las medidas tanto para la muestra A como para la muestra D son concordantes entre sí.

El perfil en profundidad para la muestra con el esmalte 1 puede considerarse homogéneo sin alteraciones y con un tiempo de arrancado medio de 22.07 segundos.

Por otra parte, la muestra con el esmalte 2 posee un perfil en profundidad también homogéneo sin variaciones en el arrancado, pero más intenso que la muestra A. El tiempo de arrancado medio en la muestra D es de 6.875 segundos.

En la Figura 14 se presenta un diagrama de barras con los tiempos de arrancado medios de los análisis de cada una de las muestras. Se presentan también las barras de error correspondientes a la desviación estándar de las medidas, a través de ellas se puede observar que las medidas son muy reproducibles ya que la desviación estándar para cada una de las muestras es pequeña.

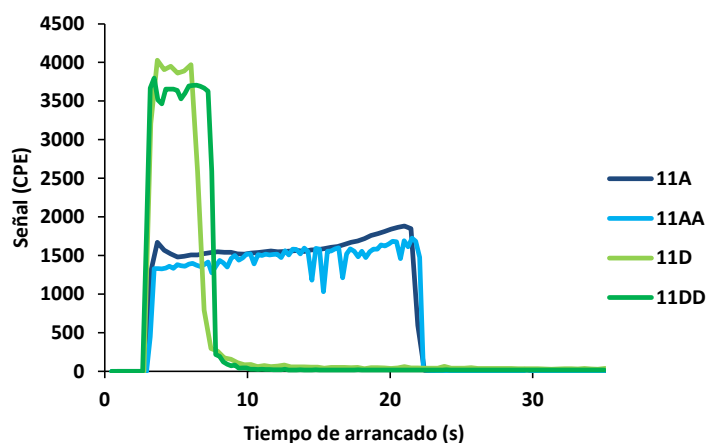


Figura 13. Perfiles en profundidad correspondiente a las muestras obtenidas aplicando diferentes tipos de esmalte.

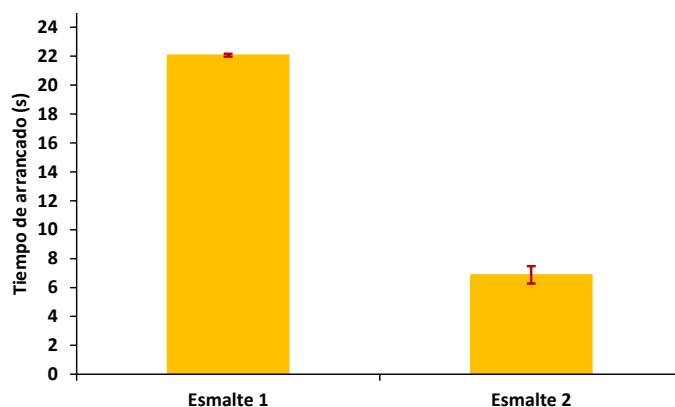


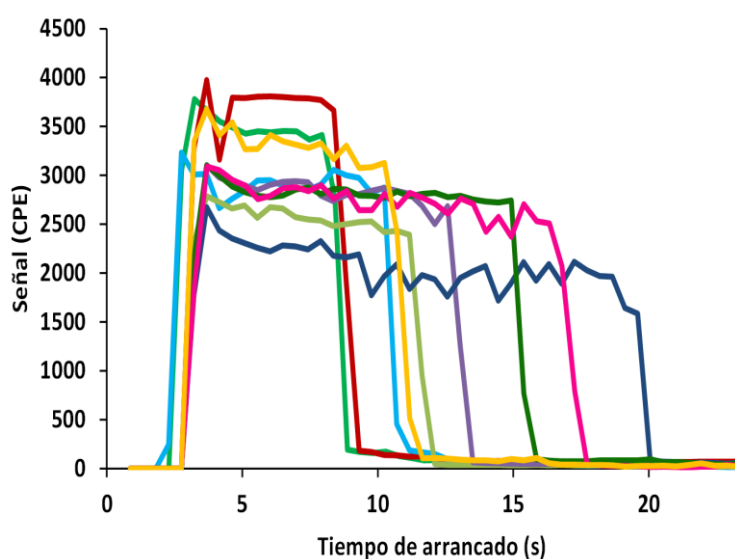
Figura 14. Histograma que representa el tiempo de arrancado medio para cada una de las muestras en función del esmalte aplicado. Se representan en color rojo las barras de error correspondientes a la desviación estándar de la medida.

### 4.4.2 Influencia de la temperatura en la deposición de oro.

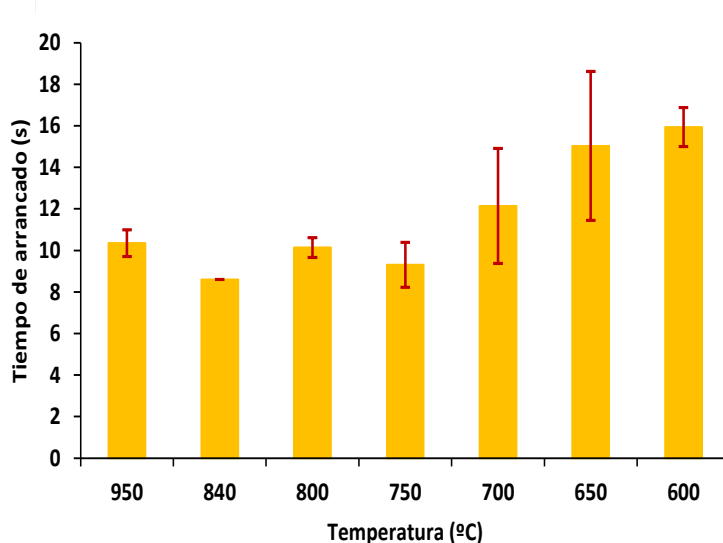
Para la deposición de la capa de oro en esta serie se han impuesto diferentes temperaturas: 950°C, 840°C, 800°C, 750°C, 700°C, 650°C y 600°C. En la Figura 15 se presentan algunos perfiles en profundidad obtenidos tras el análisis de las muestras.

Los perfiles en profundidad se observan homogéneos y concordantes para cada repetición. En la Figura 16 se muestra un histograma en el que se presenta el tiempo medio de arrancado en función de la temperatura impuesta en el momento de la deposición; en dicho histograma se observa una tendencia; al disminuir la temperatura de deposición, el tiempo de arrancado aumenta. Puede decirse que al disminuir la temperatura, la deposición es más efectiva, el espesor es mayor a menor temperatura.

Se observa también que hay dos muestras que no cumplen dicha tendencia: éstas son la serie depositada a 950°C y a 800°C.



**Figura 15.** Perfiles en profundidad correspondiente a las muestras obtenidas variando la temperatura de deposición de la capa de oro.



**Figura 16.** Histograma que representa el tiempo de arrancado medio para cada una de las muestras en función de la temperatura impuesta en el momento de la deposición. Se representan en color rojo las barras de error correspondientes a la desviación estándar de la medida.

4.4.3 Influencia de la concentración de oro en la tinta de inyección

En este caso, se dispone de tres muestras con concentraciones del 8%, 6% y 4%. En la Figura 17 se presenta el perfil de profundidad de cada una de las medidas realizadas.

En cuanto a los tiempos de arrancado, en la Figura 17 se observa una clara tendencia: a medida que la concentración de oro disminuye, el tiempo de arrancado también disminuye, por lo tanto, la capa tiene menor espesor cuanto menor concentración de oro se le inyecta a la tinta. Es un resultado totalmente coherente con lo esperado. Se observa que la diferencia en el tiempo de arrancado en el caso de depositar con un 8% de oro y depositar con un 6% de oro es bastante mayor que la diferencia entre tiempos de arrancado empleando un 6% de oro y un 4% de oro. Esto puede explicarse diciendo que la diferencia entre tiempos de arrancado cuando la concentración de oro es relativamente alta (8%-6%) es mayor que la diferencia existente entre los tiempos de arrancado cuando la concentración de oro es relativamente baja (4%).

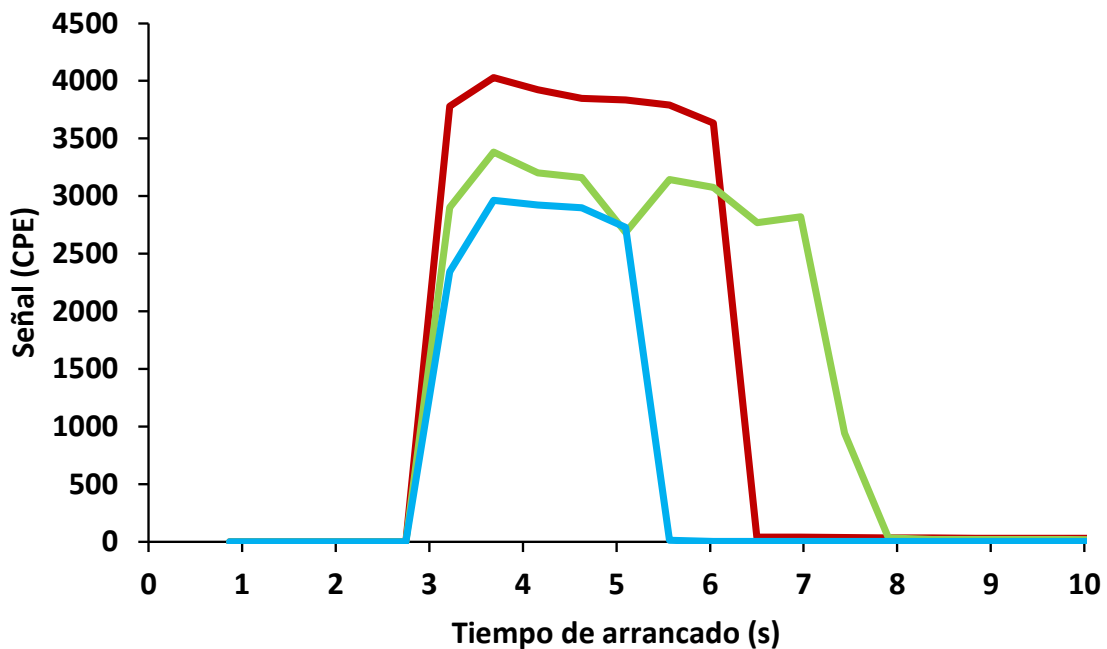


Figura 17. Perfiles en profundidad correspondiente a las muestras obtenidas variando la concentración de oro depositada. En color azul se representa una concentración del 4% , en color rojo del 6% y en color verde del 8% .

#### 4.4.4 Influencia de la cantidad de oro inyectada en la capa de oro.

Si bien en la serie anterior se modifica la concentración de oro en la tinta de inyección, estas muestras han sido fabricadas modificando la cantidad de oro inyectada con el fin de que el aspecto físico (color, brillo) varíe. Las muestras de las que se dispone son del 30%, 40%, 50%, 60%, 70% y 100%.

Al igual que en series anteriores se presume de un arrancado homogéneo sin oscilaciones en la descarga (Figura 18).

Cabe decir que en este caso se observa que no existe una tendencia clara al variar la cantidad de oro inyectada en la capa de oro. (Figura 19).

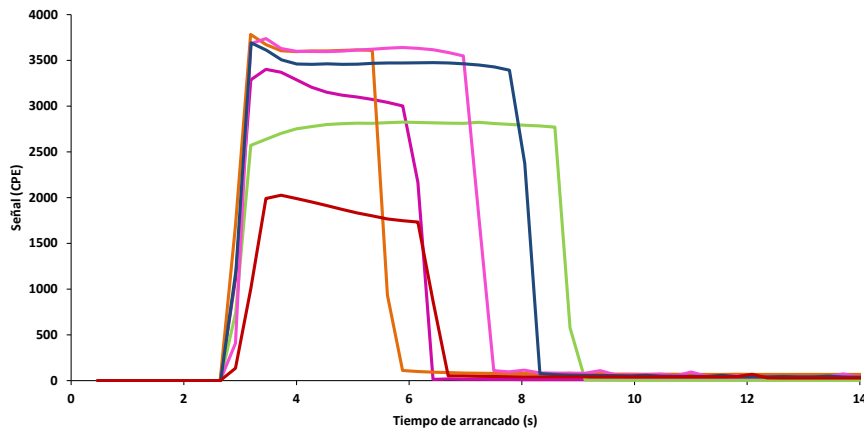


Figura 18. Perfiles en profundidad correspondiente a las muestras obtenidas variando la concentración de oro depositada.

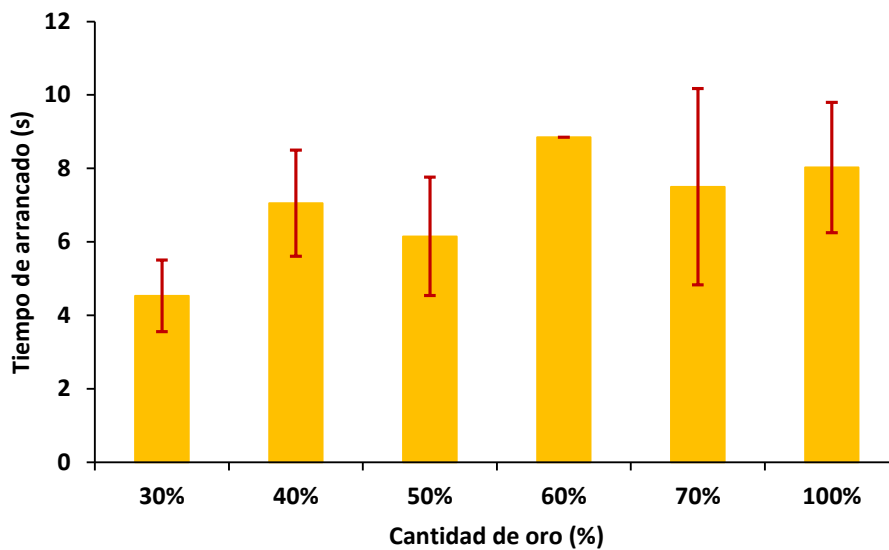


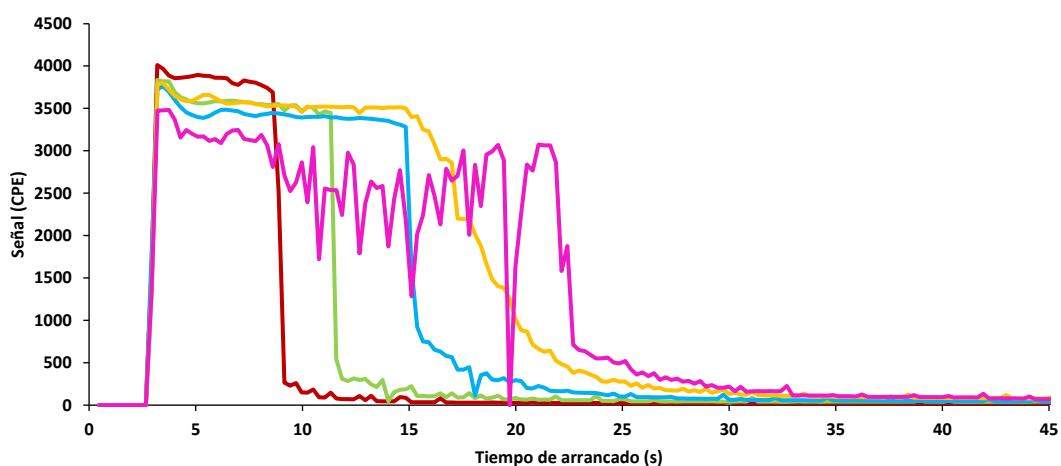
Figura 19. Histograma que representa el tiempo de arrancado medio para cada una de las muestras en función de la concentración de oro. Se representan en color rojo las barras de error correspondientes a la desviación estándar de la medida.

### 4.4.5 Influencia del potencial aplicado en la deposición de oro

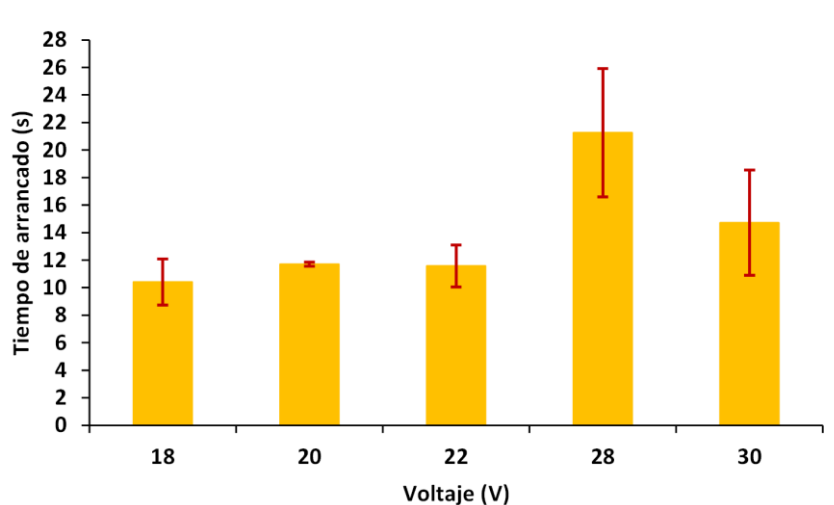
En esta serie se ha variado el potencial aplicado a la hora de depositar el oro, estos potenciales son 18V, 20V, 22V, 28V y 30V.

A diferencia de lo que ocurría con las muestras anteriores, en esta serie, el arrancado se produce de forma heterogénea, se observan oscilaciones en la capa de oro (Figura 20). Dichas oscilaciones pueden deberse al potencial, a que el equipo no arranque correctamente o a que la capa de oro no sea homogénea.

En cuanto al tiempo de arrancado, en el histograma que presenta en la Figura 21, se observa que no existe una tendencia clara en el tiempo de arrancado al variar el potencial aplicado en la deposición.



**Figura 20.** Perfiles en profundidad correspondiente a las muestras obtenidas variando la concentración de oro depositada.



**Figura 21.** Histograma que representa el tiempo de arrancado medio para cada una de las muestras en función del voltaje aplicado en el momento de la eposición. Se representan en color rojo las barras de error correspondientes a la desviación estándar de la medida.

### 4.5 Identificación de elementos traza

Se ha pretendido identificar la composición elemental de la capa depositada sobre el cerámico. Para ello se hace el tratamiento de datos correspondiente sobre la muestra de referencia (ésta es un cerámico de la serie 13, concretamente la pieza depositada a 840°C).

Antes de proceder al análisis de los datos es necesario realizar una calibración del espectro de masas obtenido y asegurar que las masas observadas se corresponden con las masas de los diferentes elementos presentes. Este calibrado se realiza con el carbono y con el oro debido a que son las señales más intensas.

Una vez realizada la calibración del espectro, se procede a buscar los elementos presentes mediante el análisis del espectro de masas.

Se crea la tabla correspondiente con los elementos “sospecha” en el software y se observan los rangos  $m/z$  para cada uno de los isótopos de dichos elementos en el espectro de masas. Una vez se confirma que los rangos coinciden con las relaciones  $m/z$ , se procede a calcular las relaciones isotópicas<sup>[27]</sup> para confirmar o descartar la presencia de dicho elemento. Estos cálculos se realizan comparando las relaciones entre las abundancias isotópicas reales con las relaciones entre las alturas y/o áreas observadas en el espectro para cada uno de los isótopos del elemento “sospecha”.

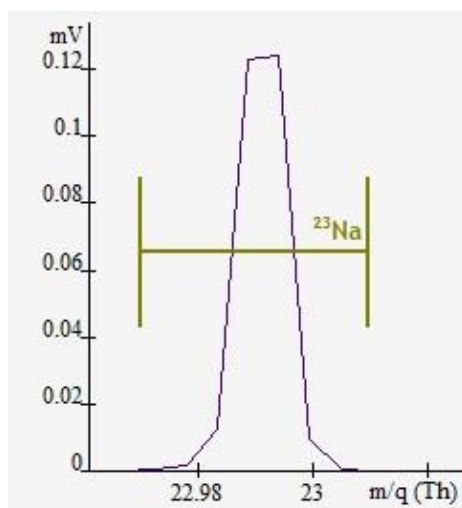
Se pretende realizar un estudio de en qué región del perfil de pulso se cumplen mejor las relaciones isotópicas: para ello, se buscan elementos presentes en la capa integrando en dos regiones: *Plateau* y *Afterglow*.

A continuación se muestra cómo se han identificado los elementos presentes en la capa depositada.

En la Figura 22 se observa un fragmento del espectro de masas, en él puede verse un pico que, atendiendo a los elementos que poseen isótopos en esa zona, se sospecha que ese pico puede pertenecer al sodio (relación  $m/z$  teórica de 22.9893 Th y el pico se observa a 22.9916 Th, por lo que puede ser sodio). En primer lugar, el software da la

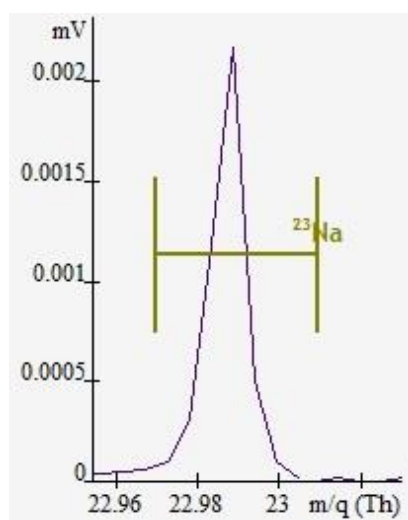


opción de mostrar los rangos en los que integra cada isótopo, línea ocre clara en la Figura 22. Se observa que cumple el rango de integración perfectamente. En el caso de elementos monoisotópicos (como el sodio), no hay relaciones isotópicas que comparar, por lo que si el rango de masa isotópica se cumple y la masa experimental observada en el espectro de masas es lo suficientemente cercana a la masa teórica del isótopo, se puede decir que ese elemento está presente en la capa.



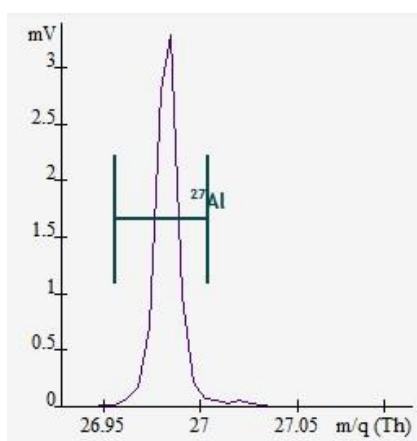
**Figura 22.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *afterglow* donde se observa *Na*.

La misma búsqueda se realiza en la región *plateau* cuyo resultado se presenta en la Figura 23.

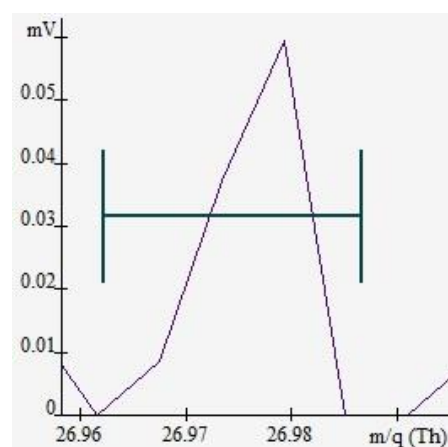


**Figura 23.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *plateau* donde se observa *Na*.

Se continúa analizando el espectro de masas con el fin de encontrar elementos presentes en la capa de oro. A continuación se presenta el aluminio, medido en las zonas *afterglow* y *plateau*. En las Figuras 24 y 25 se observa que la intensidad es mayor en la zona *afterglow*. Se puede decir que la capa de oro depositada contiene aluminio: la relación  $m/z$  teórica para el aluminio es 26.981 Th mientras que la observada es 26.9838 Th.



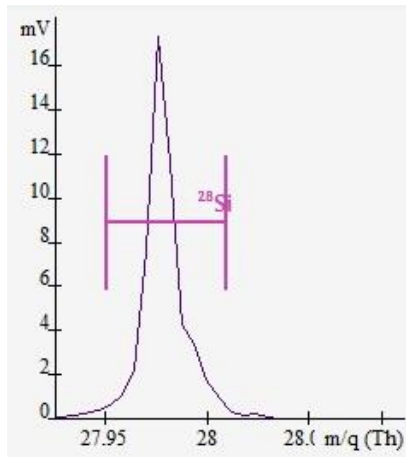
**Figura 24.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *afterglow* donde se observa Al



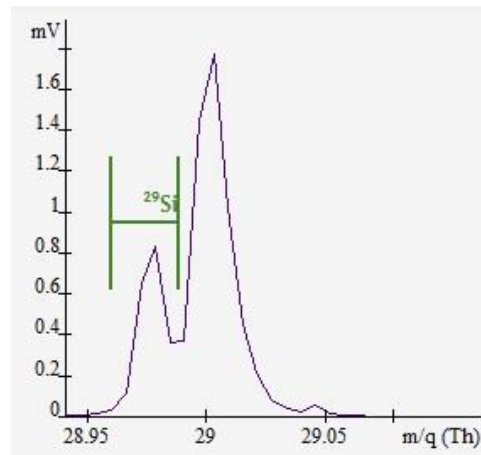
**Figura 25.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *plateau* donde se observa Al

El mismo procedimiento se sigue para averiguar qué elementos están presentes en la capa de oro depositada. En el caso de elementos que tienen más de un isótopo, además de analizar si los rangos se ajustan y si las masas coinciden, se calculan las relaciones isotópicas teóricas<sup>[28][29]</sup> y experimentales tanto las medidas en la zona *afterglow* como *plateau*. A continuación, como ejemplo, se muestran fragmentos de los espectros de masas de silicio y plata.

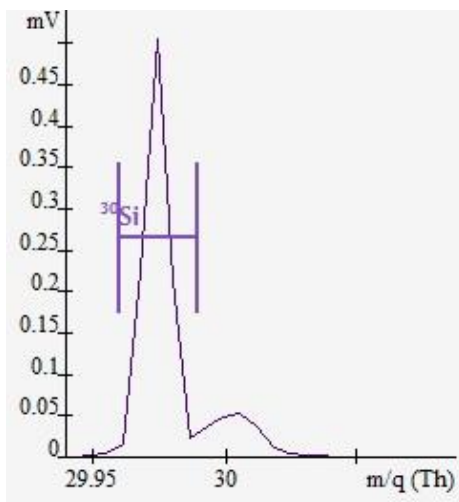
En las Figuras 26a, 26b, 26c se muestran los fragmentos del espectro de masas en los que se puede observar la aparición de picos correspondientes a los isótopos del silicio encontrados en la zona *afterglow*; mientras que en las Figuras 27a, 27b, 27c se muestran sus análogos medidos en la zona *plateau*.



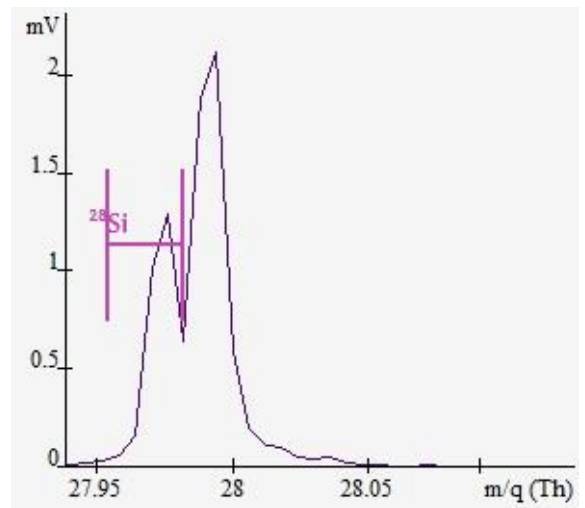
**Figura 26a.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *afterglow* en el que se observa  $^{28}\text{Si}$



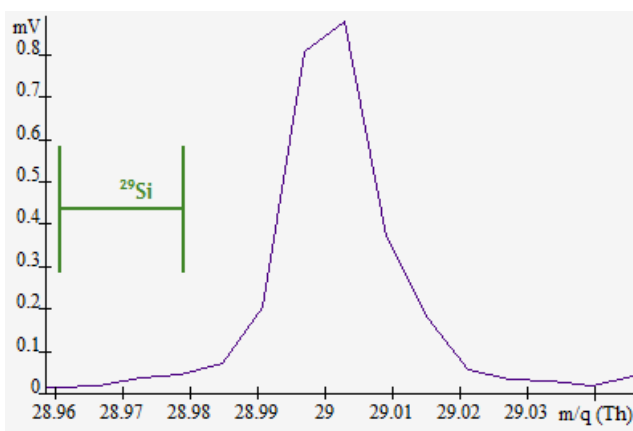
**Figura 26b.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *afterglow* en el que se observa  $^{29}\text{Si}$



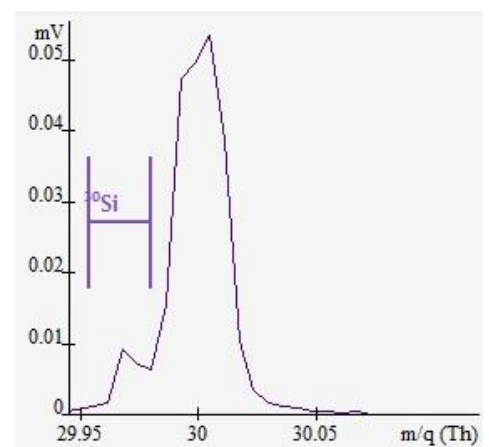
**Figura 26c.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *afterglow* en el que se observa  $^{30}\text{Si}$



**Figura 27a.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *plateau* en el que se observa  $^{28}\text{Si}$



**Figura 27b.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *plateau* en el que se observa  $^{29}\text{Si}$



**Figura 27c.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *plateau* en el que se observa  $^{30}\text{Si}$

Las imágenes revelan que la intensidad de la zona *plateau* es muy inferior a la intensidad que se observa en la zona *afterglow*. Se observa también que en la zona *plateau* las interferencias son más intensas que las señales proporcionadas por los isótopos de interés (incluso en el caso del espectro registrado en la zona *plateau* para el  $^{29}\text{Si}$ , la señal proporcionada por dicho isótopo es prácticamente inapreciable).

Estos motivos hacen que se descarte realizar medidas para el silicio en la zona *plateau*. Si se quisiera medir en dicha zona, sería necesario conocer qué interferencias están presentes y tener un equipo que proporcione resolución en masa<sup>[30]</sup> mayor a la resolución en masa obtenida a partir del isótopo de interés y la interferencia presente para dicho isótopo. Aquellos isótopos para los que se necesite una resolución mayor que la que el equipo de medida pueda proporcionar, no pueden ser tomados en cuenta a la hora de hacer medidas, puesto que el pico del espectro de masas observado puede deberse a la interferencia y no al isótopo “sospecha”.

En el caso estudiado, la Figura 26b presenta un fragmento del espectro de masas en el que se observa el pico correspondiente al isótopo  $^{29}\text{Si}$  con una interferencia (señal en  $m/z$  29.003 Th) más intensa que la propia señal correspondiente al isótopo de interés. En este caso, se observan dos picos, uno correspondiente al  $^{29}\text{Si}$  y otro correspondiente a la interferencia; este hecho indica que el equipo tiene la resolución suficiente para distinguir entre el pico correspondiente al  $^{29}\text{Si}$  y al interferente (posteriormente se presentarán los cálculos de resolución), pero no posee la resolución suficiente para resolverlos a línea base para poder cuantificar el elemento de interés,  $^{29}\text{Si}$ . Atendiendo a los interferentes más probables<sup>[31]</sup> para el  $^{29}\text{Si}$ , se tiene que dichos interferentes pueden ser  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ . Si se hace el cálculo de las  $m/z$  correspondientes a cada uno de dichos interferentes, se obtiene que la interferencia que más ajusta su  $m/z$  a la relación  $m/z$  observada es  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ .

Según se dijo anteriormente, para conseguir resolver las interferencias poliatómicas presentes, debe de tenerse en cuenta la resolución en masa y poseer un equipo que proporcione una resolución superior a la calculada mediante la siguiente expresión:

$$R = \frac{[(m/z)_1 + (m/z)_2]/2}{\Delta(m/z)}$$

donde  $(m/z)_1$  es la relación  $m/z$  correspondiente al pico del elemento “sospecha”,  $(m/z)_2$  la relación  $m/z$  correspondiente al pico de la interferencia y  $\Delta(m/z)$  la diferencia entre ambas relaciones  $m/z$  de ambos picos.

Puesto que en el espectro se observan dos picos, puede realizarse el cálculo de la resolución en masa experimental a partir de las relaciones  $m/z$  observadas en el espectro de masas, ésta es 1198. Estos resultados indican que el equipo utilizado, que en condiciones óptimas posee una resolución aproximada de 2000, debería ser capaz de resolver ambos picos. Debido a que en el espectro los picos no se presentan definidos a línea base, se puede decir que el equipo, en el momento de la medida, no estaba operando en condiciones óptimas.

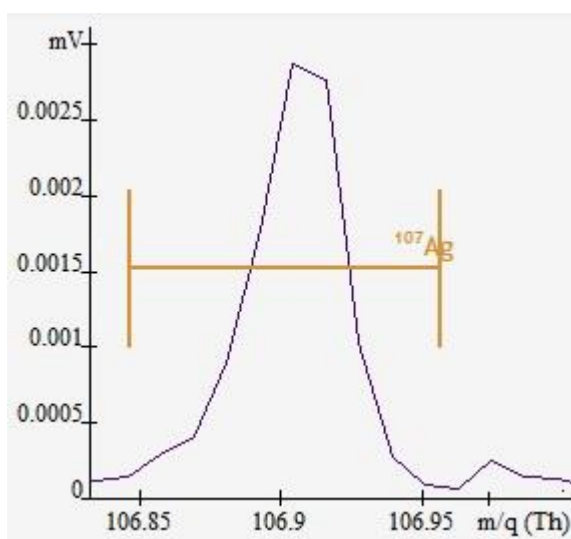
Así mismo, en la Figura 27a se observa que el pico correspondiente al  $^{28}\text{Si}$  aparece con un pico contiguo a  $m/z$  27.993 Th; esta interferencia puede deberse a la presencia de  $^{14}\text{N}_2^+$  o de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  cuyas relaciones  $m/z$  son 28.0061 Th y 27.9944 Th respectivamente. A la vista de las relaciones anteriormente citadas, cabe decir que el interferente en el  $^{28}\text{Si}$  es  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ .

Para el caso del  $^{28}\text{Si}$  registrado en la región *plateau*, se decía que la interferencia más probable era  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ , al calcular su resolución teórica en masa se obtiene que ésta es de 1590; sin embargo, la resolución en masa experimental resulta ser superior, 1646. Al igual que ocurre con el isótopo 29 de silicio registrado en la región *afterglow*, se observan dos picos, y pese a que el equipo debería resolver ambas interferencias por completo, no lo hace.

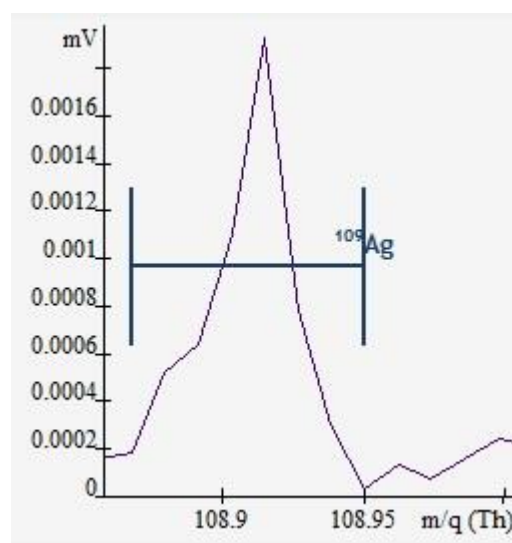
Por lo tanto, puede decirse que en la región *afterglow* las señales proporcionadas por los isótopos de silicio se resuelven para identificar dichos isótopos, pero no para cuantificar. En la zona *plateau*, al proporcionar una señal menos intensa, está más

influenciada por el ruido, y por lo tanto las señales están más interferidas, llegándose a no poder discriminar entre la señal proporcionada por el isótopo de interés y por la interferencia (Figura 27b).

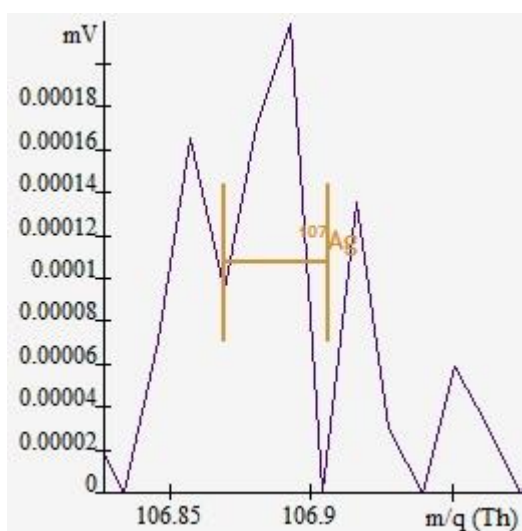
Análogamente al silicio, se presentan las Figuras 28a, 28b, 29a y 29b en las que se proporciona información sobre los dos isótopos de la plata observados en las regiones *plateau* y *afterglow*.



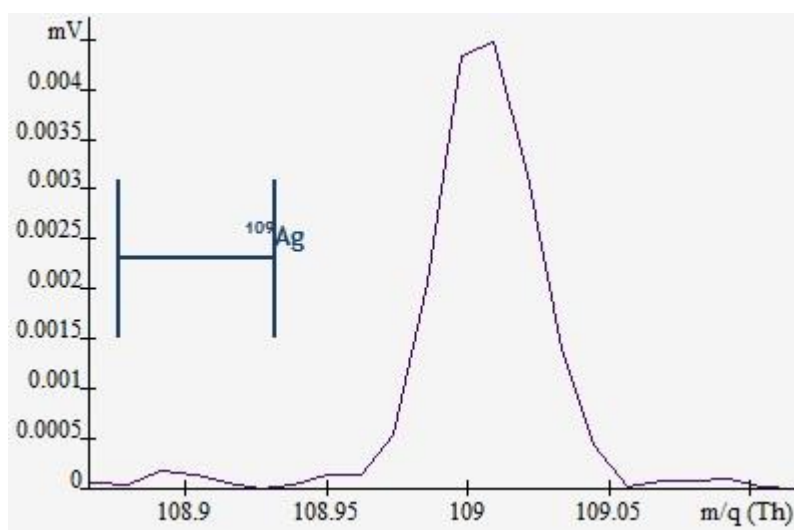
**Figura 28a.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *afterglow* en el que se observa  $^{107}\text{Ag}$ .



**Figura 28b.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *afterglow* en el que se observa  $^{109}\text{Ag}$ .



**Figura 29a.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *plateau* en el que se observa  $^{107}\text{Ag}$ .



**Figura 29b.** Fragmento del espectro de masas correspondiente al análisis de la capa de oro de la muestra de referencia medido en la zona *plateau* en el que se observa  $^{109}\text{Ag}$ .

Al igual que ocurre con el silicio, en las Figuras anteriores se observa que las intensidades son mayores en la zona *afterglow*, por lo que en dicha zona habrá mayor sensibilidad.

Cabe decir que las medidas tomadas en la zona *plateau* son menos intensas y que, tal como se observa en cada una de las Figuras anteriores, las interferencias y el ruido son menores en la región de *afterglow*. Puede deberse a que la sensibilidad en dicha zona es mayor, la intensidad es mayor, por lo que es más fácil discernir entre la señal producida por el elemento en cuestión y la producida por las interferencias u otros elementos.

Aunque los espectros registrados en la zona *afterglow* muestran señales más intensas que en la región *plateau*, dichas señales son muy pequeñas si se comparan con las señales proporcionadas por un elemento mayoritario, por lo que la plata, en caso de estar presente en la capa (posteriormente se debatirá su presencia), lo estaría a nivel de traza.

En la Tabla 3 se presentan los elementos encontrados, sus masas teóricas y las experimentales, las abundancias isotópicas y su respectiva relación, y las relaciones entre las intensidades observadas experimentalmente.

**Tabla 3a.** Descripción de los elementos encontrados en la capa de oro depositada habiéndose tratado los datos en la zona *afterglow*.

Isótopo	Masa teórica	Masa experimental	Abundancia natural (%)	Relación isotópica teórica	Relación de alturas
<sup>23</sup> Na	22.989	22.991	100	-	-
<sup>27</sup> Al	26.981	26.983	100	-	-
<sup>28</sup> Si	27.976	27.976	92.23	<sup>28</sup> Si/ <sup>29</sup> Si 19.74	<sup>28</sup> Si/ <sup>29</sup> Si 21.07
<sup>29</sup> Si	28.976	28.978	4.67		
<sup>30</sup> Si	29.973	29.974	3.1	<sup>28</sup> Si/ <sup>30</sup> Si 29.75	<sup>28</sup> Si/ <sup>30</sup> Si 34.23
<sup>59</sup> Co	58.932	58.916	100	-	-
<sup>107</sup> Ag	106.904	106.905	51.84	<sup>107</sup> Ag/ <sup>109</sup> Ag 1.07	<sup>107</sup> Ag/ <sup>109</sup> Ag 1.49
<sup>109</sup> Ag	108.904	108.91	48.16		

Se observa que para los isótopos del silicio no se cumplen las relaciones isotópicas. Sin embargo, en especial para el  $^{28}\text{Si}$  y  $^{29}\text{Si}$  los valores no están muy alejados; Al observar los rangos se ve que sí que coinciden; por lo tanto, se llega a la conclusión de que a pesar de que las relaciones isotópicas no se cumplen, estos elementos están presentes en la capa. Se toma esta decisión dado que, en el momento de realizar el análisis se realiza un “*blanking*” en las masas 28 (correspondiente al  $^{28}\text{Si}$ ), 40 (correspondiente al  $^{40}\text{Ar}$ ) y a masa 80 (que corresponde a  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ ). Dicho “*blanking*” afecta a las señales que proporcionan los elementos con relación  $m/z$  próxima a las masas del “*blanking*”. En principio solo deberían verse afectadas las masas en un rango de  $\pm 3$  unidades del “*blanking*”, pero experimentalmente se viene observando que el rango al que afecta el “*blanking*” es mayor.

Se ha realizado el mismo procedimiento para otros elementos como Pd, Cd y Ru, pero no se cumplen las relaciones isotópicas; esto puede deberse a que exista un solapamiento entre isótopos de dichos elementos; el  $^{108}\text{Pd}$  se solapa con el  $^{108}\text{Cd}$ , al igual que ocurre con otros isótopos, por ejemplo con la pareja  $^{104}\text{Ru}$  y  $^{104}\text{Pd}$ .

En el caso de la plata, se observa que las relaciones entre intensidades no coinciden con la relación teórica calculada, pero son lo suficientemente próximas para afirmar que en la capa hay presente plata. Que la relación de intensidades observada sea próxima y no idéntica puede deberse precisamente a lo citado anteriormente, a que no haya gran cantidad de plata presente y por lo tanto la señal que ésta proporciona es muy poco superior al ruido de fondo, por lo que dichas señales están más afectadas por posibles interferencias y por el ruido de fondo. Pequeñas variaciones del fondo afectan a las señales de la plata y esto hace que las relaciones isotópicas no se cumplan estrictamente. La cuantificación es posible en la región *afterglow*, pero no es fiable.



### 5 CONCLUSIONES

Una vez realizado este TFM pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1.- Cuanto menor es la temperatura a la que se realiza la deposición de oro sobre el cerámico, el tiempo de arrancado es mayor, lo que significa que la deposición es más efectiva, es decir, que la capa queda más adherida sobre la superficie cerámica.

2.- A medida que se aumenta la concentración de oro en la tinta de inyección, el tiempo de arrancado también aumenta. Al aumentarse la concentración de oro, dicho elemento es más abundante en la capa, es por ello que el tiempo de arrancado aumenta.

3.- No se observa una tendencia marcada al variar la cantidad de oro inyectada en la deposición de la capa.

4.- El potencial no resulta un parámetro condicionante a la hora de la deposición de la capa de oro. El tiempo de arrancado no sigue una tendencia clara al variar dicho potencial.

5.- La deposición de la capa de oro sobre el cerámico no es homogénea, sino que, según se ha observado a la hora de tratar datos hay variaciones en los tiempos de arrancado en las diferentes medidas practicadas a las muestras proporcionadas.

6.- Además de oro, se ha podido observar que la capa depositada posee plata, cobalto, sodio y aluminio. De forma incierta también se puede decir que la capa posee silicio.

7.- La zona más intensa, y por lo tanto donde se encuentra mayor sensibilidad es la región *afterglow*. En esta zona se observan los elementos menos interferidos que en la región *plateau*. Debido a esto, en caso de medir con fines cuantitativos, es más fiable realizar dichas medidas en la región *afterglow*.

8.- La rf-PGD-TOFMS resulta una buena opción para el análisis directo de sólidos, concretamente para el análisis de capas finas debido a su rapidez, resolución en profundidad y sencillez de manejo.

## **6 BIBLIOGRAFÍA**

- [1] "Ceramic materials: Science and engineering". Carter, C. B. and Norton, M. G. (2007). Springer. Chapter 1.
- [2] "Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones". Gil Bercero, J.R, Barroso Herrero, S, Camacho López, A.M. (2010).UNED.Tema 9
- [3] "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". Shackerlford, J.F. (1998). Prentice Hall. Capítulo 12.
- [4] "La ciencia y la arqueología de los materiales". Henderson, J. (2001). Routledge
- [5] "Brick in the Landscape: A Practical Guide to Specification and Design". Rob W. Sovinski, A. (1999).wiley. Chapter 2.
- [6] Escuela politécnica superior de Ávila. Ingeniería técnica de obras públicas. Asignatura Ciencia y tecnología de los materiales. Profesor Villarino Otero, A.
- [7] "Química de los elementos (Chemistry of the Elements)". Greenwood, N.N, Earnshaw, A. (1997). Elsevier. Chapter 28.
- [8] "Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review". Winchester, M. R., Payling, R. Spectrochimica Acta Part B **59** (2004) 607–666.
- [9] Apuntes asignatura "Técnicas para el análisis de sólidos y superficies". Pereiro García, M.R. Máster en ciencias analíticas y bioanalíticas. Universidad de Oviedo.
- [10] "Glow Discharge Spectroscopies". Marcus, R.K. (1993). Plenum Press, New York. Chapter 3, Chapter 4.
- [11] "Depth profile analysis by plasma profiling time of flight mass spectrometry" Tempez, A., Legendre, S., Chapon, P. Horiba Jobin Yvon Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **332** (2014) 351–354.
- [12] "Pulsed glow discharges for analytical applications" Belenguer, Ph., Ganciu, M., Guillot, Ph., Nelis, Th. Spectrochimica Acta Part B **64** (2009) 623–641.
- [13] "Radio Frequency Glow Discharge Mass Spectrometry for the Characterization of Bulk Polymers" Shick, Ch. R., De Palma, P. A., Marcus, R.K. Anal. Chem. **68** (1996) 2113-2121.

- [14] "Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time-of-Flight Mass Spectrometry for Nanostructured Materials Characterization". Bustelo, M., Fernández, B., Pisonero, J., Pereiro, R., Bordel, N., Vega, V., Prida, V.M., Sanz-Medel, A. *Anal. Chem.* **83** (2011) 329–337.
- [15] "Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers" Fernández, B., Pereiro, R., Sanz-Medel, A. *Analytica Chimica Acta* **679** (2010) 7–16.
- [16] Apuntes asignatura "Espectrometría de Masas para el análisis elemental y molecular". García Alonso, J.I. Máster en ciencias analíticas y bioanalíticas. Universidad de Oviedo.
- [17] "Quantitative depth profiling of boron and arsenic ultra low energy implants by pulsed rf-GD-ToFMS" Lobo, L., Fernández, B., Pereiro, R., Bordel, N., Demenev, E., Giubertoni, D., Bersani, M., Hönicke, P., Beckhoffd, B., Sanz-Medel, A. *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011) 542.
- [18] "Depth Profile Analysis of Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry" Ivarez-Toral, A., Sanchez, P., Menéndez, A., Pereiro, R., Sanz-Medel, A., Fernández. *B. J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **26** (2015), 305-314.
- [19] "Chemical analysis of Cd<sub>12</sub>xZnxS/CdTe solar cells by plasma profiling TOFMS". Kartopu, G., Tempez, A., Clayton, A. J., Barrioz, V., Irvine, S.J.C., Olivero, C., Chapon, P., Legendre, S., Cooper, J. *Materials Research Innovations*, **18** nº2 (2014) 82-85.
- [20] "Chemical analysis of CdTe solar cells by glow discharge techniques" Kartopu, G., Clayton, A.J., Barrioz, V., Irvine, S.J.C., Tempez, A., Olivero, C., Chapon, P., Legendre, S. J., Cooper, J.
- [21] "Challenging identifications of polymer coatings by radiofrequency pulsed glow discharge-time of flight mass spectrometry". González de Vega, C., Fernández, B., Bordel, N., Pereiro, R., Sanz-Medel, A. *J. Anal. At. Spectrom.* **28** (2013), 1054.
- [22] "Glow discharge plasma as a surface preparation tool for microstructure investigations". Brackmanna, V., Hoffmanna, V., Kauffmanna, A., Heltha, A., Thomasa, J., Wendrocka, H., Freudenbergera, J., Gemminga, T., Eckerta, J. *Materials characterization*. 91 (2014) 76-88.

- [23] “Multidimensional Depth Profile Analysis of Oxide Layers by Plasma Profiling Techniques: GD-OES and PP-TOFMS” Tempez, A., Legendre, S., Chapon, P.
- [24] “Depth-profile analysis of thermoelectric layers on Si wafers by pulsed r.f.glow discharge time-of-flight mass spectrometry” Reinsberg, K.-G., Schumacher, C., Tempez, A., Nielsch, K., Broekaert, J.A.C. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **76** (2012) 175-180.
- [25] “Crystallographic properties and elemental migration in two-stage prepared  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{Se}_2$  thin films for photovoltaic applications”. Aninat, R., Zoppi, G., Tempez, A., Chapon, P., Beattie, N.S., Miles, R., Forbes, I. *Journal of Alloys and Compounds* **566** (2013) 180–186.
- [26] Manual técnico Plasma Profiling Time of Flight Mass Spectrometry. Technical note. HORIBA Scientific.
- [27] “Direct determination of arsenic in steel by glow discharge optical emission spectrometry with argon-helium mixed gas”. Morita, H., Wagatsuma, K., Hirokawa, K. *Surf. Interface anal.*, **17** (1991) 116.
- [28] “Isotope Dilution Mass Spectrometry For Quantitative Elemental Analysis Of Powdered Samples By Radiofrequency Pulsed Glow Discharge Time Of Flight Mass Spectrometry”. Alvarez-Toral, A., Fernandez, B., Malherbe, J., Claverie, F., Molloy, J.L., Pereiro, R., Sanz-Medel, A. *Talanta* **115** (2013) 657-664.
- [29] “Table of Isotopic Masses and Natural Abundances”. Audi, G., Wapstra, A. H. *Nucl. Phys A*. **565** (1993) 1-65, Audi, G., Wapstra, A. H. *Nucl. Phys A*. **595** (1995) 409-480. “IUPAC Subcommittee for Isotopic Abundance Measurements” Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P. *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 1593-1607.
- [30] “Mass resolution: The effects of resolving aperture and beam width on beam current and energetic contamination”. Freer, B.S., Graf, M.A., Chow, J.L., Tieger, D.R., Sohl, C. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **237** (2005) 372–377.
- [31] “A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS” May, T.W., Wiedmeyer, R.H. *Atomic Spectroscopy* **19** n°5, (1998) 150-154.