



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

“Producción y caracterización de películas delgadas mediante descarga luminiscente”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
FÍSICO

PRESENTA
ERIK TORRES ALCANTARA

DIRECTORES
DR. AARÓN GÓMEZ DÍAZ
DR. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO

EL CERRILLO DE PIEDRAS BLANCAS, TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2018.

Agradecimientos

A mi papá Isidro Torres y mi mamá Eugenia Alcantara quienes con su amor, trabajo, sacrificio, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer las adversidades, muchas gracias papás, a mi hermana Jessica por su apoyo incondicional, cabe mencionar que éste no es solo un meta alcanzada por mi sino por todos nosotros, gracias ya que a pesar de todo confiaron y creyeron en mí.

A mis abuelitos Hildeberto y Guadalupe porque con sus oraciones, consejos y palabras de, por apoyarme y darme cariño de forma que solo ellos podían hacerlo. A Yovani y Jade ya que ellos también son parte de esto y en general a toda mi familia porque de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.

Un agradecimiento especial a Eli por ser una parte importante en mi vida, por estar a mi lado, apoyarme y animar para no rendirme ni conformarme, ya que con su amor, cariño y comprensión hizo de mí una mejor persona, gracias mi amor, Te amo.

Agradezco al Dr. Pedro y al Dr. Aarón por otorgarme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Física Avanzada, por su confianza, tiempo, dedicación y por dejarme aprender de ellos a como ser un mejor científico y a ser perseverante.

Agradezco a mis amigos Víctor, Yoltic y Edith ya que estuvimos juntos durante toda la carrera y compartimos momentos de alegría y angustia en los salones de clase, así como a los compañeros del laboratorio.

Gracias al COMECYT aceptar mi trabajo y otorgarme la beca de titulación que fue de suma importancia para realizar esta meta.

Agradezco a la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de México y al Laboratorio de Física Avanzada por el apoyo brindado durante la carrera y estancia en esta institución y al proyecto UAEM 4307/2017/CI.



VOTO APROBATORIO

Toda vez que el trabajo de evaluación profesional, ha cumplido con los requisitos normativos y metodológicos, para continuar con los trámites correspondientes que sustentan la evaluación profesional, de acuerdo con los siguientes datos:

Nombre del pasante	Erik Torres Alcántara				
Licenciatura	Física	N° de cuenta	1122828	Generación	2011-2016
Opción	Tesis	Escuela de Procedencia	Facultad de Ciencias		
Nombre del Trabajo para Evaluación Profesional	"Producción y caracterización de películas delgadas mediante una descarga luminiscente",				

NOMBRE		FIRMA DE VOTO APROBATORIO	FECHA
ASESOR	Dr. Aarón Gómez Díaz		10/Julio/2017
COASESOR ASESOR EXTERNO (Sólo si aplica)	Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero		10/Julio/2017

NOMBRE		FIRMA Y FECHA DE RECEPCIÓN DE NOMBRAMIENTO	FIRMA Y FECHA DE ENTREGA DE OBSERVACIONES	FIRMA Y FECHA DEL VOTO APROBATORIO
REVISOR	Dr. Jorge Mulia Rodríguez	 10/07/2017	 11/07/2017	 12/07/2017
REVISOR	Dr. Daniel Osorio González	 10/07/17	 11/07/17	 12/07/17

Derivado de lo anterior, se le **AUTORIZA LA REPRODUCCIÓN DEL TRABAJO DE EVALUACIÓN PROFESIONAL** de acuerdo con las especificaciones del **anexo 8.7** "Requisitos para la presentación del examen de evaluación profesional".

NOMBRE		FIRMA	FECHA
ÁREA DE EVALUACIÓN PROFESIONAL			

Temario

1.- Introducción. 1
1.1.- Objetivos. 3
2.- Marco teórico. 4
2.1.- Descargas eléctricas en gases. 7
2.2.- Métodos de caracterización. 9
2.2.1.- Caracterización de la descarga. 9
2.2.1.1.- Corriente y Voltaje. 9
2.2.1.3.- OES. 10
2.2.2.- Caracterización de materiales. 13
2.2.2.1.- SEM y EDS. 14
3.- Desarrollo experimental. 15
3.1.- Sistema experimental. 15
3.2.- Experimento. 25
3.3.- Caracterización de muestras. 29
4.- Resultados. 29
4.2.- OES. 29
4.3.- SEM y EDS. 36
5.- Conclusiones. 44
6.- Referencias. 45

1.- Introducción.

En el presente trabajo se producen películas Cu_2O (óxido de cobre) con descargas eléctricas, las cuales a bajas presiones tiene una gran variedad de aplicaciones, específicamente en el tratamiento superficial de materiales, limpieza o en la generación de materiales, ejemplos de ello son la nitruración de metales, depósito de películas a partir de gases complejos, depósito de películas por sputtering, o bien para el desarrollo de materiales usando técnicas como polimerización o la oxidación por plasma [1-14]. Toda esta gama de aplicaciones es posible gracias a las especies activas que se forman dentro de la descarga eléctrica, las cuales hacen posible procesos como oxidación, rompimiento de enlaces, pulverización catódica, entre los más importantes.

Dentro de todos estos procesos el presente trabajo se centra en la generación de películas por oxidación de cobre.

El uso de Cu_2O en dispositivos opto-electrónicos ha ganado impulso recientemente porque es un óxido semiconductor de conductividad natural tipo p, por lo que cada uno de sus átomos comparte uno de sus electrones de valencia con una impureza, en este caso sería el óxido de cobre. Así, tendremos siete electrones en la orbital valencia, lo que significa que aparece un hueco en el orbital de valencia de cada átomo trivalente. A un átomo trivalente se le denomina también impureza aceptadora porque cada uno de los huecos que contribuye puede aceptar un electrón libre durante la recombinación.

Debido a su abundancia, escalabilidad y no toxicidad, Cu_2O ha atraído la atención hacia la conversión de energía solar, y es el óxido de metal de mejor rendimiento material. Hasta ahora, los dispositivos de alta eficiencia son todos de estructura plana, y sus densidades de fotocorriente aún caen muy por debajo del valor teórico de 14.5 mA cm^{-2} debido a las longitudes de difusión de portadores de carga y absorción de luz incompatibles. Las estructuras del nano-cables se han considerado como un enfoque racional y prometedor para resolver este problema, pero debido a varios desafíos, mejoras en el rendimiento mediante el uso de los nano-cables rara vez se han logrado. [15]

La producción de películas delgadas de óxido de cobre (Cu_2O) se analizan por las siguientes razones:

- (i) No es tóxico.
- (ii) Hay una abundancia de cobre.
- (iii) Podría ser utilizado para crear células solares
- (iv) Cultivación de nano-cables
- (v) El proceso de formación de la capa de semiconductor es simple.

El óxido cuproso (Cu_2O) tiene una amplia aplicación en el campo de la conversión de energía solar y agua fotocatalíticas. Este óxido es uno de los semiconductores de tipo "p" porque las vacantes de cobre están cargadas negativamente y principalmente el oxígeno es intersticial.

Aplicaciones a la generación de películas.

Dentro del primer grupo de aplicaciones de las películas están las empleadas en el control de la transmisión o de la reflexión de luz en lentes, filtros, espejos, vidrios planos, de la biocompatibilidad en

implantes médico quirúrgicos, de la afinidad química en sensores, tejidos, elementos ópticos, o de la apariencia estética, como el brillo, color, iridiscencia, de aquellos elementos o piezas a los que recubren, entre otros.

Dentro del segundo conjunto las que se emplean en sistemas multilaminares en la fabricación de dispositivos ópticos, filtros, espejos dicróicos, divisores de haz, discos de almacenamiento de datos, y dispositivos electrónicos tales como transistores, pantallas de comunicación, celdas fotovoltaicas, entre otros.

Además de las descargas eléctricas, para la generación de óxido cuproso, se puede producir con la oxidación a altas temperaturas, la capa de óxido que se forma es en el intervalo de temperaturas entre 600 °C y 1050 °C).[16], así como dentro de una cámara de vacío por evaporación, por sputtering, entre otras [17-18].

1.1.- Objetivos

Objetivo general

Realizar la deposición de películas delgadas, haciendo uso de una descarga luminiscente.

Objetivos específicos

- 1.-Producir un plasma de baja energía.
- 2.- Caracterizar al plasma mediante la obtención de los valores de corriente, voltaje y presión, además de los espectros ópticos de emisión (OES).
- 3.- Caracterizar las películas de Ti, mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)

2.- Marco teórico.

Al aportar energía a un gas es posible ionizar sus moléculas, esta energía puede ser cedida al sistema por medio de calor, radiación laser, campo eléctrico, entre otras. Basta con añadir energía al sólido para pasar al estado líquido, mediante un aporte adicional de energía se obtiene gas, si se sigue añadiendo energía al gas se ioniza parcial o totalmente, esto quiere decir, que electrones de los átomos o moléculas que lo constituyen se encuentran libres en el medio. De esa forma se alcanza un nuevo estado de la materia, ya que al ionizar un medio se produce plasma, el cual está constituido por electrones libres, átomos y moléculas (partículas eléctricamente neutras) e iones (carga eléctrica positiva), es decir un plasma es un conjunto cuasineutral de partículas con portadores libres de carga eléctrica en el que una fracción importante de los átomos es ionizada, de modo que los electrones y los iones están libres Fig. 1.

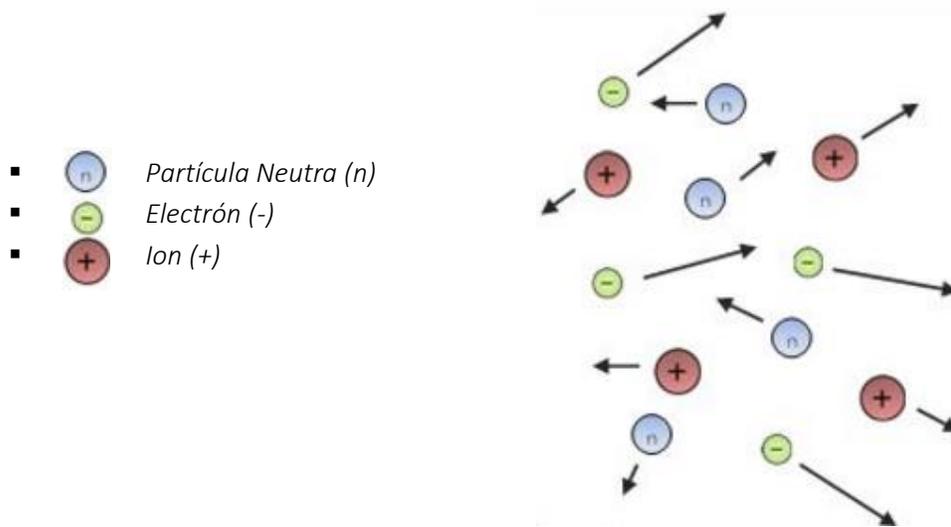


Fig. 1 Conjunto cuasineutral de partículas

Se estima que el 99% del universo visible es plasma, aunque en nuestro planeta no sea de la misma manera, donde las condiciones de presión y temperatura hacen que nos parezcan comunes los estados de la materia sólido, líquido y gaseoso, pero se encuentra en diversas formas por ejemplo en el fuego, en la soldadura, los rayos, aurora boreal, el sol, vientos solares, estrellas, nebulosa, entre otras.

Existen dos grupos en los que se puede subdividir el plasma:

- Plasma térmico:
- Plasma no térmico:

Así como también es posible producir plasmas en el laboratorio, los cuales esencialmente se dividen por su densidad iónica, esta densidad es una medida del grado de ionización de un plasma. La densidad iónica es una medida del porcentaje de partículas del gas que se han ionizado; más específicamente, es una medida del número de electrones libres por unidad de volumen.

Debido a que la densidad de plasma puede variar, también lo hacen sus propiedades físicas y químicas en función de dicha densidad. Incluso un gas débilmente ionizado con una densidad de plasma muy baja es considerado un plasma, pues exhibe propiedades características de esta fase.

Es posible observar en la Fig.1.1 el plasma y a los cuales correspondería una energía y densidad; de igual forma se observa que la densidad electrónica en el arco es mucho más grande que en la región luminosa y que esta última se encuentra entre 1 y 10 eV de energía, por mencionar algunas [19].

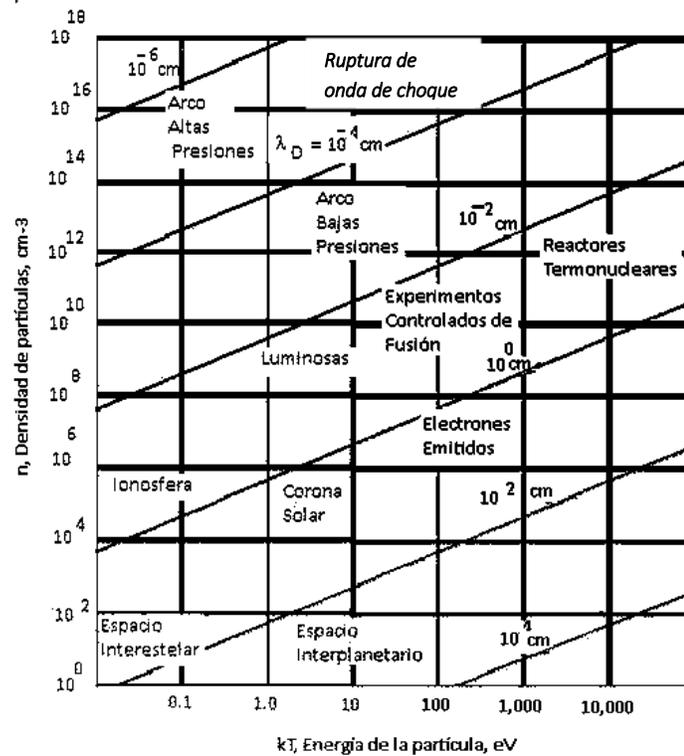


Fig. 1.1 Tipos de plasmas conocidos [6].

Los recubrimientos de ciertos materiales específicos son ahora muy utilizados en diversas aplicaciones, un ejemplo claro es el cambio en la dureza superficial de materiales, ésta característica modificada por la deposición de películas delgadas depende de varios parámetros, tales como la relación en sus propiedades elásticas, plásticas y coeficiente térmico[20].

Aplicar una capa delgada de protección y endurecimiento es una de las formas más eficientes de mejorar las propiedades de superficie de los materiales, se han mostrado recubrimientos de aluminio de titanio el cual posee una serie de características únicas, tales como baja densidad, alto módulo de elasticidad, alta temperatura de fusión, resistencia al calor y la oxidación así como resistencia a la ignición [21].

Para la deposición de películas delgadas de Cu_2O (óxido cuproso), producidas con plasmas fríos a bajas temperaturas, mediante descargas eléctricas, se utilizó una gran variedad de instrumentos, tales como una cámara de vacío, la cual se modificó para que se pueda hacer una descarga eléctrica, esta

implementación se hizo en el laboratorio de Física Avanzada en la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de México, así como también se han diseñado y construido algunos de los aparatos aquí utilizados para el experimento, la cámara de vacío cuenta con 8 puertos para el alojamiento de aparatos que tienen sus propias funciones, tales como un baratrón capacitivo, un manómetro, una bomba de paletas rotatorias, una sonda simple de Langmuir, dos atravesadores eléctricos entre otros.

La funcionalidad de los recubrimientos depende en gran medida de las propiedades físicas de este, por lo que el comportamiento del sistema formado por un sustrato y el recubrimiento está fuertemente ligado a las propiedades físicas. De ahí la importancia que tiene el estudio de dichas propiedades.

Entre las aplicaciones más importantes para el uso de esta técnica se encuentra el recubrimiento de muestras para la mejora de procesos en la microscopía electrónica de barrido (SEM), los revestimientos de metal por pulverización catódica ofrecen los siguientes beneficios para muestras SEM:

- El aumento de la conducción térmica.
- Aumento de la conducción eléctrica
- Emisión de electrones secundarios mejorado.
- La penetración del haz reducida con una resolución mejorada de borde.

Este tipo de sistemas para la deposición de películas se basan en parte sobre diseños elaborados previamente, cabe aclarar que estos no son estructuralmente iguales y además que la información buscada por medio de este método son totalmente diferentes, es por esto que lograr entender cuáles son los procesos que se llevan a cabo dentro de una descarga luminiscente para realizar la pulverización catódica es de suma importancia para el desarrollo científico, tanto básico como aplicado.

Por otra parte los rayos X (R-X) son fotones con energías hasta los keV. Estos rayos X tienen energías características relacionadas con el número atómico, y cada elemento por lo tanto tiene un espectro de rayos X característico. Para las muestras resultantes de este experimento se utilizará un detector de rayos X para registrar los espectros característicos de varios elementos y también explorar el uso de los rayos X como una herramienta de diagnóstico para la identificación de muestras [22].

2.1.- Descargas eléctricas en gases.

La descarga eléctrica en gases o descarga luminiscente debe su nombre a la luz emitida respecto al espectro de luz visible dentro del plasma, la descarga eléctrica ocurre por una diferencia de potencial, es decir, cuando un campo eléctrico tiene la suficiente energía para generar el paso de una carga eléctrica en un medio, por ende los átomos y moléculas en el medio se romperán eléctricamente, permitiendo que la corriente fluya. La ruptura inicial es creada por electrones libres generados por colisiones con partículas constantemente bombardeando el sistema. Estos electrones libres se aceleran en el campo eléctrico, si obtienen suficiente energía para causar la ionización de los átomos de gas neutro, una reacción en serie comienza a crear cargas libres, la cual se representa con la luz emitida.

La Fig. 1.2 muestra una descripción cualitativa de la relación entre la corriente y el voltaje entre dos electrodos, teniendo de ejemplo dos electrodos planos de 2cm de diámetro con 50 cm de separación a una presión de 1 Torr. Donde el voltaje que pasa a través de los electrodos es incrementado muy lentamente, las primeras medidas de la corriente serán pulsos al azar, cuando existan suficientes electrones libres entre los extremos, un flujo de corriente estable podrá ser observada con el comienzo de los pulsos.

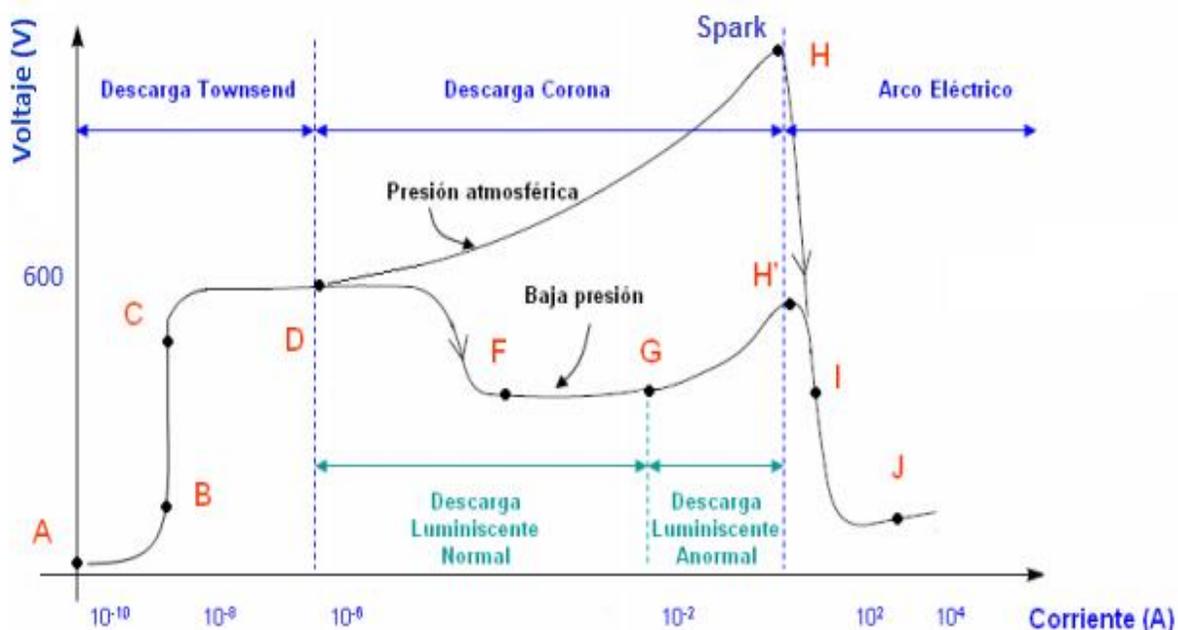


Fig. 1.2 Relación entre el Voltaje (V) y la Corriente (i) en una descarga luminiscente.

La corriente no será afectada por el incremento del voltaje entre los extremos hasta que el voltaje comience a subir más allá de cierto punto. Este incremento es exponencial y es llamado Descarga Townsend. Un mayor aumento del voltaje resultaría en un incremento exponencial de la corriente, seguido por un colapso del voltaje entre los extremos, el cual es llamado rompimiento. Este está acompañado por un aumento de varios órdenes de magnitud en la corriente con casi ningún

incremento en el voltaje. Aquí la corriente se vuelve independiente de fuentes externas de ionización y por lo tanto se dice que es sostenida. Esto contrasta las regiones A, B, C, donde la corriente se vuelve cero tan pronto el voltaje que es el agente de ionización desaparece. Si la corriente es aumentada reduciendo la resistencia del circuito exterior, el voltaje cae a un nivel menor. Las regiones F y G son llamadas descarga subnormal y normal respectivamente. Un gran incremento de la corriente es el resultado en la región de la descarga anormal. Si el voltaje sigue incrementándose se produciría una descarga en arco en la cual volvería a existir una caída del voltaje. En la Fig.1.3 se puede observar que el potencial V no varía linealmente con la distancia entre los electrodos por la presencia entre ellos de cargas de ambas polaridades. [23]

La configuración para la descarga luminiscente consiste en dos electrodos paralelos con potenciales eléctricos diferentes. A un electrodo se le conoce como cátodo ya que es el que está cargado negativamente, el otro es el ánodo y está en potencial positivo (Fig 1.3). Una vez establecida la descarga luminosa, el potencial cae rápidamente cerca del cátodo, varía lentamente en el plasma y cambia de nuevo cerca del ánodo. En consecuencia, el campo eléctrico es fuerte en la proximidad del cátodo. Los electrones que se originan en el cátodo se acelerarán, chocarán, ionizarán, transferirán energía, y se disiparán por recombinación con una partícula cargada positivamente

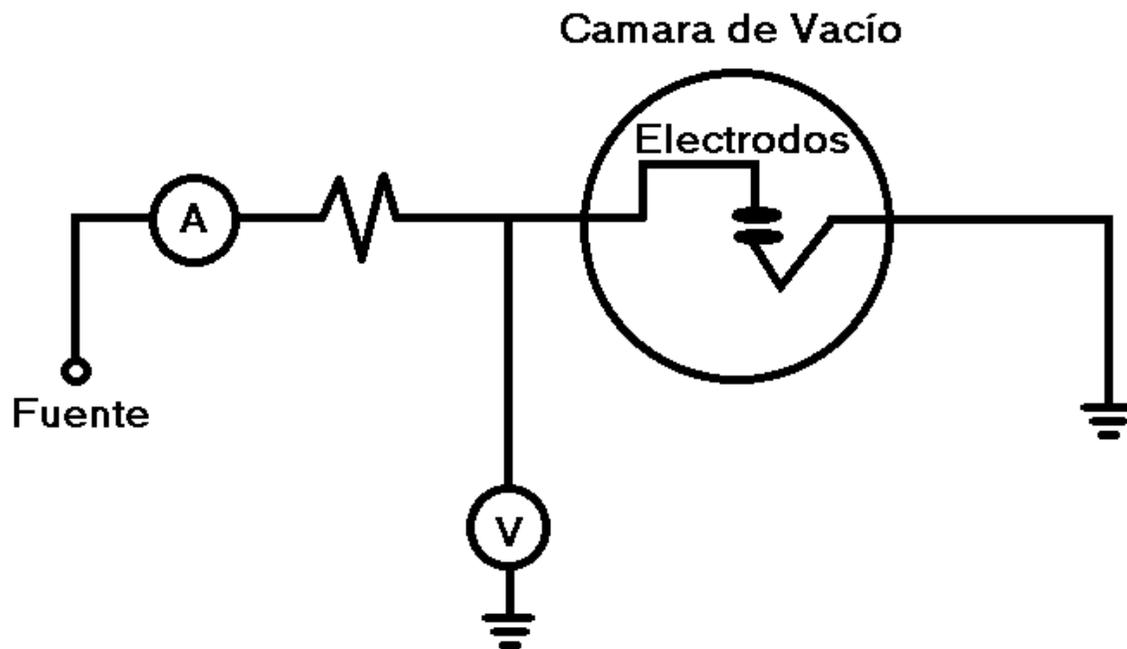


Fig. 1.3 Circuito eléctrico para producir plasma.

2.2.- Métodos de caracterización.

Existen diferentes métodos para definir las características físicas y químicas de los materiales y su comportamiento respecto al estado de la materia que se encuentren cuando estos son modificados, irradiados, o expuestos a procesos que cambian sus propiedades con el propósito de caracterizar estos procesos es necesario contar con técnicas que la definen. Las técnicas con mejor funcionamiento son la Difracción de Rayos X y Espectroscopia Óptica de Emisión.

En principio tenemos la técnica de Difracción de Rayos X, la cual permite analizar la estructura de los materiales y deja obtener la mayor información estructural sobre un sólido o un material, también conocidos como métodos difracto-métricos; por otra parte la Espectroscopia Óptica de Emisión, el cual por ser un método no invasivo que permite observar el espectro de la radiación emitida por el plasma y su intensidad se mide en función de la longitud de onda, los espectros emitidos permiten ver el tipo de las partículas excitadas en el plasma y la temperatura electrónica, esta es una herramienta adecuada para observar el plasma y las reacciones dentro de este, atómica como molecular.

2.2.1.- Caracterización de la descarga.

El plasma ha mostrado ser útil en muchas aplicaciones; y por ende es importante conocer los procesos que ocurren dentro de este, la caracterización de una descarga permite obtener información sobre las características Físicas del medio como tales; las especies que interaccionan en la descarga, la temperatura electrónica, así como las interacciones atómicas y moleculares ya sean vibracionales o rotacionales.

2.2.1.1.- Corriente y Voltaje.

Corriente: En un circuito, la carga se produce por los electrones que pasan a través de un conductor o cable. También se puede producirse por iones en un electrolito o por iones y electrones.

Las corrientes eléctricas pueden causar varios efectos, entre los cuales destacan los térmicos, magnéticos, entre otros. La ley de Ohm afirma que “la corriente a través de un conductor es directamente proporcional a la diferencia de potencial a través de los dos puntos de dicho conductor”,

$$I = \frac{V}{R} \dots\dots\dots (1)$$

Dónde: I es la intensidad de corriente eléctrica, V es el voltaje y R es una resistencia. La corriente se mide en amperios.

Hay dos tipos de corrientes, entre las que destacan: la corriente directa o continua y la corriente alterna. La primera se da cuando los electrones fluyen sin cambiar de sentido, como sucede en el caso de las baterías o paneles solares. Mientras que la corriente alterna se caracteriza porque la magnitud y la dirección presentan una variación de tipo cíclico. En tanto, la manera en la cual este tipo de corriente oscilará es en forma senoidal, es decir, una curva que va subiendo y bajando continuamente.

Gracias a esta forma de oscilación la corriente alterna logra transmitir la energía de manera más eficiente. En otras palabras la corriente es el flujo de carga que pasa por un determinado punto de un circuito eléctrico, dichos electrones deben pasar por un conductor eléctrico para producir una carga.

Voltaje: Es la magnitud física, con la cual podemos cuantificar o “medir” la diferencia de potencial eléctrico o la tensión eléctrica entre dos puntos, debido a que impulsa a los electrones a lo extenso de un conductor, es decir, que conduce la energía eléctrica con mayor o menor potencia, debido a que el voltaje es el mecanismo eléctrico entre los dos medios, basándose a que si los dos puntos establecen un contacto de flujo de electrones puede suceder una transferencia de energía de ambos puntos, porque los electrones son cargas negativas y son atraídas por protones con carga positiva, pero además los electrones son rechazados entre sí por tener la misma carga. El voltaje es el trabajo por unidad de carga que se ejerce por el campo eléctrico que se encuentra sobre una partícula cargada para que pueda moverse de un lugar a otro. En otras palabras un voltaje puede representar una fuente de energía o la energía perdida, usada o almacenada. También recibe el nombre de tensión eléctrica y se refiere a la presión capaz de empujar a los electrones a lo largo de un circuito.

2.2.1.3.- Espectroscopia Óptica de Emisión (OES).

La espectroscopia de emisión óptica (OES), es una técnica de diagnóstico usada en numerosos grupos de investigación, el cual se ha visto reflejado en gran cantidad de aplicaciones, debido a que es un método no invasivo para el análisis de las especies que conforman el plasma, OES es una herramienta adecuada para observar el plasma y la actividad dentro de este, atómica y molecular, por su sensibilidad y resolución espectral. El espectro de la radiación emitida por el plasma se observa y su intensidad se mide en función de la longitud de onda, los espectros emitidos permiten ver las especies atómicas y moleculares de las partículas excitadas en el plasma.

Espectros de emisión

La espectroscopia atómica es un método para el análisis de elementos y sus principios se remontan a los trabajos de Bunsen y Kirchhoff a mediados del siglo XIX [28]. El principio en el que se basa es el hecho de que cada elemento tiene energías bien definidas para cada uno de sus componentes, teniendo de esta manera que cada átomo tenga líneas espectrales específicas, este hecho evidencia la presencia de prácticamente cualquier elemento presente en la descarga.

La primera interpretación de estos espectros fue la realizada por Balmer en 1885, encontrando una ecuación que representaba las diferentes líneas de emisión del hidrógeno:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots\dots\dots (2)$$

Donde $n_1 > n_2$. Los números $n_1 = 1, 2$ y 3 representan las series de Lyman, Balmer y Paschen, respectivamente [29]. Estos números se relacionan a los niveles energéticos en sus orbitas alrededor

del núcleo. De acuerdo a la teoría de Bohr la energía absorbida o emitida en forma de radiación electromagnética solo es posible cuando ocurren transiciones entre los niveles energéticos de un electrón siendo descrita la longitud de onda de esta radiación por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1 - E_2}{hc} \dots\dots\dots (3)$$

Ahora, si se considera el sistema con un solo electrón de valencia girando alrededor del núcleo, la energía de este electrón puede ser expresada como:

$$E = \frac{2\pi Z^2 e^2 \mu}{n^2 h^2} \dots\dots\dots (4)$$

Donde μ representa la masa reducida y n el número cuántico principal. Para el momento orbital angular L se tiene que:

$$|L| = \frac{h}{2\pi} \times \sqrt{l(l+1)} \dots\dots\dots (5)$$

Siendo l el número cuántico orbital, teniendo valores de 0, 1, 2,... ($n-1$); en donde $l=0$ para una órbita circular y $l = 1, 2$ para orbitas elípticas.

Las posibles orientaciones de las orbitas elípticas con respecto a un campo eléctrico o magnético externo se definen:

$$L_z = \frac{h}{2\pi} m_l \dots\dots\dots (6)$$

Donde L_z es la componente del momento angular orbital a lo largo del eje y $m_l = \pm 1, \pm (l - 1), 0$, es el número cuántico magnético; teniendo para cada l , $(2l + 1)$ valores distintos. Cuando una línea espectral es sometida a un campo magnético, esta muestra una cierta estructura, conformada por más líneas, llamada estructura fina. Este proceso, conocido como efecto Zeeman, se explica debido a la postulación de que el electrón presenta una cierta rotación sobre su eje, teniendo un momento angular S :

$$|S| = \frac{h}{2\pi} \times \sqrt{s(s+1)} \dots\dots\dots (7)$$

El número cuántico m describe la orientación del eje de rotación del electrón y del campo externo:

$$S_z = \frac{h}{2\pi} m_s \dots\dots\dots (8)$$

El momento angular total de un electrón J resulta de la suma de los vectores L y S donde $j=l\pm s$ es el número cuántico interno total:

$$|J| = \frac{h}{2\pi} \times \sqrt{j(j+1)} \dots\dots\dots (9)$$

Todos los electrones de un átomo difieren en sus estados energéticos, los cuales pueden ser caracterizados por los distintos números cuánticos de acuerdo a la siguiente notación: $nmlj$ donde $l=0, 1, 2, \dots$ y los correspondientes símbolos dados por los términos s (sharp), p (principal), d (diffuse), f (fundamental); n el número cuántico principal, m la multiplicidad ($m=2s+1$) y j el número cuántico interno total [30].

En general, la espectroscopia en un plasma se divide en dos tipos de mediciones:

1. El método pasivo de espectroscopia de emisión
2. El método activo de espectroscopia de absorción.

En el caso de espectroscopia de emisión, la luz emitida del plasma es recolectada. Aquí, uno de los procesos fundamentales es la excitación de partículas (átomos, moléculas, iones) por el impacto electrónico, Fig. 1.4, del nivel q al nivel p y el decaimiento al nivel k por emisión espontánea con una probabilidad de transición A_{pk} dando una línea de emisión E_{pk} [31].

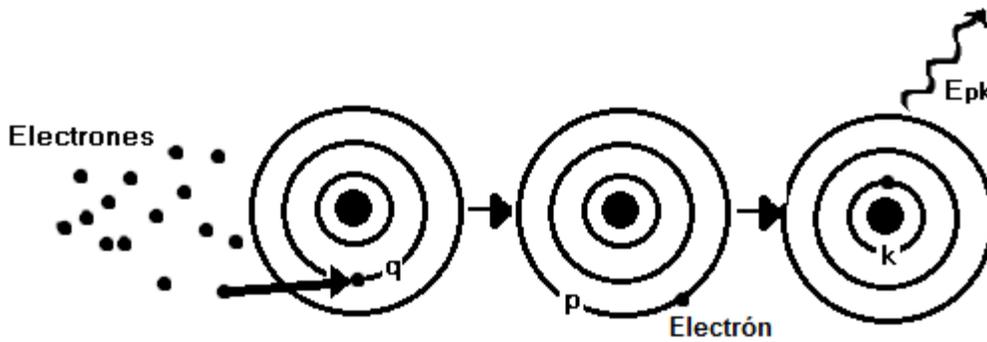


Fig. 1.4 Excitación producida por impacto electrónico.

En el caso de espectroscopia de absorción, la excitación del nivel q al nivel p es producido por un campo de radiación (por absorción con la probabilidad de transición B_{qp} dando lugar a un debilitamiento del campo de radiación aplicado el cual es recolectado después de traspasar las partículas como se ve en la Fig. 1.5 [32].

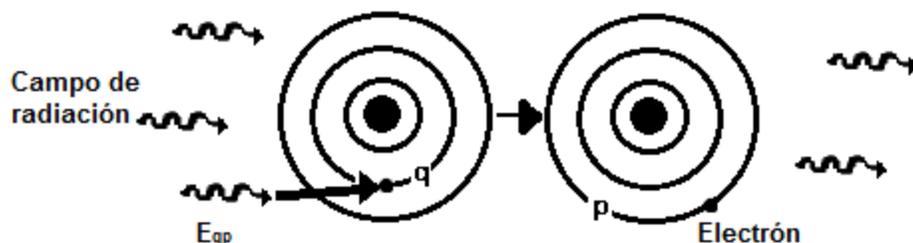


Fig.1.5 Excitación producida por un campo de radiación.

La intensidad de la emisión está relacionada con la densidad de partículas en el estado excitado $n(p)$, mientras las señales de absorción están relacionadas con la densidad de las partículas en el estado bajo $n(q)$, el cual es en la mayoría de los casos el estado base. Así, la densidad de partículas en el estado base es directamente accesible por espectroscopia de absorción; sin embargo, las técnicas de absorción requieren de un mayor esfuerzo o son más complicadas de descifrar que los procesos que ocurren en la espectroscopia de emisión.

Una forma en la cual se puede distinguir entre una línea y una banda de emisión en un espectro, es de manera similar a la que se muestra en la Fig. 1.10 en donde se observa que una línea corresponde a un solo y único elemento en un estado de energía y una banda es un conjunto de líneas muy juntas que corresponden a un solo elemento pero cada línea a diferente estado energético.

2.2.2.- Caracterización de materiales.

Las técnicas de caracterización son un proceso científico fundamental que ha demostrado ser útil para proporcionar información acerca de la identificación de sustancias o materiales. Consiste en la obtención de información tales como la composición, estructura, topografía, morfología a cerca de un material a partir de la interacción de una señal eléctrica, luminosa, térmica entre otras, con una porción del material. Por tanto, toda caracterización de un material supone un ataque al mismo, es decir, una perturbación del material. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación permite obtener la información.

2.2.2.1 SEM y EDS.

Cuando queremos observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético, es entonces cuando entra en juego el microscopio electrónico, cuya capacidad de resolución es debida a que utiliza como fuente de luz una emisión lineal de electrones. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una

radiación electromagnética cuya longitud de onda es proporcionalmente inversa a la velocidad (ley de De Broglie), resultando varios órdenes de magnitud inferior a la luz visible.

La Microscopia Electrónica de barrido o por sus siglas en inglés SEM, aprovecha las propiedades de la incidencia de un haz de electrones en la muestra, de tal manera que permite caracterizar la morfología de la superficie, la estructura, grado de cristalinidad, defectos, degradación y textura de materiales orgánicos e inorgánicos en zonas microscópicas, ya que permite obtener imágenes topográficas con una gran profundidad de campo. Permite también obtener la composición haciendo uso de Análisis Elemental por Rayos X característicos. Las aplicaciones de esta técnica son numerosas ya que la Física es aplicada en varias áreas: Industrias petroquímica, metalúrgica, farmacéutica, minera, electrónica, textil, polímeros y médica, así como en Medicina Forense, Odontología, Biología, Arqueología, entre otras.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres ejes fundamentales:

- Fuente de electrones que ilumina la muestra.
- Lentes electromagnéticas que dirigen el haz de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente.
- Sistema que capta los efectos de dicho haz al incidir sobre el espécimen y los visualiza.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que se utilizó.

- **Electrones secundarios:** se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.
- **Electrones retrodispersados:** se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra, también utilizado en microscopía de barrido.
- **Electrones Auger:** cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñas partes de la superficie de la muestra.
- **Rayos X:** en el proceso descrito anteriormente, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X; estos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra.

3.- Desarrollo experimental.

3.1.- Sistema experimental.

El cuerpo de la cámara consiste en un cilindro construido en aluminio (Fig. 1.6), la cual antes de realizar el experimento es necesario limpiar la cámara al menos con dos tipos de solventes, para eliminar residuos que pudieran contaminar el interior de la cámara al gasificar, una vez que se someten a una diferencias de presión, de los más comunes son grasas y agua. Para este propósito primero se limpió usando Alcohol Isopropílico, de alta pureza, para eliminar residuos sólidos como restos del lijado o grasas presentes en las paredes, seguido de Acetona, con el objetivo principal de eliminar el agua presente.

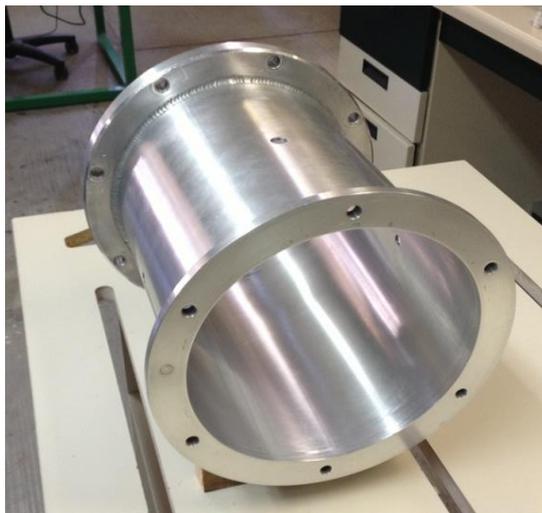


Fig. 1.6 Vista general del cuerpo de la cámara de aluminio

Cada uno de los extremos del cilindro cuenta con una brida tipo ISO F, cada una de ellas sellan al oprimir un anillo de neopreno (O-ring) que se encuentra entre las caras de las bridas, en la Fig. 1.7 se observa en detalle la ranura en donde es colocado el O-ring de 3 mm de espesor en una ranura de 3.5 mm en la circunferencia de la brida 10 3/8". Esta brida cuenta con 8 barrenos de 5/16" para ser sujetado a cada una de las tapas. El sello del extremo opuesto se encuentra en la tapa, esto no cambia la manera en armar la brida, esto se describirá posteriormente, el sellado se realiza con 6 tornillos de 5/16".

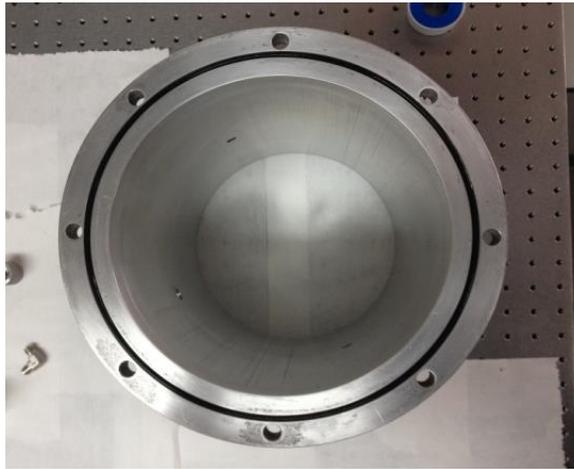


Fig. 1.7 Brida de 10 3/8" tipo ISO F del cuerpo principal de la cámara, se observa la colocación del O-ring de neopreno.

Como ya se mencionó anteriormente en el cilindro se encuentran tres salidas, dos de las cuales corresponden a los atravesadores eléctricos y la tercera para colocar una sonda de Langmuir.

Los atravesadores eléctricos los conforman tres piezas, dos de las cuales son maquinados de aluminio. La primer pieza es la que acopla el atravesador a la cámara, a través de una perforación de 3/8" con una rosca interna NPT, en uno de sus extremos tiene una rosca externa NPT de 3/8" y una forma hexagonal de 1 1/4" para ensamblar la pieza a la cámara mediante llaves, además tiene una rosca interna en el extremo opuesto de 1/2" para acoplar el atravesador eléctrico, ver Fig. 1.8a con el cual se suministra el alto voltaje para generar la descarga luminiscente; la segunda pieza en un extremo tiene una cuerda externa NPT de 1/2", Fig. 1.8b, mientras que en el otro extremo cuenta con una rosca interna para colocar la bujía, Fig. 1.8c. Cabe señalar que el acoplamiento entre las dos piezas maquinadas en aluminio es sellado por medio de un sello plástico u O-ring, mientras que el sellado con la bujía se realizó por medio de un sellador epóxico para alto vacío (LOCTITE 1C)

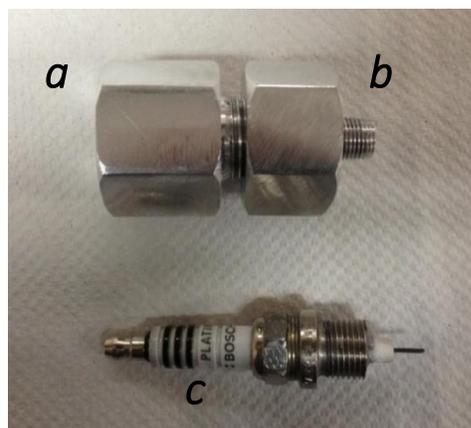


Fig. 1.8 Atravesador eléctrico, a) acoplamiento a cámara, b) acoplamiento a bujía, c) bujía para conexión de alto voltaje.

Los atravesadores una vez armados son colocados en los extremos opuestos de las entradas de la cámara como se muestra en la Fig. 1.9.



Fig. 1.9 Detalle del atravesador eléctrico, armado y colocado en la cámara.

Las tapas son las encargadas de sellar los extremos del cuerpo principal de la cámara, así como también el de soportar las entradas y salidas necesarias para la completa generación y caracterización de la descarga.

La primer tapa, Fig. 2a, consiste en un disco de aluminio 10 3/8" (26.35 cm) con 8 barrenos de 5/16" para acoplar a la brida correspondiente en la cámara, esta tapa es completamente plana para realizar el sellado con el O-ring colocado previamente en la brida del cuerpo principal. En el centro tiene un orificio de 2" para colocar una ventana la cual sellara por medio de un O-ring de neopreno Fig. 2b, ISO F. Además en esta tapa se cuenta con la entrada para admisión de gases, colocando una "T" para tubing de 1/4".

La segunda tapa es en un disco de aluminio de 9 3/4" (24.7 cm) con un canal de 3,5 mm de ancho para la colocación de un sello de neopreno de 3 mm de espesor, al igual que la tapa mencionada anteriormente cuenta con una perforación de 2" para la colocación de una ventana, además de esta, tiene también dos perforaciones más de 3/4" con cuerda NPT, en las cuales son conectados el medidor de presión y la entrada para el sistema de vacío.

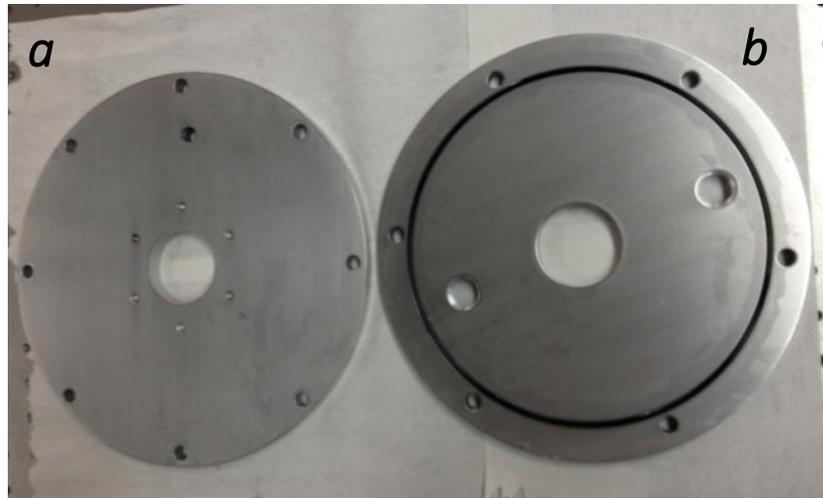


Fig. 2 Tapas para cuerpo principal, a) esta tapa es completamente plana, cuenta con la apertura para una ventana y la admisión de gases, el diámetro es de 9 ½". b) tapa con sello de neopreno, con aperturas para ventana, medidor de presión y sistema de vacío, con un diámetro de 11".

Cada una de las perforaciones centrales para las ventanas tiene alrededor 6 barrenos ciegos y machueledos de ¼" cuerda estándar.

Para la colocación de las ventanas en cada una de las tapas, el sistema consta de dos piezas, las cuales sellan con O-Rings de neopreno. La primera pieza, Fig.2.1a, es la que acopla la ventana en la cámara, por un lado cuenta con un sello ISO F de 3 mm de espesor y 2 ½" de diámetro para realizar el sellado con la tapa y por el lado opuesto cuenta también con un sello ISO F de 3 mm de espesor y 2 ¼" de diámetro sobre el cual apoya la ventana. Cuenta con 6 perforaciones de ¼" para atornillar a la tapa, y con 6 perforaciones más, ciegas y machueledas de ¼" para sujetar la segunda pieza, la cual consta de un disco de aluminio con 6 perforaciones de ¼" para apretar la ventana una vez colocada en la pieza que acopla a la cámara, Fig.2.1b. El montaje de la ventana se puede observar en la Fig.2.2.



Fig. 2.1 a) Pieza para acoplamiento a cámara con la ventana; b) pieza para apriete de ventana.

Para la adecuación del medidor de presión se colocó un tubo de 1" con una reducción a $\frac{3}{4}$ " con cuerda NPT a una de las perforaciones en la tapa de 10 $\frac{3}{8}$ ", mientras que en el otro extremo fue maquinada una brida ISO para abrazadera tipo Clamp. La Fig. 2.2 muestra esta conexión para el medidor de presión junto al montaje para la ventana.



Fig. 2.2 Montaje de ventana y conexión ISO para abrazadera tipo clamp.

La salida para el sistema de vacío consiste en un tubo con una reducción de $\frac{3}{4}$ " a $\frac{11}{16}$ " con una cuerda NPT de $\frac{3}{4}$ " para conectarlo a la cámara.

En todo sistema para descargas eléctricas es necesario la generación de un vacío previo, para evacuar y eliminar restos de materiales que pudieran gasificar, funcionando como contaminantes y afectando los resultados de las medidas realizadas, al generar este vacío, se logra un control en la atmósfera con la que se está trabajando, garantizando que los efectos de la descarga se deban solo al comportamiento del gas administrado a la cámara para su estudio.

El vacío en estos sistemas se puede realizar por medio de distintas bombas, por ejemplo: Bombas mecánicas (secas o con aceite), difusoras, iónicas turbo moleculares, entre otras. La selección de que bomba usarse se basa en el vacío que se necesita generar. En el caso de la cámara armada en el laboratorio es necesario generar un vacío previo del orden de 10^{-3} Torr. Debido a esto se optó por adaptar una bomba mecánica de paletas rotatorias, Fig. 2.3, los intervalos de trabajo de estas bombas van desde presión atmosférica hasta presiones de 1×10^{-3} Torr. La presión final que alcanzan y el tiempo en que lo logran depende de factores como: volumen a evacuar, presión inicial, fugas presentes, limpieza previa.



Fig. 2.3 Bomba usada en el sistema de vacío.

Cabe señalar que todos los sellos con los que cuenta la cámara son fabricados en neopreno, estos sellos son recomendados para la generación de bajos vacíos, menores a 10^{-3} Torr, además, también se optó por sellar la mayoría de las conexiones con rosca con una pasta epóxica, para minimizar la posibilidad de fuga, aun cuando fueran roscas cónicas NPT.

Las características de la bomba usada para el sistema son las siguientes:

Tabla 1 Características de bomba DS-302 Varian

Caudal nominal	17.1
m ³ /h	
Presión final	2×10^{-3}
Mbar	
Potencia del motor	0.56
kW	
RPM	1800

Admisión del gas.

En las Fig. 2.4 se observa la conexión entre la cámara de descargas y una válvula de micro regulación, la cual permite la admisión del gas utilizado en la descarga y en este caso aire, fijando el valor de la presión total dentro del sistema, y se procede a generar la descarga luminiscente

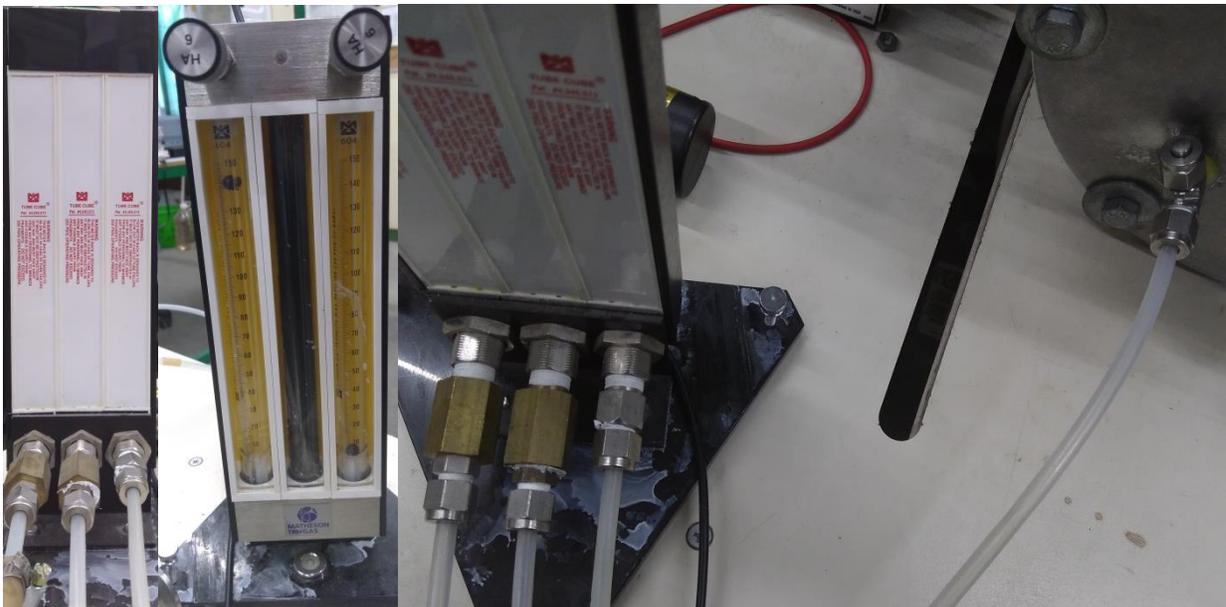


Fig. 2.4 conexión entre cámara de descarga y válvula de regulación MATHESON TRI-GAS

Medidores de presión.

Para medir la presión de trabajo que se encuentra al interior del sistema se hace uso de un sensor Pirani (317 Convection-Enhanced Pirani Vacuum Sensor, MKS), Fig. 2.5, el cual mide presiones en un intervalo desde presión atmosférica hasta 1×10^{-3} . Este medidor cuenta con un controlador MKS 947, el cual despliega información de la presión medida, así como de posibles errores en el funcionamiento del sensor.



Fig. 2. 5 Medidor pirani

Una vez armada la cámara y puesto en marcha el sistema de vacío, se procedió a la revisión de fugas, esto se logra colocando un líquido volátil en los puntos de unión de cada una de las partes del sistema, en nuestro caso se usó acetona. Esta al estar en una diferencia de presión, debido a su baja presión de vapor, gasifica rápidamente y entra al sistema en caso de existir fuga, midiendo con el sensor un aumento de presión.

Circuito eléctrico.

Para generar una descarga eléctrica es necesario el suministro de un alto voltaje, normalmente mayores a 200 V y corrientes del orden de miliamperes, en descargas luminiscentes, para esto, se diseñó y construyeron dos atravesadores eléctricos constituidos por tres partes, bujía, barra cilíndrica de aluminio y electrodos, la pieza que acopla estos atravesadores a la cámara se describe en la sección 1.3.

Las bujías, son con electrodo central de cobre recubierto de níquel, dicho electrodo está protegido por un cerámico con la finalidad de aislarlo de la carcasa externa que actúa en las bujías como otro electrodo, para poder ser conectadas a las barras de aluminio fabricadas fue necesario quitar parte de esta cerámica. La barras de aluminio conectadas al electrodo central de la bujía tienen un largo de 11 cm, siendo necesario su maquinado a partir de un barra de $\frac{1}{4}$ ", reduciendo uno de sus extremo hasta un diámetro de 2.8 mm. Fig. 2.6.

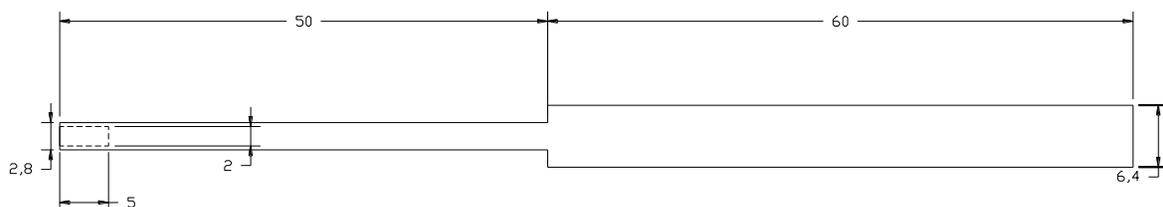


Fig. 2.6 Barra de aluminio para conexión entre bujía y electrodos.

En los extremos de 2.8 mm de diámetro se realizaron perforaciones de 2 mm de diámetro a una profundidad de 5 mm para realizar la conexión entre las barras y los electrodos centrales de las bujías. En los extremos de ¼" fueron conectados electrodos planos circulares de un diámetro de 4 cm. Fig.2.7.

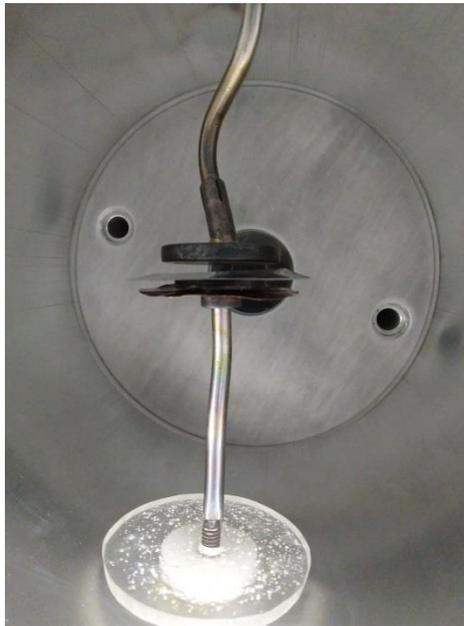


Fig. 2.7 Conexión de electrodos dentro de la cámara.

Para aislar las barras de aluminio del resto de la cámara se cubrieron con una camisa de vidrio, realizada a partir de un tubo de vidrio (boro silicato) de 5 mm de diámetro externo y 3 mm de diámetro interno.

Las conexiones de alto voltaje se aislaron con dos caja construidas en acrílico, Fig. 2.8, con dimensiones de 6.5 x 6.5 x 20 centímetros y un espesor de acrílico de 3 mm.

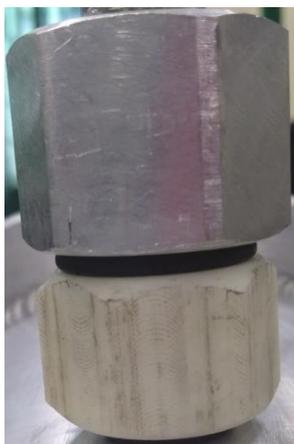


Fig. 2.8 Guardas de acrílico para conexiones de alto voltaje.

El suministro de voltaje se logra gracias a una fuente corrientepulsada), capaz de entregar un voltaje y una corriente máxima de 2 kV 500 mA respectivamente, este tipo de fuentes tienen la característica de ser reguladas, es decir, que se puede variar el voltaje al tener una corriente fija; con una sola salida, la cual entrega un voltaje negativo, usando como cero de potencial una conexión a tierra física.

Dentro de la cámara de aluminio, un electrodo se conecta a tierra y el otro es conectado a la salida de la fuente, con una resistencia en serie de 100 k Ω a 250 W [10], según el diagrama que se presenta en la Fig. 1.3

En la Fig. 2.9 se muestra el sistema experimental armado en donde se puede apreciar la cámara de vacío, los medidores de presión, atravesadores eléctricos y la conexión para la entrada de vapor de agua entre el matraz y la cámara.



Fig. 2.9 Sistema experimental armado.

3.2.- Experimento.

Previo al experimento la cámara de vacío la cual consiste con un cilindro y dos tapas de aluminio, se somete a un lijado con distintos tipos de lija (600, 1000, 1200, 1500), quedando así la superficie uniforme. Se prosigue a limpiar todo el equipo utilizado en el proceso de vacío (cámara de vacío, atravesadores eléctricos, sujetadores, electrodos) con alcohol etílico y por ultimo con acetona ya que es muy volátil y por ende no deja residuos en nuestro equipo, ya que todo esté limpio se continua a armar , se colocan los atravesadores eléctricos, los cuales se conectan en el cilindro con la ayuda de un acoplamiento construido con un material aislante (nylamid), estos a su vez se conectan los electrodos, en nuestro caso el electrodo superior es de cobre y el inferior es de acero, este mismo tiene una lámina de cobre en la parte inferior, estos se colocan a una distancia óptima para la descarga eléctrica (5mm), tal y como se muestra en la Fig. 3.

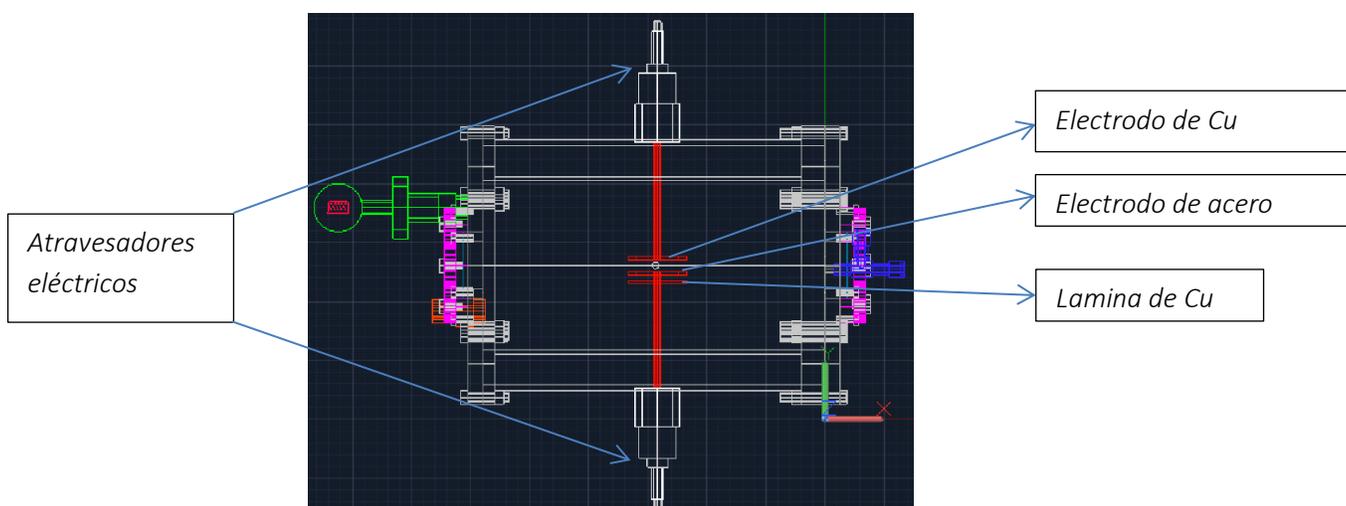


Fig. 3: Esquema de atravesadores y electrodos dentro de la cámara de vacío.

La cámara se somete a un proceso de vacío, este se realiza con una bomba de paletas rotatorias (PREIFFER VACUUM DUO line), debido a esto debe estar sellada completamente porque cualquier fuga afectaría el proceso experimental; la función de esta bomba es sacar la mayoría de las partículas, todo esto es posible ya que la bomba y la cámara están conectadas, esto quiere decir que el gas que se encuentra en la cámara también está en la bomba, pero en la bomba hay un aceite el cual al estar en contacto con las partículas se adhieren a ellas por diferencia de presiones sale disparada por una válvula de escape, la cual a su vez se cierra en automático cuando la presión disminuye y este proceso se repite hasta que la cámara quede casi vacía como se muestra en la Fig. 3.1, este proceso depende directamente de que bomba de paletas rotatorias se esté utilizando, en este caso la bomba utilizada llega a una presión base de 1×10^{-3} Torr, esta presión es medida con un termopar y esta presión es monitoreada continuamente.

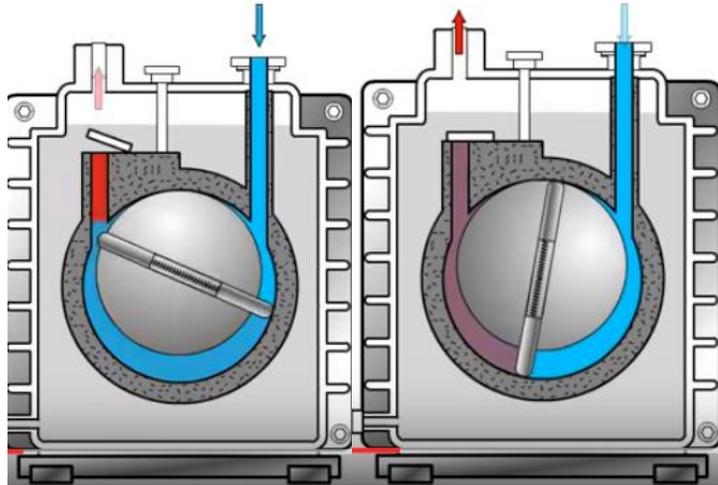


Fig. 3.1 proceso de vacío.

Para medir la presión de trabajo se trabajó con la cual se haría la descarga se utilizó un manómetro de capacitancia, el (MKS 02XX11) Fig. 3.2, que es un transductor de vacío y presión de alta precisión, compatible con un controlador MKS PR4000B Fig. 3.3, el cual requiere un voltaje de entrada de $\pm 15\text{VDC}$ y genera una señal de salida de $0\text{-}10\text{VDC}$ proporcional a la presión, los cambios en la presión/vacío se determinan midiendo el cambio en la capacitancia entre el diafragma del sensor y un disco de electrodo adyacente. Este cambio de capacitancia se convierte en una salida utilizable mediante circuitos electrónicos de acondicionamiento de señal patentados, la presión utilizada después de haber hecho varias pruebas para este experimento se mantuvo constante en 1 Torr, ya que fue donde mejor se comportaba más estable la descarga y el medio utilizado fue aire.



Fig. 3.2 Manómetro de capacitancia.



Fig. 3.3 Transductor de vacío y presión MKS PR4000B-F2V2.

Para suministrar energía se utiliza una fuente pulsada de alto voltaje, esto se logra usando dos cables especialmente diseñados y conectados en los atravesadores eléctricos implementados en la cámara de vacío.

La fuente aquí utilizada, Fig. 3.4, ayuda a suministra un voltaje de 400V, con pulsos de 3.6 μ s, este voltaje dentro de la cámara esto crea una diferencia de potencia el cual a su vez produce una glow discharge (descarga luminiscente) y utilizando la técnica llamada sputtering, que consiste en bombardear con iones la base del electrodo de titanio, y así erosionar su superficie, en otras palabras se arrancan partículas de la placa y estas se logra adherir a la placa de cobre, recubriéndola completamente.



Fig. 3.4 Fuente de voltaje pulsada (AE DC pinnacle plus).

El proceso se ha hecho cada 5 minutos progresivamente hasta un tiempo total de 30 minutos, al igual que de los tiempos en que mejor se comportaba la descarga y esto da como resultado tener varias muestras, en total se cuenta con 25 muestras, las cuales serán analizadas por dos métodos no perturbativos tales como OES y SEM.

Las muestras obtenidas se han hecho con parámetros definidos mostrados en la siguiente tabla.

No	Tiempo de descarga	Presión (Torr)	Voltaje (V)	Tiempo del pulso (μ s)	Frecuencia (kHz)	Corriente (A)	Potencia (W)
1	5	1	390	3.6	5	0.28	108
2	10	1	390	3.6	5	0.28	108
3	15	1	390	3.6	5	0.34	123
4	20	1	390	3.6	5	0.24	92
5	25	1	390	3.6	5	0.24	93
6	30	1	390	3.6	5	0.15	86
7	5	1	400	3.6	5	0.3	122
8	10	1	390	3.6	5	0.24	98
9	15	1	390	3.6	5	0.24	70
10	30	1	390	3.6	5	0.34	124
11	5	1	400	3.6	5	0.3	122
12	10	1	400	3.6	5	0.15	123
13	15	1	400	3.6	5	0.24	122
14	30	1	390	3.6	5	0.15	62
15	10	2	400	3.6	5	0.38	123
16	15	2	400	3.6	5	0.28	110
17	30	2	400	3.6	5	0.1	41
18	15	2	400	3.6	5	0.24	97
19	30	1	400	3.6	5	0.34	123
20	30	1	400	3.6	5	0.27	107
21	30	1	400	3.6	5	0.24	60
22	30	1	400	3.6	5	0.23	90
23	30	1	400	3.6	5	0.24	124
24	30	1	400	3.6	5	0.34	122
25	55	2	390	3.6	5	0.32	123

3.3.- Caracterización de muestras.

4.- Resultados.

Mediante procesos de interacción de plasmas a bajas presiones, se produjeron películas delgadas de óxido cuproso, con descargas eléctricas entre dos electrodos con lamias de cobre, las cuales fueron analizadas por OES y SEM, los resultados obtenidos fueron vitales para demostrar la producción de óxido cuproso.

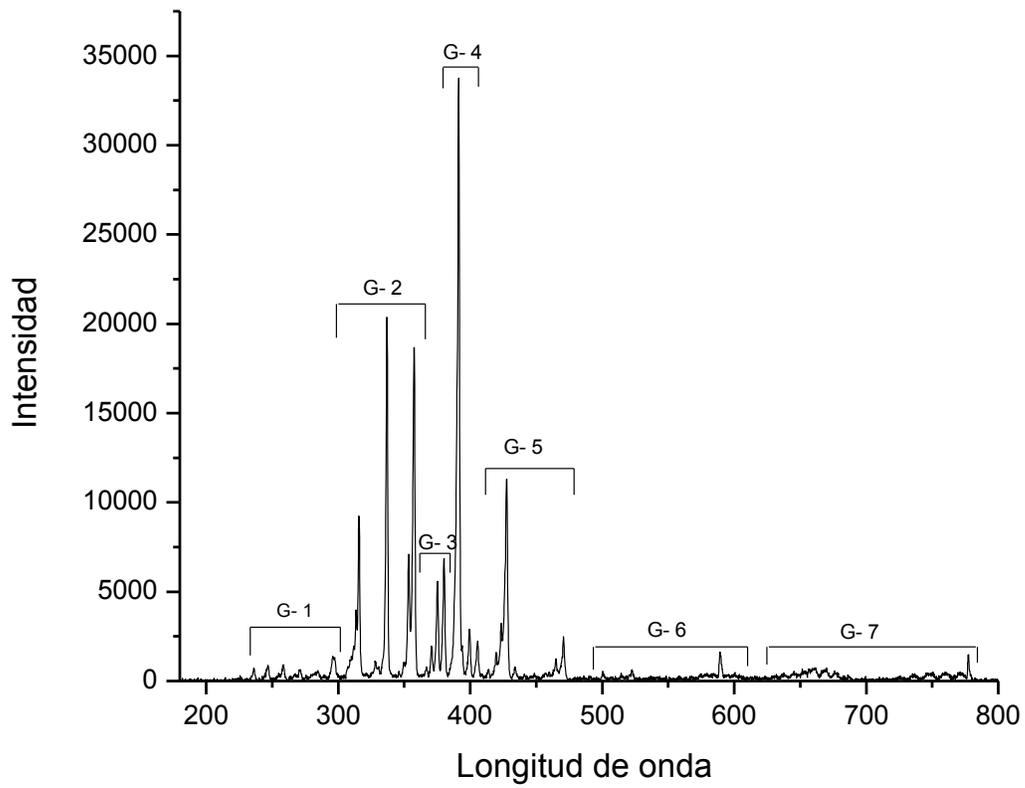
4.2.- OES.

Se analizaron las longitudes de onda (λ), de los datos obtenidos experimentalmente, las cuales son un promedio de las 25 descargas, esto para deducir las especies que se encuentran ionizadas en la descarga luminiscente, mostrados en la siguiente tabla.

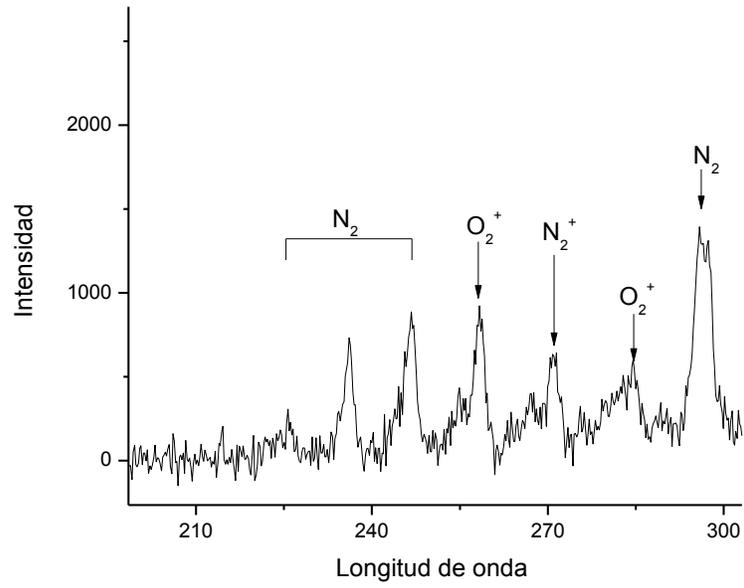
Longitud de onda experimental	Longitud de onda teórica	Molécula	Sistema	I	v'	v''
225.676	225.84	N_2	Cuarto sistema positivo, $D^3 \Sigma_v^+ B^3 \Pi_g$			
236.094	236.67	N_2	Sistema Lyman-Birge-Hopfield, $a^1 \Pi_g - X^1 \Sigma_g^+$		13	23
246.7	246.6	N_2	Primer sistema de Kaplan, $y^1 \Pi_g - a'^1 \Sigma_v^-$	2	0	4
254.905	254.55	O_2^+	Segundo sistema negativo, $A^2 \Pi_v - X^2 \Pi_g$	7	6	3 ii
258.355	258.1	O_2^+	Segundo sistema negativo, $A^2 \Pi_v - X^2 \Pi_g$	8	5	3 i
267.181	267.17	N_2	Sistema Gaydon-Herman, $1^1 \Sigma_v^+$	10	0	0
271.479	271.33	N_2^+	Sistema Janin-Dincan 370-2050, $D^2 \Pi_g - A^2 \Pi_v$	6	6	6
284.556	283.97	O_2^+	Segundo sistema negativo, $A^2 \Pi_v - X^2 \Pi_g$	9	3	4ii
295.881	295.32	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	6	4	3
313.547	313.6	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	8	2	1
315.669	315.93	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	9	1	0
327.955	328.53	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	3	3	3
328.589	328.5	O_2	Sistema de Herzberg y Night-Sky bands, $A^3 \Sigma_v^+ - X^3 \Sigma_g^-$	7	2	4
330.702	330.03	O_2^+	Segundo sistema negativo, $A^2 \Pi_v - X^2 \Pi_g$	6	1	6i
336.824	337.13	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	10	0	0
349.666	349.42	O_2^+	Segundo sistema negativo, $A^2 \Pi_v - X^2 \Pi_g$	7	1	7i
353.446	353.26	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	5	5	4
357.432	357.69	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	10	0	1
366.852	366.11	N_2	Sistema Gaydon-Herman, $1^1 \Sigma_v^+$		0	5
370.822	370.66	O_2^+	Segundo sistema negativo, $A^2 \Pi_v - X^2 \Pi_g$	8	1	8i
375.204	375.54	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	10	1	3
380.205	380.49	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	10	0	2
393.919	393.8	O_2	Sistema de Herzberg y Night-Sky bands, $A^3 \Sigma_v^+ - X^3 \Sigma_g^-$	7	1	7
399.305	399.84	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	9	1	4
405.715	405.94	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	8	0	3
413.968	413.5	O_2	Sistema Chamberlains airglow, $C^3 \Delta_v - a^1 \Delta_g$		1	2i
419.731	419.91	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	6	2	3
423.431	423.65	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	8	1	2

427.742	427.81	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	9	0	1
434.094	434.36	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	4	0	4
441.046	441.67	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	3	3	8
448.594	449.02	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	3	2	7
457.138	457.43	N_2	Segundo sistema positivo, $C^3 \Pi_v - B^3 \Pi_g$	2	1	6
459.778	459.97	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	4	2	4
465.05	465.18	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	5	1	3
470.718	470.92	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	7	0	2
500.29	500.56	O_2^+	Primer sistema negativo, $b^4 \Sigma_g^- - a^4 \Pi_v$	2	3	0
514.463	514.88	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	3	1	4
522.416	522.83	N_2^+	Primer sistema negativo, $B^2 \Sigma_v^+ - X^2 \Sigma_g^+$	2	0	3
589.261	589.93	Na		la 10	0	0
600.457	601.36	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$	Id 7	7	3
632.028	632.29	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$	Id 7 la 2	10	7
637.533	639.47	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		9	6
645.294	646.85	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		8	5
653.029	654.48	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		7	4
661.675	662.36	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		6	3
669.727	670.48	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		5	2
675.887	678.86	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		4	1
678.123	678.86	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$	6 Id	4	1
686.115	687.5	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		3	0
725.262	727.33	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		6	4
735.068	738.66	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		5	3
750.586	750.39	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$	7 Id	4	2
759.731	762.62	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$		3	1
770.996	775.32	N_2	Primer sistema positivo, $B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_v$	Id 6	0	0
777.534	777.195	O			5	0

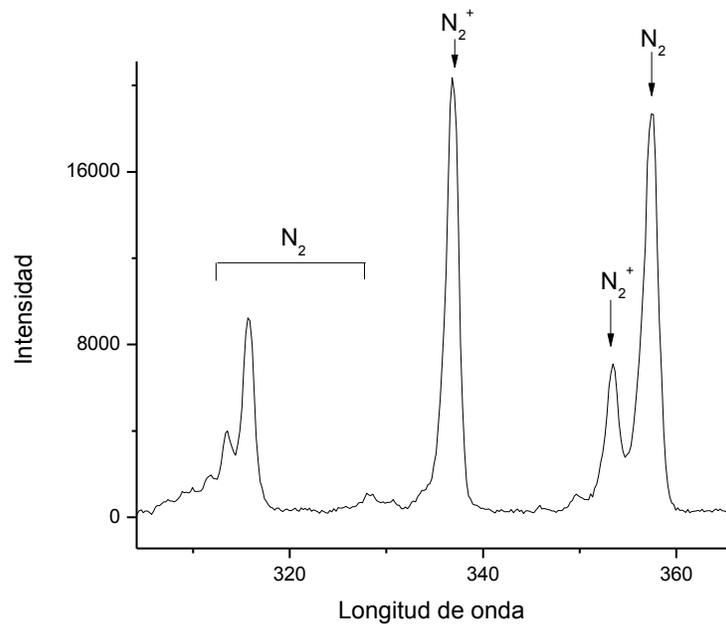
Teniendo esta información se graficó para ver la intensidad de las especies encontradas en la descarga eléctrica, mostrando la gráfica siguiente.



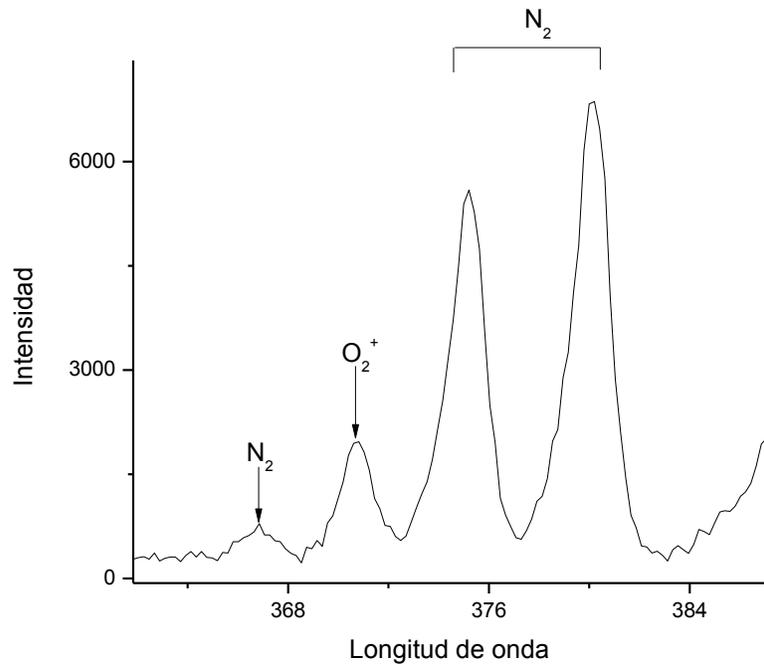
Grafica 1: Espectro de emisión de una descarga luminiscente en aire



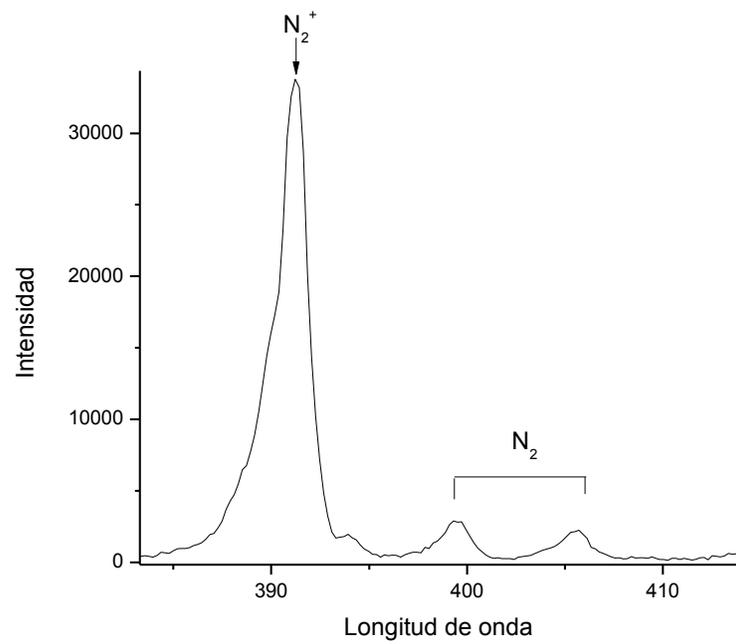
G- 1: Fracción del espectro de emisión



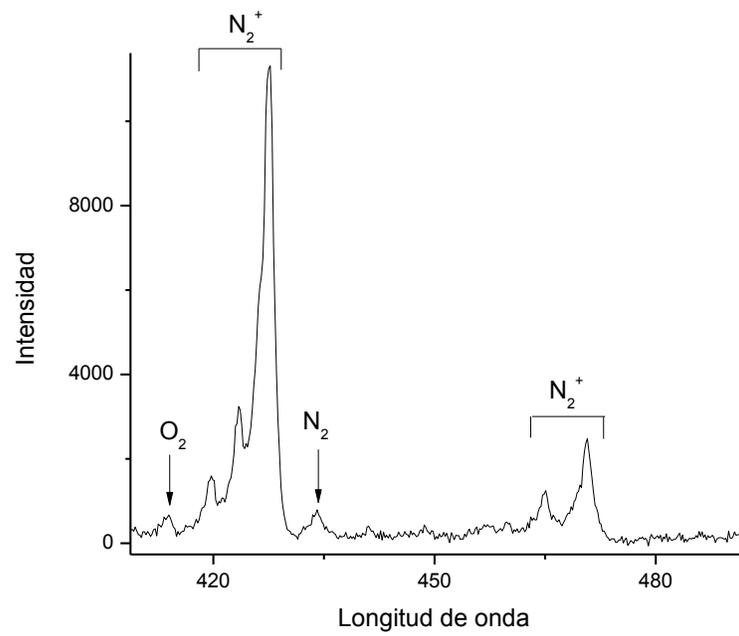
G- 2: Fracción del espectro de emisión



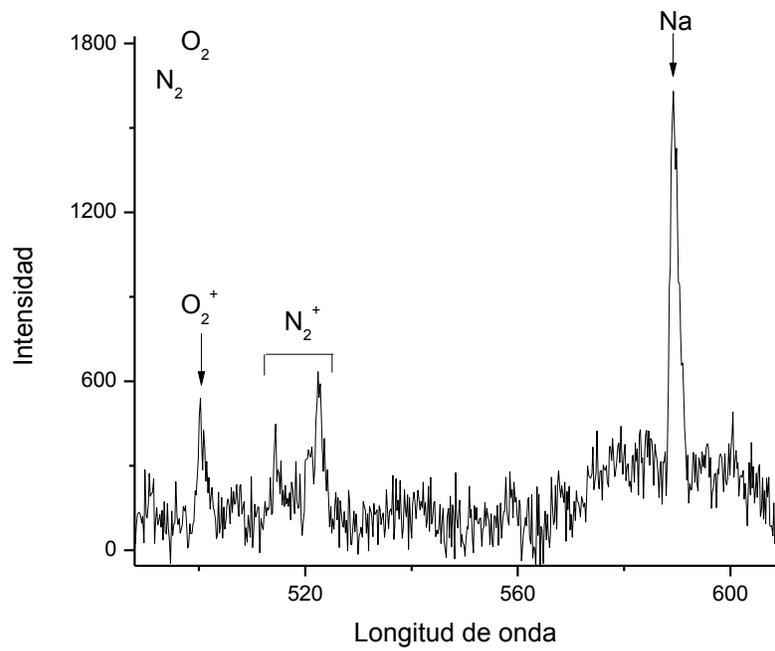
G- 3: Fracción del espectro de emisión



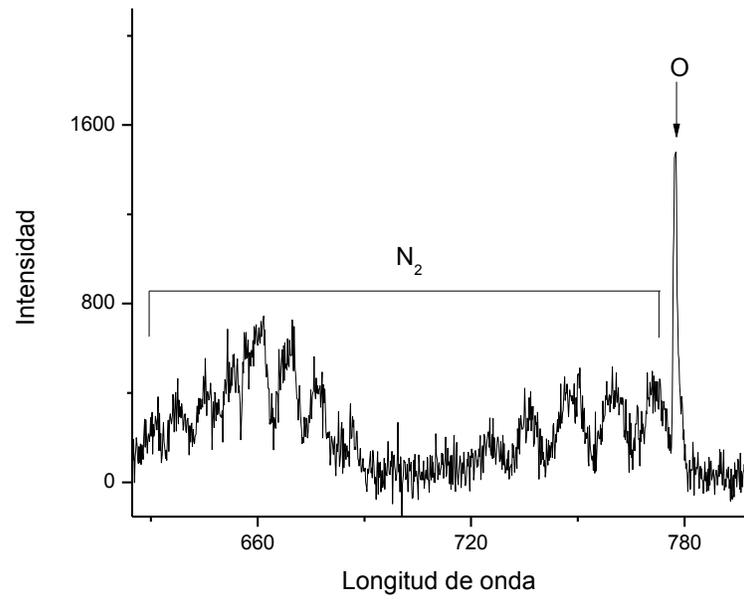
G- 4: Fracción del espectro de emisión



G- 5: Fracción del espectro de emisión



G- 6: Fracción del espectro de emisión



G- 7: Fracción del espectro de emisión

4.3.- SEM y EDS

Electrodo de Cu.

Los resultados de la cuantificación (% en peso) mediante ZAF de los espectros de EDX del SEM Jeol JSM LV 5900 se muestran en la tabla siguiente

Elemento	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
O	10.06	7.72	9.43	8.36	9.30	10.56
Cu	89.94	91.21	90.57	91.64	90.70	89.44
Fe	--	1.07	--	NC	--	--
Cu/O	2.2	3.0	2.4	2.7	2.4	2.1

La relación atómica Cu/O mostrado en la tabla anterior, en general tiene un valor ~ 2 , con excepción de los tiempos en los que se identificó el Fe, donde la relación atómica Cu/O tiene un valor de ~ 3 . De acuerdo con la relación estequiometría calculada, el óxido de Cu formado debe ser el Cu_2O , y el Fe presente debe estar formando un óxido.

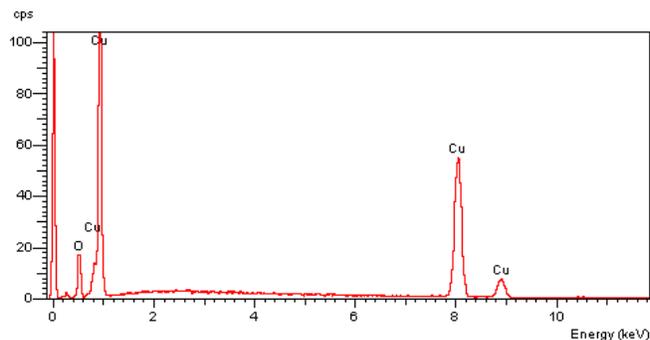
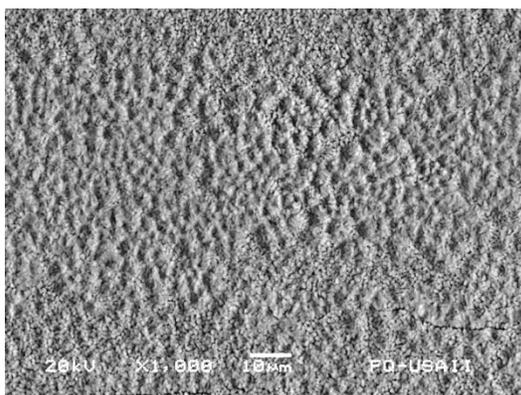


Figura 3.5: Morfología del depósito formado sobre el electrodo de Cu a los 5 min de tratamiento con plasma, muestra como elementos detectados son Cu y O.

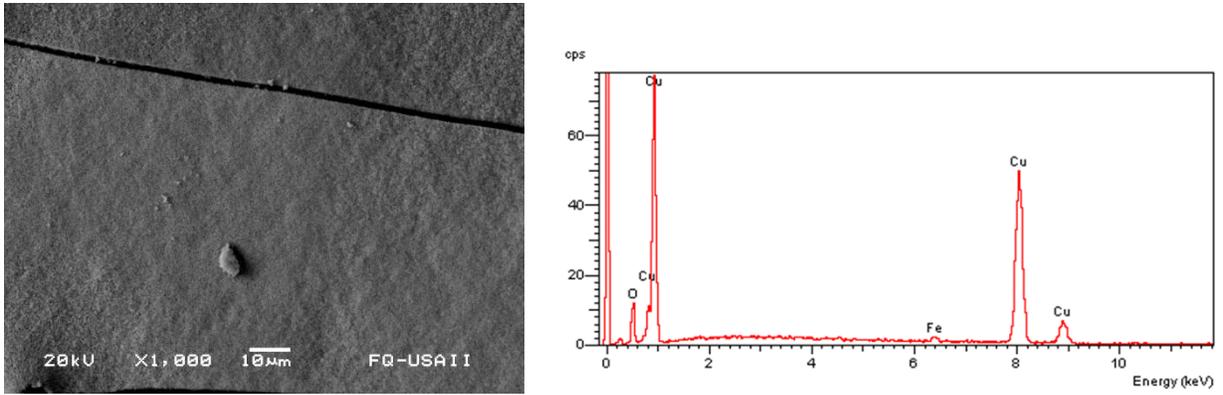


Figura 3.6: Morfología del depósito formado sobre el electrodo de Cu a los 10 min de tratamiento con plasma, muestra que los elementos identificados son Cu, O y Fe

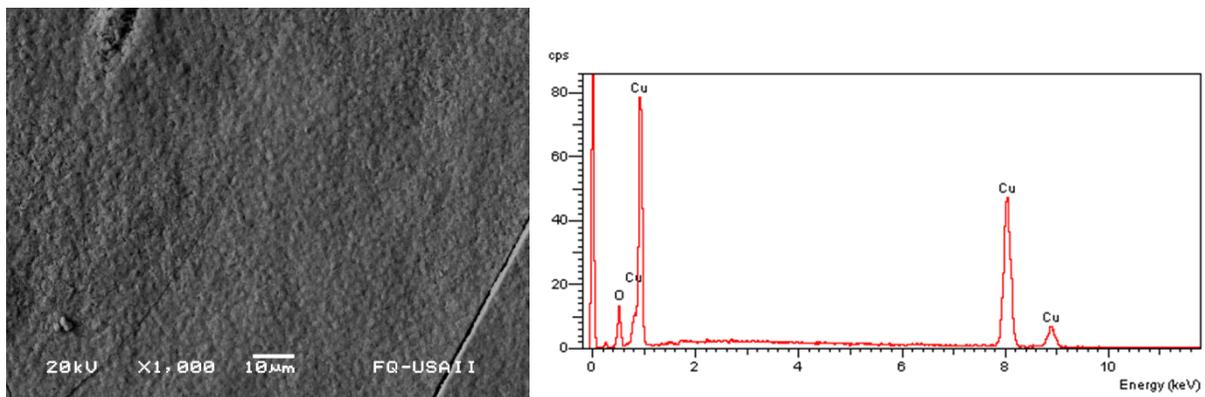


Figura 3.7: Morfología del depósito formado sobre el electrodo de Cu a los 15 min de tratamiento con plasma, muestra que los elementos identificados son Cu, O.

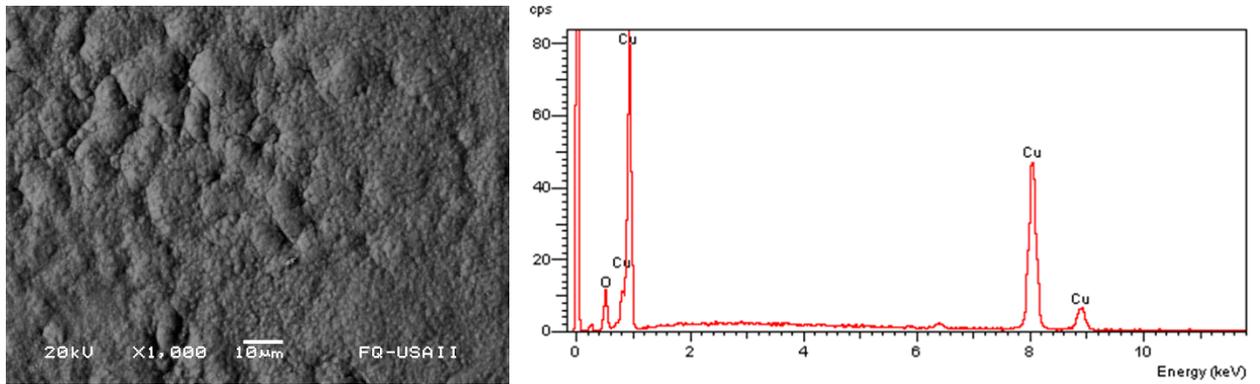


Figura 3.8: Morfología del depósito formado sobre el electrodo de Cu a los 20 min de tratamiento con plasma, muestra que los elementos identificados son Cu, O.

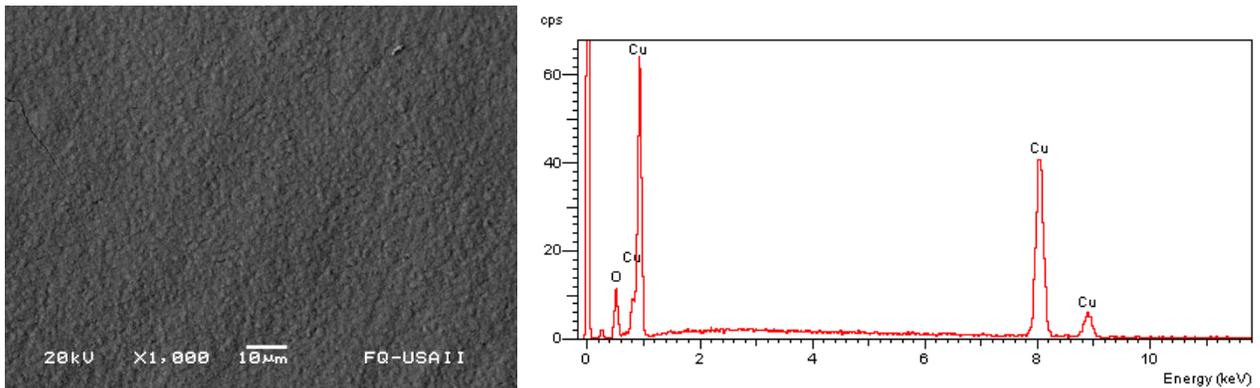


Figura 3.9: Morfología del depósito formado sobre el electrodo de Cu a los 25 min de tratamiento con plasma, muestra que los elementos identificados son Cu, O.

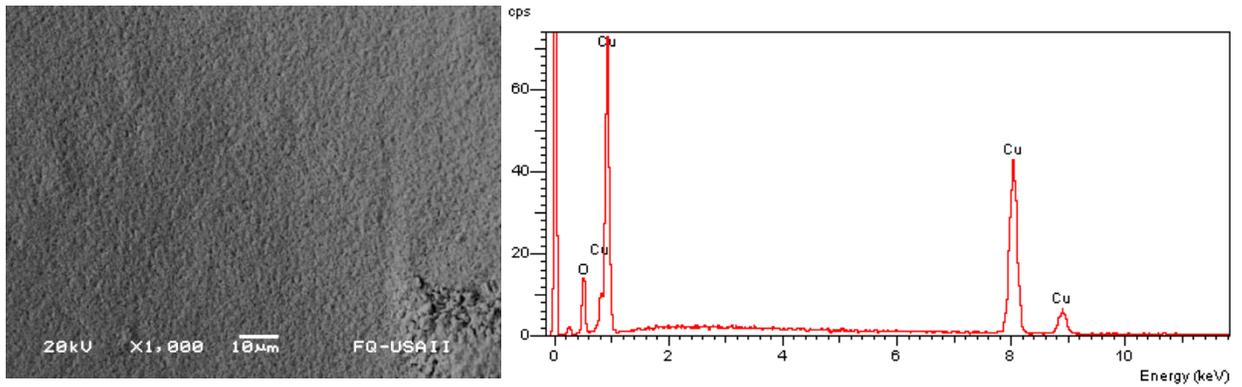


Figura 4.1: Morfología del depósito formado sobre el electrodo de Cu a los 30 min de tratamiento con plasma, muestra que los elementos identificados son Cu, O.

Electrodo de Cu (2ª prueba).

La tendencia es similar al anterior. Por lo que solo se tomaron algunas fotos y espectros para mostrarlo.

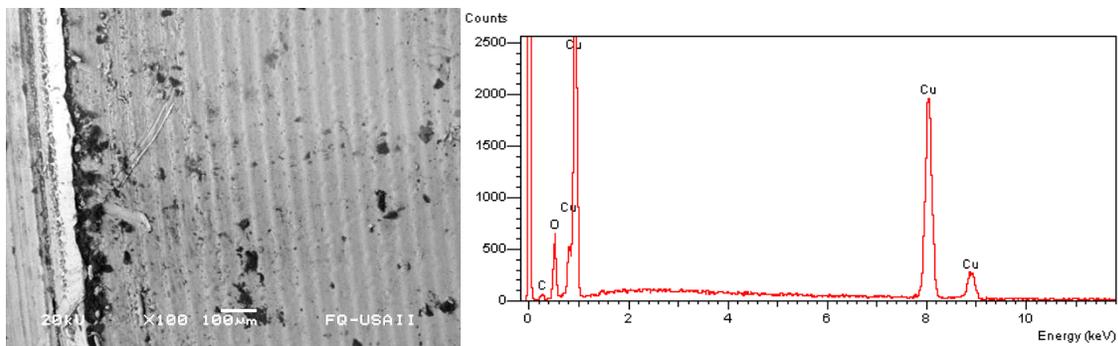


Figura 4.2: Menor tiempo de exposición al plasma. Morfología de la superficie cercana al borde mostrando marcas de maquinado y que la superficie está muy contaminada. Los elementos identificados son Cu, O y C.

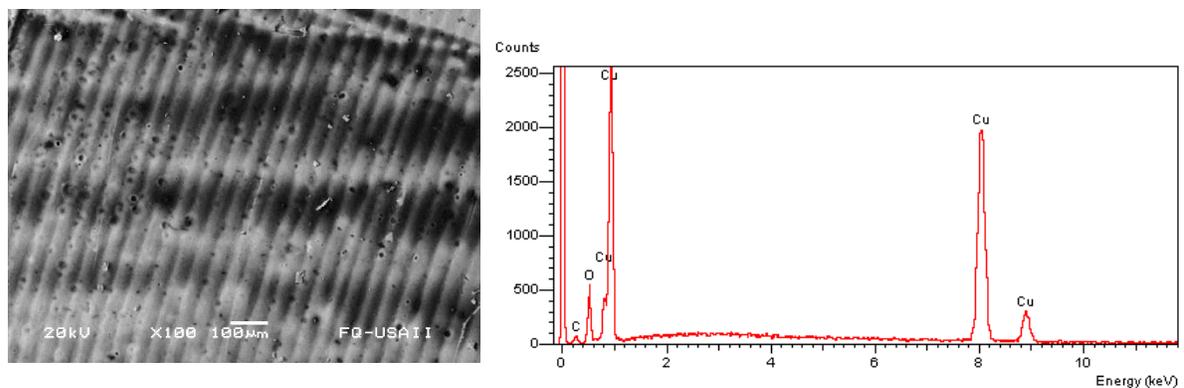


Figura 4.3: Morfología de la superficie hacia el centro de la muestra, mostrando marcas de maquinado y que la superficie está muy contaminada. Los elementos identificados son Cu, O y C.

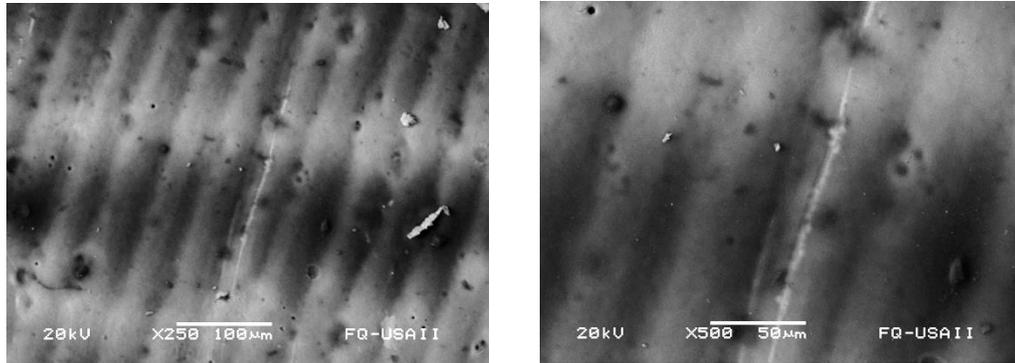


Figura 4.4: Detalles de la superficie en una región central, donde se observa contaminada la superficie.

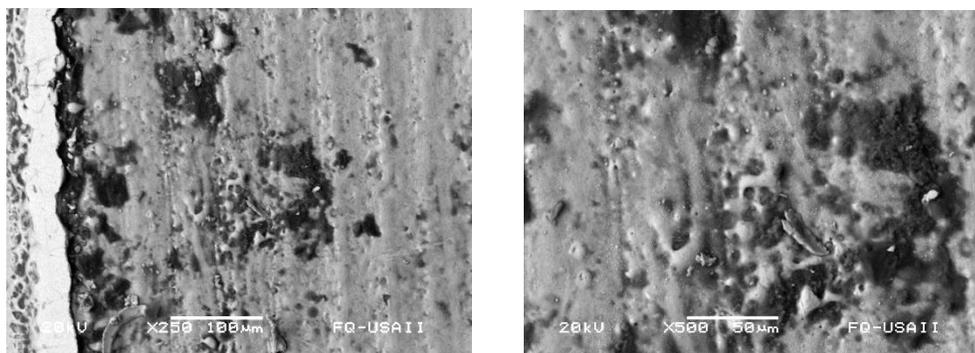


Figura 4.5: Detalles de la superficie cercana al borde, donde se observa muy contaminada la superficie.

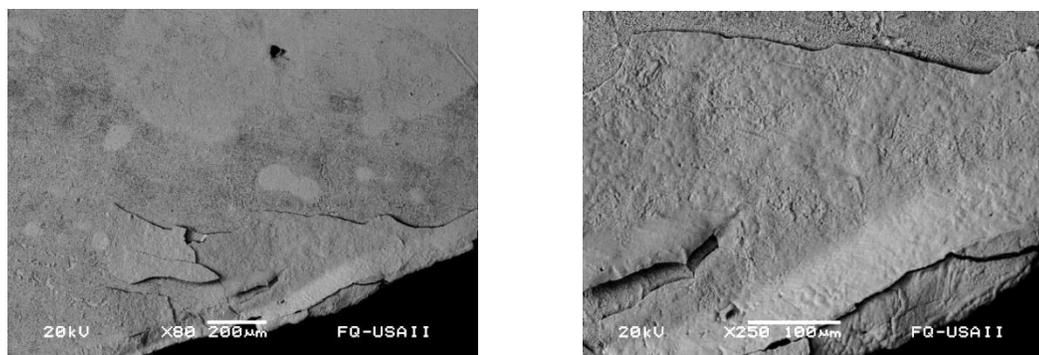


Figura 4.6: 30 min de exposición al plasma. Se muestra la morfología de la capa de óxido de Cu_2O , desprendiéndose de la superficie del electrodo de Cu. La contaminación de la superficie ya no es visible.

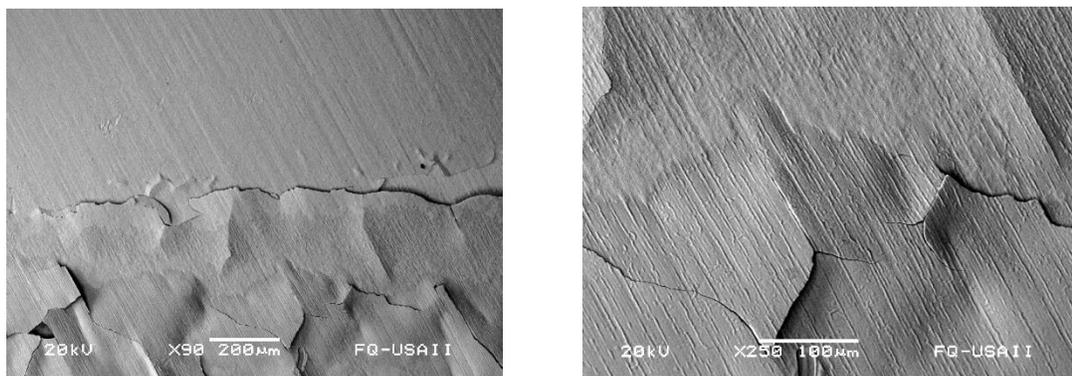


Figura 4.7: Detalle de la superficie con 30 min de exposición al plasma. Se muestra la morfología de la capa de óxido cuproso, desprendiéndose de la superficie del electrodo de Cu. La contaminación de la superficie ya no es visible.

Electrodo de Acero inoxidable.

No se detecta presencia de Ti ($K\alpha$) a 4.508 keV. Se identifican los elementos principales del acero inoxidable (Fe, Cr y Ni). También se identifican los elementos O, Si, Al y C. De estos el O es el de mayor intensidad indicando una oxidación de la superficie de acero inoxidable durante el tratamiento con plasma.

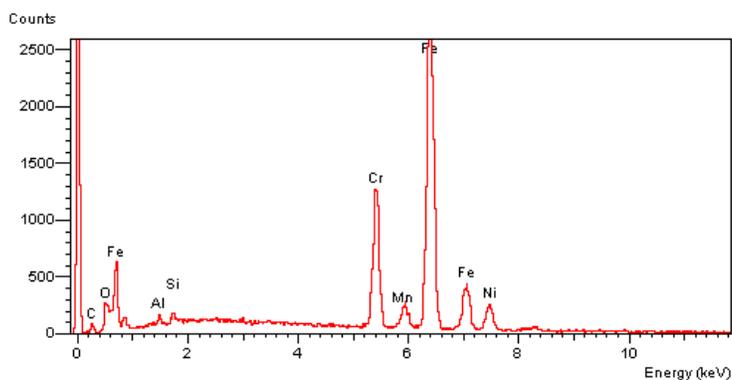
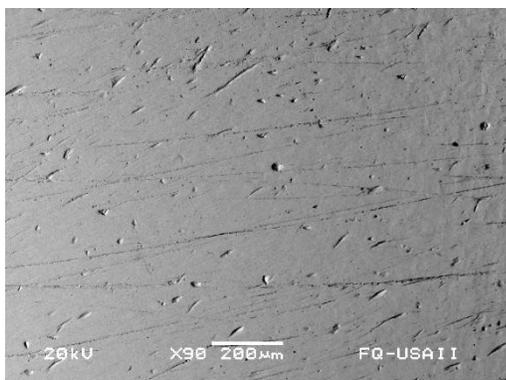


Figura 4.8: Morfología de la superficie del acero inoxidable expuesta a 5 min de plasma. Se aprecia daño superficial de la muestra y los picos correspondientes a los elementos de aleación del acero inoxidable. Debe aclararse que el pico identificado como Mn, corresponde con el pico de Cr K_{β} el cual se emite a 5.94671 keV.

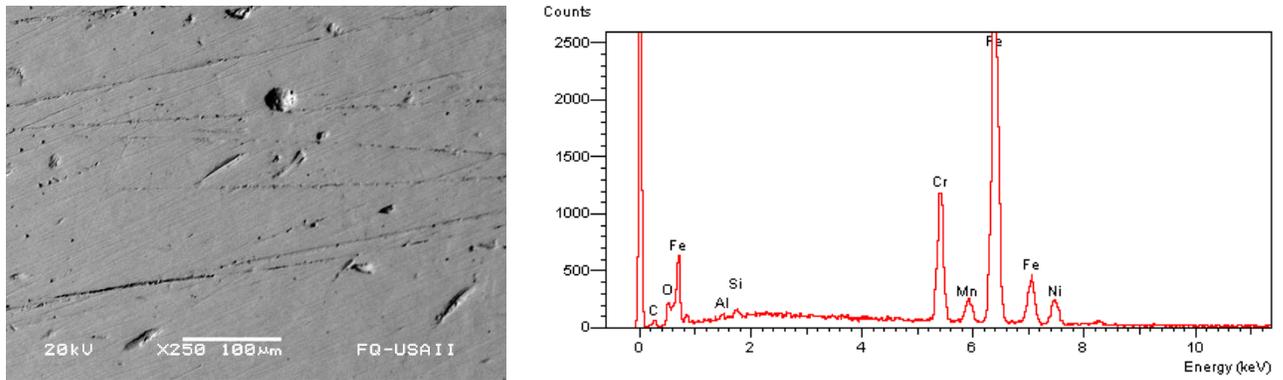


Figura 4.9: Morfología de la superficie del acero inoxidable expuesta a 5 min de plasma. Se aprecia daño superficial de la muestra y los picos correspondientes a los elementos de aleación del acero inoxidable. Debe aclararse que el pico identificado como Mn, corresponde con el pico de Cr K_{β} el cual se emite a 5.94671 keV.

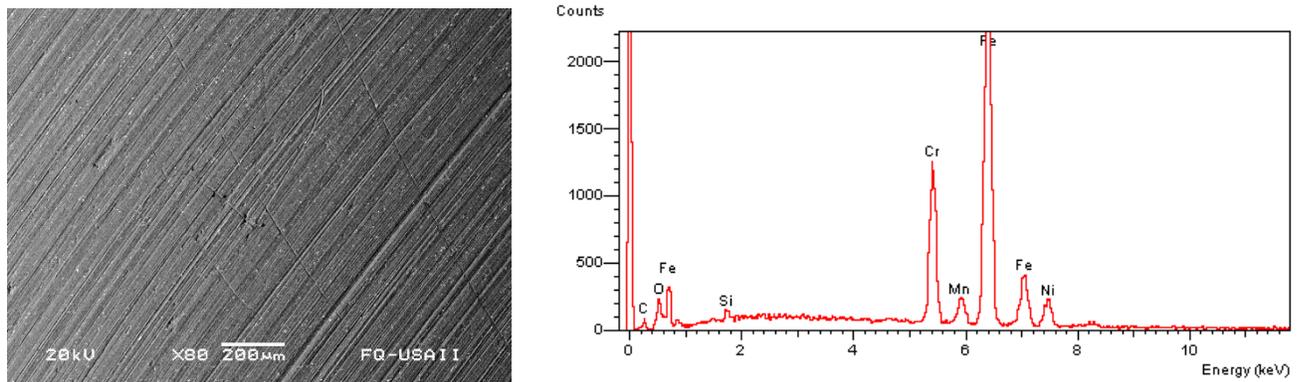


Figura 5.1: Morfología de la superficie del acero inoxidable expuesta a 30 min de plasma. Se aprecia daño superficial de la muestra y los picos correspondientes a los elementos de aleación del acero inoxidable. Debe aclararse que el pico identificado como Mn, corresponde con el pico de Cr K_{β} el cual se emite a 5.94671 keV.

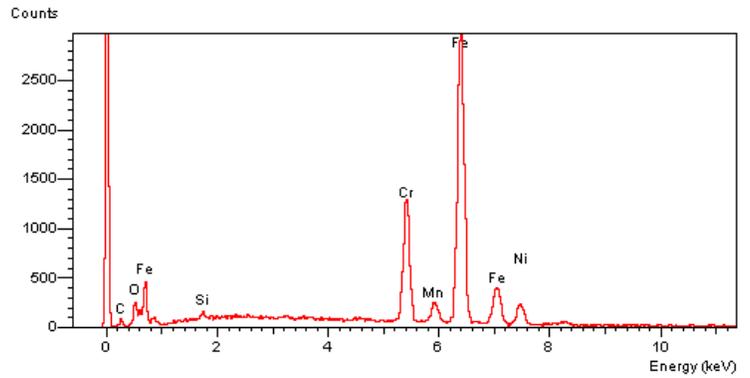
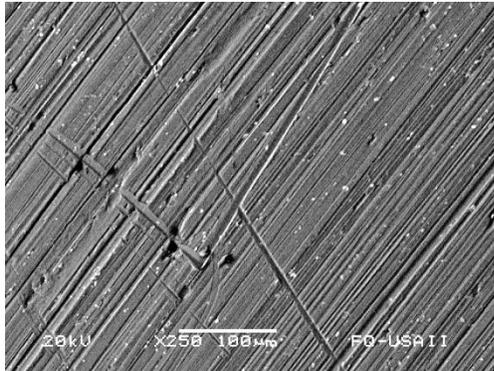


Figura 5.2: Morfología de la superficie del acero inoxidable expuesta a 30 min de plasma. Se aprecia daño superficial de la muestra y los picos correspondientes a los elementos de aleación del acero inoxidable. Debe aclararse que el pico identificado como Mn, corresponde con el pico de Cr K_{β} el cual se emite a 5.94671 keV.

5. - Conclusiones.

1.- El método de Descarga Eléctrica es eficiente, ya que las películas que se obtuvieron son de buena calidad, es decir, su adherencia al sustrato es buena, es homogénea, no es cara de producir y sobre todo, es reproducible.

2.- Las mejores condiciones de crecimiento de películas de Cu_2O mediante oxidación fueron: Presión de trabajo de 1 Torr, con un flujo de aire (medio), con un voltaje de 400 V, Con pulsos de 0.6 μs , corriente de 0.24 mA, potencia de 107 W, frecuencia de 5 kHz, durante 30 minutos y con una separación entre electrodos de 0.5 cm.

3.- Se produjo un plasma a baja energía confinado en una cámara de vacío exitosamente.

4.- Con la Espectroscopia Óptica de Emisión se analizó el espectro de la descargar luminiscente con un medio de aire, con el cual se pudiendo observar las principales especies que constituían el plasma (N_2 , Na , O_2^+ , O , N_2^+).

5.- El análisis estequiometrico mediante ZAF de los espectros tomados de EDX del SEM, muestran una relación $\text{Cu}/\text{O} \sim 2$, lo cual indica que la película formada en la superficie de los electrodos está compuesta de Cu_2O . A un tiempo de 30 min de exposición se observa mediante las micrografías una película más uniforme y con menor contaminación.

6.- Referencias.

- [1] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, and R. d'Agostino; Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges; *Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari, via Orabona 4, 70126 Bari, Italy; Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi, CNR-IMIP, via Orabona 4, 70126 Bari, Italy; pp. 1-16, 2005.*
- [2] Aviraj A. Jatrakkar, Jyotiprakash B. Yadav, R.R. Deshmukh, Harish C. Barshilia, Vijaya Puri, R.K. Puri; *Glow discharge plasma polymerized nanostructured polyaniline thin film optical waveguide; pp. 180-184, 22 November 2016.*
- [3] M. S. Abbas, R. Ahmad, T.Hussain, U. Ikhlq, S. Saleem and M.S.Anjum; Deposition of titanium dioxide (TiO₂) films on Si (100) using pulsed DC glow discharge; vol 54; 11 de noviembre de 2013
- [4] F. Fracassi, R. d'Agostino, P. Favia and M. van Sambeck; Thin film deposition in glow discharges fed with hexamethyl-disilazane-oxygen mixtures; *Plasma Sources Sci. Technol;* 13 de julio de 1993
- [5] A. M. Mearns; Insulator thin film formed by glow discharge and radiation techniques; Department of Chemical Engineering, University of Newcastle-upn-Tyne; 6 de noviembre de 1968
- [6] Jan-Eric Sundgren; Physics of glow discharge plasmas and plasma/surface interactions during thin film growth; 1991.
- [7] Jaroslav Pavlik, Rudolf Hrach, Pavel Hedbávný, Petr Sovíček; Study of argon/oxygen plasma used for creation of aluminium oxide thin films; *Sociedad Mexicana de Ciencias de superficies y de Vacío; Diciembre de 1999.*
- [8] A. M. Wróbel, M. Kryszewski and M. Gazicki; Structure of glow discharge polysilazane thin films; *POLYMER, vol 17; Agosto de 1976.*
- [9] Hideharu Shintani, Akikazu Sakudo, Peter Burkner and Gerald McDonnell; Gas plasma sterilization of microorganisms and mechanisms of action; *Experimental and therapeutic medicine; 6 de julio de 2010.*
- [10] B.-O. Aronsson, J. Lausmaa, and B. Kasemo; Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials; *Journal of Biomedical Materials Research; vol35, 49-73; 2 de mayo de 1996.*
- [11] R. W. Collins and J. M. Cavese; Surface roughness evolution on glow discharge a-Si:H; *Journal of Applied Physics; 24 de octubre de 1986.*
- [12] Jia Li and T.-P. Ma; Effect of nonuniform carrier distribution on channel mobility measurement in metal/SiO₂/Si field effect transistors; 30 de octubre de 1986.
- [13] H. C. Hseuh, T. S. Chou, and C. A. Christianson; Glow discharge cleaning of stainless steel accelerator beam tubes; *Journal of Vacuum Science & Technology A, vol 3; 3 de mayo de 1985.*
- [14] Krishnasamy Navaneetha Pandiyaraj, Vengatasamy Selvarajan, Rajendrasing R. Deshmukh, Coimbatore. Paramasivam Yoganand, Suresh Balasubramanian, Sundaram Maruthamuthu; Low Pressure DC Glow Discharge Air Plasma Surface Treatment of Polyethylene (PE) Film for Improvement of Adhesive Properties; *Plasma Science and Technology, Vol.15; 1 de junio de 2013*
- [15] H. R. Yousefi, M. Ghoranneviss, A. R. Tehrani and S. Khamseh; Investigation of glow discharge plasma for Surface modification of polypropylene; *Surface And Interface Analysis; 19 de septiembre de 2003.*

- [16] Gabriel Plascencia Barrera, Torstein A. Utigard y Tanai Marín Alvarado; Oxidación de Cu_2O a CuO en Aire a Altas Temperaturas.; Acta Universitaria; vol. 15, núm. 1; enero-abril, 2005.
- [17] A.O. Musa, T. Akomolaf, M.J. Carter; Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties; Elsevier Science B.V.; Solar Energy Materials and Solar Cells; 20 de febrero de 1997.
- [18] K. Vijay Anand, S. Shalini, and D. Balamurugan; Electronic and optical studies of Cu_2O with oxygen defects: A DFT approach; Scholars Research Library; www.derpharmachemica.com; 2015.
- [19] Boening, Herman V, Plasma Science and Technology, Cornell University Press, USA, 1982.
- [20] Liliam Cristina Agudelo Morimutsu, Daniel Escobar Rincón, Jhonatan De La Roche Yepes, Elisabeth Restrepo Parra, Pedro José Arango Arango; "Producción de películas delgadas de TiO_2 obtenidas por la técnica de arco catódico". Scientia Et Technica, vol. 19, núm. 1, pp. 84-85, 1 de Marzo de 2014, ISSN:0122-1701
- [21] S.A. Pyachin and A.A. Burkov; Formation of Intermetallic Coatings by Electrospark Deposition of Titanium and Aluminum on a Steel Substrate; Surface Engineering and Applied Electrochemistry; Vol. 51, No 2; 2015.
- [22] X-ray Spectroscopy University of Michigan Physics 441-442 Advanced Physics Laboratory February 2005
- [23] Francisco José Gordillo Vázquez, Plasmas Fríos, Investigacion Y Ciencia, pp. 70-74, junio, 2008
- [24] Notas y herramientas para la ciencia. Langmuir's Probe, http://www.physics.csbsju.edu/370/langmuir_probe.pdf, 23 de Mayo de 2008.
- [25] Luis Alpidio García García Caracterización Eléctrica De Un Sistema De Deposición De Películas Delgadas Por Plasma. 2 de Mayo de 2011
- [26] Robert L. Merlinoa. Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics, Am. J. Phys. Vol 75, pp. 1078-1079, 12 de Diciembre de 2007.
- [27] Luis Conde, An introduction to Langmuir probe diagnostics of plasmas, Departamento de Física Aplicada E.T.S. Ingenieros Aeronáuticos, pp. 3-7, 28 de mayo de 2011.
- [28] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh; Handbook of Spectroscopy; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003.
- [29] Howatson A.M., "Descargas Eléctricas en Gases", Ediciones Urmo, España, 1970.
- [30] A. Gómez, Tesis de Licenciatura "Identificación de líneas espectrales y temperatura en una descarga eléctrica de N_2 ", 2008.
- [31] Eugene D. Olsen, Métodos ópticos de Análisis, Editorial Reverté S.A. (Barcelona 1986) pg. 259.
- [32] Anne P. Thorne, Spectrophysics, Segunda edición, Chapman and Hall, (Londres 1988). Pg. 12.