



**CARACTERIZACION DE UN PLASMA PULSADO
UTILIZADO PARA PRODUCIR RECUBRIMIENTOS DE
TiN, POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA OPTICA DE
EMISION**

Elisabeth Restrepo Parra

**Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Facultad de Ciencias y Administración
Maestría en Física con Énfasis en Física del Plasma
Laboratorio de Física del Plasma**

2001

**CARACTERIZACION DE UN PLASMA PULSADO
UTILIZADO PARA PRODUCIR RECUBRIMIENTOS DE
TiN, POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA OPTICA DE
EMISION**

Elisabeth Restrepo Parra

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de
MAGISTER EN FÍSICA

Director: Alfonso Devia Cubillos (Ph. D.)

**Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Facultad de Ciencias y Administración
Maestría en Física con Énfasis en Física del Plasma
Laboratorio de Física del Plasma**

2001

A mi esposo Marcelo por su colaboración y apoyo, a mis hijos Sergio David y Laura Victoria porque son el motor que me ayuda a salir adelante

A mi madre, que aunque ya no se encuentre conmigo, me dio educación y formación

AGRADECIMIENTOS

Quiero hacer un agradecimiento muy especial al Dr. Alfonso Devia Cubillos, director de este trabajo de tesis, por su permanente apoyo y colaboración.

Mis agradecimientos a la Universidad Nacional y al Laboratorio de Física del Plasma por su apoyo financiero y la colaboración para asistir a eventos concernientes con mi trabajo.

Tengo que agradecer además la ayuda y asesoría que me prestó el profesor Henry Riascos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

También agradezco a todo el grupo de este Laboratorio, a Wilder, Mauricio, Luis Alpidio, Jaime Humberto, Julieth, Alvaro, Pedro, Mónica, quienes estuvieron en cada momento apoyándome y colaborándome en lo que les fuera posible.

A COLCIENCIAS y al CINDEC por la colaboración en la compra de equipos y todo el apoyo económico para la realización de este proyecto.

INDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

1

CAPITULO 1

TEORIA GENERAL

4

1.1 El Plasma

4

1.1.1 Longitud de Debye

5

1.1.2 Densidad de Debye

6

1.2 Temperatura y Densidad de un Plasma

7

1.2.1 Temperatura del Plasma

7

1.2.2 Densidad del Plasma

8

1.3 Clasificación de los Plasmas

9

1.3.1 Plasmas Fríos

10

1.3.2 Plasmas Térmicos

10

1.4 Equilibrio Termodinámico

11

1.5 Procesos Elementales En Plasmas

12

1.5.1 Excitación e Ionización

12

1.5.2 Recombinación

13

1.5.3 Bremsstrahlung

14

1.5.4 Radiación de un Cuerpo Negro

14

1.5.5 Emisión y Absorción de Radiación

15

1.6 Descargas Glow

15

1.7 Descargas De Arco

16

Referencias

18

CAPÍTULO 2

DIAGNOSTICO DE PLASMAS	20
2.1 Origen de los Espectros en Plasma	21
2.1.1 Absorción Inducida	21
2.1.2 Emisión Inducida	21
2.1.3 Emisión Espontánea	22
2.2 Intensidad de las Líneas Espectrales	23
2.3 Ensanchamiento de las Líneas Espectrales	25
2.3.1 Ensanchamiento Natural	26
2.3.2 Ensanchamiento Doppler	28
2.3.3 Ancho Instrumental	29
2.3.4 Ensanchamiento por Presión (Efecto Stark)	30
2.4 Métodos Ópticos de Caracterización	31
Referencias	34

CAPÍTULO 3

TRATAMIENTO EXPERIMENTAL	36
3.1 Equipo para la Producción de las Descargas	36
3.1.1 Circuito RLC	36
3.1.2 Cámara de Vacío	37
3.1.3 Sistema de Vacío	38
3.1.4 Fuente para la Producción de Descargas Pulsadas	38
3.1.5 Consola de Control	39
3.2 Equipo Espectroscópico	39
3.2.1 Espectrógrafo	39
3.2.2 Rejillas de Difracción	40
3.2.3 Dispositivo de Carga Acoplado	41
3.2.4 Software InstaSpec™ IV	42
3.2.5 Conjunto de Calibración	43

3.2.6 Conjunto de Filtros Neutros	43
3.2.7 Arreglo Optico	44
3.2.8 Tarjeta de Interfase	44
3.3 Descripción del Proceso	44
Referencia	48

CAPITULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS	49
4.1 Introducción	49
4.2 Tratamiento Espectral	50
4.3 Cálculo de la Temperatura de Excitación	51
4.4 Cálculo de la Temperatura Electrónica	63
4.4 Cálculo de la Densidad Electrónica	66
4.5 Variación de la Temperatura Electrónica Con Respecto a La Presión	71
4.6 Variación de la Densidad Electrónica Con Respecto a la Presión	74
Referencias	80

CONCLUSIONES

Asistencia a Eventos Científicas	85
Publicaciones	86



Resumen

En este trabajo se realiza la caracterización de un plasma pulsado utilizado para la producción de recubrimientos duros de TiN, utilizando técnicas de espectroscopía óptica de emisión. Con el fin de realizar esta caracterización se han calculado la temperatura y la densidad electrónica de dicho plasma.

El cálculo de la temperatura electrónica se realiza suponiendo que esta es diferente de la temperatura de excitación de los átomos, esto nos permite modificar el método más convencional, como es la relación entre líneas del mismo elemento y grado de ionización, y por ende evitando la absoluta dependencia del equilibrio termodinámico. Una vez calculada T_{exc} por el método de relación entre líneas, se obtiene la temperatura electrónica utilizando el método de relación línea-continuo para calcular T_e . Al realizar ambas mediciones y comparar se observa que ambas tiene valores cercanos a 1 eV., esto significa que para el plasma que se está analizando en este caso se puede considerar el equilibrio termodinámico total.

A continuación se calcula la densidad electrónica utilizando el ensanchamiento Stark de las líneas de nitrógeno de longitudes de onda 414.6 nm. y 492.8 nm. Inicialmente es necesario medir el ancho instrumental y esto se realiza capturando el espectro de una luz monocromática, un láser de He-Ne. Luego se determina el ensanchamiento Doppler, que es muy pequeño comparado con el ancho real de la línea. Para medir este ancho real se realiza un ajuste lorentziano a las líneas escogidas y se mide el ancho medio. Utilizando reglas para realizar deconvolución

entre señales se calcula el ensanchamiento Stark y luego con las fórmulas y las constantes determinadas H.R. Griem se determina la densidad electrónica que es del orden de 10^{13} cm^{-3} .

Por último se observa el comportamiento de T_e y n_e con respecto a la presión por medio de gráficos y se comparan los resultados con otros autores. La temperatura varía entre 0.5 y 1 eV y la densidad que se encuentra entre 10^{13} y 10^{12} cm^{-3} para presiones entre 0.5 y 3 mb.



INTRODUCCIÓN

Gran parte de nuestros conocimientos acerca de la estructura de los átomos y las moléculas se basan en investigaciones espectroscópicas. Por esta razón la espectroscopía ha hecho una gran contribución al presente estado de la física atómica y molecular, a la química y a la biología molecular. Se puede derivar información sobre la estructura molecular y sobre la interacción de las moléculas con su medio circundante en varias formas utilizando los espectros de emisión y absorción producidos cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia.

Al medir las longitudes de onda de las líneas espectrales se puede determinar los niveles de energía de un sistema atómico o molecular. La intensidad de la línea es proporcional a la probabilidad de transición que mide que tan fuertemente están acoplados los dos niveles de una transición molecular. Como la probabilidad de transición depende de la función de onda de ambos niveles, las medidas de intensidad son útiles para verificar la distribución de carga espacial de electrones excitados, que solo se han podido calcular con poca exactitud utilizando soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger. El ancho de línea natural de una línea espectral se puede resolver por técnicas especiales, permitiendo determinar tiempos de vida medios de los estados moleculares excitados. Las mediciones del ancho Doppler nos permite conocer la distribución de velocidades de las moléculas que emiten o absorben, y con esta, la temperatura de la sustancia. Del ensanchamiento y

desplazamiento por presión de las líneas espectrales, se puede extraer información acerca de los procesos de colisiones y potenciales interatómicos. Midiendo los desdoblamientos por efecto Zeeman y Stark debidos a campos magnéticos y eléctricos externos se pueden hallar momentos magnéticos y eléctricos y dilucidar el acoplamiento de los diferentes momentos angulares en átomos y moléculas, que tienen configuraciones electrónicas complejas. La estructura hiperfina de líneas espectrales producen información acerca de la interacción entre el núcleo y la nube electrónica que lo rodea y además se pueden determinar los momentos dipolares magnéticos nucleares o los momentos cuadripolares eléctricos. Las medidas con resolución en el tiempo, ayudan a los espectroscopistas a seguir los procesos dinámicos en estados base y excitados de las moléculas, que permiten investigar procesos de colisiones y varios mecanismos de transferencia de energía.

Estas son solo algunas de las mediciones que se pueden hacer utilizando la espectroscopía óptica como un medio para explorar el complejo mundo de los átomos y las moléculas. Sin embargo, la cantidad de información que se puede extraer de un espectro depende esencialmente del espectro obtenido, de su resolución temporal y de la sensibilidad de detección con que se pueda adquirir.

La aplicación de nuevas tecnologías de instrumentación óptica, para producir rejillas de difracción con más cantidad de líneas por milímetro en espectrógrafos, el uso de recubrimientos con más alta reflectividad dieléctrica en interferómetros, y el desarrollo de analizadores ópticos de multicanal e intensificadores de imagen, ha aumentado la exactitud, resolución y sensibilidad en los equipos. Se ha progresado mucho en nuevas técnicas de espectroscopía, tales como la espectroscopía de Fourier, bombardeo óptico, técnicas de niveles transversales y varios tipos de métodos de resonancia doble y espectroscopía de haz molecular.

Aunque estas nuevas técnicas han probado ser muy fructíferas, el impulso real para el campo de la espectroscopía se dio con la introducción de los láseres. En muchos casos esta nueva fuente de luz espectroscópica puede incrementar la resolución espectral y la sensibilidad en varios ordenes de magnitud. Combinado con nuevas técnicas, los láseres son capaces de sobrepasar las limitaciones de la

espectroscopía clásica. Muchos experimentos que no se podían implementar con otras fuentes de luz, son o han sido exitosamente realizados.

El objetivo de este trabajo es aplicar técnicas espectroscópicas para analizar los plasmas producidos por medio de descargas pulsadas, con el fin de obtener recubrimientos duros de nitruro de titanio. Estas técnicas son aplicadas en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, para la determinación experimental de la temperatura y la densidad electrónica. Además se realiza un estudio de la variación de estos parámetros con la presión.

El primer capítulo contiene la teoría acerca del plasma, sus características, su clasificación según la densidad y la temperatura, modos de generación de plasmas, especialmente a las descargas en arco a baja presión, ya que en este trabajo se analiza precisamente una descarga de este tipo.

El segundo capítulo explica principios acerca de la espectroscopía óptica de emisión tales como la emisión, la absorción, intensidades de las líneas espectrales, y los tipos de ensanchamiento que pueden sufrir las líneas debido a diferentes causas.

El capítulo tres hace una descripción de los equipos utilizados en este trabajo, tanto los utilizados en la producción de la descarga, como el montaje espectroscópico. Además se realiza una explicación detallada del proceso experimental realizado tanto para la producción de las descargas, como para la toma de espectros.

Por último, En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos y se realizan todos los cálculos que son el objeto de este trabajo. Finalmente se formulan las conclusiones y recomendaciones deducidas del presente trabajo.

CAPITULO 1

TEORIA GENERAL

1.1 El Plasma

El termino “plasma” se ha usado para describir un estado de la materia en el cual un número significativo de átomos y/o moléculas están eléctricamente cargados y/o ionizados. La primera forma en que se observó un plasma fue como una columna positiva de una descarga glow, en la cual estaban presentes un número igual de iones positivos y electrones [1].

El 99% de la materia del universo se encuentra en estado de plasma, esta afirmación puede no ser muy exacta, pero ciertamente se ha podido observar que el interior y la atmósfera de las estrellas, las nebulosas gaseosas y la mayor parte del hidrógeno interestelar están en estado de “Plasma” [2].

Por el contrario, en la tierra la existencia de plasma se limita a unos pocos casos: las descargas atmosféricas, el gas dentro de un tubo fluorescente y algunos plasmas de laboratorio.

Esto se debe a que para que la materia se encuentre en estado de plasma es necesario la existencia de altas temperaturas, mayores que las permitidas en el medio ambiente terrestre como se puede deducir de la ecuación de Saha [3].

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{15} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/kT} \quad (1.1)$$

Donde n_i y n_n son las densidades de los átomos ionizados y neutros (átomos/cm³), T es la temperatura del gas en grados Kelvin, k constante de Boltzmann y U_i la energía de ionización del gas (requerida para remover los electrones más externos del átomo). A temperatura ambiente, aproximadamente unos 300 K, la densidad atómica del gas es $n_n \approx 3 \times 10^{19}$ cm⁻³ y U_i para el nitrógeno es de 14.5 eV, el grado de ionización del gas es $n_i \approx 10^{-122} n_n$, que es muy pequeño debido a que U_i es mucho mayor que kT .

Cualquier gas ionizado no es un plasma, por supuesto, todos los gases tienen un grado de ionización. El plasma se puede definir en pocas palabras como “Un gas cuasiestático de partículas cargadas y neutras que exhiben un comportamiento colectivo”[4].

Cuando se desea estudiar las propiedades de un plasma, además de la densidad y la temperatura es necesario tener en cuenta los siguientes parámetros: longitud de Debye, densidad de Debye, frecuencia del Plasma, función de distribución, deriva de las partículas, frecuencia de colisión, coeficiente de difusión [5]. De los parámetros mencionados, explicaremos a continuación los dos primeros puesto que de ellos dependen algunos de los métodos espectroscópicos de caracterización que aplicados en este trabajo.

1.1.1 Longitud de Debye

El potencial electrostático en función de la distancia r de una partícula aislada de carga q es el potencial coulombiano de largo alcance de la forma [6]:

$$\Phi(r) = \frac{q}{r} \quad (1.2)$$

En un plasma, los electrones son atraídos a la vecindad de los iones y apantallan el campo electrostático del resto del plasma. De igual forma, los electrones restantes repelen a los demás electrones y atraen los iones. Este efecto altera la vecindad de una partícula cargada. El potencial de una carga dentro de un plasma está dado por un potencial apantallado de la forma [7]:

$$\Phi(r) = \frac{q}{r} e^{-r/\lambda_D} \quad (1.3)$$

Donde λ_D es la longitud de Debye. Cuando un electrón es rodeado por otros electrones, el movimiento de estos tiende a apantallar el campo coulombiano del electrón rodeado a una distancia del orden de la longitud de Debye, haciendo que la interacción sea de corto alcance. La longitud de Debye también se define como la distancia a la que una partícula viaja en un tiempo igual al periodo de oscilación del plasma y esta dada por [8]:

$$\lambda_D = \left(\frac{kT}{8\pi n e^2} \right)^{1/2} = 4.9 \left(\frac{T}{n} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

n es la densidad electrónica (iónica) en $[\text{cm}^{-3}]$ y T es la temperatura electrónica en [K]. En general, la longitud de Debye depende de la velocidad de la partícula que esta siendo estudiada con respecto al plasma

1.1.2 Densidad de Debye

La densidad de Debye representa el número de partículas en un plasma que se encuentran en una esfera de Debye y está dada por la ecuación [9]:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n \quad (1.5)$$

$$N_D = 1.72 \times 10^2 \frac{T^{3/2}}{n^{1/2}} \quad (1.6)$$

Para que un gas ionizado pueda ser denominado “Plasma”, se deben cumplir que:

$$\begin{aligned} \lambda_D &\lll L \\ N_D &\ggg 1 \\ \omega \tau &> 1 \end{aligned} \quad (1.7)$$

L es la dimensión del sistema, ω es la frecuencia del plasma y τ es el tiempo medio entre colisiones con átomos neutros.

1.2 Temperatura y Densidad del Plasma

Cuando se desea caracterizar un plasma generalmente se estudian la temperatura y la densidad de este, pues de estas dos características depende la clasificación y las aplicaciones que pueda tener un plasma. Por esta razón, a continuación describiremos estas características [10]

1.2.1 Temperatura del Plasma

La teoría cinética establece una relación entre la energía media traslacional de las moléculas en un gas y su temperatura; esto es, la energía puede ser expresada en términos de la temperatura. En las moléculas existen otros tipos de energías tales como energía rotacional y vibracional. Además, todas las moléculas de un gas no tienen la misma velocidad, ellas siguen una distribución maxwelliana de velocidades, y se ha observado que esta distribución puede aplicarse a las partículas del plasma. Los electrones por ser más pequeños presentan velocidades mayores y por ende temperaturas más altas que los iones o moléculas. Por su parte los iones presentarán velocidades y temperaturas más altas que las especies neutras. En consecuencia

dentro de un plasma se pueden tener diversas temperaturas. No existen técnicas disponibles para medir directamente la temperatura de diferentes especies en un plasma. Sin embargo, algunos métodos como el ensanchamiento Doppler de las líneas espectrales permiten medir la velocidad de los átomos y moléculas. Un plasma puede ser caracterizado midiendo la temperatura electrónica promedio y la densidad de partículas dentro del mismo [11].

La energía promedio para una distribución maxwelliana se puede definir como:

$$E = \frac{3}{2} kT_e \quad (1.8)$$

La temperatura de los plasmas se mide usualmente en eV ($1 eV \equiv 11606 K$). Los plasmas son utilizados comúnmente como fuentes de radiación electromagnética particularmente en la región del UV. Además, la radiación producida en la región visible da un color característico del plasma denominado en ocasiones como descarga luminiscente [12].

1.2.2 Densidad del Plasma

Un plasma es una colección de partículas consistentes en electrones, iones y moléculas excitadas. Para un plasma compuesto de varias clases de iones a densidades diferentes se debe cumplir, para que el plasma sea considerado como un conjunto que:

$$n_e = n_{i1} + n_{i2} + n_{i3} + \dots n_{im} \quad (1.9)$$

donde n_e es la densidad electrónica y $n_{i1}, n_{i2}, n_{i3}, \dots n_{im}$ son las densidades de cada una de las especies ionizadas. Con esto se muestra la neutralidad eléctrica del plasma, así que n_e es conocida como la densidad del plasma. Tal condición es útil cuando la longitud característica del sistema es mucho mayor que la longitud de

Debye, definida anteriormente. Este criterio es muy importante para que un gas ionizado se clasifique como plasma [13].

1.3 Clasificación de los Plasmas

Los plasmas suelen clasificarse usando dos de sus parámetros básicos, la densidad y la temperatura electrónica [14]. En la figura 1 se muestran los diferentes tipos de plasmas como una función de estos parámetros.

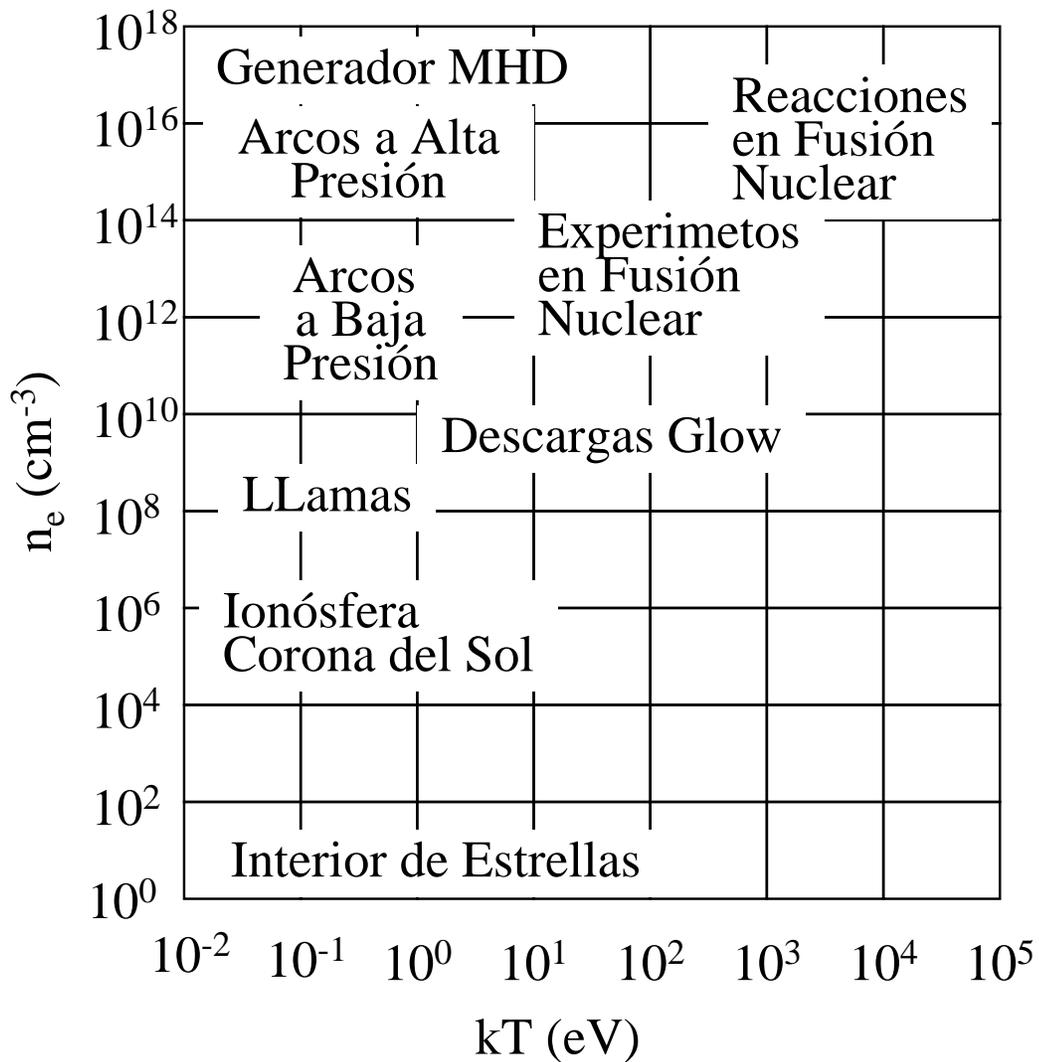


Figura 1.1 Clasificación de los plasmas según la temperatura y la densidad electrónica

1.3.1 Plasmas Fríos

La temperatura medida en eV determina la diferencia entre plasmas fríos y térmicos. Los plasmas fríos son aquellos que han sido obtenidos por una descarga glow de corriente directa, pueden también ser generados por una descarga a baja presión de alta frecuencia o de microondas. En estas descargas el grado de ionización es aproximadamente de 10^{-4} , así que el gas está compuesto principalmente de átomos y moléculas neutras pero excitadas. Una característica de estos plasmas es que no se encuentran en equilibrio, ya que la temperatura electrónica que puede variar entre 1 y 10 eV que es 10 a 100 veces mayor que la temperatura del gas, y la densidad toma valores entre 10^9 y 10^{12} cm^{-3} . Los plasmas fríos, por lo tanto, son plasmas de no equilibrio ya que las partículas que lo componen tienen diferentes temperaturas entre sí. En estos se incluyen el espacio interestelar e interplanetario, la ionosfera de la tierra y algunos plasmas de vapores alcalinos [15].

1.3.2 Plasmas Térmicos

En una descarga de arco, en que la temperatura del cátodo es del orden de 400 K, se emiten electrones térmicos. Frecuentemente la luz emitida por el plasma contiene líneas originadas por el material del cátodo, por ejemplo, si el cátodo es de titanio, los espectros contienen una gran cantidad de líneas de titanio. En los plasmas generados por una descarga de arco, la distribución de energía de los electrones (caracterizada por T_e) y la del gas de fondo (caracterizada por T_g) son aproximadamente las mismas, debido a que la frecuencia de las colisiones entre los electrones y las moléculas del gas es alta. El plasma está en equilibrio termodinámico, entonces [16]:

$$T_e \approx T_g \quad (1.10)$$

El equilibrio también se alcanza dentro de cada estado de energía de las moléculas del gas. Para este caso la densidad está por encima de 10^{16} cm^{-3} . Un plasma compuesto por un gas a alta temperatura se denomina plasma térmico

1.4 Equilibrio Termodinámico

Se dice que un plasma está en equilibrio termodinámico cuando todas las variables microscópicas que lo caracterizan permanecen constantes en el tiempo. El equilibrio es básico en el estudio de las descargas gaseosas, ya que la validez de muchas medidas depende de la hipótesis del estado de equilibrio; la forma en que las partículas se aproximan al equilibrio también es importante en cualquier descarga transitoria [17].

El equilibrio no es tan solo una condición de estado estacionario, lo que se podría aplicar a cualquier descarga estable, sino al equilibrio en el seno del gas, considerado como un conjunto aislado de efectos exteriores tales como el circuito o el medio circundante. Sin embargo en la práctica esto no es cierto. Ya que el sistema recibe energía del circuito eléctrico y al mismo tiempo entrega energía al medio. El equilibrio en un gas aislado se basa en la mecánica estadística. Esto es, las partículas del plasma siguen una distribución Maxwelliana de energía.

Algunas veces es necesario considerar el equilibrio termodinámico local (LTE) como la condición para la validez de la relación de Boltzmann. Existen cuatro distribuciones de energía importantes: la radiativa, cinética, de excitación y de ionización. Cada una está descrita por las ecuaciones de Planck, Maxwell, Boltzmann y Saha respectivamente. Todas las anteriores envuelven alguna temperatura. Si la radiación y las partículas tratan de mantenerse a una temperatura cercana y constante, la temperatura sería la misma para cada distribución y el sistema se dice que está en equilibrio termodinámico. Los argumentos termodinámicos nos llevan a los principios detallados de balance o reversibilidad macroscópica: cada proceso de intercambio de energía debe ser balanceado por su inverso exacto. Para cada fotón emitido un fotón de la misma frecuencia debe ser absorbido, para cada excitación por

colisión con un electrón deberá existir una des-excitación entre los mismos dos niveles de energía [18].

En situaciones reales existe equilibrio en una o más de estas formas de energía, pero no en todas y el parámetro temperatura debe variar de una a otra. Por ejemplo, en un tubo de descarga a baja presión la temperatura cinética del gas debe estar un par de ordenes de magnitud por debajo de la temperatura de excitación, mientras que el espectro no muestra radiación de cuerpo negro a ninguna temperatura. La energía que menos se equilibra con las otras es la energía de radiación, ya que exige que el plasma sea ópticamente delgado para todas las frecuencias. En el estado conocido como equilibrio termodinámico local es posible encontrar que varias de estas temperaturas coinciden y varían de un lugar a otro siguiendo la ecuación de Boltzmann, la ecuación de Saha o la distribución Maxwelliana de velocidades de los electrones. El criterio para el LTE es que el proceso de colisiones debe ser más importante que el radiativo, así que una pequeña caída en la energía de radiación no importa. Más precisamente, un estado excitado debe tener una mayor probabilidad de des-excitación por colisión que por radiación espontánea. Lo anterior requiere una alta densidad electrónica [19].

1.5 Procesos Elementales en Plasmas

Para entender el comportamiento del plasma, es necesario estudiar algunos procesos que suceden a su interior. En un plasma, los electrones adquieren energía de los campos eléctricos y colisionan con las moléculas del gas. Los iones y moléculas excitados producen varios tipos de reacciones como se verá a continuación.

1.5.1 Excitación e ionización

Son producidas por las colisiones de primer orden entre un electrón acelerado con un átomo. Si la energía que transmite el electrón al átomo es menor que la energía de ionización U_i , pero igual a la energía existente entre los dos niveles de

energía E_i y E_k , un electrón de dicho átomo que se encuentre en el nivel inferior E_i pasará al nivel superior E_k y el átomo se excitará. Si la energía transmitida al átomo es mayor que U_i este se ionizará. Estos procesos se pueden describir de la siguiente forma [20].

$$A + e_r = A^* + e_l \quad (1.11)$$

$$A + e_r = A^+ + e + e_l \quad (1.12)$$

Donde A es el átomo, e_r es el electrón acelerado, e_l es electrón después de la colisión, A^* es el átomo excitado y A^+ es el átomo ionizado. La primera ecuación indica el proceso de excitación y la segunda el proceso de ionización.

Cuando dos electrones de valencia de un átomo han pasado a niveles más altos de energía por sucesivas colisiones, es posible que un electrón retroceda y el otro sea acelerado, siempre y cuando la energía total de excitación sea mayor que la energía de ionización del átomo. Este proceso se conoce como autoionización.

1.5.2 Recombinación

La recombinación sucede cuando un ion positivo choca con un electrón o ion negativo, emitiendo un fotón

$$A^+ + e = A + h\nu \quad (1.13)$$

$h\nu$ es la energía del fotón emitido. La recombinación ion-electrón es mucho menos probable que la ion-ion, debido a las altas velocidades de los electrones.

A presiones bajas, el camino libre medio es grande y los iones pueden alcanzar velocidades considerablemente altas debido a la interacción coulombiana. A presiones altas, la probabilidad de recombinación depende de la movilidad de las partículas y es por lo tanto inversamente proporcional a la densidad.

También se presenta recombinación por radiación, que es el proceso inverso a la fotoionización, en donde la energía potencial y la energía cinética relativa de un par

de recombinaciones electrón-ion o ion-ion, se libera en forma de un cuanto de radiación [21].

La recombinación es un proceso importante a altas presiones, en donde la difusión es lenta, ya que a bajas presiones la difusión juega un papel importante.

1.5.3 Bremsstrahlung (Radiación de frenado)

Estrictamente hablando, el termino *Bremsstrahlung* incluye muchas fuentes de radiación. En física del plasma este se identifica generalmente como la radiación de una transición libre-libre (free-free) que ocurre cuando una partícula choca con otra y realiza un cambio de velocidad.

Cuando un electrón libre pasa a través del campo eléctrico de un ion o átomo experimenta cambios en la velocidad, por lo cual emite radiación electromagnética correspondiente a la disminución de la energía cinética del electrón. Esto indica que durante la colisión de un electrón con un átomo, un electrón puede perder parte de su energía por emisión de un fotón.

De esta forma el continuo proveniente de la recombinación se suma al continuo de *Bremsstrahlung* y los dos constituyen la radiación del fotón del espectro de emisión [22].

1.5.4 Radiación de un cuerpo negro

Si un plasma se encuentra en equilibrio termodinámico, él irradiará de acuerdo a la ley de *Stefan-Boltzmann*

$$P_{bb} = \alpha T^4 \quad (1.14)$$

Donde $\alpha = 5.7 \times 10^{-5}$ ergios/cm². S. K. En contraste con *Bremsstrahlung*, a temperaturas de plasmas utilizados en reactores de control de fusión, la radiación del cuerpo negro produce gran pérdida en la energía generada por reacciones de fusión.

En los plasmas de laboratorio esta consideración es irrelevante debido a las pequeñas dimensiones de estos plasmas [23].

1.5.5 Emisión y Absorción de Radiación

En condiciones estacionarias el átomo tiene niveles de energía definidos. Un electrón de un átomo puede tener cualquiera de los valores permitidos de energía. Si se encuentra en un estado excitado, existe la posibilidad de caer a un estado de energía más bajo produciendo radiación electromagnética. En una transición del estado k al estado i la frecuencia del fotón emitido es:

$$\nu_{ik} = \frac{E_k - E_i}{h} \quad (1.15)$$

Esta es una frecuencia característica del átomo y define una línea espectral de emisión. El proceso inverso se denomina fotoexcitación o absorción. En este proceso un átomo absorbe un fotón y uno de sus electrones asciende al nivel de mayor energía. Este es el origen de los espectros de absorción, en los que la luz a ciertas longitudes de onda es absorbida por un gas cuyos átomos son excitados [24].

1.6 Descarga Glow

Uno de los elementos que dificulta el estudio de los plasmas es la manera como son producidos. Esto es debido a que, como ya se había mencionado anteriormente, las bajas temperaturas de la tierra no permiten que el plasma exista como un estado natural de la materia, y generalmente es necesario producirlo en laboratorios. De todas formas, el auge de la física del plasma se ha dado gracias a la gran cantidad de aplicaciones que se le han encontrado. Por esta razón, existen muchos medios de producción de plasmas. Por ejemplo la descarga glow [25].

La descarga glow o descarga luminiscente se establece a presiones bajas por voltajes D.C. o de baja frecuencia aplicados entre dos electrodos colocados dentro de un tubo de descarga o fijos en la parte externa de un reactor. El voltaje necesario para mantener la descarga depende generalmente del tipo de gas y de la presión usados. Típicamente se necesita un voltaje de algunos cientos de voltios y una corriente de varios cientos de miliamperios [26].

1.7 Descargas de Arco

Cuando la corriente en una descarga glow entre los electrodos metálicos dentro de un gas a presiones entre 0.1 y 1 atmósferas se incrementa gradualmente, el voltaje a través de la descarga inicialmente aumenta. Sin embargo, cuando la corriente excede una cierta magnitud, el voltaje súbitamente disminuye a 1/10 o menos de su valor inicial y se forma un arco. Ya que generalmente esto sucede a resistencia constante, esta disminución del voltaje produce un aumento en la corriente. El área luminosa en la superficie del cátodo contrasta con una pequeña trayectoria, el spot catódico. Los spots de alta temperatura se desarrollan en el ánodo y el cátodo, y en las áreas de spot el material se evapora (ablación). Al mismo tiempo el gas en la columna de descarga adquiere una muy alta temperatura. Este fenómeno describe la transición entre descarga glow y descarga de arco [27].

Los arcos se dividen en dos tipos generales determinados por la presión: Existen los arcos a alta presión que se producen en un gas o vapor a densidades correspondientes a presiones de algunos bares, (por ejemplo, un arco a presión atmosférica) y los arcos a bajas presiones, que existen en un ambiente gas o vapor de unos pocos milibares y usualmente donde la trayectoria libre media de las partículas es grande. Esta definición es un tanto arbitraria y depende mucho de la corriente y el tipo de material de los electrodos. Usualmente los arcos en vacío son caracterizados por una columna difusa y no térmica de plasma. Los electrones tienen una temperatura relativamente alta ($1 \cdot 10^4$ a $5 \cdot 10^4$ K).

Los arcos en vacío son bastante útiles, como en nuestro caso. Se entiende como arco en vacío, una descarga que se produce en un volumen encerrado y que en el momento de la descarga se encuentra en vacío. Una característica de los arcos en vacío es que después de la ignición, la misma descarga produce el vapor desde los electrodos, el cual es necesario para producir una corriente de transporte entre los electrodos [28].

Referencias

1. Mitsuharu Konuma, *Film Deposition by Plasma Techineques*, Spring Verlag, (Berlin 1992) pg. 1-8.
2. Martin A. Uman, *Introduction to Plasma Physics*, McGraw-Hill Company, (New York, San Francisco, Londres 1964) pg. 2
3. Francis F. Chen, *Introduction to Plasma Physics*, **Plenum Press**, (New York and London 1974) pg. 5-11
4. Josue Y. Ayala, *Método para calcular la temperatura electrónica de un plasma*, Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga 1977) pg 27
5. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/esp.html>
6. W. H. Hayt, *Teoría Electromagnética*, McGraw-Hill, (Mexico, 1991) pg. 103
7. Setsuo Ichimaru, *Plasma Physycs an Introduction to Stadistical Physics of Charged Particles*, The Benjamin/cummings Publishing Company, (California 1981), pg 18
8. S. Ichmaru, *Basic Principles of Plasma Physics*, The Benjamin/cummings Publishing Company, (Filipinas 1973), pg 6
9. Ricardo Farengo, *Segundo Curso Latinoamericano de procesamiento de materiales por Plasma Cap. 2* (Buenos aires, 1999) pg, 23
10. <http://cheme.cwru.edu/people/students/theses/theses.htm/pdf/RaghavanRam-MS.pdf>
11. K. Kano, M. Suzuki and H. Akatsuka, *Plasma Sources Science and technol.* 9 314-322 (2000)
12. J. Ortis, A. F. Rojas, Tesis de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (Manizales 1998) pg. 30
13. M.D Bouden, M. Kogano, Y. Suetome, T Hori, K. Uchino and K. Muraoka, *J. Vac. Sci. Technol.* 18(5) 2207-2211 (Sep/Oct 2000).
14. Gil-Negrete A. *Et al Tecnologías asistidas por plasma*, McGraw-Gill, (Madrid 1997) pg. 15

15. J. R. Hollahan, A.T. Bell, *Techniques and application of plasma Chemistry*, Wiley, (New York 1974) pg 18
16. Herman V. Boening, *Plasma Science and Tecnology*, Cornell University Press, (Ithaca and London 1982) pg. 18
17. <http://www.physicsmyths.org.uk/#lte>
18. Anne P. Thorne, *Spectrophysics Segunda edición*, Chapman and Hall (Londres 1988).
19. Henry Riazcos landázuri, *Estudio Espectroscópico de un Plasma Producido por un Láser sobre una Sperficie Sólida*, Universidad Simón Bolivar, (Caracas 1994), pg 20
20. A. Von Egel, *Electric Plasmas: Their Nature and Uses*, Taylor and Francis Ltda, (Londres y Nueva York 1983) pg. 11
21. <http://www.physicsmyths.org.uk/#recombi>
22. <http://physics.nist.gov/Pubs/AtSpec/node41.html>
23. Martin V. Zombec, *Handbook of Space Astronomy and Astrophysics Chapter 12*, Cambridge University Press (Cambridge 1998) Page 268.
24. <http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/absorption.html>
25. Federico Sequeda, *Ph. D Tesis* of University of Ilinois, UMI Dissertation service, (Ilinois 1978) pg 22
26. H. Conrads and M. Schmidt, *Plasma Sourse Sci. Technol.* 9 441-454 (2000)
27. G.A. Mesyats, D.I. Proskurovsky, *Pulsed Electrical Discharge in Vacuum*, Spring-Verlag (Berlin 1985).
28. R.L. Boxman, D.M. Sanders, P.J. Martin, J. M. Lafferty, *Handbook of vacuum Arc Science and tecnology*, Noyes Publications, (New Jersey 1995), pg. 28

CAPITULO 2

DIAGNOSTICO DE PLASMAS

2.1 Introducción

Las condiciones bajo las cuales se genera un plasma artificialmente producido por varios tipos de descargas se caracterizan por la especie de partículas, sus densidades y sus energías o temperaturas, el espacio del plasma y los potenciales flotantes. Estos parámetros son fuertemente dependientes del tipo de descarga, la clase de gas, la presión del gas y la potencia. Además, aunque estos parámetros del plasma se mantengan constantes, las condiciones del plasma cambian en el espacio y el tiempo. Por lo tanto, las técnicas de diagnósticos de plasmas son importantes para determinar las condiciones del plasma. Este diagnostico llega a ser de gran utilidad no solo en la investigación fundamental, sino también en los procesos de recubrimientos que requieren controlabilidad y reproducibilidad [1]

2.2 Origen de los espectros de Plasmas

Una descarga gaseosa emite un espectro de líneas debido a las diferentes transiciones electrónicas, además de un continuo, relativamente débil debido a la Recombinación y al Brehmsstrahlung [2]

En el plasma existen tres tipos de procesos que son los que dan origen al espectro discreto de absorción o de emisión.

2.2.1 Absorción inducida

Asumiendo que los átomos o las moléculas con los niveles de energía E_1 y E_2 han sido conducidos dentro de un campo de radiación térmico, si una molécula absorbe un fotón de energía $h\nu = E_2 - E_1$, éste es excitado para que pase del nivel de energía baja E_1 al nivel de alta energía E_2 . Este proceso se denomina *de absorción inducida*. La probabilidad por segundo de que la molécula absorba un fotón $d\varphi_{12}/dt$, es proporcional al número de fotones de energía $h\nu$ por unidad de volumen, y puede ser expresado en términos de la densidad de energía espectral $\rho(\nu)$ del campo de radiación de acuerdo con la relación [3]

$$\frac{d\varphi_{12}}{dt} = B_{12}\rho(\nu) \quad (2.1)$$

La constante B_{12} es el *coeficiente de Einstein de absorción inducida*.

2.2.2 Emisión Inducida

El campo de radiación puede también hacer que las moléculas pasen al estado excitado E_2 para hacer una transición al estado bajo E_1 con emisión simultánea de un fotón de energía $h\nu$. Este proceso es llamado *emisión estimulada (o inducida)*. La probabilidad $d\varphi_{21}/dt$ de que una molécula emita un fotón inducido por segundo está dada por la relación [4]:

$$\frac{d\varphi_{21}}{dt} = B_{21}\rho(\nu) \quad (2.2)$$

El factor constante B_{21} es el *coeficiente de Einstein de emisión inducida*.

2.2.3 Emisión Espontánea

Una molécula excitada al estado E_2 puede también convertir espontáneamente su energía de excitación en un fotón $h\nu$. La probabilidad $d\varphi_{21}/dt$ por segundo de que un fotón $h\nu=E_2-E_1$ sea emitido por una molécula, depende de la estructura de la molécula y de la transición seleccionada $|2\rangle\rightarrow|1\rangle$, pero esto es independiente del campo de radiación externo [5].

$$\frac{d\varphi_{21}^{spont}}{dt} = A_{21} \tag{2.3}$$

A_{21} es el *coeficiente de Einstein de emisión espontánea* y es también llamado *probabilidad de transición espontánea*.

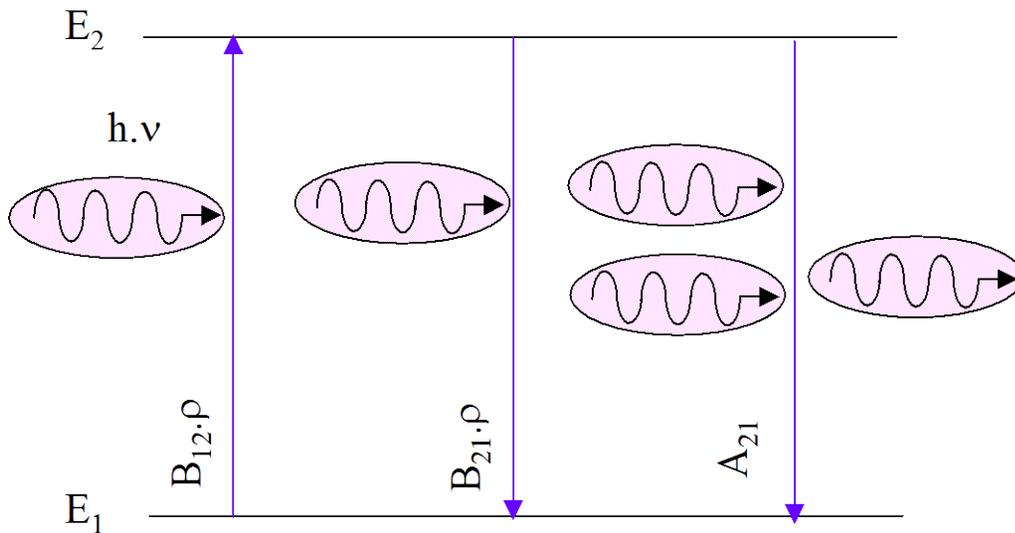


Figura 2.1 Diagrama esquemático de interacción entre un sistema de dos niveles.

2.3 Intensidad de las Líneas espectrales

Los procesos anteriormente descritos dan origen a la intensidad de las líneas espectrales, que en el caso de las líneas de emisión se define como la energía emitida por unidad de tiempo, y depende de la probabilidad de transición entre los dos niveles y de la población electrónica de estos.

Miremos ahora la relación entre los tres *coeficientes de Einstein* B_{12} , B_{21} y A_{21} . El número total moléculas por unidad de volumen denominado N es distribuido entre varios niveles de energía E_i de densidad de población N_i de tal manera que $\sum_i N_i = N$.

En equilibrio termodinámico, la distribución de la población del nivel i , $N_i(E_i)$ está dada por la distribución de Boltzmann.

$$N_i = N \frac{g_i}{Z} e^{-E_i / kT} \quad (2.4)$$

E_i es la energía del nivel $|i\rangle$. El peso estadístico $g_i = 2J + 1$ da el número de degeneración de sub-niveles del nivel $|i\rangle$ con momento total angular J_i y la función de partición [6-7]

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i / kT} \quad (2.5)$$

Actúa como factor de normalización que asegura que $\sum N_i = N$.

En un campo estacionario la rata total de absorción $N_1 B_{12} \rho(\nu)$ que representa el número de fotones absorbidos por unidad de volumen por segundo tiene que ser igual a la rata total de emisión, $N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21}$, pues de otra manera la densidad total de energía espectral cambiaría.

$$[B_{21} \rho(\nu) + A_{21}] N_2 = B_{12} N_1 \rho(\nu) \quad (2.6)$$

Usando la ecuación (2.4) para dos transiciones diferentes se obtiene:

$$\frac{N_2}{N_1} = \left(\frac{g_2}{g_1} \right) e^{-(E_2-E_1)/kT} = \left(\frac{g_2}{g_1} \right) e^{-h\nu/kT} \quad (2.7)$$

Se despeja $\rho(\nu)$ de (2.6) y Reemplazando (2.7) se obtiene:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{g_1}{g_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2.8)$$

De la comparación de (2.8) con la ley de radiación de Planck [8] se obtienen las relaciones entre los coeficientes de Einstein.

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}, \quad (2.9)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h^3}{c^3} B_{21} \quad (2.10)$$

La ecuación (2.9) establece que para los niveles $|1\rangle, |2\rangle$ con pesos estadísticos iguales, $g_1=g_2$, la probabilidad de emisión inducida es igual a la de absorción inducida.

Los coeficientes de Einstein son constantes numéricas que únicamente dependen de las propiedades moleculares y no de los campos externos así como estos campos no alteran las propiedades moleculares. Estas ecuaciones se mantienen para $\rho(\nu)$.

2.4 Ensanchamiento de las líneas espectrales

Las líneas espectrales de un espectro discreto de absorción o emisión nunca son estrictamente monocromáticas. Con equipos de muy alta resolución, se observa una distribución espectral $I(\nu)$ de la intensidad absorbida o emitida alrededor de una frecuencia central $\nu_0 = (E_i - E_k)/h$, correspondiente a una transición molecular de diferencia de energía $\Delta E = E_i - E_k$ entre los niveles superior e inferior. La función $I(\nu)$ en la vecindad de ν_0 es llamada *el perfil de la línea*. El intervalo de frecuencia $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$ entre las dos frecuencias ν_1 y ν_2 para las cuales $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0)/2$ es el *ancho total a medio máximo* de la línea (FWHM - *Full Width at Half Maximum*), algunas veces llamado en forma abreviada Ancho de la línea o ancho medio de la línea espectral [9].

Cualquier forma de línea espectral observada es una convolución del perfil verdadero de la línea (fuente) con la función instrumental. Existen cuatro diferentes procesos que contribuyen al ensanchamiento de la línea: El ensanchamiento natural, el ensanchamiento Doppler, el ancho instrumental y el ensanchamiento Stark o por presión

El ancho medio se escribe algunas veces en términos de la frecuencia angular $\omega = 2\pi\nu$ con $\delta\omega = 2\pi\delta\nu$ o en términos de la longitud de onda λ (en unidades de nm o Å) con $\delta\lambda = |\lambda_2 - \lambda_1|$. Para $\lambda = c/\nu$, se puede escribir:

$$\delta\lambda = \frac{c}{\nu^2} \delta\nu \quad (2.11)$$

c es la velocidad de la luz. El ancho medio relativo, sin embargo es el mismo en los tres esquemas:

$$\left| \frac{\delta\nu}{\nu} \right| = \left| \frac{\delta\omega}{\omega} \right| = \left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right| \quad (2.12)$$

La región espectral dentro del ancho medio se denomina el *núcleo (kernel)* de la línea, y las regiones por fuera ($\nu < \nu_1$ y $\nu > \nu_2$) son las alas de la línea [10].

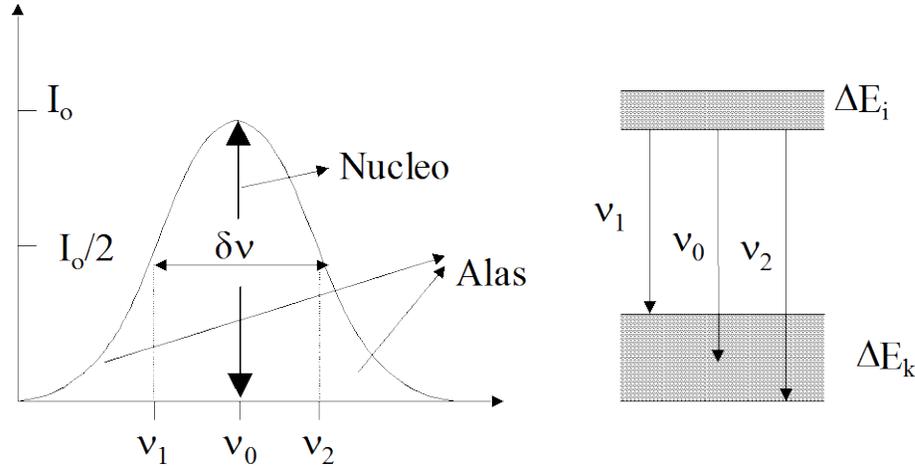


Figura 2.2 Perfil de una línea espectral, I_0 es la intensidad máxima, ν_0 es la frecuencia central, ν_1 y ν_2 son las frecuencias FWHM, ΔE_i y ΔE_k son los anchos de los niveles de energía $|i\rangle$ y $|k\rangle$

2.4.1 Ensanchamiento Natural

El principio de incertidumbre aparece en el tratamiento mecánico cuántico de la radiación. Hasta ahora los estados estacionarios de los átomos se han considerado infinitamente marcados de tal manera que las transiciones entre ellos tienen una frecuencia única. Sin embargo, el principio de incertidumbre en la forma $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ requiere un ancho de energía inversamente proporcional a la incertidumbre en el tiempo asociada con la probabilidad de encontrar el átomo en este estado. Tomando el tiempo de vida medio τ del estado como una medida de Δt , se obtiene el ancho de frecuencia del estado j [11]

$$\delta \nu_j \approx \frac{1}{2\pi\tau_j} \tag{2.13}$$

$\delta \nu_j$ es despreciable para un estado base o metaestable ($\tau_j \rightarrow \infty$). Los estados superiores de transiciones ópticas permitidas tienen tiempos de vida en un

rango 10^{-6} a 10^{-9} seg. Cualquier línea espectral que empieza o termina en estos niveles debe tener un ancho de frecuencia entre 1 y 100 HZ. Por consiguiente el ancho de la línea está dado por:

$$\delta\nu_{12} = \delta\nu_1 + \delta\nu_2 \quad (2.14)$$

El tiempo de vida de un estado excitado es el inverso de la probabilidad de emisión espontánea $\tau_2 = 1/A_{21}$. Si es posible más de una transición desde el nivel 2 la expresión se puede generalizar

$$\tau_2 = \frac{1}{\sum_i A_{2i}} \quad (2.15)$$

Debido a que A_{21} depende de la ν^3 El ancho natural decrece rápidamente en la región del infrarrojo y las microondas, pero es muy apreciable en el ultravioleta lejano. En la región visible es aproximadamente dos ordenes de magnitud más pequeño que el ancho Doppler [3].

En la teoría clásica, el electrón en un nivel atómico se comporta como un oscilador armónico amortiguado con una constante de amortiguamiento γ . El ancho natural le da a la línea un perfil lorentziano de la siguiente forma:

$$I_\nu = I_o \frac{(\gamma/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} \quad (2.16)$$

Donde ν_0 es la frecuencia central de la línea y las frecuencias a las que ocurre el ancho medio a máxima intensidad son

$$\nu_{1/2} = \nu_0 \pm \gamma/4\pi \quad (2.17)$$

por lo tanto el ancho natural de la línea es

$$\delta\nu_{Nat} = \frac{\gamma}{2\pi} \quad (2.18)$$

2.4.2 Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler es el resultado del bien conocido *Efecto Doppler* que consiste en el aparente corrimiento de la longitud de onda de una señal producida por una fuente moviéndose hacia o desde el observador [12].

En las fuentes de laboratorio los corrimientos se deben al movimiento térmico de los átomos o moléculas emisores. Este ensanchamiento o corrimiento está directamente ligado a las velocidades de las partículas. El perfil de la línea debido al ancho Doppler sigue la distribución de velocidades de los átomos y puede ser hallado fácilmente para un gas en equilibrio termodinámico [13]. El perfil de la línea puede derivarse en términos de la intensidad central I_0

$$I_\nu = I_0 e^{-e^2(\nu_0 - \nu)^2 / \nu_0^2 \alpha} \quad (2.19)$$

Donde

$$\alpha = \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

En esta expresión m_A es la masa atómica o molecular, mientras que M es el número de masa, k es la constante de Boltzmann y R es la constante universal de los gases.

Esta es una distribución Gaussiana alrededor de una frecuencia central ν_0 con un ancho determinado por α . El FWHM debido al ensanchamiento Doppler está dado por [14]

$$\delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0 \quad (2.21)$$

T está dado [K] y M peso atómico en moles

2.4.3 Ancho instrumental

El perfil de una línea espectral obtenida con aparatos espectroscópicos no es el verdadero, ya que éste es ensanchado por dispersión y por errores ópticos de los lentes. La dispersión se produce por refracción en prismas, difracción en rejillas de difracción y por interferencia en el sistema óptico de los interferómetros. Esto hace que la línea espectral se ensanche y no se tenga un perfil real.

La potencia de resolución de un espectrómetro, cuando un rayo paralelo compuesto por dos ondas monocromáticas de longitudes de onda λ y $\lambda + \Delta\lambda$, está dividida en dos rayos parciales con desviación angular θ y $\theta + \Delta\theta$ de su dirección inicial. La separación angular está dada por [15]:

$$\Delta\theta = \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right) \Delta\lambda \quad (2.22)$$

Donde $\frac{d\theta}{d\lambda}$ es la dispersión angular en rad/nm.

Es necesario tener en cuenta que la dispersión y la potencia de resolución también dependen del ancho del Slit (ranura de entrada), y de la distancia entre este y la rejilla. Por esta razón es necesario siempre que se den datos de resolución, especificar la longitud del espectrógrafo (1m, 1/2m, 1/4m, 1/8m).

$I_o(\omega)$ es el espectro medido a la salida del instrumento e $I_T(\omega)$ es el perfil verdadero. Supongamos que $I_I(\omega)$ es el perfil instrumental de la línea, que tiene forma de Lorentziana y que se puede medir reemplazando el plasma por un tubo Geissler a baja presión y baja temperatura, disponible comercialmente, o simplemente por un rayo láser de luz monocromática. Los tres perfiles se relacionan a través de una integral de convolución [16] :

$$I_o(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I_T(\Omega) I_I(\omega - \Omega) d\Omega \quad (2.23)$$

Donde Ω es la variable de integración. Por ejemplo, si una línea está ensanchada por efecto Stark que tiene un perfil Lorentziano igual que el ancho instrumental, el ancho medio real se puede calcular de la fórmula [17]:

$$\Delta\lambda_{1/2}(real) = \Delta\lambda_{1/2}(observado) - \Delta_{1/2}(instrumental) \quad (2.24)$$

Por otro lado, si la línea tiene un ensanchamiento Doppler, cuyo perfil es Gaussiano, el ancho medio real se calcula:

$$\Delta\lambda_{1/2}(real) = \sqrt{\Delta\lambda_{1/2}^2(observado) - \Delta_{1/2}^2(instrumental)} \quad (2.25)$$

En todos los casos el ancho observado es menor que el ancho instrumental.

2.4.4 Ensanchamiento Por Presión (Stark)

Las líneas espectrales son ensanchadas y muchas veces desplazadas cuando se aumenta la presión del gas y cuando hay presencia de partículas cargadas. Estas partículas cargadas producen campos eléctricos dentro del plasma. Es posible también encontrar líneas adicionales provenientes de transiciones prohibidas. Estas perturbaciones se deben a interacciones tales como colisiones entre átomos, moléculas y otras partículas. El perfil de una línea ensanchada por esta causa tiene una forma Lorentziana [18].

$$I_s(\omega) = \frac{\left(\frac{w}{2}\right)^2}{(\omega - \omega_0 - \omega_d)^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad (2.26)$$

Siendo w el ensanchamiento debido a este efecto $\omega = 2\pi\nu$ la frecuencia angular, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ la frecuencia central y ω_d la distancia que se desplazó la línea.

En la siguiente sección se hará una descripción más detallada de este efecto, pues es el método utilizado para calcular la densidad del plasma que se ha estudiado en este trabajo.

2.5 Métodos espectroscópicos de Caracterización

Los métodos espectroscópicos de diagnóstico de plasma son los menos perturbativos que se conocen, ya que para evaluar los parámetros del plasma utilizan el análisis de la radiación emitida, absorbida o dispersada por él. Por medio de estos métodos se pueden medir rangos de longitudes de onda de líneas espectrales desde los rayos X hasta el infrarrojo, se pueden determinar condiciones de plasmas de no equilibrio termodinámico. En los plasmas de laboratorio se pueden realizar estudios de distribuciones de temperatura, densidad y velocidad de átomos e iones, investigaciones de la incidencia de los campos eléctricos y magnéticos en los plasmas, estudio de la física de los plasmas densos y su interacción con la radiación entre otros análisis[19].

Tabla 2.1 Métodos ópticos de diagnóstico para plasmas [20]

Método	Valor Medido	Directamente	Indirectamente
Intensidad de Líneas de iones y átomos	Intensidad absoluta	n_k	$T_e(M,B)$
	Intensidad relativa (igual grado de ionización)	n_k/n_m	$T_e(M,B)$
	Intensidad relativa (diferentes grado de ionización)	n_k/n_m^+	$T_e(M,B,S)$
Intensidades del continuo o radiación total	Intensidad absoluta del continuo electrón-ión	$n_e(M)$	$T_e(S)$
	Intensidad relativa del continuo electrón-ión.	$T_e(M)$	$n_e(S)$
	Intensidad absoluta del continuo electrón-átomo	$n_e n_o(M)$	
	Intensidad relativa del continuo electrón-átomo.	T_{rad}	
Intensidad de líneas y bandas moleculares	Intensidad absoluta de bandas moleculares	$n_e(M,B)$	$T_e(M,B)$
	Intensidad relativa en estructura rotacional	T_{rot}	T o T_e
	Intensidad relativa en estructura vibracional	T_{vib}	T o T_e
	Intensidad relativa de bandas moleculares i líneas atómicas	T_{dis}	T (equilibrio químico)
Perfiles de líneas	Ensanchamiento Doppler	$T(M)$	T_e
	Desplazamiento Doppler	V	
	Ensanchamiento Stark	$n_e(M)$	$T_e(S)$
	Relación entre ensanchamiento y desplazamiento Stark	$T_e(M)$	N_e
	Ensanchamiento Lorentziano	$n_o(T)$	

Donde n_e es la densidad electrónica; n_o densidad atómica; n_k o n_m densidad de átomos o iones en el estado n o m ; T_e temperatura electrónica; M,B,S , Maxwell,

Boltzmann, Saha; T_{rod} temperatura rotacional; T_{vib} temperatura vibracional; T_{rad} temperatura de radiación; T_{dis} temperatura de dispersión.

De los métodos descritos anteriormente se van a utilizar en este trabajo son: los métodos de intensidades relativas [21] y de relación línea-continuo para el cálculo de la temperatura electrónica [22], y los métodos de ensanchamiento Stark [23] y de relación entre intensidades de líneas de grado de ionización consecutivo [24] para el cálculo de la densidad electrónica.

Los diferentes métodos de diagnóstico espectral se basan en establecer relaciones entre parámetros del plasma y características de la radiación como intensidades de emisión, anchura y desplazamiento de las líneas espectrales.

El rango de aplicabilidad depende del método en particular, siendo unos generales y otros que solo se aplican en condiciones de equilibrio termodinámico total o parcial [25]. En la tabla 2.1 se presentan algunos de estos métodos.

Otros métodos se basan en la medida de los perfiles de emisión, ya que estos sufren un ensanchamiento debido a las interacciones eléctricas, y también debido a la velocidad del ion o átomo emisor. Existen además métodos basados en el estudio de la dispersión de la luz láser a través de la descarga.

Referencias

1. Orlando Auciello, Daniel L. Flamm, *Plasma Diagnostics*, Vol. 2, *Surface Analysis and Interactions*, Academic Press, (New York 1989).
2. Marieke hoefman, *A Study of Coherent Bremstrahlung and radiative Capture*, University of Groninger, (1999) pg. 5
3. Anne P. Thorne, *Spectrophysics*, Segunda edición, Chapman and Hall, (Londres 1988). Pg 12
4. Eugene D. Olsen, *Métodos ópticos de Análisis*, Editorial Reverté S.A. (Barcelona 1986) pg 259.
5. Jose Yebrail Ayala, *Método para calcular la temperatura electrónica a partir de su espectro de emisión*, Universidad Industrial de Santander, (Bucaramanga 1977) pg. 30
6. <http://www.thespectroscopynet.com>
7. F. Reif, *Fundamentos de física Estadística y Térmica*, McGraw Gill, (New York and Toronto 1965) pg. 243
8. <http://www.treasure-troves.com/physics/PlanckLaw.html>
9. H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, (New York 1961) pg 150-155.
10. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/esp.html>
11. <http://hydra.chem.rug.nl/~snijders/han98/sld046.htm>
12. <http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/doppler.html>
13. <http://home.achilles.net/~jtalbot/data/elements/index.html>
14. H. Riascos, *Plasma Physics cap. Astrophysics and Space Science*, Kluwer Academic Publishers, (Caracas, 1997) pg. 529
15. H.R. Griem *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Pres, (New York 1974) pg. 257
16. A. Brablec, D. Trunec and F. Stastny, *J. Phys. D: Appl.Phys.* 32 1870-1875 (1999)
17. <http://www.treasure-troves.com/physics/LorentzianLineshape.html>

18. C. Colon, G. Hatem, E. Verdugo, P. Ruiz and J. Campos, J. Appl. Phys. 73(10) 4752-4758 (1993).
19. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/esp.html>
20. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/ZP/diagnostics.html>
21. B. Kullakowska-Paelak, W. Zyrnicki, K. Miernik, J. Walkowicz, Surface and Coating technology 116 1076-1082 (1999).
22. A. Sola, M.D: Calzada and Gamero, Appl. Physycs 28 1099-1110 (1995).
23. <http://mesunb.obspm.fr/firsta.htm>
24. J-M Baronet, E.A. Ershov and S. Megy, J. Phys. Appl. Phys 32 2552-2559 (1999)
25. A. Goly and S Weniger, J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer 36(2) 147-161 (1989).



CAPITULO 3

TRATAMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen cada uno de los equipos utilizados en el experimento: El sistema utilizado para producir las descargas, el equipo de vacío, el sistema de control automático y el arreglo espectroscópico para la toma de espectros. Además, se muestra el proceso de toma de datos, empezando por la calibración, la producción de las descargas, el montaje del espectrógrafo y la adquisición de los espectros.

3.1 Equipo para La producción de las descargas

Se realizo un montaje para producción de recubrimientos duros de TiN utilizando descargas de arco pulsado. Cada una de sus partes se describe a continuación:

3.1.1 Circuito RLC

Para la producción del arco de corriente se construyó un circuito RLC críticamente amortiguado. La resistencia, que es la resistencia del alambre utilizado en la construcción del inductor del circuito, tiene un valor de 0.46Ω . La inductancia de

$L=2.3$ mH está provista por una bobina que tiene dimensiones de 1 m de alto por 70 cm de diámetro y que consta de 78 vueltas de alambre. La capacitancia consta de un banco de condensadores electrolíticos de $15 \times 3600 \mu\text{f}$ en paralelo, para un total de 54 mf [1].

3.1.2 Cámara de Vacío

Esta cámara se construyó en acero inoxidable. El cuerpo es cilíndrico, y con dos tapas en sus caras laterales sobre las que se encuentran montados los dos electrodos enfrentados para producir la descarga entre ellos. Las dimensiones del cuerpo de la cámara son de 30 cm de largo por 20 cm de diámetro y se realiza un sellamiento total en el acoplamiento de sus partes para obtener un vacío del orden de 10^{-5} mbares.. La figura 3.1 muestra un esquema [2].

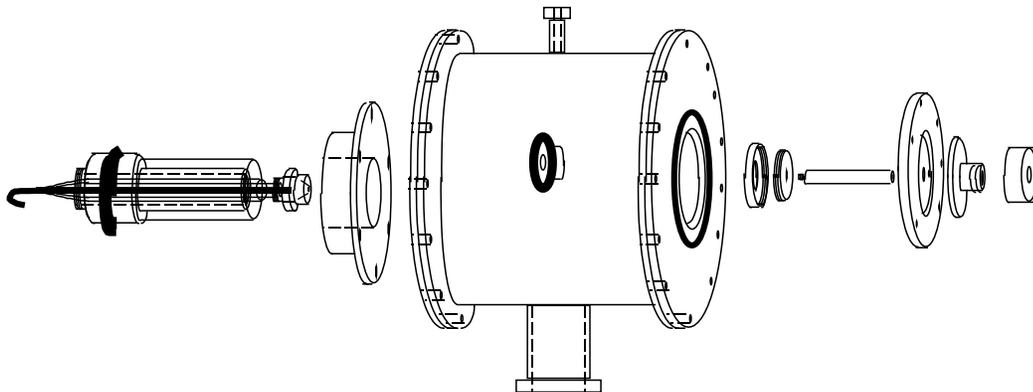


Figura 3.1 esquema de la cámara de vacío.

Los dos electrodos están conformados por el ánodo y el cátodo. En realidad el cátodo no está aislado del cuerpo de la cámara, y por lo tanto se ha denominado el conjunto como el cátodo del sistema

El sistema de disparo está formado por una barra de aluminio ubicada dentro del cátodo. Dicha barra está cubierta por dos tubos de vidrio que sirven de aislador entre el electrodo y una varilla delgada metálica, Este sistema se conecta a la fuente

de disparo que entrega un voltaje de 20 kV., produciendo una chispa que rompe la rigidez dieléctrica del gas e inicia la descarga. En el extremo de este electrodo colocado dentro de la cámara se adapta una pieza con diseño especial del material que se utiliza para el recubrimiento (aluminio, titanio, tungsteno etc.).

3.1.3 Sistema de Vacío

Se cuenta con un sensor Pirani para vacíos del orden de 10^{-3} mbares y un sensor de cátodo frío para altos vacíos (del orden de 10^8 mbares). Los dos sensores se conectan a la cámara, y las mediciones tomadas por ellos son transmitidas al módulo medidor-controlador referencia TPG 300 marca Balzers.

El software Topstartm adquiere los datos enviados por el módulo medidor a través de una tarjeta de interfase instalada en el computador. Con este software pueden almacenarse hasta 10.000 mediciones.

Para el vacío en la cámara se utiliza una bomba turbo-molecular. Conectada a la cámara por medio de una electroválvula que se puede cerrar y abrir según se necesite [3].

3.1.4 Fuente Para la producción de Descargas Pulsadas

Para la producción de la descarga se construyó una fuente que recibe 110 VAC y puede entregar al banco de condensadores hasta 630 VDC. Esta fuente tiene una etapa de alimentación, transformación de voltaje de 110V a 440 V, utilizando un transformador de 3 kW., luego la señal es rectificadora y filtrada para proceder a cargar el banco de condensadores en un tiempo aproximado de 2 minutos .

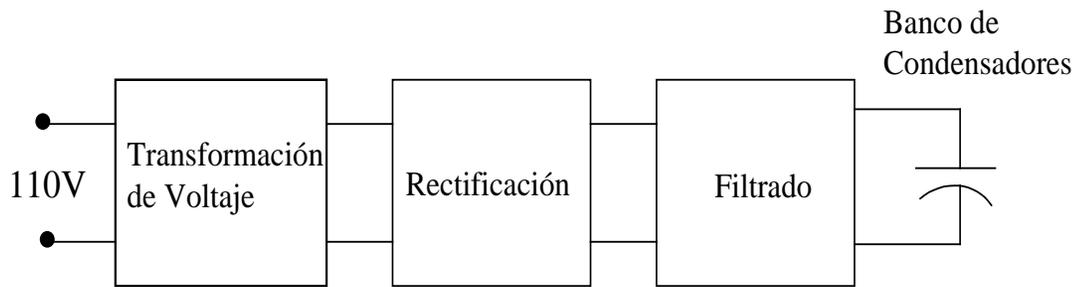


Figura 3.2 Esquema de la fuente para la producción de las descargas

3.1.6 Consola de Control

Todo el sistema se maneja desde una consola de control, que permite realizar el proceso automática y/o manualmente. Desde aquí se pueden seleccionar las condiciones de trabajo del sistema tales como presión y corriente, se pueden manipular las condiciones de entrada y las salidas, se puede decidir si se desea realizar una descarga pulsada o una descarga continua, además se puede programar el número de descargas que se desea realizar.

La consola permite manejar desde ella la parte de control y de ejecución del proceso, además tiene un sistema de supervisión que permite una visualización de las variables del funcionamiento del sistema [4].

3.2 Equipo espectroscópico

3.2.1 Espectrógrafo

Se adquirió un Espectrógrafo de imagen ORIEL MS 127 modelo 77480 para nuestras mediciones que tiene la posibilidad de rotar e intercambiar las rejillas de difracción para cambiar el rango de longitud de onda y la resolución. El recorrido que tiene que realizar la luz dentro de este equipo es de $\frac{1}{4}$ de metro. Utiliza un sistema óptico con un espejo corrector de astigmatismo para mejorar los espectros adquiridos y la resolución espacial. En la figura 4.2 se muestra un esquema interior del equipo [5].

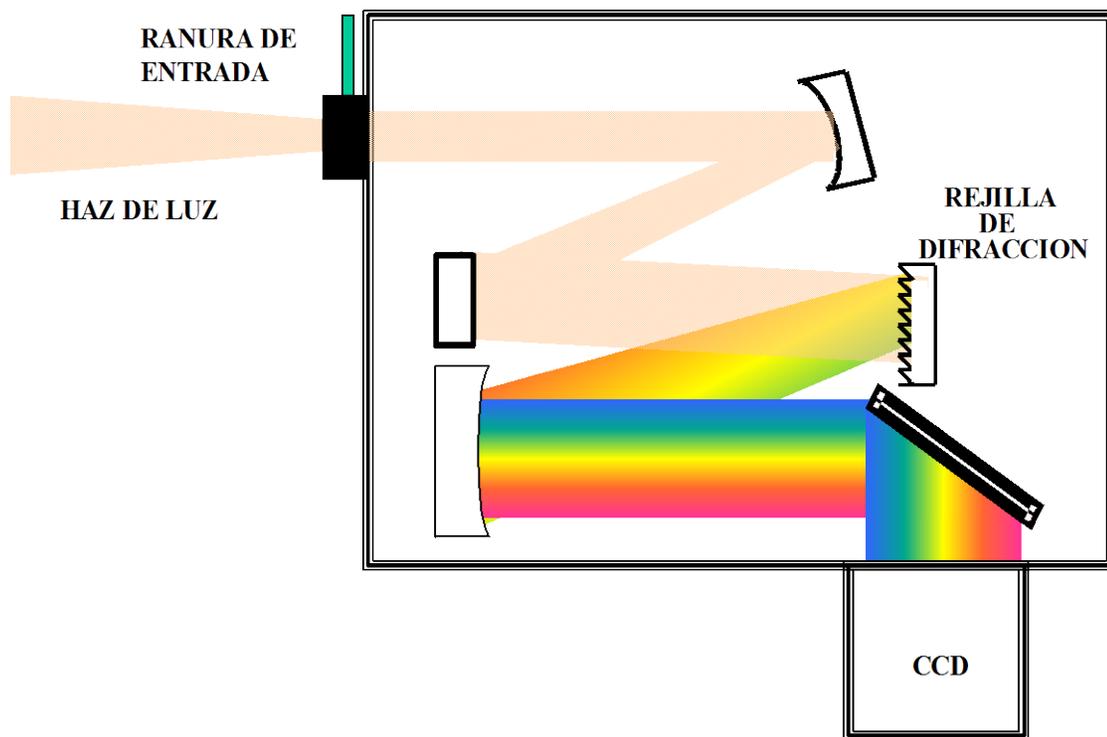


Figura 3.3 Esquema del interior del espectrógrafo. La radiación entra a través de la ranura de entrada y luego es reflejada por varios espejos hasta llegar a la rejilla de difracción que la divide en las diferentes longitudes de onda que la componen

3.2.2. Rejillas de difracción

Se cuenta con tres rejillas de difracción de 600, 1200 y 2400 líneas/mm, la resolución del equipo con cada una de ellas es 1.5, 0.9 y 0.2 nm. respectivamente. Además de la resolución, el tipo de rejilla que se utilice influye en el rango de longitud de onda que se puede tomar en cada espectro, y en la intensidad de las líneas espectrales, es decir, a mayor resolución, menor rango de longitud de onda y menor intensidad y a menor resolución mayor rango de longitud de onda y mayor intensidad. Por ejemplo, mientras que con la rejilla de 1200 líneas/mm se puede tomar un espectro en un rango de 100 nm, con la rejilla de 2400 líneas/mm se puede tomar un espectro en un rango de 60 nm. Cuando las señales son de baja intensidad no es recomendable utilizar la rejilla de alta resolución, pues algunas líneas se confunden

con el ruido de la señal. Dada la alta intensidad de las líneas espectrales en nuestro caso, es adecuado utilizar la rejilla de 2400 líneas/mm

3.2.3. Dispositivo de Carga Acoplado

El dispositivo de carga acoplado (CCD) InstaSpecTM IV es un arreglo bidimensional de 1024x256 fotosensores los cuales se encuentran en un paquete de semiconductores. Cada sensor individual en el CCD es referido a un pixel o elemento de $27 \mu\text{m}^2$ y es especial para un espectrógrafo de imagen.

Cuando la luz cae sobre un elemento, se producen fotoelectrones y en operación normal estos electrones se confinan en su respectivo elemento. Si una imagen (o cualquier patrón de luz) es proyectada sobre el arreglo, se producirá un patrón de carga correspondiente. Este debe ser transferido al chip y luego se perfecciona por medio de una serie de electrodos transparentes horizontales (que pueden ser columnas verticales u horizontales) que cubren el arreglo [6].

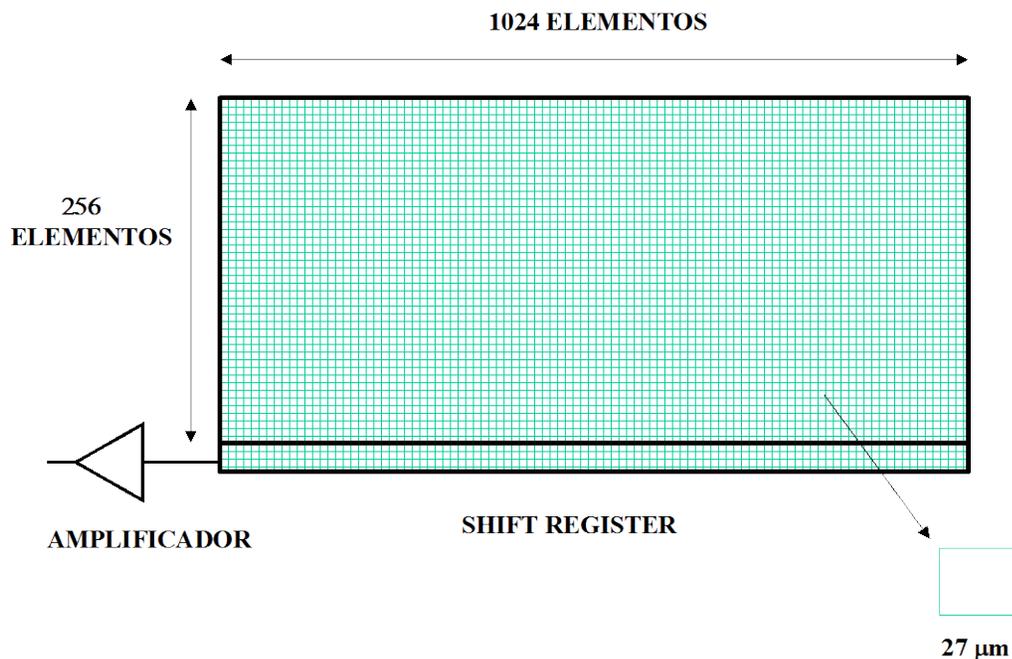


Figura 3.4 Esquema del dispositivo de carga acoplado CCD

El Registro de desplazamiento (shift Register) consiste en una única fila de 1024 elementos y también tiene una serie de electrodos (verticales paralelos a las columnas) que se usan para transferir los paquetes de carga a un elemento al tiempo dentro de un amplificador de salida. El registro de desplazamiento se cubre con una mascara que lo aísla de la luz.

El amplificador de salida alimenta un convertidor análogo digital (A/D), que convierte cada paquete de carga en un número binario de 16 bits.

3.2.4 Software del InstaSpec™ IV

Este software controla todos los aspectos del hardware del CCD, la muestra de gráficas, la manipulación de los datos y el almacenamiento de archivos. El software se maneja con un sistema de ventanas (no utiliza el sistema operativo windows), que permiten realizar todas las operaciones, tales como calibración, manejo de archivos, toma de datos, modos de adquisición, etc.

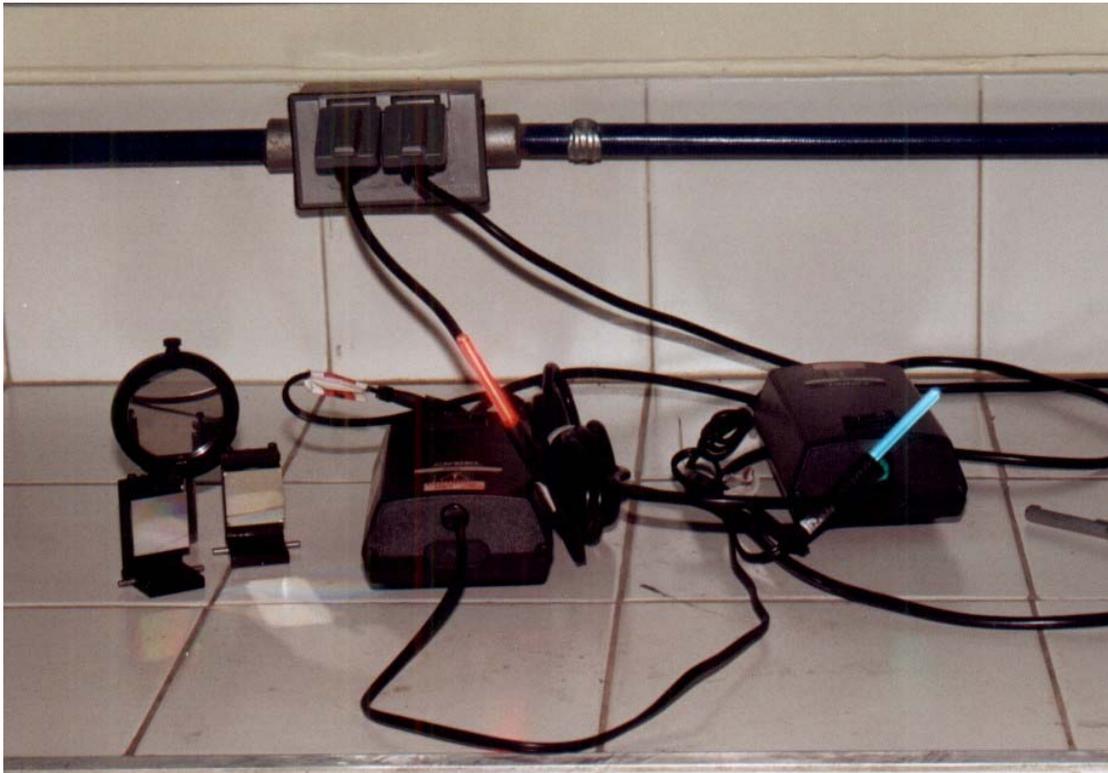


Figura 3.5 Fotografía de algunos accesorios tales como lámparas de calibración, fuentes para las lámparas de calibración, filtros neutros, rejillas de difracción [7].

3.2.5 Conjunto de Calibración del Espectrógrafo

Para calibrar se tiene un conjunto de lámparas de Ne, Ar, Kr, Xe, Hg, que cubren un rango de espectros de 150 a 1100 nm.

En el momento de la calibración se coloca la rejilla en la región deseada, se toma el espectro de la lámpara que se va a utilizar y que tiene un espectro conocido. Después de la calibración se procede a tomar el espectro que se desea estudiar. En la figura 3.5 se muestra una fotografía del conjunto de calibración [8].

3.2.6 Conjunto de filtros Neutros

Debido a la gran intensidad de la descarga, el CCD se satura y no se puede obtener un espectro bien definido, esto es, las líneas se cortan por que la máxima intensidad posible es de 65560 unidades. Por esta razón es necesario utilizar un filtro que solo disminuya la intensidad del espectro. Este filtro se coloca a la entrada del espectrógrafo. La transmitancia de los filtros usados es 0.1%, 1%, 10%, 32%, 50% y 79% y su uso depende de la región espectral de trabajo [9].

3.2.7 Arreglo óptico

Para enfocar un punto determinado de la descarga es necesario utilizar un arreglo de dos lentes cada uno de los cuales tiene una distancia focal de 15 cm, y que se colocan en la ventana de la cámara utilizada para tomar la radiación del plasma.

3.2.8 Tarjeta de interfase

La tarjeta de interfase contiene un conversor analógico digital que digitaliza los datos análogos de la cabeza detectora. Este dato es transferido al computador bajo un software de control y los resultados de la cabeza detectora pueden ser almacenado en la memoria del computador. La tarjeta también facilita el envío de las señales del computador a la cabeza detectora para controlar varios parámetros tales como el tiempo de exposición y el tiempo de adquisición.

3.3 Descripción del proceso

En la figura 3.7 se observa un esquema completo del montaje utilizado. A continuación se describirá el proceso que se lleva a cabo para la producción de los recubrimientos. Inicialmente se deben colocar dentro de la cámara el ánodo y el cátodo. En el ánodo se coloca la muestra a recubrir, que generalmente es de acero inoxidable 310, en el cátodo se coloca el material con el que se desea producir el recubrimiento que en nuestro caso fue Titanio. Luego de realizar un vacío del orden

de 10^{-5} , la cámara se llena con nitrógeno hasta una presión de 1.7 mbar. El banco de condensadores se carga hasta un voltaje de 300 V y por medio de la fuente de disparo se produce la descarga entre los electrodos. La distancia entre los electrodos es de 5 mm. y el espectrógrafo se ubica de tal manera que se tome el centro de la descarga. Es muy importante que todos los espectros sean tomados con el espectrógrafo en la misma posición, ya que los parámetros del plasma varían de un lugar a otro, y por esto se han hecho consideraciones de equilibrio termodinámico local.

Antes de tomar los espectros es necesario calibrar el equipo en la región deseada utilizando las lámparas de calibración con que cuenta el laboratorio (Ne, Ar, Kr, Xe, Hg). Para calibrar el equipo es necesario ubicar la rejilla de difracción centrada en la región que se va a utilizar, teniendo en cuenta que el espectrógrafo toma rangos de entre 40 y 60 nm cuando está trabajando con la rejilla de 2400 líneas/mm. A continuación se toma la radiación emitida por la lámpara previamente escogida, seguidamente se compara este espectro con el espectro patrón que se tiene y identificando el mayor número de líneas posibles. Ya con la calibración lista y utilizando el software que acompaña al equipo, se coloca el sistema en “single scan mode” (modo de adquisición único) que permite adquirir una señal cuando se produce un cambio abrupto en la intensidad en la radiación, como es el caso del flash de una cámara fotográfica. En nuestro caso es necesario utilizar este modo, ya que la descarga tiene un tiempo de duración aproximado de 30 ms [10].

Después de adquiridos los espectros estos pueden ser procesados directamente utilizando el software del equipo, que permite obtener la información de cada pico como es, intensidad máxima, área bajo la curva, ancho medio, desviación estándar, etc.

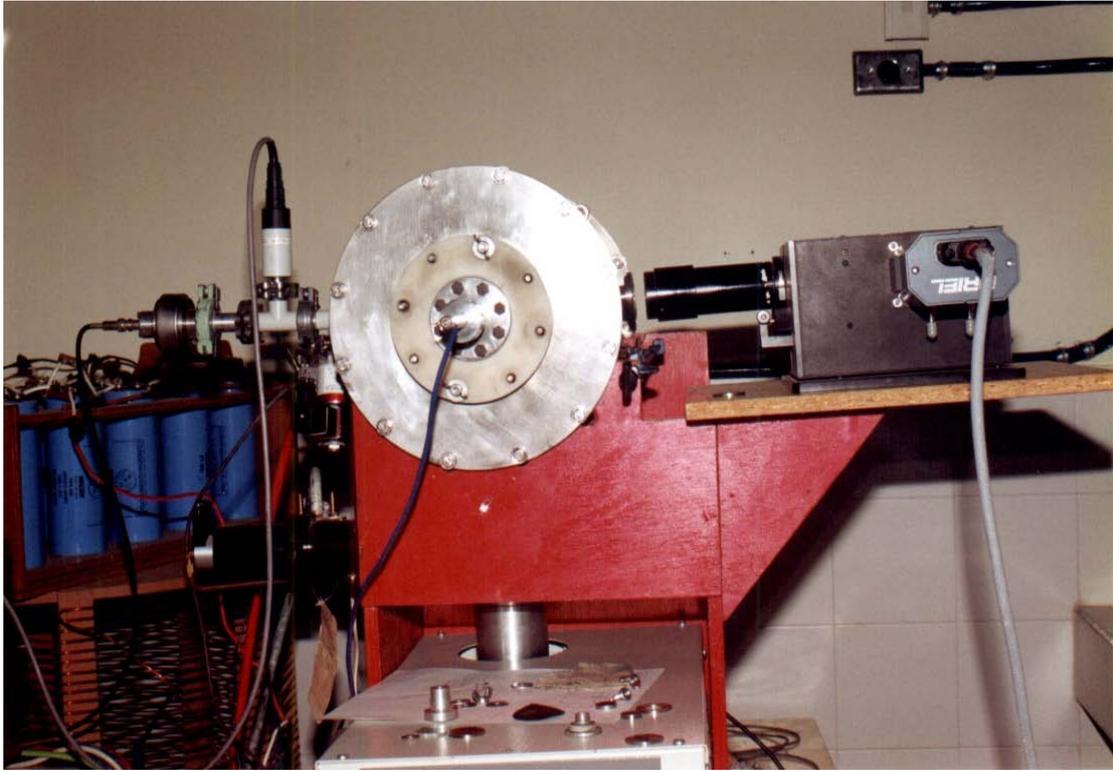


Figura 3.6 Fotografía del montaje experimental,

En la fotografía se puede observar al fondo el banco de condensadores de color azul y la bobina, al frente la cámara fabricada de acero inoxidable y a la derecha el espectrógrafo. Conectados a la cámara se encuentran los sensores de presión y en la parte inferior se alcanza a observar la bomba de vacío.

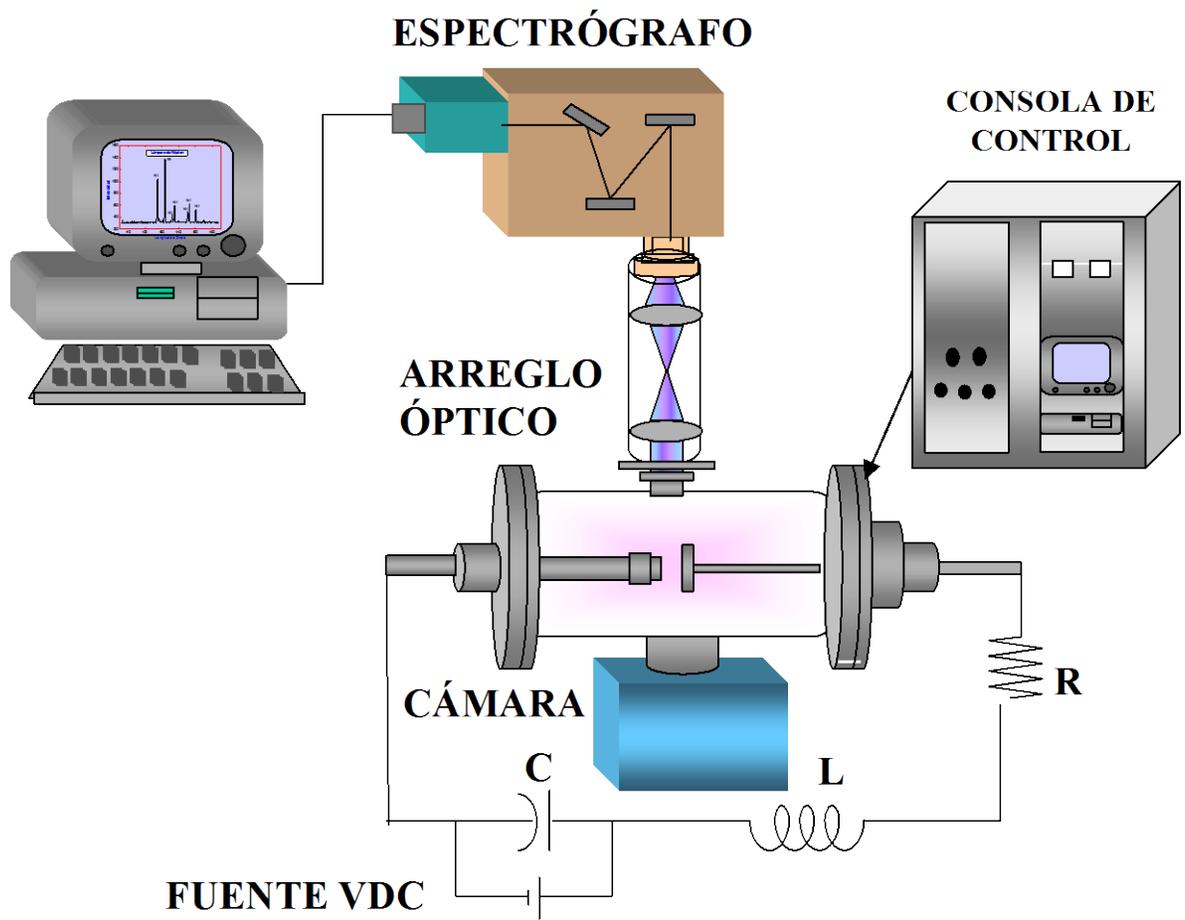


Figura 3.7 arreglo experimental

Referencias

1. A. Devia, P.Arango, E. Restrepo, M. Arroyave, “Production of Coatings by Plasma discharges”, Latin American Workshop on Plasma Physics, Tandil, (Argentina 1998) pg 79-86,
2. P.J. Arango, A. Devia, A.F. Rojas, C.A. Peña, J.A. Ortiz and E. Restrepo, Plasma Physics cap Astrophysics and Space Science, 256 517-521 (1998).
3. <http://www.bi.balzers.com>
4. M. Arroyave, *Automatización del proceso de crecimiento de películas delgadas sobre superficies metálicas en una cámara para generación de plasmas*, Tesis de grado ingeniería electronica, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (2000) pg 5
5. <http://www.oriel.com/homepage/download/pdf/04083.pdf>
6. <http://www.oriel.com/homepage/download/pdf/06114.pdf>
7. <http://www.oriel.com/download/softwr.htm>
8. <http://www.oriel.com/homepage/download/pdf/01021.pdf>
9. <http://www.oriel.com/homepage/download/pdf/10020.pdf>
10. Y.S. Hincapié, C. B. Pérez, *Aplicaciones Industriales de los Recubrimientos Superficiales por Plasma*, Tesis de Grado Ingeniería Industrial universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (1998) pg 30

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 Introducción

La generación artificial de materiales se ha convertido en una parte importante de la investigación en ciencia y tecnología de materiales. Recubrimientos tales como carburo de titanio (TiC), Nitruro de Aluminio (AlN), carburo de tungsteno (WC) y Nitruro de Titanio (TiN) han sido de un gran interés para los investigadores[1]. El nitruro de titanio es uno de los nitruros más estudiados a causa de su excelente resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión cuando es expuesto a ácidos fuertes. Herramientas de corte, troqueles y matrices Son representativos en el extenso uso comercial de esta tecnología en operaciones de maquinado y formado [2]. Los recubrimientos de TiN también son empleados en aplicaciones para circuitos integrados como barreras de difusión y capa adhesiva entre el nivel de contacto-via [3].

Para la obtención de estos procesos se han utilizado diversas técnicas asistidas por plasma como physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD) [4]. Plasma de radio frecuencia inductivamente acoplado (ICP) [5], DC magnetron sputtering reactivo[6] and magnetron sputtering lineal entre otros [7]. Para el caso de estudio se han producido recubrimientos de TiN utilizado la técnica de evaporación catódica por arco [8] y en nuestro caso específico se trata de un arco pulsado.

Para tener un mejor entendimiento de estos arcos es importante conocer sus características en detalle tales como temperatura y densidad electrónica. Con este fin se ha utilizado uno de los métodos más aplicados en la actualidad, la espectroscopía óptica de emisión (OES) [9].

Según Mitsuharu Konuma [10], las temperaturas para plasmas de arco oscilan entre 1 y 10 eV y las densidades entre 10^{10} y 10^{17} cm^{-3} . S. Djenize (1990) [11] calculó densidades para plasmas de arco a bajas presiones utilizando el ensanchamiento Stark de líneas de azufre hallando densidades en un rango entre 10^{16} y 10^{17} para temperaturas entre 2.5 y 3.5 eV. E. Cullmann [12] midió la densidad de un plasma de arco en paredes estables utilizando líneas de N(I) en el U.V, obteniendo un valor de $7.8 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} con una temperatura de 1.1 eV. D. Grondona y H Kelly (1998) [13] calcularon la temperatura para un plasma de arco pulsado utilizando gas de llenado argón y un blanco de cobre obteniendo un valor de densidad de 10^{13} cm^{-3} .

Para producir datos más confiables, se ha considerado que la temperatura de excitación electrónica T_{exc} es diferente a la temperatura electrónica T_e , lo cual nos permite una menor dependencia de que exista o no equilibrio termodinámico. Para hallar T_{exc} se usa el método de la relación entre líneas y para hallar T_e se aplica el método de la relación línea-continuo considerando $T_{\text{exc}} \neq T_e$ [14]. n_e es determinado midiendo los anchos de algunas líneas de nitrógeno, a las cuales se les suprime el ancho instrumental y el ensanchamiento Doppler, obteniéndose el ensanchamiento Stark, a partir del cual se puede conocer la densidad [15]. La densidad también se puede calcular por medio de la relación de intensidades de líneas de la misma sustancia pero de grado de ionización consecutivo. Este método se usará en este trabajo con el fin de calcular la variación de la densidad con la presión.

4.2 Tratamiento Espectral

El espectrógrafo está acompañado de un software especializado que, además de capturar los espectros permite integrar cada una de las líneas y hallar su ancho

medio. Para la identificación de la longitud de onda y el elemento correspondiente a la línea se usa un software implementado en el Laboratorio de Física del Plasma [16], que busca en una base de datos la línea especificada. Para realizar los cálculos se tomaron 10 espectros en cada rango permitido por el espectrógrafo, con las dos ranuras de entrada permitidas, luego se promediaron estos espectros. Para medir T_{exc} se usaron 20 líneas todas teniendo el mismo nivel de llegada. Cada una de estas líneas fue integrada sobre su perfil, antes de ser utilizada en los cálculos.

Los valores del área bajo el perfil de las líneas, el ancho medio, las intensidades de las líneas y el valor del continuo son medidos utilizando el software que acompaña al sistema espectroscópico, este software también provee una desviación estándar que varía entre 0.16 y 0.22 nm.

4.3 Cálculo de la Temperatura de Excitación

Para calcular la temperatura de excitación se utiliza el método de relación línea-línea. Suponiendo que no se tiene un completo equilibrio. Esta medida se obtiene asumiendo un equilibrio termodinámico parcial (pLTE), de la gráfica de $Ln(I_1 g_2 A_2 \lambda_1 / I_2 g_1 A_1 \lambda_2)$ adimensional contra $E_2 - E_1$ en cm^{-1} [22]. Para la escogencia de estas líneas se debe tener en cuenta que el producto gf sea similar y que el nivel de energía inferior sea el mismo o muy cercano. Además, para disminuir el porcentaje de error se busca que las longitudes de onda de las líneas escogidas sean no muy alejadas. Para realizar esta medición se buscaron líneas producto de transiciones cuyo nivel inferior fuese el estado 4p. La identificación de las líneas encontradas en los espectros se realizó utilizando las bases de datos del NIST (National Institute of Standard and Technology) [18], el Kurukz [19], la base de datos dei HITRAN[20] y las tablas moleculares [21].

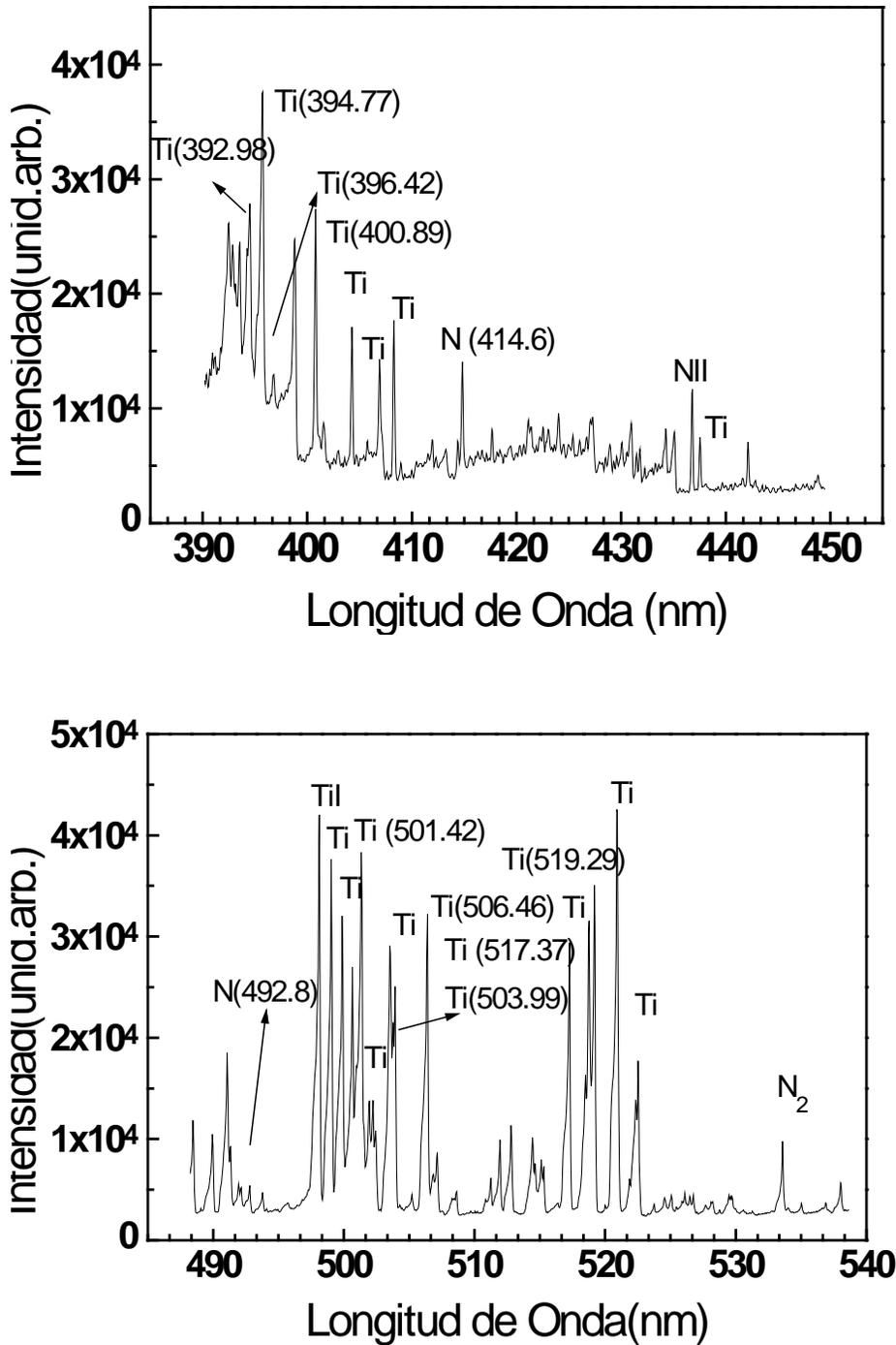


Figura 4.1 Espectro de una descarga pulsada con gas de llenado nitrógeno, cátodo de titanio, a 1.7 mbares, 300 V. y con un filtro de 50% de transmitancia.

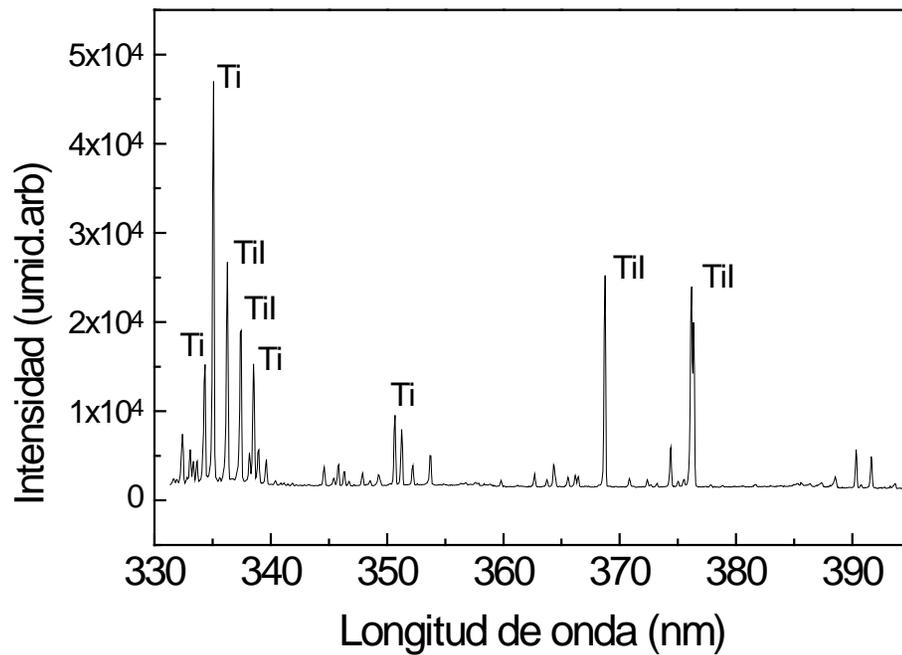
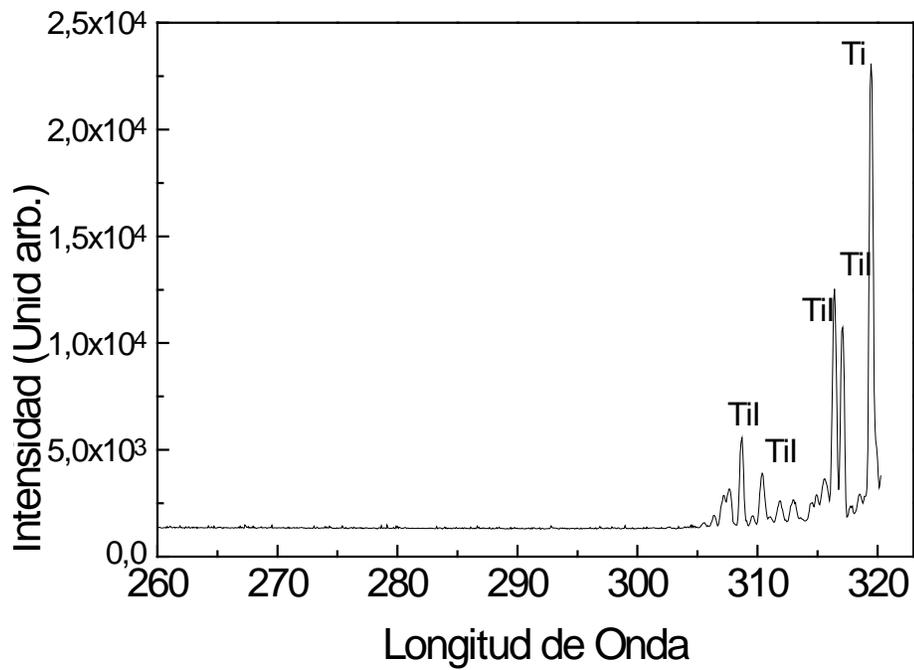


Figura 4.2 Espectro de una descarga pulsada con gas de llenado nitrógeno, cátodo de titanio, a 1.7 mbares, 300 V. y con un filtro de 50% de transmitancia.

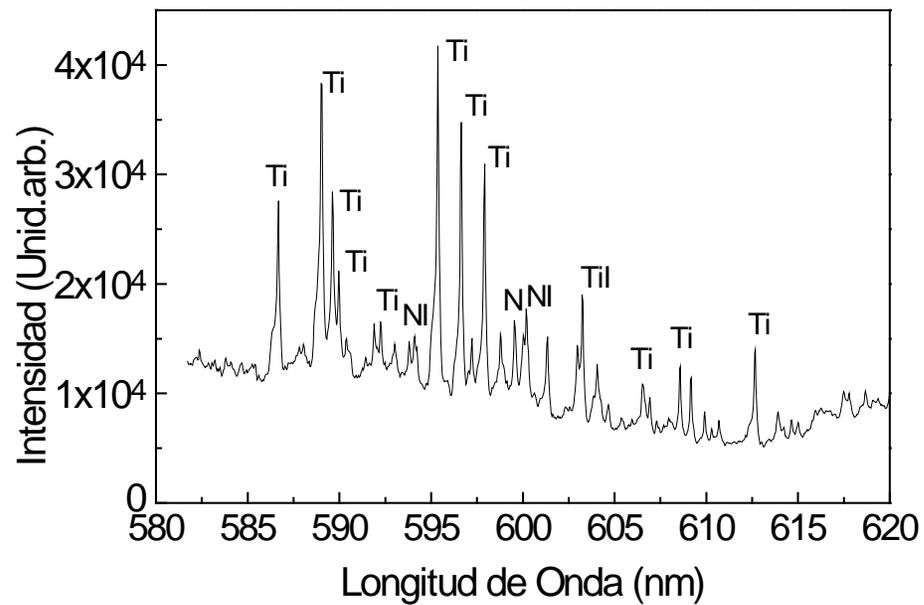
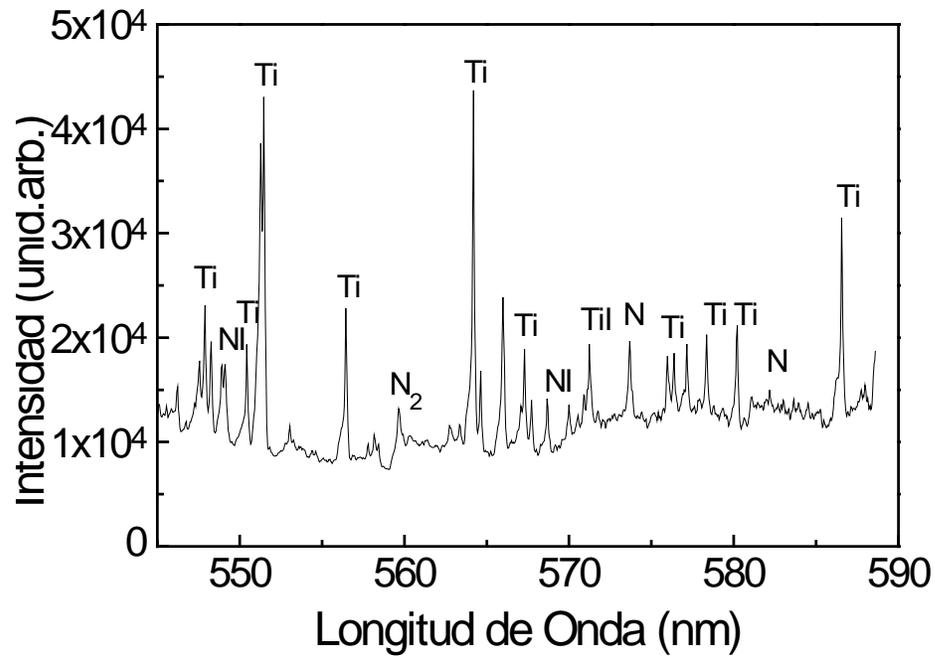


Figura 4.3 Espectro de una descarga pulsada con gas de llenado nitrógeno, cátodo de titanio, a 1.7 mbares, 300 V. y con un filtro de 10% de transmitancia.

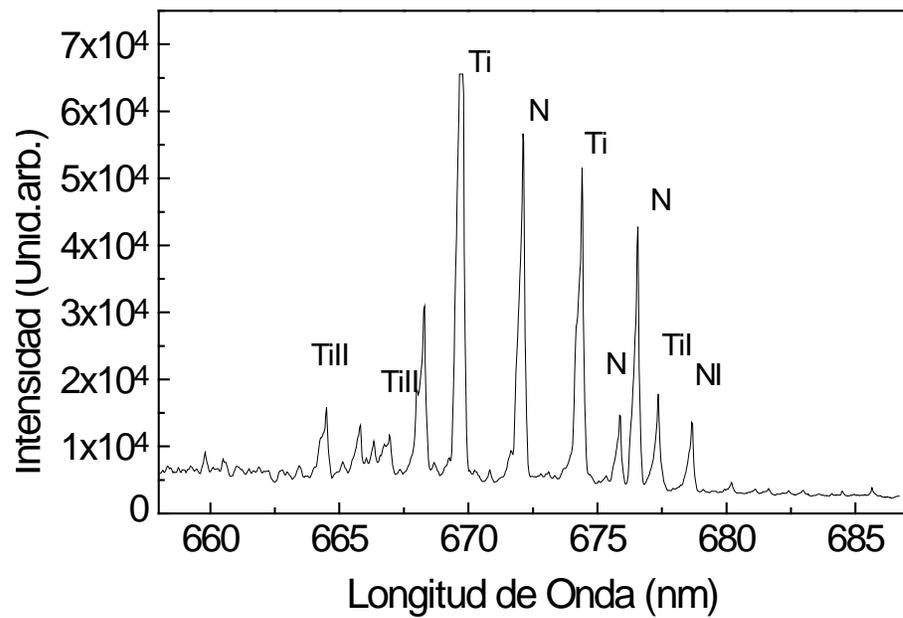
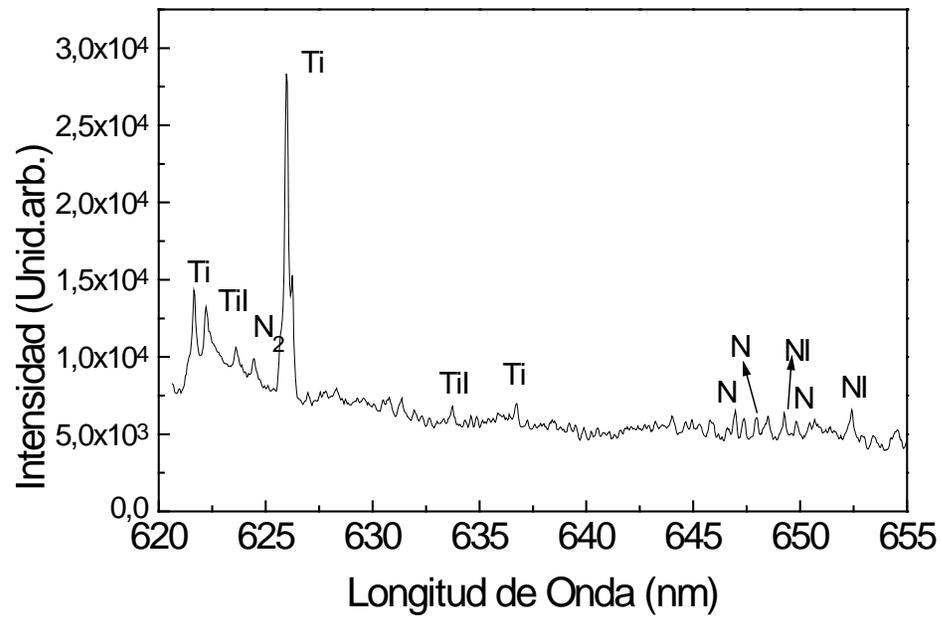


Figura 4.4 Espectro de una descarga pulsada con gas de llenado nitrógeno, cátodo de titanio, a 1.7 mbares, 300 V. y sin utilizar filtro.

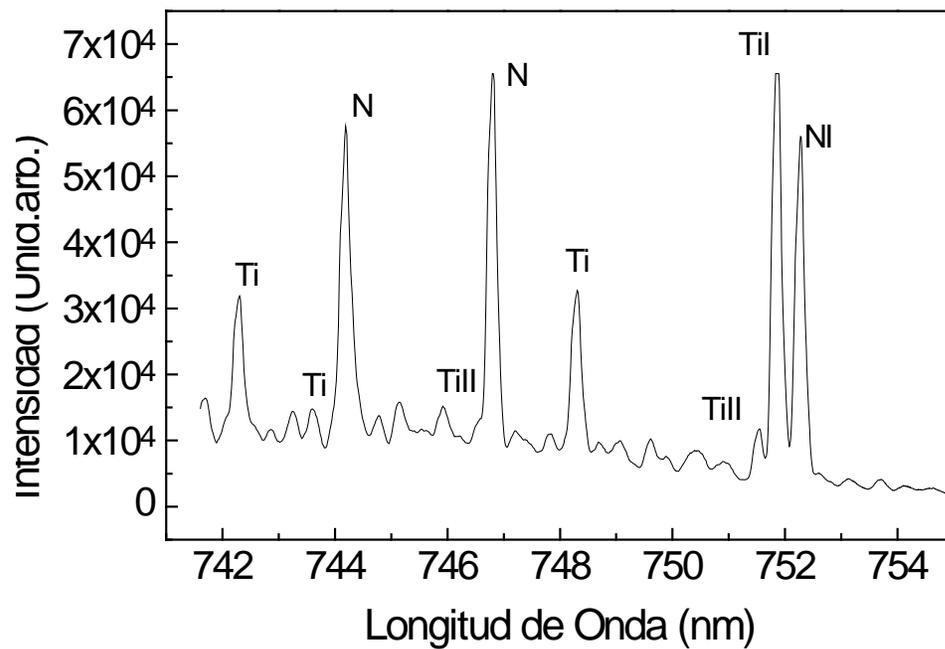
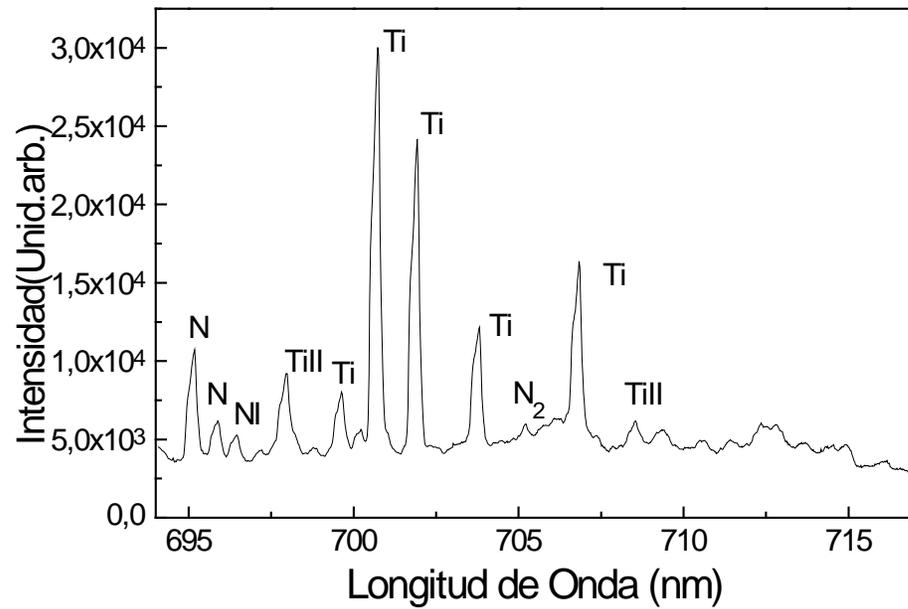


Figura 4.5 Espectro de una descarga pulsada con gas de llenado nitrógeno, cátodo de titanio, a 1.7 mbares, 300 V. y con un filtro de 50% de transmitancia.

En la figura 4.1 se muestran los espectros que contienen las líneas utilizadas en los cálculos. Las figuras 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 muestran otros espectros que se tomaron. En estos espectros se puede observar que la mayoría de las líneas son de Ti neutro. También se observan líneas de Ti ionizado una vez y dos veces, además, se encuentran algunas líneas de nitrógeno atómico y molecular, neutro y ionizado.

Observando los espectros se nota la gran abundancia de líneas de titanio de gran intensidad. Es muy posible que también exista gran cantidad de líneas de nitrógeno, pero su intensidad es mucho menor y por esto son opacadas por las líneas de titanio. Además, es hay que tener en cuenta que para tomar los espectros es necesario usar filtros, en ocasiones de muy poca transmitancia y esto hace que las líneas de nitrógeno sean aun menos visibles dentro del espectro. De todas maneras, se pueden captar las más intensas y se pueden realizar mediciones.

Dentro de los espectros es fácil diferenciar las líneas atómicas de las moleculares, ya que las primeras tienen una forma muy simétrica, como se verá más adelante en la sección 4.5 cuando se realiza un ajuste lorentziano a líneas atómicas. Por el contrario, las moléculas emiten en forma de bandas que tienen un ancho mayor y una forma asimétrica con tendencia a alargar el ala de la línea que se encuentra hacia el ultravioleta [17]. Esto se puede observar perfectamente en un espectro de emisión de una descarga continua que también se usa en este experimento para realizar un calentamiento previo de la muestra que se desea recubrir, ya que debido a la baja energía de la descarga, (baja corriente) no se logra evaporar el suficiente material del cátodo como para que las líneas de Ti predominen, tampoco existe suficiente energía como para producir una buena cantidad de disociación de la molécula de N_2 , por lo tanto, en estos espectros se observan muchas líneas de emisión de nitrógeno molecular. La figura 4.7 muestra el espectro de una descarga glow realizada en este mismo experimento.

Otro aspecto importante es la utilización de los filtros neutros, ya que de otra manera la cámara CCD del espectrógrafo se satura y la intensidad de las líneas se corta abruptamente. Este efecto se observa en la figura 4.8.

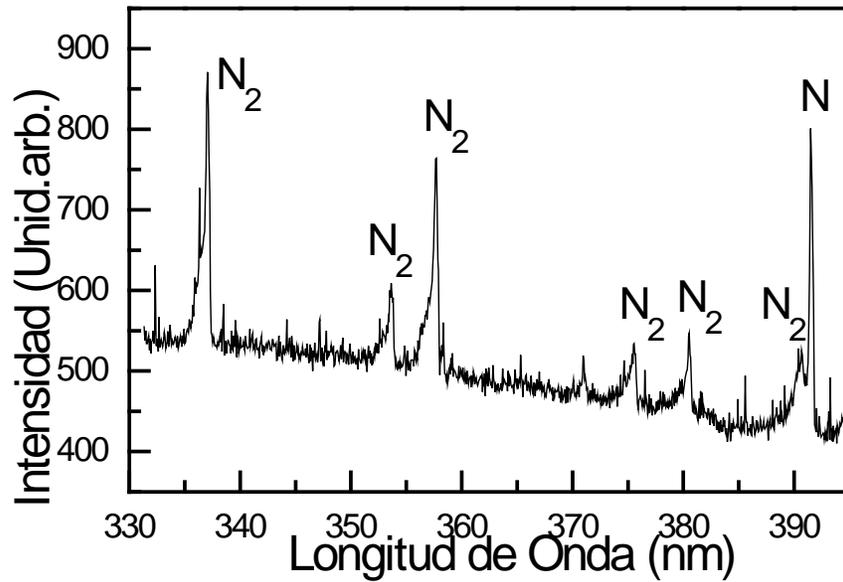


Figura 4.7 Espectro de una descarga continua con material titanio como cátodo, gas de llenado argón, corriente de 60 mA. y 1.7 mb. de presión

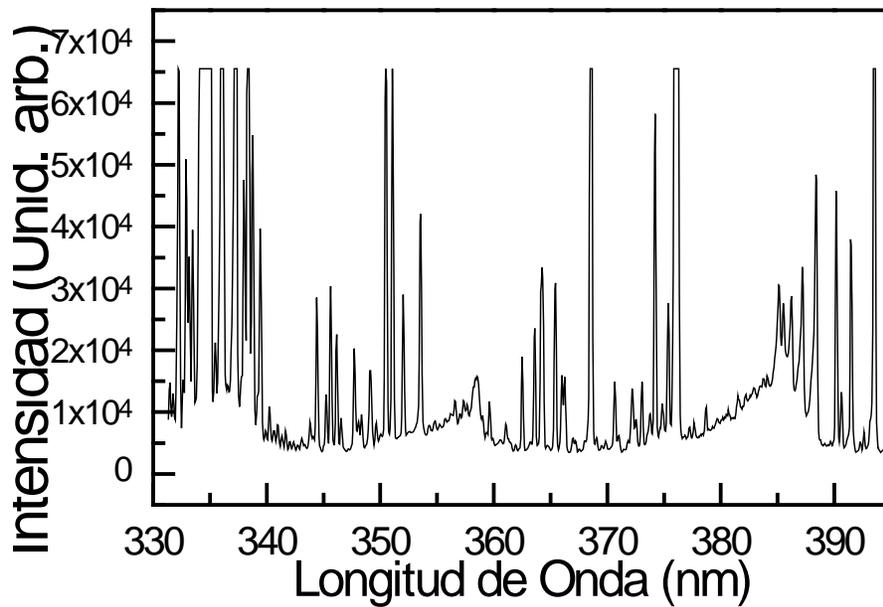


Figura 4.8 Espectro de una descarga pulsada a 300 V. y 1.7 mb. sin utilizar filtro neutro.

Tabla 4.1 Líneas de Ti usadas para el cálculo de T_{exc} , con sus correspondientes parámetros

$\lambda(\text{nm})$	Transición	$A_{12}(\times 10^{-8} \text{ s}^{-1})$	G_2	$E_2(\text{cm}^{-1})$	Log gf
337.92	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.062	9	29971	-1.02
364.62	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.026	5	27418	-1.58
365.81	$4s^2 \rightarrow 4p1P^*$	0.0583	7	27499	-1.087
366.06	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.03	7	27480	-1.37
367.16	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0459	9	27615	-1.078
377.16	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0603	7	26893	-1.046
392.98	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0792	5	25439	-1.06
394.77	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.096	5	25494	-0.95
396.42	$4s^2 \rightarrow 4p1P^*$	0.0309	9	25388	-1.184
400.89	$4s^2 \rightarrow 4p1P^*$	0.0703	5	25107	-1.072
465.64	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0199	7	21461	-1.345
466.759	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0218	9	21588	-1.194
467.51	$4s^2 \rightarrow 4p$	0.0185	7	29986	-1.373
468.19	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0235	11	21740	-1.071
501.42	$4s^2 \rightarrow 4p$	0.053	3	19938	-1.22
503.99	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0389	5	20006	-1.13
506.46	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0113	7	20126	-0.991
517.37	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.038	5	19323	-1.118
519.29	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0349	7	19422	-1.006
521.03	$4s^2 \rightarrow 4p3P^*$	0.0357	9	19574	-0.884

A continuación se escribe el detalladamente el método de relación entre líneas, utilizado para obtener la temperatura de excitación. Las líneas utilizadas y sus respectivas constantes se describen detalladamente en la tabla 4.1. Nuevamente se utilizaron las bases de datos del NIST y Korukz.[18-19]

Para utilizar este método se debe considerar un plasma con una distribución de Temperaturas de maxwell-Boltzmann. En un proceso de emisión espontánea, la intensidad de una línea producida por una transición entre los niveles m y n está dada por:

$$I_{mn} = N_m A_{mn} h \nu_{mn} \quad (4.1)$$

La ecuación (4.1) se puede escribir también de la forma:

$$I_{mn} = g_m A_{mn} h \nu_{mn} e^{-E_m/kT} \quad (4.2)$$

Donde I_m es la intensidad de la línea, g_m es el peso estadístico y E_m es la energía del nivel superior, h es la constante de Planck, ν_{mn} es la frecuencia de la transición y T es la temperatura de excitación electrónica.

Para dos líneas espectrales se tiene

$$\frac{I_{mn}}{I_{pn}} = \frac{g_m A_{mn} \lambda_p}{g_p A_{pn} \lambda_m} e^{-(E_m - E_p)/kT} \quad (4.3)$$

$$\ln \left(\frac{I_{mn} g_p A_{pn} \lambda_{mn}}{I_{pn} g_m A_{mn} \lambda_{pn}} \right) = - \frac{E_m - E_p}{kT} \quad (4.4)$$

Si se realiza el cambio de variable:

$$x = E_m - E_p \quad y = Ln \left(\frac{I_{mn} g_p A_{pn} \lambda_{mn}}{I_{pn} g_m A_{mn} \lambda_{pn}} \right) \quad (4.5)$$

Se puede despejar de tal forma que se obtenga la ecuación de una línea recta de cuya pendiente ($-1/kT$), es posible obtener la temperatura.

Cuando la presión disminuye la temperatura obtenida por este método se aproxima a la temperatura electrónica, si los procesos de excitación des-excitación se deben principalmente a la colisión electrónica [23].

Al utilizar la ecuación (4.4) se deben tener en cuenta ciertos parámetros para escogencia de las líneas espectrales, a fin de lograr que el error relativo (dT/T) sea lo más pequeño posible y de esta manera obtener resultados precisos y confiables.

La ecuación que relaciona el error relativo de la temperatura con el error relativo dI/I esta dado por la ecuación.

$$\frac{dT}{T^2} = \frac{K}{E_m - E_p} \frac{dI_{rel}}{I_{rel}} \left(\frac{A_{mn} g_m \lambda_{pn}}{A_{pn} g_p \lambda_{mn}} \right) \quad (4.6)$$

De la anterior fórmula se pueden obtener los criterios para escoger adecuadamente las líneas que nos permitan realizar el cálculo con un margen de error bajo:

- La diferencia de energía $E_m - E_p$ debe ser grande.
- La relación $\left(\frac{A_{mn} g_m \lambda_{pn}}{A_{pn} g_p \lambda_{mn}} \right)$ debe ser grande.
- Los valores de las longitudes de onda no deben ser muy lejanos
- Otra condición importante es que el producto ente la constante fuerza del oscilador f por el peso estadístico g debe ser similar para todas las líneas.

Este método tiene la ventaja de que ni I_{mn} ni el producto $A_{mn}g_m$ se precisa de manera absoluta, sino como relaciones que corresponden a valores de referencia que aparecen en la fórmula.

La primera magnitud obtenida usando técnicas espectroscópicas es T_{exc} . La desviación estándar al realizar esta gráfica fue de $0.16 \pm .01$ eV. y la correlación de 0.9. De la pendiente de la gráfica se obtiene que $T_{exc} = 8067 \text{ cm}^{-3}$ lo que equivale a 1 eV. Si se considerara el equilibrio termodinámico total esta sería la misma temperatura electrónica.

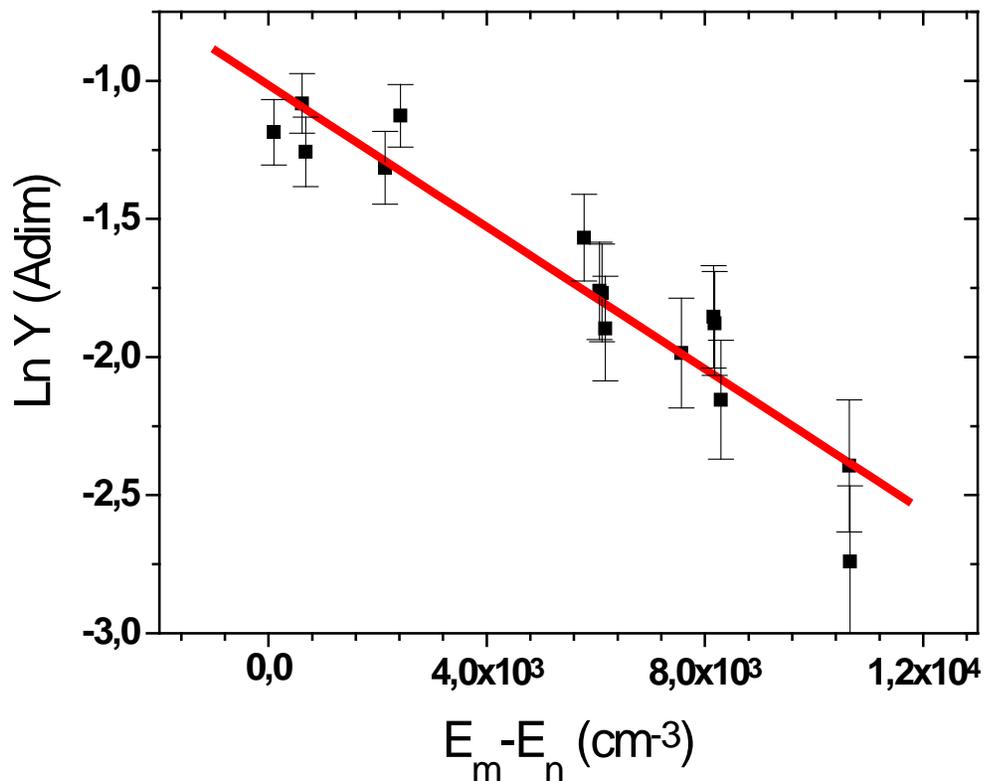


Figura 4.8 Gráfica de Boltzmann para cuya pendiente es $-1/kT$, la correlación es de 0.9 y la desviación estándar es de 0.16 cm^{-3}

4.4 Cálculo de la Temperatura Electrónica.

Para el cálculo de la temperatura electrónica se ha usado el metodo planteado a continuación y descrito por A. Sola, M.D. Calzada and Gamero [24]

La intensidad de una línea espectral está dada por la ecuación

$$I_1 = \left(\frac{h\nu}{4\pi} \right) A_{12} g_2 \left(\frac{n_a}{U_a} \right) \exp\left(\frac{-E_2}{kT_{exc}} \right) \quad (4.7)$$

h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, A_{12} es la constante de Einstein, g_2 es el peso estadístico del nivel 2, n_a es la densidad atómica, U_a es la función de partición atómica, E_2 es la energía del nivel 2 y k es la constante de Boltzmann. Esta expresión resulta de integrar el correspondiente coeficiente de emisión ε_1 sobre el perfil espectral de la línea y tiene unidades de energía por unidad de volumen, por unidad de tiempo. La ecuación de Saha se escribe como [25]:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \left(\frac{2U_i}{U_a} \right) \frac{(2\pi m_e k T_{ion})^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_{ion}} \right) \quad (4.8)$$

n_i y n_e son las densidades iónica y electrónica respectivamente, U_i es la función de partición iónica, m es la masa del electrón, T_{ion} es la temperatura iónica, E_i es la energía de ionización y ΔE_i es el potencial de ionización más bajo. Si se reemplaza el factor n_a/U_a de la ecuación (4.7) en la ecuación (4.8) se obtiene

$$I_1 = \left(\frac{h\nu}{4\pi} \right) A_{21} \frac{g_2}{2U_i} \frac{(2\pi m_e k T_{ion})^{3/2}}{h^3} n_e n_i T_{ion}^{-3/2} \exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_{ion}} - \frac{E_2}{k T_{exc}} \right) \quad (4.9)$$

Como se puede observar en la ecuación (4.9) se tienen dos temperaturas. Si se aplica la condición de un cercano equilibrio termodinámico, se puede asumir que

$T_{\text{ion}}=T_e$, pero se puede seguir manteniendo T_{exc} como una variable independiente, que se calculará por separado y que permite luego hallar los otros parámetros.

El coeficiente de emisión de radiación del continuo está dado por [26]:

$$\varepsilon_c = \left(\frac{16\pi e^6}{3c^3 (6\pi m^3 k)^{1/2}} \right) \frac{n_e n_i}{T_e^{1/2}} \left[\xi \left(1 - \exp \frac{-h\nu}{KT_e} \right) + G_{ff} \exp \frac{-h\nu}{KT_e} \right] \quad (4.10)$$

Si se realiza la relación entre (4.9) y (4.10) y se expresa en función de la longitud de onda se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{I_1}{\varepsilon_c}(\lambda) = \frac{2.0052 \times 10^{-5} \frac{A_{21} g_2}{U_i} \frac{\lambda}{T_e} \exp \left(\frac{E_i - \Delta E_i}{kT_e} \right) \exp \left(-\frac{E_2}{kT_{exc}} \right)}{\left[\xi \left(1 - G_{ff} \exp \left(\frac{-hc}{\lambda kT_e} \right) \right) \right]} \quad (4.11)$$

Experimentalmente ε_c se mide en las cercanías de la línea escogida, ambos en unidades arbitrarias. A partir de la fórmula (4.11) se realiza en cálculo de T_e . Para este efecto es necesario escoger una línea y encontrar las constantes para esta línea. Por lo tanto se escogió la línea intensidad de la línea Ti a 517.37 nm, la cual debe ser integrada en la frecuencia. No es necesario integrar la intensidad del continuo, ya que este es automáticamente integrado por el aparato.

Para realizar el cálculo de la temperatura electrónica se utiliza la ecuación (4.11) reemplazando los valores de la tabla 2 y utilizando la temperatura de excitación ya encontrada con anterioridad.

Tabla 4.2 Parámetros de titanio para aplicar en la ecuación (4.11)

Parámetro	Símbolo	Valor	Referencia
Longitud de onda	λ	517.37 nm	[18,19]
Frecuencia	ν	5.7985×10^{14} Hz	[18,19]
Coeficiente de emisión espontánea de Einstein	A_{21}	$0.038 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	[18,19]
Peso estadístico del nivel 2	g_2	5	[18,19]
Función de partición	U_i	89.43	[27]
Energía de ionización	E_i	1.094×10^{-18}	[28]
Energía del nivel 2	E_2	3.841×10^{-19} J	[18,19]
Energía mínima de ionización	ΔE_i	3.381×10^{-21}	[29]
Factor de Gaunt free-Bound	ξ	2	[30]
Factor de Gaunt free-free	G_{ff}	1.27	[31]
Intensidad de la línea	I_1	21 984	Medido
Valor del continuo	ε_c	6500	Medido

$$\frac{I_1(\lambda)}{\varepsilon_c} = \frac{\frac{A}{T_e} \text{Exp}\left(\frac{B}{T_e}\right) \times \text{Exp}\left(\frac{C}{T_{exc}}\right)}{\left(2 - 0.732 \text{Exp}\left(\frac{D}{T_e}\right)\right)} \quad (4.12)$$

Donde

$$A = 2.0052 \times 10^{-5} \frac{A_{21} g_2 \lambda}{U_i} = 2.204 \times 10^{-8} \text{ nm K} \quad (4.13)$$

$$B = \frac{E_i - \Delta E_i}{k} = 79030.4 \text{ K} \quad (4.14)$$

$$C = \frac{E_2}{k} = 27833.3 \text{ K} \quad (4.15)$$

$$D = \frac{hc}{\lambda k} = 27852.2 \text{ K} \quad (4.16)$$

$$R = \frac{I_1}{\varepsilon_e} = 3.38 \quad (4.17)$$

La ecuación (4.17) es una función de ambas temperaturas en K

$$R = F(T_e, T_{exc}) \quad (4.18)$$

La temperatura electrónica obtenida es 1.08 ± 0.1 eV. El valor del continuo fue tomado en las cercanías de esta línea (exactamente debajo de ella). Aunque se sigue considerando que $T_e = T_i$, hipótesis bastante acertada para descargas de arco, de todas formas, T_{exc} no es muy diferente a T_e , por lo tanto, se podría tomar el equilibrio termodinámico total sin alejarse mucho de la realidad.

4.5 Calculo de la Densidad Electrónica

La técnica espectroscópica más útil para la determinación de n_e resulta de la medición del ensanchamiento Stark de las líneas ópticas. En este método no se requiere las intensidades absolutas, únicamente las formas relativas de las líneas y los anchos. Para densidades $n \geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ el ensanchamiento es apreciable y los espectrómetros y monocromadores standard son suficientes. Los detalles de la teoría mecánica-cuántica la computación de los perfiles de las líneas y la tabulación de los datos pueden ser encontrados en el texto Griem [32].

Las formas y los anchos del ensanchamiento Stark de una línea óptica emanada de un plasma, son gobernadas por una distribución de probabilidad Lorentziana de las fluctuaciones de los campos eléctricos actuando sobre un átomo o un ion radiante. En un plasma cerca al equilibrio termodinámico, la contribución

primaria al ensanchamiento Stark se debe a los campos de Coulomb de los iones y electrones individuales situados dentro de una esfera de radio $r \cong \lambda_D$ cuyo centro es el radiador, donde L_D es la longitud de Debye. El efecto de la correlación se especifica con el parámetro N_D , que es el numero de partículas contenidas en una esfera de Debye definida como:

$$n_D = 1.72 \times 10^{12} \frac{T_e^{3/2}}{n_e^{1/2}} \quad (4.19)$$

El ensanchamiento Stark de líneas aisladas en átomos neutros y una vez ionizados, no hidrogénoides (como por ejemplo litio y bario una vez ionizados) está dominado por el efecto electrónico (colisional). Por lo tanto, el ancho medio de estas líneas puede ser calculado con la aproximación de impacto electrónico y corregido por el no muy importante ensanchamiento cuasiestático iónico. Además del ensanchamiento hay un corrimiento (usualmente aumentando la longitud de onda) de los centros de las líneas alejándose de la posición que estas tienen. Para una buena aproximación el ancho medio $\Delta\lambda_{1/2}$ y el corrimiento de la línea están dados por [33]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right] W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \text{ \AA} \quad (4.20)$$

$$\Delta\lambda_{shift} = D\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \pm 2A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right] W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \text{ \AA} \quad (4.21)$$

En esta expresión el ancho y el corrimiento están dados en amgstrons y la densidad en cm^{-3} . Los coeficientes W , A y D [34] son independientes de la densidad y tienen pequeñas fluctuaciones con respecto a la temperatura electrónica. Las dos fórmulas se aplican a líneas provenientes de átomos neutros. Para todas las líneas (de átomos o iones deferentes) las dos fórmulas son útiles solo en el rango $N_D \geq 2$ y

$0.05 < A(N/10^{16})^{1/4} < 0.5$ [35]. Cuando N_D es más pequeño que el valor dado, los cálculos del microcampo cuasiestático, que incluyen apantallamiento y correlación, no son aplicables.

Antes de comenzar con el cálculo de la densidad electrónica es necesario medir el ancho instrumental producido por el instrumento, y calcular el ensanchamiento Doppler que deben tener las líneas escogidas para tener un valor exacto del ensanchamiento Stark.

El ancho instrumental se puede medir utilizando una luz monocromática como la de un láser. En nuestro caso se ha usado un láser de He-Ne, con una longitud de onda de 632.8 nm. Obteniéndose el espectro de la figura 4.4.

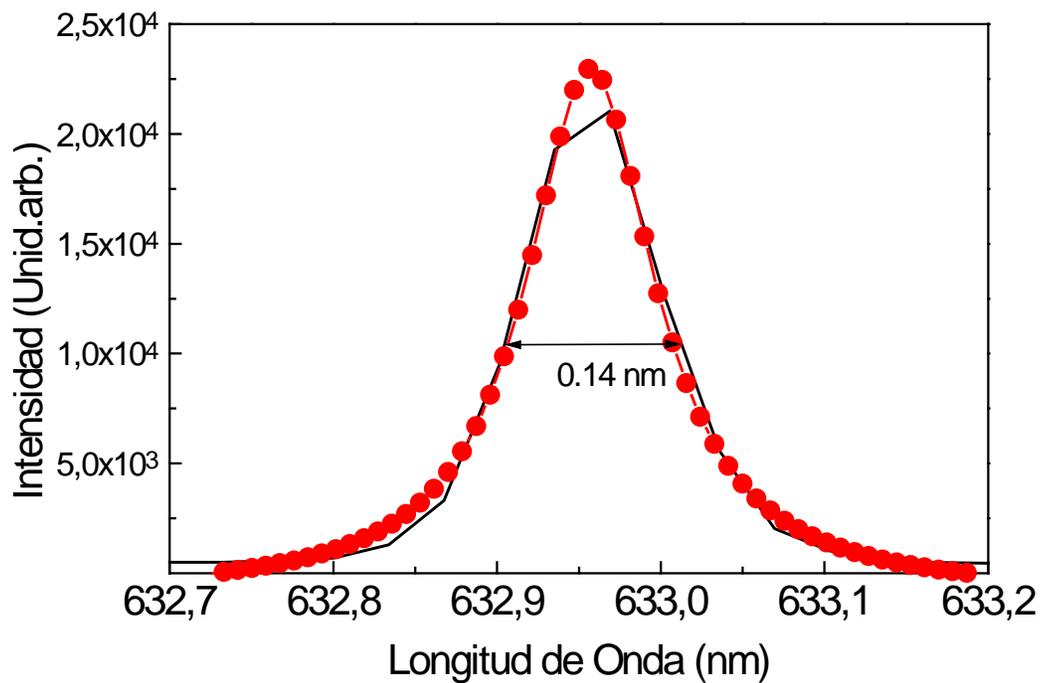


Figura 4.9 Espectro de un láser de He-Ne para el cálculo del ancho instrumental.

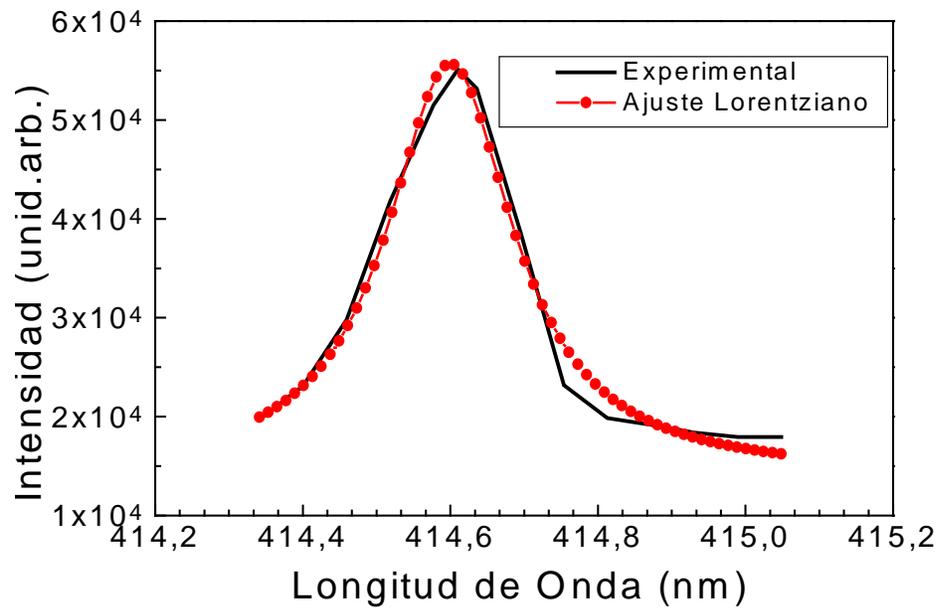


Figura 4.10 Ajuste lorentziano de la línea de N en 414.6 nm.

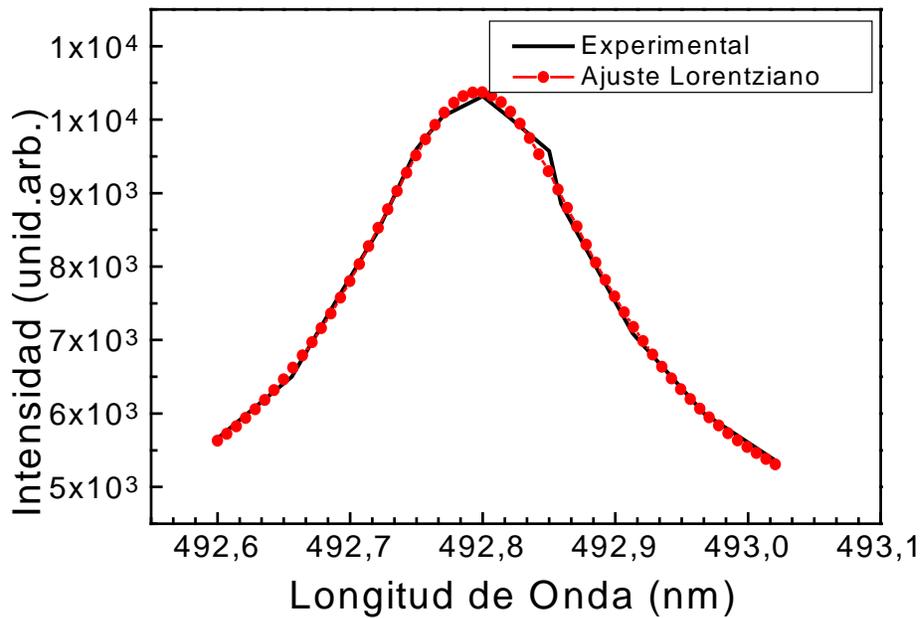


Figura 4.11 Ajuste lorentziano de la línea de N en 492.8 nm

Se realiza un ajuste Lorentziano a esta línea (el ancho instrumental tiene este perfil) y se obtiene el ancho medio. El valor encontrado es de 0.14 nm. Ahora es necesario calcular el ancho Doppler de las líneas que se van a utilizar para realizar el cálculo de la densidad. La ecuación para realizar este cálculo es [36]:

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T_e}{M}} \lambda \quad (4.22)$$

El número de masa M para el nitrógeno es 14 y T_e es 16658 K. Después de calcular el ancho instrumental y el ancho Doppler se puede calcular el ancho Stark con la siguiente ecuación:

$$\Delta\lambda_{stark} = \sqrt{(\Delta\lambda_{medido} - \Delta\lambda_{inst})^2 - (\Delta\lambda_D)^2} \quad (4.23)$$

Tabla 4.3 Parámetros de Nitrógeno para el cálculo de n_e

λ (nm)	Elemento	Transición	$\Delta\lambda_{medido}$ (nm)	$\Delta\lambda_D$ (nm)	$\Delta\lambda_{Stark}$	n_e (cm ⁻³)
414.6	N I	3S-4P→4P-4S	0.20895	0.01024	0.04258	2×10^{15}
492.8	N I	3S-4P→2P-2S	0.222	0.01217	0.081	3×10^{15}

Debido a que se utilizarán las constantes calculadas por Griem para hallar la densidad [30], pero estas constantes se tienen para valores temperatura de 5000, 10000, 20000 y 40000 K, será necesario calcular la densidad para los dos valores más cercanos y luego realizar una interpolación. A continuación se muestra la gráfica de densidad contra ensanchamiento Stark para temperaturas de 10000 K y 20000K para la línea de 492.8 del NI utilizando la ecuación (4.21). La línea punteada es la interpolación realizada para la temperatura del plasma que se está estudiando (12534 K).

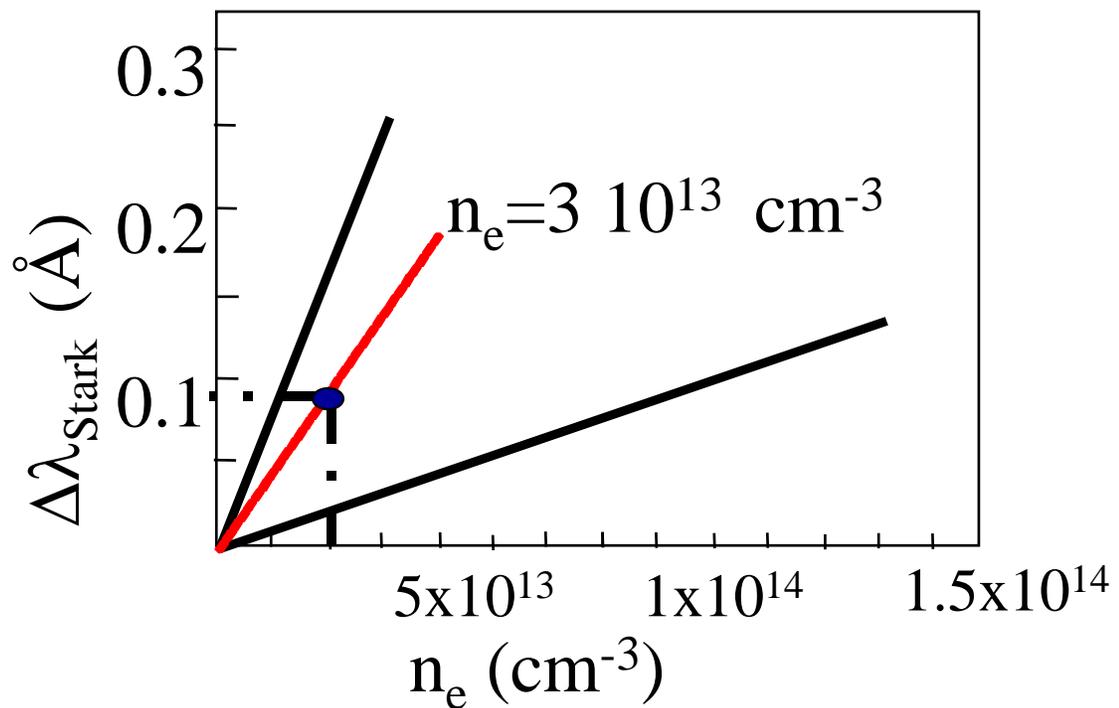


Figura 4.12 Gráficas de la ecuación (4.21) para $\lambda=492.8$ nm utilizada para el cálculo de la densidad del plasma

De la gráfica se deduce que la densidad del plasma, según el ensanchamiento de esta línea (0.26 Å.) es de 3×10^{15} cm^{-3} . En la tabla 4.3 se observan los valores calculados para las dos líneas tomadas.

4.6 Variación de la Temperatura Electrónica con Respecto a la Presión

Ahora se va a calcular como varía la temperatura electrónica cuando se cambia la presión a la que se produce la descarga. Para este caso se tomaron espectros a diferentes presiones (0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.5 y 3.0 mb.) En las secciones 4.3 y 4.4 se pudo observar que la temperatura de excitación y la temperatura electrónica en este experimento son muy similares. Por esta razón consideraremos el equilibrio termodinámico total, es decir, que el plasma tiene una distribución maxwelliana de velocidades [37].

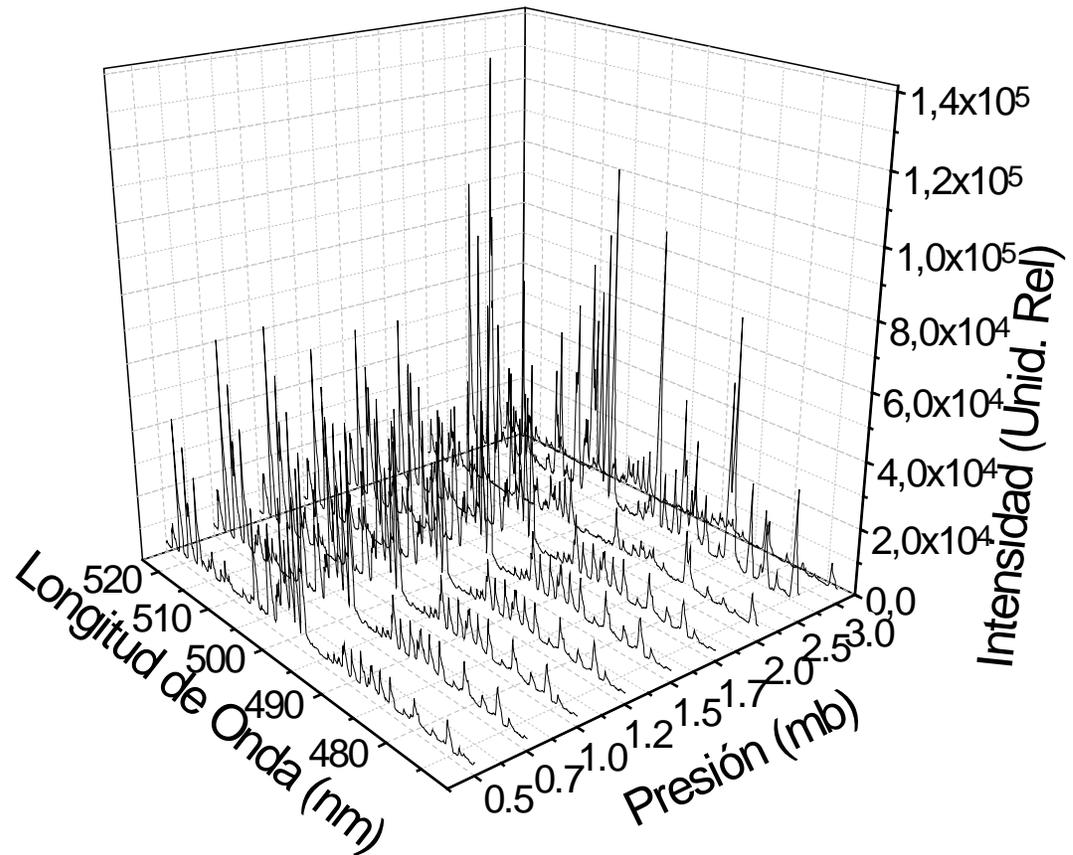


Figura 4.13 Variación del espectro como función de la presión.

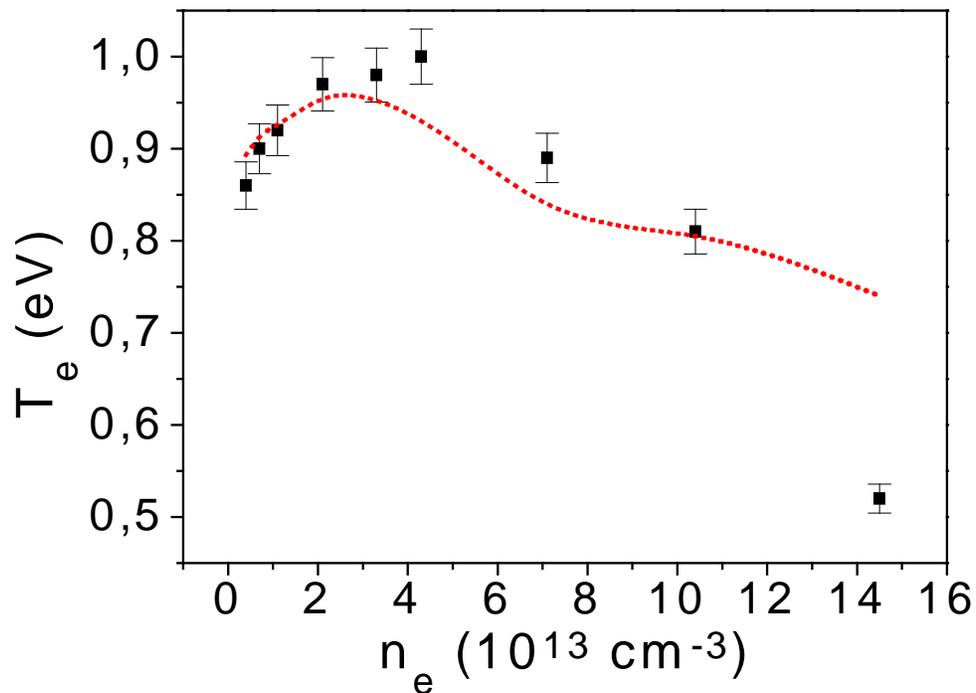
La gráfica 4.13 muestra un conjunto de espectros tomados a diferentes presiones. En esta gráfica se puede observar que realmente las intensidades de las líneas cambian apreciablemente.

En la tabla 4.4 se presentan los valores de temperatura calculados para cada presión, además se muestra la desviación estándar producida al realizar el ajuste lineal de las curvas para cada presión.

Tabla 4.4 Valores de T_e para cada presión.

Presión (mb)	T_{exc} (eV)	Desviación
0.5	0.86	0.18
0.7	0.9	0.20
1.0	0.92	0.19
1.2	0.97	0.17
1.5	0.98	0.16
1.7	1.0	0.17
2.0	0.89	0.15
2.5	0.81	0.18
3.0	0.52	0.19

En la siguiente gráfica se presenta la variación de la temperatura con respecto a la presión

**Figura 4.14** Variación de la temperatura con respecto a la presión

La temperatura tiene su variación con la presión como lo muestra la curva. Su tendencia es a aumentar hasta cierto punto, y luego disminuye. Estos resultados concuerdan con los hallados por M.D. Bowden [38] la temperatura tiene el mismo comportamiento. De todas formas, la variación en la temperatura no es tan significativa, teniendo en cuenta que la mayoría de los valores se encuentran entre 0.8 y 1 eV y que solo existe un valor que se aleja considerablemente de los otros (a una presión de 3 mb.).

Es bueno anotar que el rango de presiones utilizado para la realización de este experimento no es muy amplio, ya que en este rango tiene mejor funcionamiento el equipo de producción de las descargas. A pesar de esto, se podría explicar el comportamiento de la temperatura con la presión de alguna manera lógica. En el rango de presiones bajas, el número de partículas dentro del plasma es pequeño y pueden tener mayor movilidad, ya que T_e es directamente proporcional a la velocidad [39]. Cuando la presión a aumentado, la trayectoria libre media de las partículas disminuye, por ende existen mayor número de colisiones y también perdida de energía, además de disminución en la velocidad de las partículas y por lo tanto disminución de la temperatura [40].

4.7 Variación de la Densidad Electrónica como Función de la Presión

En el cálculo de la densidad electrónica variando la presión no se puede aplicar el método de ensanchamiento Stark, ya que las líneas de Nitrógeno utilizadas para este propósito prácticamente desaparecen o se deforman para presiones más bajas, por esta razón, se aplicará el método de las intensidades relativas de diferentes líneas correspondientes al mismo elemento y a estados de ionización consecutivos. Este método fue utilizado por A.K. Malik [41] y se describe a continuación . Como el arco se encuentra en equilibrio termodinámico local, las intensidades de una línea atómica y de una línea iónica se pueden expresar por:

$$I_{qp} = A_{qp} h \nu_{qp} \frac{n}{Z} g_q \text{Exp}\left[-\frac{E_q}{kT}\right] \quad (4.24)$$

$$I_{rs} = A_{rs} h \nu_{rs} \frac{n_i}{Z_i} g_r \text{Exp}\left[-\frac{E_r}{kT}\right] \quad (4.25)$$

donde n_i es la densidad iónica, Z_i es la función de partición total del ion y E_r es la energía del ion en el estado excitado r .

Hallando la relación entre intensidades de este par de líneas de las ecuaciones (4.24) y (4.25).

$$\frac{I_{qp}}{I_{rs}} = \frac{A_{qp} h \nu_{qp} \left(\frac{n}{Z}\right) g_q \text{Exp}\left[-\frac{E_q}{kT}\right]}{A_{rs} h \nu_{rs} \left(\frac{n_i}{Z_i}\right) g_r \text{Exp}\left[-\frac{E_r}{kT}\right]} \quad (4.26)$$

De donde

$$\frac{I_{qp}}{I_{rs}} = \frac{g_q A_{qp} \lambda_{rs} n Z_i}{g_r A_{rs} \lambda_{qp} n_i Z} \text{Exp}\left[\frac{E_r - E_q}{kT}\right] \quad (4.27)$$

La relación de población entre los estados se da por la ecuación de Saha que para estados de ionización consecutivos es:

$$\frac{n Z_i}{n_i Z} = \frac{2}{n_e} \frac{(2m_e k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \text{Exp}\left[-\frac{E_\infty}{kT}\right] \quad (4.28)$$

Sustituyendo (4.27) en (4.28) se tiene

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{I_{qp}\lambda_{qp}}{g_q A_{qp}}\right)_a - \ln\left(\frac{I_{rs}\lambda_{rs}}{g_r A_{rs}}\right)_i = \ln n_e \\ - \ln\left(\frac{2(2m_e\pi k)^{3/2}}{h^3}\right) - 1.5\ln T + \frac{E_\infty + E_r - E_q}{kT} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Los subíndices a e i indican la parte atómica e iónica respectivamente. Despejando la densidad se obtiene:

$$n_e = \frac{2g_q A_{qp} I_{rs} \lambda_{rs}}{g_r A_{rs} I_{qp} \lambda_{qp}} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h}\right) \text{Exp}\left[\frac{E_r - E_\infty - E_q}{k T_e}\right] \quad (4.30)$$

La tabla 4.5 contiene los valores de cada constante y su notación. La tabla 4.6 se dan los valores correspondientes a cada par de líneas utilizados para el cálculo. Nuevamente estos valores fueron tomados de las bases de datos del NIST y el KUROCZ [18-19].

Tabla 4.5 parámetros para el cálculo de la densidad

Constante	Primer par	Segundo par	Significado
G_q	13	9	Peso estadístico nivel q
G_r	11	5	Peso estadístico nivel r
$A_{qp} (10^8)$	0.66	0.146	Contante de Einstein niveles qp
$A_{rs} (10^8)$	0.53	0.176	Contante de Einstein niveles rs
λ_{rs}	475.8	484.08	Longitud de Onda línea iónica
λ_{qp}	498.17	428.7	Longitud de Onda línea atómica
E_r	$7.77 \cdot 10^{-19}$	$5.54 \cdot 10^{-19}$	Energía del nivel r
E_q	$5.34 \cdot 10^{-19}$	$5.97 \cdot 10^{-19}$	Energía del Nivel q
E_∞	$1.094 \cdot 10^{-18}$		Potencial de ionización

Estos parámetros pertenecen a líneas de titanio neutro e ionizado una vez. Es necesario recordar que las intensidades que se midieron son obtenidas del área bajo el perfil de la línea o lo que es lo mismo, la integral bajo la curva, sin tener en cuenta el valor del espectro continuo sobre el que se encuentra la línea. Las líneas utilizadas son escogidas de tal forma que el producto gf sea similar, ya que esta es una condición indispensable de este método, además todas tienen longitudes de onda muy cercanas, para disminuir el posible error. En la siguiente tabla se muestran los cálculos de la densidad realizados utilizando este método.

Tabla 4.6 Valores correspondientes a cada par de líneas

Presión (mb)	N_e 10^{13} (cm^{-3})	N_e 10^{13} (cm^{-3})
0.5	0.4	0.6
0.7	0.7	0.75
1.0	1.1	1.0
1.2	2.1	2.4
1.5	3.3	2.8
1.7	4.3	4.8
2.0	7.1	8.3.
2.5	10.4	11.5
3.0	14.5	16.8

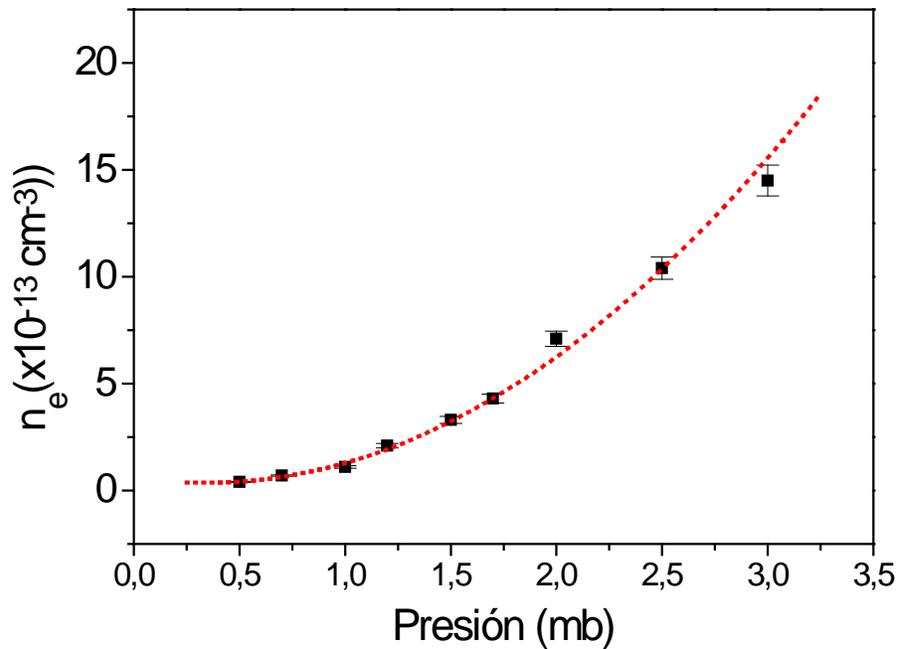


Figura 4.15 Variación de la densidad con la presión

En la figura 4.9 se observa que la densidad aumenta con la presión, esto podría esperarse, ya que al aumentar la presión también aumentan el número de partículas dentro del plasma. Este resultado concuerda con los reportados por otros autores. M.D. Bowden [38] se nota una tendencia de la densidad a aumentar con la presión. Katsuyuki Okada [42] y muestra un aumento de la densidad con la presión para diferentes condiciones del plasma. Y. Kawai and K. Kano [43] registran el mismo comportamiento del plasma. El aumento en el ancho de las líneas del espectro es una prueba del aumento de la densidad, ya que estas dos cantidades son directamente relacionadas.

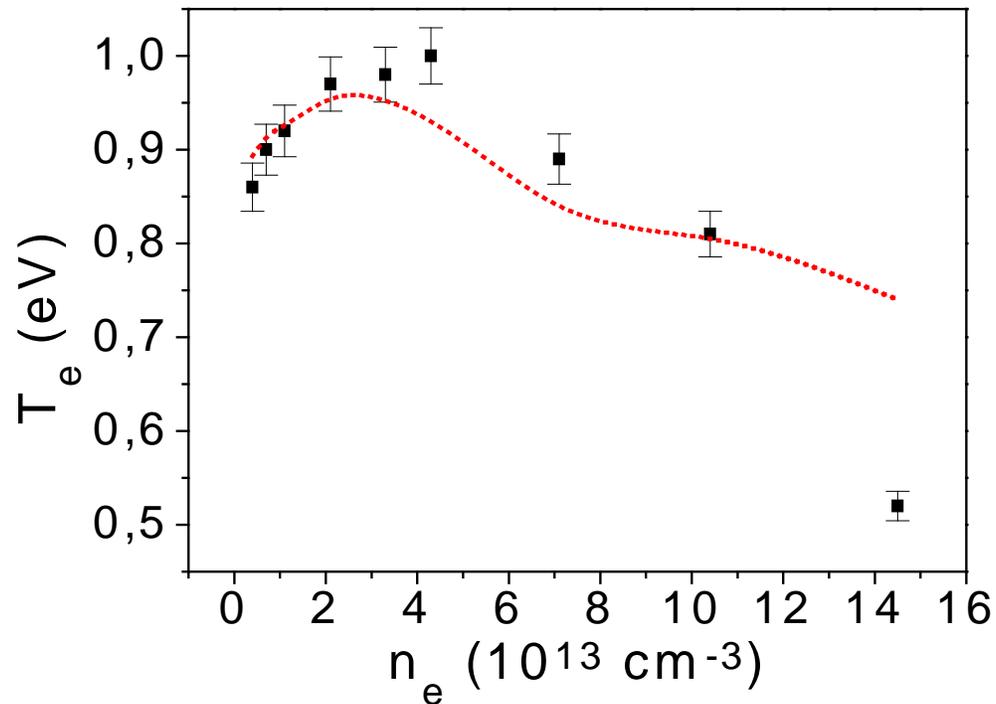


Figura 4.16 gráfica de la variación de la temperatura electrónica con respecto a la densidad

En la gráfica 4.16 se observa la relación entre la temperatura y la densidad. No se observa ninguna tendencia específica y el punto de la curva a 3.0 mb. sigue estando muy alejado de los otros.

Después de realizar los cálculos anteriores es necesario anotar que los métodos espectroscópicos dependen de gran cantidad de constantes aumentando los posibles errores en los cálculos, de todas maneras, por ser una técnica de caracterización in situ no interviene con las condiciones del plasma.

CONCLUSIONES

De los resultados experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo y de los análisis que se describieron detalladamente en el capítulo anterior, se pueden obtener las siguientes conclusiones.

- Se midió la temperatura de excitación de los átomos utilizando líneas de Ti neutro y por medio del método de relación línea-línea obteniéndose un valor del orden de 1 eV.
- Se realizó el cálculo de T_e utilizando la línea de Ti en 517.37 nm, aplicando el método de relación línea-continuo y se observa que este valor es muy cercano al de T_{exc} . Según la literatura esto significa que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico.
- Los valores encontrados para las temperaturas están acordes con los datos presentados por los autores para arcos en vacío similares a los estudiados en este trabajo.
- Se obtuvo la densidad electrónica del plasma utilizando el ensanchamiento Stark de dos líneas de nitrógeno. Este valor fue del orden de 10^{13} cm^{-3} , que también está de acuerdo con la literatura.

-
- Se análisis del comportamiento de T_e y n_e con respecto a la presión, y se encontró, en el caso de la temperatura una variación entre 0.5 y 1 eV. cuando la presión toma valores entre 0.5 y 3 eV.

 - La densidad del plasma tiene un comportamiento creciente cuando la presión aumenta. Dicho comportamiento es mostrado por muchos autores dedicados a estudiar diversos tipos de plasma.

Referencias

1. A. Raveh, M. Weiss, R. Shneck, *Surface and Coating Technology* 111 263-268 (1999).
2. Jin-Hyo Boo and Cheol Ho Heo, *J. Vac. Sci. Technol.*,1590 (Jul/Aug/2000)
3. Hyeongtag Jeon, June-Woo Lee and Young-Do Kim, *J. Vac. Sci. Technol.*,1595 (Jul/Aug 2000)
4. Adolfo Rodrigo, *Segundo Curso Latinoamericano, Procesamiento de Materiales Por Plasma*, CNEA-JICA, (Buenos Aires 1999) pg 9
5. Katsuyuki Okada, Shojiro Komatsu and Seiichiro Matsumoto, *J. Vac. Sci. Technol.*17(3) 721-725, (Jul/Aug 2000).
6. S. Grudeva-Zotova, R Kaltofen, T. Sebald, *Surface and Coating Technology* 127 , 144 (2000).
7. Da Yung Wang, Yen-Way Li, Chi-Long Chang, Wei-Yu Ho, *Surface and Coating Technology*, 114, 109-113 (2000).
8. H. Ichimura, F.M. Rodriguez, A. Rodrigo, *Surface and Coating Technology*, 127, 138-143 (2000).
9. S.Q. Xiao, K. Tsuzuki, H. Sugimura, and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 17(6),3495-3499 (Nov/Dic 1999)
10. Konuma Mitsuharu, "Film Deposition by Plasma Techniques", Springer-Verlag, (Berlin.1992) pg. 22
11. S. Djenize, A. Sreckovic and M. Platisa, *Physical Review A.* 42 (4),2379-2384 (1990).
12. E. Cullmann and F. Labuhn, *J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer* 20 205-209 (1977).
13. D. Grondona, H. Kelly, A. Marquez and F. Minotti, *J. Phys. D. Appl. Phys* 31 1-10 (1998).
14. A.K Malik, P. Montarde and G.Haines, *J Phys. D: Appl. Phys.* 33 2037 –2048 (2000).
15. H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, (New York 1961) pg 150-155.

16. W. Ramirez, Tesis de Ingeniería Electrónica, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, (Manizales,2000), pg. 20
17. Anne P. Thorne, *Spectrophysics*, Segunda edición, Chapman and Hall, (Londres 1988) pg 25.
18. Nist Atomic Spectroscopy Data, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/Display>
19. <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>
20. <http://amods.kaeri.re.kr>
21. R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, (Londres 1976) pg. 83-85
22. B. Kullakowska-Pawlat, W. Zyrnicki, K. Miernik, J. Walkowicz, *Surface and coating technology*, 116, 1076-1082 (1999).
23. Josue Y. Ayala, ,Tesis de Maestría en Física, Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga 1977) pg. 56.
24. A. Sola, M.D: Calzada and Gamero, *Appl. Physycs* 28 1099-1110 (1995).
25. A. Gleizes, B. Chervy and J.J: Gonzales, *J. Phys. D: Appl.Phys.* 32 2060-2067 (1999).
26. W.J. van den Hoek and J.A. Visser, *J.Appl.Phys.* 51(1) 174-181 (1980)
27. <http://www.thespectroscopynet.com/theory>.
28. <http://www.usi.edu/chem/faculty/jseyler/chem103/PT/#Ti>
29. Martin Lisal, William R. Smith, Ivon Nezveda, *Journal of Chemical Physics*, 113(12), 4885-4895 (2000)
30. <http://physics.nist.gov/Pubs/AtSpec/node41.html>
31. <http://www.hpcc.astro.washington.edu/papers/real/CSTreeSPH/node9.html>
32. H.R. Griem *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Pres, (New York, 1974).
33. C Colon, G. Hatem, E. Verdugo, P. Ruiz and G. Campos, *J.Appl.Phys.* 73(10) 4752-4758 (1993).
34. <http://mesunb.obspm.fr/firsta.htm>
35. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/esp.html>

36. A. Brablec, D. Trunet and F. Stastny, J. Phys. D: Appl.Phys. 32 1870-1875 (1999).
37. M. N. Rosenbluth and R.Z. Sagdeev, *Handbook of plasma physics*, Vol. I: Basic Plasma Physics, A.A. Galeev and R.N. Sudan (1990) pg. 30.
38. M.D Bouden, M. Kogano, Y. Suetome, T. Hori, K. Uchino and K. Muraoka, J. Vac. Sci. Technol.18(5) 2207-2211, (Sep/Oct 2000).
39. K. Kano, M. Suzuki and H. Akatsuka, Plasma Sources Science and technol. 9 314-322 (2000)
40. <http://cheme.cwru.edu/people/students/theses/theses.htm/pdf/RaghavanRam-MS.pdf>
41. A.K. Malik, P.Montarde and M.G. Haines, J. Phys. D: Appl.Phys. 33 2037-2048 (2000)
42. Katsuyuki Okada, Shojiro Kamatsu and Selichiro Matsumoto, J. Vac. Sci. A 17(3) 721-725 (1999).
43. Y. Kawai and K. Kano, J. Vac. Sci. A 18(5) 721-725 (2000).

ASISTENCIA A EVENTOS CIENTÍFICOS

1. XI Convención Científica Nacional. Armenia 1996
2. XVII Congreso Nacional de Física. Medellín, Junio de 1997.
3. Curso sobre "Recubrimientos Duros". Cali, agosto de 1997
4. XII Convención Científica Nacional. Bucaramanga 1998
5. VII LAWPP, Latin American Workshop on Plasma Physics, Tandil, Argentina. Noviembre de 1998.
6. XVIII Congreso Nacional de Física, Santafé de Bogotá, Junio 28 a Julio 2 de 1999
7. Tercer Taller sobre recubrimientos duros, Proyecto CYTEC VIII.7ª. Cartagena de Indias octubre 29 al 30 de 1999
8. Cuarto Taller sobre recubrimientos duros, Proyecto CYTEC VIII.7ª. San Jose de Costarica 18 al 22 de junio de 2000
9. 15 Latin American Symposium on Solid State Physics, Cartagena (Colombia), Noviembre 1-5 de 1999
10. 15 International Conference on Spectral Line Shapes, Berlin, 10 al 14 de Julio de 2000

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

1. TiN Production in a DC Glow Discharge, in: VII Latin American Workshop on Plasma Physics. Caracas Venezuela. 1997.
2. Recubrimientos Duros Mediante Plasmas Pulsados, en XI Convención Científica Nacional. Armenia. 1996.
3. Recubrimiento con Nitruro de Titanio de Aceros Mediante la Técnica de Descargas Pulsadas, en: XVII Congreso Nacional de Física. Medellín Junio de 1997.
4. Sistema de Control para Cámara de Descargas, en: XVII Congreso Nacional de Física. Medellín, junio de 1997.
5. Titanium Nitride Hard Coatings Deposited on Steel by Pulsed Plasma, in: Icmctf 98. San Diego (California). 1998.
6. Optical Spectroscopy of Pulsed Plasma Used on Titanium Nitride Coatings Production, In: 1998 International Congress on Plasma Physics combined with 25th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics (1998 ICPP), Praga (República Checa) julio de 1998.
7. Optical Emission Spectroscopy Identification of Pulsed Plasma, in VII LAWPP, Latin American Workshop on Plasma Physics. Tandil Argentina, Noviembre 1998.
8. Recubrimientos Metálicos con Nitruro de Titanio. II puesto en el II encuentro Nacional de Inventores . Marsella Risaralda
9. Perfiles de Líneas espectrales de Emisión en descargas Pulsadas y Continuas para Producir Nitruro de Titanio. Revista del Departamento de Ciencias NOOS No. 4 Marzo de 1998.

10. Cálculo de la Temperatura Electrónica de un Plasma Producido en una Descarga Pulsada Utilizando su Espectro de Emisión. . XVIII Congreso Nacional de Física. Junio 28 a Julio 2 de 1999.
11. TiN Production in a DC Glow Discharge. Astrophysics and Space Science, 1998
12. Caracterización de Plasmas Utilizados para producir Recubrimientos por Medio de Espectroscopía óptica de Emisión, Tercer taller de Recubrimientos Duros, Cartagena (Colombia), Octubre 29 al 14 Octubre de 1999.
13. Caracterización de Plasmas Utilizados para producir Recubrimientos por Characterization of Polymeric Films Produced by Glow discharge., 15 SLAFES, Cartagena (Colombia), Octubre 1 al 5 de Noviembre de 2000.
14. Plasma Spectra Produced to grown nitrides by Pulsed Discharges, 15 SLAFES, Cartagena (Colombia), Octubre 1 al 5 de Noviembre de 2000.
15. Temperature and Density Measurement for Pulsed Plasmas Using Spectroscopy Methods, , 15 International Conference on Spectral Line Shapes 10 al 14 de Julio de 2000. Berlin - Alemania
16. Automated System for Identification of Atomic Elements and Calculation of Lines Profiles in Emission Spectra, 15 International Conference on Spectral Line Shapes 10 al 14 de Julio de 2000. Berlin - Alemania.
17. Characterization of Polymeric Films Produced by Glow Discharge. IX Latin American Workshop in Plasma Physics. Noviembre del 2000. La Serena - Chile.
18. Carbon-Based Coatings Production by Arc Plasma. IX Latin American Workshop in Plasma Physics. Noviembre del 2000. La Serena - Chile.
19. Variation of Plasma Parameters as Function of the Pressure. IX Latin American Workshop in Plasma Physics. Noviembre del 2000. La Serena - Chile.