

**PLASMAS GENERADOS
CON MEZCLAS DE GASES Ar-N₂:
APLICACIÓN EN EL ÁREA DE MATERIALES**



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias

José Antonio Bravo Gavilán
Córdoba 2016

TITULO: *Plasmas generados con mezclas de gases Ar-N2: aplicación en el área de materiales.*

AUTOR: *José Antonio Bravo Gavilán*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

**PLASMAS GENERADOS
CON MEZCLAS DE GASES Ar-N₂:
APLICACIÓN EN EL ÁREA DE MATERIALES**

José Antonio Bravo Gavilán

Córdoba, Enero de 2016

José Antonio Bravo Gavilán

Córdoba, Enero de 2016

**PLASMAS GENERADOS
CON MEZCLAS DE GASES Ar-N₂:
APLICACIÓN EN EL ÁREA DE MATERIALES**

**Memoria presentada por JOSÉ ANTONIO BRAVO GAVILÁN
para optar al grado de DOCTOR
por la UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

Fdo. José Antonio Bravo Gavilán

Vº Bº de los directores de la Tesis

Fdo.: M^a Dolores Calzada Canalejo

Fdo.: José Muñoz Espadero

Córdoba, Enero de 2016



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Departamento de Física

D. Antonio Jesús Sarsa Rubio, Director del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba

INFORMA: que el presente trabajo de investigación titulado PLASMAS GENERADOS CON MEZCLAS DE GASES Ar-N₂: APLICACIÓN EN EL ÁREA DE MATERIALES, que constituye la memoria presentada por D. José Antonio Bravo Gavilán para aspirar al grado de DOCTOR, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste expide y firma el presente informe en

Córdoba, Noviembre de 2015

Fdo.: Antonio Jesús Sarsa Rubio

MARIA DOLORES CALZADA CANALEJO, CATEDRÁTICA DE
UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD
DE CÓRDOBA

Y

JOSÉ MUÑOZ ESPADERO, PROFESOR SUSTITUTO INTERINO DEL
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

INFORMAN: que el presente trabajo de investigación titulado
PLASMAS GENERADOS CON MEZCLAS DE GASES Ar-N₂: APLICACIÓN
EN EL ÁREA DE MATERIALES, que constituye la memoria que presenta D.
José Antonio Bravo Gavilán para aspirar al grado de DOCTOR, ha sido realizado
bajo su dirección.

Y para que conste, expiden y firman el presente informe en

Córdoba, Noviembre de 2015

Fdo.: María Dolores Calzada Canalejo Fdo.: José Muñoz Espadero

La investigación realizada en la presente memoria ha sido desarrollado en el Laboratorio de Innovación en Plasmas del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba, formando parte de la programación plurianual de actividades del Grupo de Investigación FQM 301 de la Universidad de Córdoba. Esta investigación ha sido financiada parcialmente por el Ministerio de Innovación y Ciencia en el marco del Proyecto ENE2008-01015 y por la Consejería de Economía, Innovación y Ciencia en el marco del proyecto P11-FQM7489 y Fondos Europeos FEDER.

Agradecimientos

Son muchos los recuerdos y pensamientos que me llenan la mente estos días en los que por fin se ve el final de este largo proyecto. Aunque todo se resume en este escrito, que bien expone la dura y ardua tarea que ha supuesto, no muestra la realidad en cuanto a tiempo y dedicación que conlleva, no sólo de mi persona, sino de todos los que han estado a mi lado y que, sería una falta de gratitud no reconocerlo, lo han hecho posible.

Una vez que todo esté acabado y repase sutilmente cada una de las palabras que componen esta memoria, es cuando me daré cuenta de todo lo que ha significado llegar hasta este punto. Aún recuerdo el comienzo en aquel verano en Córdoba en 2007 cuando hablé con mi compañero de carrera, Espadero para los amigos, que actualmente se encuentra realizando su doctorado, para que me orientara y me pusiera en contacto con su directora de tesis, la Dra. María Dolores Calzada. Desde ese momento toda parecía enfocado hacia un doctorado planificado al detalle, pero mi traslado primero a Puertollano y después a Talavera de la Reina ha supuesto tanto para mí, como para ellos, una modificación continua de plazos y estrategias que han llevado todo el trabajo y esfuerzo a un final gratificante. Nadie dijo que fuera fácil, pero lo que sí es cierto es, que ver el fruto de un trabajo tan a largo plazo como éste me llena de satisfacción y orgullo, no sólo por mi persona, sino también por todos los que me han arropado y no han dejado que la idea de escribir una tesis doctoral desapareciera. Por todos ellos, quiero agradecer desde mi más sentido ser la confianza depositada en mí durante todo este tiempo.

En primer lugar, debo mencionar a mis directores de tesis la Dra. María Dolores Calzada Canalejo y el Dr. José Muñoz Espadero. Fue con ellos con los que empezó esta bonita historia que a día de hoy llega a su fin. Han sido muchos los momentos en los que parecía que no se avanzaba, que no merecía la pena seguir con algo de lo que no se veían sus frutos, pero una cosa sí es verdad, tal y como siempre me han dicho: “las cosas siempre salen, sólo necesitan su tiempo”; y qué verdad más grande. Es una frase que a día de hoy le encuentro un sentido completo, si bien, durante estos largos años representaba una frase vacía para mi entender. La forma en la que han llevado el proceso y me han transmitido sus conocimientos han ayudado a creer en este proyecto y formarme en el ámbito de la investigación. La labor del Dr. José Muñoz Espadero ha sido encomiable, su paciencia y empuje quedan reflejados en este trabajo. Siempre lo he dicho y siempre lo diré, es un gran científico pero es mejor persona. Gracias de corazón.

Todo este tiempo de trabajo y esfuerzo representa una jugosa recompensa. Todo se puede resumir en la satisfacción de un trabajo bien hecho, qué mayor placer que el observar estas líneas que concentran un cúmulo de sentimientos difíciles de expresar, pero que hacen sentir una satisfacción y una paz interna conmigo mismo que dan sentido a cada uno de los segundos invertidos.

Agradecer el apoyo de mi familia, mis padres, Salvador y Pepi, que siempre han estado a mi lado enseñándome lo dura que puede resultar la vida pero lo gratificante que puede ser a la vez con tan sólo una sonrisa y unas buenas palabras acordes al momento. Les he dado malos ratos en todo este tiempo, momentos de exaltación con momentos de oscuridad, pero siempre he contado con ellos. Mi hermana Vanessa y su marido, Rafa, con los que siempre puedo contar, tal y como me han demostrado todos estos años, y que han aportado una gran felicidad a mi vida con mi sobrina Claudia, que aun llevando apenas un año entre nosotros, tiene la virtud de hacerte olvidar todo con esa sonrisa que tiene desde el mismo momento en que se despierta. Destacar también el apoyo de mi pareja y compañera de batalla, Lola, con la que empecé este proyecto y que ha sabido sufrir y aguantar a mi lado todas las penas y alegrías que ha representado. Es la que más ha notado mis cambios de humor y no por ello ha dejado de estar ahí cuando más la he necesitado, tanto a nivel profesional como personal.

Por último, no podría haber hecho nada sin el aporte de conocimientos y el aprendizaje de valores por parte de mi abuelo, José Gavilán Carreras, con el que compartí 22 años de mi vida, y el que seguro me observa desde ahí arriba. Una parte importante de lo que soy y llegue a ser siempre se lo deberé a él.

Agradecer el apoyo de mis compañeros de trabajo de Talavera de la Reina que durante los últimos 5 años han estado haciendo el día a día lejos de mi casa lo más ameno posible; sus consejos y saber escuchar han hecho posible esa ayuda diaria para continuar con este proyecto, enseñándome a la vez, lo enriquecedor que puede llegar a ser el mundo de la radioterapia.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Estado actual de la investigación en plasmas generados con mezclas Ar-N₂ y tratamientos de superficies	5
El plasma y sus aplicaciones	6
Plasmas generados con mezclas Ar-N ₂	15
<i>Investigación fundamental</i>	15
<i>Investigación aplicada</i>	21
Limpieza y activación de superficies	24
Capítulo 2. Dispositivo experimental y métodos de medida	39
Plasmas producidos por onda de superficie	40
<i>Definición de plasma</i>	40
<i>Clasificación de los plasmas</i>	42
<i>Clasificación de las descargas de alta frecuencia</i>	44
<i>Descripción electromagnética de los plasmas de onda de superficie</i>	47
<i>Ecuación de balance de potencia</i>	50
<i>Dispositivos para la generación de plasmas de onda de superficie</i>	53
Espectroscopía de emisión	55
<i>Diagnosis de la temperatura de excitación</i>	58
<i>Diagnosis de la temperatura del gas</i>	60
<i>Diagnosis de la densidad electrónica</i>	62
Medida de la energía libre superficial	65
<i>Energía libre superficial</i>	65
<i>La ecuación de Young</i>	67
<i>El modelo OWRK</i>	69
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	70
<i>Técnica de análisis mediante XPS</i>	71
<i>Análisis cuantitativo de la composición superficial</i>	74
Dispositivo experimental de creación del plasma	76

<i>Surfaguía</i>	76
<i>Surfatrón</i>	79
Dispositivo para la diagnosis espectroscópica	80
Capítulo 3. Descargas de onda de superficie generadas con mezclas de gases Ar/He y Ar/N₂ a presión atmosférica	87
Introducción	88
Descargas de onda de superficie	88
Dispositivo experimental	89
Resultados y Discusión	91
<i>Densidad lineal de potencia</i>	91
<i>Espectroscopía de emisión atómica</i>	92
<i>Morfología de la descarga y contracción</i>	98
Conclusiones	99
Capítulo 4. Caracterización espectroscópica de descargas de onda de superficie argón-nitrógeno en tubos dieléctricos a presión atmosférica	105
Introducción	106
Dispositivo experimental	107
Morfología de la descarga	109
Parámetros del plasma: densidad lineal de potencia, densidad electrónica y temperatura del gas	114
Espectros de emisión de especies atómicas y moleculares de plasmas Ar-N ₂	119
Cinética del plasma	123
<i>Modelo cinético simplificado</i>	123
<i>Líneas atómicas del argón</i>	125
<i>Bandas moleculares del nitrógeno</i>	127
Conclusiones	132

Capítulo 5. Limpieza y activación de superficies de aluminio mediante postdescargas de argón-nitrógeno	139
Introducción	140
Dispositivo experimental y métodos de medida	141
Resultados experimentales	144
<i>Efecto de la composición del plasma</i>	144
<i>Efecto de la distancia al final de la descarga</i>	148
<i>Estudio de la acción del plasma sobre la superficie</i>	152
<i>Envejecimiento del tratamiento superficial</i>	163
Conclusiones	169
Conclusiones	173

Introducción

A lo largo de las últimas décadas, los plasmas inducidos por microondas han despertado un creciente interés tanto en la comunidad científica como en la industria debido a su gran versatilidad, lo cual ha permitido su aplicación en campos tan dispares como el análisis químico, la eliminación de sustancias tóxicas, el tratamiento de superficies, la generación de hidrógeno gaseoso o la síntesis de nuevos materiales.

En particular, los plasmas de onda de superficie son una categoría especial de los plasmas de microondas que se caracterizan en la práctica por su gran reproducibilidad y flexibilidad. Dichas características permiten operar este tipo de descargas de forma estable en una gran variedad de condiciones experimentales en términos de presión, potencia, dimensiones y composición gaseosa, lo que unido a su bajo consumo energético y la posibilidad de trabajar a presión atmosférica, los convierte en excelentes candidatos para su uso en aplicaciones prácticas.

Si bien buena parte de las aplicaciones de los plasmas tienen como elemento común el empleo de mezclas de gases plasmógenos, la mayoría de estudios teóricos y experimentales ha tendido a considerar el caso de plasmas formados por un solo gas plasmógeno por cuestiones de simplicidad. Más aún, la complejidad del estudio de las descargas mantenidas en mezclas de gases aumenta sustancialmente cuando éstas contienen gases moleculares.

Sin embargo, la optimización de las aplicaciones requiere de un conocimiento lo más detallado posible del comportamiento de las descargas empleadas, lo cual pasa habitualmente por la medición de ciertos parámetros fundamentales, tales como la densidad y la temperatura electrónicas o la temperatura del gas, y la relación que estos guardan con los procesos y reacciones que tienen lugar en el plasma a un nivel microscópico.

En este contexto, el objetivo general de esta tesis doctoral ha sido el estudio experimental de los plasmas de onda de superficie generados en mezclas de argón y nitrógeno a presión atmosférica y su aplicación en el área de materiales, concretamente en la limpieza y activación de superficies de aluminio comercial.

En primer lugar, en el capítulo 1, se ha realizado una revisión bibliográfica del estado actual de la investigación en plasmas generados con plasmas Ar-N₂ y de las diversas aplicaciones en las que se emplean dichas descargas. En dicha revisión se ha

prestado especial interés al uso de plasmas para el tratamiento de superficies, con especial énfasis en los procesos de limpieza y activación de superficies.

El capítulo 2 presenta y clasifica los plasmas de onda de superficie desde un punto de vista más riguroso junto con las técnicas de diagnóstico utilizadas en el presente estudio: espectroscopía de emisión óptica y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X. Así mismo, introduce los elementos fundamentales para la medida de la energía superficial, que resulta es un elemento clave para el análisis de superficies.

En el capítulo 3 se realiza un primer estudio comparativo entre los plasmas de onda de superficie generados con mezclas Ar-N₂ y los generados mezclas Ar-He con el objetivo de poner de manifiesto e identificar las diferencias fundamentales entre el estudio de mezclas de gases atómicos y moleculares, prestando especial atención a las variaciones en la densidad lineal de potencia, los espectros emitidos por el plasma y la morfología de la descarga.

El capítulo 4 presenta los resultados del estudio mediante espectroscopía de emisión óptica de un plasma de onda de superficie mantenido en mezclas Ar-N₂ a presión atmosférica con contenidos de nitrógeno de hasta el 10%. En él se presentan datos de los parámetros macroscópicos de interés (densidad lineal de potencia, densidad electrónica y temperatura del gas). Estos resultados han sido comparados con los cálculos teóricos llevados a cabo mediante un modelo cinético simplificado de la descarga.

En el capítulo 5, se presentan y discuten los resultados de la aplicación de la postdescarga de un plasma de Ar-N₂ a la limpieza y activación de superficie metálicas de aluminio comercial. En dicho estudio se ha analizado la influencia de la composición del plasma y de la distancia entre el mismo y las muestras en el carácter hidrofóbico de las superficies tratadas, la energía superficial y la composición de las mismas. Además, se ha estudiado el comportamiento transitorio de los tratamientos realizados (envejecimiento de la superficie).

Finalmente se exponen, a modo de resumen, las principales conclusiones obtenidas en esta Tesis Doctoral.

Capítulo 1

Estado actual de la investigación de plasmas generados con mezclas Ar-N₂ y tratamientos de superficie

1.1 El plasma y sus aplicaciones

El plasma es un estado de la materia altamente energético, caracterizado por temperaturas muy elevadas y con un alto grado de disociación y de ionización de sus componentes. Si bien a nivel macroscópico da la sensación de que su comportamiento es estático, a nivel microscópico existe una notable actividad, sucediéndose reacciones de todo tipo como colisiones entre electrones e iones, electrones y partículas neutras, emisión, absorción de fotones... Esta actividad hace que un plasma sea un medio en el que es posible conseguir que tengan lugar determinadas reacciones que no serían posibles, o no serían suficientemente eficaces, si se utilizaran medios convencionales para llevarlas a cabo, con un menor coste energético y un tiempo de respuesta menor. Así, el trabajo de investigación en plasmas abarca tanto la física fundamental como las diferentes aplicaciones de tipo científico e industrial de los mismos.

Entre las diferentes aplicaciones de los plasmas se encuentran el poder simular en laboratorios las reacciones que tienen lugar en el Sol y otras estrellas. También son utilizados como fuente de especies reactivas con las que inducir reacciones químicas en superficies, como ocurre en la nitruración por plasma y la deposición de películas micrométricas de diamante, que dan lugar a una mejora de las propiedades mecánicas de las superficies tratadas. En iluminación, los plasmas han dado lugar al desarrollo de dispositivos de bajo consumo energético que a día de hoy se encuentran presentes en la mayoría de hogares.

Pero los plasmas también han sido aplicados con éxito en la identificación de sustancias químicas, en el desarrollo de nuevos sistemas de esterilización de instrumentación médica y científica (material quirúrgico metálico y no metálico) provocando la inactivación de los microorganismos adheridos a dicho material. De igual manera, el plasma está siendo utilizado hoy en día como medio para generar hidrógeno, el cual puede ser almacenado en las denominadas pilas de combustible para su posterior utilización como fuente de energía.

Como puede verse, las aplicaciones de los plasmas son numerosas y cubren un amplio espectro, pero a día de hoy podemos destacar fundamentalmente tres por su gran interés socioeconómico y su potencial para el desarrollo tecnológico: la generación de hidrógeno, la síntesis de nuevos materiales y el tratamiento de superficies. No es casualidad que algunos de los resultados de investigación aplicada que comentamos a

continuación se encuentren relacionados a su vez con el desarrollo de los plasmas de fusión como fuente alternativa de energía (proyecto ITER), que es a día de hoy uno de los proyectos por los que la comunidad internacional está apostando con más fuerza.

1) Generación de hidrógeno gaseoso

Durante las últimas décadas ha aumentado la preocupación por la emisión de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono. Desde comienzos de la Revolución Industrial, el uso de combustibles fósiles ha contribuido a aumentar la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera, lo que ha dado lugar a un problema medioambiental conocido como Calentamiento Global. La disminución de las reservas de dichos combustibles y la necesidad de reducir las emisiones de efecto invernadero han hecho del desarrollo de nuevas fuentes de energía una de las preocupaciones fundamentales de la investigación. En este sentido, el hidrógeno es considerado una fuente de energía alternativa estratégica para su utilización en pilas de combustible y motores de combustión debido a su enorme potencial como portador de energía sostenible [1-3]. Es por ello que la producción de hidrógeno a partir de diferentes fuentes es a día de hoy objeto de investigación.

Sin embargo, al no tratarse de un combustible renovable, tiene que ser obtenido a partir de fuentes de energía ricas en hidrógeno como hidrocarburos o alcoholes. Ambos tipos de sustancias son frecuentemente tratados mediante reacciones como la oxidación parcial, el reformado de vapor o el reformado de dióxido de carbono seco, en las que el oxígeno, el agua y el dióxido de carbono, respectivamente, juegan papeles fundamentales [4]. Además de los anteriores, en el reformado de hidrocarburos, alcoholes o glicerinas es habitual el uso de catalizadores [5-7]. No obstante, estos procedimientos tienen ciertos inconvenientes a tener en cuenta como la vida de los catalizadores, o el envenenamiento de los lechos catalíticos. De ahí que se haya planteado el uso de alternativas más económicas y sostenibles como los plasmas.

Al tratarse de un estado altamente energético de la materia con un alto contenido en especies reactivas, la tecnología de plasmas ha sido ampliamente estudiada en el campo de la descomposición de hidrocarburos y alcoholes. En particular, debido a su menor consumo de energía y a su desviación respecto del equilibrio termodinámico, se considera que los plasmas no térmicos (plasmas fríos) son especialmente útiles a la hora de inducir reacciones físicas y químicas, provocando la ruptura de las moléculas introducidas [8]. De esta forma, por ejemplo, los plasmas de barrera dieléctrica (DBD)

han sido aplicados con éxito a la producción de hidrógeno a partir de la descomposición de alcoholes como el metanol [9-10], el etanol [10-12], además de otros hidrocarburos [10]. Otras descargas de corona de corriente continua (DC) y alterna (AC) [13] se han utilizado para producir gas de síntesis (una mezcla gaseosa cuyos constituyentes principales son hidrógeno, monóxido de carbono y, con frecuencia, dióxido de carbono) a partir de metano y metanol, mientras que en [14] se investigó el reformado de metanol en hidrógeno, agua y monóxido de carbono en un reactor de microplasma DC utilizando nitrógeno como gas portador.

Dejando de lado las descargas de corona y DBD, los plasmas de microondas (MIP) presentan la ventaja de ser descargas mantenidas sin electrodos y poder ser operados en muy diversas condiciones experimentales. En [15-17] se ha investigado el uso de descargas en guías de onda mantenidas a presión atmosférica para obtener hidrógeno a partir de metano [15-17] y tetrafluoroetano [17] usando flujos altos de hidrocarburos, así como potencias elevadas. En estas investigaciones se encontró que la potencia aplicada es un parámetro fundamental para controlar el proceso de descomposición de los hidrocarburos. En el caso de los plasmas de onda de superficie (POS) a baja presión, en [18] se ha constatado la descomposición casi por completo de etanol en hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y carbono sólido así como otros hidrocarburos más pesados a nivel de trazas. No obstante, en descargas similares [19] se determinó que la descomposición de metanol, etanol, propanol y butanol

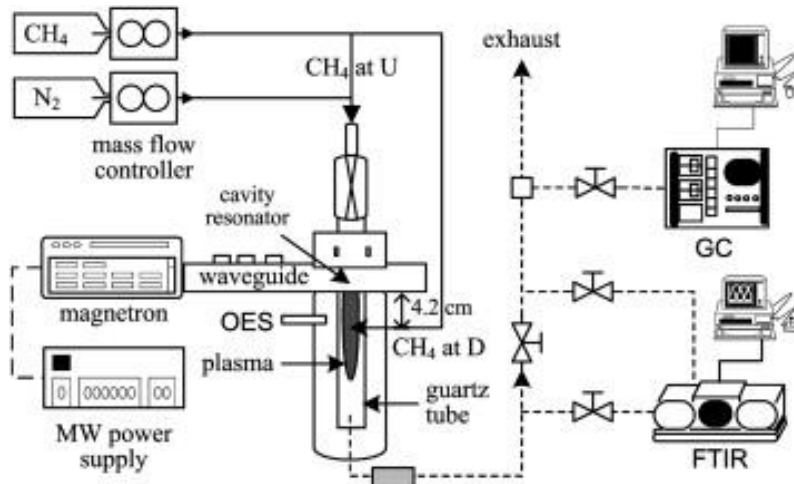


Figura 1.1. Plasma de microondas para la conversión de metano en hidrógeno [21].

daba lugar a hidrógeno, agua y monóxido de carbono y a una mezcla de hidrocarburos con predominio del acetileno. Otros estudios similares sobre POS, [20] han explorado la posibilidad de descomponer alcoholes para generar hidrógeno a presión atmosférica, con la ventaja añadida de poder eliminar así la necesidad de mantener un sistema de vacío.

Los plasmas tipo antorcha mantenidos por microondas presentan algunas características especiales en comparación con otros dispositivos, como su alta tolerancia a la introducción de muestras y la capacidad para funcionar con potencias elevadas, de tal forma que en ellas se pueden alcanzar elevadas concentraciones de especies activas. Estas características han sido explotadas en [21] para obtener una elevada tasa de conversión de metano en hidrógeno usando un plasma de nitrógeno con altas potencias y bajos flujos de metano. Un estudio similar fue llevado a cabo en [22], donde como resultado de la pirólisis de metanol en un plasma de nitrógeno se consiguió un gas rico en hidrógeno, además de monóxido de carbono y proporciones pequeñas de metano, acetileno, etileno y dióxido de carbono. Finalmente en [23] se utilizó una antorcha de microondas de argón a presión atmosférica para descomponer etanol y metanol, alcanzando una descomposición casi total del metanol y produciendo hidrógeno con una alta selectividad, además de una cantidad creciente de hidrógeno con la cantidad de etanol, así como monóxido y dióxido de carbono y agua como subproductos.

2) Síntesis de nuevos materiales

La expansión de áreas del conocimiento aplicado tan dispares como la electrónica, la industria energética o la salud, no sería posible sin la aparición de nuevos materiales que presenten propiedades nuevas o mejoren las de aquellos ya existentes. Durante las décadas pasadas, la aparición de aleaciones, cerámicas avanzadas y fibras sintéticas, entre otros, han sido clave para el desarrollo y optimización de múltiples aplicaciones tecnológicas. A día de hoy, se dedican grandes esfuerzos a la investigación en nanomateriales, aquellos naturales, secundarios o fabricados que contienen partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica presentan una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm [24].

Aunque algunos nanomateriales se conocen desde hace muchos años, no ha sido hasta hace relativamente poco tiempo que se han podido comenzar a estudiar sus propiedades y, gracias a ello, descubrir sus posibles aplicaciones. En este sentido destacan los materiales nanoestructurados de carbono, de entre los cuales son bien conocidos los

nanotubos de carbono (NTC) y el grafeno, que son materiales carbonosos mono- y bidimensionales que poseen una tensión de rotura, conductividad eléctrica y conductividad térmica extraordinarias [25], entre otras propiedades. Estas propiedades hacen que dichos materiales tengan posibles aplicaciones en electrónica (diseño de circuitos eléctricos, dispositivos de memoria, telecomunicaciones), energía (diseño de células solares y pilas de hidrógeno) así como nanosensores, nanoactuadores e incluso como precursores en terapias regenerativas de tejido óseo.

El uso de descargas eléctricas para la fabricación de NTC ha supuesto un gran avance al permitir su síntesis en grandes cantidades y a bajas temperaturas [26], lo cual resulta crucial para su implementación en aplicaciones tecnológicas en presencia de materiales termosensibles. Así, por ejemplo, es posible sintetizar a bajas temperaturas (< 500 K) nanofibras de carbono usando un plasma de acetileno combinado con la exposición a una postdescarga de nitrógeno a baja presión [27] y nanotubos de carbono de pared simple en plasmas de radiofrecuencia (RF) alimentados por una mezcla argón-metano, también a baja presión [27].

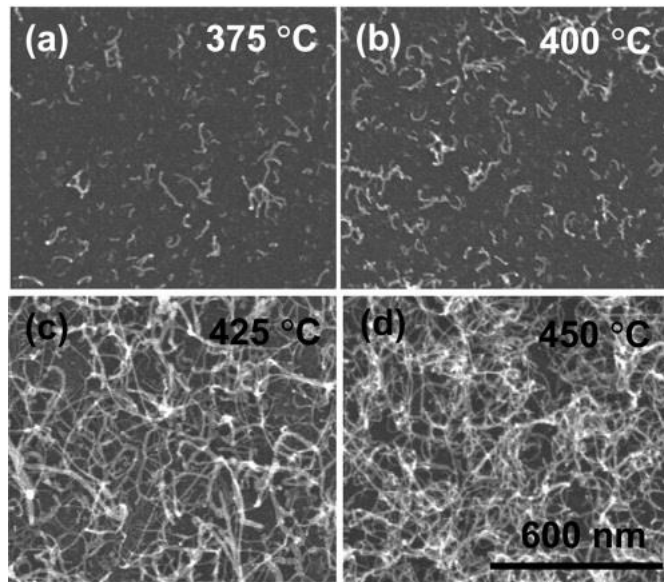


Figura 1.2. Imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanotubos de carbono sintetizados mediante plasmas sobre un sustrato de cuarzo en distintas condiciones experimentales de temperatura [27].

Pero el uso de tecnología basada en plasmas permite sintetizar muchos otros materiales nanoestructurados de naturaleza no orgánica como nanopartículas de óxidos metálicos (CdO, Nb₂O₅, V₂O₅,...) y nanobiomateriales que tienen aplicación, por ejemplo, en la industria fotovoltaica, electroquímica, termoelectrica, fotoquímica y biomédica [34], y permite seleccionar y modificar sus propiedades con gran precisión, además de ofrecer la ventaja adicional de reducir drásticamente los costes y tiempos de fabricación en comparación con otros procesos puramente químicos.

3) Tratamiento de superficies

Cuando hablamos de tratamiento de superficies mediante plasmas, nos referimos a un amplio espectro de aplicaciones tecnológicas que consisten en modificar la superficie de un material poniéndolo en contacto con una descarga o con las especies activas con tiempos de vida relativamente largos que se generan en él, pero que alcanzan a existir fuera de la descarga propiamente dicha (postdescarga). Algunas de estas aplicaciones tienen por objeto, por ejemplo, modificar las propiedades tribológicas (dureza y resistencia a la fatiga y la corrosión) de los materiales modificando únicamente la composición química de la superficie, alterar otras propiedades físicas como la energía de la superficie para mejorar sus prestaciones, o limpiar las superficies de impurezas, incluidas las de naturaleza biológica (esterilización). Entre estas aplicaciones, destacamos y comentamos brevemente el papel de la tecnología de plasmas aplicada a tres de ellas.

La técnica de nitruración asistida por plasma permite endurecer la superficie de las piezas de materiales de interés industrial como el acero, el titanio o el aluminio para aumentar su dureza y resistencia [35-39]. En esta técnica se pone en contacto la superficie del material a tratar con un plasma que contiene átomos y/o iones de nitrógeno, de manera que esas especies activas alcanzan la superficie con energía cinética suficiente como para penetrar físicamente algunos nanómetros, produciéndose un proceso de absorción. Una vez estos átomos de nitrógeno son absorbidos comienzan a migrar hacia el interior por difusión hasta una cierta profundidad (algunos μm), creándose una zona en la que la estructura del material se modifica y desarrollan nuevas fases de las que forman parte el nitrógeno.

El tratamiento de nitruración se encuentra muy desarrollado a bajas presiones. Así, por ejemplo, la microdureza de muestras de acero DIN 1.2343 se duplicó [40] tras ser sometidas a tratamiento con un plasma de hidrógeno y nitrógeno, reduciéndose además el daño por fractura en las piezas de prensas de forja con él fabricadas. Otros

estudios [41] han reportado un aumento de la microdureza en un factor 6-7 al someter piezas de acero AISI 304 a un tratamiento con un plasma de RF de nitrógeno e hidrógeno. Otra posibilidad para mejorar las prestaciones de los aceros pasa por depositar en su superficie capas de escala micro y nanométricas de compuestos con mejores prestaciones mecánicas o mayor resistencia a la corrosión, como el nitruro de titanio (TiN_x) [42]. Además, estos tratamientos no afectan únicamente a las propiedades mecánicas de los materiales tratados. Estudios recientes [43] han demostrado que también es posible dotar a los aceros de propiedades antibacterianas mediante la implantación de átomos de plata, que interfieren con los procesos vitales de ciertos microorganismos.

Sin embargo, los aceros no son el único material que puede beneficiarse de este tipo de tratamientos por plasma. En [44] se utilizó una descarga de DC creada en una mezcla de nitrógeno e hidrógeno para nitrurar láminas de revestimiento de una aleación titanio/aluminio, aumentando tanto su dureza como su resistencia al desgaste en un factor 5. También aleaciones de titanio con cromo, silicio, molibdeno y niobio han sido tratadas usando plasmas de RF, consiguiéndose aumentar su resistencia a la corrosión [45], con la consiguiente mejora de sus prestaciones para la fabricación de implantes médicos.

Aunque todos los resultados anteriores han sido obtenidos a baja presión, existe en la actualidad una tendencia creciente a desarrollar estas técnicas a presión atmosférica para abaratar los costes del proceso de nitruración. Recientemente, en [46] se ha utilizado con éxito una antorcha de microondas a presión atmosférica mantenida con nitrógeno y helio para nitrurar piezas de hierro y acero, reduciendo el tiempo de proceso habitual de unas horas a apenas un minuto, con la consiguiente reducción de los costes de procesamiento. Reducciones similares en el tiempo de proceso han sido conseguidas usando plasmas de nitrógeno-hidrógeno y nitrógeno-amoniaco [47] a presión atmosférica.

Otro tipo de tratamiento de superficies de gran interés en los últimos años es la esterilización mediante plasmas. La esterilización es un proceso que destruye toda forma de vida, especialmente los microorganismos. Las técnicas convencionales implican el uso de autoclaves, sustancias químicas como óxido de etileno o radiación gamma, que se utilizan para inducir la inactivación irreversible del metabolismo o la ruptura de las estructuras vitales del microorganismo. Los plasmas ofrecen la ventaja de llevar a cabo la esterilización sin necesidad de aplicar sustancias nocivas o contaminantes y de poder hacerlo a bajas temperaturas, evitando así la degradación del instrumental termosensible, permitiendo la esterilización de materiales plásticos.

Algunas de las primeras investigaciones en esta materia [48-52] estuvieron fundamentalmente orientadas a aislar las causas que hacían que un material expuesto a la acción de un plasma pudiera ser esterilizado, encontrándose que podría tratarse de destrucción directa del material genético por radiación ultravioleta, erosión de los microorganismos por fotodesorción o por la acción de especies activas, oxidación de la membrana citoplasmática, las proteínas y el ADN por difusión de átomos de oxígeno o especies oxigenadas y descomposición por destrucción de la membrana al verse sometida a las fuerzas electrostáticas originadas por la acumulación de partículas cargadas de la descarga.

Se han dedicado numerosos estudios a determinar las condiciones óptimas de la esterilización por plasmas y dilucidar en qué medida contribuye cada uno de los procesos anteriores. Así, algunos estudios de plasmas generados con mezclas de helio y oxígeno [53] y helio, agua y oxígeno [54], arrojan resultados que otorgan un papel más relevante a la acción de los radicales de oxígeno, si bien se constató que el nivel de radiación ultravioleta en estos y otros casos similares [55] eran muy bajos. En este sentido fueron más determinantes los estudios presentados en [56] y [57], donde se aisló a los microorganismos tratados de la radiación ultravioleta y las especies reactivas generadas en él, respectivamente, lo que puso de manifiesto la mayor efectividad de las especies activas en los procesos de inactivación.

No obstante, algunas investigaciones han conseguido producir una inactivación de los microorganismos en plasmas DBD a presión atmosférica con mezclas de gases (mezclas de argón, aire, oxígeno, ozono, nitrógeno y pequeños porcentajes de hidrógeno) [58], obteniendo la mayor eficiencia del proceso para descargas de argón, carentes de especies reactivas pero capaces de generar radiación ultravioleta de mayor frecuencia y, consecuentemente, mayor efecto germicida. De forma similar en [52] se consiguió demostrar, usando una descarga de nitrógeno y protóxido de nitrógeno, que se podía obtener un plasma capaz de inducir la inactivación de microorganismos únicamente mediante la acción de la radiación ultravioleta. En trabajos posteriores [59-60], estos resultados fueron aplicados a la esterilización de material médico, con particular atención a aquellos fabricados con polímeros plásticos en los que no se pudo detectar ninguna degradación por la acción de la radiación ultravioleta.

En la actualidad, los procesos de limpieza y activación de superficies mediante plasmas están recibiendo también una creciente atención por parte de la industria. El

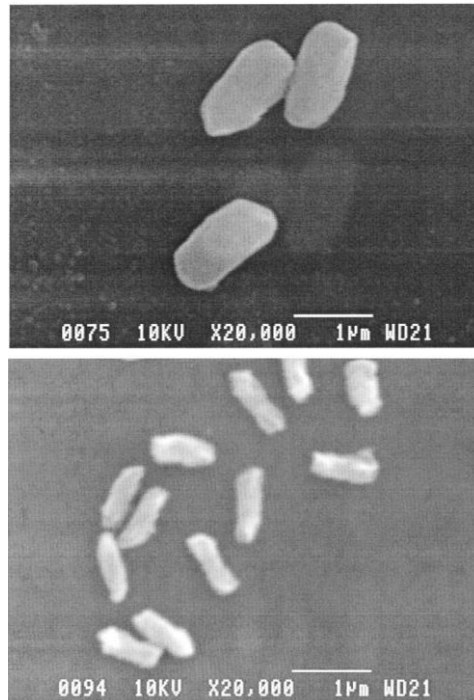


Figura 1.3. Imagen SEM de bacterias (*Bacillus subtilis*) antes (arriba) y después (abajo) de un tratamiento de 40 minutos con un plasma de microondas de N₂-O₂ (10% O₂) a una presión de 5 mTorr [51].

empleo de plasmas no solo permite reducir la cantidad de productos químicos empleados y sus correspondientes residuos, sino que también permite y eliminar etapas mediante tratamientos que son capaces de preparar y tratar la superficie en un único paso, lo cual conlleva una importante reducción de los costes de producción.

Así, los plasmas han sido empleados con éxito para modificar las propiedades superficiales de numerosos materiales y dotarlos de funcionalidades externas muy diversas dependiendo de las necesidades de la industria. Algunos ejemplos de los resultados que se pueden obtener con este tipo de tratamientos, que más adelante trataremos con mayor detalle, son la modificación de las propiedades de superficies de cristal [61] para dotarlas de carácter hidrófobo o hidrófilo, según sea necesario, la mejora de los procesos de impresión en tejidos [62-63] o el tratamiento de metales para limpiarlos a escala nanométrica [64], modificar su energía superficial y su resistencia a la corrosión [65].

1.2 Plasmas generados con mezclas Ar-N₂

Como hemos visto en el apartado anterior, un rasgo común de la mayoría de las aplicaciones de los plasmas es que el gas plasmógeno está constituido por una mezcla de gases. Sin embargo, buena parte de las investigaciones científicas en plasmas, tanto teóricas como experimentales, han tendido a considerar el caso de descargas constituidas por un solo gas por razones de simplicidad: la presencia de más de un gas implica aumentar la complejidad de las medidas experimentales y de los cálculos teóricos de las propiedades de los plasmas. El avance en la investigación de este tipo de aplicaciones requiere de un estudio exhaustivo de los procesos que tienen lugar en el plasma, es decir, su cinética interna, la cual está a su vez relacionada con la energía disponible en la descarga, fundamentalmente en forma de energía cinética de los electrones (temperatura electrónica, T_e) y de las partículas pesadas (temperatura del gas, T_{gas}). Debido a que esta energía se transmite a las partículas del plasma mediante colisiones, hay otros parámetros como la densidad electrónica (n_e), la densidad de átomos del gas de la descarga y de las posibles impurezas existentes en el plasma que también son importantes. Los valores de estos parámetros y de las densidades de especies excitadas presentes en la descarga están relacionados en último término con el grado de equilibrio termodinámico de la descarga.

De las diferentes mezclas de gases con las que puede generarse un plasma, la mezcla Ar-N₂ suscita un gran interés dada la generación de especies del nitrógeno tales como átomos de nitrógeno (N), moléculas de nitrógeno en estado excitado e iones moleculares (N₂⁺); especies que juegan un papel fundamental en algunas de las aplicaciones que hemos comentado anteriormente. A continuación, se presenta una revisión de los principales avances realizados en la investigación de plasmas generados usando mezclas Ar-N₂ como gas plasmógeno, dividiendo esta revisión en investigación fundamental e investigación aplicada.

1.2.1 Investigación fundamental

Descargas luminescentes (Glow Discharges)

Si bien las descargas luminescentes mantenidas por corriente continua a baja presión fueron históricamente los primeros plasmas objeto de estudio sistemático, existe comparativamente poca literatura que se haya ocupado de la caracterización de los parámetros fundamentales de este tipo de descargas para el caso de mezclas de gases,

limitándose la mayor parte de ella a casos relativamente simples como las mezclas Ar-He [66-67]. Además, dado que este tipo de descargas se utilizan con frecuencia para el análisis químico en combinación con técnicas de espectroscopía de emisión (GD-OES), la presencia de nitrógeno es habitualmente considerada como un inconveniente [68], al ser el causante de la aparición de interferencias espectroscópicas que pueden dificultar los análisis. No obstante, otros estudios [69] han demostrado que este tipo de descargas son capaces de generar cantidades significativas de átomos de nitrógeno con los que tratar la superficie de ciertos materiales.

Existen sin embargo algunos estudios significativos tanto teóricos como experimentales, que arrojan algo de luz sobre la cinética de este tipo de descargas. Así, en uno de los primeros estudios realizados sobre una descarga luminescente mantenida en mezclas Ar-N₂ [70] con concentraciones de este último gas de hasta el 13% a una presión de 5.75 Torr, se mostró un drástico descenso en la intensidad emitida por los átomos de argón excitados ($Ar(4p)$) al aumentarse la proporción de nitrógeno en la descarga. Este descenso se atribuyó a la participación de los niveles metaestables ($Ar(4s)$) en reacciones de transferencia de energía con moléculas de nitrógeno en estado fundamental para dar lugar a moléculas de nitrógeno en el estado excitado $C^3\Pi_u$ (1.1).

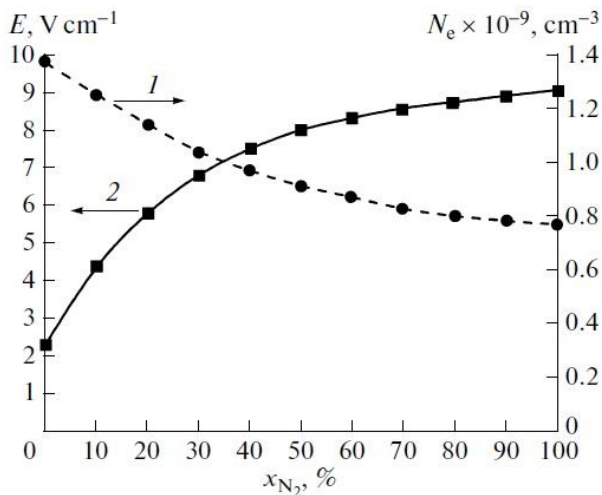
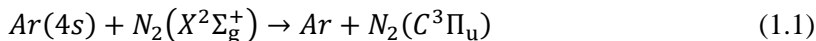


Figura 1.4. Variación de la densidad electrónica media (1) y campo eléctrico máximo (2) con la proporción de nitrógeno en una descarga luminescente [69].

La disminución de la densidad de metaestables de argón fue igualmente predicha en [71], donde además se determinó que para una descarga luminescente mantenida a presiones reducidas (0.43-1.44 Torr), se producía un significativo descenso de la densidad electrónica de 9×10^{10} a 4×10^{10} cm⁻³ al pasar de un plasma de argón puro a uno de nitrógeno puro. Esta tendencia de la densidad electrónica a disminuir con la proporción de nitrógeno añadida a la descarga ha sido confirmada en otros estudios experimentales [69] en condiciones de presión similares (1.12 Torr). En un modelo teórico [72] desarrollado recientemente para este tipo de descargas a baja presión (6.37 Torr) con concentraciones de nitrógeno de hasta el 10%, se ha demostrado la importancia de las interacciones entre las especies excitadas e ionizadas de argón con las moléculas neutras de nitrógeno, incluso a concentraciones relativamente bajas de este último.

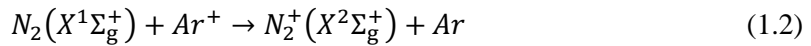
Plasmas de acoplo inductivo

El estado de conocimiento de los plasmas de acoplo inductivo mantenidos a presión atmosférica en Ar puro y mezclas Ar-N₂, queda excelentemente recogido en [73] y [74], respectivamente. Los datos recopilados muestran que, mientras que la densidad electrónica de un plasma de argón puro se encuentra entre 5×10^{14} [75] y 2×10^{15} cm⁻³ [76], dicho parámetro disminuye a valores comprendidos entre 1×10^{13} y 1×10^{14} cm⁻³ [77] cuando se añade una cantidad moderada de nitrógeno (<16.6%) a un ICP de argón. Por otra parte, para condiciones experimentales similares, no se produce una variación sensible de la temperatura electrónica, que en un ICP de Ar puro adquiere valores en torno a los 7000-8400 K [78-80], mientras que en un ICP de Ar-N₂ se sitúa en el intervalo de 6500-8500 K. Finalmente, la temperatura del gas, que exhibe valores en torno a los 4500-5000 K para plasmas de Ar puro [81-82], aumenta significativamente hasta los 6000-7000 K [83-84] para el caso de los plasmas generados en mezclas con nitrógeno.

La introducción de nitrógeno en plasmas de acoplo inductivo generados con argón a baja presión induce cambios similares en los parámetros fundamentales de las descargas. En el intervalo de 1 a 20 mTorr [85], la introducción de nitrógeno va acompañada de un descenso significativo de la densidad electrónica de 5×10^{10} (argón puro, 10 mTorr) a 3×10^9 cm⁻³ (nitrógeno puro, 10 mTorr), sin cambios significativos en la temperatura electrónica, que permanece casi constante al incrementarse la cantidad de nitrógeno en la descarga, variando entre los 30000 y 40000 K, en función de la presión de trabajo. Para presiones más elevadas, en el intervalo de 20 a 200 mTorr [86], el descenso de la densidad electrónica con la concentración de nitrógeno es igualmente acusado,

pasando de 5×10^{11} (argón puro, 200 mTorr) a 5×10^{10} cm⁻³ (nitrógeno puro, 200 mTorr), mientras que las temperaturas electrónicas, siendo significativamente más bajas (17000-35000 K), se mantienen igualmente constantes con la concentración de nitrógeno.

Este último caso de las descargas de acoplo inductivo generadas a baja presión en mezclas Ar-N₂ es de particular importancia práctica, ya que como se ha demostrado, la disociación de las moléculas de nitrógeno se ve favorecida en presencia del argón [87], dando lugar a átomos de nitrógeno que son la base de los procesos de nitruración. Así, por ejemplo, en [88], se determinó que, para una presión de 1.4 mTorr, la máxima densidad de átomos de nitrógeno en la descarga se alcanzaba para una concentración de argón del 30%. Esto sucede debido a la notable eficiencia de las reacciones de intercambio de carga entre iones de argón y moléculas de nitrógeno en estado fundamental (1.2), que son ionizadas y posteriormente dan lugar a átomos de nitrógeno al participar en reacciones de recombinación disociativa con los electrones presentes en la descarga (1.3) [86].



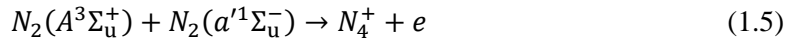
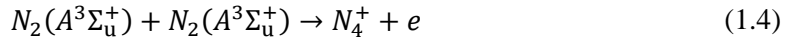
Plasmas de microondas

Si bien a presión atmosférica existen pocos estudios de carácter fundamental realizados en plasmas de microondas mantenidos con mezclas Ar-N₂, a presión reducida este tipo de descargas se encuentran muy bien caracterizadas. Destacan en particular los estudios teóricos y experimentales presentados en [89] y [90], que aportan un visión bastante completa de la cinética interna de este tipo de descargas. En ellos se demuestra que, para las condiciones de presión estudiadas (0.5 – 2 mTorr), la temperatura del gas aumenta al incrementarse la proporción de nitrógeno debido a un incremento de la potencia absorbida por unidad de longitud en la descarga. En este incremento juegan un papel muy importante los procesos de relajación vibracional-traslacional y el pooling exotérmico con moléculas metaestables de nitrógeno ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$).

Al igual que en el caso de los plasmas de acoplo inductivo, la eficiencia de las reacciones de transferencia de carga entre iones de argón y moléculas de nitrógeno es muy elevada, haciendo que los iones moleculares de nitrógeno sean las partículas cargadas predominantes incluso para proporciones de nitrógeno relativamente bajas

(<10%). Simultáneamente, estos estudios demuestran que las reacciones de transferencia de excitación entre los átomos metaestables de Ar y las moléculas de nitrógeno en estado fundamental son muy importantes para explicar la sobrepoblación del nivel excitado $C^3\Pi_u$ de la molécula de nitrógeno y, más aún, para explicar la drástica disminución de dos órdenes de magnitud en la densidad de metaestables de Ar al aumentar progresivamente de un 5 a un 90% la proporción de nitrógeno en la descarga.

De nuevo, uno de los puntos de interés de este tipo de descargas en el campo de las aplicaciones, consiste en aprovechar las interacciones entre los átomos e iones del argón y las moléculas de nitrógeno para convertir este tipo de descargas en una fuente eficiente de átomos de nitrógeno. En este sentido, encontramos numerosos estudios [91-95] orientados a explicar el proceso de disociación de la molécula de nitrógeno en plasmas generados con mezclas y que, en general, concluyen que la principal ruta de producción es la recombinación disociativa de iones moleculares de nitrógeno, siendo éstos producidos principalmente mediante reacciones de transferencia de carga (1.2) e ionización asociativa de moléculas en estado $A^3\Sigma_u^+$ metaestable (1.4 y 1.5). Más recientemente, incluso se han propuesto nuevos modelos de reactores capaces de generar plasmas de mayor volumen [96-98], más adecuados para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas.



Finalmente, los escasos estudios experimentales de plasmas de microondas en descargas Ar-N₂ mantenidos a alta presión que pueden encontrarse se centran particularmente en la generación de átomos de nitrógeno con el objetivo de tratar superficies. Así, por ejemplo, en el estudio presentado en [99] se muestra una descarga operada con potencias relativamente bajas (100–200 W) y flujos de gas altos (10 l/min) capaces de generar una postdescarga visible (una zona del plasma sin partículas cargadas pero con partículas activas) con grados de disociación de la molécula de nitrógeno de hasta el 22%. En un estudio posterior [100] se analizó la cinética de estas postdescargas a altas presiones, determinándose que su aparición se debía a la recombinación de átomos de nitrógeno, que daban como resultado moléculas excitadas de nitrógeno que emitían luz visible al desexcitarse.

Estudios más recientes [101-102] han analizado el comportamiento de las descargas de onda de superficie mantenidas a presión atmosférica para el caso particular de mezclas Ar-N₂ con un 20% de nitrógeno. En un primer trabajo [101], se desarrolló un modelo teórico para simular el comportamiento de este tipo de descargas, arrojando valores de densidad electrónica del orden de 10^{13} cm^{-3} , muy inferiores a los de descargas similares de argón puro, y valores de temperatura del gas promedio de en torno a 3000 K en la zona de las descargas, y 400 K en la posdescarga. Así mismo, el modelo predice para las condiciones estudiadas una tasa de disociación de la molécula de nitrógeno de hasta el 5% en el interior de la descarga que decrece significativamente en la posdescarga. Esta investigación fue completada con un estudio experimental [102] que confirmó algunos de los aspectos claves del modelo teórico.

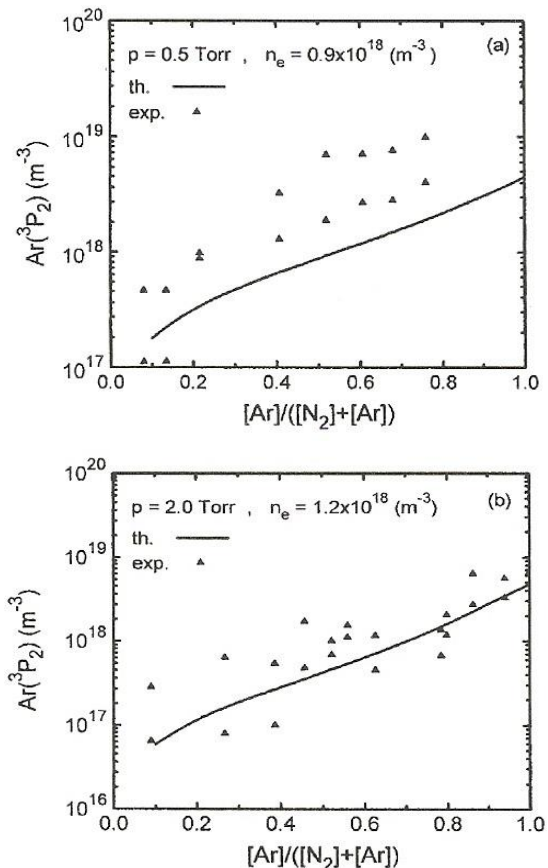


Figura 1.5. Variación con la concentración de nitrógeno de la densidad de estados metaestables (a) y resonantes (b) en una descarga de microondas de Ar-N₂ [90].

1.2.2 Investigación aplicada

Análisis químico

Aunque las aplicaciones relacionadas con el análisis químico mediante plasmas suelen beneficiarse de la simplicidad que supone el uso de un solo gas plasmógeno, en ciertos casos la adición de un segundo gas puede tener efectos beneficiosos en el desempeño de dichas aplicaciones. Así, por ejemplo, en [103] se evaluó el impacto que tenía en la detección de calcio sustituir el argón del canal exterior de un dispositivo de ICP-OES por una mezcla de argón-nitrógeno con concentraciones de hasta el 100% de este último gas. Los resultados mostraron que, además de un incremento en la señal del analito para una proporción de nitrógeno del 10%, cantidades superiores permitían limitar las interferencias debidas a la matriz (ácido fosfórico), así como la magnificación de la señal que se produce en presencia de elementos fácilmente ionizables (potasio).

Otros estudios, en este caso mediante ICP-MS, [104] verificaron que, si bien la adición de cantidades de nitrógeno de hasta un 10% a un plasma de argón podía reducir la sensibilidad en la detección del selenio y del hierro, permitía reducir las interferencias isotópicas originadas por el sodio contenido en la matriz. Estos estudios han sido ampliados recientemente [105] al análisis de muchos otros elementos (aluminio, berilio, bismuto, cobalto, iridio, litio, molibdeno, plomo, paladio, platino, rodio, rutenio, torio, talio, uranio y vanadio) para concentraciones más bajas de nitrógeno (0.2-0.4%), determinándose que la presencia del nitrógeno en la descarga no solo reduce los efectos de matriz, sino que además mejora los límites de detección de algunos de los elementos (aluminio, cobalto, paladio y vanadio).

Por otra parte, en [106] se detectó que, aunque la adición de pequeñas cantidades de nitrógeno (0.5-10%) a una descarga luminescente de radiofrecuencia de argón no suponía una mejora desde el punto de vista de las capacidades analíticas de la descarga, daba lugar a una reducción de la velocidad de arrancado (*sputtering*) del material del cátodo. Esta característica fue aprovechada más tarde [107] para analizar la composición química de las capas más externas de cristales recubiertos superficialmente con varias láminas delgadas de Si₃N₄ y Nb/NbN_x de escala nanométrica, encontrándose que la resolución del perfil de profundidad aumentaba hasta en un 40% con concentraciones de nitrógeno de solo el 2%.

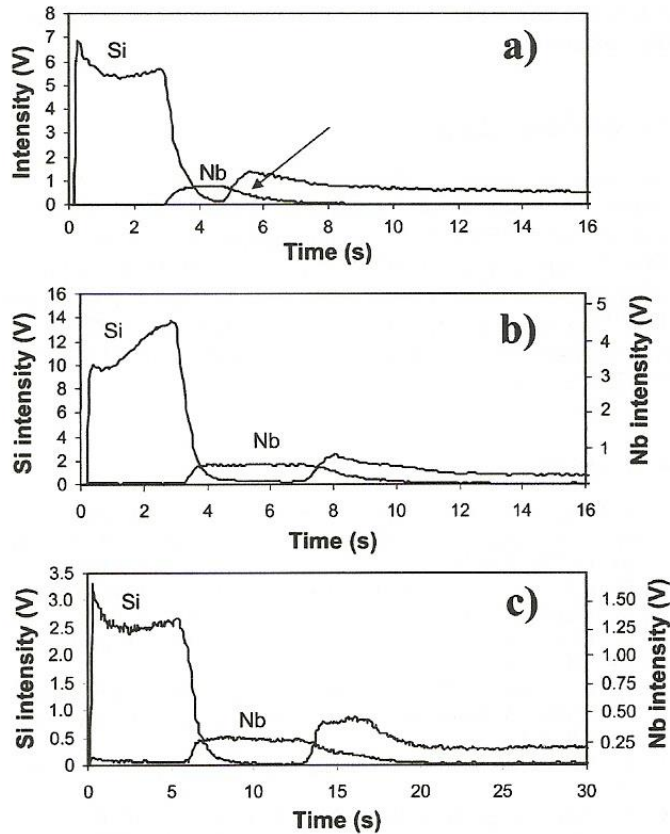


Figura 1.6. Perfiles de profundidad de una muestra de cristal recubierta con 15 nm de nitruro de silicio y 27 nm de nitruro de niobio analizada con una descarga luminiscente de argón (a), argón-oxígeno al 0.5% (b) y argón nitrógeno al 2% (c) [107].

Tratamiento de superficies

Otra de las aplicaciones más extendidas de los plasmas es el tratamiento de superficies con el objetivo de modificar sus propiedades físicas y/o químicas. Por ejemplo, en [108], se empleó la postdescarga de un plasma de radio frecuencia a baja presión (37 – 690 mTorr) mantenido en mezclas de argón-nitrógeno ($7\% < [N_2] < 80\%$) para tratar la superficie de poliamidas, detectándose un aumento en el ángulo de contacto y el trabajo de adhesión tras el tratamiento, lo que indica que la superficie del material tratado posee un mayor carácter hidrofílico y humectabilidad.

Pero también es posible mejorar las características de materiales metálicos mediante la aplicación de plasmas. Los plasmas de argón-nitrógeno han sido utilizados en procesos de nitruración. Por ejemplo, en [109] se aplicó la posdescarga de un plasma de microondas mantenido en mezclas de argón-nitrógeno a altas presiones (37-487 Torr) a la superficie de varias muestras de acero con el objetivo de modificar algunas de sus propiedades tribológicas (dureza y fatiga). Tras realizar un pretratamiento con un 1% de hidrógeno durante 2-3 minutos para eliminar los elementos oxidantes de la superficie, se procedió a la aplicación de la posdescarga, obteniéndose capas de entre 2 y 4 μm de nitruro de hierro (γ' -Fe₄N).

El tratamiento de superficies metálicas mediante plasmas de argón-nitrógeno no se limita a la nitruración, ya que en algunas ocasiones, resulta más ventajoso depositar capas completas de material en lugar de modificar la superficie del mismo. Por ejemplo, en [110] se utilizó un plasma de corriente continua combinado con un reactor magnetrón para depositar láminas delgadas (100-200 nm) de nitruro de cromo wolframio (CrWN) sobre herramientas de corte de nitruro de wolframio usando una mezcla de argón-nitrógeno como gas plasmógeno. Las medidas posteriores demostraron que, tras optimizar el proceso de deposición, las herramientas tratadas de esta manera presentaban una mayor dureza y resistencia al desgaste que las originales.

Síntesis de materiales

Debido a la infinidad de nuevos materiales que a día de hoy pueden sintetizarse gracias a la aplicación de los plasmas, es imposible presentar una recopilación exhaustiva de cada una de las técnicas. Podemos destacar, entre otros, el desarrollo que el uso de plasmas de argón-nitrógeno ha supuesto en el control de la composición exacta de nitrógeno en la fabricación de láminas delgadas de nitruros diluidos de galio-arsénico (Ga_{N_y}As_{1-y}) [111] utilizadas en microelectrónica, así como en la síntesis de silicio amorfo hidrogenado (a-SiCN:H) [112] y nanocapas de nitruro de aluminio (AlN) [113] por citar algunos ejemplos de gran interés en dicho campo. Un rasgo común a todos los ejemplos anteriores es que explotan la capacidad de las distintas descargas para controlar la cantidad de átomos de nitrógeno disponibles.

Por otra parte, los plasmas de argón-nitrógeno han sido aplicados también con éxito a la fabricación de materiales nanoestructurados. En [114] se sintetizaron nanobastones de carbono a baja presión a partir de plasmas de argón-nitrógeno utilizando

metano como precursor. En estudios posteriores [115] se ha demostrado que la presencia de nitrógeno en plasmas de microondas aumenta la tasa de deposición de material carbonoso. Por otra parte, en [116] se ha empleado un plasma de acoplo inductivo de argón-nitrógeno ($5\% < [N_2] < 95\%$) a baja presión para incrementar con éxito la conductividad eléctrica de nanotubos de carbono.

1.3 Limpieza y activación de superficies

Muchos materiales empleados en la industria suelen presentar una capa superficial de impurezas que depende de la forma en que se haya procesado y almacenado previamente el material y que, con frecuencia, deber ser eliminada antes de su posterior uso, ya que su presencia puede comprometer la aplicación de tratamientos posteriores a la superficie. En este sentido, dependiendo de la naturaleza exacta de la superficie del material y de lo exigentes que sean los tratamientos posteriores, puede ser necesaria la eliminación de capas a escala nanométrica, lo que suele exigir métodos más complejos.

Por otra parte, los tratamientos posteriores de acabado a los que el material es sometido tras la limpieza pueden ser de muchos tipos: pintado, tintado, soldado, deposición de láminas delgadas... y en ocasiones requieren de propiedades que el propio material no posee de manera natural y que precisan de lo que se conoce como activación de la superficie, que consiste en la deposición de radicales libres o la modificación química de las capas más externas del mismo con el objetivo de aumentar la efectividad de dichos tratamientos.

Por tanto, cuando hablamos de limpieza y activación de superficies nos referimos a una serie de procesos destinados a modificar la estructura y la composición de la superficie de un determinado material para mejorar características como la dureza, la humectabilidad, la adhesión o la resistencia a la corrosión mediante métodos tanto físicos o químicos, normalmente evitando que la parte más interna del material sufra modificaciones.

Como vemos, al tratarse este tipo de procesos de modificaciones de las características físico-químicas de la superficie, resulta evidente que la línea que separa los procesos de síntesis de materiales, la deposición de láminas delgadas y el tratamiento de superficies, resulta en ocasiones difusa, ya que la propia limpieza y activación suele

implicar un proceso durante el cual se altera de manera temporal o permanente la composición química y/o las propiedades físicas de la superficie.

La búsqueda de nuevas alternativas a los tratamientos tradicionales también se ha extendido a este tipo de procesos. Al igual que en otras aplicaciones, dichos métodos tradicionales conllevan el uso o la generación de productos químicos contaminantes o potencialmente peligrosos, lo cual condiciona su aplicabilidad y la somete a importantes restricciones en términos de regulación. Es por ello que el uso de plasmas ha sido contemplado como una alternativa capaz de reducir significativamente o incluso eliminar por completo la problemática medioambiental.

Otra de las principales necesidades de la industria es la reducción de costes de procesado y producción. En este sentido, el uso plasmas ha demostrado ser una alternativa viable capaz de reducir significativamente los tiempos de tratamiento e igualando o superando en eficiencia a los métodos tradicionales. Este hecho, unido a la flexibilidad que supone la existencia de distintos dispositivos capaces de generar plasmas con características diferentes y la posibilidad de incorporarlos a los sistemas de producción en cadena ha impulsado en los últimos años la exploración de este tipo de tecnología de plasmas.

Sin embargo, la gran flexibilidad que ofrecen los plasmas en términos físicos y químicos y la multitud de procesos y superficies sobre los que pueden ser utilizados, de los cuales presentamos aquí una breve revisión, requieren de un estudio previo en profundidad de las características de cada tipo de plasma en particular, así como de su interacción con la superficies a tratar, con el objetivo de optimizar el proceso y evitar efectos no deseados, como es el caso del daño en la superficie o la estructura de los materiales sensibles a las temperaturas elevadas o la inducción de procesos químicos no deseados.

El tratamiento de superficies de vidrio mediante plasmas ha demostrado ser capaz incrementar considerablemente el carácter hidrofóbico de este tipo de materiales, una característica necesaria cuando se pretende su posterior uso en aplicaciones como la óptica o la microelectrónica. Así, en [117] se utilizó un plasma de barrera dieléctrica de He-CH₄ para crear una película hidrofóbica sobre una superficie de cristal, provocando un aumento del ángulo de contacto desde los 10° hasta las 90°. Los análisis de la superficie mediante espectroscopía de infrarrojos mediante transformada de Fourier permitieron

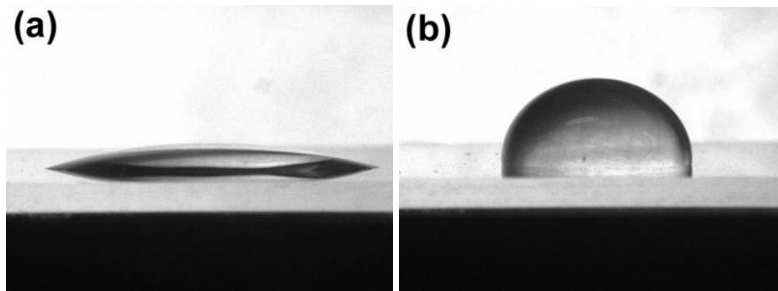


Figura 1.7. Gotas de agua depositadas sobre una superficie de cristal sin tratar (a) y tratada con un plasma de radiofrecuencia de He-CH₄ [117].

atribuir este incremento de la hidrofobicidad a la presencia de especies CH₃, CH₂ y CH en la superficie.

Por otra parte, en [61], se aplicó pretratamiento con un plasma de barrera dieléctrica de aire para limpiar la superficie de muestras de cristal, seguido de un tratamiento con polidimetilsiloxano activado mediante el mismo tipo de plasma. Tras dicho proceso, el cristal mostró una notable hidrofobicidad, con ángulos de contacto de hasta 105°, frente a los 10° que son habituales en superficies de cristal completamente limpias. De manera similar, en [118] se utilizó una técnica análoga para activar silicona lubricante, en esta ocasión con una llama de plasma de Ar-N₂ de microondas a presión atmosférica.

En los últimos años también se han realizado numerosos estudios enfocados al tratamiento de textiles. Mediante el tratamiento de tejidos de lana empleando plasmas de radiofrecuencia de He-O₂ se ha conseguido incrementar la hidrofiliidad de este material [119], reduciéndose significativamente el tiempo de absorción del agua, lo cual resulta interesante para posteriores procesos de tintado. En este estudio se muestra, además, que un minucioso control de los parámetros operativos del proceso como la potencia suministrada o la distancia entre el plasma y el sustrato, y la elección de un tiempo de tratamiento adecuados permiten, gracias a la porosidad del material, que el tratamiento resulte efectivo simultáneamente en ambas caras del mismo, sin que el material sufra degradación ni daños estructurales.

En [62] se aplicó un plasma de características similares a las del anterior como proceso previo al proceso de impresión por inyección de tinta empleando distintos tipos de colorantes. Dicho pretratamiento incrementó la absorción de los tintes empleados, mejorando así la resistencia a la decoloración sin alterar sensiblemente la acutancia. Dicho incremento se atribuyó a un efecto combinado del incremento de grupos hidrófilos en la superficie de las fibras y las microfracturas resultantes del tratamiento mediante plasmas.

También se han detectado importantes ventajas en el tratamiento de pieles sintéticas (polipiel) empleando plasmas de He-CF₄ [63] a presión atmosférica, incorporando radicales hidrófobos a los polímeros insaturados, dotando de esta forma al material de un mayor carácter hidrófobo y aumentando consiguientemente su resistencia al manchado y su conservación. En este estudio se puso nuevamente de manifiesto la importancia de controlar los parámetros operativos de la descarga (potencia y composición), así como la distancia de tratamiento del material, para garantizar el éxito del proceso.

Pero los plasmas también han sido aplicados en la industria metalúrgica para mejorar el acabado de ciertos metales como el acero [120] o el aluminio [121], donde los tratamientos suelen ir orientados por un lado a la eliminación de capas externas de hidrocarburos como etapa previa para otros procesos, como es el caso del aluminio, en el

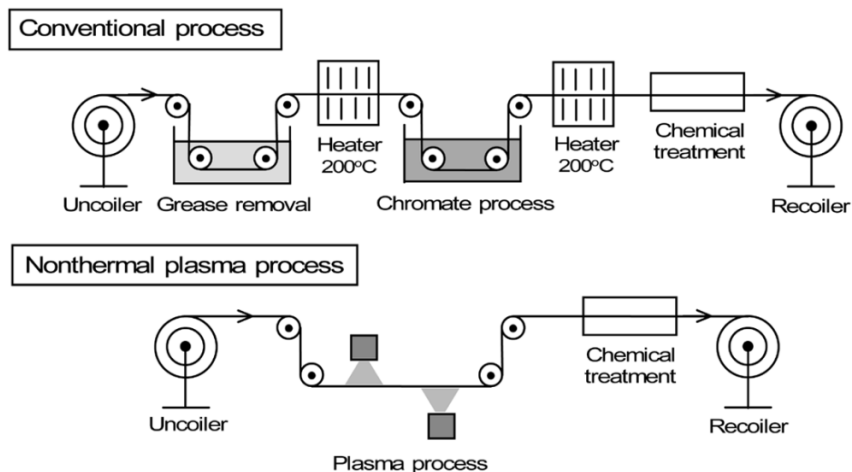


Figura 1.8. Comparación de los procesos convencional y mediante plasma para el tratamiento anticorrosivo de la superficie de aluminio [124].

que tras dicha etapa se necesita someter las planchas a un tratamiento de cromado para, posteriormente, aplicar una resina anticorrosiva. El uso de plasmas permite simplificar el proceso, reduciendo el número de etapas del mismo y evitando el uso de cromo [122] cuya aplicación está siendo sustituida a día de hoy por cuestiones medioambientales.

Dado que en muchas ocasiones estos materiales se suministran en bobinas de planchas arrolladas de espesor variable, los plasmas de barrera dieléctrica suelen ser excelentes candidatos para este tipo de procesos, tal y como han demostrado estudios recientes [123], en los que se consiguió eliminar casi completamente los hidrocarburos y proporcionar al material el carácter hidrófilo necesario para su posterior tratamiento. No obstante, en ciertas aplicaciones es necesario realizar el tratamiento sobre piezas de pequeñas dimensiones o con geometrías no planas. En esos casos, distintos plasmas con configuración de llama mantenidos por microondas o radiofrecuencia a presión atmosférica ofrecen prestaciones similares a los anteriores [124].

Referencias

- [1] W.J.D.Escher, *Hydrogen as a transportation fuel*, Applied Energy 47, 201-226 (1994).
- [2] R.M. Dell and N.J. Bridger, *Hydrogen – the ultimate fuel*, Applied Energy 1, 279-292 (1975).
- [3] W. El-Osta and J. Zeghlam, *Hydrogen as a fuel for the transportation sector: possibilities and view for future applications Libya*. Applied Energy 65, 165-171 (2000).
- [4] G. Petitpas, J.D. Rolliera, A. Darmonb, J. Gonzalez-Aguilara, R. Metkemeijera and L. Fulcheria, *A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies*, International Journal of Hydrogen Energy 32, 2848-2867 (2007).
- [5] M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro and J.L.G Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni-M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 32, 1462-1474 (2007).
- [6] S. Adhikari, S.D. Fernando and A. Haryanto, *Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts*, Renewable Energy 33, 1097-1100 (2008).
- [7] Q. Liu, Z. Liu, X. Zhou, C Li and J. Ding, *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO₂ catalysts*, Journal of Rare Earths 29, 872-877 (2011).
- [8] H.H. Kim, *Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects*, Plasma Processes and polymers 1, 91-110 (2004).
- [9] S. Tanabe, H. Matsuguma, K. Okitsu and Matsumoto, *Generation of Hydrogen from methanol in a Dielectric-Barrier Discharge-Plasma System*, Chemistry Letters, 1116-1117 (2000).
- [10] B. Sarmiento, J.J. Brey, I.G. Viera, A.R. González-Elipse, J. Cetrino and V.J. Rico *Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge*, Journal of Power Sources 169, 140-143 (2007).
- [11] B. Wang, Y. Lü, X. Zhang and S. Hu, *Hydrogen generation from steam reforming of ethanol in dielectric barrier discharge*, Journal of Natural Gas Chemistry 20, 151-154 (2011).
- [12] Y.P. Hu, L. Gesheng L, Y. Yang, X. Gao and Z. Lu, *Hydrogen generation from hydro-ethanol reforming by DBD-plasma*”, Internantional Journal of Hydrogen Energy 37, 1044-1047 (2012).
- [13] H-Q Li, J-J Zou, Y-P Zhang and C-J Liu, *Novel plasma methanol decomposition to hydrogen using corona discharges*, Chemistry Letters 33, 744-745 (2004).

- [14] P.J. Lindner, R.S. Besser, *Hydrogen production by methanol reforming in a non-thermal atmospheric pressure microplasma reactor*, International Journal of Hydrogen Energy 37, 13338-13349 (2012).
- [15] M. Jasinski, M. Dors and J. Mizeraczyk, *Production of hydrogen via methane reforming using atmospheric pressure microwave plasma*, Journal of Power Sources 181, 41-45 (2008).
- [16] M. Jasinski, M. Dors and J. Mizeraczyk, *Application of atmospheric pressure microwave plasma source for production of hydrogen via methane reforming*, The European Physical Journal D 54, 179-183 (2009).
- [17] M. Jasinski, M. Dors, H. Nowakowska, G. V. Nichipor and J. Mizeraczyk, *Production of hydrogen via conversion of hydrocarbons using a microwave plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics 44, 194002 (2011).
- [18] A. Yanguas-Gil, J.L. Hueso, J. Cetrino, A. Caballero and A.R. González-Elipé, *Reforming of ethanol in a microwave surface-wave plasma discharge*, Applied Physics Letters 85, 4004-4006 (2004).
- [19] Z. Wang, P.J. Hong, C.C. Zhang and S.S. Dai, *The Microwave-induced Plasma Chemical Reaction of the Lower Alcohol*, Chemical Journal of Chinese Universities 16, 1298-1300 (1995).
- [20] M. Jiménez, C. Yubero and M.D. Calzada, *Study on the reforming of alcohols in a surface wave discharge (SWD) at atmospheric pressure*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 1-6 (2008).
- [21] C-H Tsai and K-T Chen, *Production of hydrogen and nano carbon powders from direct plasmalysis of methane*, International Journal of Hydrogen Energy 34, 833-838 (2009).
- [22] Y-F Wang, Y-S You, C-H Tsai and L-C Wang, *Production of hydrogen by plasma-reforming of methanol*, International Journal of Hydrogen Energy 35, 9637-9640 (2010).
- [23] J. Henriques, N. Bundaleska, E. Tatarova, F.M. Dias and C.M. Ferreira, *Microwave plasma torches driven by surface wave applied for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 36, 345-354 (2011).
- [24] Recomendación de la Comisión Europea de 18 de Octubre de 2011 relativa a la definición de nanomaterial (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32011H0696:EN:NOT>).
- [25] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, (2001) *Carbon Nanotubes*, Berlin, Germany, Springer.
- [26] S. H. Lim, Z. Luo, Z. Shen and J. Lin, *Plasma-assisted synthesis of carbon nanotubes*, Nanoscale Research Letters 5, 1377-1386 (2010).

- [27] E.J. Bae, Y. Min, D. Kang, J. Ko and W. Park, *Low-temperature growth of single-walled carbon nanotubes by plasma chemical vapor deposition*, Journal of the American Chemical Society 36, 12498-12499 (2005).
- [28] R.M. Sankaran, D. Holunga R.C. Flagan and K. P. Giapis, *Synthesis of blue luminescent Si nanoparticles using atmospheric-pressure microdischarges*, Nano Letters 5, 537-541 (2005).
- [29] R.C. Flagan and M.M. Lunden, *Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase*, Materials Science and Engineering: A 1-2, 113-124 (1995).
- [30] I. Hinkov, S. Farhat and C.D. Scott, *Influence of the gas pressure on single-wall carbon nanotube formation*, Carbon 43, 2453-2462 (2005).
- [31] T. Nozaki and K. Okazaki, *Carbon nanotube synthesis in atmospheric pressure glow discharge: a review*, Plasma Processes and Polimers 5, 300-321 (2008).
- [32] D. Mariotti and R.M. Sankaranm, *Microplasmas for nanomaterial synthesis*, Journal of Physics D: Applied Physics 43, 323001 (2010).
- [33] T. Belmonte, G. Arnoult, G. Henrion and T. Gries, *Nanoscience with non-equilibrium plasmas at atmospheric pressure*, Journal of Physics D: Applied Physics 44, 363001 (2011).
- [34] K. Ostrikov, U. Cvelbar and A. B. Murphy, *Plasma nanoscience: setting directions, tackling gran challenges*, Journal of Physics D: Applied Physics, 44 174001 (2011).
- [35] S.P. Brühl, M.W. Russell, B.J. Gomez, G.M. Grigioni, J. Feugeas and A. Ricard, *Study by emission spectroscopy of the N₂ active species in pulsed DC discharges*, Journal of Physics D: Applied Physics 30, 2917-2922 (1997).
- [36] B.J. Gomez, S.P. Brühl, J. Feugeas and A. Ricard, *Time variation of N₂ active species in pulsed N₂-H₂ DC discharges*, Journal of Physics D: Applied Physics 32 1239-1242 (1999).
- [37] M.H. Staia, A. Fragiél, J. Machado, S. Brühl, J.N. Feugeas and B.J. Gomez, *Tribological properties of pulsed ion nitrided AISI 4140 steel*, Surface Engineering 15, 313-316 (1999).
- [38] J.N. Feugeas, B.J. Gomez, G. Sanchez, J. Ferron and A. Craievich, *Time evolution of Cr and N on AISI 304 steel surface during pulsed plasma ion nitriding*, Thin Solid Films 424, 130-138 (2003).
- [39] J.N. Feugeas, B.J. Gomez, L. Nachez and J. Lesage, *Steel surface treatment by a dual process of ion nitriding and thermal shock*, Thin Solid Film 424, 125-129 (2003).
- [40] H. Paschke, M. Weber, G. Braeuerm T, Yilkiran, B.A. Behrens and H. Brand. *Optimized plasma nitriding processes for efficient wear reduction of forging dies*, Archives of Civil and Mechanical Engineering 12, 407-412 (2012).

- [41] A de la Piedad-Beneitez, R. Valencia-Alvarado, R. López-Callejas, I.A. Rojas-Olmedo, R. Peña-Eguiluz, A. Mercado-Cabreara, S.R. Barocio, A.E. Muñoz-Castro and B.G. Rodríguez-Méndez, *Optimized AISI 304 steel nitriding in inductive RF N₂-H₂ plasmas*, Vacuum 85, 1149-1151 (2011).
- [42] A. Yazdani, M. Soltanieha, H. Aghajani and S. Rastegari, *A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels*, Vacuum 86, 131-139 (2011).
- [43] Y. Donga, X. Li, L. Tianb, T. Bell, R.L. Sammons and H. Donga, *Towards long-lasting antibacterial stainless steel surfaces by combining double glow plasma silvering with active screen plasma nitriding*, Acta Biomaterialia 7, 447-457 (2011).
- [44] J. Sun, W.P. Tonga, L. Zuoa and Z.B. Wang, *Low-temperature plasma nitriding of titanium layer on Ti/Al clad sheet*, Materials and Design 47, 408-415 (2013).
- [45] L. Mohan and C. Anandan, *Effect of gas composition on corrosion behavior and growth of apatite on plasma nitrated titanium alloy Beta-21S*, Applied Surface Science 268, 288-296 (2012).
- [46] S. Satoa, Y. Araia, N. Yamashitab, A. Kojyob, K. Kodamab, N. Ohtsuc, Y. Okamoto and K. Wagatsuma, *Surface-nitriding treatment of steels using microwave-induced nitrogen plasma at atmospheric pressure*, Applied Surface Science 258, 7574-7580 (2013).
- [47] V. Prysiashnyi and M. Cernak. *Air plasma treatment of copper sheets using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge*, Thin Solid Films 520, 6561-6565 (2012).
- [48] M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian and L.H. Yahia, *Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and analysis of the inactivation mechanisms*, International Journal of Pharmaceutics 226, 1- 21 (2001).
- [49] M. Moisan, J. Barbeau, M.C. Crevier, J. Pelletier, N. Philip and B. Saoudi, *Plasma sterilization. Methods and mechanisms*, 15th International Symposium on Plasma Chemistry. Pure and Applied Chemistry 74, 349-358 (2002).
- [50] M. Moisan, J. Barbeau, J. Pelletier, N. Philip and B. Saoudi, *Plasma Sterilization: Mechanisms, Potential and Shortcomings*, 13th International. Coll. Plasma Processes (SFV), Antibes. Le Vide: science, technique et applications, Numéro spécial : Actes de Colloque, 12-18 (2001).
- [51] N. Philip, B. Soudi, M.C. Crevier, M. Moisan, J. Barbeau and J. Pelletier, *The Respective Roles of U.V. Photons and Oxygen Atoms in Plasma Sterilization at Reduced Gas Pressures: The Case of N₂-O₂ mixtures*, IEEE Transactions on Plasma Science 30, 1429-1436 (2002).
- [52] M.K. Boudam, M. Moisan, B. Saoudi, C. Popovici, N. Gherardi and F. Massines, *Bacterial spore inactivation by atmospheric pressure plasmas in the presence or absence*

of UV photons as obtained with the same gas mixture, Journal of Physics D: Applied Physics 39, 3494-4507 (2006).

[53] M. Laroussi, *Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: review, analysis and prospects*, IEEE Transactions on Plasma Science 30, 1409-1415 (2002).

[54] T. Akitsua, H. Ohkawa, M. Tsuji, H. Kimura and M. Kogoma, *Plasma sterilization using glow discharge at atmospheric pressure*, Surface & Coatings Technology 193, 29-39 (2005).

[55] M. Laroussi and F. Leipols, *Evaluation of the roles of reactives, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure*, International Journal of Mass Spectrometry 233, 81-86 (2004).

[56] A.I. Kuzmichev, I.A. Soloshenko, V.V. Tsiolko, V.I. Kryzhanovsky, V.Y. Bazhenov, I.L. Mikhno and V.A. Khomich, *Features of sterilization by different pes of atmospheric pressure discharges*, Proceedings on the International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry Hakone VII, Greifswald, Germany (2000).

[57] S. Bankupalli, S. Dhali and M. Madigan, *Ambient plasma in decontamination of microorganisms*, Proceedings on the International Symposium On Plasma Chemistry, Toronto, Canada (2005).

[58] F.J. Trompeter, W.J. Neff, O. Franken, M. Heise, M. Neiger, S. Liu, G.J. Pietsch, and A.B. Saveljew, *Reduction of Bacillus Subtilis and Aspergillus Niger Spores Using Nonthermal Atmospheric Gas Discharges*, IEEE Transactions on Plasma Science 30, 1416-1423 (2002).

[59] J. Pollak, M. Moisan, D. Kéroack and M.K. Boudam, *Low-temperature low-damage sterilization based on UV radiation through plasma immersion*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 1-14 (2008).

[60] J. Pollak, M. Moisan, D. Kéroack and J. Séguin, *Plasma Sterilization within long nd narrow bore dielectric tubes contaminated with stacked bacterial spores*, Plasma Processes and Polymers 5, 14-25 (2008).

[61] C. Wang and C. He, *Preparation of hydrophobic coating on glass surface by dielectric barrier discharge using a 16 kHz power supply*, Applied Surface Science 252, 8348-8351 (2006).

[62] C.W. Wan, C.W.M. Yuen, W.Y. Tsoi, *Using atmospheric pressure plasma for enhancing the deposition of printing paste on cotton fabric for digital ink-jet printing*, Cellulose 18, 827-839 (2011).

[63] C.H. Kwong, S.P. Ng, C.W. Kan and R. Molina, *Parametric study of CF₄-plasma on the hydrophobicity of polyester synthetic leather*, Fibers and Polymers 14, 1608-1613 (2013).

- [64] S. Klingner, F. Voigts, W. Viöl and W. Maus-Friedrichs, *Analysis of plasma degreased aluminium foil with XPS*, Surface Engineering 29, 396-401 (2013).
- [65] R. Ngongangb, E. Marceau, X. Carrier, C. M. Pradier, C. Methivier, J. L. Blanc and M. Carre, *Surface passivation of aluminum alloy 6061 with gaseous trichlorosilane-A surface investigation*, Applied Surface Science 292, 165-173 (2014).
- [66] K. Wagatsuma and K. Hirokawa, *Effects of helium addition to an argon glow discharge plasma on emission lines of sputtered particles*, Analytical Chemistry 60, 702 – 705 (1988).
- [67] K. Wagatsuma and K. Hirokawa, *Emisión spectroscopic studies of Grimm-type glow discharge plasma with argon-helium mixtures*, Spectrochimica Acta B 42, 523-531 (1987).
- [68] K. Wagatsuma, *Emission characteristics of mixed gas plasmas in low-pressure glow discharges*, Spectrochimica Acta B 56, 465–486 (2001).
- [69] V.A. Khomich, A.V. Ryabtsev, E.G. Didyk, V.A. Zhovtyansky and V.G. Nazarenko, *Numerical simulation of atomic nitrogen formation in plasma of glow discharge in nitrogen-argon mixture*, Technical Physics Letters 36, 918-922 (2010).
- [70] K. Wagatsuma and K. Hirokawa, *Quenching mechanisms in argon-nitrogen or neon-nitrogen glow discharge plasmas*, Analytical Chemistry 61, 326-329 (1989).
- [71] T. Kimura, K. Akatsuka and K. Ohe, *Experimental and theoretical investigation of DC glow discharges in argon-nitrogen mixtures*, Journal of Physics D: Applied Physics 27, 1664-1671 (1994).
- [72] A. Bogaerts, *Hybrid Monte Carlo – fluid model for studying the effects of nitrogen addition to argón glow discharges*, Spectrochimica Acta B 64, 126-140 (2009).
- [73] T. Hasegawa and H. Haraguchi, Chapter 8 in *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, pp 267-321, Ed. A. Montaser and D.W. Golightly, VCH Publishers (1987).
- [74] A. Montaser and H. Zhang, Chapter 10 in *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, pp 809-890, Ed. A. Montaser, Wiley-VCH (1998).
- [75] D.J. Kalnicky, V.A. Fassel and R.N. Kniseley, *Excitation temperature and electron number densities experienced by analyte species in inductively coupled plasmas with and without the presence of an easily ionized element*, Applied Spectroscopy 31, 137-150 (1977).
- [76] T. Hasegawa and H. Haraguchi, *A collisional-radiative model including radiation trapping and transport phenomena for diagnostics of an inductively coupled plasma*, Spectrochimica Acta B 40, 1505-1515 (1985).

- [77] N.M. Sesi, A. Mackenziek, E. Shanks, P. Young and G.M. Hieftje, *Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas*, Spectrochimica Acta B 49, 1259-1282 (1994).
- [78] D.H. Trassy and S.A. Myers, *Absolute spectral radiance of 27 MHz inductively coupled argon plasma background emission*, Spectrochimica Acta B 37, 1055-1068 (1982).
- [79] D.C. Schram, I.J.M.M. Raaymakers, B. van der Sijde, H.J.W. Schenkelaars and P.W.J.M. Boumans, *Approaches for clarifying excitation mechanisms in spectrochemical sources*, Spectrochimica Acta B 38 1545-1557 (1983).
- [80] V.M. Goldfarb and H.V. Goldfarb, *ICP-AES analysis of gases in energy technology and influence of molecular additives on argon ICP*, Spectrochimica Acta B 40, 177-194 (1985).
- [81] A. Batal, J. Jarosz and J.M. Mermet, *A spectroscopic study of a 40-MHz inductively coupled plasma – VI. Argon continuum in the visible region of the spectrum*, Spectrochimica Acta B 36, 938-992 (1981).
- [82] M.H. Abdallah and J.M. Mermet, *The behaviour of nitrogen excited in an inductively coupled argon plasma*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 19, 83-91 (1978).
- [83] I. Ishii, M. Cai, A. Montaser, B.A. Palmer and L.R. Layman, *Rotational temperature of Ar-Nitrogen ICP discharges measured by high-resolution Fourier transform spectrometry*, Spectrochimica Acta B 49, 1111-1119 (1994).
- [84] A. Montaser, I. Ishii, B.A. Palmer and L.R. Layman, *Line width and temperature of Ar-N₂ discharges measured by high-resolution Fourier transform spectrometry*, Spectrochimica Acta B 6, 603-612 (1990).
- [85] J. Muñoz, J. Margot and M. Chaker, *Absorption spectroscopy measurement of argon metastable and resonant atomic densities in a low pressure Ar/N₂ ICP*, Proceedings on the XXI Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, Viana do Castelo, Portugal (2012).
- [86] N. Kank, F. Gaboriau, S. Oh and A. Ricard, *Modeling and experimental study of molecular dissociation in an Ar-N₂ ICP discharge*, Plasma Sources Science & Technology 20, 045015 (2011).
- [87] T. Czerwiec, F. Greer and F.B. Graves, *Nitrogen dissociation in a low pressures cylindrical ICP discharge studied by actinometry and mass spectrometry*, Journal of Physics D: Applied Physics 38 4278-4289 (2005).
- [88] M.A. Song, Y.W. Lee and T.H. Chung, *Characterization of an inductively coupled nitrogen-argon plasma by Langmuir probe combined with optical emission spectrometry*, Physics of Plasmas 18, 023504 (2011).

- [89] J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra and C.M. Ferreira, *Wave driven N₂-Ar discharge. I. Self-consistent theoretical model*, Journal of Applied Physics 91, 5622-5631 (2002).
- [90] J. Henriques, E. Tatarova, F.M. Dias and C.M. Ferreira, *Wave driven N₂-Ar discharge. II. Experimental and comparison with theory*, Journal of Applied Physics 91, 5632-5639 (2002).
- [91] C.M. Ferreira, E. Tatarova, V. Guerra, B.F. Gordiets, J. Henriques, F.M. Dias and M. Pinheiro, *Modelling of wave driven molecular (H₂, N₂ N₂-Ar) Discharges as Atomic Sources*, IEEE Transactions on Plasma Science 31, 645-658 (2003).
- [92] J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra and C.M. Ferreira, *Nitrogen dissociation in N₂-Ar microwave plasmas*, Vacuum 69, 177-181 (2003).
- [93] M. Tabbal, M. Kazopoulo, T. Christidis and S. Isber, *Enhancement of molecular nitrogen dissociation levels by argon dilution in surface-wave-sustained plasmas*, Applied Physics Letters 78, 2131-2133, (2001).
- [94] T. Godfroid, J.P. Dauchot and M. Hecq, *Atomic nitrogen source for reactive magnetron sputtering*, Surface Coatings & Technology 174-175, 1276-1281 (2003).
- [95] T. Godfroid, J.P. Dauchot and M. Hecq, *Effect of plasma temperature and plasma pulsation frequency on atomic nitrogen production*, Surface Coatings & Technology 200, 649-654 (2005).
- [96] C.M. Ferreira, E. Tatarova, J. Henriques and F.M. Dias, *A large-volume N₂-Ar microwave plasma source based on surface waves*, Vacuum 76, 343-346 (2003).
- [97] E. Tatarova, F.M. Dias, J. Henriques and C.M. Ferreira, *Large-scale Ar and Ar-N₂ microwave plasma sources*, Journal of Physics D: Applied Physics 39, 2747-2753 (2006).
- [98] H. Sugai, I. Ghanashev and M. Nagatsu, *High-density flat plasma production based on surface waves*, Plasma Sources Science & Technology 7, 192-205 (1998).
- [99] A. Ricard, A. Besner, J. Hubert and M. Moisan, *High nitrogen atom yield downstream of an atmospheric pressure flowing Ar-N₂ microwave discharge*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 21, L579-L583, (1988).
- [100] A. Ricard, J. Tétreault and J. Hubert, *Nitrogen atom recombination in high pressure Ar-N₂ flowing post-discharges*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 24, 1115-1123 (1991).
- [101] J. Henriques, E. Tatarova and C.M. Ferreira, *Microwave N₂-Ar plasma torch. I. Modelling*, Journal of Applied Physics 109, 023301 (2011).
- [102] J. Henriques, E. Tatarova, F.M. Dias and C.M. Ferreira, *Microwave N₂-Ar plasma torch. I. Experiment and comparison with theory*, Journal of Applied Physics 109, 023302 (2011).

- [103] E.H. Choot and G. Horlick, *Evaluation of the analytical performance of mixed gas inductively coupled plasmas*, Spectrochimica Acta B 41, 925-934 (1986).
- [104] D. Beauchemin and J.M. Craig, *Investigations on mixed-gas plasmas produced by adding nitrogen to the plasma gas in ICP-MS*, Spectrochimica Acta B 46, 603-614 (1991).
- [105] C. Agatemor and D. Beauchemin, *Towards the reduction of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry without compromising detection limits: The use of argon-nitrogen mixed-gas plasmas*, Spectrochimica Acta B 66, 1-11 (2011).
- [106] B. Fernández, N. Bordel, C. Pérez, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *The influence of hydrogen, nitrogen or oxygen additions to radiofrequency argon glow discharges for optical emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17, 1549-1555, (2002).
- [107] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Investigations of the effect of hydrogen, nitrogen or oxygen on the in-depth profile analysis by radiofrequency argon glow discharge-optical emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 18, 151-156, (2003).
- [108] S. Saloum, N. Naddaf and B. Alkhaled, *Diagnostic of N₂-Ar plasma mixture excited in a 13.56 MHz hollow cathode discharge system: application to remote plasma treatment of polyamide surface*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 045205 (2008).
- [109] A. Ricard, J.E. Oseguera-Pena, L. Falk, H. Michel and M. Gantois, *Active species in microwave postdischarge for steel-surface nitriding*, IEEE Transactions on Plasma Science 18, 940-944 (1990).
- [110] G.C. Chen, C.C. Hu, C.H. Wang, T.W. Lu and C.Y. Hsu, *Direct current reactive co-sputter deposition of CrWN films to enhance cutting tool performance*, International Journal of Refractory Materials and Hard Materials 37 82-89 (2013).
- [111] J.A. Gupta, Z.R. Wasilewski, B.J. Riel, J. Ramsey, G.C. Aers, R.L. Williams, G.I. Sproule, A. Perovic, D.D. Perovic, T. Garanzotis and A.J. SpringThorpe, *Compositional control in molecular beam epitaxy growth of GaN_yAs_{1-y} on Ga (0 0 1) using Ar/N₂ RF plasma*, Journal of Crystal Growth 242, 141-154 (2002).
- [112] D.S. Dallaeva, B.A. Bilalov, M.A. Gitikchiev, G.D. Kardashova, G.K. Safaraliev, P. Tománek, P. Škarvada and S. Smith, *Structural properties of Al₂O₃/AlN thin film prepared by magnetron sputtering of Al in HF-activated nitrogen plasma*, Thin Solid Films 526, 92-96 (2012).
- [113] S. Peter, M. Günter, S. Berg, A. Clausner and F. Richter, *Mid-frequency PECVD of a-SiCN:H films and their structural mechanical and electrical properties*, Vacuum 90, 155-159 (2013).

- [114] R. Arenal, P. Bruno, D.J. Miller, M. Bleuel, J. Lai and D.M. Gruen, *Diamond nanowires and the insulator-metal transition in ultrananocrystalline diamond films*, Physical Review B 75, 195431 (2007).
- [115] S.A. Rakha, G. Yu, J. Cao, S. He and X. Zhou, *Diamond-graphite nanorods produced by microwave plasma chemical deposition*, Diamond & Related Materials 19, 284-287 (2009).
- [116] M. Abrar, G.U. Farwa, S. Naseer, A. Saeed, A.W. Khan, Z. Iqbal, S.T. Hussain and M. Zakaullah, *Enhancement of the electrical properties of carbon nanotubes with Ar-N₂ plasma treatment*, Current Applied Physics 13, 567-575 (2013).
- [117] S. Noh and S. Y. Moon, *Formation and characterization of hydrophobic glass surface treated by atmospheric pressure He/CH₄ plasma*, Journal of Applied Physics 115, 043307 (2014).
- [118] J.A.S. Ting, L.M.D. Rosario, H.V. Lee Jr., H.J. Ramos, R.B. Tumlos, *Hydrophobic coating on glass surfaces via application of silicone oil and activated using a microwave atmospheric plasma jet*. Surface & Coatings Technology 259, 7-11 (2014).
- [119] C.X. Wang, Y.P. Qiu, *Two sided modification of wool fabrics by atmospheric pressure plasma jet: Influence of processing parameters on plasma penetration*, Surface & Coatings Technology 201, 6273-6277 (2007).
- [120] V. Prysiashnyi, J. Matousek and M. Cernák, *Steel surface treatment and following aging effect after coplanar barrier discharge plasma in air, nitrogen and oxygen*, Chemické listy 106, s1475-s1481 (2012).
- [121] D.H. Shin, C.U. Bang, J.H. Kim, Y.C. Hong, H.S. Uhm, D.K. Park, and K.H. Kim, *Treatment of Metal Surface by Atmospheric Microwave Plasma Jet*, IEEE Transaction on Plasma Science 34, 1241-1246 (2006).
- [122] V. Prysiashnyi, *Atmospheric Pressure Plasma Treatment and Following Aging Effect of Chromium Surfaces*, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 3, 138-145 (2013).
- [123] L. Bónová, A. Zahoranová, D. Kovacik, M. Zahoran, M. Micusik and M. Cernak, *Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface*, Applied Surface Science 331 (2015) 79-86.
- [124] T. Yamamoto, A. Yoshizaki, T. Kuroki and M. Okubo, *Aluminum Surface Treatment Using Three Different Plasma-Assisted Dry Chemical Processes*, IEEE Transactions on Plasma Science 40, 1220-1225 (2004).

Capítulo 2

Dispositivo experimental y métodos de medida

2.1 Plasmas producidos por onda de superficie

2.1.1 Definición de plasma

Se define un plasma como un gas parcialmente ionizado cuasineutro que presenta un comportamiento colectivo [1]. La cuasineutralidad significa que en el plasma, además de partículas neutras en distinto estado de excitación y fotones, la cantidad de cargas positivas y negativas, representadas por sus respectivas densidades, n_i y n_e , respectivamente, serán similares a escala macroscópica, mientras que el comportamiento colectivo significa que, pese a encontrarse en un estado de cuasineutralidad, existirán interacciones que se extenderán a distancias relativamente largas en comparación con las longitudes características del plasma.

Si tenemos en cuenta la presencia de cargas positivas y negativas libres en el plasma, podemos concluir que la atracción generada por cada ion positivo sobre los electrones más cercanos al mismo provocará ciertos desplazamientos de carga que darán lugar a nubes electrónicas alrededor de cada catión, por lo que se obtiene un cierto apantallamiento por el cual la influencia de cada catión queda en parte anulada por los electrones circundantes. Es este sentido se introduce el concepto de longitud de Debye (λ_D) como la longitud de alcance de la perturbación generada por un catión dentro del plasma, cuyo valor viene dado por (2.1).

$$\lambda_D = \left(\frac{k_B T_e}{4\pi n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

siendo k_B la constante de Boltzman ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K) y T_e la temperatura electrónica, que es un promedio estadístico de la energía cinética de los electrones de la descarga. Esta expresión permite entender que, a mayor número de cargas libres disponibles para apantallar un ión, descenderá la perturbación creada por un ión. Por otra parte, una mayor agitación térmica de la nube electrónica dará como resultado un apantallamiento menos efectivo.

Desde el punto de vista de la longitud de Debye, hay que tener en cuenta que para que el concepto de casi neutralidad tenga sentido localmente, la dimensión característica

del plasma (l) no debe ser mayor que la propia λ_D . Por lo que el concepto de casineutralidad es condicionado a que $l \gg \lambda_D$.

Si tenemos en cuenta lo dicho hasta ahora, podremos comprender que en un plasma existe una diferencia significativa entre la visión microscópica y macroscópica. Tendríamos, por un lado, un comportamiento microscópico en el que se podrían producir multitud de reacciones entre las distintas especies que componen el plasma, incluidas las neutras, y un comportamiento macroscópico en el que se haría una interpretación estadística del mismo y desde el cual el plasma aparentaría ser relativamente estable.

Analizando en detalle el sistema desde el punto de vista microscópico, podemos encontrar partículas neutras, electrones, iones y fotones, lo que significa que nuestras interacciones podrán ser de corto y de largo alcance, siendo estas últimas las que revelan el comportamiento colectivo de la descarga. Teniendo esto en cuenta, habría que aclarar que si bien hemos condicionado la característica de cuasineutralidad a la existencia de una longitud de Debye mucho menor que la longitud característica del plasma, parecería que ahora estamos pidiendo que, para que exista un comportamiento colectivo, la longitud de Debye sea mayor. Si bien a simple vista parece que la definición de plasma entra en una contradicción, en realidad no es así.

Para aclarar este hecho, vamos a definir la llamada esfera de Debye como aquella cuyo radio es igual a la longitud de Debye. En el interior de dicha esfera existirá una cierta influencia de las cargas encerradas en ella, mientras que en el exterior las cargas están apantalladas. Teniendo esto en cuenta, el número de cargas localizadas en el interior de dicha esfera, N_D , vendrá dada por (2.2)

$$N_D = n_e \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = \frac{k_B}{6\pi^{1/2} e^3} \cdot \frac{T_e}{n_e^{1/2}} \quad (2.2)$$

En realidad, dentro de nuestro plasma podríamos contemplar la existencia de una infinidad de esferas de Debye, solapadas unas con otras, de tal manera que la perturbación provocada por las cargas presentes en una de ellas se propagaría únicamente a las adyacentes de manera sucesiva mediante un proceso en cadena que da lugar al comportamiento colectivo del plasma. A fin de conseguir dicha situación se necesita que el número de partículas cargadas dentro de cada esfera sea lo mayor posible, es decir,

$N_D \gg 1$, condición que no entra necesariamente en contradicción con la requerida para la cuasineutralidad.

Si bien las condiciones anteriores pueden parecer suficientes para cumplir con los requisitos de la definición de plasma, a ellas hay que añadir una tercera que da cuenta de la mayor relevancia de las interacciones de electromagnéticas de largo alcance frente a las interacciones que involucran a partículas neutras. Para ello es útil introducir el concepto de frecuencia electrónica del plasma, ω_{pe} , que es una medida de la capacidad del plasma para restaurar la cuasineutralidad y viene dada por

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{\pi n_e} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Si τ es el tiempo característico medio entre colisiones que involucren a partículas neutras, la condición de que las interacciones entre partículas cargadas sean más relevantes que entre partículas neutras se podrá reducir a $\omega_{pe}\tau > 1$, que es la tercera condición que clásicamente se precisa para que un medio pueda ser considerado un plasma.

2.1.2 Clasificación de los plasmas

Una vez aclarado el concepto de plasma, pasaremos a ver como se clasifican. Desde un punto de vista teórico son múltiples las maneras de clasificar las distintas descargas. Como hemos visto, la densidad y temperatura electrónicas, que caracterizan respectivamente el número de partículas cargadas y la energía de las mismas son conceptos muy importantes en el estudio de los plasmas, así que no es sorprendente que una de las primeras clasificaciones que encontremos se realice en base a estos dos parámetros, tal y como muestra la Figura 2.1.

No obstante, los plasmas también pueden clasificarse en función de la manera en que se comunica a la descarga la energía necesaria para mantenerla, tal y como se muestra en la Figura 2.2. Aunque esta clasificación proporciona menos información sobre las propiedades de la descarga, resulta muy útil desde el punto de vista experimental, ya que los plasmas generados de maneras similares suelen presentar características comunes.

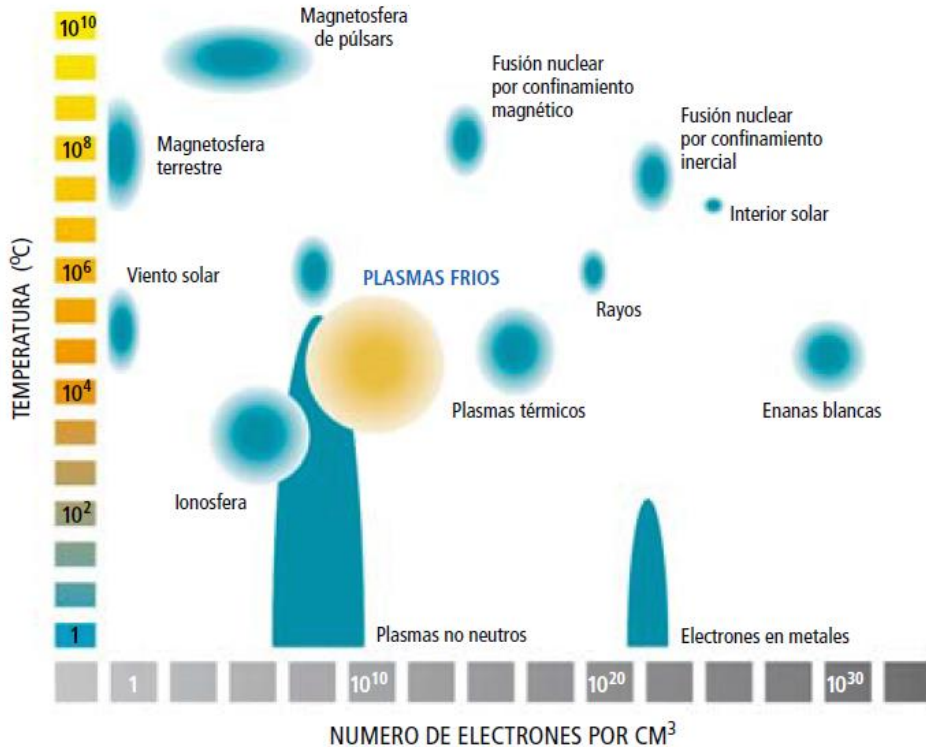


Figura 2.1. Clasificación de los plasmas en función de su densidad y temperatura electrónicas.

En virtud de esta última clasificación, podemos ver que la manera más general de obtener un plasma es mediante la aplicación de campos electromagnéticos, bien estáticos, bien oscilantes en el tiempo. De igual modo, este último tipo puede ser diferenciado en función del intervalo de frecuencias de la oscilación del campo.

En particular, los plasmas de alta frecuencia (HF) adquieren esta denominación por la frecuencia con la que oscilan los campos electromagnéticos que se emplean para excitar y mantener la descarga. El intervalo de frecuencia con la que oscilan los campos empleados para mantener dichos plasmas de HF incluye la radiofrecuencia y las microondas, lo que abarca aproximadamente desde los 20 MHz a los 10 GHz. Es en este último caso, el de los plasmas generados por microondas, en el que se enmarca un plasma de onda de superficie (POS).

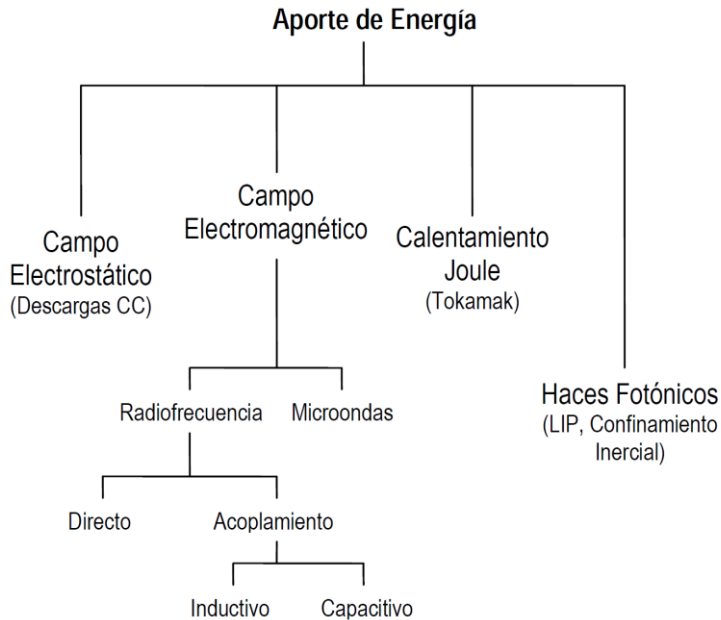


Figura 2.2. Clasificación de los plasmas de laboratorio en función de la forma en que se transfiere la energía a la descarga.

2.1.3 Clasificación de las descargas de alta frecuencia

Existen varias formas de clasificar las descargas HF, pero quizás la más intuitiva, desde el punto de vista físico, es la propuesta por Marec *et al.* [2]. En ella se atiende, por una parte, a la forma en que la energía de los campos electromagnéticos es acoplada a la descarga, y por otra al papel que juega el propio plasma respecto de la estructura de excitación. En la Tabla 2.1 aparece dicha clasificación y se destaca el tipo concreto de descarga que es objeto de estudio en este trabajo de investigación: plasma producido por una onda de superficie (POS).

Los plasmas creados por una onda de superficie son un tipo especial de plasmas de HF, en el dominio de las microondas. En estos plasmas, una onda electromagnética se propaga a lo largo del tubo dieléctrico que contiene la descarga. Dicha onda cede al plasma la energía necesaria para su mantenimiento y, al mismo tiempo, la propia onda necesita de la existencia del plasma para su propagación. De esta forma, la onda de superficie va creando su propio medio de propagación disipando la energía que transporta.

Tabla 2.1. Clasificación de los plasmas HF según Marec et al. [2].

	<i>Plasma como perturbación de la estructura de Excitación</i>	<i>Plasma como Estructura de Excitación</i>
<i>Sistema Resonante</i>	Plasma en una cavidad	Resonancia propia
<i>Sistema Propagativo</i>	Plasma en una guía de ondas	<i>Plasma producido por onda de superficie</i>
<i>Sistema de Absorción</i>	Absorción parcial de un plasma en una guía de ondas	Plasma como carga acoplada a una línea

Las descargas creadas por onda de superficie se caracterizan por el decrecimiento de la densidad electrónica desde el principio de la columna de plasma (o zona de aplicación de la energía de HF) hasta el final de la misma. Este final está determinado por una densidad electrónica crítica (Figura 2.3). Por debajo de tal densidad, la onda de superficie carece de la energía necesaria para producir nuevas ionizaciones y la columna de plasma presenta un final bien definido.

Aplicando las ecuaciones de Maxwell a la propagación de la onda electromagnética en el plasma y estableciendo las condiciones de contorno adecuadas en las diferentes superficies de separación se pueden obtener, como veremos más adelante, las expresiones de los campos electromagnéticos que mantienen la descarga. En la Figura 2.4 se puede observar la dependencia radial de las componentes del campo electromagnético. Dichas componentes presentan un máximo en la superficie de separación entre el plasma y el dieléctrico que lo contiene, motivo por el cual se dice que se trata de una onda de superficie. Consecuentemente, las descargas creadas de esta forma reciben el nombre de plasmas producidos por una onda de superficie (POS) o descargas de onda de superficie (*surface wave discharges, SWDs*).

Por último, una característica que podemos encontrar en los plasmas de onda de superficie es que cuando variamos la potencia suministrada a este tipo de descargas, los parámetros característicos de la misma (densidades y temperaturas) son invariantes para una posición axial z dada medida desde el final de la columna, si bien la longitud de la misma varía con la potencia aplicada [3].

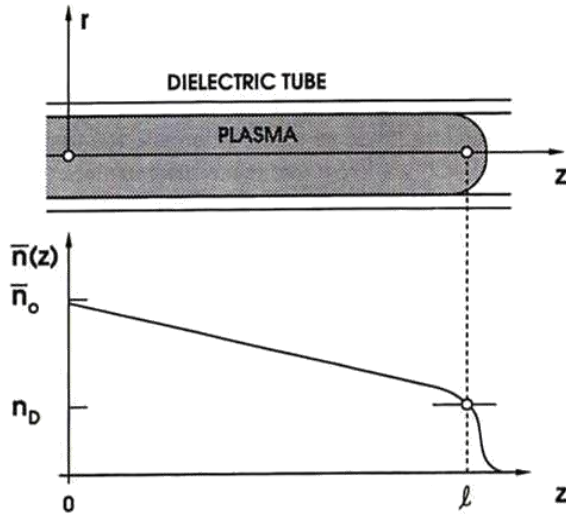


Figura 2.3. Esquema de una columna de plasma en la que se señalan sus coordenadas correspondientes y una representación de la densidad electrónica media en la sección transversal del tubo en una descarga de longitud l mantenida por una onda de superficie [4]. La onda deja de propagarse cuando la densidad electrónica media alcanza un valor crítico $\bar{n} = n_D$.

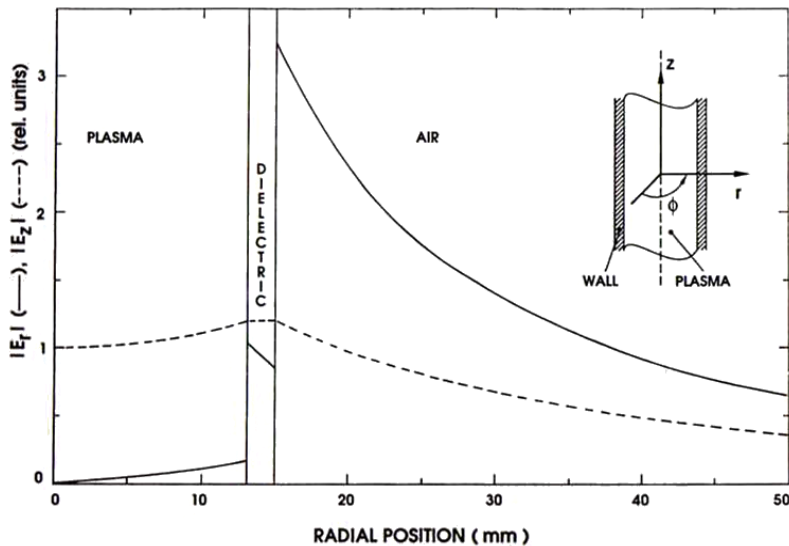


Figura 2.4. Intensidad de las componentes radial y axial del campo eléctrico asociado a una onda de superficie [4].

2.1.4. Descripción electromagnética de los plasmas de onda de superficie

La descripción electromagnética de un POS requiere tener en cuenta todos los aspectos relacionados con la propagación de la onda electromagnética y la disipación de la energía asociada a la misma. Diversos autores han estudiado el problema de la propagación de ondas de superficie en este tipo de descargas [5–8] de forma exhaustiva, introduciéndose para ello las siguientes hipótesis:

1. El plasma es considerado isótropo, lo cual implica que la permitividad eléctrica del plasma, ϵ_p , pueda ser considerada un escalar independientemente de las coordenadas espaciales.
2. La frecuencia de propagación de las ondas electromagnéticas es muy superior a la frecuencia de las oscilaciones de los iones en el plasma, de modo que el movimiento de los mismos en su interior será despreciado. Si se considera el movimiento de los electrones, éste se encontrará gobernado por las ecuaciones de conservación de estas partículas y de su cantidad de movimiento. Estas ecuaciones de conservación, junto con las de Maxwell del campo electromagnético, son las que determinan las propiedades dispersivas de la onda que se propagará en el plasma.
3. Se considera que el plasma se encuentra en presencia de campos electromagnéticos muy poco intensos, de tal forma que todas las magnitudes físicas implicadas en las distintas ecuaciones pueden ser obtenidas como una perturbación de primer orden, teniendo por tanto la forma $c = c_0 + c_1 \exp(j\omega t)$, donde ω es la frecuencia angular de la onda y los subíndices 0 y 1 hacen referencia al valor de orden cero y a la perturbación de primer orden debida al campo electromagnético. Esta hipótesis es denominada *aproximación lineal*.
4. Finalmente, se puede considerar que el movimiento térmico de los electrones es despreciable frente a la velocidad de fase de la onda, lo cual significa que se puede despreciar el término de presión cinética en la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento. Bajo estas condiciones, puede describirse el plasma como un medio dieléctrico cuya permitividad eléctrica vendrá dada por

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_{p,e}^2}{(\omega - j\nu)\omega} \quad (2.4)$$

siendo $\omega_{p,e}$ la frecuencia angular propia de los electrones en el plasma

$$\omega_{p,e} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (2.5)$$

y ν la frecuencia efectiva de colisión electrón–neutro para la transferencia de cantidad de movimiento. Esta hipótesis se denomina *aproximación de plasma frío*.

Suponiendo una columna de plasma cilíndrica rodeada por un medio dieléctrico, tanto en este medio como en el plasma, los campos eléctrico y magnético verificarán en primer orden las ecuaciones de Maxwell

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -j\omega\mu_0\vec{H} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= j\omega\varepsilon_0\vec{E} \\ \vec{\nabla}(\varepsilon\vec{E}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde μ_0 es la permitividad magnética del vacío y ε_0 y ε son las permitividades dieléctricas del vacío y del medio, respectivamente. El anterior sistema de ecuaciones es equivalente a

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) + k_0^2 \varepsilon \vec{E} &= 0 \\ \nabla^2 \vec{H} + j\omega \vec{\nabla} \varepsilon \times \vec{E} + k_0^2 \varepsilon \vec{H} &= 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

siendo k_0 el número de onda en el vacío. Teniendo en cuenta que el plasma no presenta inhomogeneidades, $\vec{\nabla} \varepsilon$ ha de ser nulo. En particular, describiendo el problema en coordenadas cilíndricas se obtiene que las componentes E_z y H_z verifican las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial E_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 E_z}{\partial \phi^2} \right) + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} + k_0^2 \varepsilon E_z \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial \phi^2} \right) + \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} + k_0^2 \varepsilon H_z \end{aligned} \quad (2.8)$$

La resolución de las ecuaciones (2.8) se puede realizar mediante separación de variables, obteniéndose la siguiente solución para el campo eléctrico

$$E_z = A f_m(k_r r) \exp(jk_z z + jm\phi) \quad (2.9)$$

siendo A una constante, m un número entero (el *numero de onda azimutal*) y f_m una función de Bessel apropiada. En nuestro caso, esta función es J_m (función de Bessel de primera especie de orden m) dado que el campo eléctrico debe ser finito en $r = 0$. En el dieléctrico, el hecho de que las ondas electromagnéticas deban cumplir la condición del criterio de radiación, esto es, la condición de que la intensidad del campo decaea a cero en el infinito hace que f_m sea una función de Hankel H_m . En (2.9) el parámetro $k_z \equiv \beta_z + j\alpha_z$ es el número de onda complejo en la dirección axial, siendo α_z el coeficiente de atenuación a lo largo de z y $\beta_z = 2\pi/\lambda$ el número de onda real axial. Por otro lado, k_r es el número de onda complejo en la dirección transversal a z , cuyas componentes real y compleja se definen de forma análoga a las de k_z . Del método de separación de variables aplicado a la resolución de las ecuaciones (2.8) para el campo eléctrico se obtiene además la siguiente relación entre ambas cantidades

$$k_z^2 + k_r^2 = k_0^2 \varepsilon \quad (2.10)$$

Ésta es la *ecuación de dispersión* que, en el caso de plasmas confinados, es usada junto a las condiciones de contorno de la interfaz plasma–dieléctrico para determinar el campo eléctrico de la onda en los distintos medios.

En la configuración cilíndrica considerada, el valor de m en (2.9) define una configuración azimutal del campo electromagnético. Para asegurar la reproducibilidad y estabilidad de la descarga, y con el fin de simplificar la expresión y tratamiento matemático de los campos existentes en la descarga mantenidos por una onda de superficie, conviene que esta onda se propague en un solo modo, ya sea el modo $m = 0$ (modo de simetría azimutal), el modo $m = 1$ (modo bipolar) o cualquier otro. En muchas ocasiones el interés se va a centrar en las descargas mantenidas por onda de superficie

propagándose en el modo $m = 0$, por ser éste el más fácil de tratar a la hora de simular teóricamente el comportamiento de la descarga. Ha sido demostrado [9] que una descarga creada por onda de superficie puede ser mantenida por el modo azimutal simétrico ($m = 0$), sin que aparezcan modos de propagación parasitarios, siempre y cuando se verifique la condición $f \cdot R \leq 2 \text{ GHz} \cdot \text{cm}$, donde f es la frecuencia de la onda y R el radio de la descarga.

La relación de dispersión (2.10), junto con las condiciones de contorno, constituyen un sistema lineal homogéneo del cual se pueden obtener las soluciones no triviales $k_z(\omega, \omega_p)$ que definen los autovalores del sistema. Para el caso particular de simetría azimutal, se obtiene [10] que este modo da como resultado una onda que sólo posee componentes no nulas E_z , E_r y H_ϕ ; es decir, modo transversal magnético, TM, u onda E (Figura 2.2).

2.1.5. Ecuación de balance de potencia

En un plasma HF se produce una transferencia de energía desde el campo electromagnético a los electrones, los cuales ceden parte de la misma a través de las colisiones con las restantes partículas de la descarga. Por otro lado, en el plasma se producen ionizaciones encargadas de la creación y pérdida de partículas cargadas. El mantenimiento de la descarga requiere, por tanto, de un aporte externo de energía. En el caso de las descargas de onda de superficie, tal y como se ha indicado, es el campo electromagnético de la onda de superficie el encargado de realizar este aporte energético.

La potencia absorbida por unidad de longitud L vendrá dada por

$$\frac{dS}{dz} = -L \quad (2.11)$$

siendo S el flujo de energía de la onda cuyo cálculo se realiza con la suma axial de las componentes del vector de Poynting promediado sobre el periodo de la onda $2\pi/\omega$. Esta ecuación de balance de energía de la onda, puede expresarse en función del coeficiente de atenuación descrito anteriormente como

$$2\alpha_z S = L \quad (2.12)$$

Considerando el campo electromagnético que se ha descrito anteriormente, puede integrarse sobre el plano normal a la columna de plasma, del eje al radio d del metal del acoplador de la onda, en una posición axial z dada, S toma el valor

$$S = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\int_S (\vec{E} \times \vec{H}) \vec{u}_z dS \right) = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\int_0^d E_r H_\phi^* 2\pi r dr \right) \quad (2.13)$$

donde el símbolo $*$ denota al complejo conjugado y \vec{u}_z es el vector unitario en la dirección de propagación de la onda. Por otra parte, la potencia por unidad de longitud absorbida por los electrones viene dada por

$$L = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\int_0^R \vec{j} \vec{E}^* 2\pi r dr \right) = \frac{1}{2} \int_0^R \operatorname{Re}(\sigma) E^2 2\pi r dr \quad (2.14)$$

donde \vec{j} es la densidad de corriente electrónica y σ la conductividad eléctrica. Para descargas generadas en tubos capilares, el diámetro del plasma es pequeño en comparación con la longitud de onda λ , por lo que puede despreciarse el *efecto skin* y considerar el campo eléctrico uniforme en la sección radial del plasma [8]. Bajo esta aproximación L toma la forma

$$L \approx 2\pi E^2 \int_0^R \operatorname{Re}(\sigma) r dr \quad (2.15)$$

Recientemente, Castaños *et al.* [11] han señalado la no uniformidad de la intensidad radial del campo eléctrico como la principal responsable de la significativa contracción de los plasmas de microondas frente a los plasmas de corriente continua en condiciones operativas similares. Por tanto, en aquellos casos en los que se estudia la estructura radial del plasma y bajo ciertas condiciones, se deberá tener en cuenta esta variación.

Por otra parte, la conductividad eléctrica en un gas ionizado viene dada por

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{2m_e} \frac{1}{\nu + j\omega} \quad (2.16)$$

La conductividad eléctrica del argón a presión atmosférica y su dependencia con la temperatura electrónica ha sido estudiada por Devoto [12] suponiendo la existencia de un equilibrio termodinámico en la descarga. Por su parte, Kannapan y Bose [13] han calculado los valores de la conductividad eléctrica para un plasma de dos temperaturas de argón los cuales están en buen acuerdo con la expresión (2.17). Utilizando dicha ecuación (2.16), la ecuación (2.15) puede escribirse como

$$L = \frac{\pi e^2}{m_e} E^2 \int_0^R \frac{n_e \nu}{\omega^2 + \nu^2} r dr \quad (2.17)$$

donde se ha tenido en cuenta la dependencia radial de la densidad electrónica así como de las temperaturas electrónica y de las partículas pesadas a través de la dependencia de ν . Es frecuente suponer que no existe tal variación en el caso de los tubos capilares [7, 14] dado el difícil acceso a medidas radiales experimentales. Considerando un valor promedio tanto de ν como de n_e , se obtiene

$$L = \frac{\pi R^2 \bar{n}_e e^2}{2} \frac{\bar{\nu}}{\omega^2 + \bar{\nu}^2} E^2 \quad (2.18)$$

Esta potencia absorbida por los electrones del plasma deberá ser igual a la perdida por los mismos en sus colisiones elásticas e inelásticas con las restantes partículas.

Definiendo la *potencia media absorbida por electrón* ($\bar{\theta}$) como la potencia necesaria para mantener un electrón en la descarga, esta vendrá dada por

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{n}_e e^2}{2m_e} \frac{\bar{\nu}}{\omega^2 + \bar{\nu}^2} E^2 \quad (2.19)$$

Podemos utilizar este resultado para reescribir la potencia absorbida por unidad de longitud en la siguiente forma

$$L(z) = \bar{n}_e \bar{\theta} \pi R^2 \quad (2.20)$$

Resolviendo la *ecuación de balance de energía de la onda* (2.12) junto con la *ecuación de balance de energía de los electrones* (2.20) y la *ecuación de dispersión*

(2.10), se puede derivar la distribución axial de la densidad electrónica, el número de onda y las componentes del campo.

Por otra parte, puede verse que $L(z)$ es una función que depende de la posición axial z , si bien es posible obtener experimentalmente una aproximación al promedio de dicho parámetro (\bar{L}) a lo largo de toda la columna [15-16] como el cociente entre la potencia absorbida por la descarga, P_{abs} , y la longitud total de la misma l

$$\bar{L} = \frac{P_{abs}}{l} \quad (2.21)$$

En aquellos casos en los que comparemos los resultados obtenidos para descargas generadas en tubos de distinto radio, hemos de dividir entre la sección del tubo que contiene la descarga, πR^2 , atendiendo a la expresión (2.21) a fin de comparar en condiciones de igualdad [17].

2.1.6 Dispositivos para la generación de plasmas de onda de superficie

Para la generación y mantenimiento de un POS de simetría cilíndrica se pueden utilizar diferentes dispositivos acopladores de microondas, los cuales cumplen dos importantes funciones. En primer lugar, poseen una geometría y simetría que permiten reproducir fácilmente el campo eléctrico de la onda de superficie que se pretende crear. Además, permiten que la transferencia de energía al plasma sea máxima, acoplando la impedancia de la unidad plasma–estructura de excitación con la de la unidad generador de potencia–línea de transmisión, haciendo que la energía reflejada por el plasma sea mínima.

A continuación se describen los dispositivos más extensamente utilizados para la generación y mantenimiento de POS.

2.1.6.1 Surfatron

Este dispositivo fue el primero en ser desarrollado por Moisan *et al.* [18], y consiste en una estructura metálica coaxial que permite el acoplo de la onda de HF del generador de microondas al tubo contenedor de la descarga (Figura 2.5c). Se trata de una

cavidad resonante cilíndrica con un cilindro coaxial que la atraviesa por sus caras planas. Esta estructura coaxial determina la orientación y configuración de los campos electromagnéticos y provoca la excitación del modo propio azimutal sobre la columna de plasma.

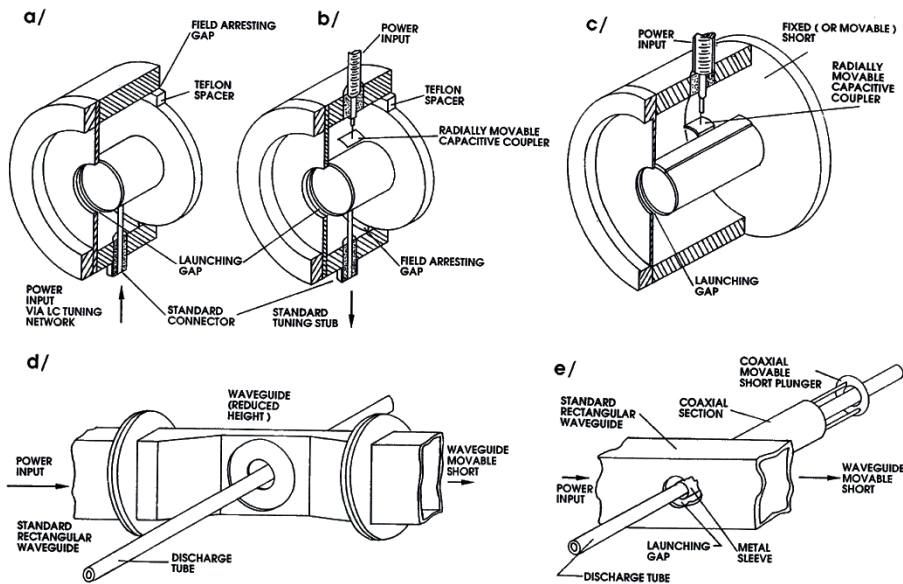


Figura 2.5. Familia de acopladores para la generación de plasmas de ondas de superficie: (a, b) Ro-box, (c) Surfatron, (d) Surfaguía y (e) Guía de ondas-surfatron [4].

La eficiencia en el acoplo de energía entre el acoplador y el plasma puede modificarse a través de una antena metálica coaxial variando su profundidad de penetración en la cavidad. Dicha antena es la terminación de un cable coaxial fino y rígido, en cuyo extremo se suelda una pequeña lámina metálica con una curvatura igual a la del cilindro coaxial interior. Este acoplo es por tanto, en cierta forma, capacitivo. El tubo donde se mantiene confinada la descarga ocupa el centro de esta estructura, sin estar en contacto físico con el interior de la cavidad, quedando entre ambos elementos una pequeña separación o *gap*. Este *gap* es de fundamental importancia para la configuración de los campos y, consecuentemente, para el modo en que se propagará la onda por la columna, así como para la mejor transferencia de la potencia de microondas hacia el plasma. También es determinante para la frecuencia de trabajo del *surfatron*.

2.1.6.2 Surfaguía y guía surfatron

El dispositivo descrito anteriormente posee ciertos inconvenientes que llevaron a la introducción del segundo de estos dispositivos: la *surfaguía* [19] (Figura 2.5d). Por un lado, el cable coaxial del *surfatron* no tolera potencias elevadas, lo que llevó a sustituirlo por una guía de ondas, en la que se basa la *surfaguía*. En este dispositivo el acoplador coaxial es incorporado a un trozo de guía de onda que se conecta con el generador, no existiendo antena en este caso. De esta forma la descarga se distribuye a ambos lados del *gap* obteniéndose dos columnas de longitudes similares.

La *guía-surfatron* [20] (Figura 2.5e) es una modificación de este último dispositivo en el cual a la guía rectangular se le añade sobre uno de sus lados, una línea coaxial rígida cuyo eje es perpendicular al de la guía. En este caso, mediante dos cortocircuitos es posible el acoplo de la potencia de microondas, lo que provoca que la propagación de la onda de superficie tenga lugar en la dirección de uno solo de los lados de la *surfaguía*.

2.1.6.3 Ro-box

Otro de los problemas que suele presentar el *surfatron* es su pérdida de eficiencia para frecuencias pequeñas, típicamente inferiores a 200 MHz. Para resolver este problema se diseñó un nuevo dispositivo, el *Ro-box* [21] (Figuras 2.5a y 2.5b), ideado para operar eficazmente entre 1 y 1000 MHz. Su principal diferencia con el *surfatron* es que el circuito de adaptación de la impedancia y la estructura de aplicación del campo se encuentran separados, existiendo dos *gaps*.

Este dispositivo puede ser acoplado de dos formas diferentes dependiendo de la frecuencia de operación. Para frecuencias inferiores a los 100 MHz, se usa la configuración LC (Figura 2.5a), mientras que para frecuencias superiores a 100 MHz, la onda de HF se acopla de una forma análoga a como se hace en el *surfatron* (Figura 2.5b).

2.2 Espectroscopía de Emisión

La espectroscopía de emisión es una técnica óptica utilizada en el estudio del estado macroscópico y microscópico de un plasma a partir de la radiación emitida por el

mismo. Esta radiación corresponde a la desexcitación de las partículas existentes en la descarga al pasar de un estado superior de energía a otro inferior. Cabe destacar que la espectroscopía de emisión presenta una gran ventaja respecto a otros métodos de estudio, y es que al realizarse la medida a partir de la radiación que de forma natural escapa del plasma no se perturba el sistema como sucede con otros métodos como la diagnosis mediante sondas. De esta forma, podemos conocer los parámetros característicos de un plasma, como las densidades y las temperaturas, tanto de electrones como de las partículas pesadas de las descargas (iones y neutros).

Otra de las múltiples ventajas que presenta la espectroscopía de emisión es que no se requiere la realización de estudios *in situ*, es decir, se pueden analizar sistemas a grandes distancias como sucede con los plasmas astronómicos, en los que la espectroscopía de emisión es el único método aplicable.

En particular, cuando estudiamos descargas generadas en gases nobles, donde prácticamente no se establecen enlaces interatómicos salvo en el caso de sus impurezas, (e.g.: radicales OH) o estados excitados particulares (Ar_2^+ , He_2^+ , He_2^m o ArHe^+) nos podemos restringir a la espectroscopia de emisión atómica (Atomic Emission Spectroscopy, AES), en la que se estudian los espectros emitidos como consecuencia de las diferentes transiciones que los átomos realizan entre sus diversos estados de energía.

A través de diversas técnicas desarrolladas con AES pueden estudiarse las densidades relativas y absolutas de las especies presentes en el plasma, así como otros parámetros de gran interés como son la temperatura de excitación o la densidad de partículas cargadas, lo que permite llegar a conocer los procesos cinéticos que tienen lugar en el seno de la descarga.

Las transiciones entre niveles excitados en los átomos dan lugar a los denominados espectros de emisión de líneas. La Figura 2.6 es un ejemplo, en el que se muestra el espectro característico de un plasma de Ar generado a presión atmosférica. Cada una de las líneas que aparece en el espectro corresponde a una transición particular entre estados excitados.

En el caso de especies moleculares, la emisión de radiación es algo más compleja que en el caso de los átomos. Si tomamos como ejemplo el caso más sencillo, como es el de una molécula diatómica, los núcleos de los átomos que la componen pueden encontrarse en movimiento relativo uno respecto al otro, sin que ello suponga una

traslación del centro de masas de la molécula: éste es el caso de los movimientos de rotación y vibración, que tendrán una energía asociada. Además, cuando se forma una molécula, es sabido que se establece un orbital molecular en el que se comparten uno o más electrones. Estos electrones pueden encontrarse en diferentes estados, excitados o no, que también tendrán asociada una cierta energía. Finalmente, la molécula llevará asociada una energía en el caso de que su centro de masas realice un movimiento de traslación. De esta forma, la energía total de la molécula vendrá dada por la suma de todas las energías asociadas a los movimientos descritos anteriormente.

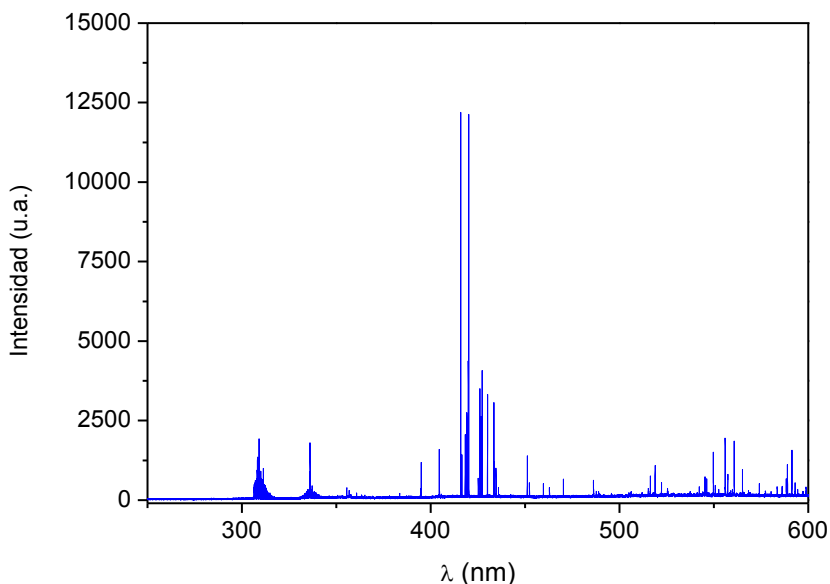


Figura 2.6. Espectro de emisión de una descarga de argón de microondas a presión atmosférica en el intervalo de 250 a 600 nm.

Cada una de las energías anteriormente mencionadas, salvo la de traslación, se encuentra cuantizadas, de tal forma que se pueden producir transiciones de unos estados de energía a otros, dando lugar a espectros moleculares. La forma de estos espectros dependerá, entre otras cosas, del tipo de transición observada, según sea esta rotacional, vibracional, electrónica o una combinación de ellas. La situación más normal es que la molécula realice una transición electrónica a la que se superpondrá una transición vibracional y otra rotacional. Esto origina el espectro molecular que podemos registrar en estos casos.

2.2.1 Diagnosis de la temperatura de excitación

En plasmas generados a presión atmosférica, son los electrones (e) las partículas que controlan la cinética interna de la descarga. El equilibrio de excitación y desexcitación de un átomo en un nivel energético p puede expresarse mediante la reacción



donde q es un estado de energía superior a p ($p < q$). En este proceso, la energía puesta en juego se escribe como kT_{exc} , donde k es la constante de Boltzmann y T_{exc} la denominada *temperatura de excitación*.

La intensidad de una línea espectral correspondiente a la desexcitación espontánea de un átomo en un estado q hacia otro inferior p viene dada por la expresión:

$$I(\nu) = n_q A_{qp} \frac{h\nu}{4\pi} \quad (2.23)$$

donde n_q es la densidad de partículas en el estado q de energía, ν la frecuencia de emisión, A_{qp} la probabilidad de transición de Einstein y h la constante de Planck.

La relación entre la densidad del estado q (n_q) y el nivel fundamental (n_0 átomos en estado fundamental no excitado) viene dado por la expresión de Boltzmann

$$n_q = \frac{n_0}{Q(T_{exc})} g_q e^{-E_q/kT_{exc}} \quad (2.24)$$

donde g_q y E_q son el peso estadístico y la energía del estado superior de la transición, respectivamente y $Q(T_{exc})$ la función de partición de la especie considerada.

Sustituyendo el valor de n_q en la expresión (2.23), la intensidad se puede escribir en función de la longitud de onda como

$$I = \frac{g_q}{Q(T_{exc})} \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{qp} e^{-E_q/kT_{exc}} \quad (2.25)$$

Para el grupo de niveles que pertenecen a una misma transición, por ejemplo 4p → 4s, se define un valor concreto de T_{exc} y, de esta forma, dado que la función de partición depende de dicha temperatura, el valor $Q(T_{exc})$ para dicho grupo de niveles es constante. De esta forma podremos escribir

$$I = C \frac{g_q A_{qp}}{\lambda} e^{-E_q/kT_{exc}} \quad (2.26)$$

Tomando logaritmos en la expresión anterior, tendremos

$$\log\left(\frac{I\lambda}{g_q A_{qp}}\right) = -\frac{\log e}{kT_{exc}} E_q + \log C \quad (2.27)$$

La representación de $\log(I\lambda/g_q A_{qp})$ frente a E_q para las distintas líneas del espectro registradas se conoce con el nombre de *Diagrama de Boltzmann*. Dado que I está relacionada directamente con la población del nivel superior de la transición, mediante este diagrama se obtiene información sobre la forma de la función de distribución de estados atómicos (FDEA). En el diagrama de Boltzmann, los valores de $\log(I\lambda/g_q A_{qp})$ para un mismo grupo de niveles se ajustarán a una recta, de cuya pendiente se obtendrá el valor de su energía de excitación y, así, la energía puesta en juego durante el proceso de excitación-desexcitación de dichos niveles. Si varios grupos de niveles pueden ajustarse a una misma recta en el *Diagrama de Boltzmann* la temperatura de excitación obtenida a partir de ellos es la misma, lo que indica que también lo es la energía puesta en juego en su proceso de excitación-desexcitación.

El valor de la intensidad I corresponde al área bajo el perfil espectral de la línea, una vez sustraída la intensidad de radiación del continuo. Dicha intensidad será corregida por medio de la curva de respuesta espectral del sistema óptico. De esta forma se podrán tener valores relativos de intensidad y valores absolutos, siendo a partir de estos últimos de donde se puede extraer el valor de la densidad de estados que se puede expresar en cm^{-3} o m^{-3} .

2.2.2 Diagnosis de la temperatura del gas

La temperatura del gas es una medida de la energía cinética de las partículas pesadas de la descarga como los átomos e iones. Para su diagnosis es frecuente utilizar los espectros de rotación-vibración de las especies moleculares, tales como OH [22-23], N₂ [24] y N₂⁺ [25], las cuales se encuentran presentes en forma de trazas de impurezas en el gas plasmógeno. Debido al rápido y eficaz intercambio, mediante colisiones, entre la energía cinética de los átomos del gas plasmógeno y los estados rotovibracionales de las especies moleculares, la temperatura rotacional (T_{rot}) se asocia a la temperatura del gas (T_{gas}), ya que las transiciones rotacionales de dichas molécula se encuentran dominadas por las colisiones con los átomos del gas plasmógeno. Si la temperatura cinética de las partículas pesadas del plasma se impone en el equilibrio entre los estados rotovibracionales de la especie molecular, se puede considerar la temperatura rotacional como una medida de la temperatura del gas ($T_{rot} \approx T_{gas}$).

Para la determinación de la temperatura rotacional se parte de la función de distribución de la población de los niveles excitados de los estados cuánticos rotacionales correspondientes a las moléculas existentes en el seno de un plasma, considerándose dichos estados en equilibrio. La transición entre dos niveles cuánticos moleculares, caracterizados por los números cuánticos J' y J asociados al momento angular total y con una energía tal que $E_J < E_{J'}$, vendrá representada como

$$M_{J',v=1} \leftrightarrow M_{J,v=0} + h\nu \quad (2.28)$$

tal que se verifique la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Estas transiciones rotacionales están asociadas, a su vez, a una transición vibracional determinada, también caracterizada por un número cuántico vibracional ν . Dichas reglas de selección para las posibles transiciones rotacionales son muy variadas y dependen del tipo de molécula de que se trate.

La intensidad de la línea emitida en tales transiciones será proporcional a la población del estado excitado superior emisor, $n_{J'}$, y en el caso en el que se verifique que dichos estados se encuentran en equilibrio de Boltzmann entre ellos, vendrá expresada como [22]

$$I = \frac{Dc^4}{\lambda} S e^{-\frac{E_J}{KT_{rot}}} \quad (2.29)$$

donde D es un coeficiente que incluye la función de partición rotacional, el peso estadístico del nivel emisor y otras constantes, S es la fuerza de oscilador de la transición y E_J la energía del nivel rotacional superior. Tomando logaritmos en la ecuación anterior (2.29) y reagrupando las constantes en una sola se puede escribir

$$\log\left(\frac{I\lambda}{A}\right) = C - \frac{\log e}{KT_{rot}} E_J \quad (2.30)$$

Si realizamos la representación de $\log(I\lambda/A)$ frente a la energía E_J , para las intensidades de las líneas del espectro, se obtendrá una recta cuya pendiente está relacionada con la temperatura rotacional de la especie termométrica considerada.

Tabla 2.2. *Parámetros característicos utilizados en la determinación de la temperatura del gas a partir del Primer Sistema Negativo de la N₂⁺.*

λ (nm)	A	B
391.25	44	462
391.15	48	552
391.04	52	650
390.91	56	756
390.76	60	870
390.60	64	992
390.41	68	1122

Para la diagnosis a partir de la banda rotacional de la especie N₂⁺ correspondiente a la transición electrónica $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ con salto vibracional 0–0 cuya cabeza de banda se encuentra en 391.44 nm, la expresión (2.30) es sustituida de acuerdo con [26], por la siguiente

$$\log\left(\frac{I}{A}\right) = -\frac{1,296}{T_{rot}} B \quad (2.31)$$

donde I es la intensidad de la línea, y A y B son parámetros característicos de cada transición rotacional tomados de [26] que aparecen en la Tabla 2.2.

2.2.3 Diagnóstico de la densidad electrónica

La densidad electrónica del plasma es un parámetro fundamental del mismo, ya que los electrones son los responsables de transferir la energía del campo electromagnético aplicado al plasma al resto de las partículas que lo componen. Además, su valor es importante a la hora de caracterizar y comprender los procesos que tienen lugar en la descarga.

El método de diagnóstico de la densidad electrónica en un plasma se basa en la relación existente entre su valor y el ensanchamiento Stark de las líneas emitidas por la descarga. Con este objetivo, las líneas más habitualmente utilizadas son las correspondientes a la serie Balmer del hidrógeno y, en concreto, la línea H_β (486.13 nm). En plasmas que no son de hidrógeno, éste suele estar presente en forma de trazas, ya sea como hidrógeno gaseoso o a partir de la ruptura de moléculas de agua.

El uso de este método se justifica por diversas razones. En primer lugar, se trata de un método que no requiere de medidas absolutas de las intensidades de las líneas. Por otra parte, las intensidades de las líneas del hidrógeno son lo suficientemente elevadas, incluso encontrándose en forma de impurezas, por lo que no es necesario introducir un flujo adicional de hidrógeno en el gas de la descarga; dicho flujo adicional produciría una modificación de la cinética interna del plasma y, consecuentemente, del grado de equilibrio del mismo. Por último, y no menos importante, la teoría asociada a esta técnica no establece ninguna hipótesis acerca del estado de equilibrio de la descarga, por lo que puede ser aplicada independientemente del estado de equilibrio en el que se encuentre la misma.

El perfil Stark de una línea resulta de la interacción combinada de electrones e iones. En su trabajo, Griem, Kolb y Shen [27] consideraron que el efecto cuasiestático de los iones era predominante en plasmas con densidades inferiores a 10^{16} cm^{-3} , como es nuestro caso. De esta forma, el ensanchamiento Stark a altura mitad de las líneas del hidrógeno, $\Delta\lambda_{1/2}^S$, podría considerarse proporcional a $n_e^{2/3}$. Para el caso concreto de las líneas de la serie Balmer del hidrógeno, Griem [28] estableció una relación matemática entre la densidad electrónica y el ensanchamiento Stark a mitad de altura para estas

líneas, en un dominio de $5000 \text{ K} \leq T_e \leq 40000 \text{ K}$ y $10^{13} \text{ cm}^{-3} \leq n_e \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dicha relación tiene la forma

$$\Delta\lambda_{1/2}^S = 2.50 \times 10^{-19} \alpha_{1/2} n_e^{2/3} \quad (2.32)$$

donde n_e se expresa en cm^{-3} y $\alpha_{1/2}$ es un parámetro denominado anchura fraccional o anchura Stark reducida a mitad de altura en Å. El valor de este parámetro difiere de la línea Balmer considerada y se encuentra tabulado por Griem [29] para los intervalos de densidad electrónica y temperatura electrónica indicados anteriormente.

La densidad electrónica obtenida a partir de la expresión de Griem no da valores iguales de densidad electrónica para un mismo plasma cuando se utilizan las diferentes líneas de la serie Balmer, fundamentalmente en el caso de plasmas con densidades inferiores a 10^{14} cm^{-3} . Así, por ejemplo, el valor encontrado a partir de la línea H_α (656.28 nm) suele ser de un orden superior al caso en el que se utilice la línea H_β.

En 1996 Gigos y Cardeñoso [30] desarrollaron un modelo computacional en el que, partiendo del modelo establecido por Griem, añadieron la movilidad de los iones (dinámica iónica). De esta forma modificaron las tablas dadas por Griem para la relación entre el ensanchamiento Stark de las líneas de la serie Balmer del hidrógeno y la densidad electrónica, permitiendo obtener el mismo valor de n_e fuera cual fuese la línea de la serie Balmer utilizada en la medida de la densidad electrónica. La aplicación de dichas tablas a valores experimentales del ensanchamiento de líneas ha puesto de manifiesto la veracidad de su hipótesis [31-32]. De su modelo también se deduce que la dinámica iónica no afecta de manera importante al perfil de la línea H_β. Se comprende, de esta forma, que los valores obtenidos a partir de esta línea hayan sido considerados siempre como valores de referencia.

En plasmas generados a presión atmosférica, los perfiles experimentales de las líneas espectrales pueden aproximarse a una función de tipo Voigt. Dicho perfil se ve afectado por distintos mecanismos, dando lugar a un ensanchamiento total de la línea como contribución de dichos mecanismos. Para obtener el valor de la densidad electrónica debemos obtener el valor del ensanchamiento Stark de la línea, eliminando los ensanchamientos debidos a los demás mecanismos que actúan sobre el perfil espectral. Podemos considerar $\Delta\lambda_{1/2}^{exp} = \Delta\lambda_{1/2}^V$ y haciendo uso de la relación entre el ensanchamiento Voigt y sus componentes gaussiana y lorentzina, es posible escribir

$$\Delta\lambda_{1/2}^{exp} = \frac{\Delta\lambda_{1/2}^L}{2} + \sqrt{\frac{(\Delta\lambda_{1/2}^L)^2}{4} + (\Delta\lambda_{1/2}^G)^2} \quad (2.33)$$

En nuestro caso, la componente gaussiana del perfil se debe al ensanchamiento Doppler y al ensanchamiento instrumental, por ello se escribe

$$(\Delta\lambda_{1/2}^G)^2 = (\Delta\lambda_{1/2}^D)^2 + (\Delta\lambda_{1/2}^I)^2 \quad (2.34)$$

Al mismo tiempo, el ensanchamiento Lorentziano, puede expresarse como suma del ensanchamiento Stark y el Van der Waals o de presión de la siguiente forma

$$\Delta\lambda_{1/2}^L = \Delta\lambda_{1/2}^S + \Delta\lambda_{1/2}^W \quad (2.35)$$

Pero en nuestro caso, trabajos previos realizados en el grupo de investigación [31-32] han puesto de manifiesto que el valor del ensanchamiento de van der Waals para la línea H_β es muy pequeño, del orden de 10^{-3} nm, por lo que puede considerarse despreciable. Lo que lleva a considerar que todo el ensanchamiento Lorentziano de la línea pueda identificarse con el ensanchamiento Stark $\Delta\lambda_{1/2}^L = \Delta\lambda_{1/2}^S$.

Consecuentemente, el ensanchamiento Stark de la línea H_β tendría por expresión

$$\Delta\lambda_{1/2}^S = \Delta\lambda_{1/2}^V - \frac{(\Delta\lambda_{1/2}^G)^2}{\Delta\lambda_{1/2}^V} \quad (2.36)$$

Conocidos los valores del ensanchamiento Lorentziano de la línea spectral, así como de la temperatura electrónica (valor estimado), se obtiene la densidad electrónica a partir de la relación entre el ensanchamiento Stark de la línea y la densidad electrónica, dada por las tablas publicadas por Gigoso y Cardeñoso [30].

2.3 Medida de la energía libre superficial

La determinación de la energía libre superficial de un sólido es la base fundamental del estudio del comportamiento del mismo frente a los distintos tratamientos a los que se ve sometido para modificar sus propiedades. En general, la medida directa de dicho parámetro resulta muy complicada, por lo que se ha de buscar una alternativa que nos aporten valores fiables de dicha magnitud. La principal vía indirecta de estudio es la medida del ángulo de contacto del fluido con el sólido por la relativa simplicidad que entraña dicha medida, ya que puede obtenerse estudiando la forma de una gota de diferentes líquidos depositadas sobre la superficie objeto de estudio.

2.3.1 Energía libre superficial

Se define la tensión superficial como el trabajo reversible, W , realizado al crear la unidad de superficie

$$W = \gamma \Delta A \quad (2.37)$$

siendo ΔA el área creada y γ la tensión superficial, a la que pueden asociarse unidades de $N \cdot m^{-1}$ o de $J \cdot m^{-2}$, motivo por el cual es habitual referirse también a este parámetro como energía superficial.

Por otra parte, la energía libre total de Helmholtz, F_{tot} , que mide el trabajo total obtenible de un sistema termodinámico a temperatura constante, es

$$F_{tot} = NF_a + AF_{sup} \quad (2.38)$$

siendo F_a la energía libre de Helmholtz por átomo, N el número total de átomos del material, A el área de estudio y F_{sup} la energía libre de Helmholtz por unidad de área. A partir de relaciones termodinámicas es posible obtener que

$$dF_{tot} = -SdT - pdV + \mu dN + F_{sup}dA \quad (2.39)$$

siendo S la entropía, p la presión y μ el potencial químico. Por tanto, el trabajo reversible que se realiza al crear una unidad de área vendrá dado por la energía libre de Helmholtz para dicha unidad de área a temperatura y volumen constante, es decir,

$$\gamma = \left(\frac{\partial F_{tot}}{\partial A} \right)_{T,V,N} \quad (2.40)$$

De forma que, comparando las expresiones (2.39) y (2.40), se obtiene que

$$\gamma = F_{surf} \quad (2.41)$$

Vemos pues, efectivamente, que la tensión superficial es igual a la energía libre de Helmholtz de la superficie, a la que se denomina normalmente energía libre superficial.

En el caso de las superficies de sólidos, la energía libre puede ser descrita como una medida de la disrupción de los enlaces químicos que tiene lugar al crear una nueva superficie. Las superficies de los sólidos deben ser energéticamente menos favorables que el núcleo del material, ya que de lo contrario aparecería una fuerza que descompondría espontáneamente el material para formar nuevas superficies.

Al cortar una porción de un material i por la mitad, se consume una cierta energía para romper los enlaces químicos, de tal forma que, si el corte es realizado de forma reversible, la energía consumida será igual a la de las dos superficies creadas, $2\gamma_i$, que será el valor de la energía de cohesión superficial por unidad de superficie, W_c

$$W_c = 2\gamma_i \quad (2.42)$$

lo que en la práctica solo se verifica para superficies preparadas en condiciones de vacío. Al ser energéticamente desfavorables, las superficies recién creadas tienen una energía positiva de formación. Dicha energía positiva, favorece la formación espontánea de capas superficiales de óxido y otros contaminantes.

Por otra parte, el trabajo de adhesión, W_a , es la energía liberada por los enlaces existentes entre dos materiales diferentes, i y j . La energía de adhesión puede definirse

también como la energía necesaria para separar ambos materiales. Dicha energía puede determinarse recurriendo a la fórmula de Dupré [33]

$$\gamma_i + \gamma_j = \gamma_{ij} + W_a \quad (2.43)$$

donde γ_i y γ_j son las energías de cohesión de las sustancias i y j , respectivamente, y γ_{ij} la energía de la interfase sólido-líquido o sólido-sólido.

En la práctica, resulta muy difícil realizar una medida directa de las energías γ_j y γ_{ij} , por lo que la ecuación (2.43) no resulta práctica e dicha forma y se hace necesario recurrir a otros métodos para determinar W_a .

2.3.2 La ecuación de Young

Cuando se deposita una gota de líquido l sobre la superficie horizontal de un sólido s en contacto con una atmósfera compuesta por un gas v , ésta se expande adoptando la forma de casquete esférico. La descripción mejor conocida de este estado de humectación fue expresada por Young en 1805 a través de la ecuación (2.44) que lleva su nombre, según la cual

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.44)$$

donde γ_{sv} , γ_{sl} y γ_{lv} son las tensiones superficiales de las interfases sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente, y θ el ángulo de contacto que forma la gota del líquido con la superficie del material, tal y como se muestra en la Figura 2.7.

Cuando el ángulo de contacto es igual a 0° el líquido se expande completamente sobre la superficie del sólido, mientras que si el ángulo de contacto es de 180°, la gota no mojará en absoluto dicha superficie. Como criterio general, se acepta que cuando el ángulo es inferior a 90° la superficie es humectable para el líquido en cuestión, mientras que en caso contrario se dice que la superficie no es humectable para dicho líquido, correspondiéndose dichas situaciones con superficie de alta y baja energía superficial, respectivamente.

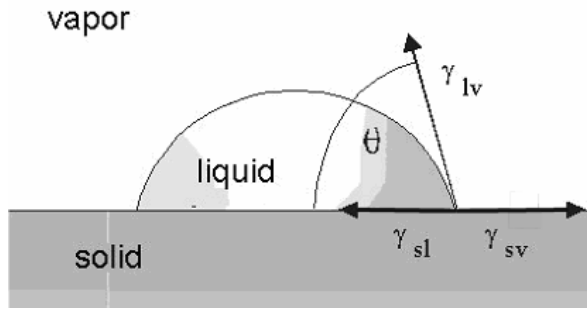


Figura 2.7. Diagrama explicativo de las tensiones superficiales representadas en la ecuación de Young.

Las superficies de alta energía, tales como los metales, óxido o cerámicas, deberían humectarse completamente ($\theta = 0^\circ$) en caso de estar perfectamente limpias y pulidas en presencia de una atmósfera inerte. No obstante, es conocido que incluso un contacto con una atmósfera que no cumpla dichas características durante un breve periodo de tiempo puede inducir modificaciones sustanciales en las propiedades de las superficies altamente energéticas.

Es habitual realizar una aproximación en la ecuación de Young consistente en eliminar los subíndices que hacen referencia a la fase gaseosa. Así, es posible aproximar $\gamma_{sv} \approx \gamma_s$ en aquellas condiciones en que la presión de extensión es suficientemente pequeña, lo cual sucede para ángulos de contacto superiores a 10° [34], que constituye una aproximación válida para la mayoría de casos. Así mismo, los estudios realizados en [35] demostraron que en la mayoría de casos la contaminación de la superficie debido a las moléculas de gas evaporadas de la gota de líquido podían ser despreciadas, permitiendo realizar la aproximación $\gamma_{lv} \approx \gamma_l$, por lo que la ecuación de Young quedaría en la forma

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos \theta \quad (2.45)$$

Combinando las ecuaciones (2.43) y (2.45), es posible escribir la relación de Young-Dupré, que relaciona las características del líquido y el sólido en cuestión

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad (2.46)$$

Conocidas las características del líquido, esta ecuación puede ser utilizada para la determinación de la energía superficial del sólido, siempre que se cuente con un modelo para calcular la energía de la interfase sólido-líquido.

2.3.3 El modelo OWRK

Basándose en la teoría de Fowkes [36], que tenía en cuenta las fuerzas de dispersión de London debidas a la interacción entre los dipolos oscilantes y los dipolos inducidos en los átomos vecinos, Owens y Wendt propusieron un modelo que ampliaba al anterior añadiendo una componente polar que tenía en cuenta la interacción entre dipolos permanentes [37], de tal forma que la energía superficial de la interfase sólido-líquido podía escribirse en la forma

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad (2.47)$$

Donde los términos γ_s^d y γ_l^d hacen referencia a la componentes dispersiva de la energía superficial del sólido y el líquido, respectivamente y γ_s^p y γ_l^p a las componentes polar de la energía superficial del sólido y el líquido, respectivamente, las cuales pueden expresarse en la siguiente forma

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.48)$$

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (2.49)$$

Sustituyendo la ecuación (2.47) en (2.46), es posible llegar a la siguiente expresión, en la que se han sustituido los parámetros característicos de la interacción sólido-líquido por otros característicos del sólido y el líquido por separado

$$\frac{\cos \theta + 1}{2} \gamma_l = \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2.50)$$

Sin embargo, podemos ver que ahora el problema de determinar la energía superficial del sólido, γ_s , requiere de la determinación de dos incógnitas, γ_s^d y γ_s^p , motivo por el cual se hace necesaria la utilización de dos o más líquidos para los cuales se conozcan sus componentes polar y dispersiva de la energía superficial, a fin de plantear un sistema de ecuaciones o realizar una regresión lineal. La Tabla 2.3 muestra algunos

valores típicos de las componentes dispersiva y polar de la energía para líquidos frecuentemente utilizados en la determinación de la energía superficial de sólidos.

Tabla 2.3. *Valores de las componentes de la energía superficial para diferentes líquidos usados típicamente en la evaluación de la energía superficial de sólidos.*

Líquido	γ_l^d (mJ/m ²)	γ_l^p (mJ/m ²)	γ_l (mJ/m ²)
Agua	21.8	51.0	72.8
Glicerol	34.0	30.0	64.0
Formamida	39.0	19.0	58.0
Etilenglicol	29.3	19.0	48.3
Etanol	18.8	2.6	22.4
Tolueno	28.5	0	28.5

2.4 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS)

La forma en la que un sólido interactúa con el entorno viene condicionada en parte por la composición química de su superficie, ya que propiedades como los efectos de la corrosión, humectabilidad o sus propiedades catalíticas y adhesivas, vienen condicionadas por la misma. Por tanto, el conocimiento de dicha composición resulta crucial para comprender cómo ésta puede condicionar las distintas aplicaciones en las que intervenga la superficie del material.

Hay que tener en cuenta que, si bien la composición de la superficie resulta muy importante, la concentración de átomos en ella es muy inferior a la contenida en el volumen del cuerpo, siendo la proporción típica entre ambos de aproximadamente 100 partes por billón. Por tanto, un método adecuado para estudiar la composición de la superficie debe poseer al menos dos características: ser muy sensible y ser capaz de diferenciar las señales provenientes de los átomos existentes en la superficie.

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) es un método que cumple las dos condiciones anteriores y que, además, permite obtener información no sólo sobre la composición atómica de la superficie, sino que, en determinados casos, permite obtener información sobre los enlaces químicos entre los elementos presentes y la distribución espacial de las posibles capas depositadas sobre la superficie.

2.4.1 Técnica de análisis mediante XPS

La espectroscopía XPS utiliza un tipo especial de fotoemisión: aquella en la que un electrón del nivel principal es emitido al interactuar con un fotón de energía en el intervalo de los rayos X. Seguidamente un espectrofotómetro de electrones analiza la energía de los fotoelectrones y los resultados se presentan, habitualmente, en una gráfica de intensidad (cuentas o cuentas por segundo) frente a la energía de los electrones.

El espectrofotómetro mide la energía cinética de los electrones, E_C , la cual a su vez depende de la energía de los fotones de rayos X empleados, E_γ , por lo cual no es directamente una propiedad intrínseca del material, sino que es la energía de enlace, E_E , la que identifica al electrón como perteneciente a un tipo de átomo y nivel energético concreto. Así mismo, es necesario tener en cuenta la función de trabajo del espectrómetro, ϕ , de tal forma que la relación entre las energías intervinientes en la realización de un espectro XPS resulta

$$E_E = E_\gamma - E_C - \phi \quad (2.51)$$

Las tres magnitudes que aparecen en el segundo miembro de la ecuación (2.51) resultan conocidas o pueden ser medidas, por lo que el cálculo de la energía de enlace de los electrones resulta automático y, en la práctica, este proceso es llevado a cabo por la electrónica del equipo.

El espectro XPS reproduce por tanto la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión, ya que en principio un fotón con una determinada energía puede extraer cualquier electrón con una energía de enlace inferior. Aquellos excitados que escapan sin pérdidas de energía contribuyen a las señales o líneas características del espectro, mientras que aquellos que son dispersados o pierden parte de su energía contribuyen al fondo del mismo. Tras la emisión de un fotoelectrón, el átomo ionizado

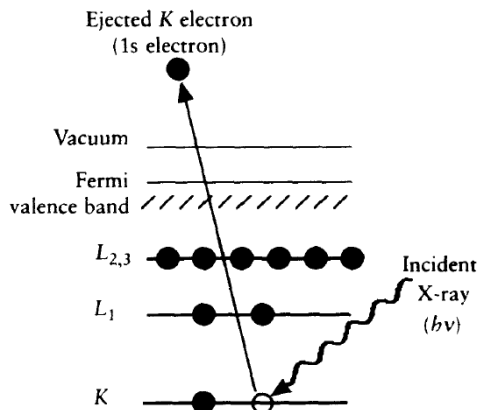


Figura 2.8. Diagrama esquemático del proceso de XPS en el que se emite un electrón 1s.

libera la energía sobrante, habitualmente emitiendo un fotón de rayos X (fluorescencia de rayos X) o emitiendo un electrón Auger. La Figura 2.9 muestra un espectro típico de una muestra de aluminio comercial.

A fin de identificar los electrones de un determinado tipo de átomo, estos suelen ser descritos utilizando sus números cuánticos. Las transiciones se designan de acuerdo con el esquema nl_j , en el que n es el número cuántico principal $n = 1,2,3\dots$, y l es el número cuántico secundario $l = 0,1,2 \dots$, aunque es habitual utilizar la notación basada en letras que hace corresponder a cada uno de los números anteriores las letras s , p d y f , tal y como se muestra en la Tabla 2.4

Tabla 2.4. Relación entre el valor del número cuántico l y la notación que designa al orbital.

Valor de l	Notación
0	s
1	p
2	d
3	f

Las líneas del espectro XPS obtenidas para orbitales con idénticos momentos angulares con números cuánticos secundarios mayores que 0 suelen dividirse en dos componentes debido al acoplo entre el momento angular y el espín del electrón. Al tener

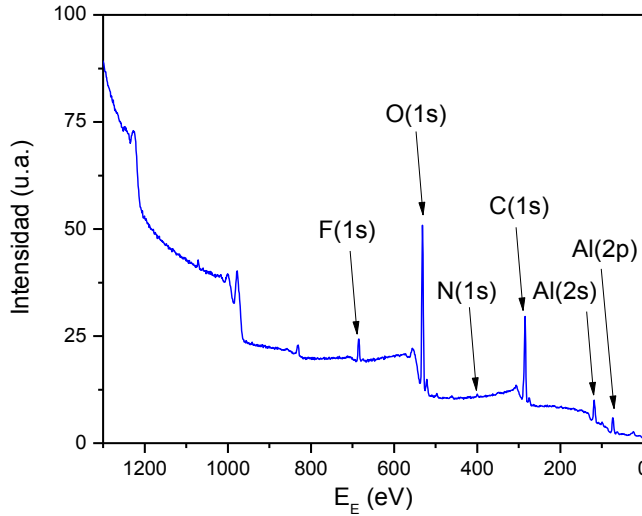


Figura 2.9. Espectro XPS de una muestra de aluminio comercial.

cada electrón dos posibles valores de espín, $s = 1/2$ y $s = -1/2$, la suma vectorial de dicho número con el número cuántico secundario l proporciona diferentes valores de $j = |l \pm s|$. La intensidad relativa de las componentes de estos dobletes formados por el acoplo espín-órbita depende de las degeneraciones relativas de cada uno de ellos, dadas por $(2j + 1)$ por lo que, por ejemplo, para un electrón en un orbital d , las intensidades relativas estarán en una proporción de 2 a 3.

La profundidad de análisis de la espectroscopía XPS está limitada por la profundidad de penetración de los fotones y varía con la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, y viene determinada por una cantidad denominada longitud de atenuación, λ , que está a su vez relacionada con el camino libre medio inelástico. Para el intervalo de interés en la espectroscopía XPS, dicha magnitud varía con la raíz cuadrada de la energía de los electrones, E_A , y entre otras relaciones, se ha propuesto la siguiente para su estimación

$$\lambda = \frac{538a_A}{E_A^2} + 0.41a_A(a_A E_A)^{0.5} \quad (2.52)$$

viniendo λ expresada en nm y siendo a_A^3 el volumen del átomo en nm³ y E_A la energía de los electrones en electronvoltios.

En general, la intensidad de electrones, I emitidos desde una profundidad d medida en la dirección normal a la superficie puede expresarse mediante la relación de Beer-Lambert, dada por

$$I = I_0 e^{-d/\lambda} \quad (2.53)$$

siendo I_0 la intensidad que emitiría un sustrato uniforme infinitamente grueso. Esta expresión puede generalizarse para electrones emitidos con un ángulo θ cualquiera medido respecto a la normal a la superficie

$$I = I_0 e^{-d/\lambda \cdot \cos \theta} \quad (2.54)$$

La Figura 2.10 muestra una representación esquemática del origen de los fotoelectrones. La expresión anterior de la ley de Beer-Lambert puede ser manipulada de diversas formas para obtener información sobre el grosor de las capas superiores y realizar un análisis no destructivo del perfil en profundidad de la superficie.

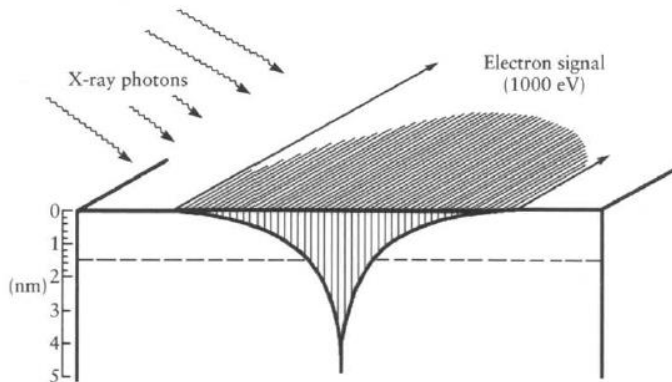


Figura 2.10. Intensidad de los electrones en función de la profundidad. La línea de puntos horizontal indica la distancia típica de la longitud de atenuación λ .

2.4.2 Análisis cuantitativo de la composición superficial

Para poder realizar una cuantificación a partir de un espectro XPS es necesario convertir las intensidades de las líneas registradas a concentraciones atómicas. Para ello hay que considerar que existen muchos factores que deben tenerse en cuenta cuando se

pretende realizar dicha cuantificación, algunos de los cuales están relacionados con el material a cuantificar, y otros relacionados con el espectrómetro utilizado.

Entre los factores relacionados con el material se encuentra la sección eficaz de emisión, que es la probabilidad de emisión de un electrón debido a su interacción con la radiación incidente, que a su vez depende del elemento en cuestión, del orbital desde el cual se emite el electrón y de la energía de la radiación de excitación. También es importante tener en cuenta la profundidad de escape de los electrones analizados, que a su vez dependen de su energía cinética y la naturaleza de la muestra.

Entre los factores relacionados con el espectrómetro se incluyen la función del espectrómetro, que es la proporción de electrones transmitidos a través del mismo en función de su energía cinética, la eficiencia del detector, que es la proporción de electrones detectada de entre los que inciden en el detector y los efectos de campos magnéticos que pueden desviar más a los electrones más rápidos que a los más lentos, motivo por el cual es habitual fabricar la cámara de análisis con mu-metal, una aleación de níquel-hierro con pequeños contenidos de cobre, molibdeno y silicio.

La intensidad, I , de una señal de fotoelectrones de un material sólido homogéneo viene dada de manera simplificada por

$$I = J\rho\sigma K\lambda \quad (2.55)$$

siendo J el flujo de fotones, ρ la concentración de átomos del sólido, σ la sección eficaz para la emisión de fotoelectrones, K un factor que engloba los parámetros instrumentales citados y λ la longitud de atenuación de los electrones en el material considerado.

La ecuación (2.55) puede ser utilizada para realizar una cuantificación directa, pero lo más habitual es determinar experimentalmente una serie de factores de sensibilidad, S_i , para cada elemento i . Dicho parámetro engloba la influencia de σ , K y λ , así como otros factores experimentales. Una vez se han calculado un conjunto de intensidades, I_i , para los elementos de interés de la superficie, es posible utilizar dichos parámetros para determinar la composición porcentual atómica de un elemento X concreto mediante la relación

$$[X](\%) = \frac{I_X S_X}{\sum_{i=1}^N I_i S_i} \quad (2.56)$$

El cálculo de la composición de la superficie mediante este método asume que la muestra en cuestión es homogénea, aunque lo más frecuente es que ese no sea el caso. No obstante, incluso en dichas circunstancias, éste método puede resultar bastante fiable si se conoce la disposición aproximada de las capas más externas del material y proporciona una valiosa información para determinar la composición de muestras de naturaleza similar.

2.5 Dispositivo experimental de creación del plasma

2.5.1 Surfaguía

El plasma objeto de estudio fue creado en tubos capilares de cuarzo de 1.25 y 3 mm de radio interno y 3.5 y 4 mm de radio externo, respectivamente, abiertos a la atmósfera por uno de sus extremos. Los gases utilizados fueron argón y nitrógeno con un 99.999% de pureza suministrados por Carburos Metálicos S.A., empleándose flujos totales de 1.00 slm, controlados por cabezas medidoras HI-TEC (Bronkhorst).

La potencia de microondas (2.45 GHz) utilizada para crear y mantener la descarga fue suministrada por un generador de microondas GMP 12kT/t (Sairem), capaz de proporcionar hasta 2000 W en modo continuo con valores desde 80 hasta 700 W de potencia incidente (P_i). Concéntrico con el tubo de descarga se dispuso otro, también de cuarzo, cuyos diámetros fueron 17 y 19 mm, respectivamente. Entre los dos tubos se hizo circular un líquido dieléctrico (α -Tetradeceno), suministrado por la compañía Air Liquide, de elevada capacidad calorífica, con el fin de refrigerar el tubo de la descarga y evitar así su deterioro [15].

La potencia se acopló a la columna de plasma a través de un dispositivo excitador tipo *surfaguía* [19], similar al descrito en apartados anteriores de esta memoria. Se dispuso de un sistema de pistones (*stubs*) para el ajuste de impedancia, lo que permitió que la potencia reflejada (P_r) no superara en ningún caso el 5% de la potencia incidente (P_i), siendo la potencia absorbida por la descarga (P_{abs}) la diferencia entre ambas. Un *tesla coil* fue utilizado como cebador, produciéndose así el número de electrones

necesarios para iniciar la descarga. A continuación fue el generador de microondas el que suministró la potencia de mantenimiento de forma continua. Un esquema del dispositivo descrito aparece representado en la Figura 2.11.

Las características de los diferentes elementos que componen el dispositivo así como las condiciones operativas utilizadas en los experimentos del laboratorio aparecen resumidas en la Tabla 2.5.

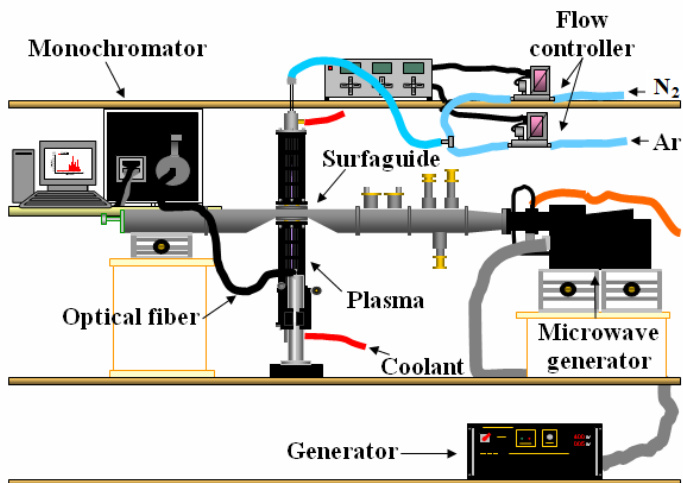


Figura 2.11. Dispositivo experimental de creación de la descarga.

La utilización del dispositivo *surfaguía* como acoplador de energía da lugar a un plasma que se extiende a ambos lados del mismo, obteniéndose así dos columnas que reciben el nombre de *columna directa* (CD) cuando el sentido de propagación de la onda de superficie y el flujo es el mismo, y *columna inversa* (CI) cuando dichos sentidos son diferentes (Figura 2.12). De esta forma, la longitud total del plasma será la suma de las longitudes de ambas columnas.

La simetría de la *surfaguía* hace que la potencia suministrada a los dos lados del excitador sea aproximadamente la misma y, en condiciones de baja presión, las longitudes de las columnas directa e inversa son iguales [38-39]. Sin embargo, a presión atmosférica no es el caso [40-41], apareciendo una pequeña diferencia entre las longitudes de ambas columnas.

Tabla 2.5 Características del dispositivo y condiciones operativas para la surfaguía.

Creación de la Descarga	
Control de flujo	IB – 31 Hi-Tec (Bronkhorst)
Generador de microondas	GMP 12 KT/t (2.45 GHz) (Sairem)
Acoplador de microondas	Surfaguía (Universidad de Montreal)
Mantenimiento de la Descarga	
Potencia incidente	80 – 700 W
Tubo de descarga de cuarzo (Radio interno, Radio Externo):	(1.25, 3.5); (3, 4)
Presión atmosférica	760 Torr
Gas plasmógeno	Ar y N ₂ (99.999% Pureza) (Carburos Metálicos S.A.)
Flujo de gas plasmógeno	1.00 slm (total)

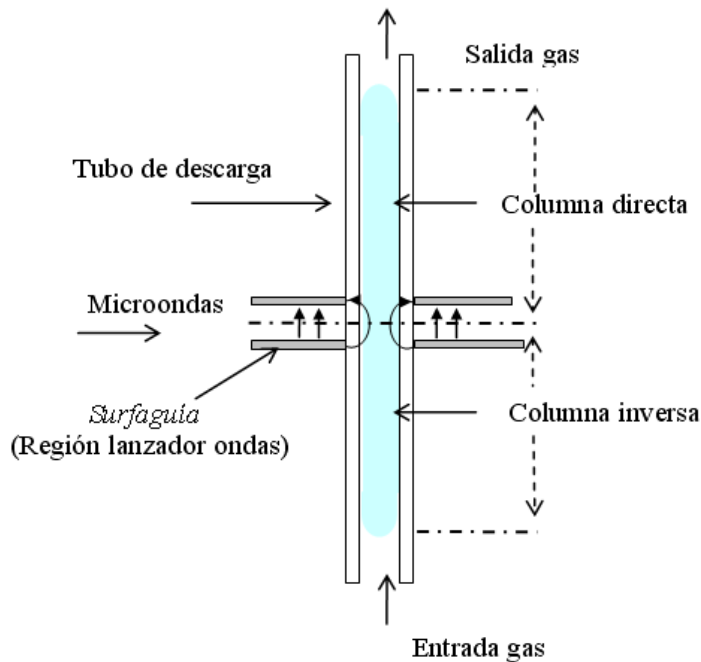


Figura 2.12. Plasma generado por surfaguía: columna directa y columna inversa.

2.5.2 Surfatrón

El plasma fue generado en un tubo capilar de cuarzo de 2 mm de radio interno y 3 mm de radio externo abierto a la atmósfera por uno de sus extremos, mientras por el otro se introducía la mezcla de gases plasmógenos. Los gases utilizados fueron argón y nitrógeno con un 99.999% de pureza suministrados por Carburos Metálicos S.A., empleándose flujos totales de 1.00 slm para Ar y variables desde un 0% a un 2% de N₂, controlados por cabezas medidoras HI-TEC (Bronkhorst).

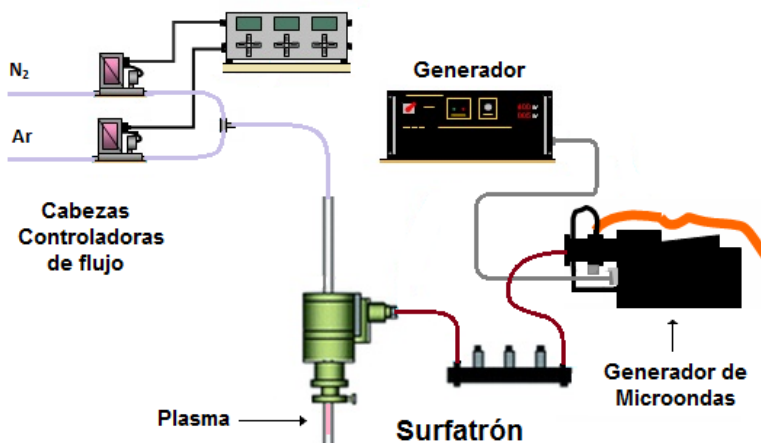


Figura 2.13. Dispositivo experimental para la creación de la descarga mediante surfatrón.

La potencia de microondas (2.45 GHz) utilizada para crear y mantener la descarga fue suministrada por un generador de microondas GMP 03 K/SM capaz de proporcionar hasta 250 W en modo continuo con valores de 150 W de potencia incidente (P_i), y se acopló a la columna de plasma a través de un dispositivo excitador tipo *surfatrón* [18] similar al descrito con anterioridad. Se dispuso de un sistema de pistones (*stubs*) para el ajuste de impedancia, lo que permitió que la potencia reflejada (P_r) no superara en ningún caso el 5% de la potencia incidente (P_i), siendo la potencia absorbida por la descarga (P_{abs}) la diferencia entre ambas. Un *tesla coil* fue utilizado como cebador, produciéndose así el número de electrones necesarios para iniciar la descarga. A continuación fue el generador de microondas el que suministró la potencia de mantenimiento de forma continua. Un esquema del dispositivo descrito aparece representado en la Figura 2.13.

Tabla 2.6. Características del dispositivo y condiciones operativas para el surfatrón.

Creación de la Descarga	
Control de flujo	IB – 31 Hi-Tec (Bronkhorst)
Generador de microondas	GMP 03 K/SM
Acoplador de microondas	Surfatrón (Universidad de Montreal)
Mantenimiento de la Descarga	
Potencia incidente	150 W
Tubo de descarga de cuarzo	(Radio interno, Radio Externo): (2,3)
Presión atmosférica	760 Torr
Gas plasmógeno	Ar y N ₂ (99.999% Pureza) (Carburos Metálicos S.A.)
Flujo de gas plasmógeno	~1 slm (total)

Las características de los diferentes elementos que componen el dispositivo así como las condiciones operativas utilizadas en los experimentos del laboratorio aparecen resumidas en la Tabla 2.6.

La utilización del dispositivo *surfatrón* como acoplador de energía da lugar a un plasma que se extiende únicamente en la dirección del flujo de gas, por lo que solo presenta una columna directa. Es justo la zona inferior del tubo la que nos interesa para el tratamiento de la superficie, ya que es ésta la zona por la que pondremos el plasma, o postdescarga en su defecto, en contacto con la superficie a tratar, y que según sea el caso, nos condicionará la forma de tratar las superficies consideradas [42].

2.6 Dispositivo de diagnosis espectroscópica

El sistema óptico de detección y adquisición de datos utilizado para la diagnosis espectroscópica está constituido por diversos componentes, los cuales aparecen representados de forma esquemática en la Figura 2.14.

La radiación emitida por la columna de plasma fue recogida por una fibra óptica de corazón de silicio de 800 μm de radio y vaina de silicona. Esta fibra se dispuso transversalmente al tubo de descarga, a una distancia fija para cada grupo de experimentos, sobre un soporte móvil que nos permitió centrarla haciendo uso de tornillos micrométricos.

A través de la fibra óptica, la radiación procedente del plasma es transportada hasta la rendija de entrada de un monocromador Jobin-Yvon (Horiba) tipo Czerny-Turner de 1 m de distancia focal, equipado con una red de difracción de 2400 líneas/mm y con una dispersión lineal típica de 0.4 nm/mm para una longitud de onda de 400 nm en el plano focal de salida y una resolución de 0.004 nm.

La intensidad de radiación fue analizada utilizando dos detectores diferentes acoplados a la salida del monocromador. Dichos detectores fueron una cámara CCD (Symphony CCD-1024x256-OPEN-STE) y un fotomultiplicador R928P, siendo el intervalo de respuesta espectral de 200-750 nm. La cámara CCD es un dispositivo de detección multicanal que permite capturar la intensidad luminosa de varias posiciones espectrales, a intervalos de 10 nm, de forma simultánea. El fotomultiplicador es un dispositivo monocanal, de forma que para cada instante recoge la intensidad luminosa para una longitud de onda concreta. De esta forma, la cámara CCD permite agilizar la toma de medidas cuando lo importante es la identificación de líneas espectrales y la intensidad de las mismas. Cuando se requiere realizar un análisis preciso de los perfiles espectrales (ensanchamientos) es necesaria la utilización del fotomultiplicador como detector de radiación.

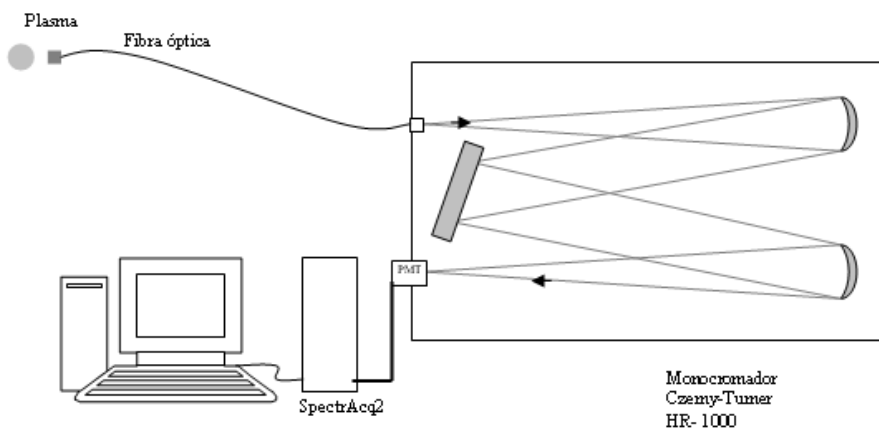


Figura 2.14 Esquema del dispositivo óptico utilizado en la detección de la radiación luminosa emitida por el plasma.

Todo el sistema se completa con una unidad SpectrACQ2 como interfaz entre el monocromador y el ordenador en el que se registran los espectros. El software de adquisición de datos (Synergy) permite la elección del detector a utilizar (cámara CCD y

fotomultiplicador), rango espectral de medida, tiempo de integración, longitud del paso en el espacio de longitud de onda, tensión de alimentación del fotomultiplicador además de funcionar, también, como convertidor analógico-digital.

Los elementos del sistema óptico (fibra óptica, red de difracción, fotomultiplicador, cámara CCD...) utilizados en el registro de las líneas espectrales no son transmisores perfectos, teniendo cada uno de ellos una eficiencia espectral propia en la transmisión de radiación, denominada *transmitancia*. La transmitancia total del sistema óptico es el producto de las transmitancias de cada uno de los elementos que lo constituyen. De ahí, que la comparación de las intensidades de emisión, procedentes de diversas regiones del espectro, requiera conocer la curva de respuesta espectral del sistema óptico, obteniéndose así el factor de corrección para cada longitud de onda. Las intensidades de las líneas de los espectros recogidos fueron corregidas utilizando la curva de respuesta del sistema óptico utilizado [36].

Referencias

- [1] F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion* (2nd Edition) New York: Plenum (1984).
- [2] J. Marec, E. Bloyet, N. Chaker, P. Leprince and P. Nghiem, *Electrical Breakdown and discharges in gases*, New York, Plenum (1983).
- [3] M. Moisan M and Z. Zakrzewski, *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, New York, Plenum (1993).
- [4] M. Moisan and J. Pelletier, *Plasma Technology, 4: Microwave Excited Plasmas*, Amsterdam, Elsevier Science B.V. (1992).
- [5] A. Granier, G. Gousset, P. Leprince and J. Marec, *Argon surface wave discharges at medium pressure. Experimental and discussions on the energy balance*. *Revue de Physique Appliquée* 22, 999-1006 (1987).
- [6] J. Margot and M. Moisan, *Characteristics of surface-wave propagation in dissipative cylindrical plasma columns*, *Journal of Plasma Physics* 49, 357-374 (1993).
- [7] C. Boisse-Laporte, A. Granier, E. Dervisevic, P. Leprince and J. Marec, *Microwave discharges produced by surface waves in argon gas*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 20, 197-203 (1987).
- [8] H. Nowakoska, Z. Zakrzewski, M. Moisan and M. Lubanski, *Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 31, 1422-1432 (1998).
- [9] J. Margot-Chaker, M. Moisan, M. Chaker, V. M.M. Glaude, P. Lauque, P. Paraszczak and G. Sauvé, *Tube diameter and wave frequency limitations when using the electromagnetic surface wave in the m=1 (dipolar) mode to sustain a plasma column*, *Journal of Applied Physics* 66, 4134-4148 (1989).
- [10] C.M. Ferreira and M. Moisan, *Microwave discharges: Fundamentals and Applications*, New York, Plenum (1993).
- [11] E. Castaños-Martínez, Y. Kabouzi, K. Makasheva and M. Moisan, *Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction*, *Physics Review E* 70, 066405 (2004).
- [12] R.S. Devoto, *Transport coefficients of ionized argon*, *Physics of Fluids* 16, 616-623 (1973).
- [13] D. Kannappan and K.T. Bose, *Transport properties of a two-temperature argon plasmas*, *Physics of Fluids* 20, 1668-1673 (1977).
- [14] A.B. Sà, *Self-consistent modelling of surface wave produced discharges at low and intermediate pressure*, Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Lisboa, 1989

- [15] Y. Kabouzi, M.D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran and C. Trassy, *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics 91, 1008-1019 (2002).
- [16] J. Muñoz and M.D. Calzada, *Experimental research on surface wave Ar-He discharges at atmospheric pressure*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 135203 (2008).
- [17] J. Muñoz, J. Margot and M.D. Calzada, *Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics 107, 083304 (2009).
- [18] M. Moisan, P. Leprince, C. Beaudry and E. Bloyet, *Perfectionnements apportés aux dispositifs d'excitation par des ondes HF d'une colonne de gaz enfermée dans un enveloppe*, Brevet France (1974).
- [19] M. Moisan, R. Etemadi and J.C. Rostaing, French Patent No. 2 762 748, European Patent No EP 0 874 537 A1.
- [20] M. Moisan, M. Chaker, Z. Zakrzewski and J. Paraszczak, *The Wave-guide surfatron – A high-power surface-wave launcher to sustain large-diameter dense-plasma columns*, Journal of Physics D: Applied Physics 20, 1356-1361 (1987).
- [21] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *New surface wave launchers for sustaining plasma columns at submicrowave frequencies (1-300 MHz)*, Review of Scientific Instruments 58, 1895-1901, (1987)
- [22] M.D. Calzada Canalejo, *Contribución al estudio de plasma producidos por microondas (MIP) en el régimen de alta presión*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1994)
- [23] M. Christova, E. Castaños-Martínez, M.D. Calzada, Y. Kabouzi, J.M. Luque and M. Moisan, *Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, Applied Spectroscopy 58, 1032-1037 (2004).
- [24] T. Hasegawa and J.D. Winefordner, *Spatially resolved rotational and vibrational temperatures of a neutral nitrogen molecule in the ICP*, Spectrochimica Acta B 42, 637-649 (1987).
- [25] M.C. García, C. Yubero, M.D. Calzada and M.P. Martínez-Jiménez, *Spectroscopic characterization of two different microwave (2.45 GHz) induced argon plasmas at atmospheric pressure*, Applied Spectroscopy. 59, 519–528 (2005).
- [26] J. Muñoz, J. Margot and M.D. Calzada, *Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics, 107, 083304 (2010).
- [27] H.R. Griem, A. C. Kolb and K.Y. Shen, U.S. Naval Res. Lab Rep. N° 5805 (1962) .
- [28] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, New York, Mc Graw Hill (1964).

- [29] H.R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, New York, Academic Press (1974).
- [30] M.A. Gigoso and V. Cardenoso, *New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics*, Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics 29, 4795-4838 (1996).
- [31] C. Yubero, M.D. Calzada and M.C. Garcia, *Using the stark broadening of the H alpha, H beta and H gamma lines for the measurement of electron density and Temperature in a Plasma at Atmospheric Pressure*, Journal of the Physical Society of Japan 74, 2249-2254 (2005).
- [32] J.M. Luque, M.D. Calzada and M. Saez., *Experimental research into the influence of ion dynamics measuring the electron density from the Stark broadening of the H_α and H_β lines*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 36 1573-1584 (2003).
- [33] C. J. Van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Decker Inc., New York: Marcel Dekker Inc. (1994).
- [34] R.J. Good, *Contact angle, wetting and adhesion: a critical review*, Journal of Adhesion Science and Technology 6, 1269-1302 (1992).
- [35] C.J. Van Oss, R.F. Giese and W. Wu, *On the Degree to which the contact angle is affected by the adsorption onto a slide of vapor molecules originating from the liquid drop*. Journal of Dispersion Science and Technology 19, 1221-1236 (1998).
- [36] F.M. Fowkes, D.C. McCarthy and M.A. Mostafa, *Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids*, Journal of Colloid and Interface Science 78, 200-206 (1980).
- [37] D. K. Owens and R. C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*, Journal of Applied Polymer Science 13, 1741-1747 (1969).
- [38] D. Czyilkowsky, M. Jasiński, J. Mizeraczyk and Z. Zakrzewski, *Argon and Neon plasma columns continuous surface wave microwave discharge at atmospheric pressure*, Czechoslovak Journal of Physics 56, B684-B689 (2006).
- [39] Y. Kabouzi, D.B. Graves, E. Castaños Martínez and M. Moisan, *Modelling of atmospheric- pressure plasma columns sustained by surface waves*, Physical Review E 75 , 010402 (2006).
- [40] J. Martínez-Aguilar, E. Castaños-Martínez, M.C. García and M.D. Calzada, *Influence of the gas flow rate on the column length and the electron density in an argon surface wave sustained discharge at atmospheric pressure*, XXVIII International Conference on Phenomena on ionized gases (ICPIG), Praga, República Checa, (2007).
- [41] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel and P. Leprince, *A waveguide-based launcher to sustain long plasma columns through the propagation of an electromagnetic surface wave*, IEEE Transactions on Plasma Science 12, 203-214 (1984).

- [42] J. Hnilica, V. Kudrle, L. Potocnakova, *Surface Treatment by Atmospheric-Pressure Surfatron Jet*, IEEE Transactions on Plasma Science 40, 1925-2930 (2012).
- [43] C. Yubero, *Calibración del Sistema Óptico de Detección de Radiación utilizado en Espectroscopia de Emisión*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Córdoba (2005).

Capítulo 3

Descargas de onda de superficie generadas con mezclas de gases Ar/He y Ar/N₂ a presión atmosférica

Con este trabajo se inicia la investigación de los plasmas de superficie Ar/N₂ generados por onda de superficie a presión atmosférica utilizando técnicas de espectroscopía de emisión. En él se realizó una comparación con plasmas del mismo tipo generados con mezclas Ar/He, estudiados previamente en el grupo de investigación. Los resultados encontrados mostraron que en ambas descargas, Ar/He y Ar/N₂, la densidad de potencia fue superior a la encontrada para un plasma de Ar puro. A partir del análisis de la radiación emitida por los plasmas y recogida en forma de espectros, se extrajo información sobre los procesos cinéticos en las descargas. Además, se observaron cambios en el aspecto externo de las descargas (filamentación y contracción), relacionados con un aumento de la conductividad térmica de las mezclas de gases consideradas en relación a la conductividad del plasma de Ar puro.

J. Muñoz, J. Bravo and M.D. Calzada,
publicado en The Open Spectroscopy Journal 3 **52-57** (2009)

3.1 Introducción

A lo largo de estos últimos años, los plasmas operados a presión atmosférica han sido objeto de una atención creciente debido a su potencial y su uso en diversas aplicaciones tales como la excitación para análisis elemental [1-3] y la esterilización de instrumental médico [4]. Para asegurar que las aplicaciones industriales y tecnológicas de los plasmas se llevan a cabo con la máxima efectividad, es necesario llegar a conocer los principales factores (parámetros) que determinan la capacidad de las descargas para inducir ciertos procesos microscópicos (cinética de la descarga). Esta capacidad depende de las densidades (poblaciones) de las diferentes especies contenidas en la descarga así como la energía disponible en las mismas (temperatura).

En particular, los plasmas inducidos por microondas (MIPs, en inglés), y especialmente las descargas mantenidas por onda de superficie (SWDs, en inglés), han demostrado ser una interesante herramienta en múltiples campos como el análisis de muestras [5], la purificación de gases nobles [6] o la esterilización [4]. En este trabajo se realiza un estudio preliminar sobre las diferencias espectroscópicas y morfológicas de descargas de onda de superficie a presión atmosférica con gases Ar/He y Ar/N₂.

3.2 Descargas de onda de superficie

En las descargas de onda de superficie, se excita una onda electromagnética en un cierto punto de la columna de plasma por medio de un lanzador de ondas y ésta se propaga principalmente por la interfase plasma–dieléctrico [7]. En estas descargas, el plasma juega un doble papel al actuar simultáneamente como un elemento que absorbe la potencia de microondas transportada por la onda y como soporte para la propagación de la onda. De esta forma, la onda de superficie crea el plasma necesario para su al tiempo que disipa la energía que transporta.

Las descargas de onda de superficie se caracterizan por una densidad electrónica decreciente a lo largo de la columna de plasma desde posiciones cercanas al excitador (zona donde la potencia de HF es aplicada) hacia el final de la descarga. Este final está determinado por una densidad electrónica particular denominada densidad crítica. Por debajo de dicho valor, la onda de superficie ya no puede propagarse debido a un aumento pronunciado del coeficiente de atenuación (descargas a baja presión) o a su baja energía,

que no permite producir nuevas ionizaciones (descargas a presión atmosférica). De esta forma, la columna de plasma muestra una longitud muy bien definida, que aumenta de sensiblemente cuando se incrementa la potencia aplicada a la descarga.

Otro parámetro importante en descargas de onda de superficie es la densidad lineal de potencia (L), definida como la potencia absorbida (P_{abs}) por unidad de longitud, la cual proporciona información sobre la energía transferida desde la onda a la descarga [8-10]. Consecuentemente, L es considerada como una estimación de la energía disponible en la descarga, dependiendo los procesos (cinética) que tienen lugar en ella de esta energía. Por otra parte, en descargas de onda de superficie, generadas con gases puros, es sabido que los electrones controlan la cinética interna del plasma (excitación/ionización) [10], mostrando su densidad una relación directa con el valor de L [9,10]. De acuerdo con los estudios teóricos sobre SWDs [8], la densidad lineal de potencia es un parámetro de modelización fundamental para determinar la estructura espacial de la columna de plasma. Desde un punto de vista experimental, el valor de L en un plasma de onda de superficie se puede obtener a partir del cociente entre la potencia absorbida (P_{abs}) por la descarga y su longitud (l) [11]. Por ello, los valores calculados de esta forma deben ser considerados como valores medios para la columna de plasma, designándose por \bar{L} .

Finalmente, estas descargas exhiben el fenómeno de contracción radial, caracterizada por un retroceso de la región del plasma desde las paredes del tubo hacia el centro del mismo. Debido a este efecto, en los plasmas de onda de superficie pueden aparecer dos o más filamentos dependiendo de las condiciones experimentales (gas del plasma y el radio del tubo de descarga) [11]. Este fenómeno puede tener efectos no deseables en algunas aplicaciones, como es el caso de las fuentes de luz de microondas [12] o los procesos de tratamiento de purificación de gases [6].

3.3 Dispositivo experimental

La Figura 3.1 muestra un diagrama esquemático de la fuente de plasma así como del sistema óptico de detección y de registro de datos a partir de las medidas de la emisión espectroscópica utilizada en la experimentación.

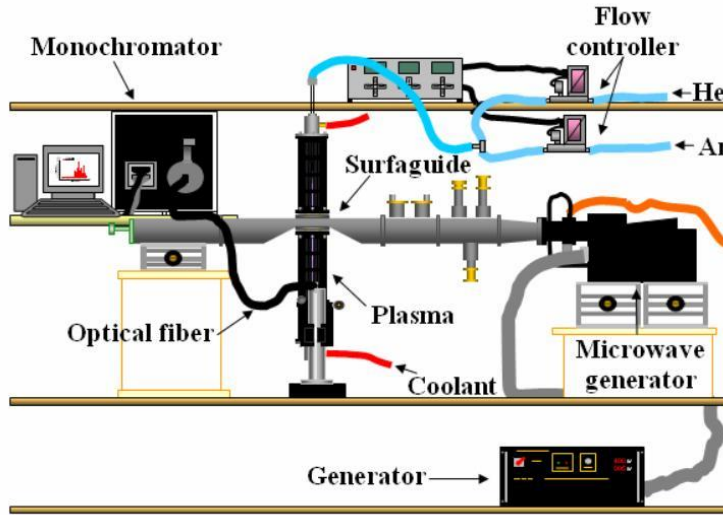


Figura 3.1. *Dispositivo experimental.*

La potencia de microondas fue proporcionada al plasma mediante un generador de microondas SAIREM 12kT/t capaz de suministrar una potencia máxima de 2000 W en modo continuo y equipado con un circulador de agua para evitar el daño debido a la potencia reflejada. La potencia fue acoplada al plasma mediante una surfaguía [13] con valores entre 100 y 400 W en modo continuo. La potencia reflejada desde el aplicador hacia el generador se mantuvo en valores inferiores al 5% de la potencia incidente mediante dos sistemas de acoplo de impedancia al lanzador de ondas.

La descarga se creó en tubos de cuarzo de diferentes radios internos (2 y 3 mm). Es conocido el hecho de que el tubo de cuarzo que contiene a la descarga puede sufrir daños para potencias aplicadas superiores a 300 W, por lo que éste fue refrigerado. Para ello, el tubo de descarga se rodeó coaxialmente con otro tubo también de cuarzo de 8.5 mm de radio interno a través de la cual se hizo circular un líquido dieléctrico refrigerante. En nuestros experimentos, la columna de plasma se extendió a ambos lados del lanzador de ondas, resultando en la aparición de dos columnas, directa e inversa [14]. La columna directa es considerada aquella en la que el flujo del gas y la propagación de la onda tienen lugar en la misma dirección y sentido, contrariamente a lo que sucede en la columna inversa.

Diversos gases de alta pureza (99.999%) Ar, He y N₂ fueron utilizados como gases plasmógenos en mezclas a diferentes proporciones. Los flujos totales empleados fueron de 0.5 y 1.0 slm, para mezclas Ar/He, y 1.0 y 2.0 slm para mezclas Ar/N₂. Los flujos totales se mantuvieron constantes para un conjunto de medidas para permitir la comparación entre descargas, y fueron medidos y controlados por controladores máxicos HI-TEC (IB 31) con diferentes límites máxicos de flujo (0.25 y 5 slm).

La radiación emitida por la descarga fue transmitida mediante una fibra óptica hasta un monocromador Jobin-Yvon-Horiba previamente calibrado en intensidad y equipado con una red de difracción holográfica de 2400 líneas/mm. Se utilizó una cámara CCD Symphony como detector de radiación. Los espectros se registraron en el intervalo de 300 a 750 nm.

Junto con los espectros, se tomaron algunas fotografías de la descarga para observar las variaciones de su morfología con los cambios en las condiciones experimentales. Debido al intenso brillo del plasma, en la toma de las fotografías se empleó un filtro para atenuar y evitar la saturación de la cámara digital.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Densidad lineal de potencia (\bar{L})

Tal y como se ha expuesto en la sección 3.2, la densidad lineal de potencia L es un parámetro muy importante en descargas generadas por onda de superficie [8-10], ya que determina en cierta forma la cantidad de energía efectivamente transferida desde el campo electromagnético a la descarga, y por lo tanto puede considerarse como la energía disponible para los diferentes procesos que tienen lugar en la misma.

Se realizó una estimación de L para ambas descargas, Ar/He y Ar/N₂, siguiendo el procedimiento indicado en la sección 3.1. Como puede observarse en la Figura 3.2, la adición tanto de He como de N₂ incrementa el valor de \bar{L} en el plasma debido a la simultánea reducción en la longitud del mismo y el incremento de la potencia necesaria para su mantenimiento. De acuerdo a los resultados obtenidos y representados en la Figura 3.2, este incremento de \bar{L} es más significativo cuando el N₂ es añadido a la descarga de Ar.

Es importante enfatizar que, para plasmas generados con gases puros, un incremento en \bar{L} está relacionado con un incremento de los procesos de excitación en la descarga y, consecuentemente, se traduce en mayores intensidades de las líneas espectrales emitidas por el plasma. Sin embargo, la adición de He o N₂ a una descarga de onda de superficie de Ar da lugar a un incremento de \bar{L} , pero también a un decrecimiento de la intensidad de las líneas emitidas por los plasmas analizados en este estudio.

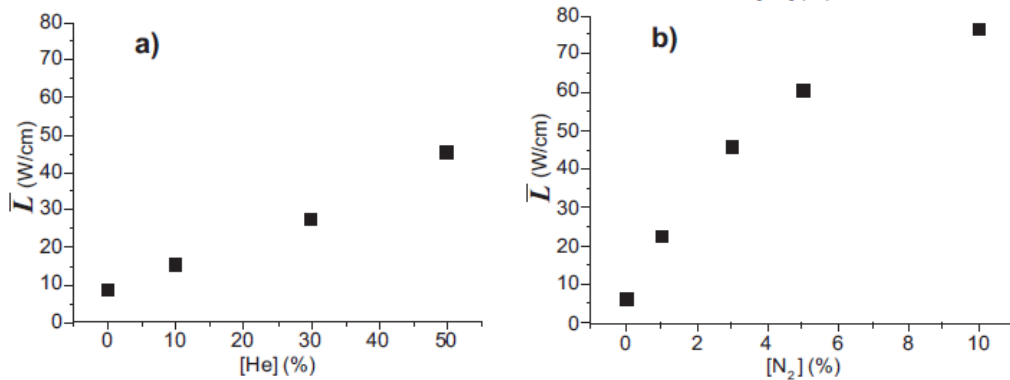


Figura 3.2. Densidad lineal de potencia estimada \bar{L} frente a concentraciones de He (a) y N₂ (b).

3.4.2 Espectroscopía de emisión atómica y molecular

En plasmas de Ar/He, cabría esperar la aparición en el espectro de algunas líneas de HeI o incluso de ArII. Sin embargo, el único efecto remarcable y observado fue el decrecimiento de la intensidad de todas las líneas de ArI, tal y como puede verse en las Figuras 3.3(a)-3.3(c).

En plasmas a presión atmosférica, los procesos de excitación e ionización se realizan por etapas, siendo el nivel metastable el nivel de partida para dichos procesos. Consecuentemente, los electrones pertenecientes al grueso de la Función de Distribución de Energía de los Electrones (EEDF, en inglés), es decir, los electrones de menor energía, participan en los procesos de excitación e ionización a partir de este nivel metaestable.

A partir de los espectros mostrado en las Figuras 3.3(a)-3.3(b), puede deducirse que la energía de gran parte de los electrones rápidos (elevada energía) de la descarga es

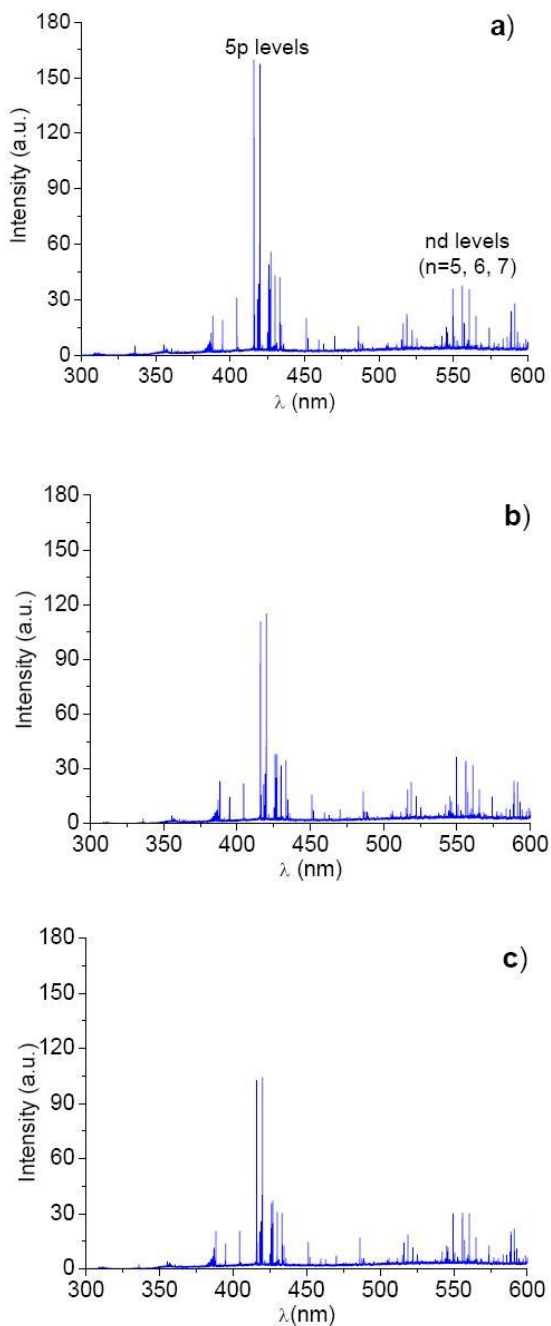


Figura 3.3. Espectros de una descarga Ar/He registrados en el intervalo 300-600 nm para diferentes concentraciones de He: (a) 0% (b) 10% y (c) 30%

inferior a 19.7 eV (Energía del estado metaestable del He) y la densidad de átomos de He en estado metaestable ha de ser inferior a la de átomos de Ar en dicho estado (11.6 eV). Por otra parte, es conocido el hecho de que la sección eficaz efectiva para la transferencia de la cantidad de movimiento del He es mayor que la del Ar para un amplio rango de temperaturas electrónicas [15,16]. Consecuentemente, la energía de la descarga se pierde, parcialmente, en colisiones elásticas de los electrones con los átomos de He, sin dar lugar a la excitación de los mismos. Como resultado global, la energía disponible para la excitación e ionización del Ar disminuye y la secuencia de excitación/ionización para sus átomos se ve modificada, resultando en una menor cantidad de átomos de Ar excitados.

Por otra parte, cuando se añade N₂ a la descarga, aparecen nuevas especies incluso a concentraciones de N₂ tan bajas como un 1%. Estas nuevas especies corresponden a bandas moleculares de moléculas de nitrógeno excitadas (N_2^*) e iones moleculares (N_2^+) así como otras bandas pertenecientes a excímeros tales como CN. En la Tabla 3.1 aparecen resumidas las emisiones moleculares encontradas cuando se analizan los espectros mostrados en las Figuras 3.4(a)-3.4(c).

Tabla 3.1. Bandas moleculares observadas en los espectros de las mezclas Ar/N₂.

Especies	Transición	Intervalo espectral (nm)
N_2^*	$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$ Primer Sistema Positivo	503-730
	$N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ Segundo Sistema Positivo	330-500
N_2^+	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ Primer Sistema Negativo	380-392 420-428
	$CN(B^2\Pi) \rightarrow CN(A^2\Sigma)$ Sistema Violeta	335-360 373-389

La Tabla 3.2 muestra las energías para los diferentes estados correspondientes a la molécula N₂ y al ión N₂⁺. Contrariamente a lo que sucede en mezclas Ar/He, algunas reacciones entre el Ar y el N₂ son energéticamente favorables, particularmente las reacciones (3.1) y (3.2) correspondientes a la excitación Penning y a la transferencia de carga, respectivamente [17, 18].

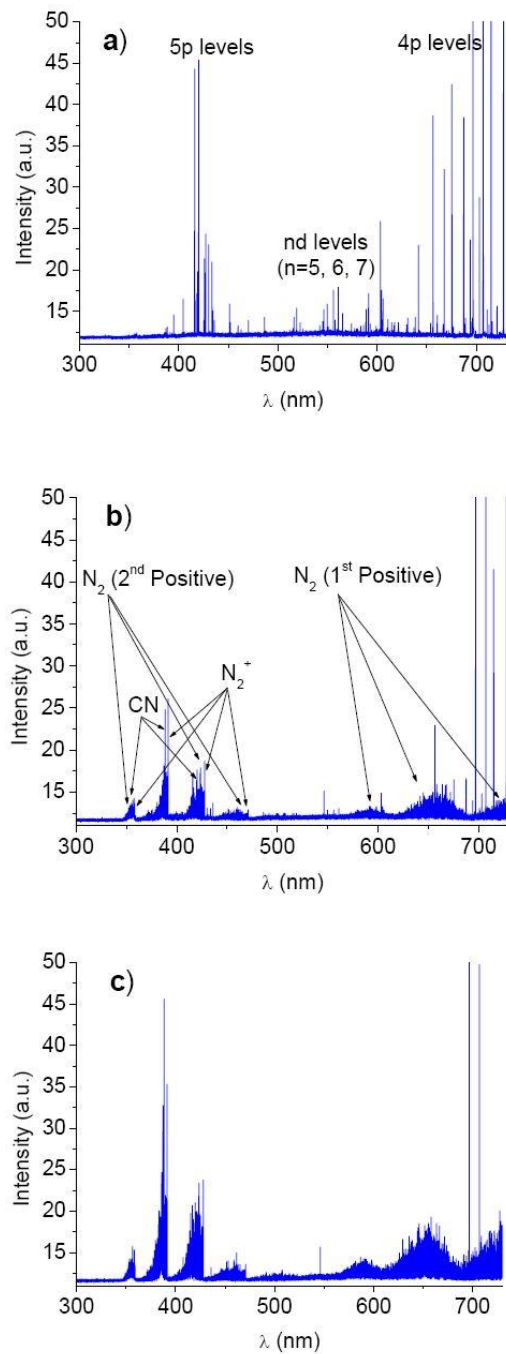
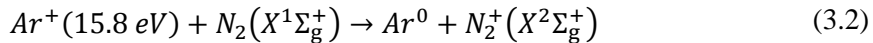
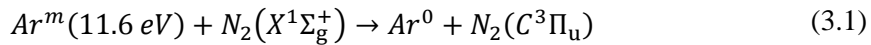


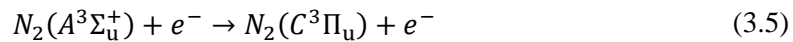
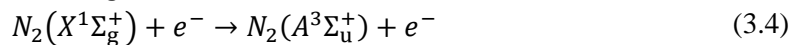
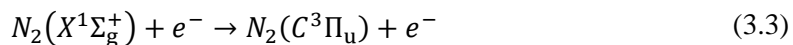
Figura 3.4. Espectros de una descarga Ar/N₂ registrados en el intervalo 300-600 nm para diferentes concentraciones de N₂: (a) 0% (b) 1% y (c) 5%.

Tabla 3.2. Listado de las energías de los estados excitados de la molécula N₂ y del ión molecular N₂⁺.

Especies	Energía de Excitación (eV)
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺)	6.17
N ₂ (B ³ Π _g)	7.35
N ₂ (C ³ Π _u)	11.03
N ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺)	15.58
N ₂ ⁺ (A ² Π _u)	16.73
N ₂ ⁺ (B ² Σ _u ⁺)	18.75
N ₂ ⁺ (D ² Π _g)	22.00



Además, es posible alcanzar otros estados excitados intermedios mediante colisión directa con electrones o a través de etapas siguiendo las reacciones (3.3), (3.4) y (3.5) [19,20].



En las descargas de Ar/N₂, las reacciones de transferencia de carga (3.2), así como aquellas que por impacto electrónico llevan a estados excitados de la molécula N₂ (reacciones (3.3) a (3.5)), no contribuyen a una pérdida neta de electrones. Sin embargo, estas últimas implican una pérdida parcial de energía en la Función de Distribución de Energía de los Electrones (EEDF). Particularmente, la reacción (3.1) implica un decrecimiento en la densidad de metaestables del Ar y, consecuentemente, de la densidad de los niveles excitados superiores. Adicionalmente, una parte de la energía absorbida por la descarga pasa a ser almacenada en los estados vibracionales de la molécula N₂.

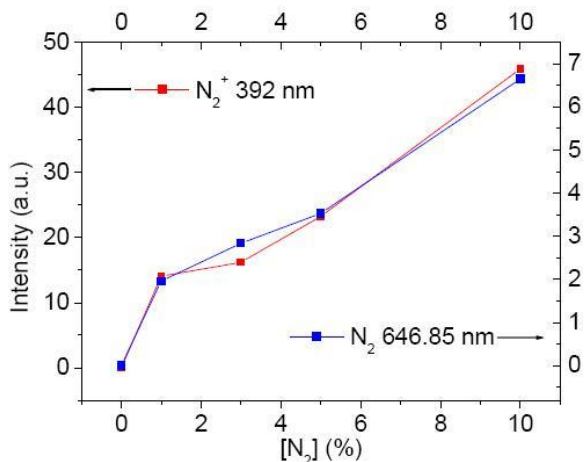


Figura 3.5. Variación de la intensidad, con la concentración de N₂, de las cabezas de banda 392.4 y 646.9 nm del Primer Sistema Positivo del N₂ y Primer Sistema Negativo de N₂⁺, respectivamente.

El hecho anterior se ilustra en las Figuras 3.5 y 3.6. Cuando la concentración de nitrógeno en la descarga aumenta de un 0 a un 10%, las intensidades de emisión de las cabezas de banda de N₂ (Primer Sistema Positivo) y N₂⁺ (Primer Sistema Negativo) se incrementan como resultado del aumento en la población de las especies N₂(B³Π_g) y N₂⁺(B²Σ_u⁺), respectivamente, mientras que la intensidad de la línea del Ar 727.7 nm decrece bruscamente.

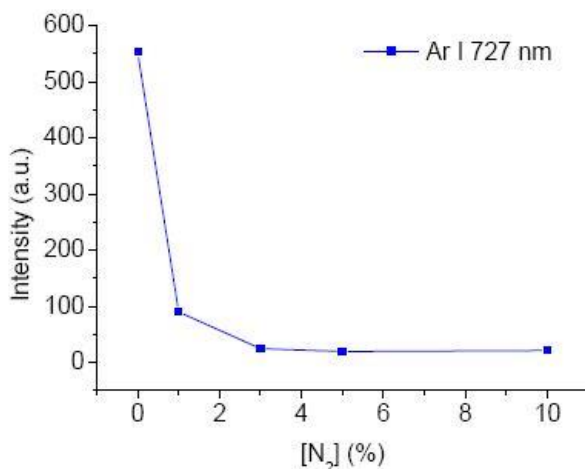
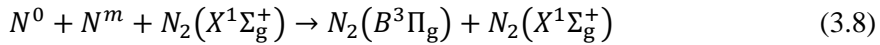
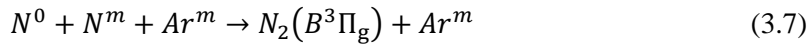


Figura 3.6. Variación de la intensidad de la línea 727.7 nm del Ar con la concentración de N₂.

En descargas Ar/N₂, también ha sido observada la emisión del Segundo Sistema Positivo del N₂ ($N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$) [21,22]. Sin embargo, en nuestro caso este no se ha podido distinguir claramente debido a la superposición del Primer Sistema Negativo de N_2^+ , cuya intensidad fue superior en todos los casos. Esta diferencia en la intensidad relativa del Segundo Sistema Positivo y Primer Sistema Positivo del nitrógeno sugiere que los iones moleculares en los estados electrónicos excitados $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$ y $D^2\Pi_g$ pueden tomar parte en reacciones de recombinación disociativa que llevan a la formación de átomos de nitrógeno en estado metatestable, tal y como muestra la reacción (3.6); y, a partir de dicho estado metaestable, contribuir a la formación del estado $B^3\Pi_g$ de la molécula de nitrógeno a través de las reacciones (3.7) y 3.(8) [23].



Finalmente, dado que ninguna de las impurezas en el gas utilizado para la generación de la descarga contiene dímeros CN, puede afirmarse que en el plasma se producen átomos libres de nitrógeno por descomposición de las moléculas de nitrógeno en la mezcla Ar/N₂, aunque no se hayan detectado líneas atómicas de este elemento en los espectros registrados.

3.4.3 Morfología de la descarga y contracción

Un efecto de la introducción de He en la descarga es la desaparición de la contracción y filamentación del mismo (Figura 3.7). Los filamentos que aparecen en la columna inversa desaparecen a medida que la concentración de He se va incrementando hasta un 30%. Simultáneamente, puede observarse como la columna se ensancha suavemente para llenar la sección total del tubo de descarga. Ambos fenómenos son una consecuencia del incremento de la conductividad térmica de la descarga por la adición de He [11].

De manera similar, la adición de nitrógeno a la descarga tiene el mismo efecto sobre la contracción y la filamentación que la adición de He (Figura 3.8), también debido a un incremento en la conductividad térmica del plasma. Además, puede observarse otra

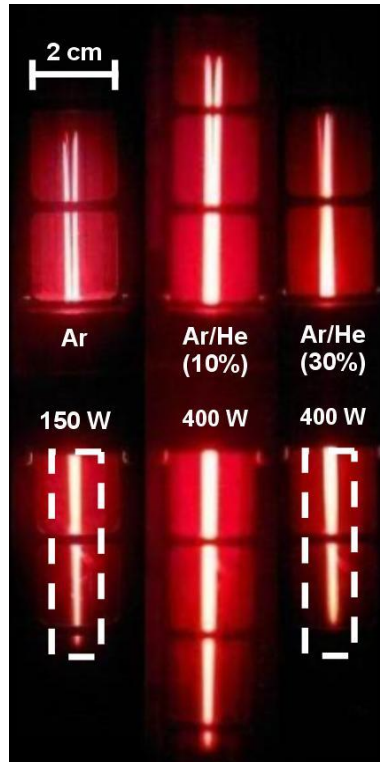


Figura 3.7. Fotografías correspondientes a descargas de onda de superficie generadas con diferentes mezclas Ar/He.

consecuencia sobre el aspecto externo de la descarga, como es la aparición de dos zonas en el tubo que contiene a la descarga, incluso a concentraciones de N₂ tan bajas como un 1% en la mezcla Ar/N₂. La primera de dichas zonas es brillante, correspondiendo a la propia descarga, mientras que la segunda, mucho más difusa, corresponde a la postdescarga, en la cual puede detectarse la emisión de radiación en los espectros registrados por moléculas de nitrógeno de larga vida media.

3.5 Conclusiones

A partir del estudio de los espectros emitidos por descargas de Ar/He y Ar/N₂ con concentraciones máximas del 30% de He y 10% de N₂, respectivamente, ha sido posible establecer diferencias entre los mecanismos de excitación en plasmas de onda de superficie generados con ambas mezclas.

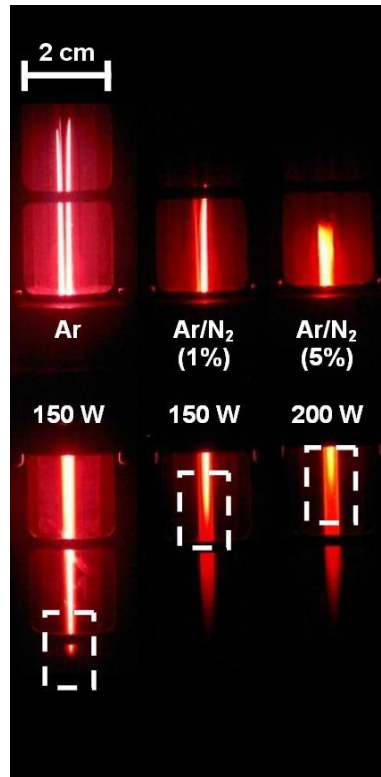


Figura 3.8. Fotografías correspondientes a descargas de onda de superficie generadas con diferentes mezclas Ar/N₂.

En descargas Ar/He, se ha podido ver que los átomos de He actúan como un sumidero de energía para la EEDF a través de colisiones elásticas con las especies del plasma debido a su elevada sección eficaz de colisión para la transferencia de la cantidad de movimiento, perturbando la cadena de excitación/ionización de los átomos de Ar.

Por otra parte, el papel de las moléculas de nitrógeno en descargas de onda de superficie Ar/N₂ es muy diferente. Debido a la existencia de moléculas excitadas en estados con energía inferior a la de los átomos metaestables del Ar y cercanos a las energías típicas de los electrones de la EEDF, las moléculas de nitrógeno son excitadas de manera efectiva por excitación Penning y transferencia de carga a través de colisiones elásticas con los electrones.

La desaparición de la contracción y filamentación de la descarga ha sido observada para ambas descargas, Ar/He y Ar/N₂, con el incremento en la proporción de ambos gases en sus respectivas mezclas, indicando un incremento en la conductividad térmica de las descargas.

Referencias

- [1] A. Montaser, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. 2nd ed. New York VCH (1992).
- [2] K. Wagatsuma, *Emission characteristics of mixed gas plasmas in low-pressure glow discharges*, *Spectrochimica Acta B* 56, 465-486 (2001).
- [3] F. Sun and R.E. Sturgeon, *Furnace atomization plasma emission spectrometry with He/Ar mixed gas plasmas*, *Spectrochimica Acta B* 54, 2121–2141 (1999).
- [4] B.J. Gómez, S.P. Brühl, G. Sanchez, J.N. Feugeas and A. Ricard, *The time variations of N-2 active species in pulsed N-2-H-2 DC discharges*, *Journal of Physics D* 32, 1239–1242 (1999).
- [5] M. Moisan, J. Barbeau, M.C. Crevier, J. Pelletier, N. Phillip and B. Saoudi, *Plasma Sterilization. Methods Mechanisms*, *Pure and Applied Chemistry* 73, 349–358 (2002).
- [6] K.C. Tran, C. Lauzon, R. Sing and J. Hubert, *Non-metal atomic emission spectrometry in helium surface-wave sustained plasmas at 40 and 2450 MHz*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 507-513 (1998).
- [7] Y. Kabouzi, M. Moisan, J.C. Rostaing, C. Trassy, D. Guerin, D. Keroack and Z. Zakrzewski, *Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure*, *Journal of Applied Physics* 93, 9483–9496 (2003).
- [8] Z. Zakrzewski, M. Moisan and G. Sauvé. *Microwave Excited Plasmas*. Amsterdam: Elsevier; (1992).
- [9] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan and M. Lubánski, *Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes*, *Journal of Physics D* 31, 1422–1432 (1998).
- [10] M.D. Calzada, M. Sáez and M.C. García, *Characterization and study of the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge*, *Journal of Applied Physics* 88, 34–39 (2000).
- [11] M.D. Calzada, M.C. García, J.M. Luque and I. Santiago, *Influence of the thermodynamic state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure*, *Journal of Applied Physics* 92, 2269-2275 (2002).
- [12] Y. Kabouzi, M.D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran and C. Trassy, *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*, *Journal of Applied Physics* 91, 1008–1019 (2002).
- [13] J. Kudela, I. Odrobina and M. Kando, *High-speed camera study of the surface wave discharge propagation in xenon*, *Japanese Journal of Applied Physics* 37, 4169–4176 (1998).

- [14] M. Moisan, E. Etemadi and J.C. Rostaing, French Patent No. 2 762 748 (1998), European Patent No EP 0 874 537 A1 (1998).
- [15] J. Martínez-Aguilar, E. Castaños-Martínez, M.C. García, M.D. Calzada, Proc. on the XXVIII Internacional Conference on Plasma and Ionized Gases, Prague, Czech Republic (2007).
- [16] Z. Zakrzewski and M. Moisan, *Plasma sources using long linear microwave field applicators – main features, classification and modelling*, Plasma Sources Science and Technology 4, 379–397 (1995).
- [17] J. Berndt, K.M. Makasheva, H. Schlüter and A. Shivarova, *Wave-sustained discharges in helium-argon gas mixtures*, Journal of Applied Physics 92, 6461-6470 (2002).
- [18] I. Koleva, A. Shivarova, K. Makasheva and H. Schlüter, *On line-ratio analysis for helium-argon microwave discharges*, Journal of Applied Physics 97, 043302 (2005).
- [19] A. Sainz, PhD Thesis, Universidad de Córdoba (Spain) (2006).
- [20] G.G. Raju, *Gaseous Electronics: Theory and Practice*, Boca Ratón: Taylor & Francis; (2006).
- [21] L. Petitjean and A. Ricard, *Emission-spectroscopy study of N-2-H-2 glow-discharge for metal-surface nitriding*, Journal of Physics D: Applied Physics 17, 919-929 (1984).
- [22] A. Qayyum, S. Zeb, S. Ali, A. Waheed and M. Zakaullah, *Optical emission spectroscopy of abnormal glow region in nitrogen plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 25, 551-564 (2005).
- [23] A. Ricard, *Reactive Plasmas*. Paris : Société Française du Vide (1996).
- [24] E. Tatarova, F.M. Dias, J. Henriques, C.M. Ferreira, *Large-scale Ar and N₂-Ar microwave plasma sources*, Journal of Physics D: Applied Physics 39, 2747-53 (2006).
- [25] A. Ricard, T. Czerwiec, T. Belmonte, S. Bockel and H. Michel, *Detection by emission spectroscopy of active species in plasma-surface processes*, Thin Solid Film 341, 1-8 (1999).
- [26] A. Qayyum, S. Zeb, M.A. Naveed, N.U. Rehman, S.A. Ghauri and M. Zakaullah, *Optical emission spectroscopy of Ar-N₂ mixture plasma*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 107, 361-371 (2007).
- [27] A. Ricard, J. Deschamps, J.L. Godard, L. Falk and H. Michel, *Nitrogen-atoms in Ar-N₂ flowing microwave discharges for steel surface nitriding*, Materials Science and Engineering A 139, 9-14 (1991).

Capítulo 4

Caracterización espectroscópica de descargas de onda de superficie argón-nitrógeno en tubos dieléctricos a presión atmosférica

La influencia de la adición de nitrógeno (hasta un 10%) a una descarga de argón producida por una onda de superficie a presión atmosférica ha sido estudiada por medio de técnicas espectroscópicas. La introducción de nitrógeno da como resultado un incremento significativo de la temperatura del gas, desde 2000 hasta 4000 K, y una reducción drástica de la densidad electrónica, de 10^{14} a 10^{13} cm⁻³. Estas variaciones tienen lugar junto con la desaparición de la contracción de la descarga y la aparición de una zona difusa y menos brillante (*postdescarga*) en la zona posterior a la ocupada por el plasma. Las modificaciones de la cinética de la descarga provocan un descenso significativo de la densidad de estados excitados del argón debido a la presencia de nitrógeno, lo que ha sido discutido a partir del análisis de los espectros emitidos por la descarga y un modelo cinético simplificado, mostrando la relevancia de las especies del argón en las reacciones de excitación Penning y de transferencia de carga con las especies del nitrógeno.

J.A. Bravo, R. Rincón, J. Muñoz, A. Benítez and M.D. Calzada,
publicado en Plasma Chemistry and Plasma Processing 35 **993-1014** (2015)

4.1 Introducción

Los plasmas han demostrado ser muy útiles en aplicaciones científicas orientadas al tratamiento de la superficie de materiales. Sin embargo, en algunos casos, este tratamiento puede dar lugar a daños no deseables en la superficie de los mismos. Al objeto de evitar estos efectos, Helix [1] propuso utilizar la región fuera del plasma (posterior al mismo), denominada *plasma remoto* o *postdescarga*. En esta región, la densidad de partículas cargadas es muy baja, aunque existe una cantidad importante de moléculas, radicales o átomos en niveles excitados de larga vida (metaestables). Estas especies excitadas son creadas en el plasma y transportadas hacia la postdescarga y son capaces de inducir reacciones químicas útiles para el tratamiento de materiales. Además, la baja temperatura de la postdescarga comparada con la del plasma, permite tratar materiales que podrían verse dañados por altas temperaturas.

No obstante, el éxito de la utilización del plasma en el tratamiento superficial de materiales depende de diversos parámetros, incluyendo entre otros la composición del gas plasmógeno, la geometría y la electrodinámica de la descarga y la potencia aplicada para crear el plasma. Todos estos parámetros afectan a la cantidad de energía disponible en la descarga, tanto a través de la temperatura electrónica como de la temperatura del gas, así como a la capacidad del mismo para generar especies activas específicas para cada tipo de aplicación.

En relación con la composición del gas, los plasmas en los que el gas plasmógeno es una mezcla de argón-nitrógeno han sido utilizados con éxito en la deposición de láminas delgadas [2-4], la modificación de superficies del material [5-6] y la síntesis de películas de nitruros [7]. Sin embargo, la mayoría de estas aplicaciones han sido desarrolladas para trabajar en régimen de presión reducida lo que dificulta su implementación a escala industrial al requerir el uso de bombas de vacío, conllevando también un mayor coste económico.

Entre las diferentes fuentes de plasma que pueden ser utilizadas para crear y mantener plasmas a presión atmosférica con mezclas Ar-N₂, las descargas producidas por onda de superficie (surface wave discharges, SWDs en inglés) se caracterizan por su flexibilidad operacional en términos de presión, frecuencia y composición del gas. En los SWDs, una columna de plasma es generada en el interior de un tubo dieléctrico extendiéndose fuera del aplicador del campo electromagnético, de forma que la longitud

de la columna se ve incrementada por un aumento de la potencia absorbida, siendo una característica específica de este tipo de plasma de microondas. Esta propiedad también permite controlar el tiempo de residencia de las moléculas y átomos que constituyen el gas del plasma, lo que permite incrementar el control sobre los procesos de excitación y disociación de las moléculas de nitrógeno.

Previamente a nuestro trabajo, se han realizado diversos estudios fundamentales, tanto teóricos como experimentales, para caracterizar exhaustivamente descargas Ar-N₂ producidas por una onda de superficie, especialmente a presiones reducidas [8-9]. Más recientemente, la necesidad de comprender el comportamiento de descargas a presión atmosférica ha llevado a la investigación de estas descargas en dicho régimen de presión [10-15]. Entre estas investigaciones destaca un estudio profundo y riguroso de las descargas argón-nitrógeno a presión atmosférica, donde los resultados experimentales se ajustaron con los obtenidos para un modelo de una antorcha creada por una onda de superficie [12-13]. Sin embargo, este estudio sólo se realizó para una mezcla que contenía un 20% de nitrógeno en el gas plasmógeno.

En el presente estudio, se ha llevado a cabo la caracterización de una descarga de onda de superficie generada con mezclas Ar-N₂ a presión atmosférica. Con el objetivo de obtener una mayor información del comportamiento de las descargas de Ar-N₂, se midieron diversos parámetros macroscópicos de interés, como la densidad de potencia, densidad electrónica y temperatura del gas. También se desarrolló un modelo cinético simplificado para comprender algunos de los mecanismos de excitación/ionización de estos plasmas. Con este estudio, se ha tratado de contribuir a un conocimiento más completo de las descargas de onda de superficie generadas con mezclas Ar-N₂ para concentraciones de N₂ inferiores a un 10%, que son la más frecuentemente utilizadas en el tratamiento de superficies mediante plasmas.

4.2 Dispositivo experimental

Los plasmas objeto de estudio fueron creados utilizando una surfaguía [16] como dispositivo acoplador de energía, dando lugar a plasmas producidos por onda de superficie a presión atmosférica. El plasma creado por medio de este acoplador se extiende a ambos lados del lanzador de ondas, dando lugar a la aparición de una columna

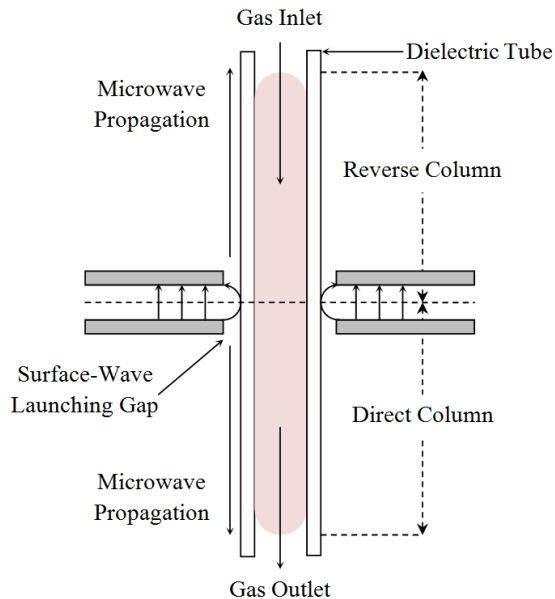


Figura 4.1. Representación esquemática de las columnas directa e inversa.

directa y una columna inversa [17], de forma que la primera se caracteriza porque el flujo del gas y la propagación de la onda electromagnética tienen lugar en la misma dirección, contrariamente a lo que sucede en la columna inversa (Figura 4.1).

Se utilizó un generador SAIREM GMP kG/D para suministrar potencia de microondas (2.45 GHz) a la descarga. Este generador puede suministrar hasta un máximo de 2000 W de potencia en modo continuo y se encuentra equipado con un circulador de agua para su refrigeración, evitando así el posible daño al generador debido a la potencia reflejada. En la investigación realizada, la potencia incidente (P_i) varió entre 80 y 700 W y se utilizaron dos sistemas de acoplo de impedancia (pistón cortocircuito y triple *stub*) para minimizar la potencia reflejada (P_r) desde el acoplador al generador, siendo dicha potencia inferior a un 5% de la potencia incidente en todos los casos.

El plasma se generó en diferentes tubos de cuarzo utilizando argón y nitrógeno como gases plasmógenos, con una pureza del 99.999%. En los experimentos, se utilizaron diferentes mezclas argón-nitrógeno (Ar-N₂), cuya composición fue controlada por un conjunto de controladores máscicos de flujo de la compañía Bronkhorst, manteniendo un flujo total constante de 1 slm (litro estándar por minuto). Un primer grupo de

experimentos, con concentraciones de nitrógeno hasta un 3% V/V (porcentaje en volumen, denotado simplemente por % de aquí en adelante), fueron llevados a cabo utilizando un tubo de 1.25 mm de radio interno. Sin embargo, para cantidades de nitrógeno superiores al 3% y hasta un 10%, la integridad física del tubo se ve comprometida debido a las elevadas potencias que son necesarias para mantener la descarga, el incremento de la temperatura del gas y la desaparición de la contracción radial del plasma (véanse los siguientes apartados). Consecuentemente, se realizó un segundo grupo de experimentos utilizando un tubo de 3 mm de radio interno, el cual se rodeó por un sistema de refrigeración. Una descripción completa de este sistema de refrigeración puede consultarse en [18].

La capacidad del plasma para inducir reacciones de excitación, ionización y disociación de las moléculas de nitrógeno fue analizada mediante la radiación emitida por la descarga. Esta radiación fue captada perpendicularmente al tubo de descarga usando una fibra óptica (PCS 1000) con corazón de silicio de 1000 ± 40 μm de diámetro y guiada hasta la rendija de entrada de un monocromador Czerny-Turner (Jobin-Yvon Horiba), previamente calibrado en intensidad, con una distancia focal de 1 metro y una red holográfica de 2400 líneas/mm. Un fotomultiplicador Hamamatsu R928P (PMT) y una cámara CCD (Symphony, 1024×256 OPEN-STE) fueron utilizados como detectores de radiación. Los espectros registrados proporcionaron información sobre las diferentes especies existentes en el plasma, así como sobre el valor de la temperatura del gas (cámara CCD) y la densidad electrónica (PMT). Para poder comparar los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados, los espectros emitidos por el plasma en el intervalo de 200-750 nm fueron registrados a 1 cm medido desde el final de la columna de plasma en todos los casos.

4.3 Morfología de la descarga

Cuando se introduce una cierta cantidad de un segundo gas en un plasma de argón, se produce una variación en su morfología. Si el gas añadido tiene una energía de ionización superior, será necesario utilizar una mayor potencia para mantener la descarga en comparación con la situación previa, lo que en el caso particular de los plasmas de onda de superficie se traduce en un acortamiento de la columna de plasma, tal y como se ha observado previamente en el caso de plasmas generados con mezclas de Ar-He y Ar-Ne [19,20].

Cuando se añade un gas molecular como el nitrógeno al gas utilizado para crear la descarga, también se observa un acortamiento de la longitud del plasma tal y como sucede en mezclas Ar-He y Ar-Ne. Sin embargo, se observa también un cambio importante y específico tras la introducción de nitrógeno: la aparición de una zona difusa tras la columna directa, la cual no puede ser considerada como una región del plasma, y que recibe el nombre de *plasma remoto*, *afterglow* o *postdescarga* [1]. Esta zona se encuentra muy débilmente ionizada o incluso puede ser un medio en el que no existan cargas, por lo que el tipo de reacciones que pueden tener lugar en esta postdescarga son más restrictivas que las que pueden tener lugar en la descarga, donde los electrones juegan un papel fundamental en la cinética interna.

En plasmas generados con mezclas Ar-N₂ es posible observar diferentes postdescargas: postdescarga naranja, la bien conocida Lewis-Rayleigh (amarilla), postdescarga rosa, postdescarga azul y postdescarga verde. Aunque tanto en las postdescargas naranja y Lewis-Rayleigh puede encontrarse la emisión del primer sistema positivo del nitrógeno, la distribución de niveles vibracionales es diferente [21]. En nuestro caso, la postdescarga observada fue la postdescarga naranja. En ella, los espectros [14,21] muestran la presencia de emisiones en la zona naranja-infrarroja (500-1000 nm) y en la región UV (230-340 nm). Estas emisiones son debidas al primer sistema positivo del nitrógeno y a la banda Vegard-Kaplan, respectivamente. La existencia de esta zona muestra que la descarga de Ar-N₂ puede ser utilizada para generar especies activas que pueden ser utilizadas para el tratamiento remoto de superficies [10,14,22].

En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestran fotografías correspondientes a descargas Ar-N₂ generadas utilizando una surfaguía como dispositivo acoplador de energía al plasma. Estas fotografías fueron tomadas utilizando una cámara digital Casio Exilim (EXFH20). Como puede observarse, tanto la columna directa como la columna inversa experimentan un acortamiento de su longitud tras la introducción de diferentes porcentajes de nitrógeno. Además, desaparecen los típicos filamentos observados en la columna inversa (contracción radial del plasma), que pueden observarse en plasmas de Ar puro [24]. Las longitudes de la descarga y la posdescarga fueron medidas teniendo en cuenta solo la parte visible de cada una de ellas para su comparación.

La Figura 4.2 muestra fotografías de descargas Ar-N₂ generadas con 200 W en todos los casos. En esta figura, la adición de pequeñas cantidades de N₂ (en porcentaje) a una descarga de Ar puro lleva a una notable reducción de la longitud de la columna de

plasma y a la aparición de una postdescarga, cuya longitud se hace significativamente mayor que la de la descarga a medida que aumenta la cantidad de nitrógeno añadido al plasma de Ar (Tabla 1). Sin embargo, concentraciones de N₂ superiores al 1% dan lugar a un drástico acortamiento de la descarga (Figura 4.2(e)) y, entonces, el plasma muestra una morfología similar a la de un plasma de nitrógeno puro. Esto puede atribuirse a un importante decrecimiento de la densidad de átomos metaestables de Ar en la descarga y, consecuentemente, a una cinética del plasma dominada por las especies del nitrógeno (ver

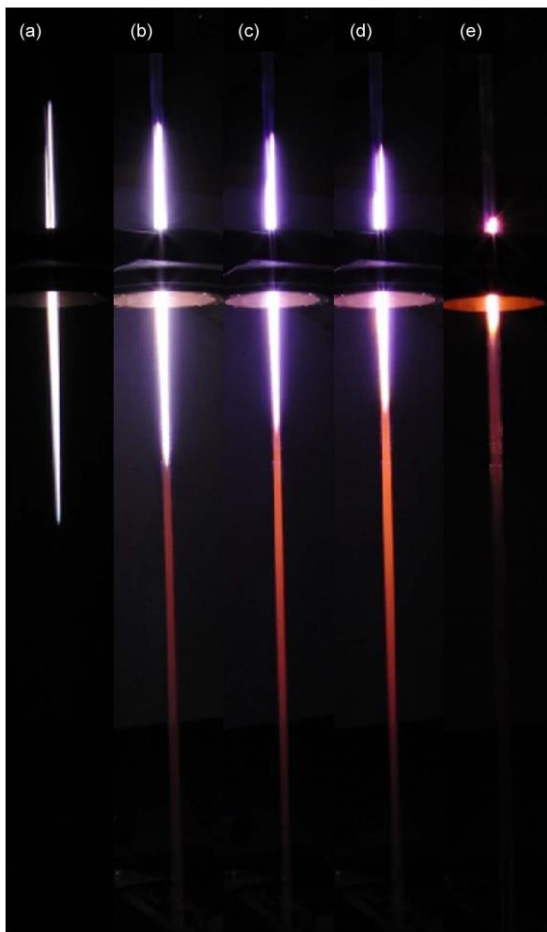


Figura 4.2. Aspecto externo de la descarga para diferentes condiciones experimentales: $P = 250$ W; Flujo total de gas = 2.5 slm. (a) $[N_2] = 0\%$. (b) $[N_2] = 0.2\%$. (c) $[N_2] = 0.4\%$. (d) $[N_2] = 0.6\%$. (e) $[N_2] = 2.6\%$. Tiempo de exposición = 1 s [23].

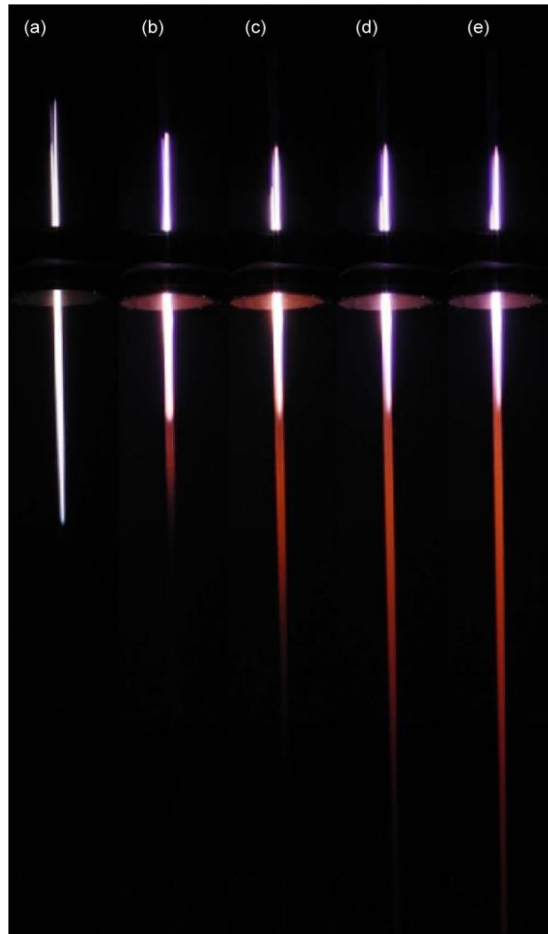


Figura 4.3. Aspecto externo de la descarga para diferentes condiciones experimentales: $P = 250$ W; $[N_2] = 0.6\%$. (a) $f = 2.5$ slm. (b) $f = 1$ slm. (c) $f = 2$ slm. (d) $f = 3$ slm. (e) $f = 4$ slm. Tiempo de exposición: 1 s (para Figura 4.3(a)) and 1/3 s (para el resto) [23].

apartado 4.6.2). Un resultado similar fue encontrado para una antorcha de plasma tipo TIAGO generada en ambiente de aire a bajos flujos de Ar [25]. En dicho caso, la entrada de nitrógeno dio lugar a una reducción significativa del dardo del plasma (descarga) por lo que la cinética del mismo estuvo muy influenciada por los iones y moléculas de nitrógeno. También puede observarse un ligero cambio en el color de la descarga, lo cual es una prueba de la existencia de nuevas especies formadas en el plasma.

Otro importante efecto de la adición de N₂ a una descarga de Ar es la desaparición de la contracción radial debido a la mayor conductividad térmica de la mezcla de gases en relación a la conductividad de la descarga de Ar puro [24]. Como muestra la Figura 4.2, un incremento del porcentaje de N₂ añadido al plasma de Ar da lugar a que la descarga llene casi totalmente el tubo de descarga.

La Figura 4.3 muestra diversas fotografías de descargas Ar-N₂ para una misma potencia y concentración de N₂, con un flujo total que varió de 1 a 4 slm. Para facilitar la comparación, en dicha figura se muestra también la fotografía de una descarga de Ar puro. Puede observarse que, mientras que la longitud de descarga no se ve significativamente afectada por el aumento del flujo, la longitud de la posdescarga se incrementa de forma significativa (Tabla 2). Este incremento se debe al transporte de las especies metaestables del nitrógeno por el flujo del gas hasta posiciones más allá del final de la columna de plasma. Como se ha mencionado anteriormente, este es un hecho muy importante desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas, dado que puede permitir al contacto de las especies activas en la posdescarga con materiales como muestras biológicas sin que estas queden expuestas a temperaturas elevadas o al bombardeo de partículas cargadas [26,27].

Tabla 4.1. Longitudes de la descarga y posdescarga (en cm). Condiciones experimentales iguales a las de la Figura 4.2.

	[N ₂] in %				
Ar 2.5 slm	Ar Puro	0.2 %	0.4 %	0.6 %	2.6 %
Descarga (cm)	9.0	6.8	6.4	4.6	1.7
Postdescarga (cm)	0	8.6	10.4	12.1	5.8

Tabla 4.2. Longitudes de la descarga y posdescarga (en cm). Condiciones experimentales iguales a las de la Figura 4.3.

	Ar (slm)				
[N ₂] 0.6 %	2.5	1	2	3	4
Descarga (cm)	9.0	4.9	4.8	4.6	4.4
Postdescarga (cm)	0	2.3	6.6	10.8	15.5

4.4 Parámetros del plasma: densidad lineal de potencia, densidad electrónica y temperatura del gas

En descargas de onda de superficie, la potencia transferida desde el campo electromagnético al plasma es expresada a través de la potencia por unidad de longitud o densidad lineal de potencia (L , W/cm) [28]. Este parámetro proporciona información sobre la energía disponible en una posición axial dada de la descarga, z , ya que los procesos (cinética) que tienen lugar en la descarga dependen de esta energía. De esta forma, los parámetros del plasma, tales como la densidad electrónica y la temperatura del gas, a una posición dada, guardan una estrecha relación con el valor de $L(z)$.

Desde el punto de vista experimental, para un plasma de onda de superficie, una aproximación al valor de L puede obtenerse a partir del cociente entre la potencia absorbida (P_{abs}) y la longitud de la columna de plasma (l) [29], siendo P_{abs} la diferencia entre la potencia incidente (P_i), suministrada por el generador, y la potencia reflejada (P_r). El valor de L calculado por este cociente puede considerarse como un valor medio para la columna de plasma y puede representarse por \bar{L} . La densidad lineal de potencia es una función del radio del tubo de descarga (véase la ecuación 2.1 en [30]). Por ello, la comparación de \bar{L} para descargas contenidas en tubos de diferente radio interno R requiere el cálculo de $\bar{L}/\pi R^2$ (W/cm³), que puede ser considerado como una estimación de la potencia disipada en el volumen de la descarga o densidad de potencia de la descarga [19].

Las Figuras 4.4(a) y 4.4(b) muestran los valores de $\bar{L}/\pi R^2$ calculados para diferentes concentraciones de Ar-N₂ en tubos de descarga de 1.25 y 3 mm de radios internos, respectivamente. El valor de \bar{L} para una descarga de Ar puro fue introducido en la Figura 4.4 para permitir la comparación entre descargas. En ambos casos, se observa que para una concentración de nitrógeno dada en la descarga, un incremento de la potencia suministrada al plasma da como resultado un crecimiento de la densidad de potencia. Esto está relacionado con el hecho bien conocido de que un incremento de la potencia aplicada a la descarga da lugar a una nueva columna de plasma a la que corresponde una mayor densidad de potencia y densidad electrónica [31]. Por otra parte, para los dos tubos utilizados y para una potencia absorbida dada, la densidad de potencia crece con la concentración de nitrógeno como resultado del decrecimiento de la longitud

del plasma (Figura 4.2). Este comportamiento es similar al encontrado en el caso de descargas de Ar-He [19].

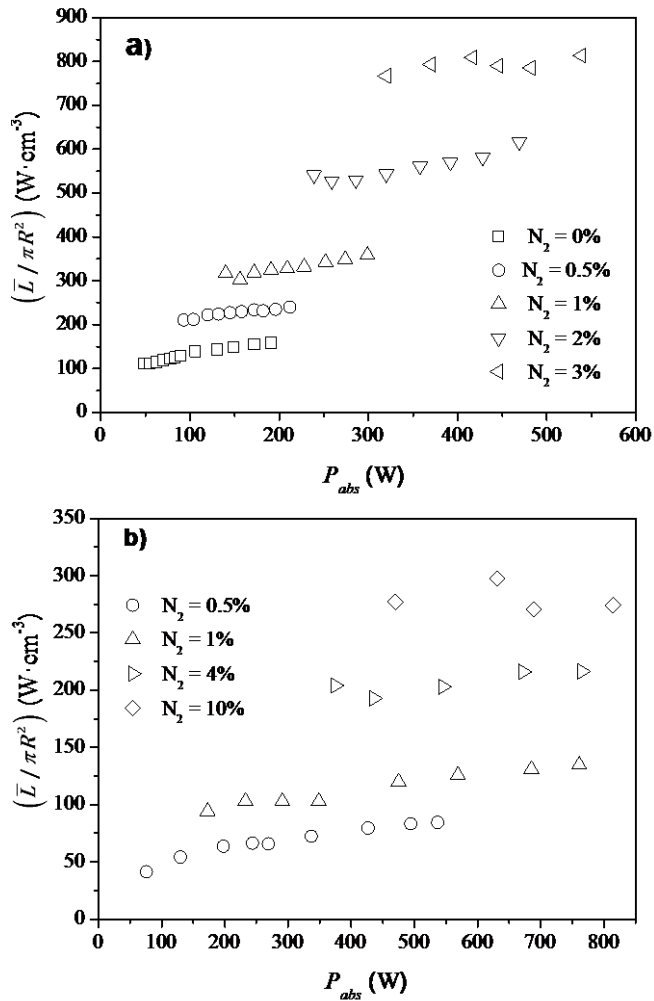


Figura 4.4. Densidad lineal de potencia ($\bar{L} / \pi R^2$) frente a potencia absorbida (P_{abs}) a) $r_i/r_e = 1.25/3.5$ mm y b) $r_i/r_e = 3/4$ mm.

El método más comúnmente utilizado para la determinación de la densidad electrónica es el ensanchamiento Stark de las líneas atómicas. Particularmente, las líneas H_α (656.4 nm) y H_β (486.1 nm) de la serie Balmer del hidrógeno son elegidas

habitualmente dado que su ensanchamiento Stark ha sido extensamente estudiado para un amplio intervalo de condiciones experimentales [32]. En la Figura 4.5 se muestra un espectro de la línea H_β. Bajo nuestras condiciones de presión, los perfiles de las líneas espectrales pueden aproximarse a una función Voigt, resultado de la convolución entre un perfil gaussiano y un perfil lorentziano. La anchura lorentziana del perfil es el resultado de los ensanchamientos Stark y van der Waals, mientras que la anchura gaussiana es la combinación de los ensanchamientos instrumental y Doppler. Ambas anchuras, gaussiana y lorentziana fueron separadas utilizando un software comercial de deconvolución basado en un algoritmo no lineal de Levenberg-Marquardt. Dado que la anchura van der Waals de la línea H_β es despreciable bajo nuestras condiciones experimentales [9], su ensanchamiento Lorentziano puede ser adscrito al ensanchamiento Stark.

En el espectro emitido por plasmas de argón puro a presión atmosférica, las líneas H_α y H_β son fácilmente observables. Sin embargo, la introducción de nitrógeno en la descarga provoca un fuerte decrecimiento de las intensidades de las líneas de la serie Balmer (H_α y H_β). Simultáneamente, incluso para cantidades de nitrógeno tan pequeñas como un 0.5%, aparecen diversas bandas moleculares del nitrógeno, pertenecientes al primer sistema positivo N₂(B³Π_g → A³Σ_u⁺), 300-500 nm, y el segundo sistema positivo N₂(C³Π_u → B³Π_g), 503-730 nm, solapándose con la emisión de las líneas H_α y H_β, lo que hace difícil la medida de la densidad electrónica a partir del ensanchamiento Stark de las líneas del hidrógeno.

A pesar de las dificultades anteriormente mencionadas, fue posible estimar la densidad electrónica en dos casos: en un plasma de Ar puro creado en un tubo de 1.25 mm y en una descarga con contenido de un 0.5% de nitrógeno, para una mezcla Ar-N₂ en un tubo de 3 mm. Para el primer caso se obtuvo un valor de (1.7±0.1)×10¹⁴ cm⁻³, lo que está de acuerdo con valores típicos de este parámetro en descargas de argón puro [33]. Para la descarga de Ar-N₂, el resultado estimado fue de (8±2)×10¹³ cm⁻³. En este caso, la elevada indeterminación en la medida fue debido a las dificultades de la deconvolución de la línea espectral para obtener el ensanchamiento Stark. Estos resultados indican un descenso significativo de la densidad electrónica debido a la introducción de nitrógeno en la descarga, y son consistentes con los obtenidos en descargas de onda de superficie a baja presión generadas con mezclas Ar-N₂ [8-9] y, más significativamente, con aquellos obtenidos para descargas de microondas Ar-N₂ a presión atmosférica [12-13], donde mediante un modelo teórico se predijo un descenso de la densidad electrónica hasta valores de 1×10¹³ cm⁻³ para concentraciones de nitrógeno del 20%.

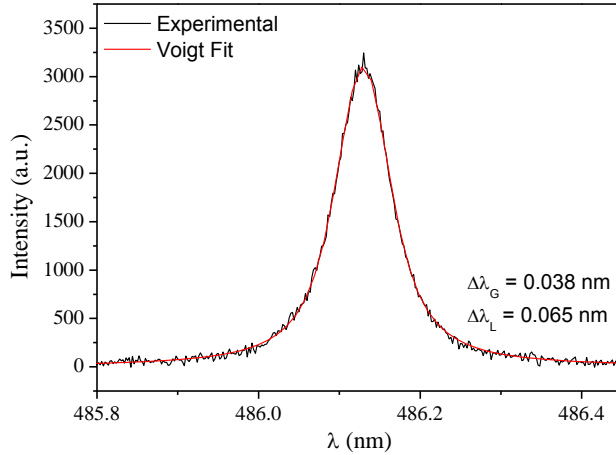


Figure 4.5. Perfil experimental y ajuste de la línea H_{β} (486.1 nm) de la serie Balmer emitida por una descarga de argón puro utilizado para la determinación de la densidad electrónica.

La temperatura del gas (T_{gas}) es una medida de la energía cinética de las partículas pesadas (átomos e iones) en la descarga. Para su determinación, es usual utilizar los espectros rotovibracionales de ciertas especies moleculares, tales como OH [34,35], N_2 [36], N_2^+ [34,37] o CN [38], dependiendo de su disponibilidad. Estas especies pueden estar presentes en la descarga bien como impurezas o, como en este caso, como parte del gas plasmógeno. Asumiendo que los niveles rotovibracionales de las moléculas están en equilibrio con los átomos del gas, la temperatura rotacional (T_{rot}) extraída de sus espectros emitidos puede considerarse igual a la temperatura del gas. Esta suposición es aceptable en plasmas a presión atmosférica, dado que los intercambios entre la energía traslacional de las moléculas y sus niveles internos rotacionales son muy eficientes.

En esta investigación, se ha utilizado la rama P del primer sistema negativo ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) del ión molecular del nitrógeno N_2^+ (banda molecular 0-0; 391.4 nm), empleando la siguiente relación:

$$\log\left(\frac{I}{A}\right) = -\frac{1.296}{T_{gas}} B + K \quad (4.1)$$

siendo I la intensidad de la línea y A y B los parámetros correspondientes a cada transición rotacional [39] (Tabla 4.3). La temperatura del gas se obtiene a partir de la pendiente de la recta de ajuste de los diferentes puntos obtenidos utilizando (4.1).

Tabla 4.3. Líneas de la rama P del primer sistema negativo del ión molecular N₂⁺ y sus parámetros característicos utilizados para calcular la temperatura del gas.

λ (nm)	A	B
391.25	44	462
391.15	48	552
391.04	52	650
390.91	56	756
390.76	60	870
390.60	64	992
390.41	68	1122

La Figura 4.6 muestra los resultados de la temperatura del gas obtenidos aplicando la técnica anterior a los espectros emitidos por las descargas Ar-N₂. Las incertidumbres, en los datos de la figura, fueron calculadas como la desviación estándar de tres medidas para cada uno de ellos, siendo esta desviación inferior al 10% en todos los casos. Para cantidades de N₂ de hasta el 2%, la temperatura del gas se incrementa desde 2200 a 4000 K para el caso de descargas mantenidas en tubos pequeños, mientras que la temperatura incrementa de 3000 a 4500 K para el caso de descargas mantenidas en tubos de mayor diámetro, respectivamente. Para cantidades de nitrógeno mayores que el 2%, la temperatura del gas tiende a mantenerse estable alrededor del máximo valor,

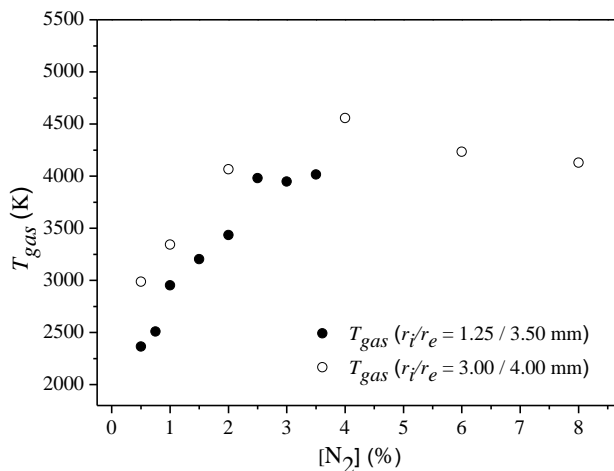


Figura 4.6. Temperatura del gas en función del contenido de nitrógeno en descargas Ar-N₂ calculada a partir de la banda rotacional N₂⁺.

un valor similar al encontrado en descargas de onda de superficie de nitrógeno puro creadas en condiciones similares a las presentadas aquí [24]. Además, estos resultados son similares a los obtenidos experimental y teóricamente para descargas Ar-N₂ con un contenido de un 20% de nitrógeno [13].

Atendiendo a la manera en que ha sido definido el parámetro \bar{L} , es decir, como una medida de la energía disponible en la descarga, su valor está relacionado con el resto de los parámetros macroscópicos en la descarga, principalmente la densidad electrónica y la temperatura del gas. Por ello, para una geometría dada, un incremento del valor de \bar{L} debería reflejarse en un incremento de estos parámetros. Sin embargo, al añadir nitrógeno al gas del plasma, solo se incrementa la temperatura del gas, mientras que la densidad electrónica se reduce. Esto lleva a pensar que una parte del incremento en la energía de la descarga no está siendo utilizado en procesos que llevan a la ionización, sino en intercambios elásticos de energía entre especies del plasma. Por otra parte, en relación a la temperatura del gas, su incremento con la cantidad de nitrógeno añadida a la descarga ha sido detectado también en plasmas de acoplo inductivo mantenidos a presión atmosférica con argón y nitrógeno [40]. Dado que la molécula de nitrógeno posee niveles rotacionales y vibracionales que son fácilmente accesibles desde un punto de vista energético, es fácil redistribuir la energía de los electrones entre las partículas pesadas.

4.5 Espectros de emisión de especies atómicas y moleculares de plasmas Ar-N₂

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la introducción de nitrógeno en la descarga produce cambios significativos en su morfología externa y en su color, siendo esto último el resultado de la formación de especies excitadas de nitrógeno en el plasma. En la Figura 4.7, se representa una serie de espectros emitidos por descargas Ar-N₂ en el intervalo de 230 a 730 nm. Las figuras 4.7(a)-4.7(c) corresponden a plasmas contenidos en tubos de 1.25 mm de radio interno, mientras que la figura 4.7(d) es representativa de descargas contenidas en tubos de 3 mm de diámetro interno. El espectro para una descarga de Ar puro se ha incluido para poder realizar una comparación entre las distintas descargas (Figura 4.7(a)).

El espectro emitido por una descarga de argón puro, tal y como se muestra en la Figura 4.7(a), aparece dominado por emisiones pertenecientes al sistema atómico del

argón, aunque emisiones debidas a las transiciones $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ y $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma)$ revelan la presencia de impurezas de agua y nitrógeno contenidas en el gas del plasma.

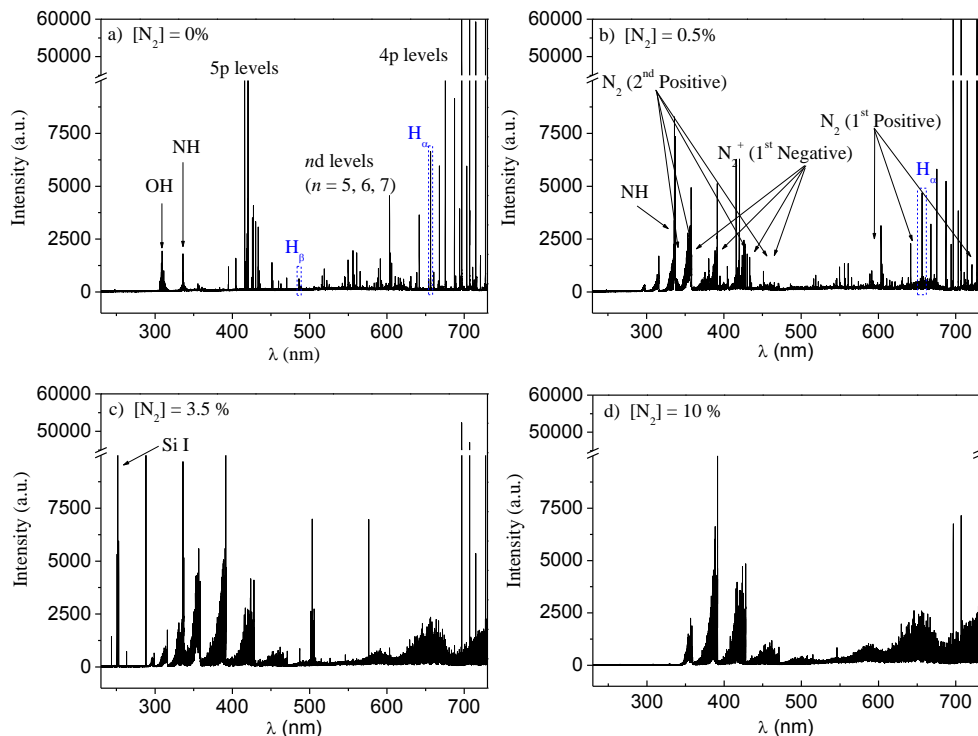


Figura 4.7. Espectros emitidos por descargas generadas con diferentes mezclas Ar-N₂ y un flujo constante de 1 slm.

Cuando el nitrógeno es añadido a la descarga en cantidades tan pequeñas como 0.5% (Figura 4.7(b)), aparecen bandas moleculares emitidas por moléculas de nitrógeno excitadas e iones moleculares (N_2^+) en los espectros registrados. En la Tabla 4.4 se recogen las bandas moleculares observadas en los espectros emitidos por los plasmas considerados en el presente estudio. Por otra parte, se observa que las intensidades de las líneas espectrales correspondientes a los niveles 5p y superiores decrecen drásticamente. Cuando la cantidad de nitrógeno en la mezcla de gas se incrementa, las intensidades de las cabezas de banda correspondientes a las especies moleculares del nitrógeno crecen y solo las líneas del Ar atómico pertenecientes a los niveles 4p pueden ser observadas en el espectro.

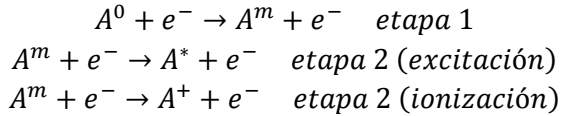
Tabla 4.4. Líneas espectrales de argón atómico y cabezas de banda del nitrógeno consideradas en el presente estudio.

Especies	Transición	λ (nm)
Ar I	$Ar(4p) \rightarrow Ar(4s)$	706.7
N ₂ (1° Sistema positivo)	$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$	646.8
N ₂ (2° Sistema positivo)	$N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$	337.1
N ₂ (1° Sistema negativo)	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	391.4

Analizando el espectro de la Figura 4.7(c), para un tubo de 1.5 mm de radio interno y concentración de nitrógeno por encima del 1.5%, se observan también líneas de silicio atómico. Particularmente un sextuplete del SiI aparece alrededor de 250 nm (Figura 4.7(c)). La observación de estas líneas de silicio está relacionada con la desaparición de la contracción radial de la descarga. Así, en tubos de pequeño radio, la expansión de la descarga provoca la erosión del tubo debido a la interacción de las especies del plasma con las paredes del tubo, erosionándolas y extrayendo de las mismas átomos de silicio, los cuales son excitados por las especies de la descarga. Se observó que para tubos de pequeño diámetro un incremento de la concentración de nitrógeno en la mezcla de gas del plasma provocó un incremento de la intensidad de las líneas espectrales de silicio. Este hecho revela un rápido deterioro del tubo de cuarzo con la introducción de nitrógeno para tubos de descarga de pequeño diámetro. Para evitar este hecho, en el caso de experimentos con tubos de 3 mm de diámetro interno, el tubo de descarga fue axialmente rodeado por otro tubo de cuarzo de 8.5 mm de radio interno a través de la cual circuló un líquido dieléctrico (α -tetradeceno) que actuó como refrigerante. Este líquido absorbe la radiación ultravioleta y, por ello, las emisiones por debajo de 350 nm no pudieron ser detectadas en el intervalo espectral considerado en este estudio [41]. Con un 10% de nitrógeno en la mezcla Ar-N₂ (Figura 4.7(d)), el espectro está dominado por emisiones moleculares con una importante disminución de los niveles excitados 4p del Ar y la desaparición de los niveles superiores (> 5p Niveles del Ar). Este comportamiento difiere del encontrado en plasmas mantenidos con mezclas Ar-He [31] y Ar-Ne [20]; en estas mezclas, los espectros se caracterizaban, principalmente, por la emisión de átomos excitados de argón hasta que se alcanzaban concentraciones elevadas (> 95%) del gas añadido (He o Ne).

Estas diferencias entre los plasmas Ar-N₂ y los generados utilizando mezclas Ar-He y Ar-Ne son debidas a los procesos (etapas) que llevan a la excitación/ionización de átomos y moléculas en estos plasmas; procesos que dependen de la energía de las

especies participantes en los mismos. Como es conocido, los procesos de excitación en plasma generados a presión atmosférica tienen lugar, principalmente, por etapas [42]. En una primera, los átomos o moléculas son excitados a niveles metatestables por medio de colisiones inelásticas entre los electrones del plasma y los átomos en estado fundamental. Debido a su relativamente elevada vida media, comparada con el resto de las especies que componen el plasma, estos niveles metatestables son considerados los niveles de partida para los procesos de excitación e ionización. Estas reacciones pueden escribirse como



En estos procesos A representa tanto átomos como moléculas. Los superíndices 0, m y $*$ hacen referencia a los niveles fundamental, metaestable y excitado, respectivamente.

Para un gas molecular en una mezcla de gases, como el nitrógeno, cada uno de los niveles excitados de la molécula posee diferentes estados vibracionales. Los estados vibracionales pueden poblarse por medio de colisiones con electrones de baja energía o con partículas pesadas de la descarga que tengan energía suficiente para participar en estas reacciones de excitación. Además, para las moléculas, las reacciones de disociación han de ser tenidas en cuenta también; particularmente, a partir de niveles vibracionales superiores pertenecientes a un estado electrónico que lleve a la formación de átomos.

En el caso de un plasma de Ar, la primera etapa exige la participación de electrones con energía superior a 11.5 eV. Cuando otro gas atómico como He o Ne es añadido al Ar, la excitación de los estados metaestables del He y del Ne requieren de colisiones con electrones de energía superior a la del Ar, 19.8 y 16.6 eV, respectivamente. Este hecho explica que en los espectros emitidos por descargas de Ar-He y Ar-Ne dominen las emisiones de átomos de Ar. Sin embargo, cuando el N₂ forma parte de la mezcla de gas utilizada como gas plasmógeno, los niveles metaestables del nitrógeno, representados por $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, tienen una energía de 6.17 eV, la cual es menor que la del nivel metaestable del átomo de Ar (Figura 4.8).

A partir de lo expuesto anteriormente, puede establecerse que la introducción de nitrógeno en un plasma de Ar da lugar a una competición entre la excitación de los

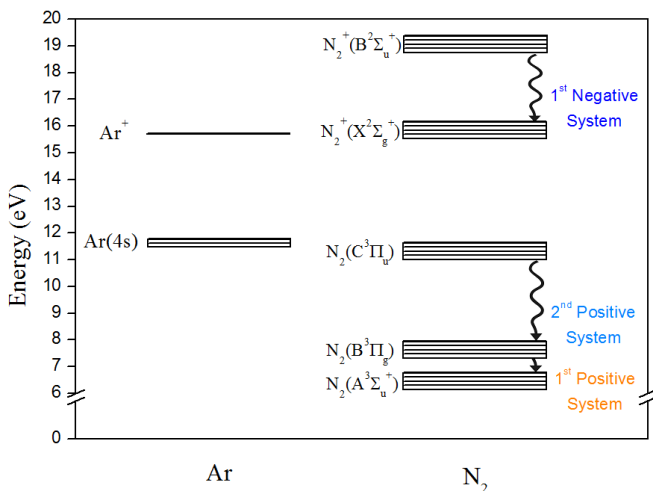


Figura 4.8. Principales niveles de energía del átomo de Ar y de la molécula N₂.

átomos del Ar y las moléculas de nitrógeno por colisiones con los electrones del plasma. Este hecho puede observarse en los espectros de la Figura 4.7. Al incrementarse la concentración de nitrógeno en la mezcla de gas, puede observarse un rápido incremento de las intensidades de las bandas moleculares del N₂ al tiempo que la emisión de los átomos excitados del Ar decrece (niveles 4p Ar*) o casi desaparecen (\geq niveles 5p).

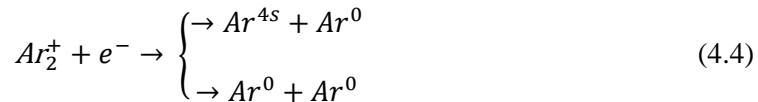
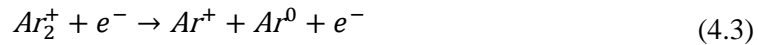
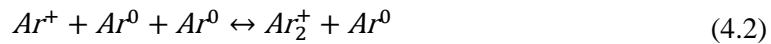
4.6 Cinética del plasma

4.6.1 Modelo cinético simplificado

Para obtener un mayor conocimiento de la cinética de la descarga se desarrolló un modelo cinético simplificado (colisional-radiativo). Este modelo es una aproximación simple y está lejos de poder ser considerado un modelo completo, pero su propósito no es describir con exactitud la complejidad de un plasma en el que participa un gas molecular, sino tener en cuenta las principales reacciones que tienen lugar en el mismo. El modelo considera el estado fundamental de los átomos de argón, los estados excitados 4s y el estado fundamental tanto del ión atómico como los iones moleculares, Ar⁺ y Ar₂⁺. Para la molécula de nitrógeno, considera el estado fundamental, N₂(X¹Σ_g⁺), junto con las especies moleculares excitadas N₂(A³Σ_u⁺), N₂(B³Π_g) y N₂(C³Π_u). Además, se tienen en

cuenta también dos niveles del ión molecular del nitrógeno, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ y $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. No se tomó en consideración ningún nivel vibracional para las especies del nitrógeno.

El modelo tiene en cuenta procesos de excitación e ionización por impacto electrónico para el nivel fundamental y los niveles 4s del Ar así como sus procesos inversos. Las secciones eficaces de colisión para las reacciones de excitación e ionización fueron tomadas de Drawin [43], mientras que los coeficientes correspondientes a los procesos inversos, desexcitación y recombinación por impacto electrónico, fueron calculados utilizando el principio de balance detallado. Además, se considera que los iones moleculares Ar_2^+ son creados por impacto con los átomos neutros del Ar (4.2) y perdidos por el proceso inverso por impacto electrónico da lugar a iones atómicos (4.3) y a átomos en estado fundamental (30%) y átomos en estado 4s (70%) [44] mediante recombinación disociativa (4.4) resultando



Para la molécula de nitrógeno, los procesos de excitación por impacto electrónico se tuvieron en cuenta para la generación de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ y $N_2(C^3\Pi_u)$ a partir del estado fundamental de la molécula neutra y la excitación de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ desde el estado fundamental del ión, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$. La ionización por colisiones electrónicas desde el estado fundamental del ión molecular y desde los niveles $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ y $N_2(C^3\Pi_u)$ fueron también tenidos en cuenta de la misma forma. Las secciones eficaces de colisión para estas reacciones fueron tomadas de [45] y [46], mientras que los coeficientes correspondientes a los procesos inversos fueron calculados utilizando el principio de balance detallado. La excitación Penning del nivel $N_2(C^3\Pi_u)$, debido a la transferencia de excitación a partir de los átomos metaestables del Ar y las reacciones de transferencia de carga entre el argón y las especies del nitrógeno, también fueron consideradas, tomando los coeficientes correspondientes de [47, 48]. Así mismo, se tuvieron en cuenta la disociación por impacto electrónico de las moléculas de nitrógeno y del ión molecular, tomando sus coeficientes de [45] y [47], respectivamente.

Las pérdidas por radiación de los niveles resonantes del argón y las especies $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ y $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ del nitrógeno fueron también consideradas en el modelo, con coeficientes de radiación ν_j tomados de [47]. Las pérdidas por difusión fueron también consideradas para el argón metaestable y las especies iónicas, así como para todas las especies del nitrógeno incluidas en el modelo. Dado que el modelo no tiene en cuenta la resolución espacial de la descarga, el término $D_j \cdot \nabla^2 n_j$, que hace referencia a estos procesos en las ecuaciones cinéticas, fue simplificado en la forma $-(D_j/\Lambda^2) \cdot n_j$, siendo D_j el coeficiente de difusión para la especie j -ésima, tomado de [45] y Λ siendo la longitud efectiva de difusión, dada por

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \quad (4.5)$$

siendo R el radio interno del tubo que contiene la descarga y l la longitud de la misma.

Finalmente, el modelo asume que la función de distribución de energía de los electrones es maxwelliana. Si bien esta suposición ha sido usada con éxito en la modelización de plasmas de argón a presión atmosférica [44], es importante remarcar que dicha aproximación podría no ser necesariamente cierta cuando se trabaja con gases moleculares.

Para cada concentración de nitrógeno, el modelo evalúa los coeficientes de reacción utilizando la temperatura del gas y la densidad electrónica, obtenidos en la sección 4.4 como parámetros de entrada y una estimación inicial de la temperatura electrónica basada en los datos disponibles en la literatura [29,44]. Después, el conjunto de ecuaciones cinéticas es resuelto, obteniendo la densidad de cada una de las especies tenidas en cuenta junto con los coeficientes de reacción. La estimación de la temperatura electrónica se modifica en caso de que no se satisfaga la condición de cuasineutralidad.

4.6.2 Líneas atómicas del argón

La Figura 4.9 muestra la variación de la intensidad de una línea atómica espectral del Ar asociada a la transición 4p-4s. Como se ha mencionado, en descargas de onda de superficie generadas con Ar puro, la cinética de excitación/ionización se realiza por

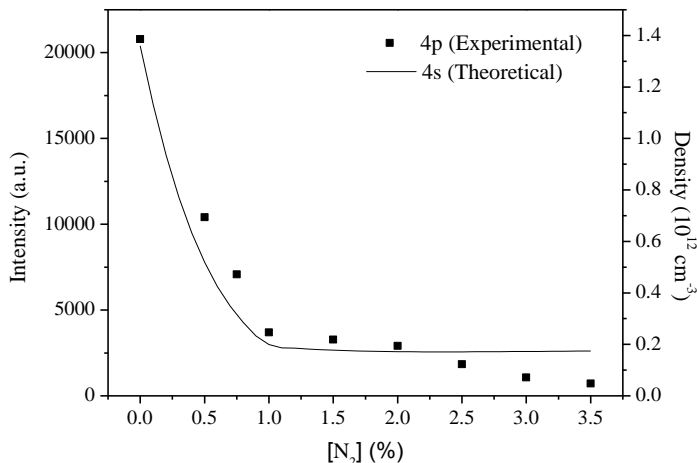


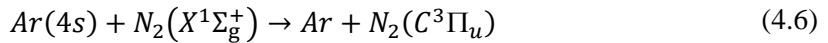
Figura 4.9. Variación de la intensidad de la línea espectral del argón emitida a 706.7 nm y la densidad de los niveles 4s calculados utilizando el modelo cinético simplificado con la concentración de nitrógeno.

etapas [42]. Sin embargo, algunos otros procesos, tales como la recombinación disociativa de los iones moleculares del argón, también juegan un papel significativo en la población de los niveles 4s [44]. Además, los niveles Ar(4p) son poblados por excitación electrónica desde los metaestables del argón, estando las densidades de ambas especies fuertemente correlacionadas. Esto nos lleva a representar en la Figura 4.9 la densidad de los niveles 4s calculados utilizando nuestro modelo simplificado junto con la densidad de la línea espectral 706.7 nm del Ar, la cual es proporcional a la densidad de los niveles 4p. Como se ha visto, incluso para cantidades de nitrógeno tan bajas como un 1%, la intensidad de las líneas del Ar decrece fuertemente un orden de magnitud. Este decrecimiento brusco está relacionado con la disminución de la densidad de los niveles superiores de la transición (4p). Otras líneas del argón, pertenecientes a transiciones asociadas con diferentes niveles superiores no pudieron ser analizadas debido a que sus intensidades son demasiado bajas tras la introducción de nitrógeno, o su emisión se encuentra solapada con las bandas del nitrógeno. Nuestro modelo simplificado también predice un decrecimiento brusco en el nivel 4s, lo que está en acuerdo con los resultados experimentales para los niveles 4p.

Al ser el nitrógeno un gas molecular, sus diferentes configuraciones electrónicas poseen numerosos niveles vibracionales que pueden ser poblados por colisiones inelásticas con electrones. Particularmente, se ha demostrado que, a bajas presiones, la

población de los niveles vibracionales del estado fundamental de la molécula de nitrógeno afecta significativamente a la población de electrones con energías superiores a 2 eV en descargas de nitrógeno puro [49]. Esto reduce la energía disponible para los procesos de excitación/ionización, llevando a su vez a menores densidades electrónicas por lo que la energía aplicada a la descarga es utilizada en calentar el gas en lugar de incrementar los procesos de ionización y la formación de partículas cargadas.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de nuestro modelo, la reducción de la densidad electrónica debida a la introducción de nitrógeno afecta de forma significativa a las tasas de excitación por impacto electrónico de los átomos del argón en estado fundamental hacia los niveles 4s, siendo la principal razón para su reducción. Diversos estudios [8-9,12-13] han sugerido que el decrecimiento en la densidad de átomos en estado metaestable con la concentración de nitrógeno tiene lugar debido a los efectivos procesos de excitación Penning, llevando a la producción de $N_2(C^3\Pi_u)$ por la reacción (4.6).



Esta reacción es favorecida por la resonancia de las energías de las especies participantes; es decir, 11.50 eV para los átomos metatestables del Ar y 11.03 eV para las moléculas de nitrógeno excitadas $N_2(C^3\Pi_u)$. Sin embargo, la reacción (4.6) debería ir acompañada por un incremento en la señal del segundo sistema positivo correspondiente a la transición desde este nivel $N_2(C^3\Pi_u)$ al estado $N_2(B^3\Pi_g)$. En nuestro caso, la intensidad de esta emisión sólo incrementa con el nitrógeno hasta un 1% en la descarga. A partir de este porcentaje, la señal del segundo sistema positivo tiende a decrecer suavemente, pudiendo considerarse casi constante a partir de un 2% de nitrógeno en el plasma, tal y como mostraremos en la siguiente sección. De esta forma, debería encontrarse otra explicación para el decrecimiento de los niveles Ar(4p) (ver sección 4.6.3).

4.6.3 Bandas moleculares del nitrógeno

La Figura 4.10 muestra la intensidad de la cabeza de banda del primer sistema negativo del nitrógeno que aparece a 391.4 nm para las condiciones experimentales consideradas en el presente estudio, debida a la emisión de radiación de los iones

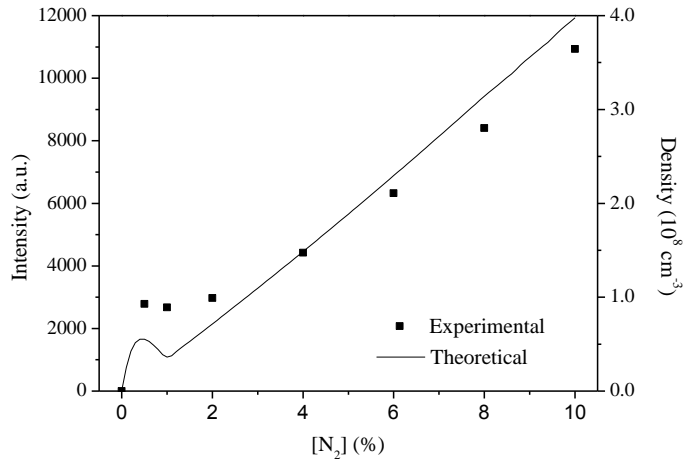
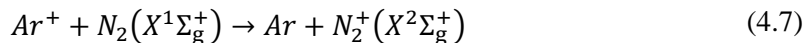


Figura 4.10. Variación de la intensidad de la cabeza de banda perteneciente al 1^o sistema negativo del nitrógeno molecular con la concentración de nitrógeno.

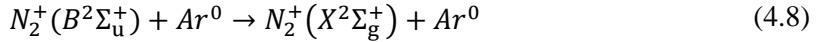
moleculares $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Como puede observarse en la Figura 4.10, la intensidad de la cabeza de banda crece bruscamente con la introducción de nitrógeno incluso en cantidades tan bajas como un 1%. Para concentraciones por encima del 2% la intensidad, y con ella la concentración, crece linealmente. Un comportamiento similar se encuentra en los resultados de nuestro modelo simplificado, también representado en la Figura 4.9. Aunque hay un pequeño desacuerdo para bajas concentraciones de nitrógeno, este resultado teórico se ajusta razonablemente bien a los resultados experimentales pese a la simplicidad del modelo.

De acuerdo a nuestro modelo, los iones $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ son principalmente generados por excitación por impacto electrónico de los iones en estado fundamental con electrones de baja energía (≈ 2 eV) y des poblados por radiación hacia el nivel fundamental. Por otra parte, el estado fundamental del ión molecular, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, se puebla principalmente mediante reacciones de transferencia de carga con iones de Ar (4.7), debido a la resonancia en energía de estas especies, 11.6 eV para $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ y 5.9 eV para Ar^+ .



Otras contribuciones a la población de los estados excitados del ión molecular del nitrógeno podrían ser la ionización por etapas a partir de $N_2(B^3\Pi_g)$ y $N_2(C^3\Pi_u)$ con

electrones de 11.4 y 7.7 eV, respectivamente. Una conclusión similar fue obtenida en el modelo teórico presentado en [12-13]. Además, también es posible la desactivación de las especies $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ debido a colisiones con especies neutras (4.8) y, de acuerdo a algunos estudios [50-51], podría jugar un papel significativo en la despoblación de este nivel, especialmente a altas temperaturas, lo que podría significar que la población calculada utilizando nuestro modelo podría estar sobreestimada.



La Figura 4.11 muestra la intensidad de la cabeza de banda del segundo sistema positivo que tiene lugar a 337.1 nm. Esta emisión está originada por la radiación espontánea de las moléculas $N_2(C^3\Pi_u)$ en la región del ultravioleta cercano del espectro. Debido a la absorción de radiación por el refrigerante en esta región del espectro, solo fue posible detectar esta radiación en el primer grupo de experimentos, limitados a un contenido en nitrógeno del 3.5%. Como ocurre en el caso de la densidad de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, aparece un máximo alrededor de un 1%. A partir de esta concentración, los valores experimentales muestran un suave decrecimiento seguido de un valor constante.

Observando la Figura 4.11, los resultados de nuestro modelo muestran un incremento en la intensidad del segundo sistema positivo, lo cual se encuentra en acuerdo con una pérdida significativa de niveles Ar(4s) por la reacción (4.6). Sin embargo, los valores experimentales muestran un comportamiento opuesto, lo que parece indicar que los electrones con energía de 11.5 eV también contribuyen a la población del nivel $N_2(C^3\Pi_u)$ por excitación directa a partir de las moléculas de nitrógeno en estado fundamental. Como resultado de esto, en la descarga tiene lugar una competición entre los átomos de Ar y las moléculas de nitrógeno por los electrones pertenecientes a la cola de la EEDF. Esta competición podría también explicar el drástico decrecimiento de los niveles 4s y 4p mostrados en la sección 4.6.2. Otro importante mecanismo de pérdida que explicaría el comportamiento del segundo sistema positivo podría ser la ionización desde $N_2(C^3\Pi_u)$ hacia $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, requiriendo electrones de baja energía (3-4 eV). Sin embargo, los cálculos teóricos muestran que las pérdidas por radiación hacia el nivel $N_2(B^3\Pi_g)$ son mucho más relevantes.

Existen numerosos procesos que pueden explicar el desacuerdo entre los resultados experimentales y teóricos para las especies $N_2(C^3\Pi_u)$. Por una parte, tener en

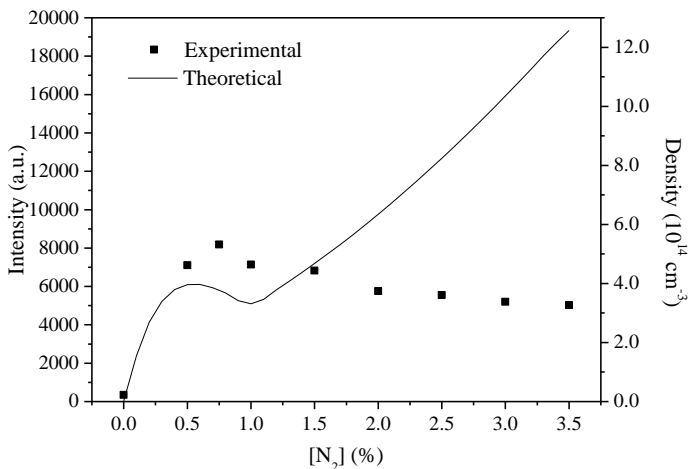


Figura 4.11. Variación de la intensidad de la cabeza de banda perteneciente al 2º sistema positivo del nitrógeno molecular con la concentración de nitrógeno.

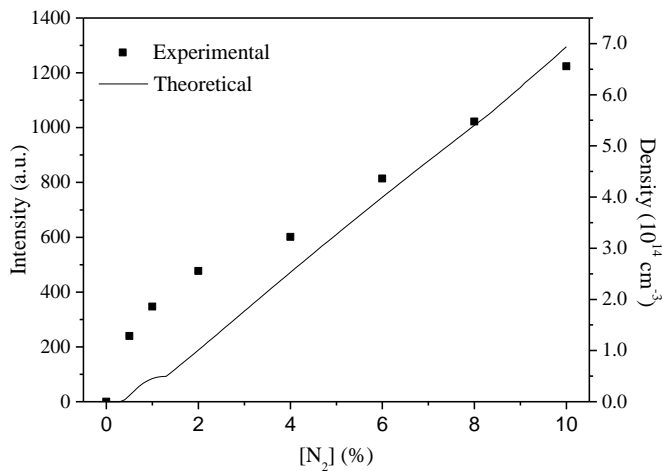
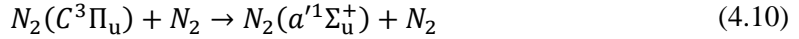
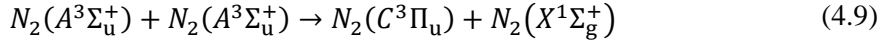


Figura 4.12. Variación de la intensidad de la cabeza de banda perteneciente al primero sistema positivo de la molécula de nitrógeno con la concentración de nitrógeno.

cuenta el *pooling* de estados metaestables, dado por la reacción (4.9), podría llevar a una densidad mayor de $N_2(C^3\Pi_u)$, lo que incrementaría el desacuerdo con los resultados experimentales. Por otra parte, incluir la desactivación de $N_2(C^3\Pi_u)$ por colisiones con los neutros (4.10) podría llevar a una menor densidad, compensando parcialmente el

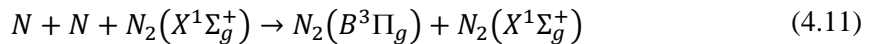
desacuerdo, especialmente a bajas concentraciones de nitrógeno. Por otra parte, considerar una EEDF no-Maxwelliana implicaría menores tasas de población por impacto electrónico directo, llevando a mejorar el acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos.



La Figura 4.12 muestra la variación con la concentración de nitrógeno en la descarga de la intensidad de la cabeza de banda perteneciente al primer sistema positivo del nitrógeno, esto es, la desexcitación desde $N_2(B^3\Pi_g)$ a $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. La especie $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ es una molécula de nitrógeno excitada en el nivel metaestable con un elevado tiempo de vida medio. Estas moléculas metaestables están presentes en la posdescarga de junto con átomos de nitrógeno [52].

Como puede verse, en este caso los resultados del modelo cinético están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales. El examen de las tasas de reacción muestra que el nivel molecular $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ está principalmente poblado por desexcitación espontánea desde el nivel $N_2(B^3\Pi_g)$.

La emisión del primer sistema positivo está ligada a la población de moléculas de nitrógeno en el nivel $B^3\Pi_g$; que pueden ser generadas a partir de dos procesos



Observando las Figuras 4.11 y 4.12, los resultados parecen indicar que es la reacción (4.11), y no la (4.12), la que contribuye principalmente a la población del nivel $N_2(B^3\Pi_g)$. Esto podría implicar la existencia de una concentración significativa de átomos de nitrógeno en la descarga, obtenida principalmente a partir de la recombinación disociativa y de la disociación de moléculas en estado fundamental por impacto directo. Estos últimos procesos, que requieren electrones de baja energía, que también son necesarios para la excitación por etapas del Ar descrita en la sección 4.5.1, son otra indicación de la competición entre las especies del Ar y del N₂ por los electrones de la descarga; donde el nitrógeno toma el control de la cinética de excitación de la misma

incluso a bajas concentraciones, como puede observarse en los espectros de emisión mostrados en la Figura 4.7.

Finalmente, la formación de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ y de átomos de nitrógeno en la descarga y el transporte de estas especies por el flujo del gas hasta posiciones fuera de la zona del plasma da lugar a la aparición de una postdescarga en plasmas Ar-N₂. La presencia de átomos de Ar en el plasma contribuye a la formación de especies excitadas de nitrógeno y a iones moleculares de nitrógeno a través de las reacciones (4.6) y (4.7), las cuales están involucradas en las reacciones que generan las especies anteriormente mencionadas. En nuestro caso, los cálculos teóricos predicen una población relativa de 10^{-4} moléculas de nitrógeno en estado metaestable, un valor similar al encontrado en modelos más complejos [12].

4.7 Conclusiones

En este trabajo se ha realizado una caracterización espectroscópica experimental de una descarga de microondas (2.45 GHz) producida por una onda de superficie a presión atmosférica con cantidades de nitrógeno de hasta un 10%. Cuando se introdujeron concentraciones pequeñas de nitrógeno, la descarga experimentó diversos cambios morfológicos, siendo el más relevante la aparición de una zona difusa y menos brillante tras el plasma (posdescarga), revelando la existencia de especies con elevado tiempo de vida media transportadas fuera de la zona de descarga debido a la acción del flujo del gas. Además, la contracción radial de la descarga desaparece debido al incremento en la conductividad térmica de la mezcla de gas.

La introducción de nitrógeno produce un incremento de la temperatura del gas junto con un fuerte decrecimiento de la densidad electrónica como consecuencia de la competición entre el argón y el nitrógeno por los electrones en la cinética de excitación/ionización. Estas modificaciones se reflejan en los espectros emitidos por la descarga, donde una fuerte reducción de las emisiones originadas por las especies excitadas del argón viene acompañada de la aparición de bandas moleculares pertenecientes al nitrógeno. El uso de un modelo cinético simplificado revela que, además de la competición entre el argón y el nitrógeno, existe una contribución significativa de las reacciones Penning, entre los estados metaestables del argón y las moléculas del nitrógeno en estado fundamental, y de las reacciones de transferencia de carga a la

generación de moléculas metaestables y átomos de nitrógeno que son esenciales para la formación de la posdescarga.

Referencias

- [1] M.J. Helix, K.V. Vaidyanathan, B.G. Streetman, H.B. Dietrich and P.K. Chatterjee, *R.F. plasma deposition of silicon nitride layers*, Thin Solid Films 55,143–148 (1978).
- [2] G. Lucovsky, *Plasma enhanced chemical vapor deposition: Differences between direct and remote plasma excitation*, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum Surfaces Film 5, 2231- 2238 (1987).
- [3] I. Kato, K. Noguchi and K. Numada, *Preparation of silicon nitride films at room temperature using double-tubed coaxial line-type microwave plasma chemical vapor deposition system*, J Appl Phys 62, 492-497 (1987).
- [4] E. Baclez, B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot and L. Gengembre, *Elaboration and study of an elastic hard Si-based coating obtained at room temperature from a far cold remote nitrogen plasma*, Thin Solid Films 303,156–166 (1997).
- [5] F. Normand, A. Granier, P. Leprince, J. Marec, M.K. Shi and F. Clouet, *Polymer treatment in the flowing afterglow of an oxygen microwave discharge: Active species profile concentrations and kinetics of the functionalization*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 15, 173–198 (1995).
- [6] A. Ricard, J.E. Oseguera-Pena, L. Falk, H. Michel and M. Gantois, *Active species in microwave postdischarge for steel-surface nitriding*, IEEE Transactions on Plasma Science 18, 940–944 (1990).
- [7] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, M. Moisan and A. Ricard, *Influence of the field frequency on the nitrogen atom yield in the remote plasma of an high frequency discharge*, Plasma Sources Science and Technology 7, 550–556 (1998).
- [8] J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra and C.M. Ferreira, *Wave driven N₂-Ar discharge. I. Self-consistent theoretical model*, Journal of Applied Physics 91, 5622-5631 (2002).
- [9] J. Henriques, E. Tatarova, F.M. Dias and C.M. Ferreira, *Wave driven N₂-Ar discharge. II. Experiment and comparison with theory*, Journal of Applied Physics 91, 5632–5639 (2002).
- [10] F. Clement, P. Svarnas, L. Marlin, A. Gkleios and B. Held, *Atmospheric-Pressure Plasma Microjet of Argon-Nitrogen Mixtures Directed by Dielectric Flexible Tubes*, IEEE Transactions on Plasma Science 39, 2364–2365 (2011).
- [11] Y. Huai, S-Z. Li, H. Li, K. Wu, J. Zhang, S. Wang and Y. Wang, *Characteristic Study of an Atmospheric-Pressure Radio-Frequency Capacitive Argon/Nitrogen Plasma Discharge*, IEEE Transactions on Plasma Science 42, 1648–1653 (2014).
- [12] J. Henriques, E. Tatarova and C.M. Ferreira, *Microwave N₂ – Ar plasma torch . I . Modeling*, Journal of Applied Physics 109, 023301 (2011).

- [13] J. Henriques, E. Tatarova, F.M. Dias and C.M. Ferreira, *Microwave N₂-Ar plasma torch. II. Experiment and comparison with theory*, Journal of Applied Physics 109, 023302 (2011).
- [14] G. Callede, J. Deschamps, J.L. Godart and A. Ricard, *Active nitrogen atoms in an atmospheric pressure flowing Ar-N₂ microwave discharge*, Journal of Physics D: Applied Physics 24, 909–914 (1991).
- [15] A. Ricard, J. Tetreault and J. Hubert, *Nitrogen atom recombination in high pressure Ar-N₂ flowing post-discharges*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 24, 1115–1123 (1991).
- [16] M. Moisan, E. Etemadi and J.C. Rostaing, *Device for gas excitation by means of a surface-wave plasma and gas treatment installation including such device*, French Patent No. 2762748 (1998), European Patent No. EP. 0 874 537 A1(1998).
- [17] J. Martínez-Aguilar, E. Castaños-Martínez, M.C. García and M.D. Calzada, *Influence of the gas flow rate on the column length and the electron density in an argon surface wave sustained discharge at atmospheric pressure*, Proc. XXVIII Int. Conf. Phenom. Ioniz. Gases. Prague, pp 923–925 (2007)
- [18] J. Muñoz, J.A. Bravo and M.D. Calzada, *Surface Wave Discharges Generated with Ar/He and Ar/N₂ Gas Mixtures at Atmospheric Pressure*, The Open Spectroscopy Journal J 3, 52–57 (2009).
- [19] J. Muñoz and M.D. Calzada, *Experimental study on equilibrium deviations in atmospheric pressure argon/helium surface wave discharges*, Spectrochimica Acta B 65, 1014–1021 (2010).
- [20] E. Castaños-Martínez, M. Moisan and Y. Kabouzi, *Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure*, Journal of Physics D: Applied Physics 42, 012003 (2009).
- [21] L.G. Piper, *Further observations on the nitrogen orange afterglow*, The Journal of Chemical Physics 101, 10229 (1994).
- [22] C. Boisse-Laporte, C. Chave-Normand and J. Marec, *A microwave plasma source of neutral nitrogen atoms*, Plasma Sources Science and Technology 6, 70–77 (1997).
- [23] J.A. Bravo, J. Muñoz, M. Sáez and M.D. Calzada, *Atmospheric Pressure Ar – N₂ Surface-Wave Discharge Morphology*, IEEE Transactions on Plasma Science 39, 2114–2115 (2011).
- [24] Y. Kabouzi, M.D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran and C. Trassy, *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics 91, 1008-1019 (2002).

- [25] R. Rincón, J. Muñoz, M. Sáez and M.D. Calzada, *Spectroscopic characterization of atmospheric pressure argon plasmas sustained with the Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes*, Spectrochimica Acta B 81, 26–35 (2013).
- [26] R. Rincón, C. Yubero, M.D. Calzada, L. Moyano and L. Zea, *Plasma Technology as a New Food Preservation Technique*, In: Ravishanka Rai V, Jamuna Bai A (eds) Microb. Food Saf. Preserv. Tech. CRC Press, pp 415–429 (2015).
- [27] M.D. Calzada, M. Jiménez and R. Rincón, Proceedings of the 2nd International Workshop on Plasmas for Environmental Issues, In: Environ. Appl. Surf. wave discharges. Sofía (Bulgaria), pp 77–85 (2009).
- [28] Z. Zakrzewski and M. Moisan, *Plasma sources using long linear microwave field applicators: main features, classification and modelling*, Plasma Sources Science and Technology 4, 379–397 (1995).
- [29] M.D. Calzada, M. Sáez and M.C. García, *Characterization and study of the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge*, Journal of Applied Physics 88, 34–39 (2000).
- [30] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan and M. Lubanski, *Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes*, Journal of Physics D: Applied Physics 31, 1422–1432 (1998).
- [31] J. Muñoz and M.D. Calzada, *Experimental research on surface wave Ar–He discharges at atmospheric pressure*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 135203 (2008).
- [32] M.A. Gigosos and V. Cardeñoso, *New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 29, 4795–4838 (1996).
- [33] M.D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero and A. Sola, *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics 80, 46–55 (1996).
- [34] M.C. García, C. Yubero, M.D. Calzada and M.P. Martínez-Jiménez, *Spectroscopic characterization of two different microwave (2.45 GHz) induced argon plasmas at atmospheric pressure*, Applied Spectroscopy 59, 519–28 (2005).
- [35] M. Christova, E. Castañeros-Martínez, M.D. Calzada, Y. Kabouzi, J.M. Luque and M. Moisan, *Electron Density and Gas Temperature from Line Broadening in an Argon Surface-Wave-Sustained Discharge at Atmospheric Pressure*, Applied Spectroscopy 58, 1032–1037 (2004).

- [36] T. Hasegawa and J.D. Winefordner, *Spatially resolved rotational and vibrational temperatures of a neutral nitrogen molecule in the ICP*, Spectrochimica Acta B 42, 637–649 (1987).
- [37] A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola and A. Gamero, *Preliminary spectroscopic experiments with helium microwave induced plasma produced in air by use of a new structure: the axial injection torch*, Spectrochim Acta B At Spectrosc 51,467–479 (1996).
- [38] B.A. Cruden, M.V.V.S. Rao, S.P. Sharma and M. Meyyappan, *Neutral gas temperature estimates in an inductively coupled CF₄ plasma by fitting diatomic emission spectra*, Journal of Applied Physics 91,8955-8965 (2002).
- [39] J. Mermet, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. Part II: Applications and Fundamentals*, Wiley-Interscience, New York (1987).
- [40] A. Montaser and H. Zhang, *Mass Spectrometry with Mixed-Gas and Helium ICPs*, In: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, pp 809–890 (1998).
- [41] J. Muñoz, M.S. Dimitrijević, C. Yubero and M.D. Calzada, *Using the van der Waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon-helium microwave plasma at atmospheric pressure*, Spectrochimica Acta B 64,167–172 (2009).
- [42] M.D. Calzada, A. Rodero, A. Sola and A. Gamero, *Excitation Kinetic in an Argon Plasma Column Produced by a Surface Wave at Atmospheric Pressure*, Journal of the Physical Society of Japan 65, 948–954 (1996).
- [43] H.W. Drawin, *Collision and Transport Cross-Sections*, Report EUR-CEA-FC-383, Fontenay-aux-Roses (France) (1967).
- [44] A. Sáinz, J. Margot, M.C. García and M.D. Calzada, *Role of dissociative recombination in the excitation kinetics of an argon microwave plasma at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics 97,113305 (2005).
- [45] Plasma Data Exchange Project, www.lxcat.net. Accessed 15 Jun 2015
- [46] A.V. Phelps, *Compilation of Electron Cross Sections*, http://jila.colorado.edu/~avp/collision_data/electronneutral/ELECTRON.TXT. Accessed 22 Jun 2015
- [47] N. Kang, S. Oh, F. Gaboriau and A. Ricard, *Determination of the Absolute Nitrogen Atom Density in an Ar-N₂ ICP Discharge*, Journal of the Korean Physical Society 59,3031–3036 (2011).
- [48] N. Kang, F. Gaboriau, S. Oh and A. Ricard, *Modeling and experimental study of molecular nitrogen dissociation in an Ar–N₂ discharge*, Plasma Sources Science and Technology 20, 049802 (2011).
- [49] A. Ricard, *Reactive plasmas*, Société française du vide, Paris (1996).

[50] G. Dilecce, P.F. Ambrico and S. De Benedictis, *On the collision quenching of N₂⁺(B²Σ_u⁺, v=0) by N₂ and O₂ and its influence on the measurement of E / N by intensity ratio of nitrogen spectral bands*, Journal of Physics D: Applied Physics 43,195201 (2010).

[51] X-M. Zhu and Y-K. Pu, *Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method*, Journal of Physics D: Applied Physics 43,403001 (2010).

[52] A. Ricard, A. Besner, J. Hubert and M. Moisan, *High nitrogen atom yield downstream of an atmospheric pressure flowing Ar-N₂ microwave discharge*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 21, L579–L583 (1988).

Capítulo 5

Limpieza y activación de superficies de aluminio mediante postdescargas de argón-nitrógeno

En este capítulo se ha estudiado el uso de postdescargas de argón-nitrógeno para la limpieza y activación de superficies metálicas de aluminio comercial. Se ha analizado la influencia del contenido en nitrógeno de la descarga y de la distancia de las piezas tratadas respecto del final de la descarga, detectándose mediante el método de la gota yacente un descenso notable de la hidrofobicidad de la superficie, que se manifiesta en un incremento de la energía superficial desde valores de 37 mJ/m² hasta los 77 mJ/m². Dicho descenso de la hidrofobicidad depende débilmente de la concentración de nitrógeno en la descarga y su efectividad se extiende a distancias de hasta 5 cm, muy superiores a las de otros métodos de tratamiento basados en plasmas. El análisis de la superficie de las muestras mediante espectroscopía de emisión de fotoelectrones mediante rayos-x (XPS) ha permitido relacionar estas variaciones de la energía superficial con una disminución de la cantidad de carbono en la superficie de las muestras y un incremento de la cantidad de radicales libres OH procedentes de la postdescarga. Cuando las muestras tratadas se almacenan en contacto con el aire ambiente, estos últimos desaparecen tras un periodo de 24-48 h, dando lugar al fenómeno de envejecimiento del tratamiento.

J.A. Bravo, J. Muñoz and M.D. Calzada
(en redacción)

5.1 Introducción

A lo largo de los últimos años se han desarrollado numerosas técnicas para la modificación de superficies mediante el uso de plasmas no térmicos cuyo uso, a diferencia de los métodos puramente químicos, permiten un tratamiento más rápido y generan menos residuos contaminantes [1-2], especialmente cuando se aplican a escala industrial. Inicialmente, muchas de estas técnicas fueron desarrolladas con plasmas mantenidos en el régimen de bajas presiones [3-6], cuya implementación requiere del uso de bombas de vacío, que tienden a incrementar el coste de funcionamiento y dificultan el mantenimiento del equipo necesario.

Por otra parte, mientras que existe un gran número de estudios relacionados con la modificación de materiales poliméricos y textiles [7-11], existen comparativamente pocos estudios relacionados con la activación de superficies metálicas como el acero [12], el cromo [13] o el aluminio [14], y la mayoría de ellos suelen hacer uso de descargas de barrera dieléctrica que, debido a su geometría, resultan especialmente útiles para tratar de modo continuo las superficies planas que suelen presentar estos materiales. Existen, no obstante, algunos estudios que han explorado la posibilidad de utilizar otros plasmas mantenidos a presión atmosférica, como plasmas de radiofrecuencia y microondas [15-17], que presentan la ventaja de poseer mayores densidades energéticas y poder ser aplicados sobre superficies irregulares, pese al inconveniente que supone su menor superficie de tratamiento efectivo y las relativamente elevadas temperaturas a la que someten los materiales.

En particular, el aluminio suele suministrarse en forma de láminas delgadas arrolladas en grandes bobinas, y durante su proceso de fabricación suelen emplearse una serie de lubricantes con aditivos especiales cuyas funciones principales son evitar que las sucesivas láminas de la bobina queden adheridas entre sí y prevenir su degradación y contaminación. Dicho tratamiento hace que la superficie de las láminas de aluminio quede recubierta de una capa de hidrocarburos que debe ser eliminada por calefacción en grandes hornos [18] mediante un proceso que suele ser lento y consumir grandes cantidades de energía. Además, las láminas de aluminio suelen requerir de un proceso adicional de cromado previo a la deposición de una capa hidrófila mediante métodos químicos [15].

En el presente capítulo proponemos un método alternativo en el cual se hace uso de las postdescargas de plasmas de argón y argón-nitrógeno, que suelen presentar valores de temperatura significativamente inferiores a los de la descarga, para la limpieza y activación de superficies de aluminio. En el apartado 5.2 se describe en detalle el dispositivo experimental y los métodos de medida utilizados en el análisis de las superficies. El apartado 5.3 presenta los resultados obtenidos en el tratamiento de las superficies junto con un estudio del mecanismo por el cual se produce la limpieza y activación de las superficies. Por último, el apartado 5.4 presentamos las conclusiones de este estudio.

5.2 Dispositivo experimental y métodos de medida

La Figura 5.1 muestra una fotografía del dispositivo experimental empleado en este estudio. La principal diferencia con los capítulos anteriores es que el plasma fue creado mediante un dispositivo tipo surfatrón [19], capaz de generar descargas de onda de superficie similares a las de la surfaguía, pero cuya potencia se encuentra restringida a potencias inferiores a los 250-300 W debido al terminal coaxial que se emplea para conectar la fuente de microondas con el dispositivo de aplicación del campo electromagnético.

El plasma utilizado para tratar las superficies fue creado en el interior de tubos capilares de cuarzo de 2 y 3 mm de radios interno y externo, respectivamente, abiertos a la atmósfera por uno de sus extremos. Las mezclas de argón-nitrógeno se obtuvieron a partir de gases con un pureza del 99.999% (Abelló-Linde S.A.), empleándose flujos totales de 1.00 slm controlados por cabezas medidoras de flujo HI-TEC (Bronkhorst) con contenidos de nitrógeno inferiores al 2.0 % en volumen.

La potencia de microondas (2.45 GHz) utilizada para crear y mantener la descarga fue suministrada por un generador de microondas (Sairem GMP 03 K/SM) capaz de suministrar hasta 300 W en modo continuo, empleando valores fijos de potencia absorbida (P_{abs}) de 150 W. La elección de estas condiciones experimentales de potencia, concentración de nitrógeno y flujo total se realizó en base a los resultados obtenidos en capítulos anteriores, que indican que con ellas es posible trabajar de manera estable, sin peligro para la integridad del tubo y generando postdescargas suficientemente extensas.

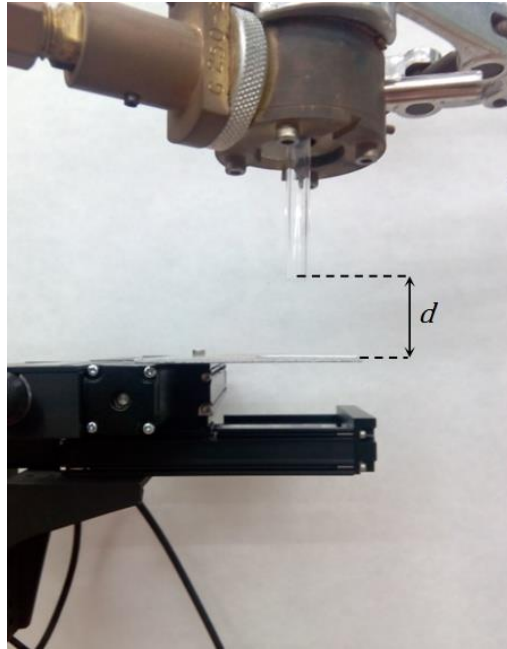


Figura 5.1. *Fotografía del dispositivo experimental.*

El material elegido para su tratamiento fueron láminas de aluminio comercial de 400 μm de espesor, que fueron recortadas en porciones cuadradas de 2.5 cm de lado y aplanadas mediante una prensa hidráulica manual. Posteriormente las piezas fueron sometidas a un baño de ultrasonidos en acetona durante cinco minutos y dejadas secar al aire. Así mismo, antes de su tratamiento con la postdescarga del plasma, las piezas fueron aclaradas con etanol. Este procedimiento tiene por objeto eliminar cualquier residuo sólido antes del tratamiento por plasma y es similar al empleado en otros estudios [13, 16-17] y, como veremos posteriormente, es incapaz de eliminar la capa de lubricante por sí solo.

Para su tratamiento, las piezas fueron situadas en una plataforma móvil capaz de realizar un movimiento bidimensional construida a partir de dos actuadores lineales ZABER T-LSM50B automatizados y controlados por ordenador mediante el programa ZABER Console. Este sistema permite barrer un área cuadrada de hasta 5 cm de lado a una velocidad máxima de 7500 $\mu\text{m}/\text{s}$, con una precisión en el desplazamiento de 0.19 μm . Las medidas preliminares demostraron que esta velocidad bastaba para conseguir una limpieza y activación suficientes de las superficies mediante la acción de la postdescarga, de manera que se descartó el uso de velocidades inferiores.

Las piezas de aluminio fueron expuestas a la acción de la postdescarga del plasma para distintas condiciones experimentales de composición de la mezcla argón-nitrógeno, con concentraciones de este último de entre el 0 y el 2%. Teniendo en cuenta la dependencia de la longitud de la descarga con el contenido de nitrógeno de la misma vista en el capítulo 4, la posición relativa del aplicador de microondas se modificó para hacer coincidir el final de la descarga con el final del tubo de cuarzo y así evitar la incorporación por convección del aire circundante en la zona más activa del plasma, quedando en todos los casos únicamente la postdescarga expuesta al aire. Así mismo, se realizaron ensayos para examinar el efecto de la distancia d entre las piezas tratadas y el final de la descarga. En las experiencias en que se examinó la dependencia de la acción del plasma con la composición del plasma dicha distancia se mantuvo fija a 2 cm, mientras que en las experiencias destinadas al estudio del efecto de la distancia en la efectividad del tratamiento, dicha distancia varió entre 2 y 5 cm.

Al objeto de medir el efecto de la acción de la postdescarga sobre las superficies de aluminio tratadas se realizaron medidas de su hidrofiliidad mediante el método de la gota yacente, aplicando el modelo de gota esférica [20] y empleando para ello gotas de agua destilada de 5 μ l depositadas empleando una micropipeta. Así mismo, se midió la energía superficial de las muestras tratadas mediante el método de Owens-Wendt, expuesto en el capítulo 2, utilizando gotas de 5 μ l de agua destilada, etilenglicol y glicerol. La Tabla 5.1 recoge los parámetros de energía superficial de cada uno de estos compuestos necesarios para la medida de la misma mediante este método [17].

Tabla 5.1. *Parámetros de los compuestos utilizados para la determinación de la energía superficial mediante el método de Owens-Wendt [17].*

Compuesto	γ_l (mJ/m ²)	γ_l^d (mJ/m ²)	γ_l^p (mJ/m ²)
Etilenglicol	48.3	29.3	19.0
Glicerol	64.0	34.0	30.0
Agua	72.8	21.8	51.0

La medida de los ángulos de contacto de los distintos líquidos se llevó a cabo sobre las imágenes obtenidas utilizando una cámara digital Casio EXFH20 con una distancia focal de 5 mm y un tiempo de exposición de 1/6 s. La Figura 5.2 muestra, a modo de ejemplo, las fotografías de dos gotas de agua depositadas sobre una superficie de aluminio antes y después del tratamiento con la postdescarga.

Finalmente, las superficies tratadas se analizaron también mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para determinar la composición superficial de las mismas, así como las posibles variaciones en los estados de oxidación y el entorno químico de sus principales constituyentes. Para ello se empleó un espectrómetro XPS Phoibos 150 MCD equipado con una fuente de rayos X de Al K_{α} (1486.7 eV) operada a 300 W. El área expuesta y analizada tiene unas dimensiones de 4 x 4 mm². En cada caso se grabaron espectros generales con una energía de paso de 100 eV y una resolución espectral de 1 eV para, a continuación, realizar espectros de alta resolución (0.1 eV) de las zonas de interés del espectro a una energía de paso de 30 eV. La línea del C 1s, situada en 285.0 eV, se utilizó para calibrar la energía de enlace de los espectros y los análisis se llevaron a cabo sustrayendo una línea base tipo Shirley. Los análisis se llevaron a cabo mediante el programa informático CasaXPS.

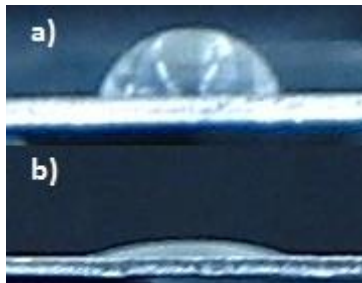


Figura 5.2. Fotografías de dos gotas de agua depositadas sobre una superficie de aluminio a) no tratada y b) tratada con la postdescarga de un plasma de Ar-N₂ (0.5 % N₂).

5.3 Resultados experimentales

5.3.1 Efecto de la composición del plasma

La Figura 5.3 muestra los resultados de los ángulos de contacto de una gota de agua depositada sobre superficies de aluminio. La franja gris representada en la parte superior de la gráfica se corresponde con el caso de las muestras de control de aluminio no tratado con la postdescarga. Estos datos y sus correspondientes incertidumbres fueron obtenidos a partir de la media ponderada de los ángulos de contacto medidos para tres muestras tratadas por separado en días diferentes. Como puede observarse, el tratamiento

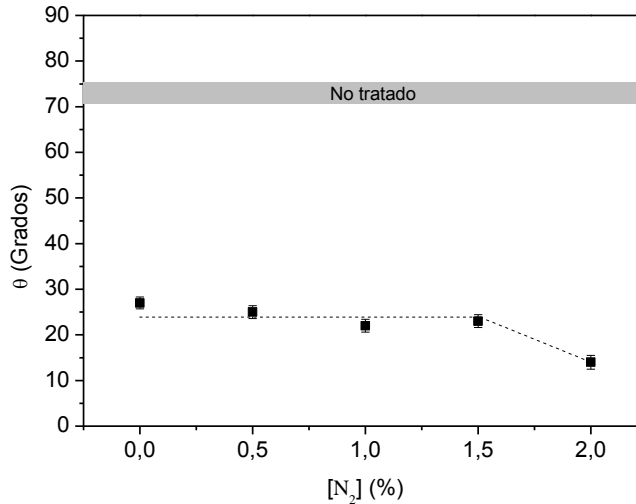


Figura 5.3. Variación del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie de aluminio tratado con una postdescarga en función del contenido de nitrógeno del plasma.

de la superficie con la postdescarga muestra un importante aumento de la hidrofiliidad de la superficie que se refleja en el descenso drástico del ángulo de contacto del agua, que pasa de $(72,0 \pm 1,7)^\circ$ en el caso de muestras no tratadas a valores comprendidos entre $(27 \pm 1,3)^\circ$ y $(14 \pm 1,5)^\circ$ para las muestras tratadas con la postdescarga de plasmas de Ar y Ar-N₂ (2,0%), respectivamente.

El tratamiento mediante la exposición directa de la superficie a la descarga para el caso de plasmas de microondas mantenidos en Ar, Ar-O₂ (0,01%) y Ar-H₂ (0,01 %) a presión atmosférica [17] arrojó valores similares de ángulo de contacto de 20° , 15° y 3° , respectivamente, si bien en este caso se requirieron flujos de gas (10 slm) y potencias (600 W) mucho más elevadas. También se obtuvieron valores similares de entre 7° y 21° aplicando directamente sobre la superficie descargas de radiofrecuencia de helio aplicando potencias de 250 W [15]. En comparación con los resultados obtenidos usando plasmas de barrera dieléctrica mantenidos nuestros resultados son similares, aunque ligeramente inferiores, a los obtenidos en el tratamiento del aluminio mediante la acción directa de plasmas de barrera dieléctrica de oxígeno y de aire [14] mantenidos a presión atmosférica empleando 330 W, donde se consiguieron reducciones del ángulo de contacto del agua hasta los 10° y 5° , respectivamente.

Al objeto de evaluar la variación de la energía superficial de las superficies tratadas, se aplicó el método de Owens-Wendt introducido en el capítulo 2. Para realizar un tratamiento experimental más cómodo de los datos, es posible reescribir la ecuación (2.50) en la siguiente forma

$$\frac{(\gamma_l^p + \gamma_l^d)(1 + \cos \theta_{ls})}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (5.1)$$

Conocidas las componentes polar y dispersiva de la energía superficial de los líquidos, γ_l^p y γ_l^d , y el ángulo de contacto entre la gota de líquido y el sólido, θ_{ls} , es posible reescribir la expresión anterior en función de dos parámetros X e Y que dependan únicamente de las propiedades del líquido y el ángulo de contacto y obtener una recta (5.2) cuya pendiente y ordenada en el origen serán la raíz cuadrada de las componentes polar y dispersiva de la energía superficial del sólido, respectivamente.

$$Y = \sqrt{\gamma_s^p} X + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (5.2)$$

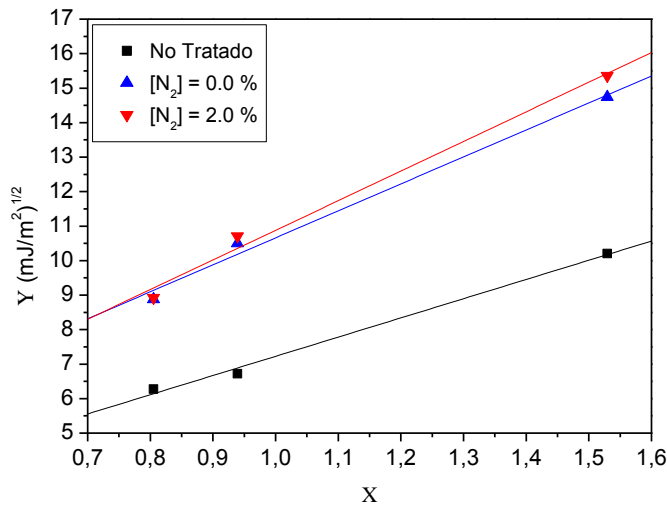


Figura 5.4. Regresiones utilizadas para el cálculo de la energía superficial del aluminio mediante el método de Owens-Wendt a partir del ángulo de contacto de tres líquidos (agua, etilenglicol y glicerol).

La Figura 5.4 muestra el ejemplo de tres regresiones para los casos de aluminio no tratado, y aluminio tratado con las postdescargas de un plasma de argón y de un plasma de argón nitrógeno con un 2.0% de nitrógeno. Los valores de energía superficial que aparecen representados en la Figura 5.5 se calcularon a partir de los valores de las pendientes y ordenadas en el origen de estas regresiones. Como puede verse a partir de ambas figuras, el tratamiento de la superficie del aluminio con la postdescarga de un plasma, incluso de uno de argón puro, produce un aumento significativo tanto de la pendiente como de la ordenada en el origen de la representación lineal, que se traduce en un aumento de la energía superficial del aluminio de valores de $37.0 \pm 1.8 \text{ mJ/m}^2$ hasta valores comprendidos entre los $69.0 \pm 7.3 \text{ mJ/m}^2$ y los $77 \pm 8.9 \text{ mJ/m}^2$, para los casos del aluminio tratado con las postdescargas de un plasma de argón y argón-nitrógeno, respectivamente. Si bien las incertidumbres de los resultados no permiten detectar ningún beneficio neto en el uso de mezclas de argón-nitrógeno, sí que muestran una cierta tendencia a obtener valores mayores de energía superficial en el caso de estos últimos.

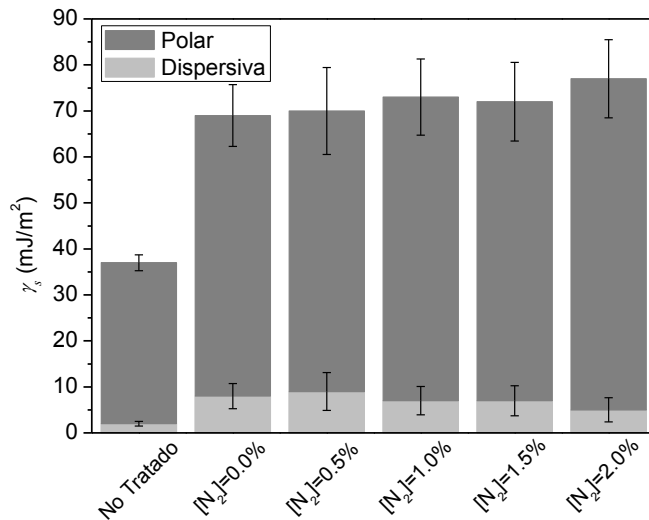


Figura 5.5. Energía superficial de las muestras de aluminio en función del contenido de nitrógeno del plasma.

Estos resultados son similares a los obtenidos mediante la aplicación de otros métodos basados en plasmas, donde se han alcanzado valores de energía superficial comprendidos entre los 72 y 77.5 mJ/m^2 para el caso de plasmas de barrera dieléctrica [14-18] y de entre 78 y 82 mJ/m^2 para el caso de plasmas de microondas [17], con la ventaja de que en nuestro caso estamos exponiendo a las superficies tratadas a

temperaturas típicamente inferiores, lo cual presenta interesantes ventajas de cara a la aplicación de esta tecnología a materiales sensibles a las altas temperaturas. Por otra parte, en procesos industriales, es habitual aplicar el estándar EN-546-4 [21] para determinar si la superficie del aluminio se encuentra preparada para su posterior proceso. De acuerdo con estas pruebas, eso sucede cuando la energía superficial del aluminio es al menos similar a la del agua (72.8 mJ/m^2), que es el líquido con mayor tensión superficial utilizado en dichas pruebas [18]. Como puede verse, los valores de energía superficial obtenidos en nuestro caso son cercanos e incluso superiores a los que se consideran.

5.3.2 Efecto de la distancia al final de la descarga

Una de las ventajas que presenta el uso de la postdescarga es que, al extenderse más allá de la zona más activa del plasma, permite el tratamiento de materiales a mayores distancias [22]. Si se pretende actuar sobre la superficie usando un plasma de microondas a presión atmosférica, esta distancia estará limitada por las dimensiones del propio plasma, cuyas especies se desactivan rápidamente en contacto con la atmósfera en longitudes características del orden de 1 cm, que pueden variar dependiendo del flujo y la potencia aplicada. Así, en [16] se utilizó un plasma de argón con pequeñas adiciones de agua, oxígeno y nitrógeno para tratar la superficie de muestras de silicio. El tratamiento demostró que la región fuera de la descarga no era suficientemente eficaz para el tratamiento, quedando su efectividad limitada a la zona de la descarga, cuyas dimensiones se restringían a aproximadamente 1 cm para un flujo de argón de 1.5 slm y una potencia de 250 W. Por otra parte, en [17] se usó una llama de plasma de microondas de argón y mezclas argón-hidrógeno y argón-oxígeno a presión atmosférica para tratar la superficie de una muestra de aluminio situada a 2 cm de distancia, para lo que se requirieron flujos totales superiores a los 10 slm y una potencia de 600 W. De manera similar, el efecto de las descargas de barrera dieléctrica puede variar notablemente dependiendo de la distancia entre los electrodos y sus dimensiones espaciales suelen estar restringidas a distancias inferiores a 0.5 cm [12-14, 18], lo cual limita su uso al caso de geometrías planas.

En vista de lo anterior se realizaron varias pruebas modificando la distancia de las muestras respecto al final de la descarga al objeto de determinar las posibles limitaciones de distancia del tratamiento superficial del aluminio mediante la postdescarga. Durante estas pruebas se mantuvo constante la potencia de trabajo a 150 W y se empleó una mezcla de argón-nitrógeno con un 0.5% de nitrógeno. Los resultados obtenidos para los

ángulos de contacto del agua y la energía superficial tras el tratamiento aparecen representados en las Figuras 5.6 y 5.7.

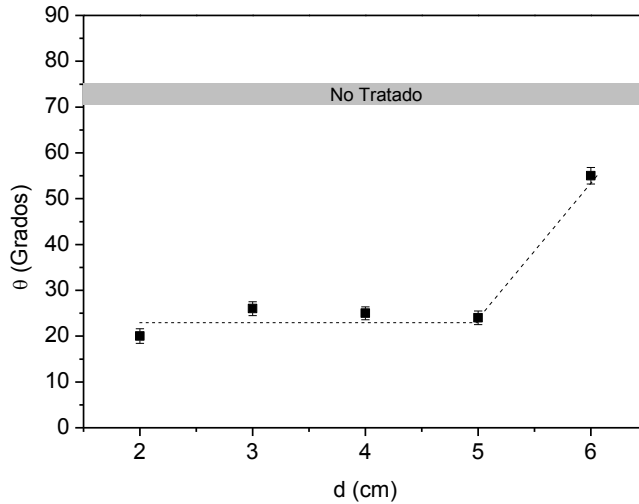


Figura 5.6. Variación del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie de aluminio tratado con la postdescarga de un plasmas de argón-nitrógeno (0.5% N₂) en función de la distancia medida desde el final de la descarga.

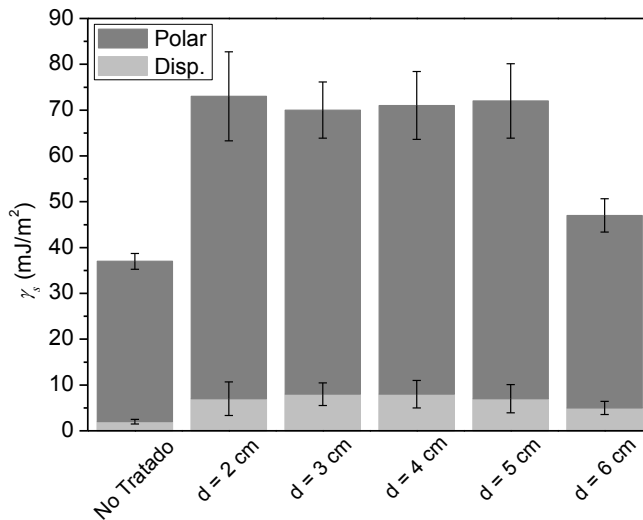


Figura 5.7. Energía superficial de las muestras de aluminio en función de la distancia medida respecto al final de la descarga.

De la Figura 5.6 puede verse que existe una diferencia significativa en los ángulos de contacto de la gota de agua cuando las piezas son tratadas a distancias inferiores a los 5 cm y aquellas tratadas a distancias superiores. Así, mientras que en el primer caso el ángulo tiene un valor característico de $(23.9 \pm 0.8)^\circ$, el valor del ángulo aumenta hasta los $(55.0 \pm 1.8)^\circ$ para las muestras tratadas a 6 centímetros de distancia respecto del final de la descarga. Estas diferencias en la hidrofiliidad de las superficies de aluminio se manifiestan también en la energía superficial (Figura 5.7), que adquiere valores de $71 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ en el caso de las muestras sometidas a tratamiento a menores distancias, pero que se reduce hasta los $47 \pm 4 \text{ mJ/m}^2$ para el caso de las muestras tratadas a 6 cm de distancia.

Desde el punto de vista de la implementación de esta tecnología resulta interesante que, para las condiciones experimentales utilizadas, exista una zona amplia entre los 2 y los 5 cm en la cual el tratamiento resulta eficiente, proporcionando valores de energía superficial similares para diferentes distancias, indicando la existencia de margen para realizar un tratamiento más rápido empleando un sistema de desplazamiento capaz de desarrollar velocidades superiores, lo cual reduciría significativamente el coste del tratamiento. Por otra parte, esto también indica que, para nuestras condiciones experimentales, es posible el tratamiento de superficies relativamente irregulares, no restringidas a geometrías planas, en las que no sería necesario complicar excesivamente el montaje experimental para tratar de obtener resultados similares en posiciones de la superficie del material que estuvieran a distintas distancias del final de la descarga.

Resulta interesante hacer notar que, para el caso de un plasma de argón puro, la distancia a la cual el tratamiento con la postdescarga resulta menos efectivo desde el punto de vista de la energía superficial es menor. Así, muestras de aluminio tratadas con la postdescarga de un plasma de argón a una distancia de 5 cm, mostraron valores de ángulo de contacto para el agua y energía superficial de $(40.7 \pm 1.4)^\circ$ y $50 \pm 7 \text{ mJ/m}^2$, respectivamente. Como puede verse, estos valores resultan muy parecidos a los mostrados en las Figuras 5.6 y 5.7 para las piezas tratadas a 6 cm del final de una descarga similar de argón-nitrógeno con un contenido de nitrógeno del 5%.

Como se ha comentado anteriormente, algunos de los métodos implantados a nivel industrial para la limpieza de la superficie del aluminio previo a su utilización se basan en procesos puramente térmicos para eliminar los residuos de hidrocarburos que pudieran quedar en dichas superficies. Puesto que, como se vio en los capítulos anteriores,

una de las características de los plasmas de argón-nitrógeno es que presentan temperaturas del gas más elevadas que los plasmas de argón puro, podría pensarse que este resultado se debiera únicamente a una diferencia de temperaturas y que la acción de la postdescarga sobre la superficie del material tratado sea netamente térmica.

La Figura 5.8 muestra la temperatura del gas medida en la postdescarga de dos plasmas de argón y argón-nitrógeno con un 0.5% de nitrógeno, mantenidos con una potencia de 150 W y un flujo total de gas de 1 slm. La temperatura se midió empleando un termopar con una sonda tipo K de 6 mm de radio, capaz de medir temperaturas entre -200 y 1250 °C, con un error de 1 °C. Como puede verse, existe una diferencia notable entre las temperaturas de ambas postdescargas. Más aún, los valores de temperatura a 4 y 5 cm para una descarga de argón puro son muy similares a los que se obtienen para una postdescarga de argón-nitrógeno a 5 y 6 cm disminuyendo entre dichas posiciones en ambos casos de 180 a 130 °C. Estos resultados parecen indicar que existe cierta correlación entre la temperatura de la postdescarga y la efectividad del tratamiento superficial.

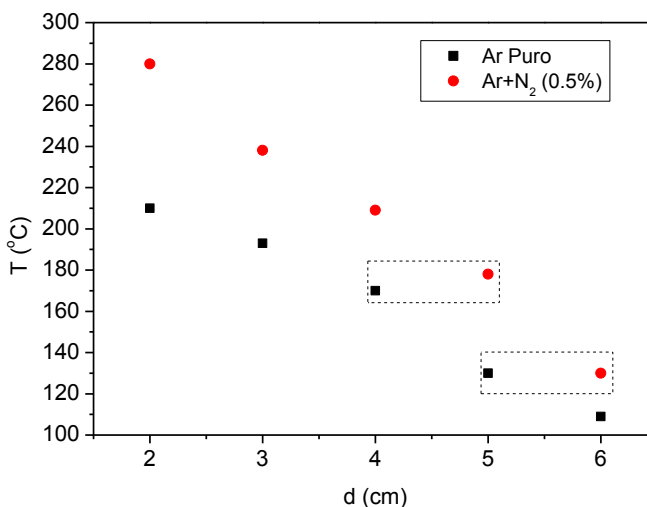


Figura 5.8. Temperatura del gas medida en función de la distancia al final de la descarga.

Para descartar el efecto térmico como único responsable de la modificación de la superficie del material, se realizaron pruebas similares a las anteriores sobre una lámina de aluminio preparada mediante el mismo procedimiento y sometida a la acción de una placa calefactora a 200 °C durante 5 minutos, un proceso similar al que se utiliza para la

eliminación de residuos orgánicos a nivel industrial [17], con una temperatura superior a la medida en el límite de efectividad de las postdescargas de argón y argón-nitrógeno antes citadas. Como resultado, se obtuvo un ángulo de contacto para el agua de $(63.0 \pm 1.8)^\circ$ y una energía superficial de $39 \pm 1.5 \text{ mJ/m}^2$, valores ligeramente mejores a los obtenidos para el caso de las muestras no tratadas, pero significativamente inferiores a los obtenidos mediante el tratamiento con postdescargas. Este resultado nos indica que el efecto del calor no basta para conseguir una limpieza y activación suficiente de la superficie, por lo que la acción de las postdescargas sobre la superficie del aluminio debe ser analizada en mayor profundidad.

5.3.3 Estudio de la acción del plasma sobre la superficie

Al objeto de optimizar y comprender los procesos mediante los cuales la exposición a la postdescarga modifica las propiedades físicas de las superficies de aluminio, se realizó un análisis de las mismas mediante espectroscopía XPS sobre muestras cuadradas de 1 cm de lado preparadas y tratadas de manera similar a las de los apartados anteriores. Todas las muestras de este apartado fueron introducidas en la cámara de vacío del espectrógrafo XPS en un plazo inferior a una hora desde su tratamiento para evitar la posible contaminación por contacto con el aire ambiente y el efecto de envejecimiento del que hablaremos en el siguiente apartado. Además, a fin de comprender las diferencias entre los procesos estrictamente térmicos en la superficie de las descargas indicados en el apartado anterior, se realizaron pruebas sobre láminas similares a las anteriores, calentándolas a 180°C durante 5 minutos sobre una placa calefactora.

La Figura 5.9 muestra un espectro XPS característico de una muestra de aluminio no tratada. En él puede observarse la presencia de señales de carbono C(1s), debidas a la presencia en la superficie de los lubricantes antes citados depositados durante el procesado industrial del aluminio, oxígeno O(1s), debida principalmente a la capa superficial en estado oxidado característica de este material, fluor F(1s), que suele aparecer en pequeñas cantidades debido al uso de fluoruro de hidrógeno en el proceso de obtención del aluminio a partir de la bauxita, y aluminio del que se detectan las señales Al(2s) y Al(2p). Además, se monitorizó la presencia de nitrógeno N(1s) en las muestras, pese a su concentración relativamente baja, al objeto de determinar la posible influencia de la presencia de especies activas de nitrógeno en la postdescarga usada para tratarlas.

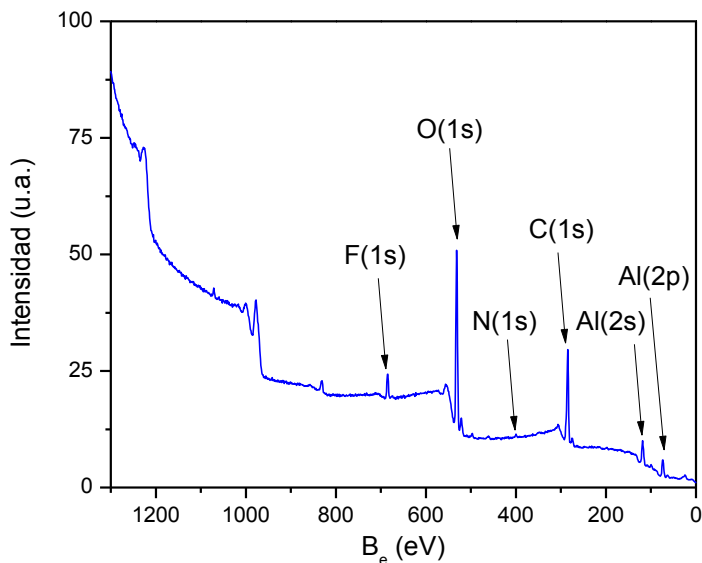


Figura 5.9. Espectro XPS de una muestra de aluminio no tratada.

La Figura 5.10 muestra los espectros de alta resolución de las líneas más relevantes seleccionadas para el estudio de las superficies de aluminio. La Tabla 5.2 recoge los parámetros obtenidos para las principales señales de XPS consideradas en este estudio. Dichos parámetros se obtuvieron como promedio de todos los espectros XPS analizados de acuerdo con lo indicado en el apartado 5.1. En general, estos parámetros presentan un buen acuerdo con los existentes en la literatura [23-26].

La señal del carbono (Figura 5.10-a) posee en general una deconvolución bastante compleja, cuya correcta interpretación requiere cierto grado de conocimiento de la naturaleza química de las sustancias orgánicas analizadas [27]. Puesto que en nuestro caso el análisis de esta señal tiene por objeto únicamente estimar cuantitativamente el contenido de hidrocarburos contaminantes en la superficie del aluminio, no se le asignaron componentes adicionales, sino que se midió únicamente la intensidad total (área) de la misma. Por otra parte, puesto que dicha señal es bien conocida, es frecuente utilizarla para calibrar la posición del resto de líneas del espectro XPS [18, 24], corrigiendo su máximo para situarlo a una energía de enlace de 285.0 eV y aplicando la misma corrección al resto de espectros de la muestra.

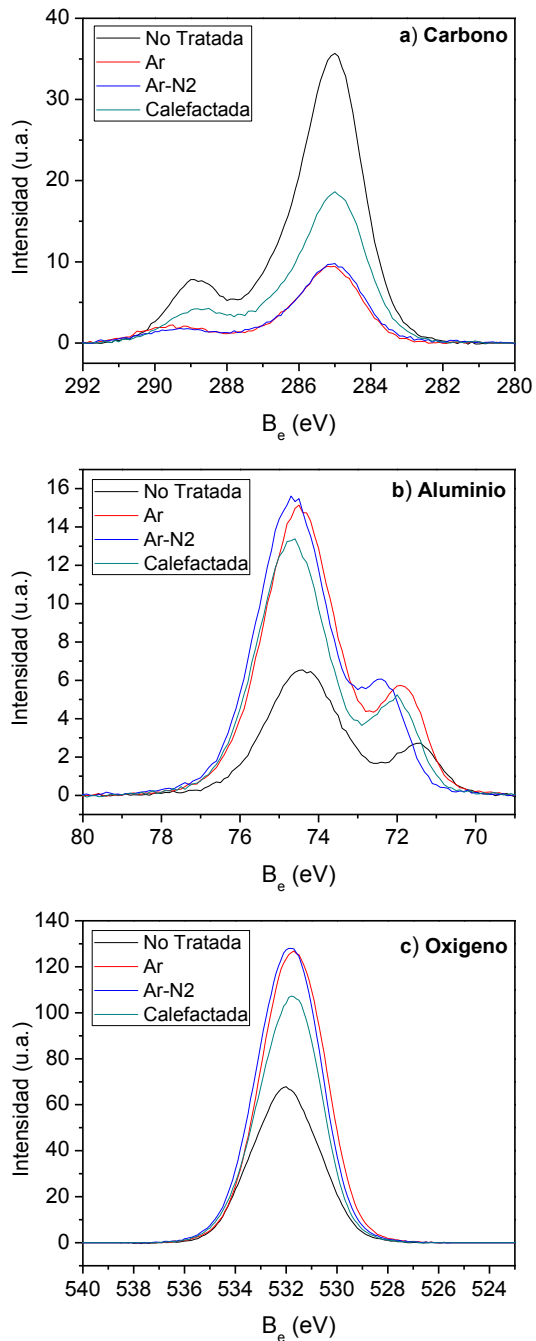


Figura 5.10. Espectros XPS de alta definición de las señales de a) carbono, b) aluminio y c) oxígeno.

Como puede verse en la figura 5.10 (b), la señal del aluminio 2p se caracteriza por tener al menos dos componentes bien diferenciadas, que se sitúan en el entorno de los 71.8 y 74.5 eV. Estas señales, a las que hemos denominado Al₁ y Al₂, respectivamente, tienen su origen en los diferentes estados de oxidación, aluminio metálico (Al⁰) y aluminio oxidado (Al⁺³) [14, 18, 23] y, como veremos más adelante, pueden ser utilizadas para estimar el espesor de la capa oxidada que recubre las láminas de aluminio.

Tabla 5.2. Energías de enlace (B_e) y anchuras a mitad de altura ($FWHM$) características de las señales de XPS analizadas.

Elemento	Señal	Componente	B_e (eV)	$FWHM$ (eV)
C	C (1s)		285.0	--
Al	Al (2p)	Al ₁	71.8	1.4
		Al ₂	74.5	2.1
O	O(1s)		531.7	3.0
		O ₁	533.0	2.2
		O ₂	531.9	2.0
		O ₃	530.8	2.1
F	F (1s)		685.5	2.5
N	N (1s)		--	--
		N ₁	400.2	2.4
		N ₂	403.8	1.8
		N ₃	407.3	1.8

De una forma similar, es posible separar la línea correspondiente al oxígeno 1s (Figura 5.10 (c)) situada en torno a 531.7 eV en tres componentes, O₁, O₂ y O₃ que se corresponden con átomos de oxígeno en entornos químicos diferentes. De acuerdo con [23] la primera de estas componentes, O₁, con una energía de enlace característica de 533.0 eV se asignó a los átomos de oxígeno que forman parte del agua adsorbida en la superficie. La segunda componente, O₂, con un energía de enlace de 531.9 eV, es característica de los átomos de oxígeno enlazados con átomos de hidrógeno en grupos oxhidrilo. Por último, la componente O₃, con una energía de enlace característica de 530.8 eV, es característica de los átomos de oxígeno formando óxido de aluminio.

El nitrógeno, del que se utilizó la región 1s para su análisis, puede presentarse en la superficie del aluminio en varias formas [14, 18]. La primera de ellas es en forma de nitruro de aluminio (AlN), un material con aplicaciones en el campo de la optoelectrónica

que deja una señal que aparece en los espectros XPS a una energía de enlace de 398.2 eV. Esta señal no fue detectada en el análisis de nuestras superficies. Las siguientes líneas, identificadas como N₁, N₂ y N₃, respectivamente, aparecen a energías de enlace de 400.2, 403.8 y 407.3 eV, respectivamente, y su presencia se asigna a grupos de NO⁻, NO₂⁻ y NO₃⁻, respectivamente.

El análisis de los espectros XPS permite obtener la composición porcentual de los primeros 10 nm de superficie, aproximadamente, que se muestran en la Tabla 5.3. Dichos porcentajes se calcularon de manera automática mediante una expresión similar a (2.56), aplicando para la señal de cada elemento los parámetros de sensibilidad proporcionados por el programa de análisis CasaXPS. Como puede verse, uno de los efectos más relevantes de la acción de la postdescarga sobre la superficie es que se reduce drásticamente el contenido porcentual atómico de carbono de valores cercanos al 50% hasta valores cercanos al 10%, tanto cuando se realiza un tratamiento con la postdescarga de un plasma de argón como cuando se realiza un tratamiento con una postdescarga de argón-nitrógeno. La acción del calor provoca una disminución notable del contenido en carbono de la superficie hasta el 19%. Esta reducción del contenido en carbono es similar a la que se obtienen al analizar las superficies de aluminio [14, 18] o cromo [13] tratadas con plasmas de barrera dieléctrica.

Tabla 5.3. Composición porcentual atómica de las muestras de aluminio sometidas a distintas condiciones experimentales.

Muestra	[C] (%)	[Al] (%)	[O] (%)	[F] (%)	[N] (%)
No Tratada	47	19	32	< 2	< 1
Ar	11	36	51	< 2	< 1
Ar-N ₂ (0.5%)	10	32	56	< 2	< 1
Calefactada	19	30	51	< 2	< 1

De estos resultados de composición, puede concluirse que, tal y como se ha visto en otros estudios, la superficie del aluminio se encuentra recubierta de una capa en estado oxidado que típicamente se compone de una mezcla de óxido de aluminio Al₂O₃, oxohidróxido de aluminio AlO(OH) e hidróxido de aluminio Al(OH)₃ [18, 24, 26]. Sobre esta capa se encuentra otra compuesta fundamentalmente por hidrocarburos, cuya naturaleza exacta suele ser indeterminada, tal y como se muestra en la Figura 5.11.

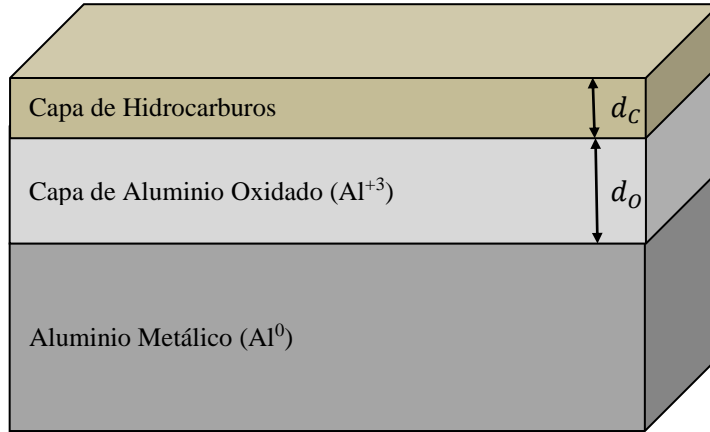


Figura 5.11. Representación esquemática de la sección transversal de una muestra de aluminio.

De acuerdo con [24], cuando el espesor de la capa de óxido, d_o , es superior a 3 nm, es posible realizar una estimación del espesor de la capa de hidrocarburos, d_c , utilizando la siguiente expresión

$$d_c(nm) = \lambda_{c,C(1s)} \cdot \sin \theta \cdot \ln \left[1 + 0.9 \cdot \frac{D_{om,O(1s)} \cdot \lambda_{om,O(1s)} \cdot \sigma_{O(1s)}}{D_{c,C(1s)} \cdot \lambda_{c,C(1s)} \cdot \sigma_{C(1s)}} \cdot \frac{I_{C(1s)}}{I_{O(1s)}} \right] \quad (5.3)$$

donde θ es el ángulo de despegue de la superficie del electrón, $\lambda_{c,C(1s)}$ y $\lambda_{om,O(1s)}$ son los caminos medios libres de los electrones en la capa de óxido e hidrocarburos, 3.67 y 1.96 nm [28], respectivamente, $\sigma_{O(1s)}$ y $\sigma_{C(1s)}$ son las secciones eficaces de fotoionización relativas del oxígeno y el carbono, 2.95 y 1.00 [29], respectivamente, y $D_{om,O(1s)}$ y $D_{c,C(1s)}$ son las densidades atómicas de átomos de oxígeno en la capa de óxido y de átomos de carbono en la capa de hidrocarburos, $6.91 \cdot 10^{22}$ y $1.13 \cdot 10^{23}$ átomos/cm³ [18], respectivamente. Finalmente, $I_{O(1s)}$ e $I_{C(1s)}$ son las intensidades relativas de las señales de O(1s) y C(1s) medidas.

Por otra parte, suponiendo ideal la lámina oxidada, su espesor puede estimarse a partir de las intensidades de las señales de Al⁰ y Al³⁺. Para ello es posible utilizar la siguiente relación

$$d_o(nm) = \lambda_{o,Al(2p)} \cdot \sin \theta \cdot \ln \left[1 + \frac{D_{om,Al(2p)} \cdot \lambda_{omM,Al(2p)}}{D_{m,Al(2p)} \cdot \lambda_{m,Al(2p)}} \cdot \frac{I_{om,Al(2p)}}{I_{m,Al(2p)}} \right] \quad (5.4)$$

$\lambda_{om,Al(2p)}$ y $\lambda_{m,Al(2p)}$ son los caminos medios libres de los electrones en la capa de óxido y metal, 2.68 y 2.57 nm [28], respectivamente, y $D_{om,Al(2p)}$ y $D_{m,Al(2p)}$ son las densidades atómicas de átomos de aluminio en la capa oxidada y metálica, $4.61 \cdot 10^{22}$ y $6.02 \cdot 10^{23}$ átomos/cm³ [18], respectivamente. Finalmente, $I_{om,Al(2p)}$ e $I_{m,Al(2p)}$ son las intensidades relativas de las señales de Al⁺³ y Al⁰ medidas.

La Figura 5.12 muestra los espectros XPS de alta resolución de la señal de aluminio 2p junto con el ajuste experimental realizado. Como puede verse, las proporciones relativas de las componentes del aluminio 2p en las muestras tratadas con la postdescarga de un plasma y calefactadas varían muy poco respecto a la muestra no tratada. Usando estos resultados y los de la Tabla 5.2 junto con las expresiones vistas anteriormente, es posible estimar los espesores de las distintas capas, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.4. Como puede observarse, en todos los casos se cumple la condición de que el espesor de la capa de aluminio en estado oxidado sea superior a los 3 nm, lo que justifica el uso de las expresiones anteriores.

Tabla 5.4. *Estimación del espesor de las capas de hidrocarburos y aluminio en estado oxidado.*

Muestra	d_c(nm)	d_o(nm)
No Tratada	3.0	6.3
Ar	0.6	6.6
Ar-N₂ (0.5%)	0.5	6.8
Calefactada	1.0	6.5

Estos resultados muestran que el tratamiento con postdescarga no aumenta significativamente al espesor de la capa oxidada, que pasa de los 6.3 nm a 6.6 y 6.8 nm en el caso del tratamiento con una postdescarga de argón y argón-nitrógeno, respectivamente, un aumento comparable al que se obtiene únicamente calentando las muestras, donde se estima que el espesor de la capa oxidada es de 6.5 nm. Por otra parte, podemos ver que existe una reducción significativa del espesor de la capa de hidrocarburos presente en la superficie del aluminio, que pasa de 3.0 nm a valores cercanos a los 0.5 nm, inferiores a los reportados en otros estudios en los que se aplicó una descargas de barrera dieléctrica [18] directamente sobre la superficie del aluminio, dando como resultado un grosor de la capa de hidrocarburos de 1.3 nm, comparable a los 1.0 nm de espesor de la capa de hidrocarburos obtenida en nuestro caso mediante calefacción.

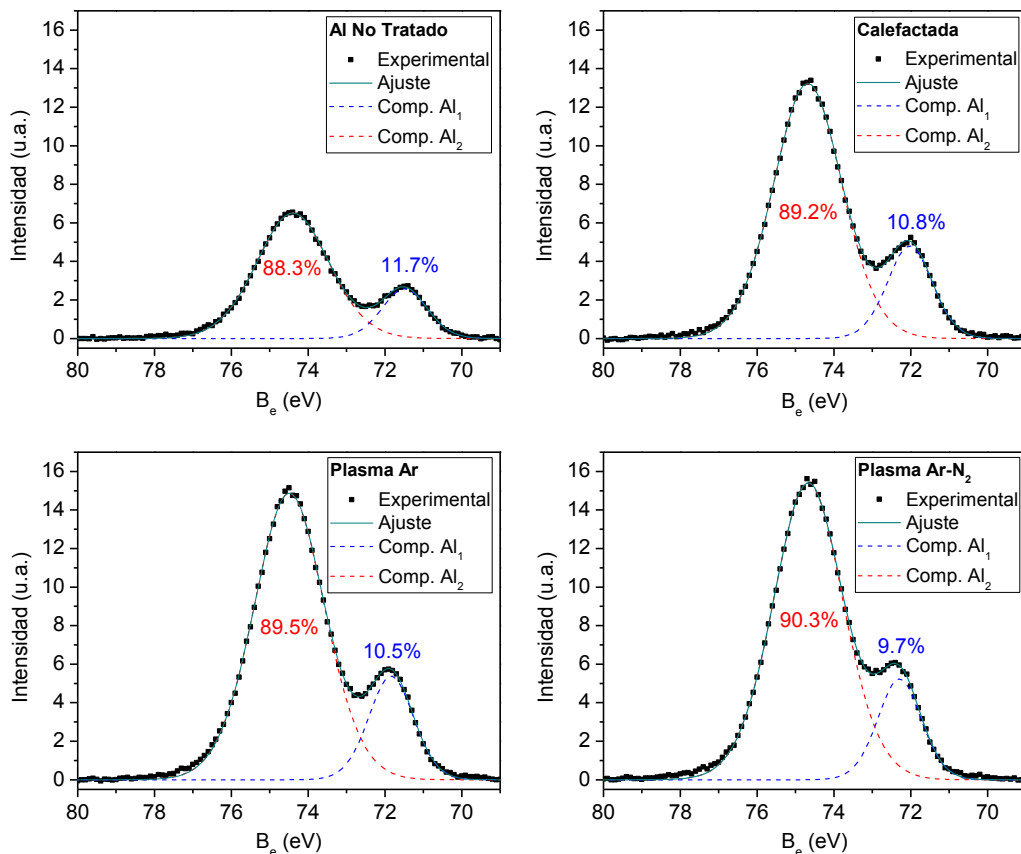


Figura 5.12. Ajuste del espectro XPS de alta resolución de la señal de Al 2p.

Algunos estudios [18] apuntan únicamente a la eliminación de dicha capa de hidrocarburos como motivo del aumento de la energía superficial y el correspondiente aumento de la energía superficial. Sin embargo, en nuestro caso, la energía superficial del aluminio tratado únicamente mediante calor, muestra una capa de hidrocarburos sensiblemente reducida, de un espesor similar al conseguido mediante la aplicación de plasmas de barrera dieléctrica sin que ello comporte, como se ha indicado anteriormente, un aumento significativo de la energía superficial.

La explicación para el aumento de la energía superficial y la hidrofiliidad de la superficie tratada mediante la postdescarga hay que buscarla, además de en una mayor eliminación de la capa de hidrocarburos, en una modificación química de la superficie. La Figura 5.13 muestra la deconvolución de las señales de oxígeno correspondientes a las

muestras. Como puede verse, las muestras tratadas con la postdescarga de un plasma de argón o argón-nitrógeno se caracterizan por una menor componente O_1 , mientras que la componente O_2 presenta un aumento significativo con respecto a los casos no tratado y calefactado. Esto indica una reducción relativa de la cantidad de agua adsorbida en la superficie acompañada de un aumento de la proporción de grupos funcionales OH en la superficie. Estos grupos funcionales, son considerados por numerosos estudios como los principales responsables del aumento de hidrofiliidad de las superficies [14-15, 17, 30-31]. En este sentido, estudios recientes han reportado la existencia de cantidades significativas de radicales OH en la postdescarga de plasmas de RF mantenidos a presión atmosférica en Ar y mezclas Ar- H_2O [32], que podrían reaccionar con la superficie del metal, ya sea para implantarse en la capa de hidrocarburos restante, o para dar lugar a formas hidroxiladas del aluminio, que aumentaría su composición en oxohidróxido de aluminio $AlO(OH)$ e hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$.

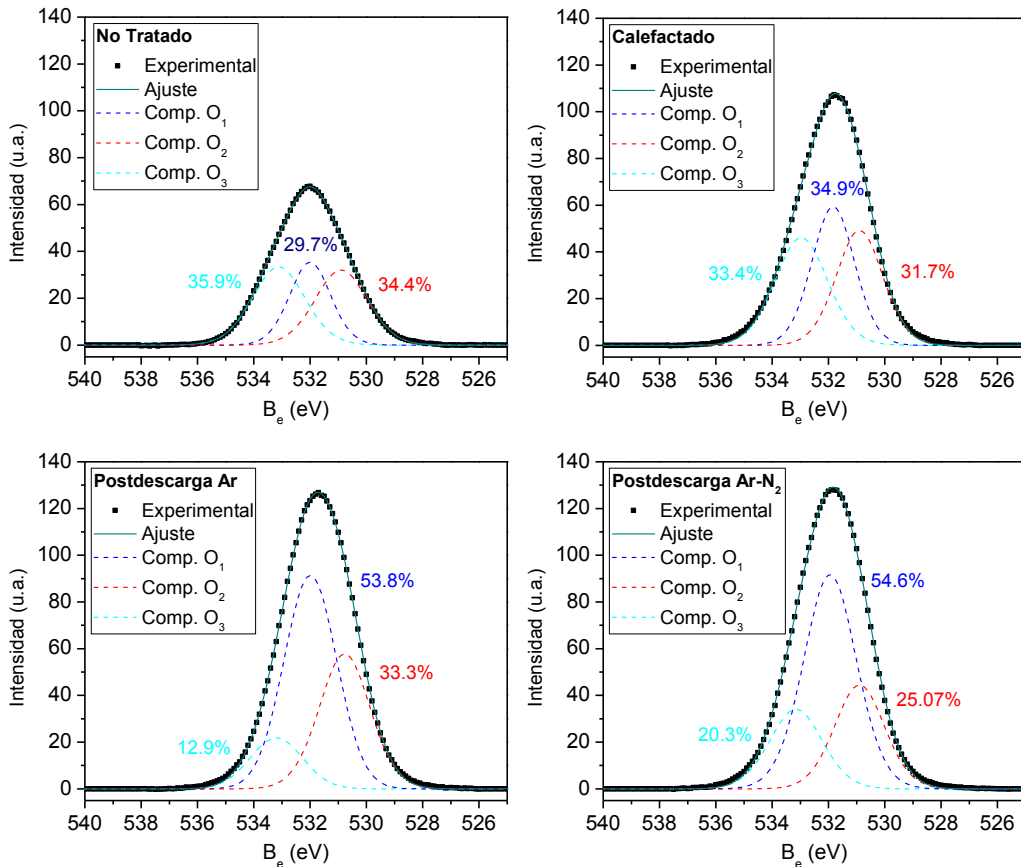


Figura 5.13. Ajuste del espectro XPS de alta resolución de la señal de O 1s.

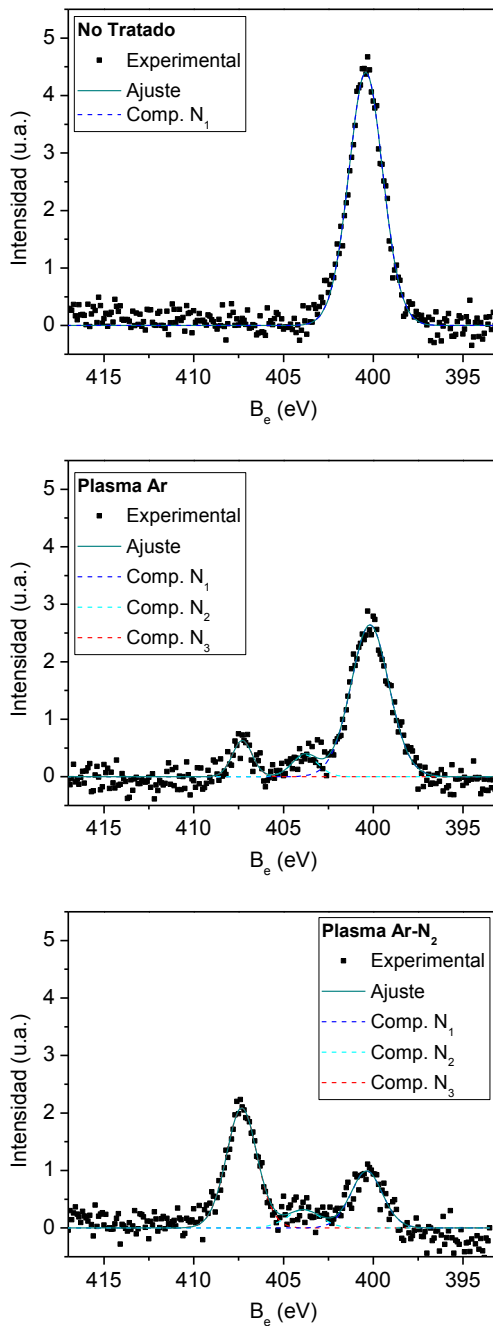


Figura 5.14. Ajuste del espectro XPS de alta resolución de la señal de N 1s.

Existen diferencias significativas en las señales de nitrógeno antes y después de someter a las muestras a la acción de la postdescarga, como puede verse en la Figura 5.14. En la muestra no tratada solo es posible observar claramente la componente N_1 , que hemos asociado a la presencia grupos NO^- , mientras que las muestras tratadas con la postdescarga de un plasma de argón muestran un ligero aumento de la componente N_2 , asociada a grupos NO_2^- y un aumento más significativo de la componente N_3 , asociada a grupos NO_3^- , cuya aparición aún en pequeñas cantidades puede resultar interesante desde el punto de vista de las aplicaciones biológicas, de acuerdo con [13]. Más importante aún, la componente N_3 es la más intensa en el caso de las superficies tratadas con la postdescarga de un plasma de argón-nitrógeno, que contiene un número significativo de especies activas de nitrógeno. La presencia de estas especies en el caso de un plasma de argón puede atribuirse al contenido de impurezas de nitrógeno presentes en el gas plasmógeno.

Por otra parte, en [33] se ha señalado la posibilidad de que el nitrógeno tome parte en la aparición de radicales OH en la superficie de algunos óxidos metálicos a través de la formación de ácido peroxinitroso, ONOOH mediante la reacción (5.5), que daría una señal XPS en torno a 408.1 eV, posición similar a nuestra componente N_3 , relacionada con la presencia de NO_2 en la superficie.



De hecho, las investigaciones realizadas sobre el efecto de plasmas de barrera dieléctrica sobre superficies de aluminio [14] y cromo [13] han mostrado que, tras el tratamiento mediante plasma, existe un aumento en la componente identificada como grupos nitrato y que, de acuerdo con ambos estudios, tiende a desaparecer a medida que pasa el tiempo.

5.3.4 Envejecimiento del tratamiento superficial

Cuando el resultado del tratamiento superficial no es el depósito de una nueva capa estable de material, sino la activación de la superficie como paso previo a un tratamiento posterior, es posible observar que en ocasiones dicho tratamiento no posee un carácter permanente, y entonces se dice que la superficie activada muestra un proceso de envejecimiento [13, 34-35].

Las Figuras 5.15 y 5.16 muestran la variación con el tiempo del ángulo de contacto de una gota de agua y la energía superficial para muestras de aluminio tratadas con la postdescarga de un plasma de argón-nitrógeno generado con un 0.5% de nitrógeno y mantenido con una potencia de microondas de 150 W. Estas medidas se realizaron de manera similar a como aparece descrito en los apartados 5.3.1 y 5.3.2. Para evitar que el propio proceso de medida contaminara las muestras y alterase la composición química de la superficie, cada medida se realizó de manera independiente sobre una muestra diferente a la que se permitió envejecer en contacto con el aire ambiente.

Es posible observar que la efectividad del tratamiento desaparece parcialmente durante las primeras 24 horas de tratamiento, a lo largo de las cuales el ángulo de contacto aumenta hasta los 50° y la energía superficial disminuye hasta los 50.0 ± 1.3 mJ/m². Para tiempos superiores a 24 h, los valores de ambas magnitudes permanecen estables. Estos resultados en el tiempo son similares a los encontrados para muestras del mismo material sobre las que se aplicó un tratamiento con plasmas de barrera dieléctrica de aire [14], si bien, en dicho estudio, se pudo comprobar que el tiempo, hasta volver a alcanzar (tiempo de recuperación) los valores del ángulo de contacto y energía superficial próximos a los de los materiales no tratados, era sensiblemente superior en el caso de realizar el tratamiento con un plasma de oxígeno.

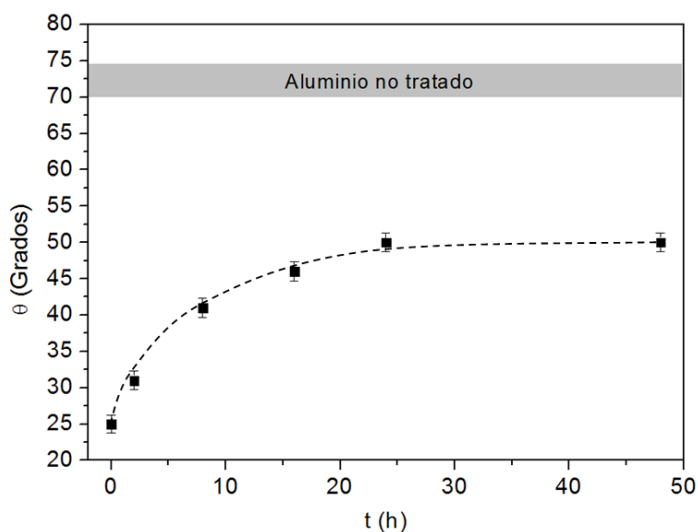


Figura 5.15. Efecto del envejecimiento sobre el ángulo de contacto del agua con la superficie de una lámina de aluminio tratado con una postdescarga de Ar-N₂ (0.5%).

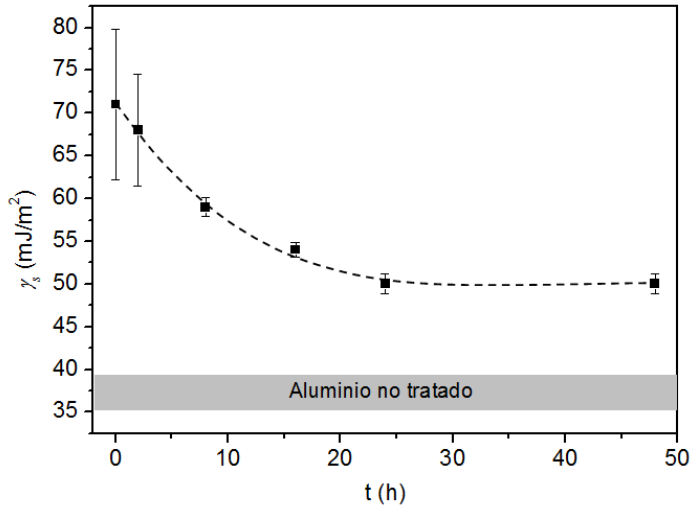


Figura 5.16. Efecto del envejecimiento sobre la energía superficial de una lámina de aluminio tratada con una postdescarga de Ar-N₂ (0.5%).

Tabla 5.5. Composición porcentual atómica de las muestras de aluminio sometidas a distintas condiciones experimentales tras un periodo de envejecimiento de 48 horas.

Muestra	[C] (%)	[Al] (%)	[O] (%)	[F] (%)	[N] (%)
No Tratada	45	20	32	< 2	< 1
Ar	15	36	46	< 2	< 1
Ar-N ₂ (0.5%)	16	32	50	< 2	< 1
Calefactada	20	28	50	< 2	< 1

Tabla 5.6. Estimación del espesor de las capas de hidrocarburos y aluminio en estado oxidado tras un periodo de envejecimiento de 48 horas.

Muestra	d_c (nm)	d_o (nm)
No Tratada	2.9	6.4
Ar	0.9	6.5
Ar-N ₂ (0.5%)	0.9	6.9
Calefactada	1.1	6.5

Este proceso de envejecimiento podría deberse, en parte, a una recuperación de la capa superficial de hidrocarburos por contaminación con el aire ambiente. Al objeto de determinar las modificaciones químicas de la superficie tras el envejecimiento, se realizó un análisis mediante espectroscopía XPS de las muestras envejecidas similar al realizado

en el apartado anterior. Las Tablas 5.5 y 5.6 muestran los resultados de la composición porcentual y el espesor de las capa de hidrocarburos y de aluminio en estado oxidado. Comparando estos resultados con los mostrados en las Tablas 5.3 y 5.4, vemos que existe un ligero incremento de la concentración de carbono contenida en las superficies tratadas con postdescargas de plasmas, similar al observado en otros estudios [13-14], que se traduce en un mayor espesor de la capa de hidrocarburos de las muestras tratadas con postdescargas, que alcanza valores de 0.9 nm, comparables a los obtenidos para el caso de una muestra calefactada que no hubiera sido sometida al proceso de envejecimiento. Esta recuperación de parte del carbono presente en la superficie puede deberse a la incorporación de hidrocarburos volátiles u otras moléculas con contenido de carbono presentes en el aire a medida que transcurre el tiempo desde el tratamiento.

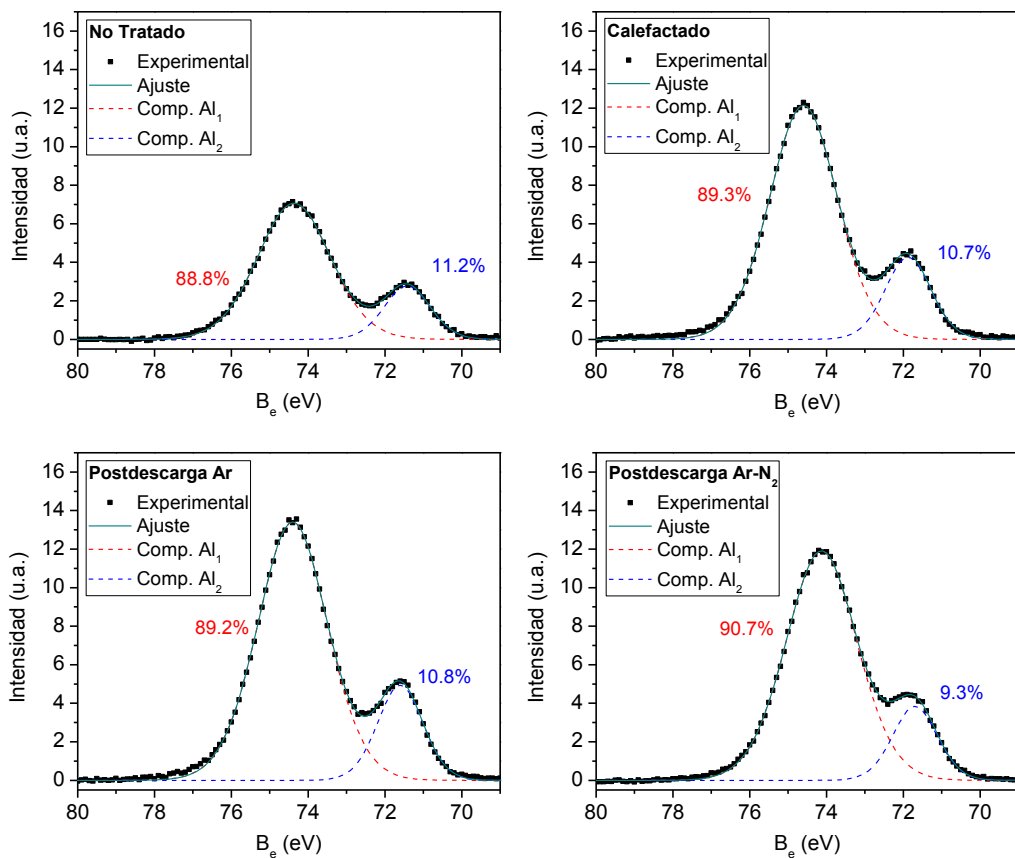


Figura 5.17. Ajuste del espectro XPS de alta resolución de la señal de Al 2p para muestras de aluminio envejecidas en aire durante 48 h.

Por otra parte, podemos ver que la proporción relativa de las componentes Al_1 y Al_2 de los espectros XPS de alta resolución del aluminio 2p, que aparece en la Figura 5.17, muestran poca variación respecto a la situación no envejecida, lo que indica que el espesor de la capa en fase oxidada no se ve significativamente modificada por el proceso de envejecimiento respecto a la situación anterior [18].

Para determinar la influencia de la presencia de radicales OH se realizó un análisis de los espectros de alta resolución de la línea de oxígeno 1s similar al llevado a cabo anteriormente, que se muestra en la Figura 5.18. Como podemos ver comparando estos resultados con los obtenidos en la Figura 5.13, en todos los casos existen pocas variaciones en la componente O_1 , representativa de la presencia de agua adsorbida en la superficie, mientras que la componente O_2 se reduce significativamente en el caso de las

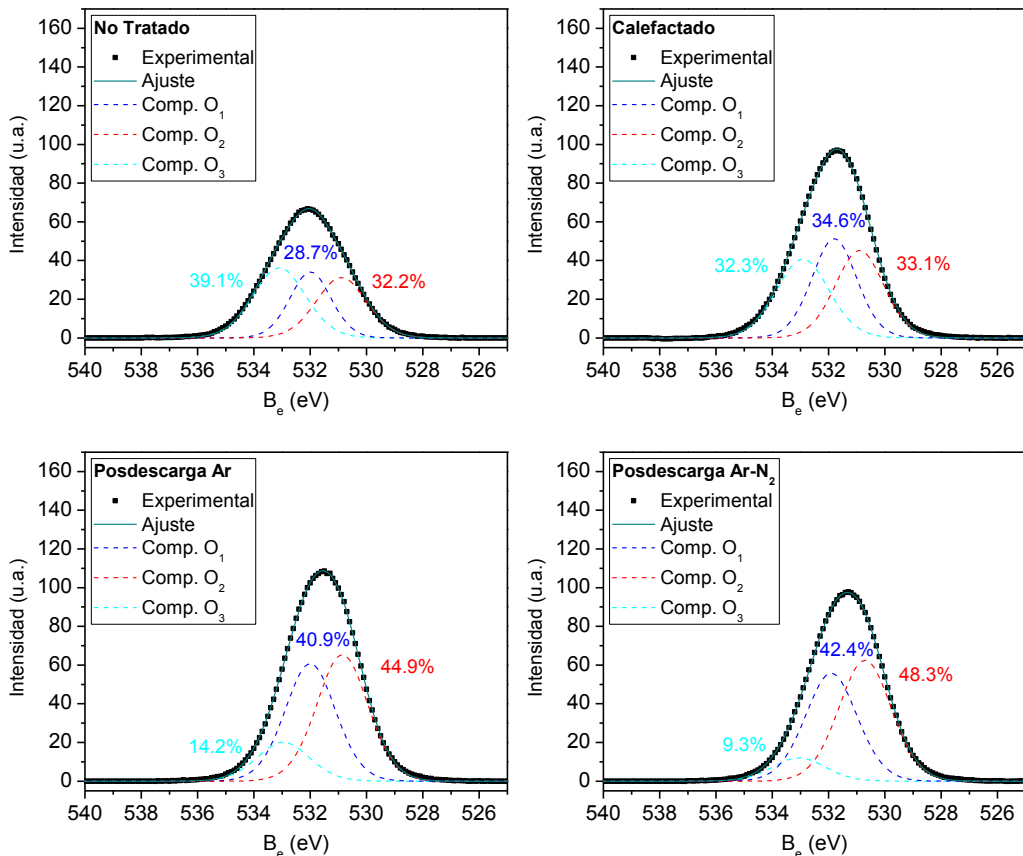


Figura 5.18. Ajuste del espectro XPS de alta resolución de la señal de O 1s para muestras de aluminio envejecidas en aire durante 48 h.

muestras tratadas con la postdescarga, indicando una menor cantidad de enlaces OH en superficie, lo que reduciría el carácter hidrófilo de la misma y explicaría la variación del ángulo de contacto y la energía superficial mostrado en las Figuras 5.15 y 5.16. El hecho de que esta disminución tenga lugar a costa de un aumento en la intensidad relativa de la componente O₃, relacionada con el óxido de aluminio, lo que unido al hecho de que la efectividad del tratamiento no desaparezca completamente con el tiempo sugiere que,

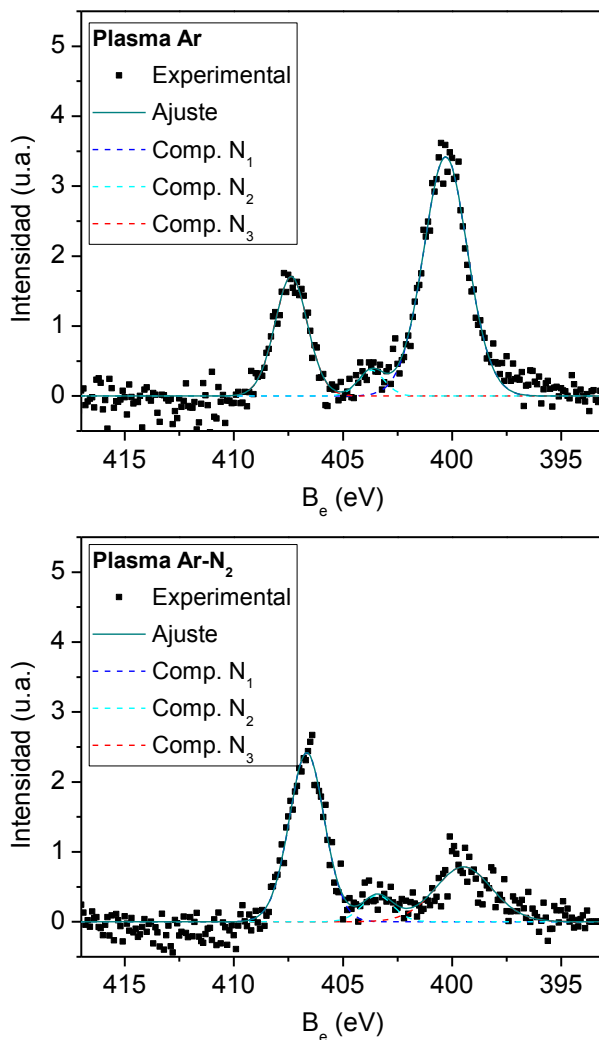


Figura 5.19. Ajuste del espectro XPS de alta resolución de la señal de O 1s para muestras de aluminio envejecidas en aire durante 48 h.

además de la implantación de radicales libres OH en la superficie que podrían desaparecer con el tiempo en contacto con el aire, el tratamiento produzca inicialmente un hidroxilación de la superficie del aluminio, como han indicado algunos autores [14, 17]. La oxidación del material podría volver a producirse con el tiempo, como sucede en el cromo [13], pero esto no sucede en el caso del aluminio por ser su hidróxido la forma más estable de este metal en condiciones normales.

Para finalizar, se analizaron también las diferencias existentes en el espectro de alta resolución del nitrógeno 1s, que se muestran en la Figura 5.19. Como puede verse comparando estos resultados con los de la Figura 5.14, la componente N₃, representativa de los grupos nitrato, tiende a aumentar con el proceso de envejecimiento para el caso de las superficies tratadas con la postdescarga de un plasma de argón, posiblemente debido a la interacción de la superficie con el aire ambiente una vez eliminada en buena medida la capa de hidrocarburos. Esta componente se mantiene estable tras 48 horas en el caso de las superficies de aluminio tratadas con la postdescarga de un plasma de argón-nitrógeno. Estos resultados contrastan con los obtenidos para plasmas de barrera dieléctrica, tanto en el caso de tratamiento de superficies de aluminio [14], como de superficies de cromo [13], donde se encontró que la presencia de grupos nitrato en la superficie tendía a desaparecer con el proceso de envejecimiento.

5.4 Conclusiones

En el presente capítulo se ha demostrado la capacidad de la postdescarga de plasmas de argón y argón-nitrógeno mantenidos por onda de superficie a presión atmosférica para limpiar y activar la superficie del aluminio metálico. Así, la acción de la postdescarga de estos plasmas sobre la superficie del aluminio provoca un aumento significativo de la energía superficial del aluminio desde los 37.0 ± 1.8 mJ/m² hasta los 77.0 ± 8.9 mJ/m², valores comparables y superiores a los requeridos por los estándares requeridos en procesos industriales.

Por otro lado, se ha constatado que la efectividad del tratamiento mediante la postdescarga en las condiciones estudiadas alcanza distancias de hasta 5 cm, valores superiores en un orden de magnitud a los que permiten típicamente las descargas de barrera dieléctrica (0.5 cm), lo que por un lado permitiría el tratamiento de superficies con geometrías no planas, al tiempo que abre la puerta a una optimización del proceso que permitiera reducir el coste de aplicación de este tipo de tecnología.

También se ha estudiado el mecanismo por el cual la posdescarga provoca la limpieza y activación de las superficies. Si bien no es posible descartar completamente los efectos térmicos en la eliminación de la capa de hidrocarburos que suele estar presente como contaminante en el aluminio industrial, la comparación de las muestras tratadas con otras similares sometidas a un tratamiento térmico ha demostrado que, además de una mayor reducción del espesor de la capa de hidrocarburos, las especies de la posdescarga juegan un papel muy importante en la activación de la superficie mediante la implantación de radicales libres OH en la misma y la hidroxilación del aluminio, dando lugar a un incremento significativo la hidrofiliidad de la superficie.

Por último se ha analizado el envejecimiento del tratamiento superficial de las muestras tratadas mediante posdescarga y observado que el proceso de activación de la superficie se revierte parcialmente a lo largo de las primeras 24 horas tras el tratamiento, reduciéndose la energía superficial de las muestras hasta 50.0 ± 1.3 mJ/m². El análisis de las superficies sugiere que este proceso se debe a la desaparición en contacto con el aire de los radicales libres OH implantados durante el tratamiento, lo que indica que cualquier tratamiento posterior a la limpieza y activación del aluminio tratado mediante posdescargas debe realizarse en las horas inmediatamente posteriores al mismo.

Referencias

- [1] B.A. Kalin, V.L. Yakushin, V.I. Vasilievb, S.S. Tserevitinovb, *Use of high temperature pulsed plasma fluxes in modification of metal materials*, Surface and Coatings Technology 96, 110-116 (1997).
- [2] U. Gangopadhyaya, S.K. Dhungelb, A.K. Mondalc, H. Sahaa, J. Yib, *Novel low-cost approach for removal of surface contamination before texturization of commercial monocrystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells 91, 1147-1151 (2007).
- [3] P. Krüger, R. Knes, J. Friedrich, *Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC)*, Surface and Coatings Technology 112, 240-244 (1999).
- [4] S. Sapiéha, J. Cerny, J.E. Klemberg-Sapiéha and L. Martinu, *Corona Versus Low Pressure Plasma Treatment: Effect on Surface Properties and Adhesion of Polymers*, The Journal of Adhesion 42, 91-102 (1993).
- [5] W. Polini, L. Sorrentino, *Improving the wettability of 2024 aluminum alloy by means of cold plasma treatment*, Applied Surface Science 214, 1-4 (2003).
- [6] C. Dartevelle, E. McAlpine, G.E. Thompson, M.R. Alexander, *Low pressure plasma treatment for improving the strength and durability of adhesively bonded aluminum joints*, Surface and Coatings Technology 173, 249-258 (2003).
- [7] T. Desmet, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, E. Schacht and P. Dubruel, *Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review*, Biomacromolecules 10, 2351-2378 (2009).
- [8] H. Schlemm, D. Roth, *Atmospheric pressure plasma processing with microstructure electrodes and microplanar reactors*, Surface and Coatings Technology 142-144, 272-276 (2001).
- [9] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys, *Non-thermal plasma treatment of textiles*, Surface and Coatings Technology 3427-3449, 202 (2008).
- [10] X. Xu, *Dielectric barrier discharge - properties and applications*, Thin Solid Films 390, 237-242 (2001).
- [11] M.J. Shenton and G.C. Stevens, *Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments*, Journal of Physics D: Applied Physics 34, 2761 (2001).
- [12] V. Prysiashnyi, J. Matoušek, M. Černák, *Steel surface treatment and following aging effect after coplanar barrier discharge plasma in air, nitrogen and oxygen*, Chemické Listy 106, 1475-1481 (2012).

- [13] V. Prysiazhnyi, *Atmospheric Pressure Plasma Treatment and Following Aging Effect of Chromium Surfaces*, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology 3, 138-145 (2013).
- [14] L. Bónová, A. Zahoranová, D. Kováčik, M. Zahoran, M. Mičušík, M. Černák, *Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface*, Applied Surface Science 331, 79-86 (2015).
- [15] T. Yamamoto, A. Yoshizaki, T. Kuroki and M. Okubo, *Aluminum surface treatment using three different plasma-assisted dry chemical processes*, IEEE Transactions on Industry Applications 40, 1220-1225 (2004).
- [16] J. Hnilica, V. Kudrle and L. Potočňaková, *Surface treatment by atmospheric-pressure surfatron jet*, IEEE Transactions on Plasma Science 40, 2925-2930 (2012).
- [17] D.H. Shin, C.U. Bang, J.H. Kim, Y.C. Hong, H.S. Uhm, D.K. Park and K.H. Kim, *Treatment of metal surface by atmospheric microwave plasma jet*, IEEE Transactions on Plasma Science 34, 1241-1246 (2006).
- [18] S. Klingner, F. Voigts, W. Viöl and W. Maus-Friedrichs, *Analysis of plasma degreased aluminium foil with XPS*, Surface Engineering 29, 396-401 (2013).
- [19] M. Moisan, Z. Zakrzewski and R. Pantel, *The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns*, Journal of Physics D: Applied Physics 12, 219-237 (1979).
- [20] Y. Yuan, *Surface Science Techniques SE - 1*, vol. 51. Ed. G. Bracco and B. Holst. Berlin: Springer, 2013, 3.
- [21] European Standard EN-546-4: *Aluminium and aluminium alloys - Foil - Part 4: Special property requirements*, European Comitee for Standarization, Brussels (Belgium), December 2006.
- [22] F. Clement, P. Svarnas, L. Marlin, A. Gkleios, B. Held, *Atmospheric-Pressure Plasma Microjet of Argon–Nitrogen Mixtures Directed by Dielectric Flexible Tubes*, IEEE Transactions on Plasma Science 39, 2364–2365 (2011).
- [23] B.V. Crist, *Handbooks of monochromatic XPS spectra, vol. 2*, XPS International LLC, USA (2005)
- [24] E. McCafferty and J.P. Wightman, *Determination of the concentration of surface hydroxil groups on metal oxide films by a quantitative XPS method*, Surface and Interface Analysis 26, 549-564 (1998).
- [25] M.R. Alexander, G.E. Thompson and G. Beamson, *Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level*, Surface and interface analysis 29, 468-477 (2000).

- [26] I. Olejford and A. Nylund, *Surface analysis of oxidized aluminium, 2. Oxidation of aluminium in dry and humid atmosphere studied by ESCA, SEM, SAM and EDX*, Surface and interface analysis 21, 290-297 (1994).
- [27] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou and J. Hamilton, *Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies*, The Journal of Physical Chemistry C 115, 17009-17019 (2011).
- [28] C.J. Powel and A. Jablonski, *NIST electron inelastic-mean-free-path database, version 1.2*, Gaithersburg, SRD 71, National Institute of Standards and Technology, (2010).
- [29] J.H. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8, 129-137 (1976).
- [30] S.B. Amor, G. baud, M. Jacquet, G. Nanse, P. Fioux and M. Nardin, *XPS characterization of plasma-treated and alumina-coated PMMA*, Applied Surface Science 153, 172-183 (2000).
- [31] W. M. Mullins and B.L. Averbach, *The electronic structure of anodized and etched aluminum alloy surfaces*, Surface Science 206, 52-60 (1988).
- [32] T. Verreycken, R. Mansink, R. van der Horst, N. Sadeghi and P.J. Bruggeman, *Absolute OH density measurements in the effluent of a cold atmospheric-pressure Ar-H₂O RF plasma jet in air*, Plasma Sources, Science and Technology 22, 055014 (2013).
- [33] J. Baltrusaitis, P.M. Jayaweeraand V. Grassian, *XPS study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces using different environmental conditions*, Physical Chemistry Chemical Physics 11, 8295-8305 (2009).
- [34] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey and D. Johnson, *On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces*, Journal of Colloid and Interface Science 137, 11-24 (1990).
- [35] J.R. Roth, Z.Y. Chen and P.P.Y. Tsai, *Treatment of metals, polimer films, and fabrics with a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP) for increased surface energy and directional etching*, Acta Metalurgica Sinica 14, 391-407 (2001).

Conclusiones

La realización de un estudio comparativo entre los plasmas de onda de superficie generados con mezclas Ar-He y Ar-N₂ a presión atmosférica mediante el uso de técnicas de espectroscopía óptica de emisión ha permitido establecer diferencias entre los mecanismos de excitación en ambas descargas (Capítulo 3). Así, mientras que en las descargas de Ar-He los átomos de He provocan pérdidas sustanciales de energía de la función de distribución de energía de los electrones (FDEE) mediante colisiones elásticas que perturban la cadena de excitación/ionización de los átomos de Ar, en el caso de los plasmas de Ar-N₂ dicha perturbación se debe también a otros procesos que involucran la interacción de átomos excitados o ionizados de argón con moléculas de nitrógeno en estado fundamental mediante excitación Penning y transferencia de carga.

Este primer estudio comparativo ha servido también para poner de manifiesto la aparición de una zona brillante difusa posterior a la descarga (postdescarga), que contiene especies excitadas con largas vidas medias. Al igual que sucede en las descargas de Ar-He, en las descargas de Ar-N₂ se ha constatado una desaparición paulatina de la contracción radial a medida que se incrementa la proporción de nitrógeno en la mezcla, indicando un aumento de la conductividad térmica del gas.

Un estudio más pormenorizado de las descargas de onda de superficie mantenidas en mezclas de Ar-N₂ con contenidos de nitrógeno de hasta el 10% (Capítulo 4) muestra que, además de los cambios morfológicos vistos anteriormente, la introducción del nitrógeno provoca una serie de cambios a nivel microscópico, dando lugar a un fuerte decrecimiento de la densidad electrónica y un aumento de la temperatura del gas, consecuencia de la competición entre los átomos de argón y las moléculas de nitrógeno por la energía de los electrones de la FDEE para su excitación e ionización mediante colisiones con dichos electrones. Esta competición se manifiesta en los espectros emitidos por la descarga, que muestran un fuerte reducción de las emisiones debidas a las especies del argón al tiempo que aparecen bandas moleculares del nitrógeno al aumentar la concentración de nitrógeno en el gas plasmógeno. Estas variaciones han sido interpretadas empleando un modelo cinético simplificado revelando que, además de la citada competición, existe una contribución significativa de las reacciones de transferencia de carga y excitación Penning que afectan a las poblaciones de iones y átomos y moléculas en estado metaestable, respectivamente, siendo estos últimos fundamentales para el establecimiento de la postdescarga.

Por último se ha estudiado la capacidad de la postdescarga de los plasmas de argón y argón-nitrógeno mantenidos a presión atmosférica por ondas de superficie para

limpiar y activar la superficie del aluminio (Capítulo 5). Los análisis mediante XPS de las muestras tratadas han mostrado que la acción del plasmas es capaz de limpiar a escala nanométrica la capa superficial de hidrocarburos depositada sobre el aluminio comercial tras su proceso de manufactura, tratándose de un tratamiento efectivo a distancias de hasta 4 cm (postdescarga de Ar) ó 5 cm (postdescarga de Ar-N₂), diez veces superiores a las de plasmas similares de barrera dieléctrica.

Además de eliminar la capa superficial de hidrocarburos, el tratamiento mediante postdescargas de Ar y Ar-N₂ ha demostrado ser capaz de depositar en la superficie del aluminio radicales libres OH que aumentan la hidrofiliidad del material, que presenta un incremento notable de su energía superficial. El análisis del comportamiento transitorio de la energía superficial y la hidrofiliidad ha demostrado que, si bien la limpieza del material se mantiene a lo largo del tiempo, el carácter hidrofóbico del material se recupera a lo largo de las 24-48 posteriores al tratamiento cuando el material se almacena en contacto con el aire.

Finalmente, cabe destacar que el trabajo presentado en esta memoria de tesis doctoral ha supuesto la introducción de una metodología de trabajo y técnicas experimentales que constituyen el inicio de una nueva e interesante línea en nuestro grupo de investigación orientada al uso de plasmas generados presión atmosférica para el tratamiento de materiales. Con estos primeros resultados, cabe plantearse en un futuro más o menos inmediato y a modo de extensión del trabajo realizado, la optimización del proceso de limpieza y activación con vistas a su posible escalado industrial y analizar la aplicación del mismo a superficies de materiales sensibles a las altas temperaturas.

En esta memoria se presenta el estudio de un plasma generado en mezclas de argón y nitrógeno mantenido a presión atmosférica mediante ondas de superficie. En ella se ha realizado una caracterización espectroscópica completa de la descarga, obteniéndose valores característicos de parámetros macroscópicos importantes como la densidad lineal de potencia, la densidad electrónica y la temperatura del gas. Los resultados obtenidos han sido analizados en términos microscópicos con la ayuda de un modelo cinético simplificado que ha permitido poner de relevancia la importancia de las interacciones entre los átomos excitados de argón y las moléculas de nitrógeno a través de procesos de excitación Penning y transferencia de carga.

Además, en el presente estudio se ha desarrollado un ejemplo de aplicación de las descargas estudiadas para la limpieza y activación superficial de muestras de aluminio comercial, obteniéndose un incremento de la hidrofiliidad de las mismas, relacionado con el aumento de su energía superficial. Este aumento se debe a la eliminación a escala nanométrica de la capa de hidrocarburos depositados durante el proceso de manufactura del aluminio y la deposición de radicales libres oxidrilos generados en la descarga.

LIPs

Laboratorio de Innovación en Plasmas