



*IZTAPALAPA*

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E  
INGENIERÍA

Departamento de Física

**ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE VAPOR Y  
PLASMA PRODUCIDOS CON NaCl**

Tesis que presenta: **Alma Mireya Arrieta Castañeda**  
para la obtención del grado de: **Maestría en Física**

Asesor: **Dr. Manuel Fernández Guastí**

## Contenido

<b>Introducción</b> .....	3
Espectroscopía de emisión óptica .....	4
Identificación de las líneas .....	8
Antecedentes y motivaciones .....	9
Resultados del trabajo .....	11
Estructura de la tesis .....	12
<b>1. Propiedades del NaCl y sus átomos componentes</b> .....	14
1.1 Propiedades del sodio atómico .....	15
1.2 Propiedades del cloro atómico .....	18
1.3 Propiedades del NaCl sólido .....	20
<b>2. Vapor producido con NaCl</b> .....	29
2.1 Posibles especies existentes y sus principales interacciones .....	30
2.2 Dinámica del vapor .....	35
2.2.1 Presión de vapor y densidad de partículas .....	35
2.2.2 Excitación por impacto electrónico .....	39
2.2.3 Camino libre medio .....	39
2.2.4 Sección transversal de impacto .....	41
2.2.5 Energía electrónica .....	42
<b>3. Plasma producido por ablación láser</b> .....	46
3.1 El proceso de ablación .....	48
3.2 Dinámica del plasma producido por el láser .....	49
3.3 Emisión de luz por el plasma .....	50
<b>4. Experimento</b> .....	53
4.1 Dispositivo experimental para generar el “vapor” excitado .....	54
4.1.1 Horno para generar vapores de halogenuros alcalinos ...	54
4.1.2 Materiales de construcción de la celda .....	57
4.1.3 Experiencias y modificaciones de la celda hasta el diseño actual .....	59
4.1.4 Deseccación de la sal .....	63
4.1.5 La excitación del vapor .....	64
4.2 Dispositivo experimental para generar el plasma por ablación y realizar la espectroscopía	

de emisión óptica .....	64
4.2.1 El blanco .....	67
4.2.2 El láser .....	67
4.3 El sistema de vacío .....	68
4.5 Detección de la emisión óptica .....	68
<b>5. Resultados experimentales y discusión .....</b>	<b>71</b>
5.1 Espectroscopía de emisión del “vapor” producido con NaCl .....	72
5.2 Efecto de la presión en las intensidades de las transiciones generadas en el “vapor” .....	83
5.3 Espectroscopía del plasma obtenido por PLD con la línea de 355 nm .....	88
5.3.1 Identificación de especies excitadas del plasma .....	88
5.3.2 Espectroscopía del plasma en función de la distancia al blanco .....	96
5.4 Espectroscopía del plasma obtenido por PLD con la línea 266 nm .....	100
5.4.1 Identificación de especies excitadas del plasma .....	101
5.4.2 Espectroscopía del plasma en función de la distancia al blanco .....	107
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>111</b>
6.1 Vapor de NaCl .....	112
6.2 Plasma de NaCl producido con la línea 355 nm del láser .....	113
6.3 Plasma de NaCl producido con la línea 266 nm del láser .....	114
6.4 Comparación de sistemas .....	115
<b>Apéndices .....</b>	<b>121</b>
Apéndice A (Sección transversal de impacto electrónico para el H, He y H <sub>2</sub> O) .....	122
Apéndice B (Limpieza de la celda de cuarzo para generar vapores de halogenuros alcalinos) .....	125
Apéndice C (Síntesis y caracterización de capas delgadas de NaCl) .....	127
<b>Referencias .....</b>	<b>130</b>

# Introducción

## **Introducción**

En este trabajo se realiza la caracterización de tres plasmas de NaCl. Uno es un plasma en condiciones estacionarias generado por la aplicación de un campo eléctrico entre electrodos, en este trabajo se hace referencia a este plasma como “vapor” para diferenciarlo de los otros dos plasmas. Los otros dos son plasmas fuera de equilibrio debido a que se producen con radiación láser pulsada y son dos sistemas debido a que se generan con dos diferentes longitudes de onda. La caracterización se basa en un estudio de espectroscopía de emisión óptica de los sistemas, con este estudio se identifican las especies existentes y se realiza una descripción cualitativa de la dinámica de estos.

### **Espectroscopía de emisión óptica**

La espectroscopía surge a partir de los experimentos de Newton sobre la dispersión de la luz solar por un prisma de vidrio. Comienza su desarrollo al ser utilizada en el análisis químico, puesto que, es capaz de detectar la presencia de elementos en una sustancia por la luz que emite al quemarse. Tiene un gran auge cuando es utilizada por los astrónomos en el análisis de la luz del sol y las estrellas mostrando que están compuestos de los mismos elementos encontrados en la Tierra. Su auge se incrementa al encontrarse concordancia con los modelos cuánticos, y actualmente la espectroscopía óptica es una técnica ampliamente utilizada en ciencia y tecnología. Es utilizada para analizar productos metalúrgicos y petroleros, sustancias biológicas, componentes electrónicos de alta pureza, en el control de contaminación ambiental, en el estudio de la estructura de átomos y moléculas complejos, por mencionar algunas de sus aplicaciones.

Los estudios de espectroscopia óptica se basan fundamentalmente en el análisis de la radiación electromagnética emitida o absorbida por un medio material. Esta emisión o absorción del medio depende de las características de este, es decir, de las partículas que lo componen, su estructura, enlaces y ordenamiento en el medio.

En un gas enrarecido los átomos o moléculas se encuentran tan separados unos de otros que las únicas interacciones entre ellos se deben solamente a choques fortuitos. En estas circunstancias, se esperaría que cualquier radiación emitida sea característica de los átomos o moléculas presentes en el gas.

Cuando se excita de manera adecuada un gas o vapor atómico a una presión menor a la atmosférica, emite un espectro de radiación que contiene sólo determinadas longitudes de onda. Cada elemento da lugar a un espectro de líneas único, debido a que cada línea corresponde a la energía de transición entre estados cuánticos del átomo particular. La espectroscopía de emisión es así un medio de suma utilidad para analizar la composición de una sustancia desconocida [1,2].

El espectro de un gas o vapor molecular excitado contiene bandas que están formadas por muchas líneas distintas entre sí, pero muy próximas una a otras. Las bandas deben su origen a transiciones entre estados cuánticos de rotación y vibración de los átomos en una molécula excitada electrónicamente.

Existen varias magnitudes para caracterizar a la radiación electromagnética y estas magnitudes están relacionadas entre sí. La frecuencia de la onda está relacionada con la longitud de la onda ( $\nu = c/\lambda$ ,  $c$  es la velocidad de propagación de la onda) y con la energía asociada a la misma ( $E$

=  $h\nu$ ). Las unidades se escogen dependiendo de la región del espectro en la que se esté trabajando, por ejemplo, en la región de microondas la longitud de onda se mide en cm o mm, mientras que en el infrarrojo es usual usar micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). En el visible y el ultravioleta la longitud de onda se expresa en Angstrom ( $\text{\AA}$ ), aunque en el SI la unidad es el nanómetro (nm).

**Tabla 1** Espectro electromagnético

Energía (eV)	Longitud de onda (m)	Frecuencia (Hz)	Región	Fenómeno
	$10^{-11}$	$10^{20}$	Radiación $\gamma$	Transiciones nucleares
	$10^{-10}$	$10^{19}$		
$10^4$	$10^{-9}$	$10^{18}$	Rayos X	Transiciones electrónicas internas
$10^3$	$10^{-8}$	$10^{17}$		
$10^2$	$10^{-7}$	$10^{16}$	Lejano Ultravioleta	Perdida de electrones de valencia
$10^1$	$10^{-6}$	$10^{15}$		
$10^0$	$10^{-5}$	$10^{14}$	Ultravioleta	Transiciones de electrones de valencia
$10^{-1}$	$10^{-4}$	$10^{13}$		
$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{12}$	Infrarrojo Lejano	Vibraciones moleculares
$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{11}$		
$10^{-4}$	$10^{-1}$	$10^{10}$	Microondas	Rotaciones moleculares Resonancia espín electrónica
$10^{-5}$	$10^0$	$10^9$		
	$10^1$	$10^8$	Radio Frecuencia	Resonancia magnética nuclear Resonancia cuádrupolar nuclear
	$10^2$	$10^7$		
	$10^3$	$10^6$		
	$10^4$	$10^5$		
	$10^{-4}$	$10^4$		

El espectro electromagnético está dividido en diferentes regiones cuyas fronteras no están perfectamente delimitadas. Cada región está asociada a la pérdida o ganancia de energía entre estados cuánticos de átomos o moléculas. En la **tabla 1** se muestra el espectro electromagnético en sus diferentes magnitudes y regiones [3].

Existen dos mecanismos fundamentales para excitar al átomo o molécula a un nivel de energía superior desde su estado fundamental y facultarlo para que pueda irradiar energía. El primero consiste en provocar una colisión con otra partícula, de modo que parte de la energía cinética sea absorbida por el átomo o molécula. Generalmente se produce una descarga eléctrica en el gas, al establecerse un campo eléctrico que acelere a los electrones y a los iones atómicos hasta que la energía cinética sea suficiente para excitar a los átomos contra los que chocan. El segundo mecanismo de excitación es aquel en que un átomo o molécula absorbe un fotón de luz, de modo que la energía que recibe es exactamente la cantidad necesaria para elevar a la partícula a un nivel superior de energía [4].

En este trabajo se realizó espectroscopía de emisión óptica en la región visible y ultravioleta, correspondiente a transiciones electrónicas. Los mecanismos de excitación fueron, en el caso del plasma estacionario impacto electrónico y para el plasma fuera de equilibrio los mecanismos de excitación son más complejos, pero incluye absorción de fotones y colisiones entre las especies del plasma.

Los espectros obtenidos son gráficos de la intensidad de luz emitida como función de la longitud de onda. El espectro consta de curvas muy estrechas o bandas superpuestas sobre un fondo fluctuante continuo de intensidad variante (llamado ruido). Las curvas estrechas corresponden a las



líneas espectrales emitidas por átomos y las bandas espectrales a moléculas, como se mencionó anteriormente.

Puesto que la mayoría de los espectrómetros modernos utilizan alguna forma de detección y/o amplificación electrónica para procesar la señal luminosa, los espectros tienen este fondo de fluctuaciones aleatorias causadas por señales electrónicas producidas por el detector, o generadas en el equipo de amplificación. Adicionalmente existen otros factores que contribuyen a la intensidad del ruido, la radiación de partículas incandescentes y luz esparcida de las superficies ópticas internas del instrumento de medición. Es deseable que el ruido sea poco intenso de modo que sea posible detectar líneas de baja intensidad, la razón señal-ruido deseable es que la intensidad de la señal sea tres o cuatro veces la señal de ruido.

### **Identificación de las líneas**

Para realizar el análisis de un espectro es necesario tener en cuenta la calibración y resolución del espectrómetro. La calibración garantiza una buena localización de la línea espectral. La resolución contribuye al ancho de la línea espectral observada, si este ancho es grande por limitaciones del instrumento de medición existe la posibilidad de que dos líneas muy cercanas queden superpuestas ocultando información.

La presencia de un elemento en el espectro puede verificarse usando tablas de referencias. Las tablas de referencia contienen las posiciones en las que se localizan transiciones de átomos o moléculas, y es deseable que sean lo más completas posible. También se puede identificar por comparación directa con un espectro de referencia, cuya escala debe coincidir con el espectro de estudio. Para asegurar la presencia de algún átomo o molécula, es necesario

que por lo menos coincidan dos líneas de referencia con el espectro obtenido para algún átomo o molécula conocida.

### **Antecedentes y motivaciones**

El Laboratorio de Óptica Cuántica (LOC) del departamento de Física de la UAM-I se ha dedicado a realizar estudios de la interacción radiación-materia y desde sus inicios sus miembros han fabricado prototipos de láseres.

En el campo relacionado con los láseres se realizan investigaciones cuyo objetivo es verificar que materiales son buenos medios activos para láser. Se inicia una investigación que pretende utilizar la principal línea resonante del sodio (Na), el doblete llamado líneas D de Fraunhofer, para la emisión de un láser. Es importante mencionar que el sodio atómico no se puede utilizar como medio activo de láser, puesto que el nivel energético que se pretende utilizar decae directamente al estado base, impidiendo la inversión de población en el material [5]. Se propone entonces generar un nivel de energía inferior al estado base del Na que haga posible la inversión de población. Este nivel inferior lo podría proporcionar el estado de enlace del sodio en una molécula. En esta investigación se propone utilizar algunos halogenuros alcalinos de sodio para este fin, puesto que son moléculas diatómicas sencillas.

El primer paso en la investigación consistió en el diseño y construcción del horno para generar los vapores de halogenuros alcalinos y excitarlos, para posteriormente realizar la caracterización de los vapores. El diseño del horno consiste básicamente de una celda cilíndrica de cuarzo que se introduce dentro de una mufla para elevar su temperatura. Inicialmente se construyeron dos celdas: una que solamente contenía un tubo de acceso para introducir la

sal y hacer vacío, la otra celda tenía adicionalmente dos electrodos para realizar la excitación por impacto electrónico.

Con la primera celda se realizaron estudios de espectroscopía de absorción del vapor. Con la segunda celda se iniciaron estudios de espectroscopía de emisión. Esta segunda celda no fue eficiente, ya que sufría corrosión que no permitía la salida de la radiación emitida en el interior de la celda, impidiendo el análisis de esta. Debido a esto su tiempo de uso era muy corto.

Es en este momento cuando esta investigación es retomada por el autor de este trabajo en colaboración con la Fís. Silvia Mera. Nos corresponde realizar modificaciones a la celda para mejorar su eficiencia, esta etapa tomó una gran parte del tiempo de este trabajo experimental, las modificaciones y resultados de la implementación de la celda se muestran en el **capítulo 4**.

Una vez que se mejoró la eficiencia de la celda, se procedió a realizar la caracterización de los plasmas de Na y se realizaron experimentos con varios halogenuros alcalinos. En esta tesis se presentan los resultados obtenidos de la espectroscopía de emisión del cloruro de sodio (NaCl). Los resultados del estudio de los otros halogenuros alcalinos se presentan en la tesis de Silvia Mera.

Dada la importancia que tiene el estudio de plasmas para las aplicaciones tecnológicas actuales se decide continuar el estudio del plasma de NaCl utilizando la técnica de ablación láser y verificar si es posible depositar películas delgadas de halogenuros alcalinos por ablación con láser pulsado (PLD). Hasta el momento de la realización de este experimento sólo se habían depositado películas delgadas de NaCl por evaporación térmica del material en cámaras de ultra alto vacío y producción de haces de moléculas [6-9]. Se

realiza entonces la caracterización espectroscópica del plasma de ablación y se hace una comparación con la obtenida para el plasma estacionario de NaCl. Cabe mencionar que no existen trabajos en la literatura en los cuales se haya realizado el estudio de este material en los estados estacionario y fuera de equilibrio.

## **Resultados del trabajo**

La realización de este trabajo tuvo como productos la implementación de la celda de cuarzo para realizar la espectroscopía óptica de emisión de halogenuros alcalinos. Una de las principales ventajas de este horno consiste en poder producir y estudiar vapores de halogenuros alcalinos a temperaturas relativamente bajas. La reducción en la temperatura es de aproximadamente un 25% con relación a la temperatura de evaporación de la sal. En la literatura los hornos con los que se generan vapores de halogenuros alcalinos trabajan a temperaturas alrededor de la temperatura de evaporación [10-13].

Se realizó la identificación de las especies excitadas en los tres sistemas de NaCl por el método de espectroscopía de emisión óptica.

Para el vapor se realizó un análisis del cambio en la intensidad de las transiciones en función de la presión en la celda.

Para los plasmas se obtuvo que: el tipo de blanco de NaCl utilizado no afecta los resultados espectroscópicos y realizó un análisis del cambio en las intensidades de especies excitadas en función de la distancia al blanco.

Se realizó un análisis de comparación entre los tres sistemas; en los tres casos no hay evidencia de la presencia de la molécula de NaCl, ni hay evidencia de que se recombinen los átomos de sodio y cloro en dicha molécula.

Se logro depositar capas delgadas de NaCl sobre substratos de vidrio y silicio por PLD, y se caracterizaron las capas obtenidas.

## **Estructura de la tesis**

La tesis se divide en 6 capítulos con los siguientes contenidos:

El **capítulo 1** contiene las principales propiedades del sodio, el cloro y el cloruro de sodio. Estos datos son básicos en la identificación de las especies presentes en los sistemas, nos ayudan a describir el comportamiento de los sistemas y a tener expectativas sobre los mismos.

El **capítulo 2** contiene una descripción de las posibles interacciones entre especies presentes en los sistemas y cálculos teóricos básicos para el vapor como son: presiones de vapor, densidad de partículas, secciones transversales de impacto y energía de los electrones de impacto. Estos datos nos sirven de primera aproximación en el análisis de los resultados experimentales obtenidos en el vapor.

El **capítulo 3** describe la técnica de ablación láser, presenta un modelo cualitativo de la dinámica del plasma que permite realizar el análisis de los datos obtenidos en la espectroscopía del plasma.

El **capítulo 4** es una descripción detallada de los dispositivos experimentales, i.e., aparatos y montajes experimentales con los que se realizaron los experimentos. Contiene también la descripción del horno para generar vapores de halogenuros alcalinos y se hace una reseña cronológica de las modificaciones realizadas a la celda del horno hasta llegar al modelo actual.

El **capítulo 5** muestra los resultados obtenidos de la espectroscopía de emisión para los tres sistemas de NaCl estudiados, así como las discusiones generadas de los mismos.

El **capítulo 6** contiene las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos divididas en cuatro secciones y las perspectivas futuras que puede tener este trabajo.

El **apéndice A** (Sección transversal de impacto electrónico para el H, He y H<sub>2</sub>O) muestra gráficos de secciones transversales de impacto electrónico para el H, He y H<sub>2</sub>O. La sección transversal se calcula en función de la energía de los electrones de impacto.

El **apéndice B** (Limpieza de la celda de cuarzo para generar vapores de halogenuros alcalinos) contiene una descripción detallada de la limpieza de la celda de cuarzo en la que se evapora el NaCl.

El **apéndice C** (Síntesis y caracterización de capas delgadas de NaCl) contiene un resumen del trabajo de síntesis de capas delgadas de NaCl por ablación láser. Finalmente se tienen las **referencias**.

# Capítulo 1

Propiedades del NaCl y  
sus átomos  
componentes

# 1. Propiedades del NaCl y sus átomos componentes

En este capítulo se muestran las principales propiedades del sodio y el cloro atómicos, que nos permiten entender el tipo de enlace que mantiene a los átomos unidos en la molécula NaCl y determinar algunas de sus propiedades físicas y químicas.

En particular la descripción de la estructura de los átomos neutros es útil, puesto que, nos permite entender su comportamiento químico, el tipo de enlaces que pueden formar y algunas otras propiedades físicas del compuesto que forman, como su potencial de ionización, su densidad, etc.

## 1.1 Propiedades del sodio atómico

El sodio es un metal plateado, suave y brillante que pertenece al grupo IA (metales alcalinos), contiene un único electrón de valencia fuera de la configuración de gas noble Ne. Tiene un radio relativamente grande de 0.18 nm y por tanto un gran volumen que resulta en una baja densidad. El sodio, como todos los metales alcalinos, tiene un potencial de ionización relativamente bajo de aproximadamente 5.14 eV. Su electrón externo está apantallado por los demás electrones internos que forman capas completas, por lo que la carga nuclear efectiva que actúa sobre él es ligeramente menor que la unidad y su energía de ionización es pequeña. La débil atracción de su electrón de valencia se traduce en un débil enlace metálico provocando un punto de fusión muy bajo de 97.81 °C y en la suavidad del metal. Ésta débil atracción es también responsable de la baja afinidad electrónica que es de 0.55 eV, puesto que el electrón que se combina con el átomo tiene que situarse en un orbital alejado, débilmente atraído.



El bajo potencial de ionización produce su fuerte carácter electropositivo, que lo hace proclive para formar compuestos iónicos. Debido a su reactividad química nunca se encuentra como metal libre en la naturaleza [16]. Las principales características del sodio se muestran en la **tabla 1.1**.

**Tabla 1.1** Propiedades del sodio atómico, del cloro atómico y del cloruro de sodio cristalino [14,15].

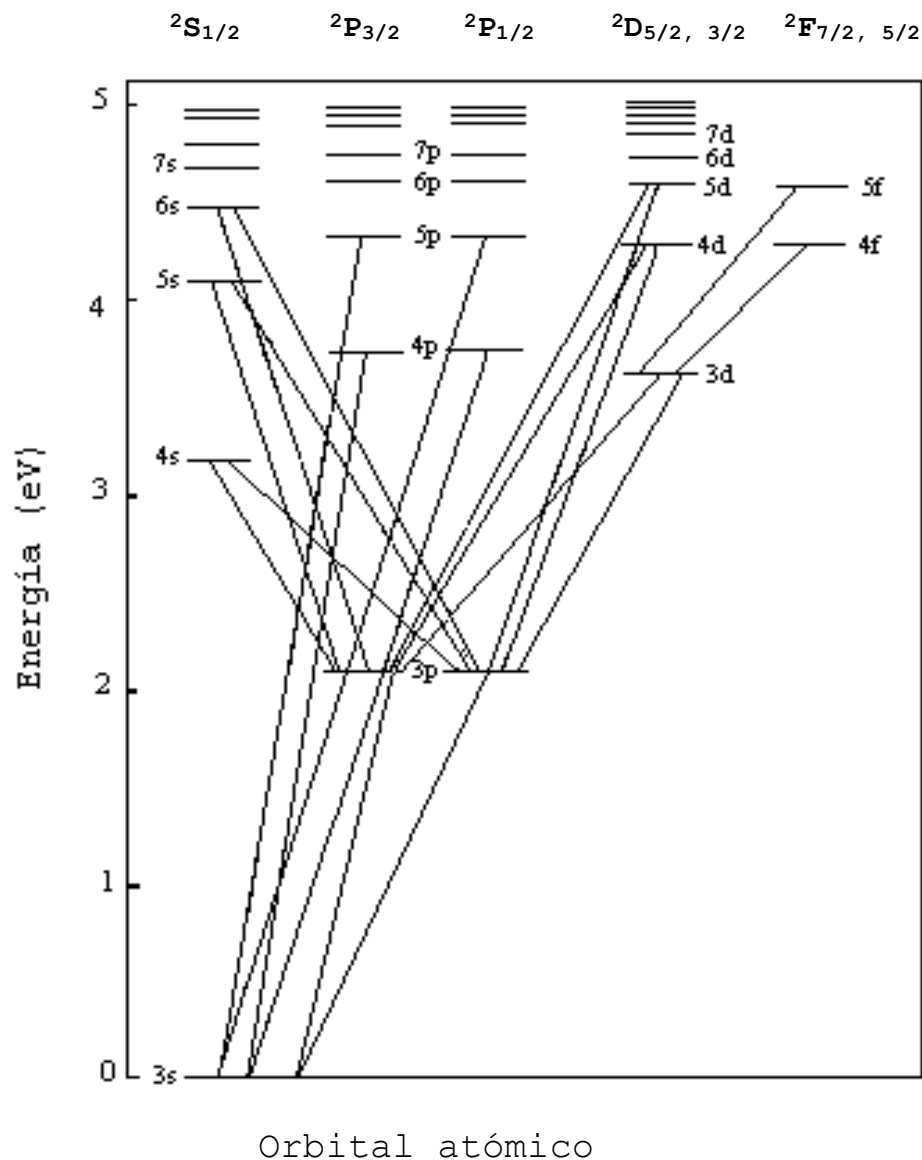
Propiedad	Na	Cl	NaCl
Configuración electrónica	[Ne] 3s <sup>1</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	
Número atómico	11	17	
Peso (uma)	22.989768	35.453	$\rho=2.167 \text{ g/cm}^3$
Punto de fusión (°C)	97.81 ± 0.03	- 101.5	801
Punto de ebullición (°C)	882.9	- 34.04	1413
Radio atómico (Å)	1.80	1.00	
Distancia de enlace (Å)			2.36
Radio del ion (Å)	(+) 1.02	(-) 1.81	-
I potencial de ionización (eV)	5.13908	12.96764	8.92
II potencial de ionización (eV)	47.2864	23.814	-
Afinidad electrónica (eV)	0.547926	3.61269	
Energía de disociación (eV)	-	-	iones : 5.75 átomos : 4.28

La configuración electrónica del sodio es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 S_{1/2}$ . Gran parte del entendimiento de la estructura del sodio se debe a que es un átomo tipo hidrogenoide. La descripción cuántica se puede realizar en la aproximación de campo central de una manera similar al átomo de hidrógeno. Su estado base es  $^2S_{1/2}$  y tiene una sucesión de estados excitados con estructura doblete  $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$  generada por la excitación de su electrón de valencia de un nivel  $ns$

a un nivel  $np$ . Esta estructura se puede explicar por acoplamiento órbita-espín (LS) entre el espín total del átomo y el momento orbital total.

Debido a su bajo potencial de ionización, su espectro no se extiende al lejano ultravioleta. Su línea resonante principal es el doblete  $3s^2S_{1/2} - 3p^2P_{1/2, 3/2}$ , que corresponde a 588.995 y 589.592 nm, conocido como líneas D de Fraunhofer. Su intensidad es tan grande que, en un espectro de emisión para las intensidades relativas, si consideramos el 100% a la intensidad a la línea 588.995 nm las otras emisiones prácticamente desaparecen, la línea espectral que le sigue en intensidad es la correspondiente a 819.4824 nm que tiene apenas un 11% de intensidad relativa. De lo anterior que se utilice para la iluminación urbana. Todas las series correspondientes a los términos S y D convergen a los estados  $^2P_{1/2}$  y  $^2P_{3/2}$ , como se puede observar en su diagrama de niveles de energía mostrado en la **figura 1.1**. La extrapolación de los límites de la serie ha permitido encontrar valores muy exactos de los potenciales de ionización [17].

Sus iones positivos son bastante estables al igual que sus estados excitados, de modo que es posible obtener los espectros electrónicos de sus iones positivos.



**Figura 1.1** Diagrama de niveles de sodio atómico, Kuhn [17].

## 1.2 Propiedades del cloro atómico

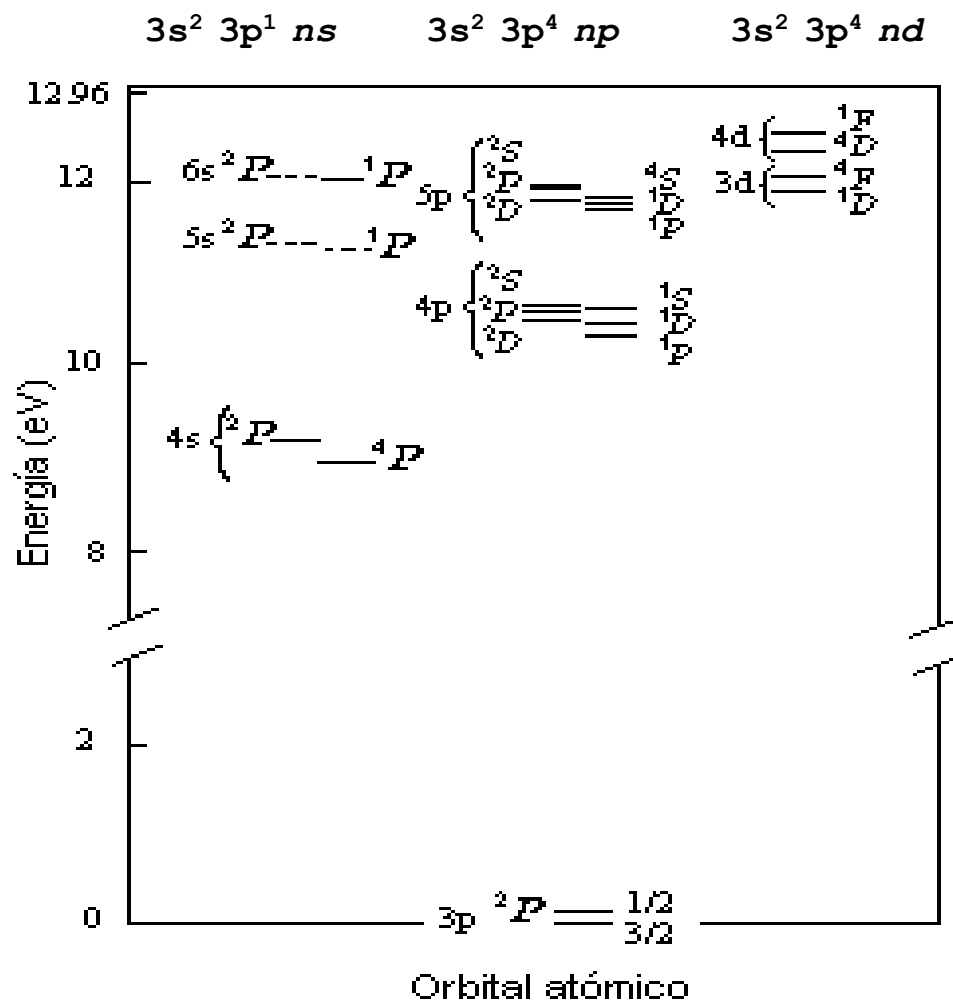
El cloro es un gas de color amarillo verdoso que pertenece al grupo VIIA (halógenos), tiene cinco electrones de valencia, y es altamente oxidante. Las principales propiedades del cloro se presentan en la **tabla 1.1**.

El cloro, a diferencia del sodio, tiene un potencial de ionización alto, ya que sus electrones externos forman capa casi completa, y el apantallamiento

de cada electrón por los demás de dicha capa es pequeño. Esta cualidad es responsable de la elevada afinidad electrónica, ya que el electrón con el que se combina el átomo es fuertemente atraído por la carga nuclear. Su elevada afinidad electrónica lo hace un elemento marcadamente electronegativo. A diferencia del Na, el Cl se puede encontrar libre en la naturaleza en forma de moléculas diatómicas  $\text{Cl}_2$ .

La configuración electrónica del cloro es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \ ^2P_{3/2}$ , con 5 electrones externos y posibilidades de espín  $1/2$ ,  $3/2$ , y  $5/2$ , de donde se deduce que su espectro electrónico tiene posibilidad de dobletes, cuádrupletes y sextupletes. Su estado base es  $\ ^2P_{3/2}$ , y su primer estado excitado está dentro de la misma configuración  $3s^2 3p^5$ , pero con momento orbital total  $J = 1/2$ , i.e. término  $\ ^2P_{1/2}$ . El desdoblamiento doblete de su término base tiene el valor 0.109 eV, por lo que su longitud de onda es aproximadamente 11,353 nm [17]. La longitud de onda de su línea resonante principal es 138.9693 nm, la **figura 1.2** muestra el diagrama de niveles de energía del cloro atómico.

Al igual que para el sodio, existen espectros para los iones positivos del cloro, que tienen estados excitados estables. Sin embargo, dada la alta afinidad electrónica del cloro, es necesario obtener información de su ion negativo, ya que es posible que esté presente en los vapores de NaCl. Debido a que los iones uninegativos son sumamente reactivos, la determinación experimental de la afinidad electrónica se logró realizar directamente utilizando espectroscopía de fotoeliminación electrónica por láser (LPES) [18]. Durante mucho tiempo sólo se determinó indirectamente mediante el ciclo de Born-Haber [19] y no se tiene clara la estructura del ion.



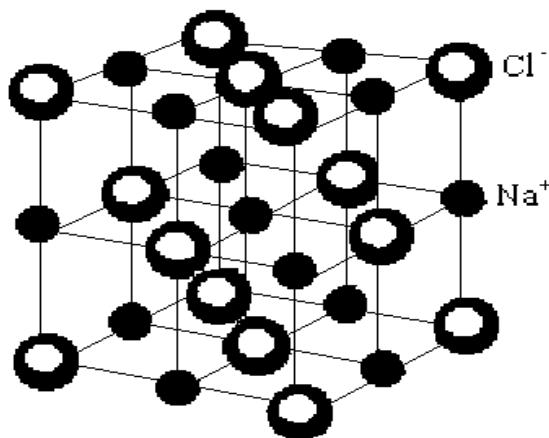
**Figura 1.2** Diagrama de niveles del cloro atómico. Los términos correspondientes a la misma configuración electrónica y diferente momento orbital total están dibujados uno debajo del otro a diferencia del diagrama del sodio.

### 1.3 Propiedades del NaCl sólido

Los valores del potencial de ionización y de la afinidad electrónica para Na y Cl, nos permiten conocer el tipo de ion más probable que forma cada elemento y el tipo de enlace del compuesto que formen dichos elementos. A

partir de la electrovalencia, el sodio y el cloro tienen la capacidad de formar compuestos iónicos.

El cloruro de sodio, NaCl (sal común), es un compuesto predominantemente iónico, su enlace es químico por atracción electrostática entre los iones positivo y negativo. Cuando un gran número de iones se unen forman un sólido iónico. El sólido tiene estructura cristalina cúbica centrada en las caras (empaquetamiento cercano) que permite la atracción máxima entre iones, es transparente, duro y brillante, y no conduce la corriente eléctrica. El átomo de sodio ( $[\text{Ne}] 3s^1$ ) transfiere su electrón de valencia al átomo de cloro ( $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ ) dando como resultado la formación de dos iones, cada uno de los cuales tiene configuración de gas noble, el sodio toma la configuración del Ne y el cloro toma la configuración de Ar, estas configuraciones son particularmente estables y esta estabilidad da cuenta en parte de la formación del sólido NaCl. Dentro del cristal cada  $\text{Na}^+$  está rodeado por seis iones  $\text{Cl}^-$  y viceversa, como se puede observar en la **figura 1.3** [20].



**Figura 1.3** La red cristalina del cloruro de sodio es cúbica centrada en las caras (empaquetamiento cercano). En la figura se observa que los iones Cl son mucho mayores que los iones  $\text{Na}^+$ .

Una molécula es un agregado de átomos eléctricamente neutro que se mantiene unido con la fuerza suficiente para que resulte experimentalmente observable como una partícula. Los cristales de NaCl son agregados de iones cloro y sodio que, aunque dispuestos invariablemente en una estructura definida, no se aparean en moléculas separadas que constan de un ion sodio y un ion cloro; de hecho, los cristales de sal común pueden tener casi todos los tamaños. El resultado de esta atracción entre iones es un cristal gigante o empaque de iones que hace imposible diferenciar o aislar una molécula del cristal [21,22].

A temperatura ambiente cada ion puede vibrar ligeramente alrededor de su posición de equilibrio. Es necesaria una energía bastante alta para mover un ion lo suficiente para que pueda escapar de la atracción de sus vecinos. Por lo tanto, es necesaria una temperatura elevada (801 °C) para poder fundir el compuesto, por la misma razón la temperatura de su punto de ebullición (1413 °C) es elevada [22]. Las principales características del cloruro de sodio se presentan en la **tabla 1.1**.

Cuando el sólido iónico se funde, cada ion individual puede moverse libremente, aunque los vecinos cercanos para cada anión sean cationes y viceversa. Un hecho característico del compuesto fundido es que conduce la corriente eléctrica, gracias a la movilidad de sus iones en el fluido, a esta conductividad se le llama iónica.

El NaCl se disuelve fácilmente en líquidos polares como el agua, debido a que las moléculas polares de agua atraen a los iones de la superficie del cristal. A medida que los extremos negativos de las moléculas de agua se aproximan a los iones de carga positiva de la superficie del cristal, la atracción entre el ion y las moléculas de agua llega a ser mayor que la que

existe entre los iones de carga opuesta del cristal. Como resultado de esto, los iones superficiales se separan y quedan rodeados de moléculas de agua; ie. quedan hidratados. Los iones negativos son atraídos por los extremos positivos de las moléculas de agua quedando igualmente hidratados. Por esta razón este compuesto es muy higroscópico. Los cristales iónicos nunca son elementos puros, puesto que el enlace iónico requiere transferencia de electrones de un constituyente químico a otro [23], por lo que durante el crecimiento del cristal capturan las moléculas polares del ambiente.

La propiedad de solubilidad ha contribuido al estudio del compuesto y de los iones que lo forman. El sodio y el cloro, atómico y/o molecular aislados reaccionan violentamente con el agua. Sin embargo, el compuesto de NaCl en solución acuosa exhibe propiedades distintas a las de los átomos aislados, sus iones no reaccionan con el agua. En solución acuosa los iones son más estables porque la energía de hidratación es menor y los iones son más estables que la molécula [24].

La separación internuclear es el resultado del equilibrio entre la atracción electrostática de los iones opuestamente cargados y la fuerza repulsiva asociada con la interacción de los electrones de las capas exteriores de los iones. De la atracción electrostática se puede suponer que la distancia entre iones en el NaCl sólido esté dada por la suma de las dos contribuciones iónicas,  $d = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$ .

Tomando en cuenta que la repulsión entre las nubes de electrones aumenta a medida que la distancia entre los iones disminuye, la separación internuclear debe ser el resultado del balance entre la repulsión y atracción [25].



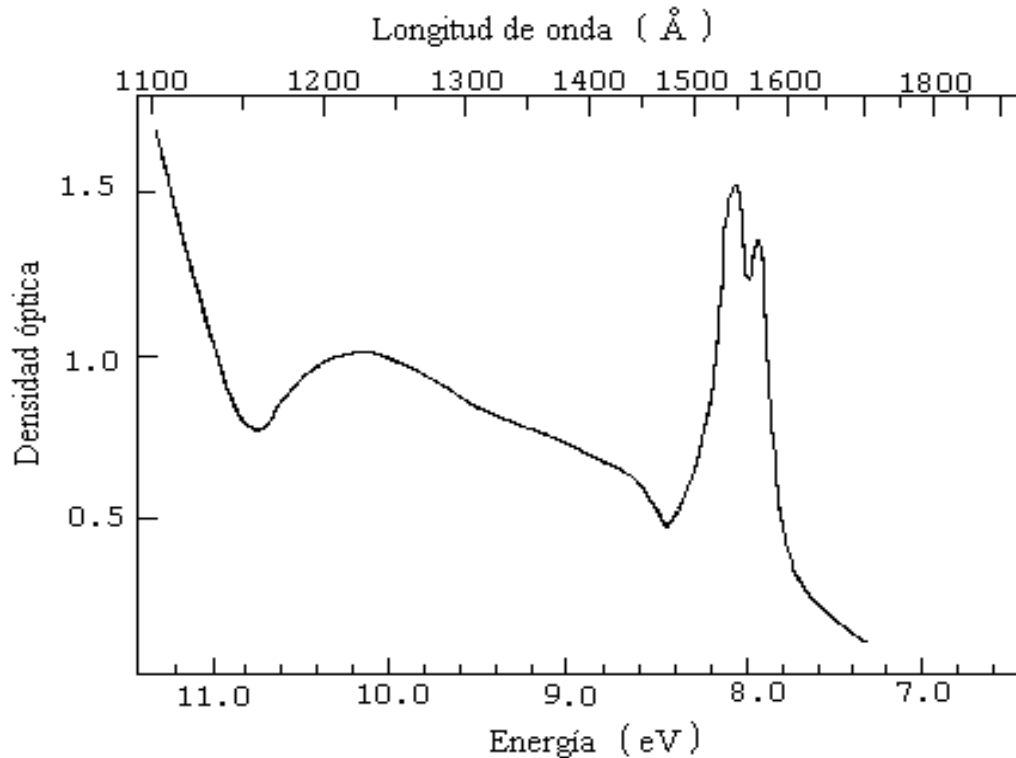
## Propiedades ópticas del cristal

Los cristales iónicos cuando son puros son transparentes para casi todas las frecuencias arriba del punto llamado *frecuencia de absorción fundamental* (son transparentes en la región visible). A frecuencias mayores que ésta, en la región del lejano ultravioleta ellos muestran una estructura espectral que corresponde a la absorción de los estados inferiores del halogenuro, el espectro del NaCl cristalino se muestra en la **figura 1.4**. La transparencia en el visible de los cristales se debe a que los electrones en la banda más alta ocupada no tiene niveles vacíos; ie, la banda más alta de niveles ocupados está llena. A la frecuencia de absorción fundamental, los fotones tienen energía suficiente para excitar electrones a través de la brecha a estados vacíos superiores y los fotones con energías mayores que este mínimo son altamente absorbidos. La absorción fundamental ocurre para longitudes de onda en el ultravioleta, para energías mayores a 6 eV y hasta aproximadamente 12 eV [26].

Las bandas de absorción por impurezas normalmente ocurren en el visible. Ellas son responsables del color de muchos cristales iónicos. El NaCl es incoloro cuando es puro, pero vacantes de iones negativos lo colorean de amarillo.

Los espectros de absorción y reflexión ultravioleta de los cristales son únicos y generalmente dependen poco de los defectos o trazas de impurezas [27].

A bajas temperaturas las líneas espectrales del sólido se muestran más estrechas. La **figura 1.4** muestra el espectro de absorción de una placa delgada de NaCl depositada sobre LiF.



**Figura 1.4** Espectro de absorción de capas delgadas de NaCl depositadas sobre LiF, Teegarden [28].

Las dos transiciones (estructura doblete) de más baja energía corresponden a la excitación de los estados inferiores del ion cloro, la primera línea en 7.96 eV y la segunda en 8.09 eV. El espectro se obtuvo a una temperatura de 80 (2 °K [28]).

El NaCl, como todos los cristales iónicos, exhibe una banda en el infrarrojo que es resultado de la vibración de los iones del cristal. Cuando la frecuencia de radiación es la misma que la frecuencia natural de vibración de los iones de la red se produce una banda de absorción llamada *Reststrahlen*.

## Propiedades ópticas del vapor

Con relación a la posibilidad de tener aisladas moléculas de NaCl existe en la literatura controversia, algunos autores piensan que no se puede tener un vapor con un gran número de mancuernas (moléculas iónicas), sino un vapor con pequeños cristales [21, 22]. No obstante, se han aplicado distintos modelos a la molécula diatómica, como, por ejemplo: el modelo iónico, ciclo de Born-Haber, orbital molecular o el modelo de enlace valencia, por mencionar algunos de los que son utilizados para encontrar energías de formación o disociación de la molécula [21, 24-25].

Se han estudiado los vapores de halogenuros alcalinos por espectroscopía de absorción en el ultravioleta y se han utilizado modelos semiempíricos para describir los espectros [29, 30]. A continuación, se muestra el modelo más aplicado en la interpretación del espectro de absorción de los halogenuros alcalinos.

El espectro óptico de los halogenuros alcalinos abarca las regiones infrarrojo, visible y ultravioleta. La excitación electrónica y vibracional está dominada por el carácter iónico del estado base de esas moléculas. La espectroscopia infrarroja involucra a los modos vibracionales y la espectroscopia ultravioleta a las transiciones electrónicas. Los estados electrónicos inferiores se calculan a partir del límite de disociación de la molécula.

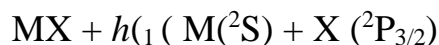
Todos los alcalinos tienen estados base  $^2S_{1/2}$  y una sucesión de estados excitados tipo Rydberg generando el doblete  $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$  por la excitación del electrón de valencia de su nivel  $ns$  a su nivel  $np$ . Los átomos halógenos, con un hueco en su capa  $p$ , tiene estados base  $^2P_{3/2}$ . Su primer estado excitado  $^2P_{1/2}$

está basado en la misma configuración y término, pero con otro acoplamiento orbita-espín, como se mencionó anteriormente.

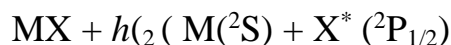
Aparentemente estados excitados superiores de los halógenos no participan en el espectro óptico de los vapores de halogenuros alcalinos. Es necesario incluir el estado correspondiente a los límites de disociación en iones de metal alcalino  $M^+$  y el ion negativo halógeno  $X^-$ .

El comportamiento general del espectro de absorción en el ultravioleta comienza con las tres primeras bandas de absorción asociadas con el proceso de fotodisociación como se muestra.

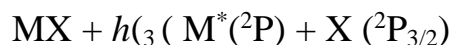
I Primera absorción (disociación en átomos)



II Segunda absorción (disociación + halógeno excitado)



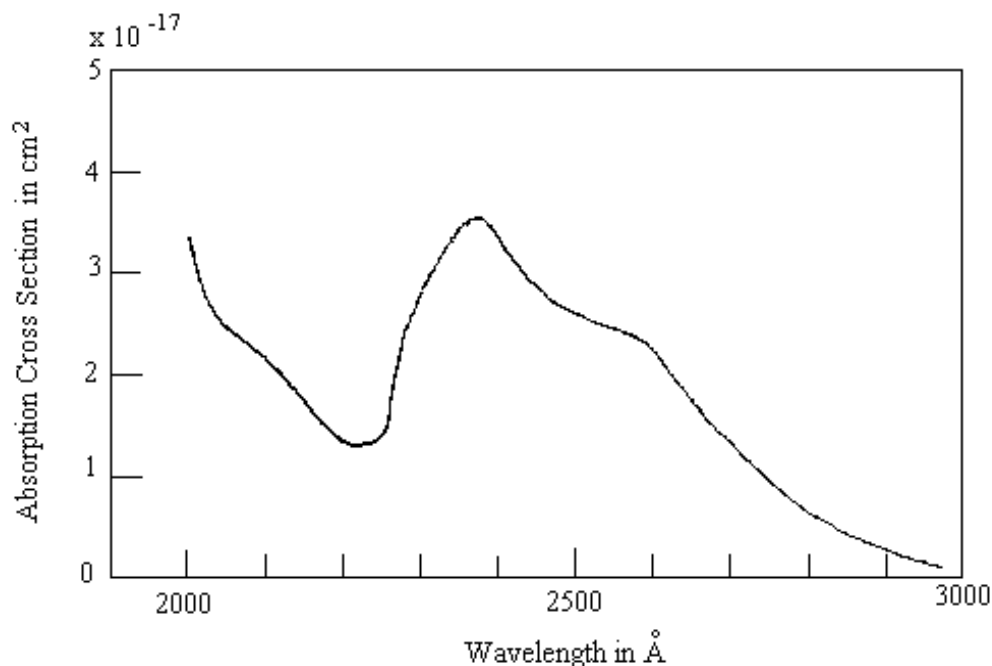
III Tercera absorción (disociación + alcalino excitado)



Donde MX es el estado iónico básico de la molécula  $^1(+$ , M,  $M^*$  y X,  $X^*$  son el estado base y excitado de los átomos alcalino y halógeno respectivamente. La designación del estado atómico está entre paréntesis. La relación de las energías del fotón ultravioleta es  $h_3 > h_2 > h_1$ .

La mayor absorción en el ultravioleta es resultado de transiciones en estados moleculares excitados que disocian en un átomo alcalino altamente excitado y un átomo halógeno en estado base.

La interpretación anterior está basada principalmente en la buena concordancia entre la diferencia de energía en las bandas de absorción y la energía de los productos disociados. Sin embargo en el caso de cloro la pequeña diferencia entre el estado  $P_{3/2}$  y  $P_{1/2}$  (0.1 eV) no permite observar los procesos I y II [30]. La **figura 1.5** muestra el espectro de absorción para el vapor de NaCl, donde se puede observar en 2160 (un valle que corresponde a la energía de disociación en iones y una banda de absorción en aproximadamente 2340 (que corresponde a la disociación en átomos + alcalino excitado (absorción III). La resolución reportada en este trabajo es de 2 nm y la temperatura del vapor es de aproximadamente 850 °C; las condiciones de presión a las que se realizó el experimento no están especificadas.



**Figura 1.5** Espectro de absorción del vapor NaCl [30].

# Capítulo 2

Vapor producido con  
NaCl

## 2. Vapor producido con NaCl

La caracterización de los materiales por espectroscopía de emisión óptica se basa fundamentalmente en el análisis de la luz emitida por dichos materiales al desexcitarse. Esta luz es analizada tomando en cuenta la estructura de los átomos, moléculas y otras especies presentes en el material e involucra la interacción entre dichas especies y los electrones (o fotones) de excitación. En este capítulo se hace una descripción sencilla de las posibles interacciones entre especies y se obtienen algunas magnitudes de estas energías de interacción.

Las energías pueden corresponder a la excitación de átomos, iones o moléculas; o a la ionización, formación o disociación de moléculas. Las transiciones inducidas en las especies del material dependen de la energía que llevan los electrones (o fotones) que interaccionan con las partículas del gas. En la **sección 2.2** se realizan algunos cálculos que nos permiten obtener una aproximación de las magnitudes de las energías de los electrones de excitación del vapor. Cabe mencionar que en general las transiciones entre orbitales electrónicos de átomos y moléculas normalmente tienen energías mayores a 2 eV y menores a 250 eV [31].

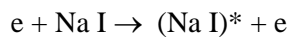
### 2.1 Posibles especies existentes y sus principales interacciones

El NaCl en condiciones de temperatura y presión normales se encuentra en fase sólida como se mencionó en el capítulo anterior. Así para la evaporación de este compuesto es necesario un calentamiento a alta temperatura (del orden de 801 °C, que corresponde a su punto de fusión). Dependiendo de la temperatura a la cual se obtengan los vapores, estos pueden contener moléculas del compuesto NaCl, átomos neutros e iones de Na y Cl, así como

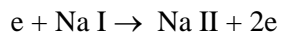
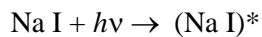
también aglomerados  $(\text{NaCl})_2$  ,  $(\text{NaCl})_3$  ,...[32]. Adicionalmente el sistema contiene a la molécula de agua que se libera de la red cristalina y se desorbe de la celda de evaporación, como se mencionó en el capítulo anterior. Aquí se muestra una esquematización de algunas de las interacciones y al final se muestra una gráfica de la energía inferior de interacción para cada especie.

### Especies atómicas neutras y sus interacciones.

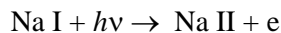
#### Sodio atómico neutro (Na I):



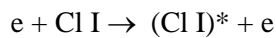
excitación por colisión del electrón (fotón) con el átomo en estado base, su energía puede variar entre 2.103 y 5.139 eV antes de ionizarse [33].



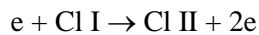
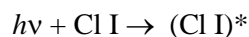
primera ionización por colisión con el electrón (fotón), su energía es de 5.139 eV [33].



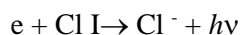
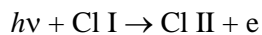
#### Cloro atómico neutro (Cl I):



excitación por colisión del electrón (fotón) con el átomo en estado base, su energía puede variar dependiendo de la energía de impacto y de la estructura del cloro empezando con una energía de 0.109 eV perteneciente al primer estado excitado (sección 2.2), el segundo estado excitado se encuentra a 8.92 eV y su límite superior es 12.968 eV antes de ionizarse [34].



primera ionización por colisión con el electrón (fotón), su energía es de 12.968 eV [33].



formación del ion negativo desprendiendo energía radiativa, 3.613 eV [33].



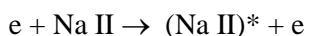
## Na y Cl atómicos neutros:



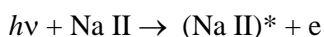
formación de la molécula a partir de los átomos neutros, se desprende energía de enlace = 4.275 eV [33].

## Especies atómicas ionizadas y sus interacciones.

### Sodio una vez ionizado (Na II):

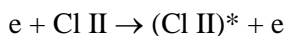


excitación por colisión del electrón (fotón) con el ion, su energía puede tomar valores entre 32.846 y 47.286 eV antes de tener su segunda ionización [33].

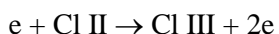


segunda ionización por colisión con el electrón (fotón), su energía es de 47.286 eV [33].

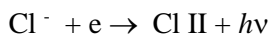
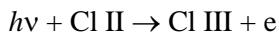
### Cloro una vez ionizado (Cl II):



excitación por colisión del electrón (fotón) con el ion, su energía puede tomar valores entre 11.58 y 23.814 eV antes de tener su segunda ionización [33].

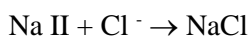


segunda ionización por colisión con el electrón (fotón), su energía es de 23.814 eV [33].



Energía liberada en la formación del ion negativo, depende de la energía cinética del electrón, de la energía de enlace y de la naturaleza del gas, su magnitud es de aproximadamente 4 eV [35].

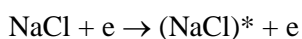
Na II y Cl<sup>-</sup>, iones positivo y negativo:



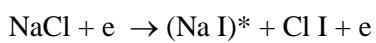
formación de la molécula a partir de los iones, la energía de enlace desprendida es de 5.75 eV [33].

### Especies moleculares neutras y aglomerados.

NaCl molecular:



excitación de la molécula por colisión con el electrón (fotón), su energía varía dependiendo de la energía del electrón y la estructura de la molécula [36].



disociación de la molécula y excitación del sodio, su límite inferior es de aproximadamente 5.25 eV correspondiente a la disociación en átomos [36].

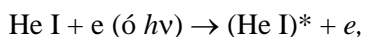


disociación de la molécula e ionización del sodio, su energía se toma como la energía de ionización de la molécula, pero implica la disociación de ésta, su valor es de 9.5 eV [37].



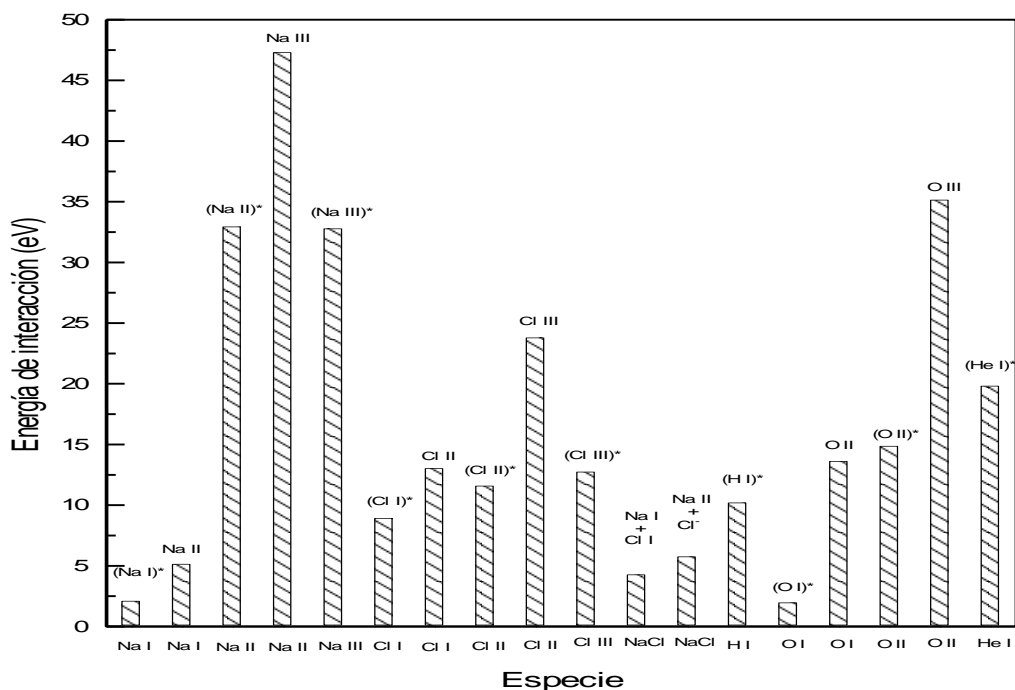
Energía de enlace o disociación = 10.61 eV para el aglomerado n=2, para n=3-6 la energía es E = 16.56, 32.5, 29.19 y 36.14 eV respectivamente [38].

Especie buffer helio neutro (He I):



Excitación del átomo, su límite inferior es 20.61 eV [35].

La **figura 2.1** muestra la energía del límite inferior de interacción de cada especie en eV, en el nivel cero de energía se gráfica la especie antes de la interacción con el electrón (fotón) y al final de la columna el producto obtenido después de la interacción. Por simplicidad se han colocado las reacciones de tal modo que todas las energías son positivas. Las energías de disociación de aglomerados de NaCl no fueron graficadas debido a que sus longitudes de onda son menores a 116 nm y no pueden ser observadas experimentalmente con el equipo de detección utilizado en este trabajo.



**Figura 2.1** Gráfica de la energía del límite inferior de interacción para cada especie del vapor.

## 2.2 Dinámica del vapor

Con el propósito de conocer la magnitud de las energías de los electrones de impacto se realizaron cálculos de presiones de vapor, densidad de partículas, camino libre medio, etc. para el vapor de NaCl a diferentes temperaturas. Adicionalmente los datos para la presión de vapor de NaCl dan una idea del orden de magnitud del vacío requerido para realizar el experimento.

### 2.2.1 Presión de vapor y densidad de partículas

La presión de vapor puede describirse por la ecuación de Clapeyron como

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_s}{T(v_p - v_s)}$$

donde  $T$  es la temperatura,  $v_p$  es el volumen molar del vapor,  $v_s$  es el volumen molar del sólido y  $l_s$  es el calor de sublimación en el cero absoluto.

Normalmente la sublimación tiene lugar a baja presión, por lo que el vapor puede considerarse como un gas ideal, así que

$$v \approx \frac{RT}{P}$$

dado que  $P$  es pequeña, el volumen del vapor es tan grande que el volumen del sólido puede despreciarse, entonces

$$l_s = R \frac{dP/P}{dT/T^2} = -R \frac{d \ln P}{d(1/T)} = -2.30R \frac{d \log P}{d(1/T)}$$

así que  $l_s$  es igual a  $-2.30 R$  veces la pendiente de la curva obtenida cuando  $\log P$  se gráfica en función de  $1/T$ . Las presiones de vapor de los sólidos sólo se miden en un pequeño intervalo de temperaturas, dentro de este intervalo, la gráfica de  $\log P$  contra  $1/T$  es prácticamente una línea recta [39]

$$\log P = -m \frac{10^3}{T} + b \quad (2.2.1)$$

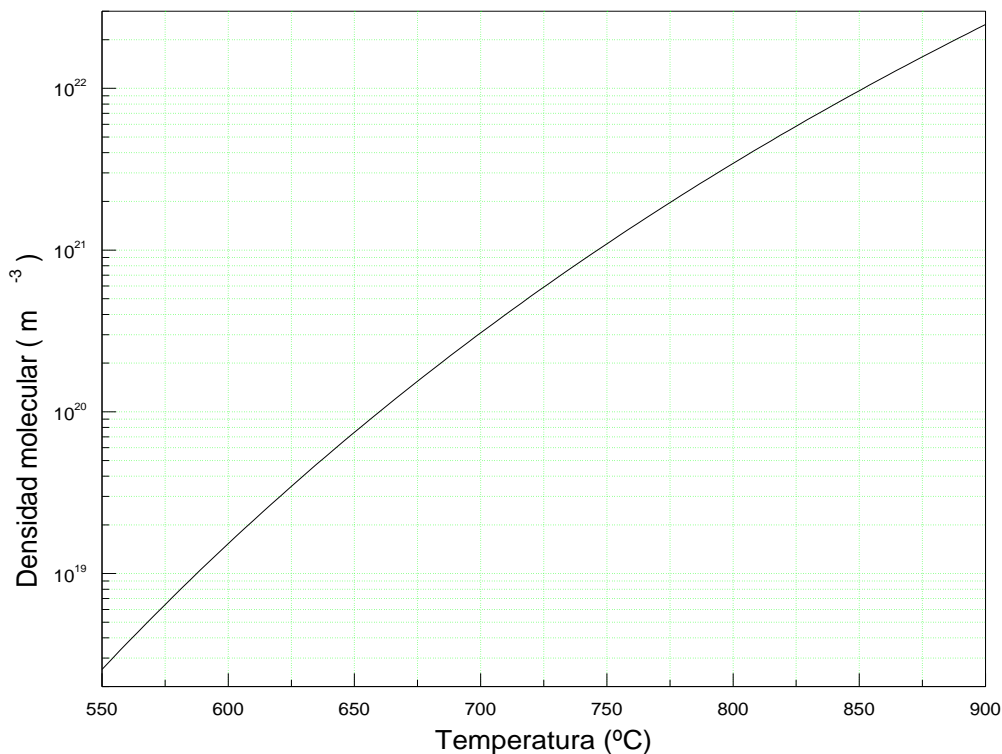
Bruno H. Z. [40] obtiene los valores para las constantes  $m = 12.288$  y  $b = 11.093$ , y además adiciona a (2.2.1) un término “pequeño”<sup>1</sup> de corrección que corresponde a la diferencia de capacidades caloríficas entre el gas y el cristal, tomando los cálculos estándar para la capacidad calorífica del gas como  $2R$  válida en un rango de temperaturas entre aproximadamente 230 a 850 °C. La ecuación (2.2.1) con el término de corrección toma la forma

$$\log P = -m \frac{10^3}{T} + b + 2 \log \left( \frac{10^3}{T} \right) \quad (2.2.2)$$

con esta ecuación se obtienen los valores para la presión de vapor del NaCl y utilizando la aproximación de gas ideal se obtiene la densidad molecular en un rango de temperaturas entre 550 a 900 °C como se muestra en la **figura 2.2.1**.

---

<sup>1</sup> Las presiones de vapor cambian en un 8 %.

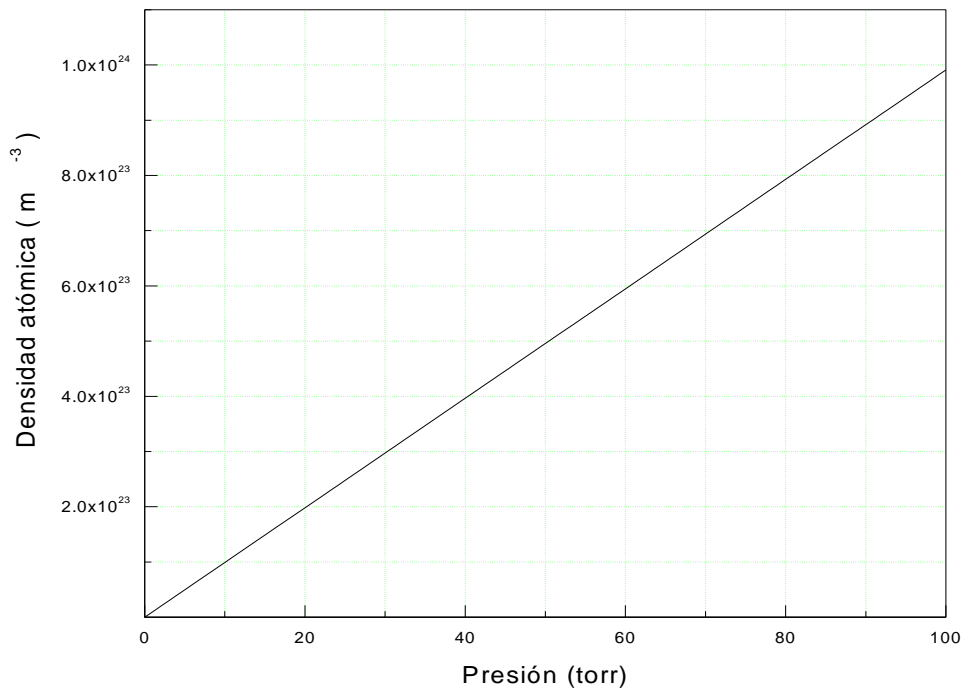


**Figura 2.2.1** Gráfica de densidad molecular del vapor en función de la temperatura.

Cuando se hace vacío a la celda y se evapora el NaCl, la ecuación (2.2.2) nos da el valor de la presión dentro de la celda. Esta presión es la suma de las presiones parciales de todas las especies contenidas en la celda. Sin embargo cuando se agrega el gas “buffer” la presión total tiene dos contribuciones, la presión del vapor de NaCl y la presión del “buffer” He. Para temperaturas de evaporación por debajo de 760 °C, encontramos que la contribución correspondiente al vapor producido con el NaCl es muy pequeña. Para presiones entre 1 y 4 torr de “buffer” a temperaturas alrededor de 700 °C, la contribución de la presión de vapor del NaCl es de aproximadamente el 5%

de la presión total y a medida que se aumenta la presión dentro de la celda, la contribución de la presión del NaCl disminuye.

Dado que en este caso la mayor contribución en la presión pertenece al “buffer” es necesario conocer su densidad atómica a diferentes presiones. Esta densidad determina el camino libre medio de los electrones y sus energías de impacto. Con la aproximación de gas ideal se obtiene la densidad atómica en función de la presión a temperatura constante (700 °C) como se muestra en la **figura 2.2.2**.



**Figura 2.2.2** Densidad atómica de un gas ideal a 700 °C.

## 2.2.2 Excitación por impacto electrónico

La excitación electrónica del vapor se produce por impacto electrónico. Más transiciones se pueden excitar por impacto electrónico que por absorción de luz, debido a que sus reglas de selección son menos restrictivas. Para electrones con alta energía y especialmente para electrones esparcidos frontalmente que imparten muy poco momento a los electrones ligados al átomo, las reglas de selección son las reglas de dipolo para transiciones ópticas ordinarias. Sin embargo, para bajas energías de impacto o para electrones esparcidos a través de ángulos grandes, las transiciones producidas en el blanco pueden involucrar transiciones multipolares y cambios de transiciones, tales como las transiciones “espín-prohibidas” [41].

Para conocer la energía que llevan los electrones de impacto al excitar el vapor, es necesario conocer la distancia que recorren los electrones antes de chocar con un átomo o molécula.

## 2.2.3 Camino libre medio

El camino libre medio  $\lambda$ , es la distancia promedio que viaja un átomo o molécula entre colisiones. En una mezcla de partículas en equilibrio térmico, el valor de  $\lambda$  depende de la velocidad relativa de las partículas contiguas. El camino libre medio de una partícula tipo I, con radio  $r_1$  y energía cinética  $E_1 = m_1 v_1^2/2$ , cuando está presente en una pequeña concentración en un gas constituido por  $N$  partículas por  $m^{-3}$  de tipo II, con radio  $r_2$  y energía cinética  $E_2 = m_2 v_2^2/2$ , es

$$\lambda = \frac{1}{N\pi(r_1 + r_2)^2 \left(1 + \frac{v_2^2}{v_1^2}\right)^{1/2}}$$



Para partículas del mismo tipo,  $E_1 = E_2$  y  $r_1 = r_2$ , de modo que la ecuación anterior toma la forma

$$\lambda = \frac{1}{N\pi d^2 \sqrt{2}} = \frac{1}{4\sqrt{2}N\sigma} \quad (2.2.3)$$

donde  $d$  es el diámetro del átomo o molécula y (es su sección transversal de colisión  $\sigma = \pi (d/2)^2$  (en la aproximación de esferas duras). Para electrones moviéndose en un gas podemos identificar a uno de los radios con el radio del electrón  $r_e$ , así  $r_1 = r_e \ll r_2$  y la velocidad del electrón  $v_1 = v_e \gg v_2$ , por tanto tenemos

$$\lambda_e = \frac{1}{N\pi r_2^2} = \frac{1}{N\sigma_e} \quad (2.2.4)$$

donde  $\sigma_e$  es la sección transversal del átomo o molécula presentada al electrón, ie, la sección transversal de impacto electrónico [42].

Con las ecuaciones (2.2.3) y (2.2.4) se calcularon las magnitudes del camino libre medio  $\lambda$  para una molécula de NaCl en un gas de su propia especie y el camino libre medio de un electrón  $\lambda_e$  en el gas de moléculas de NaCl. El camino libre medio se calculó en función de la temperatura sin poner ningún límite físico, para temperaturas menores a 600 °C el camino libre medio excede la longitud de la celda. Adicionalmente se calculó el tiempo de colisión molécula-molécula y molécula-electrón. En la **tabla 2.2.1** se muestran los resultados obtenidos del camino libre medio y tiempo de colisión para la molécula y para el electrón. La sección transversal de impacto electrónico para la molécula de NaCl se calculó con la aproximación de esferas duras  $\sigma = \pi r^2$ .

**Tabla 2.2.1** Camino libre medio del NaCl gaseoso ( $\lambda$ ) y camino libre medio de un electrón en el gas ( $\lambda_e$ ) obtenido para distintas densidades del NaCl (temperatura y presión dados).

Densidad molecular ( $\text{cm}^{-3}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Presión (torr)	$\lambda$ (m)	$\tau$ (s)	$\lambda_e$ (m)	$\tau_e$ (s)
$1 \times 10^{13}$	608.6	$1.70 \times 10^{-3}$	1	$2 \times 10^{-3}$	6	$1.5 \times 10^{-8}$
$1 \times 10^{14}$	676.52	$1.76 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-1}$	$4.9 \times 10^{-9}$
$1 \times 10^{15}$	755.79	$1.48 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-9}$
$1 \times 10^{16}$	849.48	1.39	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-10}$
$1 \times 10^{17}$	963.28	14.23	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-10}$

## 2.2.4 Sección Transversal de impacto

Para obtener el camino libre medio que recorre un electrón en el vapor es necesario obtener la sección transversal de las posibles especies presentes en dicho vapor. Una primera aproximación para obtener la sección transversal está dada por  $\sigma = \pi r^2$  (aproximación de esferas duras). En términos geométricos esta expresión es una buena aproximación para átomos, pero para las moléculas debe mejorarse.

En la **tabla 2.2.2** se muestran las secciones transversales de impacto de las especies presentes en el vapor calculadas con la aproximación de esferas duras.

En realidad, la sección transversal de impacto depende de la energía que llevan las partículas de colisión, el potencial de la partícula y de la densidad de partículas, entre otros.

**Tabla 2.2.2** Secciones transversales de impacto para algunas de las especies presentes en el vapor calculadas con  $\sigma = \pi r^2$ .

Especie	$\sigma \times 10^{-16}$ (cm <sup>2</sup> )
NaCl	17.5
Na I	10.18
Na II	2.84
Cl I	3.14
Cl II	0.78
H <sub>2</sub> O	3.80
H I	0.20
He I	0.32
O I	1.13
O II	0.15

Cabe mencionar que en términos generales la aproximación de esferas duras da un valor intermedio en el intervalo de valores que puede tomar la sección transversal en función de la energía de los electrones. Por ejemplo, la sección transversal de ionización del helio toma valores entre 0 y  $0.4 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> y la sección transversal de esferas duras es de  $0.32 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. En el **Apéndice A** se muestran gráficos del comportamiento de la sección transversal de impacto electrónico como función de la energía del electrón de impacto para el H I, He I y la molécula H<sub>2</sub>O.

### 2.2.5 Energía electrónica

Del voltaje y la corriente entre electrodos se puede obtener la densidad electrónica [43], tenemos que la densidad de corriente está dada por  $J = \frac{I}{S}$ , donde I es la corriente y S es la superficie a través de la cual fluye I. Por otro lado, la densidad de corriente también es igual a  $J = n_e e v$ , donde  $n_e$  es el

número de electrones por unidad de volumen (densidad electrónica),  $e$  es la carga del electrón y  $v$  la velocidad del electrón, entonces tenemos

$$n_e e v = \frac{I}{S} \quad \Rightarrow \quad n_e = \frac{I}{S e v}$$

de donde se observa que es necesario conocer la velocidad de los electrones. Como conocemos el voltaje entre electrodos podemos conocer el campo eléctrico de  $V = E \ell$ , donde  $\ell$  es la longitud entre la cual existe la diferencia de potencial eléctrico, por lo tanto, podemos conocer la fuerza que se ejerce sobre un electrón en este campo mediante la ecuación:

$$F = e E = e \frac{V}{\ell} \quad (2.2.5)$$

con lo que se puede obtener la energía que adquiere el electrón como

$$\mathcal{E} = F \lambda_e = \frac{1}{2} m v^2 \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2e V \lambda_e}{m \ell}} \quad (2.2.6)$$

donde  $m$  es la masa del electrón y  $\lambda_e$  es la distancia que recorre dicho electrón (camino libre medio), con este resultado obtenemos la densidad electrónica como:

$$n_e = \frac{I}{S e} \left( \frac{2e V \lambda_e}{m \ell} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

De las ecuaciones (2.2.5) y (2.2.6) tenemos a la energía como

$$\mathcal{E} = \frac{e V \lambda_e}{\ell} \quad (2.2.7)$$

El voltaje entre los electrodos de la celda varía entre 800 y 2200 V y la distancia entre electrodos es  $\ell = 0.145$  m. El campo eléctrico varía entre 5000 y 15000 N/C.

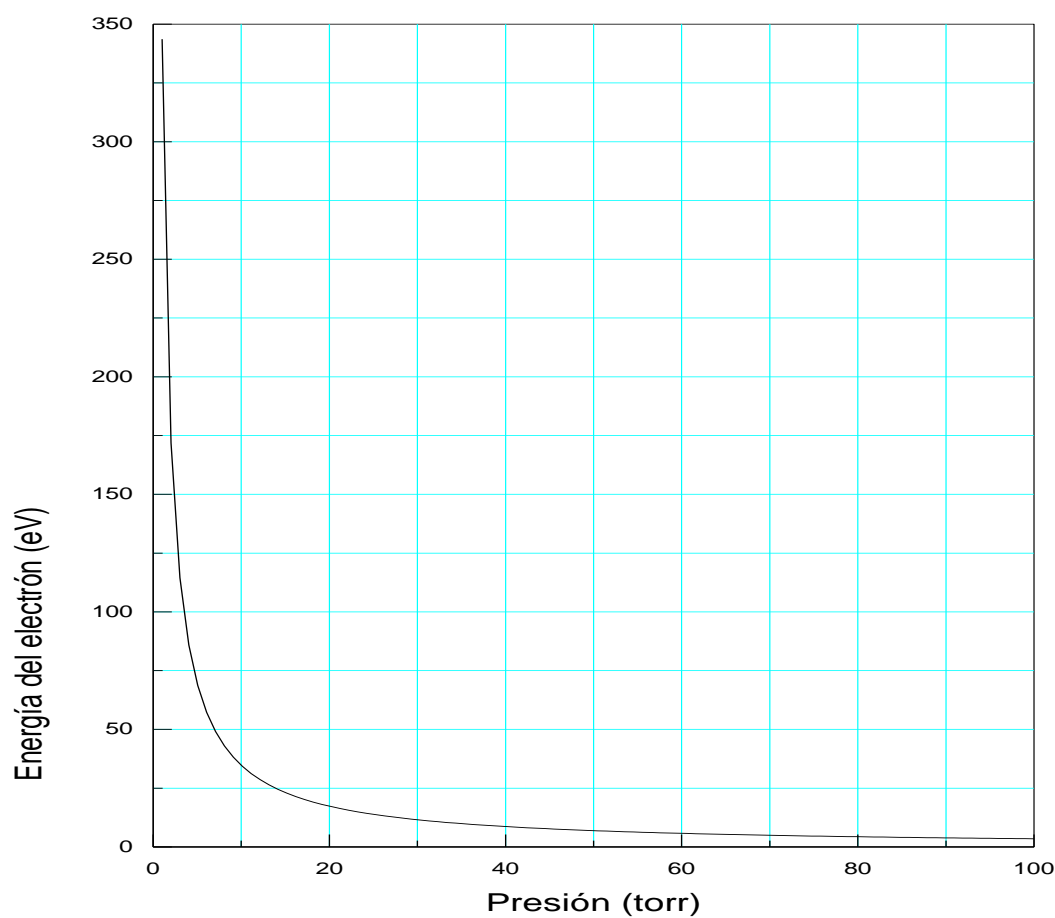
Con las aproximaciones realizadas para el camino libre medio del electrón en el gas de moléculas de NaCl, tomando en cuenta la distancia  $\ell$  entre electrodos y la ecuación (2.2.7) se obtienen los valores de energías (en eV) que adquiere el electrón para cada densidad molecular y voltaje, esto se muestra en la **tabla 2.2.3**. Cabe mencionar que los valores de las energías son resultado de una evaluación ideal y que las dimensiones de la celda acotan el camino libre medio y no permiten que los electrones lleguen a tener energías del orden de los 700 eV, pero estos cálculos nos permiten tener una referencia para el análisis.

**Tabla 2.2.3** Energía adquirida por los electrones de excitación al atravesar el vapor del cátodo al ánodo, sin acotación de las dimensiones de la celda, la energía está en eV.

Voltaje (V) / densidad molecular (cm <sup>-3</sup> )	800	1000	1500	2000
1 x 10 <sup>14</sup>	314.87	393.58	590.38	787.17
1 x 10 <sup>15</sup>	31.49	39.36	59.04	78.72
1 x 10 <sup>16</sup>	3.15	3.94	5.90	7.87
1 x 10 <sup>17</sup>	0.31	0.39	0.59	0.79

Experimentalmente se observa que la excitación del gas a la presión de vapor es muy poco eficiente, como lo demuestran los valores para el camino libre medio de los electrones de impacto mostrados en la **tabla 2.2.1**. Para hacer más eficiente el impacto electrónico se adiciona al sistema el gas “buffer” helio. Es, por lo tanto, la densidad de átomos de helio la que determina el camino libre medio de los electrones, así como, su energía de impacto.

Es necesario por esta razón conocer las energías de impacto de los electrones alcanzadas a las presiones del “buffer”. Con la ecuación del gas ideal se obtuvo la energía de impacto de los electrones en función de la presión del “buffer”, manteniendo la temperatura y el voltaje entre electrodos constante, a 700 °C y 1000 Volts respectivamente, los resultados se muestran en la **figura 2.2.3**.



**Figura 2.2.3** Energía que alcanzan los electrones de impacto en función de la presión del gas de helio a 700 °C.

# **Capítulo 3**

## Plasma producido por ablación láser

### **3. Plasma producido por ablación láser**

En este capítulo se presentan aspectos muy generales del proceso de ablación láser, centrandó la atención en la descripción del plasma y el análisis de las partículas cargadas presentes en el plasma. La emisión del plasma obtenido durante la ablación láser se ha estudiado con la finalidad de explicar el fenómeno mismo. Este trabajo se centra en la descripción en el plasma y su caracterización espectroscópica.

Las partículas cargadas del plasma juegan un papel muy importante en la descripción de los fenómenos elementales y microscópicos que ocurren durante la ablación láser. También son importantes en el proceso de depósito de las capas delgadas. La producción de especies presentes en el plasma depende de la potencia, de la frecuencia del haz incidente y del tipo de material que se ablaiona, así como de las interacciones láser-blanco y láser-plasma [44].

La técnica de ablación láser (PLD) es utilizada para la síntesis de materiales en forma de película delgada. Las capas delgadas de diferentes materiales han jugado un papel muy importante en el desarrollo de la tecnología electrónica y optoelectrónica. En la actualidad se siguen perfeccionando las técnicas para obtener capas delgadas de buena calidad. La técnica PLD ha tenido mucho auge en los últimos años debido a que tiene ventajas respecto a las técnicas de depósito de películas delgadas convencionales. Entre las principales ventajas del método se encuentran: la posibilidad de evaporar compuestos de elevada complejidad conservando la estequiometría; la limpieza del proceso debida, por un lado, a que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de evaporación, y por otro, al bajo



nivel de incorporación de impurezas debido a la corta duración de proceso; la posibilidad de crecer películas altamente orientadas a bajas temperaturas del sustrato y controlar el espesor de la capa con buena precisión [45,46]. Entre sus principales desventajas está el efecto llamado de salpicado, que consiste en la eyección de partículas grandes del material ablacionado. Dichas partículas se depositan en la superficie de la película delgada estropeando su calidad. Otra desventaja es la imposibilidad de realizar depósitos en áreas grandes.

En esta técnica se utiliza un láser para evaporar el material, los procesos físicos involucrados durante la interacción de la radiación con la materia resultan en fusión del material y la creación de un plasma fuera de equilibrio que contiene átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de material. El plasma es el responsable de la formación y propiedades físicas de las capas delgadas.

En general para pulsos de duración de ns el fenómeno puede clasificarse en tres etapas fundamentales, la interacción de la radiación láser con el blanco, la dinámica del plasma y el crecimiento de las películas delgadas. Se han desarrollado diversos modelos teóricos para describir los distintos aspectos del proceso de ablación, pero actualmente no se cuenta con un modelo que describa completamente dicho proceso.

### **3.1 El proceso de ablación**

La ablación es consecuencia de la interacción de fotones suficientemente energéticos con el blanco. La interacción de la radiación láser con el blanco provoca simultáneamente el calentamiento de blanco, la fusión del material y la creación de un plasma en un régimen fuera de equilibrio. La radiación láser

que sigue incidiendo puede ser absorbida por el sólido y por el plasma. La radiación absorbida por el plasma provoca el aumento de su temperatura y consecuentemente favorece una expansión súbita del mismo, así como, la excitación y la ionización del material emitido. Las partículas del plasma interactúan entre sí y con la superficie del sustrato para dar como resultado la formación de una película de material sobre el sustrato.

### **3.2 Dinámica del plasma producido por el láser**

La dinámica del material evaporado ha sido extensivamente estudiada debido a su importancia en el crecimiento de las películas delgadas, existen varios trabajos teóricos y experimentales, pero actualmente es tema de investigación.

Entre los modelos utilizados para describir la formación del plasma y su interacción con la luz láser, se tienen modelos teóricos y simulaciones del proceso de absorción regulada vía Bremsstrahlung inverso (IB), que involucra la absorción de los fotones por electrones libres, los cuales ganan energía del haz láser. También existen modelos teóricos y trabajos experimentales en la fotoionización (PI) de las especies neutras y excitadas presentes en el plasma y modelos hidrodinámicos que describen la expansión y cinética del plasma.

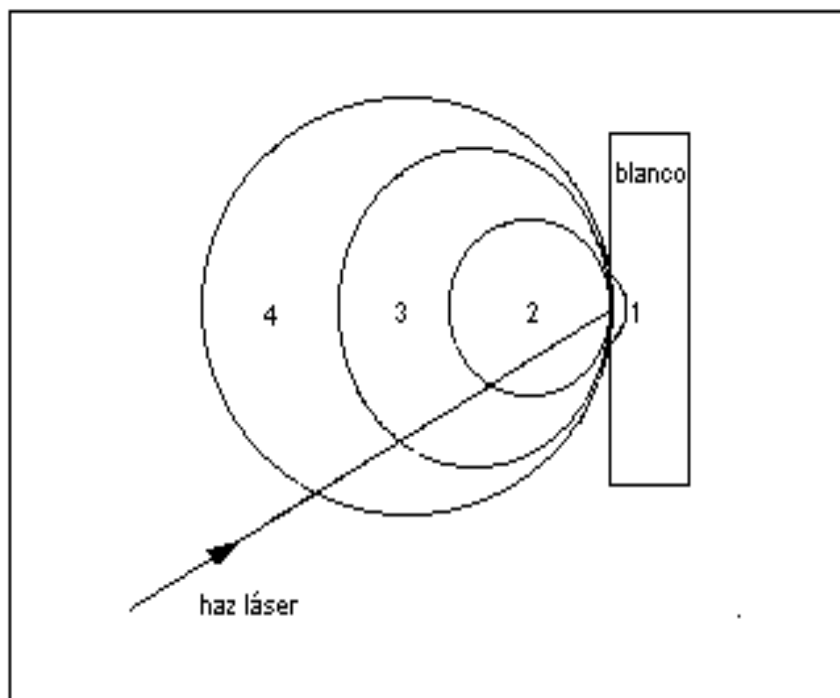
Las técnicas ópticas de caracterización del plasma se utilizan para encontrar las especies existentes en el plasma, y los parámetros de densidad y temperatura de las diferentes especies que forman el plasma. Estas técnicas también son útiles en las mediciones de resolución espacio-temporal de la evolución de la pluma ablacionada [47].

El plasma, como se mencionó anteriormente, está formado por especies atómicas predominantemente y compuestos simples formados por

fragmentación del material original. La fracción de iones se incrementa rápidamente con el incremento de la densidad de energía del láser [47].

La expansión del plasma tiene lugar algún tiempo después de iniciada la acción láser. La elevada densidad de las especies presentes en el plasma permite hacer una descripción del proceso de expansión en términos de un modelo macroscópico de dinámica gaseosa [46,48].

Para un tiempo determinado se pueden considerar tres regiones (zonas 2, 3 y 4) del plasma como se muestran en la **figura 3.1**.



**Figura 3.1** Esquema de la estructura del plasma inducido por láser. 1: material fundido. 2, 3, 4: diversas zonas del plasma [45].

La primera zona (2) consiste en un plasma de elevada densidad ( $10^{19}$ - $10^{20}$  partículas por  $\text{cm}^3$ ) que absorbe fuertemente la radiación, por efecto IB.

La evolución posterior del plasma, cuya duración es típicamente de varios microsegundos, sucede generalmente en tiempos mayores al del pulso láser. En la segunda zona (3) predomina un plasma recombinante de elevada luminosidad, rico en iones positivos. Y finalmente, la última zona (4) posee una alta densidad de electrones, pues son los que se desplazan a mayor velocidad debido a su masa más pequeña [45].

El plasma parcialmente ionizado absorbe vía el proceso IB la mayoría de la radiación incidente provocando mayor ionización y/o excitación del material evaporado. Una expresión para el coeficiente de absorción IB es:

$$\alpha_{IB} = \frac{1.97 \times 10^9 Z^3 n_i^2 \lambda^2 m^{-1}}{T_e^{3/2}} \quad (3.1)$$

donde  $Z$  es el estado de carga efectivo,  $n_i$  es la densidad de iones,  $\lambda$  es la longitud de onda del láser y  $T_e$  la temperatura electrónica del plasma [46].

### 3.3 Emisión de luz por el plasma

El plasma generado emite luz debido a varios procesos:

El proceso de absorción de la radiación láser por el plasma favorece la ionización y excitación del material emitido, dando lugar a la formación de un plasma excitado que al desexcitarse emite luz visible en forma de una “pluma” brillante. La recombinación de electrones con iones también puede generar emisión de luz. La aceleración y desaceleración de partículas cargadas debido a la interacción entre ellas produce radiación (Bremsstrahlung). Esta emisión será de un ancho espectral considerable, de modo que aparece como un fondo continuo en el análisis espectral de la emisión del plasma, mientras que, la radiación característica debida a

transiciones electrónicas de átomos o iones forman líneas discretas en el espectro de emisión del plasma [48].

# **Capítulo 4**

## Experimento

## 4. Experimento

En este capítulo se hace la descripción de los dispositivos experimentales con los que se generan los plasmas de NaCl, y se describen los equipos utilizados en la detección de la emisión óptica. Se describe detalladamente el horno utilizado en la generación del vapor de NaCl y se hace una reseña cronológica de las modificaciones de construcción del mismo. También se describe el procedimiento de secado de la sal para generar los vapores y la elaboración del blanco utilizado en la generación del plasma por PLD.

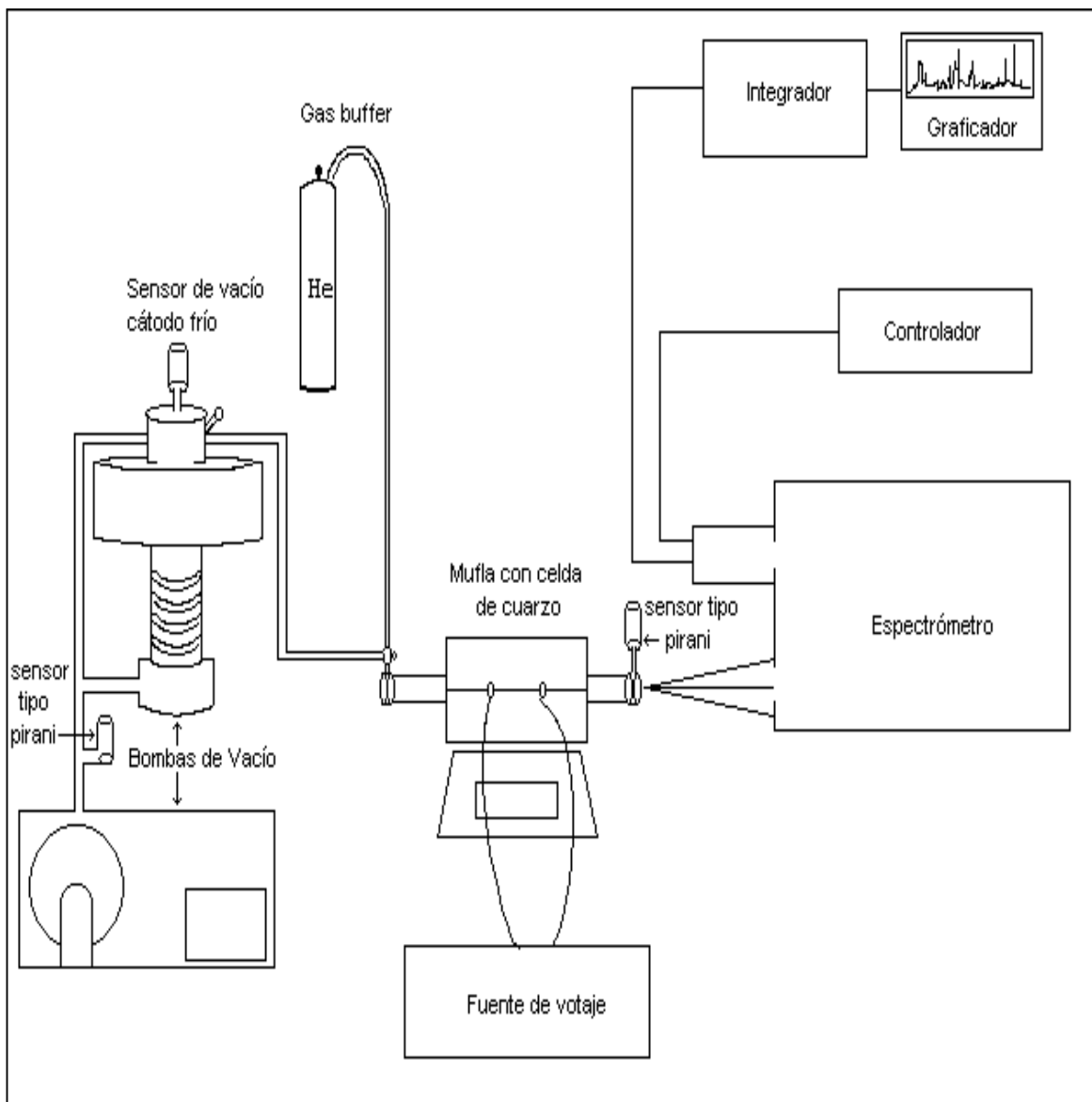
### 4.1 Dispositivo experimental para generar el “vapor” excitado

La **figura 4.1** muestra el esquema del dispositivo experimental utilizado para generar vapor a partir de cristales de NaCl, ionizarlo, excitarlo y obtener los espectros de emisión óptica.

La producción de vapor se realiza calentando los cristales dentro del horno para generar vapores de halogenuros alcalinos. Al horno se le hace vacío con una bomba difusora y se produce el vapor de NaCl que se excita por impacto electrónico.

#### 4.1.1 Horno para generar vapores de halogenuros alcalinos

El horno diseñado para evaporar halogenuros alcalinos a temperaturas elevadas consta de una celda de cuarzo que se introduce dentro de una mufla para elevar su temperatura. Las temperaturas con las que se puede trabajar son del orden del punto de fusión de las sales.

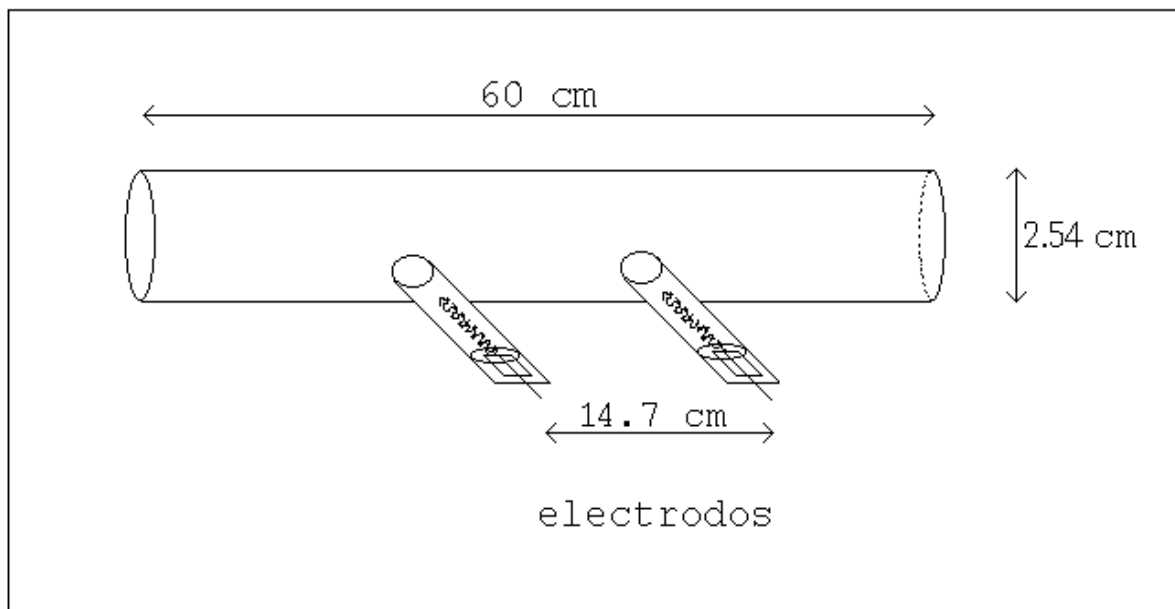


**Figura 4.1** Dispositivo experimental para obtener los espectros de emisión óptica del vapor de cloruro de sodio.

La celda de cuarzo es eléctricamente no conductora de tal modo que permite que el vapor se pueda excitar por impacto electrónico a través de unos electrodos, y permite la salida de la luz emitida por los vapores excitados.



La celda consta de un tubo de cuarzo de 2.54 cm de diámetro, 0.2 cm de espesor y aproximadamente 60 cm de largo. El tubo de cuarzo tiene soldados dos electrodos en la cara lateral con una separación entre ellos de 14.7 cm. Los electrodos son dos tubos de cuarzo con filamentos de tungsteno obtenidos de una lámpara de halógeno para alumbrado<sup>1</sup>. En la **figura 4.2** se muestra un diagrama esquemático de la celda.



**Figura 4.2** Celda de cuarzo con electrodos

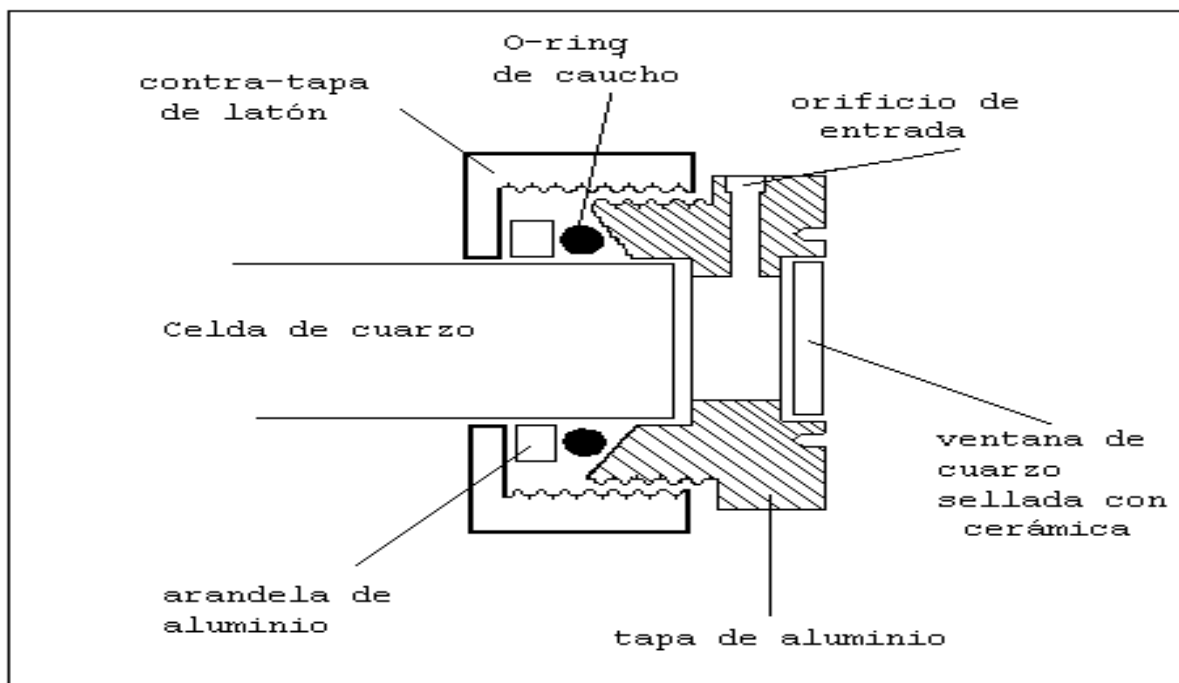
El sello en las caras transversales del tubo se realiza mecánicamente a través de armazones de metal, cada pieza contiene una ventana de cuarzo sellada con una cerámica especial para alto vacío<sup>2</sup>. Esta pieza posee un orificio de acceso lateral. La **figura 4.3** muestra el esquema de la estructura de las piezas de metal. Uno de los orificios de las tapas sirve para conectar la bomba de vacío y para permitir el acceso del gas buffer. El otro orificio se

<sup>1</sup> Lámpara Sylvania Quartz, FDB, 1500 W - 120 V.

<sup>2</sup> Torr Seal

utiliza para medir la presión dentro de la celda. La presión se mide utilizando un sensor tipo pirani conectado a una de las tapas como se muestra en la **figura 4.1**.

La celda se introduce dentro de una mufla con regulación de temperatura<sup>1</sup>, para elevar la temperatura de la sal contenida dentro de la celda y producir los vapores. El rango de temperatura que se puede manejar con esta mufla es de temperatura ambiente hasta 1200 °C y su estabilidad es de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.3** Esquema de la pieza metálica que sella la celda de cuarzo por el extremo.

#### 4.1.2 Materiales de construcción de la celda

La celda está construida de cuarzo debido a la necesidad de calentar a altas temperaturas para evaporar las sales. El cuarzo tiene un coeficiente de expansión térmico extremadamente bajo, el cual se refleja en una mayor resistencia a un choque térmico, ie, se puede calentar a aproximadamente

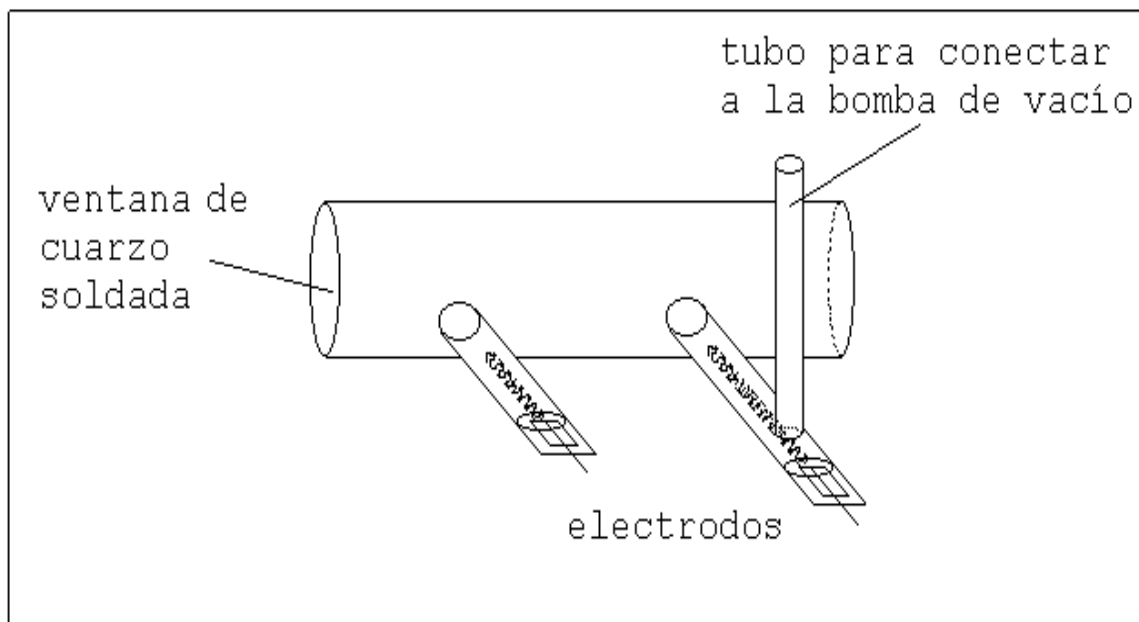
---

<sup>1</sup> La mufla es Molda-Minimite 55036, 740 Watts, 127 V, 60 Hz fabricada por Industrias Sola Basic Lindberg.

1500 °C y sumergirse en agua fría sin dañarse físicamente. La resistencia mecánica del cuarzo hace posible operar con bajas presiones internas. Es un excelente dieléctrico que permanece estable con la variación de la temperatura; la resistividad del cuarzo es de  $10^{17}$  ohms/cm<sup>3</sup> a 25°C y permanece en ese mismo orden a 1000°C [49,50]. Esta característica permite la colocación de electrodos en el tubo para la excitación de la sal.

El cuarzo tiene una transmisión muy buena para la luz visible y el ultravioleta, por lo que es un material adecuado para el análisis de la emisión óptica del vapor. Las ventanas de la celda son placas de cuarzo pulidas.

Las estructuras metálicas constan de tres piezas construidas con dos metales diferentes, aluminio y latón. Cada pieza separada está construida de un metal para que exista menor desgaste entre las ellas o incluso impedir que se suelden las partes componentes cuando se realiza el sellado [51].



**Figura 4.4** Primer celda de cuarzo con electrodos, ventanas y tubo de salida soldados con soplete.

### 4.1.3 Experiencias y modificaciones de la celda hasta el diseño actual

La primera celda que se construyó consistía en un tubo (base) de cuarzo de 2.54 cm de diámetro, 19 cm de largo. Al tubo base se soldaban dos electrodos en la cara lateral con una separación entre ellos de 14.7 cm. En el tubo de un electrodo se soldaba un tubo de cuarzo de 1 cm de diámetro para conectar la bomba de vacío. El tubo de cuarzo se unía con una manguera de hule a la bomba difusora. Las ventanas de cuarzo se soldaban transversalmente al tubo base como tapas, todas las soldaduras se realizaban con soplete. En la **figura 4.4** se muestra el diagrama correspondiente a esta celda.

Esta celda tenía algunas desventajas entre las que se puede señalar:

- La deformación de las ventanas en el soldado, debido al gradiente de temperatura que se producía con el soplete [52].
- No se podía medir el vacío dentro de la celda.
- La celda se encontraba totalmente contenida dentro de la mufla, por lo que, al evaporar la sal, ésta se depositaba en las ventanas (zona de menor temperatura) provocando corrosión. Esto posiblemente se debe a la devitrificación del cuarzo, aunque normalmente no ocurre a temperaturas menores a 1150°C bajo condiciones normales. A altas temperaturas se acelera la devitrificación particularmente en presencia de sustancias contaminantes tales como soluciones alcalinas, sales y vapores, [53,54].
- El sello de unión de la celda con la bomba de vacío se hacía con una manguera de hule y dos abrazaderas. Aparentemente con este tipo de sello no se lograba hacer un buen vacío, ni mantener el vacío dentro

de la celda<sup>1</sup>. Los espectros realizados con esta celda se obtenían haciendo vacío constante.

- Se dificultaba realizar la limpieza de la celda, ya que sólo se tenía acceso por el tubo de 1 cm de diámetro que conectaba a la bomba.
- La temperatura a la cual se lograban obtener espectros de emisión óptica era superior a los 820 °C. A temperaturas menores las ventanas estaban totalmente empañadas y no permitían el paso de la luz al exterior de la celda. El tiempo de vida del horno, debido a la corrosión en las ventanas, era de dos a tres semanas.

Con el propósito de mejorar esta celda, se realizaron las siguientes modificaciones:

#### Primera modificación

Alargar la longitud del tubo base, de modo que sobresaliera de la mufla. La longitud del tubo se estableció en aproximadamente 60 cm (longitud actual). Ésta modificación solucionó el problema de la corrosión en las ventanas. Ya que los extremos del tubo se encontraban a una menor temperatura y la sal se condensaba antes de llegar a las ventanas.

Al bajar la temperatura de los extremos del tubo fue posible que las ventanas se pegaran con cerámica<sup>2</sup> evitando la deformación en las ventanas.

El vacío y la limpieza se continuaba realizando por el tubo de 1cm de diámetro soldado en uno de los electrodos. El lavado de la celda era un proceso largo y poco eficiente.

---

<sup>1</sup> El vacío dentro de la celda no se podía medir y se suponía que teníamos un vacío comparable con el que se medía dentro de la bomba difusora.

<sup>2</sup> En el primer diseño no se pegaban con cerámica porque esta zona dentro de la mufla se calentaba bastante produciendo la combustión de la cerámica.

Cabe señalar, sin embargo, que esta modificación trajo consigo dos desventajas. La primera es la existencia de un gradiente de temperatura dentro de la celda. La sal sólo se evapora en la zona de la celda introducida en la mufla y normalmente emigra a los extremos donde se condensa y ya no puede ser evaporada. La segunda se debe a que los extremos de la celda que sobresalen de la mufla no pueden ser horneados para eliminar toda el agua absorbida por los materiales de la celda [55].

### Segunda modificación

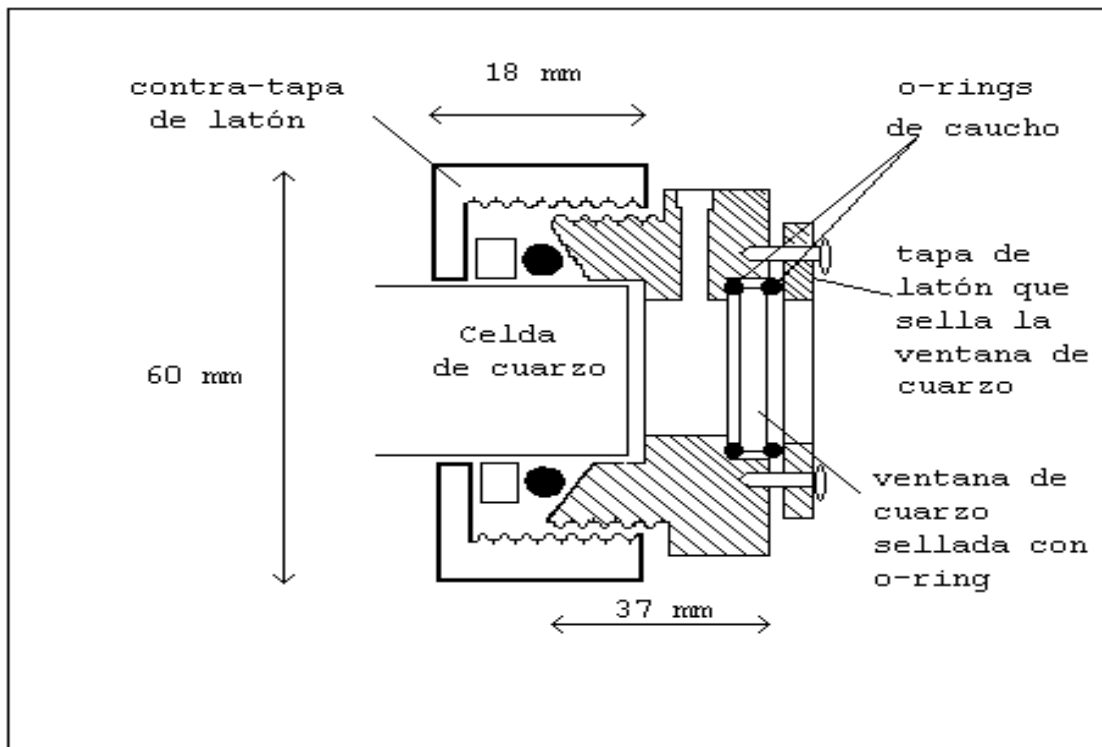
Se fabricaron dos piezas metálicas para sellar los extremos del tubo base mecánicamente por medio de una tapa, una contra-tapa y sellos de hule. En las tapas se fijaban las ventanas de cuarzo con un sello de hule y una placa circular con un orificio presionada por tornillos. A través de un orificio en cada una de las tapas se realizaba el vacío y se medía la presión. La contra-tapa, construida en latón, tenía 60 mm de diámetro externo y 18 mm de ancho. La tapa, construida en aluminio, tenía 55 mm de diámetro externo y ancho de 37 mm. Los detalles de estas piezas se muestran en la **figura 4.5**.

La única diferencia entre estas primeras tapas y las que constituyen el modelo actual es el sellado de las ventanas de cuarzo y la reducción de las dimensiones de la tapa y de la contra-tapa.

Esta modificación permitió obtener una mejor conexión de vacío entre la celda y la bomba difusora. Permitted medir la presión dentro de la celda. Adicionalmente, se eliminó el tubo de entrada soldado en un electrodo, y la limpieza de la celda se pudo realizar directamente sobre el tubo base haciéndola más sencilla y ágil.

Las desventajas de este diseño fueron que las tapas eran muy pesadas y producían un gran esfuerzo mecánico sobre el tubo base originando rupturas

en la celda. La existencia de uniones mecánicas, aparentemente<sup>1</sup>, originó presencia de fugas en la celda [56].



**Figura 4.5** Primer diseño de las piezas que sellan la ventana de cuarzo mecánicamente

### Tercera modificación:

Posteriormente se redujeron las dimensiones de las tapas para evitar el esfuerzo mecánico sobre el tubo base. Las dimensiones de la tapa y la contra-tapa son: diámetro exterior 48 mm para ambas, ancho 40 mm y 14 mm respectivamente.

El sello de las ventanas a las tapas se hizo con cerámica para reducir el número de sellos mecánicos y se eliminó la tapa de latón que permitía sellar

<sup>1</sup> Usé el término “aparentemente” porque cuando se utilizó la primer celda de cuarzo nunca se midió el vacío que se podía mantener dentro de la celda.

la ventana de cuarzo a la tapa, llegando así al modelo actual que se presenta en las **figuras 4.2 y 4.3**.

A pesar de que las modificaciones realizadas a la celda permitieron mejorar su funcionamiento, la celda actual presenta algunas desventajas como:

- Gran número de uniones mecánicas que deben reflejar que el vacío producido sea menor que el de una celda que contenga menor número de uniones mecánicas.
- Gradiente de temperaturas en el vapor dentro de la celda.
- Migración de la sal y condensación en los extremos de la mufla que no permite reutilizar la sal.
- Sigue existiendo esfuerzo mecánico sobre el tubo base de la celda debido al peso de las tapas.
- La diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del cuarzo y la sal originan esfuerzos mecánicos en el tubo base de la celda durante la solidificación de la sal. Por esta razón el tiempo de vida útil de la celda es de aproximadamente 3 meses de uso continuo.

#### **4.1.4 Desecación de la sal**

Una vez que el horno ha sido lavado<sup>1</sup>, secado y mantenido en vacío por aproximadamente un día; se introduce la sal para ser desecada. La sal se debe colocar dentro de la celda en la zona comprendida entre los electrodos. La celda se sella, se introduce dentro de la mufla donde se calienta a 300°C y al mismo tiempo se le hace vacío, por un período de aproximadamente dos días.

---

<sup>1</sup> El proceso de lavado del horno se describe en el **apéndice B**.



Se usó polvo de NaCl de grado analítico 99.5 % <sup>1</sup>, las impurezas contenidas en el 0.5 % restante son: Br 0.005 %, NO<sub>3</sub> 0.002 %, I 0.001 %, SO<sub>4</sub> 0.002 %, Ba 0.002 %, Ca, Mg y R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.005 %, K 0.001 %, compuestos nitrogenados 5 ppm, PO<sub>4</sub> 3 ppm, metales pesados 2 ppm y Fe 1 ppm.

#### **4.1.5 La excitación del vapor**

La excitación del vapor se realiza por impacto electrónico, produciendo una corriente de electrones entre los electrodos de la celda. La diferencia de potencial entre electrodos se obtiene con una fuente de alto voltaje de corriente directa construida en el LOC. El voltaje puede ser variado en un rango de 0 a 12000 volts, y la corriente de 0 a 30 mA. El voltaje entre los electrodos se mide utilizando una punta atenuadora<sup>2</sup> de razón 1000:1 conjuntamente con un osciloscopio<sup>3</sup>.

#### **4.2 Dispositivo experimental para generar el plasma por ablación y realizar a espectroscopía de emisión óptica**

El dispositivo experimental para estudiar por espectroscopía de emisión óptica el plasma producido a partir de NaCl se muestra en la **figura 4.6**.

El plasma se genera dentro de una cámara de vacío. La cámara está formada por un cilindro de vidrio pyrex de 6 cm de diámetro exterior con dos sellos de Wilson de acero inoxidable. Los sellos tienen dos entradas que sirven para conectar el sistema de vacío y para permitir el acceso de algún gas. En la parte interior de la cámara se encuentran situados aditamentos que permiten colocar el blanco y el substrato [48]. El blanco se coloca sobre un

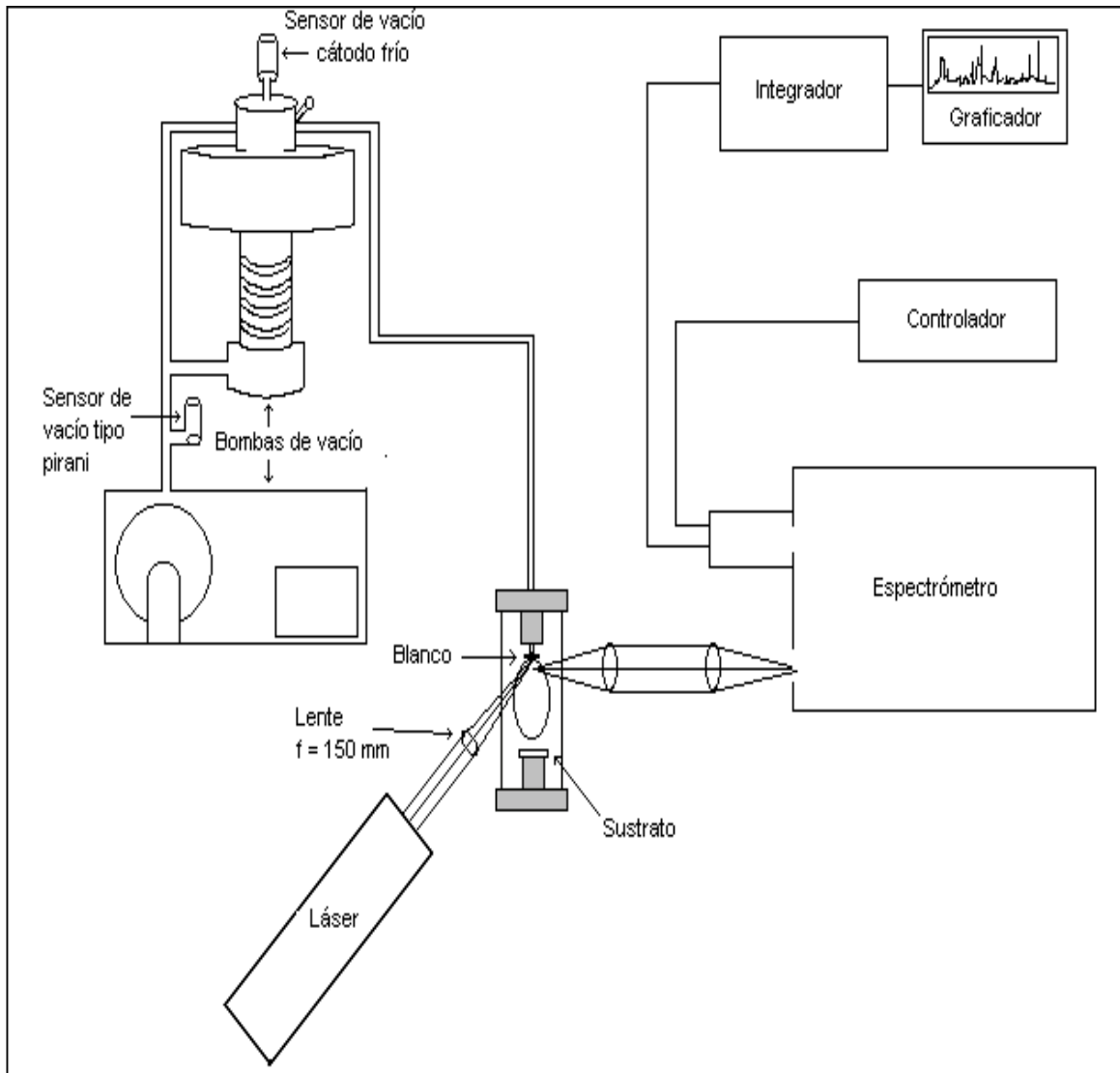
---

<sup>1</sup> Reactivo J. T. Baker.

<sup>2</sup> Tektronix modelo P6056/P6057.

<sup>3</sup> Tektronix modelo 485

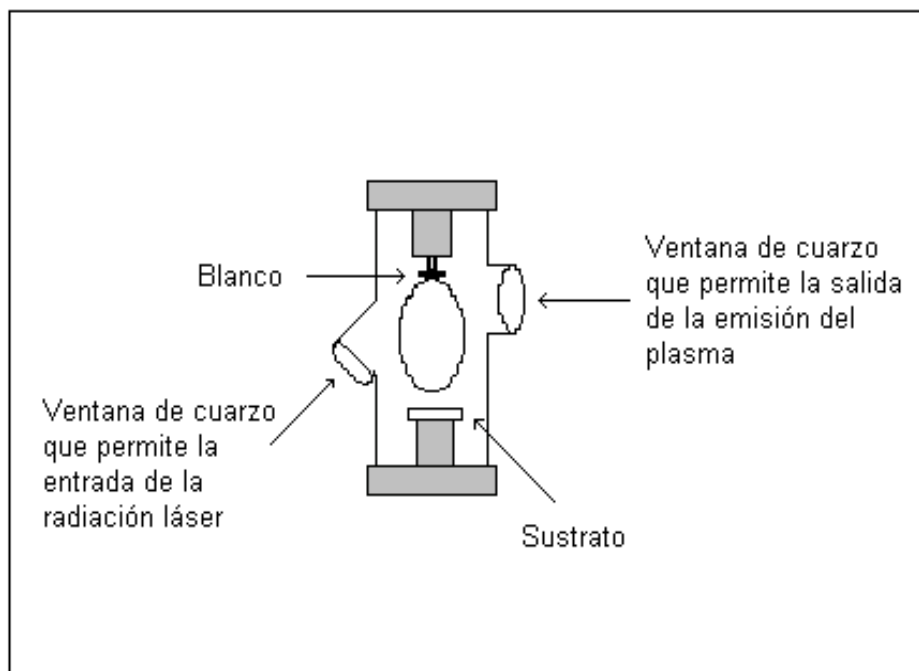
motor<sup>4</sup> para evitar que el láser incida sobre el mismo punto provocando la aparición de un cráter profundo que modifica la distribución angular del plasma [57] y produce que la lente recoja la luz de una zona diferente a la que se desea estudiar. El sustrato se coloca sobre un porta sustrato que se encuentra a una distancia de 6 cm del blanco y paralelo a éste.



**Figura 4.6** Dispositivo experimental para obtener los espectros de emisión óptica del plasma de cloruro de sodio.

<sup>4</sup> El motor es especial para trabajar en vacío y rota con velocidad variable.

Para evaporar el blanco y producir el plasma se utiliza radiación láser. La radiación láser penetra a la cámara a través del vidrio; es focalizada sobre el blanco mediante una lente externa a la cámara. La lente utilizada en el experimento es de cuarzo, esférica con distancia focal de 150 mm, como se puede observar en la **figura 4.6**. Se utilizaron dos longitudes de onda del láser, el tercer armónico ( $\lambda = 355$  nm) y el cuarto armónico ( $\lambda = 266$  nm). El vidrio pyrex es adecuado para trabajar en el visible e infrarrojo cercano, pero no para el ultravioleta. Dado que el vidrio no permite el paso de la radiación con longitud de onda correspondiente a 266 nm, se realizó una modificación al cilindro de vidrio de la cámara de ablación. La modificación consistió en soldar al cilindro dos ventanas de cuarzo, una para que penetre la luz dentro de la cámara y la otra para recoger la luz emitida por el plasma. La superficie de la ventana que permite la penetración de la radiación láser a la cámara hace un ángulo de  $45^\circ$  con el eje del cilindro, y la superficie de la ventana que permite la salida de la luz emitida es paralela al eje del cilindro como se puede observar en la **figura 4.7**.



**Figura 4.7** Esquema del tubo de vidrio modificado para realizar ablación con la línea 266 nm del láser.

#### 4.2.1 El blanco

En el experimento se utilizaron dos tipos de blancos. Uno de los blancos consiste en un monocristal de NaCl crecido usando la técnica Czochralski en sistema abierto y usando polvo de NaCl con grado analítico 99.5 %. El cristal se creció en uno de los laboratorios del área de Fenómenos Ópticos y Transporte de Materia, UAM-I.

El otro blanco consiste en una pastilla elaborada a partir de polvo de NaCl de grado analítico 99.5 %. Con el propósito de obtener una pastilla lo más compacta posible, la sal se pulveriza más finamente en un mortero de ágata, para posteriormente someterlo a una presión de aproximadamente 5 ton/cm<sup>2</sup> en una pastilladora a temperatura ambiente. La pastilladora consiste en un molde de acero inoxidable que permite obtener pastillas de 10 mm de

diámetro y 4 mm de grosor. La presión es proporcionada por un gato hidráulico.

#### 4.2.2 El láser

El láser utilizado es un láser pulsado de Nd:YAG<sup>1</sup>, con la posibilidad de duplicar, triplicar y cuadruplicar la frecuencia fundamental de la longitud de onda en que emite, 1064 nm. Se puede trabajar a diferentes frecuencias desde 1 hasta 20 Hz, la repetición utilizada fue de 10 Hz. La energía del haz láser se puede cambiar variando el voltaje aplicado al amplificador desde 30 hasta aproximadamente 400 mJ por pulso en 355 nm y aproximadamente 300 mJ en la línea 266 nm.

#### 4.3 El sistema de vacío

Para hacer vacío dentro de la celda, se conecta una de sus tapas a un sistema de alto vacío mediante una válvula. El sistema de alto vacío consta de una bomba mecánica<sup>2</sup> previa de una etapa; con presión límite de  $5 \times 10^{-3}$  torr, lastre de gas; y rapidez de bombeo de 3.2 l/s a una presión de 760 torr y una bomba difusora<sup>3</sup> de 4 etapas, el diámetro interno de la abertura de bombeo es de 102 mm; con rapidez de bombeo para aire de 600 l/s a una presión de  $10^{-4}$  torr. El enfriado de la difusora se puede hacer por medio de agua o aire y su fluido de bombeo es aceite altamente refinado grado 16 [53, 56]. Cada bomba cuenta con un sensor para el vacío, la bomba mecánica utiliza un sensor tipo pirani y la bomba difusora utiliza un sensor cátodo frío. Este sistema de bombas de vacío es utilizado en los dos casos, plasma estacionario

---

<sup>1</sup> LUMONICS

<sup>2</sup> Edwards High Vacuum modelo ES200.

<sup>3</sup> Edwards modelo E04.

y plasma de ablación. Para medir el vacío dentro de la celda y la cámara de ablación se utiliza un sensor tipo pirani.

#### **4.4 Detección de la emisión óptica**

En esta sección se describe la forma en que es adquirida la información de la luz emitida por el vapor y el plasma para ser analizada.

Las tapas que sellan los extremos de la celda de cuarzo, en el caso del vapor, contienen ventanas de cuarzo que permiten el paso de la luz (visible y UV) que emiten los vapores. Esta luz se recoge y se dirige al espectrómetro por medio de una lente de cuarzo de 150 mm distancia focal.

En el caso de ablación, el cilindro de vidrio en la cámara de ablación permite una observación directa de la emisión del plasma, ya sea por el mismo cilindro en la longitud de onda de 355 nm o por la ventana de cuarzo en el caso de longitud de onda de 266 nm. Esta luz se recoge con una lente plano-convexa, de cuarzo, de 70 mm de distancia focal. La lente se coloca por encima del cilindro de vidrio y se enfoca a un punto del plasma. La luz que atraviesa la lente se dirige a la rendija de entrada del espectrómetro por medio de un espejo y otra lente de distancia focal de 150 mm. La primera lente y el espejo están montados sobre un soporte móvil. El soporte permite desplazarlos simultáneamente a lo largo del eje del cilindro de la cámara de ablación con un tornillo micrométrico. Esto permite focalizar diferentes regiones del plasma en la dirección de expansión del mismo para ser analizadas.

El espectrómetro recoge la luz y la descompone en sus diferentes longitudes de onda, permitiendo distinguir las emisiones individuales de cada

especie presente en el vapor. El espectrómetro<sup>1</sup> utilizado tipo Czerny-Turner tiene dos espejos de longitud focal 75 cm, rejilla de difracción de 15 cm de ancho con 1200 líneas/mm. Teóricamente el rango espectral del espectrómetro es de 0 a 1500 nm, pero este rango está limitado por la absorción del aire a aproximadamente 200 nm y por limitaciones en la respuesta del detector optoelectrónico en aproximadamente 850 nm. La resolución del espectrómetro es de 0.01 nm a 10  $\mu$ m de apertura en las rendijas y una velocidad de barrido mínima de 0.02 nm por segundo, según especificaciones del fabricante.

La calibración se realizó con un láser de He-Ne en la línea 632.8 nm y con una lámpara de Na de alta presión en las líneas 330.3 nm y 589.6 nm.

Los espectros mostrados en los resultados experimentales se realizaron a aperturas en las rendijas entre 100 y 200  $\mu$ m y velocidad de barrido de aproximadamente 0.55 nm por segundo, con una resolución de aproximadamente 0.3 nm. Estos espectros no se utilizaron en la medición de las líneas espectrales, pero son más adecuados para mostrar los resultados de manera concreta.

La medición de las líneas espectrales se realizó a 50  $\mu$ m de apertura de las rendijas y velocidades de barrido de aproximadamente 0.05 nm por segundo logrando una resolución de aproximadamente 0.1 nm.

La conversión optoelectrónica se realiza con un fotomultiplicador<sup>2</sup> de respuesta rápida enfriado por agua. La diferencia de potencial que puede soportar el fotomultiplicador es de 2000 volts. La respuesta del fotomultiplicador está en un intervalo de aproximadamente 200 a 850 nm.

---

<sup>1</sup> Modelo 1704 SPEX, V 115, Hz 60.

<sup>2</sup> Pacific Instrument modelo 3470 COOLED PMT HSG.

Después de transformar en señal eléctrica la energía radiante y amplificarla, el fotomultiplicador la transmite al sistema electrónico integrador Boxcar<sup>2</sup>. Finalmente, la información es enviada por el integrador a una graficadora<sup>3</sup> con la que se gráfica la intensidad de luz contra la longitud de onda obteniendo así el espectro de la luz que emiten los vapores.

---

<sup>2</sup> SRS Gated Integrator & Boxcar Averager, modelo SR250 Stanford Research System.

<sup>3</sup> Graphtec XY Recorder WX2400.



# **Capítulo 5**

## Resultados experimentales y discusión

## 5. Resultados experimentales y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Se muestra la identificación de las especies existentes en cada uno de los plasmas producidos con NaCl. Se hace un análisis del comportamiento del “vapor” con el cambio de la presión. Para los dos sistemas de ablación se muestra el cambio en la densidad de especies a diferentes distancias del blanco.

La identificación de las especies presentes en los sistemas se realizó por comparación de las líneas espectrales obtenidas experimentalmente con las reportadas en tablas de transiciones electrónicas de átomos neutros y excitados [58-60] y tablas de transiciones electrónicas y vibracionales en el caso de moléculas [61]. También se realizó la comparación directa con espectros de referencia de lámparas de baja y alta presión de las especies de interés<sup>1</sup>. Las líneas experimentales tienen una incertidumbre asociada de  $\pm 0.1$  nm y las transiciones identificadas siempre están contenidas en este intervalo.

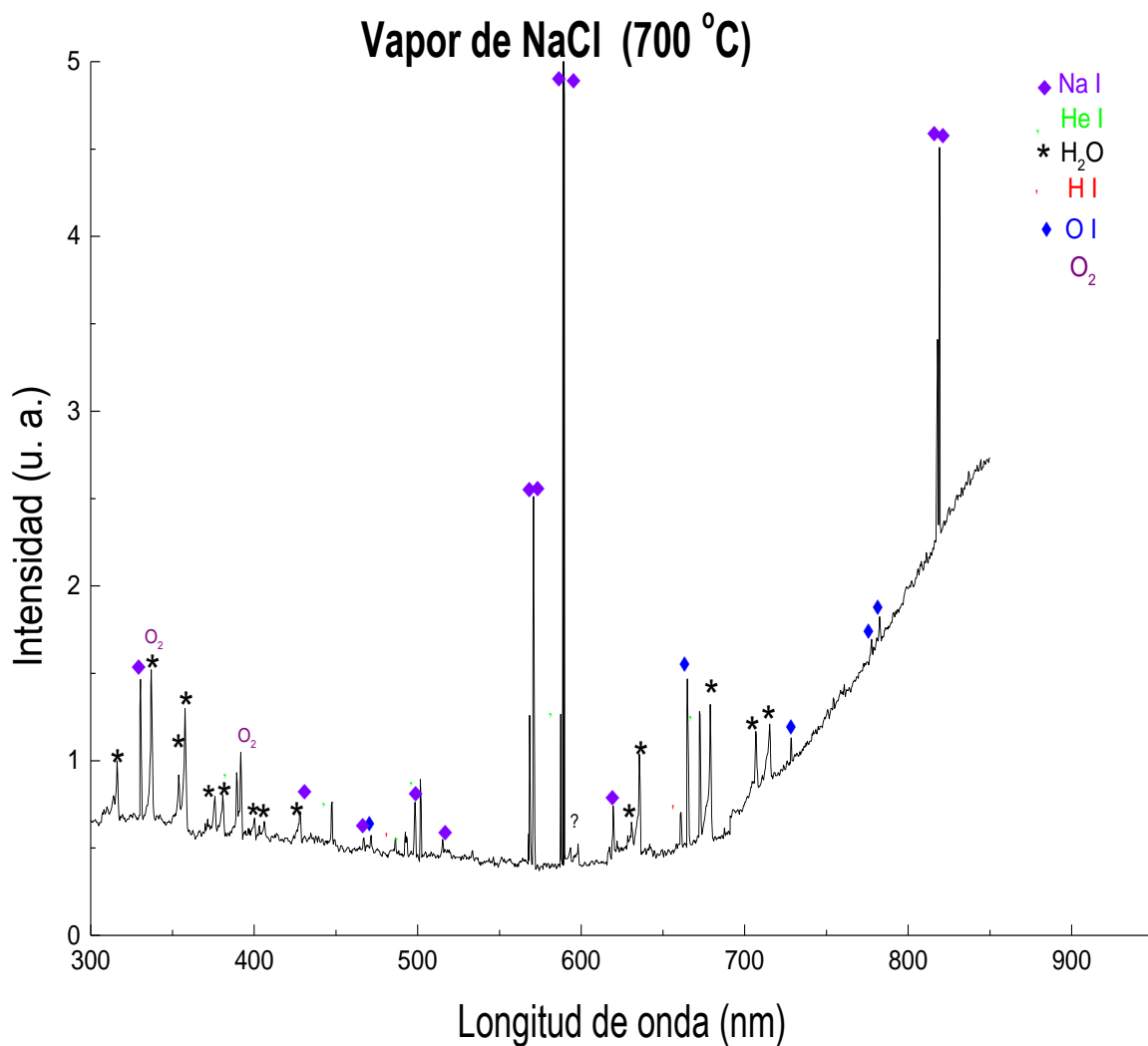
### 5.1. Espectroscopía de emisión del “vapor” producido con NaCl

En la **figura 5.1.1** se muestra el espectro de emisión óptica del plasma en condiciones estacionarias (“vapor”) de NaCl + He excitado por impacto electrónico. La temperatura del vapor fue de 700 °C, a una presión de buffer de He de 12 torr y voltaje entre electrodos de 1000 volts. El espectro consta esencialmente de transiciones correspondientes a Na I, He I (buffer), H I, O I y bandas que corresponden a las moléculas H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, superpuestas en un fondo continuo de radiación de cuerpo negro que se ve cortado alrededor de

---

<sup>1</sup> Los espectros de las lámparas fueron obtenidos en el LOC con el mismo equipo de detección utilizado para el vapor y el plasma. Los espectros corresponden a vapores de He, Na y H<sub>2</sub>O.

850 nm debido a limitaciones del detector. El fondo continuo de radiación de cuerpo negro se observa muy intenso, debido a



**Figura 5.1.1.** Espectro de emisión del vapor producido con NaCl a temperatura de 700 °C y a presión de 12 torr de gas “buffer”, excitado por impacto electrónico.

que es en gran medida la emisión de la celda de cuarzo caliente, la que a simple vista toma un color rojizo. En el espectro no se observan transiciones correspondientes al Cl, ni las correspondientes a la molécula de NaCl.

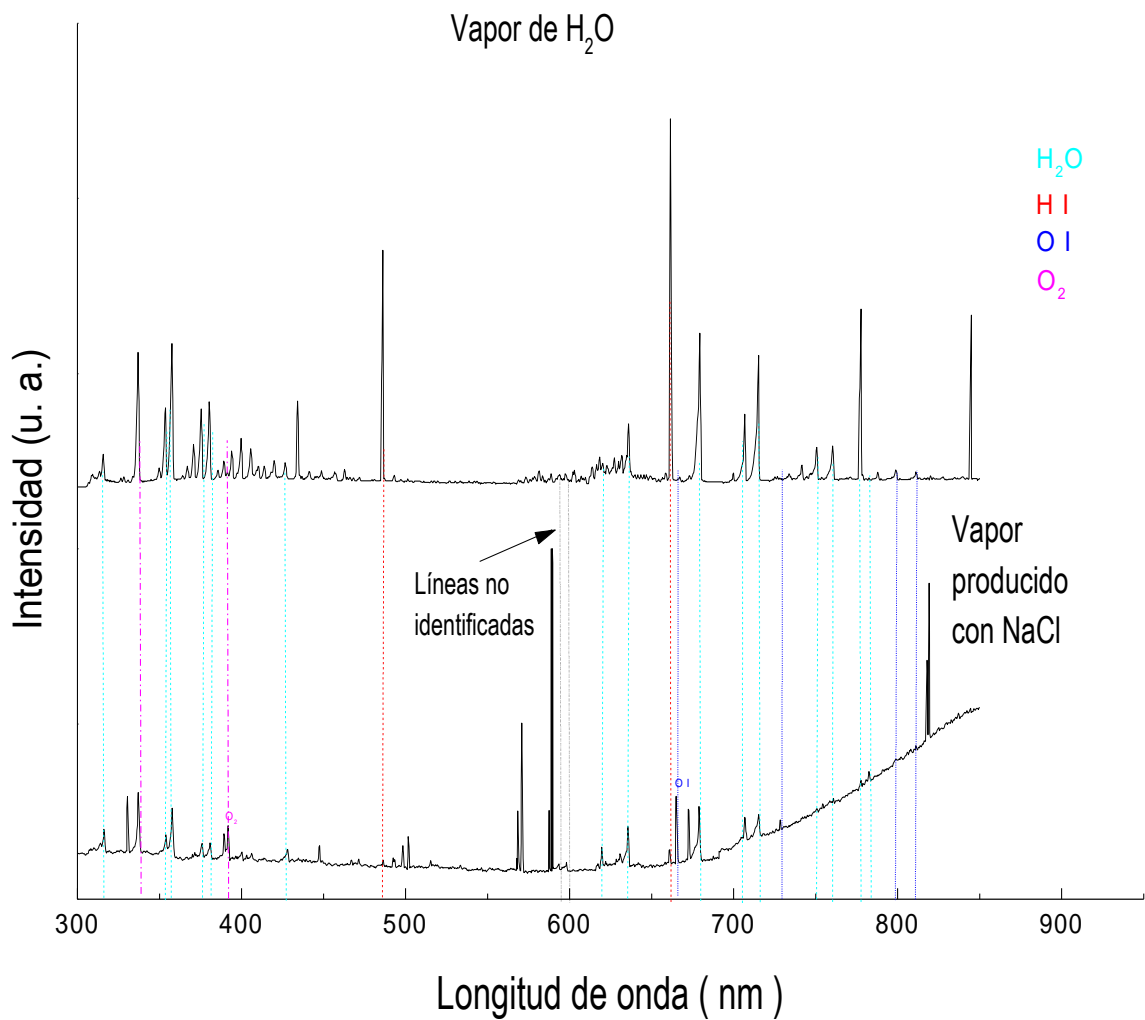
La presencia de la molécula de agua en los vapores de NaCl tiene al menos dos contribuciones. Una de las contribuciones corresponde al agua liberada al ser evaporada la sal<sup>1</sup> y la otra a la desorbida por la celda. La sal captura a esta molécula polar durante el crecimiento del cristal [62]. Su presencia en la emisión del vapor de la celda es abundante y su excitación es muy eficiente y de mismo orden que las otras especies contenidas en el vapor producido con NaCl.

Las transiciones correspondientes a la molécula de agua se identificaron por comparación directa con el espectro de emisión de una lámpara de descarga de vapor de agua y con las tablas de líneas espectrales atómicas y moleculares del agua reportadas en la literatura [61], la comparación entre espectros se muestra en la **figura 5.1.2**. Las líneas de identificación están trazadas solamente para los átomos O I, H I y para las moléculas H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, el resto de las transiciones intensas que aparecen en el espectro del vapor corresponden al Na I o al He I.

No se observan iones excitados debido a que las energías de los electrones de impacto no alcanzan a excitar estos niveles.

---

<sup>1</sup> En el análisis de TGA del NaCl se muestra que los cristales de sal utilizados en la evaporación no contienen hidratación superficial después de ser horneados.



**Figura 5.1.2** Identificación directa de las transiciones correspondientes al vapor de agua presentes en el espectro del vapor producido con NaCl.

En el espectro de vapor de agua, al igual que en el espectro de emisión del vapor de NaCl, aparecen transiciones atómicas que corresponden a los átomos hidrógeno, oxígeno y la molécula de oxígeno neutros, como puede observarse en la **figura 5.1.2**. Las intensidades relativas de las transiciones de la molécula de agua se respetan en el vapor de NaCl. Pero, las intensidades de las transiciones de los átomos H I y O I cambian. En el vapor de NaCl a 12

torr de presión las transiciones del hidrógeno disminuyen de intensidad debido posiblemente a la diferencia de presiones en los dos sistemas, o también cabe la posibilidad de que el tubo de la lámpara de descarga contenga una mayor población de hidrógeno debido al gas residual y a la penetración de éste a través de las paredes. Las transiciones del O I (436.8 y 844.6 nm) que son muy intensas en el espectro del H<sub>2</sub>O no aparecen en el espectro de vapor del NaCl a 12 torr, sin embargo, se hacen apreciables a medida que aumenta la presión dentro de la celda de cuarzo, esto se puede observar en los espectros **d)** y **e)** de la **figura 5.2.1** mostrada en la siguiente sección.

La transición 391.3 nm que corresponde a la molécula O<sub>2</sub> presente en el espectro de emisión del vapor de NaCl no está presente en el espectro de H<sub>2</sub>O, como se puede observar en la **figura 5.1.2**.

El doblete 427.7 nm del sodio neutro se observa un poco ensanchado debido posiblemente a que está superpuesto con una banda que aparece en el espectro de vapor de agua.

Las líneas 590.6 y 592.4 nm no identificadas pueden pertenecer a una serie de líneas poco intensas correspondientes al O I presentes en el espectro de vapor de agua. Este efecto podría deberse a un proceso de resonancia entre las transiciones de la molécula de agua y las líneas D del sodio. Hago esta suposición, dado que, estas líneas solo se observan cuando están presentes las transiciones de la molécula de agua y su intensidad aumenta cuando aumentan las intensidades de las transiciones de la molécula de agua. Cabe la posibilidad de que la transición 592.4 nm corresponda al aglomerado Na<sub>8</sub>, aunque ésta sería la única evidencia de tener aglomerados de Na, algunas transiciones de otros aglomerados se traslapan con algunas líneas de Na o de He.

Prácticamente todas las transiciones de tipo molecular que aparecen en este espectro pertenecen a la molécula de agua. Con este método espectroscópico no es posible observar la recombinación de NaCl. La mayoría de las reacciones químicas que forman compuestos no emiten luz. En particular la formación del NaCl a partir de los átomos o iones aislados desprende energía en forma de calor. Si embargo, se obtuvo un espectro<sup>1</sup> en el intervalo de 200 a 300 nm con la finalidad de obtener información de la banda observada con espectroscopía de absorción. Esta banda de absorción se espera en 234 nm y corresponde a la disociación en átomos + alcalino excitado (absorción III de la sección 2.3). No se observó esta banda y no se obtuvo evidencia de la presencia del NaCl molecular en este trabajo. Aparentemente al evaporar la sal se produce inmediatamente la disociación de la molécula, dado que su enlace es altamente electrostático; no solo entre iones, sino también entre moléculas que forman el cristal iónico [63].

No es posible observar la recombinación de la molécula con este método, pero es probable que no se produzca debido a la separación de las cargas por la presencia del campo eléctrico continuo producido por la diferencia de potencial entre los electrodos de la celda. Cabe mencionar que se obtuvieron algunos espectros con campos electromagnéticos alternos y los espectros no mostraron ningún cambio.

No se observa la presencia del Cl en el espectro de vapor producido con NaCl. En el intervalo de longitudes de onda detectado no se espera observar transiciones entre los nueve primeros estados excitados del cloro. El primer estado excitado tiene una longitud de onda de aproximadamente 1133.4 nm,

---

<sup>1</sup> El espectro no se muestra en este texto debido a que solamente contiene una banda correspondiente al H<sub>2</sub>O en aproximadamente 295 nm y no contiene más información.

los siguientes tienen longitudes de onda entre 118.8 y 138.969 nm, éste último corresponde a su línea principal. Sin embargo, algunas transiciones entre los estados superiores (428.05, 437.99, 444.6, 449.10, 489.15, 509.98, 583.99, 754.71, 770.28, 771.75, 777.11, 837.59, 842.81, 857.79 y 858.59 nm), si pudieran ser observadas y aparentemente sus energías de excitación si pueden ser alcanzadas por los electrones de impacto.

De las energías necesarias para producir las transiciones de cada especie presente en el vapor y del cálculo de energía de impacto de los electrones mostrados en las **figuras 2.1 y 2.2.3** respectivamente, se deduce que los electrones de impacto alcanzan energías del orden de 30 eV. Para los átomos de Na I y O I la energía necesaria para empezar a excitarlos es del orden de 2 eV, para el H I y para el Cl I es mayor de 9 eV, y la energía necesaria para obtener los primeros estados excitados del He I es de aproximadamente 20 eV. Con la energía de impacto que alcanzan los electrones se esperaría que todos los niveles del cloro fueran excitados, aun si se considera que, para disociar la molécula de NaCl, tener cloro neutro y excitarlo se requieren aproximadamente 18 eV.

De lo expuesto anteriormente, parece que no es debido a la energía de impacto de los electrones que no se observen transiciones del cloro, ya que la energía es suficiente para excitar al Cl I.

Con relación a la sección transversal de impacto, el cloro tiene una de las secciones transversales de mayor tamaño, sólo son mayores la sección transversal del NaCl y del átomo sodio (ver **tabla 2.2.2**). Aun tomando en cuenta que las secciones transversales dependen de la energía de impacto del electrón, a densidad de partículas constante, el tamaño relativo de las secciones transversales varía muy poco. Así que la sección transversal de



impacto parece tampoco ser la responsable de que no se observe la presencia de transiciones del cloro.

Una posible explicación, podría ser que el cloro se esté combinando con el hidrógeno, con otro cloro, o con un electrón, para dar ClH, Cl<sub>2</sub> o el ión negativo Cl<sup>-</sup> respectivamente. Para los casos propuestos de combinaciones del cloro, encontré en las tablas de transiciones moleculares que algunas líneas espectrales de las moléculas propuestas se acercan a las obtenidas en el espectro de vapor de NaCl, pero la diferencia en la longitud de onda es del orden de 0.4 nm. Dado que la medición de las líneas espectrales se realizó a 50 μm de apertura de las rendijas y velocidades de barrido de aproximadamente 0.05 nm por segundo logrando una resolución de aproximadamente 0.1 nm podrían descartarse. Cabe mencionar que las tablas revisadas no son muy completas y que algunas de las transiciones están contenidas en las bandas de transiciones correspondientes a la molécula de agua. La transición correspondiente a la energía liberada en la formación del ion Cl<sup>-</sup> es aproximadamente 309 nm. En el espectro se encuentra contenida en la primera banda correspondiente al H<sub>2</sub>O (315.7 nm) y no es posible asegurar que la mayor parte del cloro se esté recombinando con un electrón.

Otra posible explicación es la relacionada con los tiempos de transición de las especies excitadas del Cl. En general en el rango de longitudes observadas los tiempos de transición son grandes, teniendo valores entre  $3.3 \times 10^{-7}$  y  $2 \times 10^{-5}$  s aproximadamente; mientras que el tiempo de colisión entre partículas y electrones de impacto en el vapor va de  $1.5 \times 10^{-8}$  a  $1.5 \times 10^{-10}$  s como se puede observar en la **tabla 2.2.1**. De esto podemos suponer que el Cl tiene transiciones no radiativas por colisiones. Además para las especies Na, He e H los tiempos de transición de las líneas espectrales

observadas van de aproximadamente  $5 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-8}$  s. La única explicación que puedo dar, es considerar que debido a la alta reactividad el Cl, queda apantallado al ser rodeados por átomos o iones (del signo opuesto) que se le unen electrostáticamente y las energías de impacto no son suficientes para separar la unión y excitar al Cl.

Si se supone que el sistema está aproximadamente en estado estacionario termodinámico, esperaríamos que las intensidades relativas se respetaran con respecto a las reportadas en tablas. En general no se respetan las intensidades relativas a lo largo del intervalo de longitudes de onda mostrado como se puede observar en la **tabla 5.1.1**.

La **tabla 5.1.1** contiene los datos que identifican a las transiciones obtenidas en el espectro para el vapor del NaCl. En la tabla se encuentran las longitudes de onda obtenidas experimentalmente en orden creciente, como la medición de la longitud de onda de las líneas espectrales se realizó a  $50 \mu\text{m}$  de apertura de las rendijas y velocidades de barrido de aproximadamente  $0.05 \text{ nm por segundo}$  se obtuvo una resolución  $0.1 \text{ nm}$ . Las intensidades relativas experimentales se obtuvieron de la medición directa de las alturas de cada transición presente en el espectro, utilizando una escala de 1 a 100, donde el 100 corresponde al punto de saturación del graficador. Las intensidades relativas de las líneas D del sodio no se consideran, ya que en los espectros obtenidos están saturadas. También se presentan en esta tabla las longitudes de onda encontradas en tablas estándar, la especie a la que corresponde, la transición y la intensidad relativa. Como las intensidades relativas varían dependiendo de la escala utilizada por cada referencia, las intensidades relativas están etiquetadas con su referencia.

**Tabla 5.1.1**

Transiciones obtenidas de la espectroscopía de vapor producido con NaCl (700 °C)

$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa experimental	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
315.7	6.9	315.61	H <sub>2</sub> O O <sub>3</sub>	$^1B_2 - X^1A_1$	8 <sup>61</sup> , - <sup>+</sup>
330.2	15.1	330.2369 330.2978	Na I Na I	$3s^2S_{1/2} - 4p^2P^0_{3/2}$ $3s^2S_{1/2} - 4p^2P^0_{1/2}$	1200 <sup>58,59</sup> , 19 <sup>60</sup> 600 <sup>58,59</sup> , 18 <sup>60</sup>
337.0	13.8	337.0	O <sub>2</sub>	$B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ $v'=0 - v''=14$	10 <sup>61</sup> , +
349.9	2.3		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
353.5	5.4		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
357.5	10.8		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
371.0	2.0		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
375.4	4.4		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
380.3	4.6		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
388.8	7.4	388.86047 388.86456 388.86489 388.9049 388.7	He I H I O <sub>2</sub>	$2s^3S_1 - 3p^3P^0_0$ $2s^3S_1 - 3p^3P^0_1$ $2s^3S_1 - 3p^3P^0_2$ $C^3\Delta_u - a^1\Delta_g$ $v'=3 - v''=20$	- <sup>59</sup> 500 <sup>58,59</sup> 500 <sup>58,59</sup> 6 <sup>58,59</sup> , - <sup>+</sup> - <sup>61</sup> , - <sup>+</sup>
391.3	8.7	391.4	O <sub>2</sub>	$B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ $v'=1 - v''=18$	8 <sup>61</sup>
399.7	2.6		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
404.6	2.3		?		
427.7	3.6	427.6787 427.6787	Na I Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 10d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 10d^2D_{5/2}$	20 <sup>58,59</sup> 20 <sup>58,59</sup>
447.1	5.6	447.14704 447.14741 447.14743 447.14856 447.14893 447.16832	He I	$2p^3P^0_2 - 4d^3D_1$ $2p^3P^0_2 - 4d^3D_2$ $2p^3P^0_2 - 4d^3D_3$ $2p^3P^0_1 - 4d^3D_1$ $2p^3P^0_1 - 4d^3D_2$ $2p^3P^0_0 - 4d^3D_1$	200 <sup>58,59</sup> 200 <sup>58,59</sup> 200 <sup>58,59</sup> - <sup>59</sup> - <sup>59</sup> 25 <sup>58,59</sup>
449.4	1.7	449.4180	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 7d^2D_{3/2}$	60 <sup>58,59</sup>
449.7	1.7	449.7657 449.7657	Na I Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 7d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 4d^2D_{5/2}$	100 <sup>58,59</sup> 100 <sup>58,59</sup>
466.4	1.0	466.4811	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 6d^2D_{3/2}$	120 <sup>58,59</sup>
466.8	1.8	466.8557 466.8559	Na I Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 6d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 6d^2D_{5/2}$	200 <sup>58,59</sup> 200 <sup>50,51</sup>
486.1	1.5		H I		- <sup>59</sup> , - <sup>+</sup>
492.2	2.1	492.19310	He I	$2p^1P^0_1 - 4d^1D_2$	20 <sup>59</sup>
497.8	2.3	497.8541	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 5d^2D_{3/2}$	200 <sup>58,59</sup>
498.2	4.6	498.2808 498.2813	Na I Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 5d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 5d^2D_{5/2}$	- <sup>59</sup> 400 <sup>58,59</sup>
501.5	7.4	501.56776	He I	$2s^1S_0 - 3p^1P^0_1$	100 <sup>58,59</sup>
514.8	0.8	514.8838	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 6s^2S_{1/2}$	40 <sup>58,59</sup>

$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa experimental	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
515.3	1.5	515.3402	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 6s^2S_{1/2}$	80 <sup>58,59</sup>
568.2	9.0	568.2633	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 4d^2D_{3/2}$	280 <sup>58,59</sup> , 5 <sup>60</sup>
568.8	21.0	568.8193 568.8205	Na I Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 4d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 4d^2D_{5/2}$	70 <sup>58,59</sup> 560 <sup>58,59</sup> , 9 <sup>60</sup>
587.6	8.5	587.55987 587.56139 587.56148 587.56251 587.56403	He I	$2p^3P^0_2 - 3d^3D_1$ $2p^3P^0_2 - 3d^3D_2$ $2p^3P^0_2 - 3d^3D_3$ $2p^3P^0_1 - 3d^3D_1$ $2p^3P^0_1 - 3d^3D_2$	- <sup>58</sup> - <sup>59</sup> - <sup>59</sup> , 500 <sup>58,59</sup> - <sup>59</sup>
589.0	sat.	588.9950	Na I	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P^0_{3/2}$	80000 <sup>58,59</sup> , 32 <sup>60</sup>
589.6	sat.	589.5924	Na I	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P^0_{1/2}$	40000 <sup>58,59</sup> , 16 <sup>60</sup>
590.6	2.8		?		
592.4	5.9		?		
615.4	2.6	615.4225	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 5s^2S_{1/2}$	120 <sup>58,59</sup> ,
616.0	6.1	616.0747	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 5s^2S_{1/2}$	240 <sup>58,59</sup>
627.1	3.3		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
631.7	8.7		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
656.3	4.9	656.27096 656.27247 656.27517 656.27714 656.28516 656.28672 656.29093	H I	$2p^2P^0_{1/2} - 3d^2D_{3/2}$ $2s^2S_{1/2} - 3p^2P^0_{3/2}$ $2p^2P^0_{1/2} - 3s^2S_{1/2}$ $2s^2S_{1/2} - 2p^2P^0_{1/2}$ $2p^2P^0_{3/2} - 3d^2D_{5/2}$ $2p^2P^0_{3/2} - 3d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 3s^2S_{1/2}$	- <sup>59</sup> 120 <sup>58,59</sup> - <sup>59</sup> - <sup>+</sup> 180 <sup>58,59</sup> - <sup>59</sup> - <sup>59</sup>
660.6	17.2	660.491	O I		80 <sup>58,59,60</sup>
667.8	15.9	667.81517	He I	$2p^1P^0_1 - 3d^1D_2$	100 <sup>59</sup> ,
674.2	12.3		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
706.5	9.7	706.5179 706.5217 706.5710	He I	$2p^3P^0_2 - 3s^3S_1$ $2p^3P^0_1 - 3s^3S_1$ $2p^3P^0_0 - 3s^3S_1$	200 <sup>58,59</sup> - <sup>59</sup> 30 <sup>58,59</sup>
707.3	5.9		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
715.3	8.9		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
751.0	9.7		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
760.9	11.2		H <sub>2</sub> O		- <sup>+</sup>
818.3	41.3	818.3255	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 3d^2D_{3/2}$	4400 <sup>58,59</sup> , 5 <sup>60</sup>
819.4	63.6	819.4790 819.4824	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 3d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 3d^2D_{5/2}$	800 <sup>58,59</sup> , 1 <sup>60</sup> 8800 <sup>58,59</sup> , 9 <sup>60</sup>

<sup>+</sup> Espectro obtenido con una lámpara de descarga de vapor de agua.

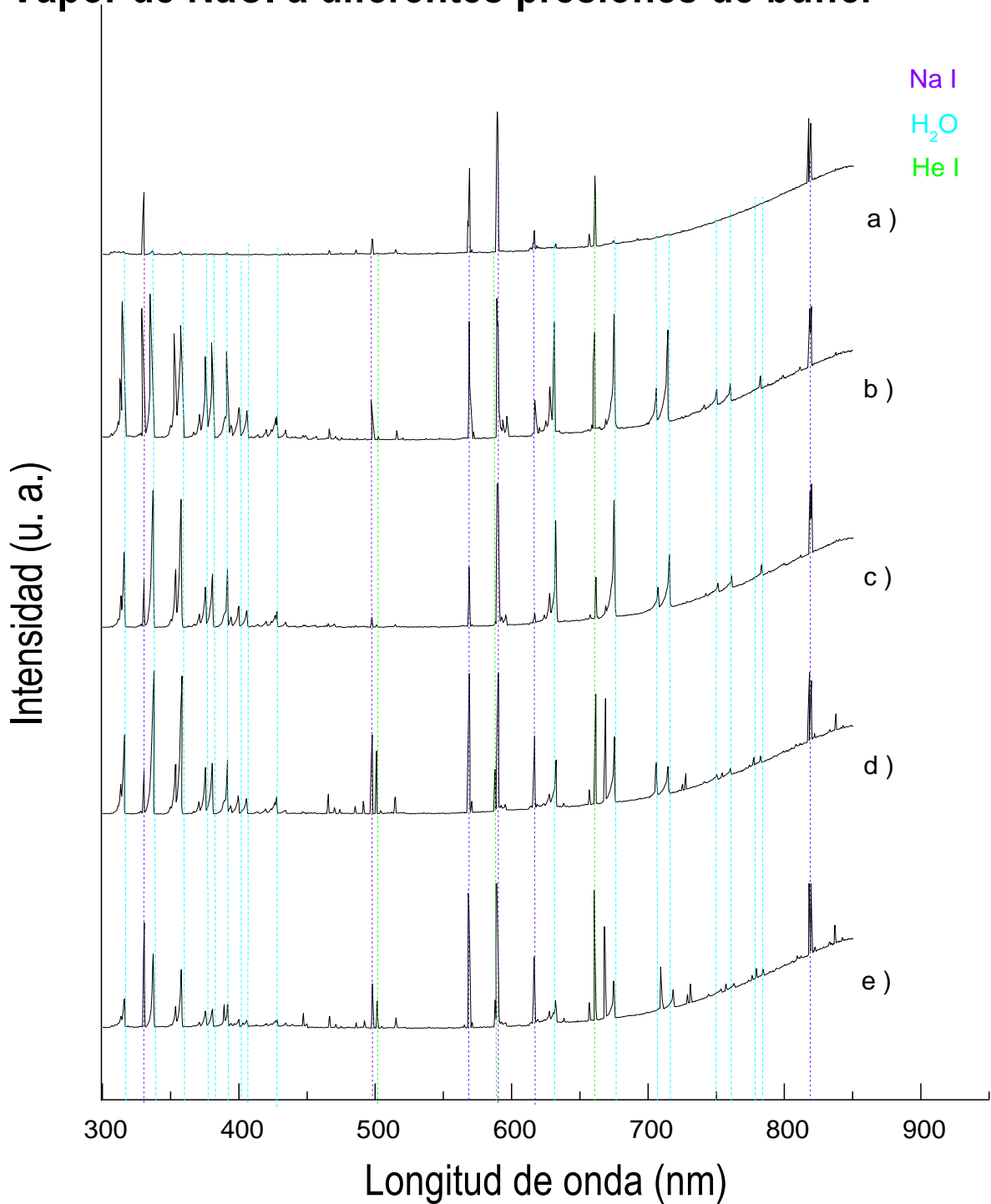
## 5.2 Efecto de la presión en las intensidades de las transiciones generadas en el vapor

En esta sección se hace una comparación de los espectros de vapor producido con NaCl obtenidos a diferentes presiones de gas “buffer” y manteniendo

constantes la temperatura (700 °C) y el voltaje entre electrodos (1000 volts). Se comparan cinco espectros a presiones de buffer de 0.1, 2, 7, 12 y 50 torr. En el análisis se toman como referencia los cálculos de densidad de partículas y energías de impacto electrónico realizados en el **capítulo 2**. Esos cálculos sirven como una primera aproximación y permiten entender el comportamiento cualitativo del sistema con el cambio de la presión.

A la presión de vapor del NaCl (0.1 torr a 700 °C, sin helio) se observan claramente las excitaciones del sodio neutro, la línea en 660.5 nm del oxígeno neutro y ligeramente algunas de las transiciones de vapor de agua e hidrógeno como se puede observar en la **figura 5.2.1, a**). A esta presión la densidad de partículas es pequeña, aproximadamente de  $3 \times 10^{15}$  part./ cm<sup>3</sup>, a esta densidad los electrones de impacto que atraviesan el vapor teóricamente pueden alcanzar energías entre 160 y 200 eV, dependiendo de si en el cálculo se considera que se tienen moléculas de NaCl, átomos de sodio o átomos de cloro, así como las dimensiones de la celda (ver **sección 2.2**). En general, a esta energía de impacto las secciones transversales de las especies del vapor son “pequeñas” de modo que el electrón prácticamente no tiene colisiones. La especie más excitada es el sodio, puesto que su sección transversal es un orden de magnitud mayor que la del agua, del oxígeno y del cloro; y dos ordenes de magnitud mayor que la del hidrógeno (ver **tabla 2.1**). La sección transversal de la molécula de agua se ve disminuida a aproximadamente

## Vapor de NaCl a diferentes presiones de buffer



**Figura 5.2.1** Vapor de NaCl a diferentes presiones: a) 0.1 torr presión de vapor del NaCl, sin buffer ; a b) 2 torr; c) 7 torr; d) 12 torr y e) 50 torr de gas buffer.

$1.36 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  y se excita poco. El cloro debe tener una sección transversal un orden de magnitud mayor que el hidrógeno, y se espera que se excite, sin embargo, no se observa ninguna transición.

Al aumentar la presión con el “buffer” de helio a 2 torr ( $1.98 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup>) el 95% de las partículas presentes en la celda son de helio. Con esta densidad atómica se disminuye el camino libre medio de los electrones y estos disminuyen sus energías a aproximadamente 90 eV. Al disminuir la energía de los electrones de impacto aumentan las secciones transversales de las especies. En el espectro **b)** de la **figura 5.2.1** se observa la máxima intensidad en las transiciones del agua. Las transiciones de sodio también aumentan su intensidad, pero se ven menos intensificadas que las de agua. Con relación al helio se excita solamente en dos transiciones, con intensidades muy pequeñas, las correspondientes a 501.5 nm y 667.8 nm.

A 7 torr de presión, la densidad atómica es de  $6.95 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup> (el 98.6% de las partículas son helio) y la energía de los electrones es de aproximadamente 55 eV. Las transiciones del vapor de agua disminuyen ligeramente debido a la disminución de la sección transversal de impacto. Las transiciones del hidrogeno son muy poco intensas. Las transiciones del helio atómico no cambian su intensidad posiblemente porque la densidad molecular no ha cambiado mucho (ver **figura 5.2.1 c)**).

A la presión de 12 torr, con el 99% de partículas pertenecientes al helio ( $1.19 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>3</sup>), la energía de impacto electrónico es de aproximadamente 32 eV. Las intensidades de transiciones del agua disminuyen debido a la disminución en la sección transversal de impacto. A partir de esta presión van disminuyendo las intensidades de todas las transiciones del agua. Las transiciones de helio neutro aumentan

considerablemente su intensidad debido a la cantidad de átomos presentes o al aumento de la sección transversal. La mayoría de las transiciones de sodio aumentan de intensidad tal vez por el aumento en su sección transversal. En este espectro se observa claramente la transición 844.6 nm del O I, que hasta éste espectro no se había observado (ver **figura 5.2.1 d**).

En el rango de presiones entre 30 y 100 torr el espectro del vapor de NaCl es muy parecido al mostrado en la **figura 5.2.1 e**). Después de los 100 torr el sistema ya no es excitado debido al aumento de la densidad de partículas en el sistema y a la disminución de la energía de impacto de los electrones por la reducción de camino libre medio. A la presión de 50 torr ( $4.96 \times 10^{17}$  átomos /cm<sup>3</sup>) la energía electrónica es de aproximadamente 7 eV. A esta energía disminuyen las intensidades del helio. El sodio sigue excitándose en los mismos niveles y la intensidad de las transiciones tiene ligeras variaciones.

El cálculo de las energías de impacto de los electrones y los gráficos de las secciones transversales de impacto del He, H y H<sub>2</sub>O mostrados en el **apéndice A**, nos permiten tener una idea del comportamiento cualitativo del sistema. Así pues, podemos tener una idea de porque no se observan muy intensas las transiciones de la molécula de agua a la presión más baja, en la que solo se tiene vapor de NaCl y agua. En el intervalo de presiones de 0.1 a 12 torr la intensidad de las líneas espectrales aumenta con el aumento de la densidad de partículas<sup>1</sup> que disminuye la energía de impacto de los electrones y aumenta la sección transversal de todas las especies presentes. Después de

---

<sup>1</sup> El número de partículas correspondiente a especies diferentes al He se mantiene constante, pero definitivamente su sección transversal de impacto aumenta con la disminución de la energía de impacto de los electrones.



este intervalo, a medida que la densidad aumenta los electrones de impacto ya no pueden viajar mucho dentro del medio disminuyendo más la energía de impacto y la excitación disminuye. Las transiciones del sodio siempre están presentes en el espectro y tienen la mayor intensidad debido a que las energías de impacto de los electrones siempre son mayores a 5 eV y excitan casi todos los niveles del Na que a su vez convergen a su línea resonante principal (líneas D). Aún cuando hay mucho más He en el vapor se obtiene mayor excitación del Na debido a que la primera excitación del He es seis veces mayor que la del Na y a que la sección transversal de impacto del He es dos ordenes de magnitud menor que la del Na.

### **5.3. Espectroscopía del plasma obtenido por PLD con la línea de 355 nm**

El resultado más general obtenido de la espectroscopía de los plasmas de ablación es que el tipo de blanco utilizado, monocristal o pastilla, no tiene ningún efecto en las especies obtenidas, excitación y densidad. De éste resultado que es posible utilizar cualquiera de los blancos, sin embargo, debido a que el monocristal se fractura con más facilidad durante la ablación, los resultados mostrados corresponden a la ablación de una pastilla.

En esta sección se realiza el análisis de las especies presentes en el plasma obtenido durante la ablación láser de un blanco de NaCl. La ablación se realiza utilizando la línea de 355 nm del láser de Nd<sup>3+</sup>:YAG con una energía de aproximadamente 115 mJ/pulso, la presión dentro de la cámara de ablación fue de aproximadamente  $1 \times 10^{-4}$  torr en bombeo constante.

A su vez esta sección se divide en dos subsecciones. En la primera subsección se realiza la identificación de las especies del plasma obtenido en

las cercanías de la superficie del blanco donde se espera la mayor densidad de especies y posteriormente se describe el cambio de densidad en la dirección del eje de la pluma del plasma, en otras dos zonas diferentes.

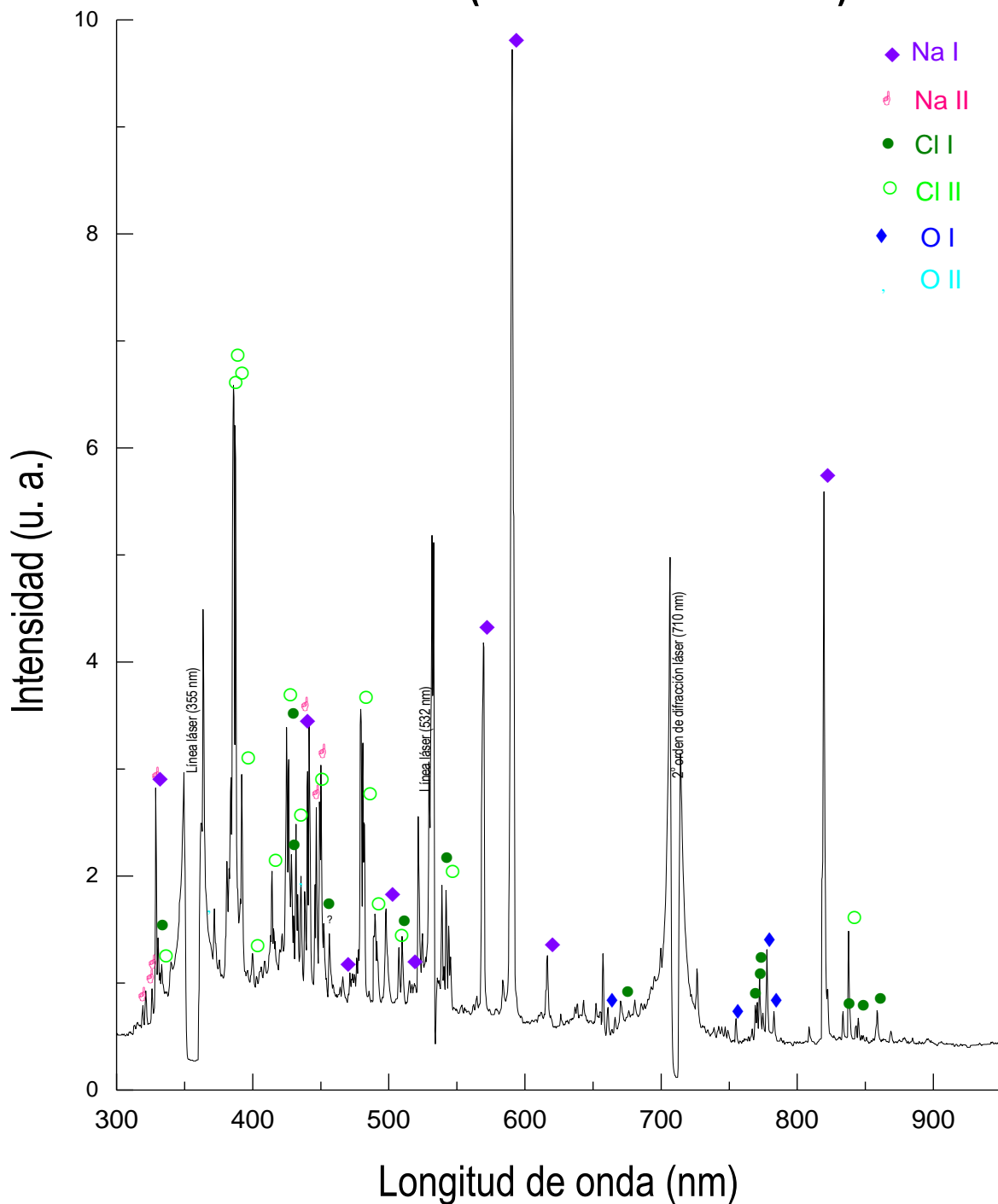
### 5.3.1 Identificación de especies excitadas del plasma

El pulso láser calienta rápidamente la parte superficial del blanco, lo vaporiza y produce un plasma perpendicular a la superficie del blanco. La mayor densidad de partículas del plasma se espera en la zona 2 según la descripción realizada en el **capítulo 3** [45], razón por la cual la identificación de las especies excitadas se realiza en tal zona.

En la **figura 5.3.1** se muestra el espectro de emisión óptica del plasma producido con la línea 355 nm del láser, este espectro se obtiene de la luz recolectada en la zona cercana a la superficie del sólido (unas cuantas micras de la superficie del blanco).

De la interacción láser-blanco se obtienen transiciones de átomos neutros y átomos una vez ionizados. No se observan especies moleculares. Aparentemente las moléculas se disocian por la presencia del campo electromagnético intenso al que se somete el material, o bien no se excitan. Considero que se están disociando puesto que el enlace del NaCl es prácticamente electrostático. Con relación al H<sub>2</sub>O la fotodisociación se produce a un rango aproximado entre 6.9 y 8.2 eV [64], además en el espectro no se observa ninguna de las transiciones de la molécula de H<sub>2</sub>O obtenidas en el vapor.

## Plasma de NaCl (ablación en 355 nm)



**Figura 5.3.1.** Espectro de emisión del plasma obtenido en el proceso de ablación de un blanco de NaCl con la línea de 355 nm de un láser de Nd:YAG.

La ionización y excitación de las especies se realiza por la presencia de los campos magnéticos intensos y también por un proceso multifotón, la energía de un fotón a esta longitud de onda es de aproximadamente 3.5 eV.

El espectro consta esencialmente de transiciones atómicas e iónicas superpuestas en un fondo continuo de radiación Bremsstrahlung. Desaparece el fondo continuo de radiación de cuerpo negro observado en el caso del vapor y sólo se observa el fondo Bremsstrahlung que se extiende de aproximadamente 370 a 520 nm. Están presentes transiciones del O I y O II. La presencia del átomo O en el sistema se debe al H<sub>2</sub>O desorbida por los materiales de la cámara de ablación, al H<sub>2</sub>O absorbida por la pastilla al estar expuesta al medio ambiente durante su fabricación y al gas residual. Está presente el Na I teniendo un comportamiento semejante al mostrado en el vapor excitado por impacto electrónico, puesto que, las transiciones del Na I son las más intensas y aparece el Na II. En este caso sí se produce la excitación del Cl I y la primera ionización del mismo. Esto se debe a que este proceso es más eficiente para desapantallar al Cl, ionizarlo y producir la excitación de este.

En el espectro están marcadas las dos líneas de láser 355 y 532 nm, y el segundo orden de difracción de la línea 355 (710 nm). La forma que tienen se debe a que cuando el fototubo pasaba por estas longitudes de onda, se apagaba para evitar dañarlo.

Debido a que las transiciones están bastante juntas en este espectro solo se identificaron las transiciones más intensas. Existe una transición no identificada en 523.5 nm que tiene forma de una transición atómica. No corresponde a ninguna de las especies atómicas mencionadas anteriormente.

El 37% de las transiciones que constituyen el espectro al ion Cl II, un 18 % pertenece Cl I, NaI y Na II con aproximadamente el 18% cada una y el resto son transiciones del O.

El plasma producido por ablación es un sistema fuera de equilibrio termodinámico, debido a que se tiene un proceso pulsado y en general, las intensidades relativas no se cumplen como se puede observar en la **tabla 5.2**.

La **tabla 5.2** contiene los datos que identifican a las transiciones obtenidas en el espectro del plasma de NaCl generado con la línea de 355 nm del láser utilizado. En la tabla se encuentran las longitudes de onda obtenidas experimentalmente en orden creciente, la medición de la longitud de onda de las líneas espectrales se realizó con resolución de 0.1 nm. Las intensidades relativas experimentales, obtenidas de la medición directa de las alturas de cada transición presente en el espectro, utilizando una escala de 1 a 100, el 100 corresponde al punto de saturación del graficador. También se presentan en esta tabla las longitudes de onda reportadas en tablas estándar, la especie a la que corresponde, la transición y la intensidad relativa. Como las intensidades relativas varían dependiendo de la tabla utilizada, éstas están etiquetadas con su referencia.

**Tabla 5.2**

Transiciones obtenidas de la espectroscopía del plasma producido por ablación del blanco de NaCl con la línea de 355 nm de un láser de Nd:YAG.

$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	Intensidad relativa experimentales	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
318.9	4.9	318.978	Na II	$3s' [1/2]_1 - 3p' [1 1/2]_1$	$1700^{58}, 6^{60}$
		318.8999	Cl II	$4p' ^3D_3 - 4d' ^3P^0_2$	$20^{60}$
321.2	6.2	321.2186	Na II	$3s' [1/2]_1 - 3p' [1 1/2]_1$	$1600^{58}, 6^{60}$
325.9	6.1	325.7965	Na II	$3p' [1 1/2]_2 - 3d [1$	$1500^{58}, 6^{60}$
		326.0218		$1/2]_2$	$650^{58}, 3^{60}$
328.6	27.2	328.5603	Na II	$3p' [1 1/2]_1 - 3d [1/2]_0$	
				$3s' [1/2]_1 - 3p [1 1/2]_2$	$1700^{58}, 8^{60}$
330.3	10.8	330.2369	Na I	$3s ^2S_{1/2} - 4p ^2P^0_{3/2}$	$1200^{58}, 19^{60}$
		330.2978	Na I	$3s ^2S_{1/2} - 4p ^2P^0_{1/2}$	$600^{58}, 18^{60}$
		330.4950	Na II	$3p [1/2]_0 - 3d [1/2]_1$	$1500^{58}$
333.0	8.5	332.9099	Cl II	$4p ^3P_2 - 4d ^3D^0_3$	$1200^{58}, 150^{60}$
383.4	28.7	383.340	Cl II	$4p' ^3F_4 - 4d' ^3G^0_5$	$4500^{58,59}$
384.6	59.0	384.5362	Cl II	$4p ^5P_1 - 4d ^5D^0_2$	$3100^{58,59}, 50^{60}$
		384.5639		$4p ^5P_1 - 4d ^5D^0_1$	$3900^{58,59}, 75^{60}$
		384.5788		$4p ^5P_1 - 4d ^5D^0_0$	$1500^{58,59}, 30^{60}$
385.1	sat.	385.0988	Cl II	$4p ^5P_2 - 4d ^5D^0_3$	$10000^{58,59}, 100^{60}$
		385.1374		$4p ^5P_2 - 4d ^5D^0_2$	$7900^{58,59}, 75^{60}$
		385.1651		$4p ^5P_2 - 4d ^5D^0_1$	$1200^{58,59}, 30^{60}$
386.1	sat.	386.0828	Cl II	$4p ^5P_3 - 4d ^5D^0_4$	$25000^{58,59}, 150^{60}$
		386.0990		$4p ^5P_3 - 4d ^5D^0_3$	$4400^{58,59}, 100^{60}$
		386.1378		$4p ^5P_3 - 4d ^5D^0_2$	$1000^{58,59}, 50^{60}$
		386.1439		$4p'' ^3D_2 - 4d'' ^3F^0_2$	- <sup>59</sup>
		386.1879		$4p'' ^3D_2 - 4d'' ^3F^0_3$	$20^{60}$
391.4	27.4	391.3866	Cl II	$4p' ^3F_4 - 4d' ^3F^0_4$	$1500^{58,59}, 30^{60}$
399.6	9.0	399.552	Cl II	$3d' ^3F^0_4 - 4p' ^3D_3$	$60^{60}$
		399.5270	Cl II	$4p ^3P_2 - 4d ^2D_2$	- <sup>59</sup>

$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa experimental	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
413.4	16.9	413.3640	Cl II	$4p' ^3D_1 - 5s' ^3D^0_1$	- <sup>59</sup>
		413.4288	Cl II	$4p' ^3D_2 - 5s' ^3D^0_1$	4 <sup>58</sup> , - <sup>59</sup>
424.0	25.1	424.1246	Cl II	$4p ^3P_2 - 5s ^4S^0_2$	60 <sup>58</sup> , - <sup>59</sup>
425.1	34.4	425.0184	Cl II	$4p ^3F_2 - 5s ^3D^0_3$	- <sup>59</sup>
		425.3381	Cl II	$4p ^3P_3 - 5s ^5S^0_2$	75 <sup>58</sup> , - <sup>59</sup>
426.1	33.3	426.1179	Cl II	$4p ^3F_2 - 5s ^5D^0_1$	20 <sup>58</sup> , - <sup>59</sup>
428.1	20.3	428.0463	Cl I	$4s ^4P_{3/2} - 5p ^4D^0_{3/2}$	2 <sup>58</sup> , - <sup>59</sup>
430.5	24.1	430.4035	Cl II	$4s ^3D^0_1 - 4p ^3P_1$	40 <sup>58</sup> , <sup>59</sup>
		430.378	O II		50 <sup>58</sup>
435.0	19.5	434.943	O II		285 <sup>58</sup>
438.1	15.1	437.9896	Cl I	$4s ^4P_{3/2} - 5p ^4D^0_{3/2}$	100 <sup>59</sup> , 20 <sup>58</sup>
439.3	38.0	439.281	Na II		250 <sup>58</sup>
		439.3340	Na I	$3p ^2P^0_{3/2} - 8d ^2D_{3/2}$	60 <sup>59</sup>
		439.3340	Na I	$3p ^2P^0_{3/2} - 8d ^2D_{5/2}$	60 <sup>58,59</sup> , 9 <sup>60</sup>
441.4	35.9	441.491	O II		450 <sup>58</sup>
444.7	19.7	444.670	Na II		200 <sup>58</sup>
		444.741	Na II		200 <sup>58</sup>
		444.5823	Cl I	$4s ^4P_{1/2} - 5p ^4D^0_{3/2}$	4 <sup>60</sup> , - <sup>58</sup>
		444.6139	Cl I	$4s ^4P_{3/2} - 5p ^4D^0_{1/2}$	4 <sup>60</sup> , - <sup>58</sup>
444.821	O II		160 <sup>58</sup>		
445.9	27.2	445.721	Na II		200 <sup>58</sup>
449.1	32.3	449.015	Na II		200 <sup>58</sup>
		449.087	Na II		200 <sup>58</sup>
		449.1032	Cl I	$4s ^2P_{3/2} - 4p' ^2D^0_{3/2}$	- <sup>59</sup> , 10 <sup>60</sup>
		448.991	Cl II		1500 <sup>58</sup>
456.0	12.3				
466.4	3.9	466.4811	Na I	$3p ^2P^0_{1/2} - 6d ^2D_{3/2}$	120 <sup>58,59</sup>
466.8	6.2	466.8557	Na I	$3p ^2P^0_{3/2} - 6d ^2D_{3/2}$	200 <sup>59</sup>
		466.8559		$3p ^2P^0_{3/2} - 6d ^2D_{5/2}$	200 <sup>58,59</sup>
479.5	48.7	479.4556	Cl II	$4s ^5S^0_2 - 4p ^5P_3$	99000 <sup>58,59</sup> , 250 <sup>60</sup>
		479.5699	Cl II	$4s ^3P^0_2 - 4p ^3D_2$	- <sup>59</sup>

$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa experimental	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
481.1	35.1	481.0070	Cl II	$4s^5S^0_2 - 4p^5P_2$	29000 <sup>58,59</sup> , 225 <sup>60</sup>
		481.1609	Cl II	$4p^3P_2 - 5s^3D^0_3$	- <sup>59</sup> , 12 <sup>60</sup>
489.0	15.4	489.152	Cl I	$4s^2P^0_{3/2} - 5p^4P^0_{3/2}$	- <sup>60</sup>
		489.1696	Cl II	$3d^3F^0_2 - 4p^5D_3$	- <sup>59</sup> , 4 <sup>60</sup>
489.7	14.4	489.6783	Cl II	$4s^3D^0_3 - 4p^3F_4$	81000 <sup>59</sup> , 200 <sup>60</sup>
490.6	10.5	490.4776	Cl II	$4s^3D^0_2 - 4p^3F_3$	47000 <sup>58,59</sup> , 135 <sup>60</sup>
		490.7176	Cl II	$4s^3P^0_1 - 4p^3S_1$	- <sup>59</sup> , 15 <sup>60</sup>
497.9	9.1	497.8541	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 5d^2D_{3/2}$	200 <sup>58,59</sup> , 1 <sup>60</sup>
498.3	15.4	498.2808	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 5d^2D_{3/2}$	- <sup>59</sup>
		498.2813	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 5d^2D_{5/2}$	400 <sup>58,59</sup> , 2 <sup>60</sup>
507.6	10.8	507.8267	Cl II	$4s^3D_{3/2} - 4p^2D^0_3$	2000 <sup>58</sup> , 2600 <sup>60</sup>
509.9	10.9	509.9789	Cl I	$4s^2P_{1/2} - 4p^2P^0_{1/2}$	30 <sup>58,59</sup> , 8 <sup>60</sup>
		509.8317	Cl II	$4s^3D^0_1 - 4p^3D_2$	- <sup>58</sup> , 20 <sup>60</sup>
		509.9303	Cl II	$4s^3D^0_1 - 4p^3D_1$	- <sup>59</sup> , 100 <sup>60</sup>
515.0	8.7	514.8838	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 6s^2S_{1/2}$	40 <sup>58,59</sup> , 1 <sup>60</sup>
515.5	8.7	515.3402	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 6s^2S_{1/2}$	120 <sup>59</sup> , 80 <sup>58</sup> , 2 <sup>60</sup>
521.5	23.6	521.7740	Cl II	$4s^3S^0_1 - 4p^3P_0$	- <sup>59</sup> , 150 <sup>60</sup>
		521.7945	Cl II	$4s^3S^0_1 - 4p^3P_2$	56000 <sup>59</sup> , 5000 <sup>58</sup> , 150 <sup>60</sup>
523.5	11.5				
539.0	16.4	539.213	Cl II		15000 <sup>58</sup>
540.0	17.2	540.046	Cl II		70 <sup>58</sup>
543.4	18.8	543.518			99 <sup>58</sup>
		543.578	O I		110 <sup>58</sup>
		543.686			135 <sup>58</sup>
568.3	27.9	568.2633	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 4d^2D_{3/2}$	280 <sup>58,59</sup> , 5 <sup>60</sup>
568.9	68.7	568.8193	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 4d^2D_{3/2}$	70 <sup>58,59</sup> , 1 <sup>60</sup>
		568.8205	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 4d^2D_{5/2}$	560 <sup>58,59</sup> , 9 <sup>60</sup>
583.2	5.1				
584.1	6.2	583.985	Cl I	$4p^4P^0_{3/2} - 5d^2D_{5/2}$	4 <sup>60</sup>
589.0	sat.	588.9950	Na I	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P^0_{3/2}$	80000 <sup>58,59</sup> , 32 <sup>60</sup>
589.6	sat.	589.5924	Na I	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P^0_{1/2}$	40000 <sup>58,59</sup> , 16 <sup>60</sup>



$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa experimental	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
615.4	5.1	615.4225	Na I	$3p^2P_{1/2}^0 - 5s^2S_{1/2}$	120 <sup>58,59</sup>
616.0	10.3	616.0747	Na I	$3p^2P_{3/2}^0 - 5s^2S_{1/2}$	240 <sup>58,59</sup>
660.5	5.1	660.491	O I		80 <sup>58,59</sup>
670.4	5.1	670.320	Cl I	$4p^4P_{3/2}^0 - 4d^4P_{3/2}$	,6 <sup>60</sup>
725.5	8.7	725.4154	O I	$3p^3P_1 - 5s^3S_1^0$	400 <sup>58,59</sup>
		725.4448		$3p^3P_2 - 5s^3S_1^0$	50 <sup>58,59</sup>
		725.4531		$3p^3P_0 - 5s^3S_1^0$	320 <sup>58,59</sup>
755.2	3.6	754.7072	Cl I		11000 <sup>58</sup>
769.1	4.9				
770.2	5.7	770.2828	Cl I		450 <sup>58</sup>
771.9	5.9	771.7581	Cl I		7000 <sup>58</sup>
777.3	11.3	777.109	Cl I		650 <sup>58</sup>
		777.194	O I		870 <sup>58</sup>
		777.417	O I		810 <sup>58</sup>
		777.534	O I		750 <sup>58</sup>
818.3	30.8	818.3255	Na I	$3p^2P_{1/2}^0 - 3d^2D_{3/2}$	4400 <sup>58,59</sup> , 5 <sup>60</sup>
819.4	71.3	819.4790	Na I	$3p^2P_{3/2}^0 - 3d^2D_{3/2}$	800 <sup>58,59</sup> , 1 <sup>60</sup>
		819.4824		$3p^2P_{3/2}^0 - 3d^2D_{5/2}$	8800 <sup>58,59</sup> , 9 <sup>60</sup>
837.7	4.6	837.5943	Cl I	$4s^4P_{5/2} - 4p^4D_{7/2}^0$	99900 <sup>59</sup> , 150 <sup>60</sup>
838.2	11.8	838.267	Cl II		180 <sup>58</sup>
843.0	5.3	842.8199	Cl I		15000 <sup>58</sup>
844.7	5.3				
857.7	4.6	857.798	Cl I	$4p^4D_{3/2}^0 - 4d^4D_{5/2}$	7 <sup>60</sup>
		857.870	Cl II	$3p^3P_2 - 3p^1D_2$	-. <sup>59</sup>
858.7	4.1	858.5981	Cl I	$4s^4P_{5/2} - 4p^4D_{5/2}^0$	75000 <sup>59</sup> , 100 <sup>60</sup>

### 5.3.2 Espectroscopía del plasma en función de la distancia al blanco

En esta sección se muestra como cambian la densidad de especies excitadas del plasma conforme se van alejando del blanco a lo largo del eje de la pluma. La **figura 5.3.2** muestra tres espectros del plasma a diferentes distancias: a

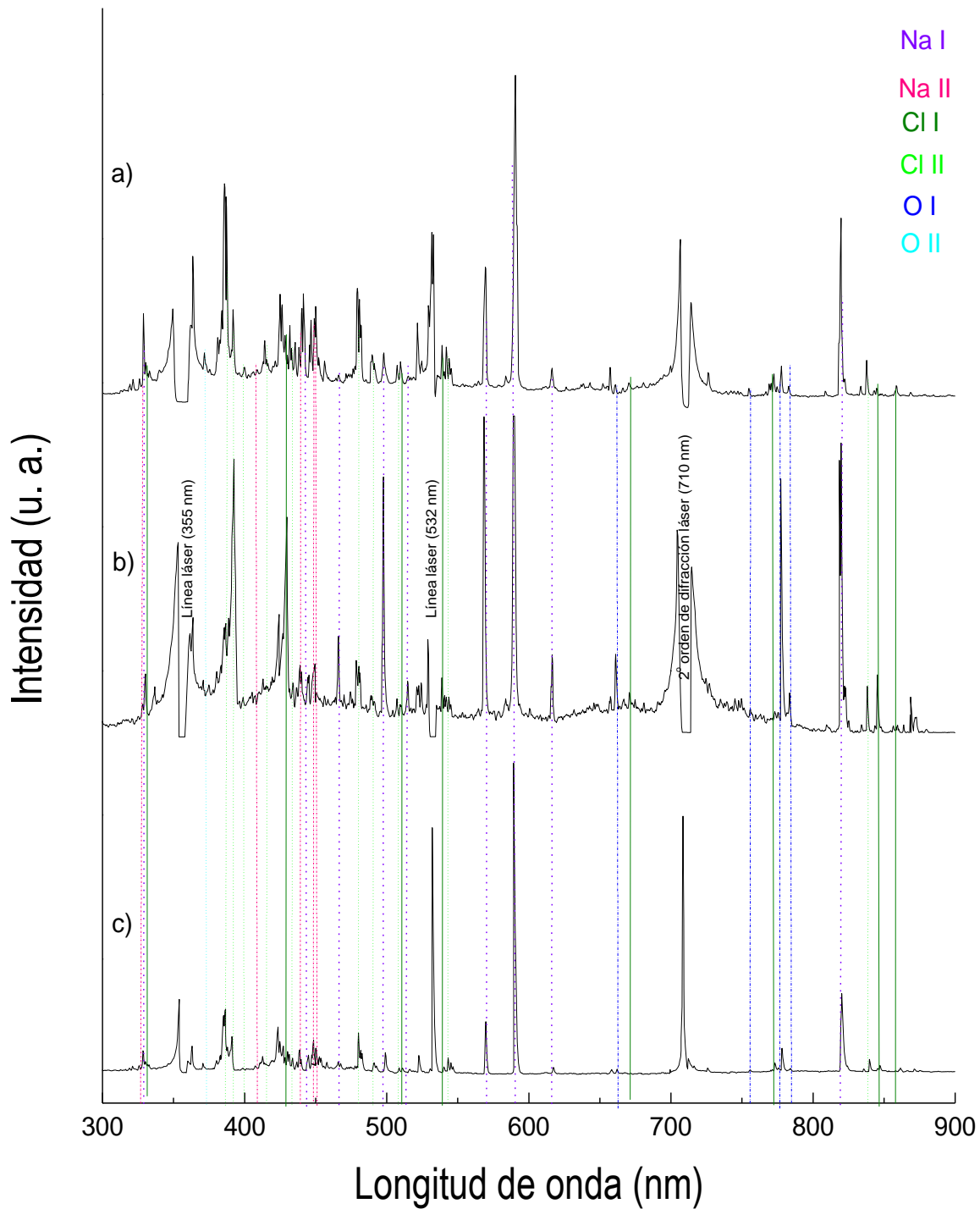
unas cuantas micras de la superficie del blanco, a 2 y 5 mm de distancia del blanco en la dirección del eje de la pluma.

Sobre la superficie del blanco se tiene la máxima intensidad del fondo continuo de emisión debido a que es la zona más caliente, donde incide el láser. El máximo del fondo Bremsstrahlung inverso está alrededor de los 400 nm, correspondiendo a una temperatura de 6976 °C según la ley de la radiación de Planck. La mayor parte de las transiciones corresponden a iones positivos debido a los mecanismos no térmicos producidos por la acción directa del láser y la alta absorción de la radiación incidente que provoca los procesos fotoquímicos de fotoionización y disociación de transición rápida. Estos efectos se dan fácilmente a longitudes pequeñas (UV) [45,65]. Particularmente el cloro ionizado es el que más transiciones presenta y algunas de sus transiciones tienen intensidades comparables a las del sodio neutro que son bastante intensas, como se puede observar en el espectro **a**). En esta zona del plasma existe una gran población de iones excitados, lo cual se puede observar de la intensidad relativa de las transiciones de los iones.

El espectro **b**) fue obtenido a 2 mm de distancia del blanco, se observa la disminución del fondo continuo, con su máximo en aproximadamente 450 nm, que corresponde a una temperatura de aproximadamente 6171 °C según la ley de la radiación de Planck mostrando el enfriamiento del plasma, la diferencia de temperaturas es de 805 °C. Se observa la disminución en las intensidades de las transiciones correspondientes al Na II. Para el Cl II algunas de sus intensidades disminuyen, por ejemplo, las correspondientes a 384.6 y 385.1 nm, y otras aumentan su intensidad como es el caso de la 386.1 nm. En general todas las transiciones de átomos neutros aumentan su

intensidad a esta distancia, mostrando el aumento de átomos neutros producto de la recombinación de los iones con los electrones libres del plasma.

A la distancia de 5mm del blanco (espectro **c**)) el fondo continuo prácticamente ha desaparecido por la disminución en la densidad de partículas cargadas. Se siguen observando transiciones de iones Na II, Cl II y O II con intensidades mucho menores que en los casos anteriores. La presencia de iones positivos en esta zona se debe a que los electrones libres adquirieron velocidades grandes y el proceso de recombinación ion-electrón requiere un estado estacionario [66]. Disminuyen también las intensidades de transiciones de las especies neutras Cl I y O I. El hecho de que todas las intensidades decrezcan a medida que aumenta la distancia al blanco muestra que la densidad de partículas ha disminuido como resultado de la expansión del plasma, la correspondiente desexcitación de las especies y al bajo proceso de absorción en esta zona. Las intensidades del Na I disminuyen, pero aun así tienen una intensidad considerable. A medida que el plasma se aleja del blanco, en su espectro de emisión solo se mantienen intensas las transiciones correspondientes al sodio neutro, en forma similar a lo que sucede en el caso de los vapores de NaCl excitados por impacto electrónico. Las transiciones de cloro neutro en general son poco intensas y a la distancia de 5 mm prácticamente han desaparecido.



**Figura 5.3.2.** Espectro de emisión del plasma obtenido por ablación láser de un blanco de NaCl con la línea de 355 nm a diferentes distancias del blanco: a) cercana a la superficie; b) 2 mm ; c) 5 mm.

En resumen a medida que se va alejando el plasma de la superficie del blanco la intensidad del fondo continuo va disminuyendo mostrando la disminución de densidad de partículas y el enfriamiento del plasma. Los iones positivos no se recombinan en las zonas alejadas del blanco debido a la alta movilidad de los electrones, incluso los iones de cloro no se recombinan rápidamente a pesar de que su alta afinidad electrónica.

#### **5.4 Espectroscopía del plasma obtenido por PLD con la línea de 266 nm**

En esta sección se realiza la identificación de las especies presentes en el plasma obtenido durante la ablación láser de un blanco de NaCl con la línea de 266 nm del láser de Nd:YAG, a una presión del orden de  $1 \times 10^{-4}$  torr en bombeo constante. La energía del pulso no se ha medido por no tener equipo de detección, sin embargo, haciendo una aproximación cualitativa<sup>1</sup>, la energía del pulso debe estar entre 60 y 35 mJ/pulso.

Se muestra la comparación de tres espectros del plasma a diferentes distancias del blanco en la dirección del eje de la pluma. Se describe el cambio de la densidad de especies excitadas a medida que se alejan del punto de interacción.

---

<sup>1</sup> Las energías del pulso no se comportan linealmente con el voltaje de amplificación; pero se realizó un extrapolación en el cambio de energía como función de la longitud de la línea.

### 5.4.1 Identificación de especies excitadas del plasma

La **figura 5.4.1** muestra el espectro del plasma obtenido sobre la superficie del blanco. En este espectro se observan transiciones correspondientes átomos neutros, y a átomos una y dos veces ionizados debido a que en este caso los fotones son más energéticos que en el caso de la línea 355 nm y se hace más eficiente la fotoionización. La energía de los fotones es de aproximadamente 4.7 eV. Nuevamente las especies moleculares están siendo disociadas o no se excitan las moléculas, dado que no se observan transiciones moleculares. Las transiciones atómicas están superpuestas en un fondo continuo que tiene su máximo en el segundo orden de difracción de la línea 266 nm (i.e. 532 nm).

Este espectro es muy complejo debido a que la longitud de onda utilizada es muy pequeña y ocasiona algunos problemas de difracción. Uno de los efectos que se produce corresponde al rango espectral libre. Este problema consiste en traslapes entre órdenes de difracción cercanos debido a la longitud de onda pequeña y de acuerdo a la ecuación de la rejilla se espera la aparición de líneas espectrales difractadas con el mismo ángulo del orden  $m$  correspondiente a distancias  $\lambda/m$ . En este caso se tiene luz difractada a ambos lados del segundo orden difractado a la distancia  $\lambda/2$ . Esto se puede observar de las imágenes que se encuentran a ambos lados del segundo orden de difracción 532 nm. Se observa una serie de cuatro líneas que va de 393 a 408 nm y otra serie idéntica que va de 659 a 674 nm y tienen su centro localizado a aproximadamente 133 nm del centro del segundo orden de difracción. Además estos espectros se extienden al siguiente orden difractado, en la **figura 5.4.1** se observa centrado en 931 nm y el opuesto se traslapa con la serie centrada en 665 nm.

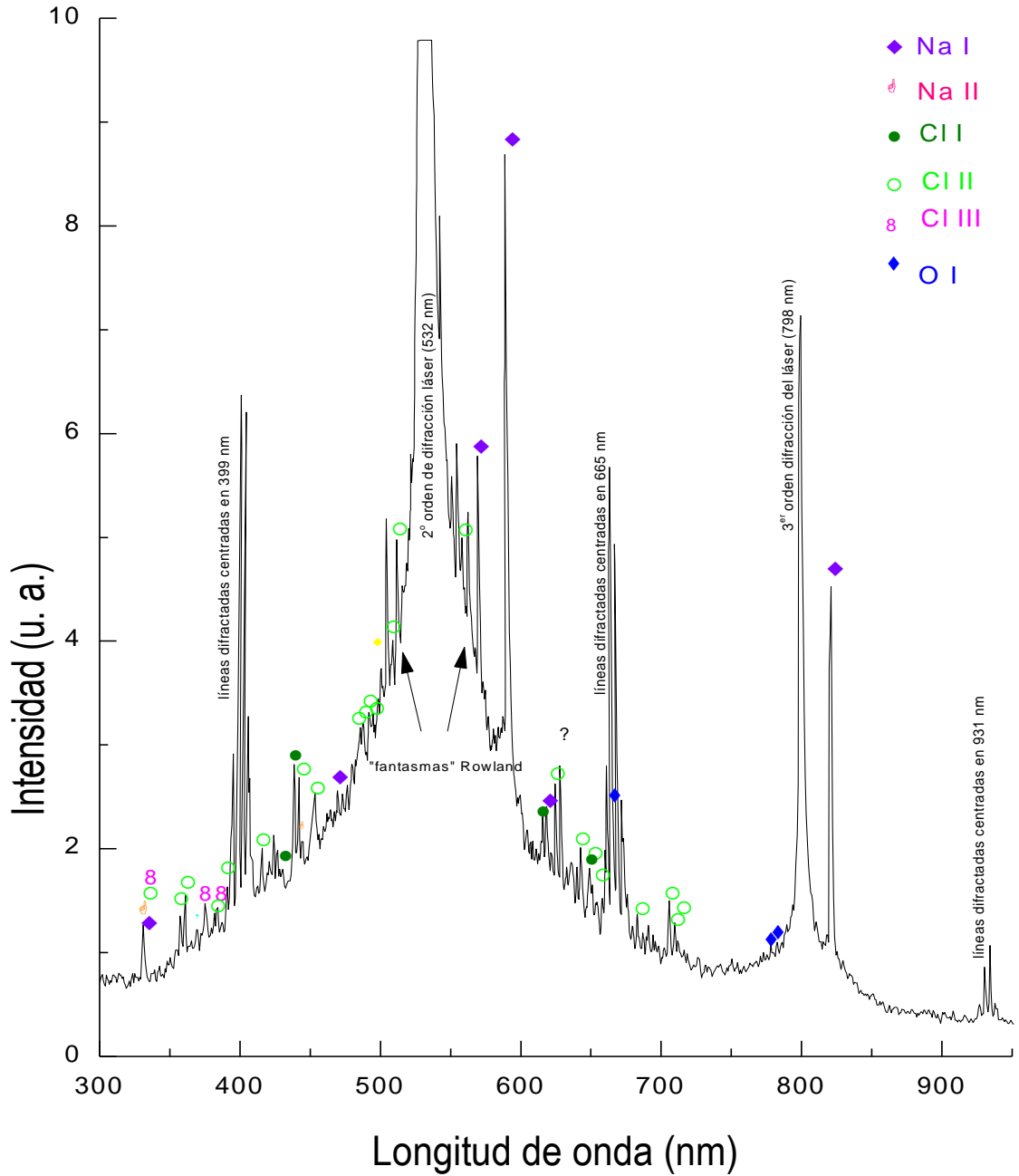
La intensidad del segundo orden 532 nm es mucho mayor que en el caso del segundo orden 710 nm para la línea de 355 nm. Esto se debe a que la luz es más energética y también a que los recubrimientos de los dispositivos de reflexión del espectrómetro aumentan su eficiencia a esta longitud de onda, dado que los espejos y la rejilla de reflexión son buenos reflectores en la región del UV, esto origina que las intensidades de las líneas sean mayores. Adicionalmente hace más evidentes los defectos de la rejilla de difracción y se observan imágenes falsas llamadas “fantasmas” producidas por variaciones periódicas en la posición o forma de las ranuras de la rejilla y por esparcimiento de plasmones de superficie. Estos “fantasmas” tienen la misma forma que el primer orden difractado. Su intensidad es proporcional a la del primer orden de difracción de la línea láser y depende linealmente con el ancho de la rendija de salida del espectrómetro [67].

Se observan “fantasmas” Rowland localizados simétricamente a ambos lados del segundo orden de difracción de la línea láser utilizada (532 nm), estos fantasmas siempre aparecen sobre la imagen del orden difractado como se puede observar en la **figura 5.4.1**.

En este caso también aparecen “fantasmas” Lyman y plasmones de superficie, situados también simétricamente alrededor del orden difractado correspondiente; normalmente aparecen retirados del orden difractado y se pueden confundir con líneas de transiciones reales. Sin embargo, pueden distinguirse por sus posiciones simétricas y forma.

Puesto que en este espectro existen muchos efectos de difracción, la identificación de las transiciones se realizó tomando en cuenta que no existiera otra línea simétrica al centro del primer segundo orden de difracción. 532 nm. También se tomó en cuenta la forma de las líneas, puesto que en

# Plasma NaCl (ablación 266 nm)



**Figura 5.4.1.** Espectro de emisión del plasma obtenido en el proceso de ablación de un blanco de NaCl con la línea de 266 nm del láser Nd<sup>3+</sup> :YAG.



algunas líneas “fantasmas” se puede notar la superposición de transiciones reales.

El espectro contiene transiciones electrónicas de Na I, Cl I, Cl II, Cl III, O I y O II. En este espectro se observa la presencia del cloro dos veces ionizado debido a que los fotones de excitación en este sistema son más energéticos que en el caso anterior (4.7 eV), ya que la longitud de onda de los fotones es menor. Nuevamente el mayor porcentaje de transiciones las tiene el Cl II con el 32% de las transiciones, se excitan más transiciones del Cl I que en ablación con 355 nm, tiene el 23% de transiciones y en igual porcentaje Na I, 10% corresponde al Cl III y el resto a O. El proceso de excitación del Na I también es mayor en este caso.

En 328.6 nm empieza una banda de aproximadamente 4.4 nm de ancho que aparentemente es la superposición de transiciones atómicas de Na I, NaII, Cl II y Cl III. En la línea 382.8 nm se observa una superposición de líneas de aproximadamente 3 nm de ancho que corresponden a Cl II (ver **tabla 5.3**). Existen dos líneas no identificadas la 629.8 y 690.0 nm y no corresponden a impurezas de la sal.

En general las intensidades relativas para cada especie no se cumplen, aun entre transiciones cercanas, como es el caso de los dobletes del sodio neutro.

Las transiciones del Cl I y Cl II que se obtienen por la excitación de la línea 266 nm en general son diferentes a las obtenidas en el caso de 355 nm, esto puede deberse a la diferencia de energías de los fotones de excitación. Por otro lado, para los otros átomos las transiciones obtenidas son las mismas en ambos casos.

La **tabla 5.3** muestra los resultados de las identificaciones de las líneas espectrales obtenidas para el plasma de NaCl con la línea 266 nm. En la tabla se encuentran las longitudes de onda obtenidas experimentalmente en orden creciente. Las intensidades relativas experimentales, obtenidas de la medición directa de las alturas de cada transición presente en el espectro, utilizando una escala de 1 a 100, el 100 corresponde a el punto de saturación del graficador. También se presentan en esta tabla las longitudes de onda reportadas en tablas estándar, la especie a la que corresponde, la transición y la intensidad relativa. Como las intensidades relativas varían dependiendo de la tabla utilizada, éstas están etiquetas con su referencia.

**Tabla 5.3**

Transiciones obtenidas de la espectroscopía del plasma de ablación del blanco NaCl en la línea 266 del láser Nd<sup>3+</sup>:YAG.

$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa exp.	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
330.3	10.8	330.2369	Na I	$3s^2S_{1/2} - 4p^2P^0_{3/2}$	1200 <sup>58</sup> , 19 <sup>60</sup>
		330.2978	Na I	$3s^2S_{1/2} - 4p^2P^0_{1/2}$	600 <sup>58</sup> , 18 <sup>60</sup>
356.8	12.9	356.7955	Cl II	$4p^3P_2 - 4d^3P^0_2$	- <sup>59</sup> , 20 <sup>60</sup>
360.3	11.9	360.3634	Cl II	$4p^3P_1 - 4d^3P^0_0$	- <sup>58</sup> , 10 <sup>60</sup>
		360.210	Cl III	$4s^4P_{5/2} - 4p^4D^0_{7/2}$	900 <sup>59</sup> , 9 <sup>60</sup>
372.1	9.1	372.045	Cl III	$4s^2P_{3/2} - 4p^2D^0_{5/2}$	800 <sup>59</sup> , 8 <sup>60</sup>
374.8	12.4	374.880	Cl III	$4s^2P_{1/2} - 4p^2D^0_{3/2}$	800 <sup>59</sup> , 8 <sup>60</sup>
381.5	11.4	381.8358	Cl II	$4p^3D_3 - 4d^3F^0_3$	- <sup>560</sup>
382.5	12.7	382.445	Cl III	$3d^2D_{5/2} - 4p^2P^0_{3/2}$	- <sup>59</sup> , 4 <sup>60</sup>

$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa exp.	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
382.8	11.6	382.759	Cl II	$4p\ ^3F_3 - 4d\ ^3G^0_4$ $4p\ ^3D_3 - 4d\ ^3D^0_2$ $3d\ ^1D^0_2 - 4p\ ^1F_3$ $4p\ ^3F_3 - 4d\ ^3G^0_3$	2800 <sup>58</sup>
		382.762			150 <sup>60</sup>
		382.9726			- <sup>59</sup>
		382.927			15 <sup>60</sup>
390.1	14.2	383.080	Cl II	$4p\ ^1F_3 - 4d\ ^3G^0_4$ $3d\ ^3D^0_1 - 4p\ ^1P_1$ $4p\ ^3D_2 - 4d\ ^2P^0_2$ $4p\ ^3F_3 - 4d\ ^3F^0_4$	15 <sup>60</sup>
		389.927			4 <sup>60</sup>
		390.112			4 <sup>60</sup>
		390.189			5 <sup>60</sup>
390.289	9 <sup>60</sup>				
391.0	10.9	391.196	O II		450 <sup>58</sup>
398.0	18.4	398.194	Cl II		15 <sup>60</sup>
426.8	15.7	427.0566	Cl II	$4p\ ^3F_3 - 5s\ ^3D^0_2$	- <sup>59</sup>
450.9	22.4				
466.4	3.9	466.4811	Na I	$3p\ ^2P^0_{1/2} - 6d\ ^2D_{3/2}$	120 <sup>58,59</sup>
466.8	6.2	466.8557	Na I	$3p\ ^2P^0_{3/2} - 6d\ ^2D_{3/2}$	200 <sup>59</sup>
		466.8559		$3p\ ^2P^0_{3/2} - 6d\ ^2D_{5/2}$	200 <sup>58,59</sup>
498.3	35.6	498.2808	Na I	$3p\ ^2P^0_{3/2} - 5d\ ^2D_{3/2}$	- <sup>60</sup>
		498.2813	Na I	$3p\ ^2P^0_{3/2} - 5d\ ^2D_{5/2}$	400 <sup>59</sup> , 2 <sup>60</sup>
502.7	51.9				
507.8	40.9	507.8267	Cl II	$4s\ ^3D^0_3 - 4p\ ^2D_3$	2600 <sup>58,59</sup> , 150 <sup>60</sup>
		489.152	Cl I	$4s\ ^2P_{3/2} - 5p\ ^4P^0_{3/2}$	- <sup>60</sup>
553.8	57.5	553.770	Cl III	$3p\ ^4S^0_{3/2} - 3p\ ^2D^0_{3/2}$	- <sup>60</sup>
556.7	47.0	556.8761	Cl II	$4p\ ^1D_2 - 5s\ ^1D^0_2$	- <sup>60</sup>
568.3	48.8	568.2633	Na I	$3p\ ^2P^0_{1/2} - 4d\ ^2D_{3/2}$	280 <sup>59</sup> , 52 <sup>60</sup>
568.9	59.5	568.8193	Na I	$3p\ ^2P^0_{3/2} - 4d\ ^2D_{3/2}$	70 <sup>59</sup> , 1 <sup>60</sup>
		568.8205	Na I	$3p\ ^2P^0_{3/2} - 4d\ ^2D_{5/2}$	560 <sup>59</sup> , 9 <sup>60</sup>
589.0	sat.	588.9950	Na I	$3s\ ^2S_{1/2} - 3p\ ^2P^0_{3/2}$	80000 <sup>59</sup> , 32 <sup>60</sup>
589.6	sat.	589.5924	Na I	$3s\ ^2S_{1/2} - 3p\ ^2P^0_{1/2}$	40000 <sup>59</sup> , 16 <sup>60</sup>
614.0	21.8	614.0245	Cl I	$4p\ ^4P^0_{5/2} - 5d\ ^4D_{7/2}$	200 <sup>58</sup> , 25 <sup>60</sup>
615.4	5.1	615.4225	Na I	$3p\ ^2P^0_{1/2} - 5s\ ^2S_{1/2}$	120 <sup>58,59</sup>
616.0	10.3	616.0747	Na I	$3p\ ^2P^0_{3/2} - 5s\ ^2S_{1/2}$	240 <sup>58,59</sup>

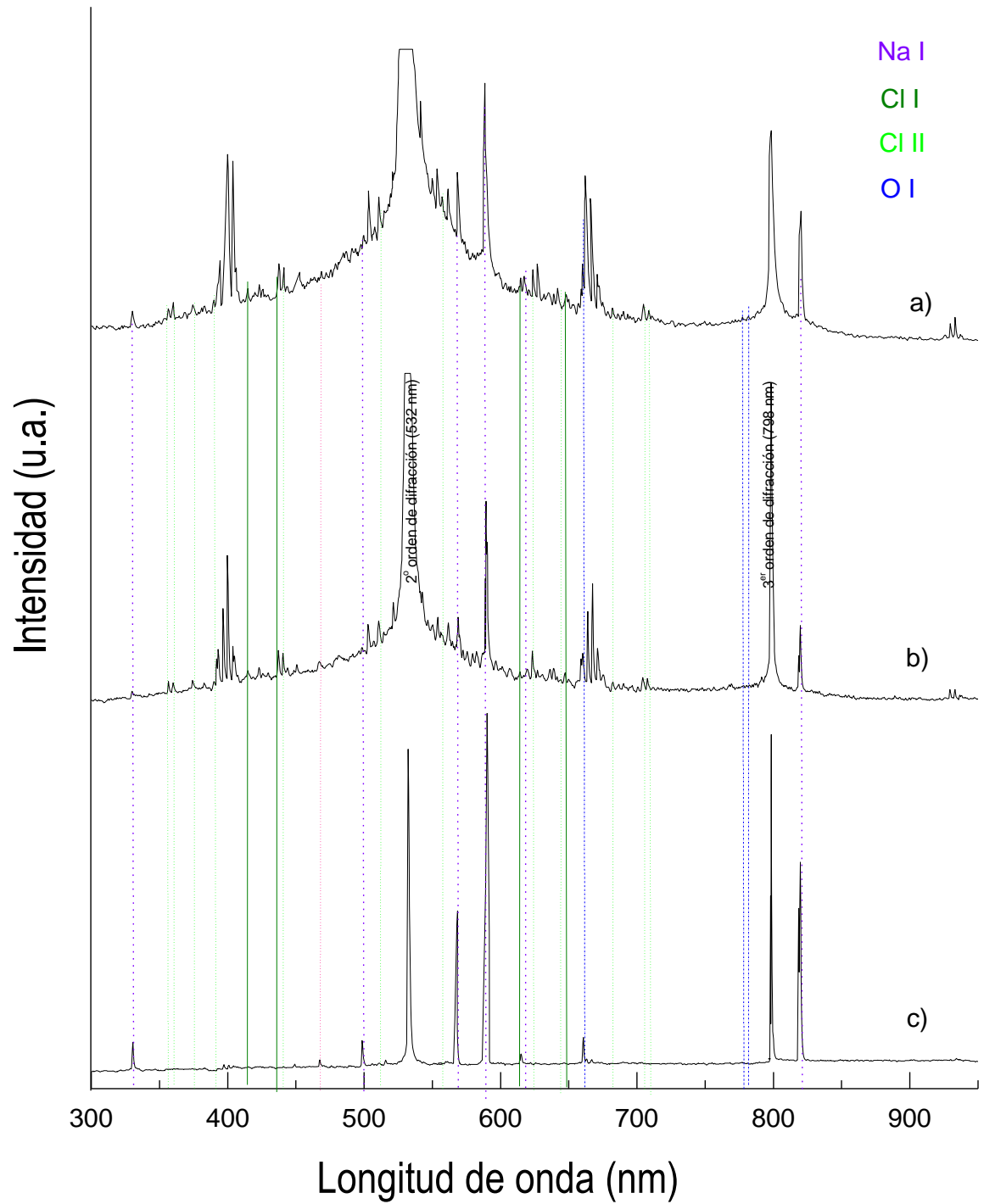
$\lambda$ experimental $\pm 0.1$ (nm)	intensidad relativa exp.	$\lambda$ reportada (nm)	Especie	Transición	Intensidad relativa reportada
616.5	21.6	616.538	Cl I	$4p^4D^0_{5/2} - 5d^2D_{3/2}$	$1^{60}$
628.0	21.8	628.020	Cl I		$5^{60}$
629.8	15.2				
636.9	16.0	636.798	Cl I	$4p^2D^0_{5/2} - 5d^2D_{3/2}$	$3^{60}$
639.7	17.0	639.866 639.940	Cl I Cl II	$4p^4D^0_{3/2} - 5d^4F_{9/2}$ $3d^3P^0_2 - 4p^3P_2$	$160^{58}, 20^{60}$ $^{59}, 10^{60}$
646.3	14.7	646.460 646.530	Cl I Cl II	$4p^4D^0_{3/2} - 5d^4F_{3/2}$ $4p^2D^0_{3/2} - 4d^4F_{3/2}$	$1^{60}$ $3^{60}$
647.9	14.5	647.807	Cl II	$3d^3G^0_4 - 4p^1F_3$	$2^{60}$
658.6	13.7				
660.5	5.1	660.491	O I		$80^{58,59}$
681.7	10.9	681.650	Cl I	$4p^4D^0_{1/2} - 5d^5D_{3/2}$	$2^{59}$
690.0	9.4				
703.8	11.7	703.630	Cl I	$4p^4P^0_{3/2} - 4d^4P_{5/2}$	$5^{60}$
705.7	9.4	705.825	Cl I	$4p^2S^0_{1/2} - 5d^4D_{1/2}$	$1^{60}$
777.3	7.7	777.109 777.194 777.417 777.534	Cl I O I O I O I		$650^{58}$ $870^{60}$ $810^{60}$ $750^{60}$
818.3	28.0	818.3255	Na I	$3p^2P^0_{1/2} - 3d^2D_{3/2}$	$4400^{59}, 5^{60}$
819.4	59.5	819.4790 819.4824	Na I	$3p^2P^0_{3/2} - 3d^2D_{3/2}$ $3p^2P^0_{3/2} - 3d^2D_{5/2}$	$800^{59}, 1^{60}$ $8800^{59}, 9^{60}$

### 5.4.2 Espectroscopía del plasma en función de la distancia al blanco

En esta sección se muestran tres espectros a diferentes distancias del blanco: sobre la superficie, a 1 y 3 mm de la superficie. La figura 5.4.2 muestra los tres espectros, sobre la superficie del blanco se tiene la máxima excitación de

todas las transiciones en general, ya sean átomos o iones (ver espectro a)) debido a la máxima densidad de partículas.

A la distancia de 1 mm del blanco las transiciones han disminuido en general y como siempre las que se mantienen más intensas corresponden al sodio neutro. El fondo continuo también disminuye su intensidad y ancho debido a la disminución en la intensidad de la luz correspondiente al láser por el alejamiento al punto de interacción. Lo mismo sucede con todas las líneas “fantasmas” cuya intensidad depende de la intensidad del primer orden de difracción, esto se puede observar en el espectro **b**). A diferencia del caso de 355 nm la recombinación y desexcitación se están realizando más rápido. Dado que la longitud de onda es menor el coeficiente de absorción IB es menor de acuerdo a la ecuación (4.1), razón por la cual las especies del plasma se excitan menos y adquieren poco momento haciendo menos rápida la expansión del plasma y favoreciendo el proceso de recombinación. Esto se puede observar de la comparación de las intensidades de las transiciones de los espectros **5.3.2 c**) a 5mm del blanco en 355 nm y **5.4.2 b**) a 1mm del blanco en 266 nm.



**Figura 5.4.2.** Espectro de emisión del plasma obtenido en el proceso de ablación de un blanco de NaCl en la línea 266 nm del láser Nd<sup>3+</sup>:YAG a diferentes distancias del blanco : a) cerca de la superficie; b) a 1 mm ; c) a 3 mm.

A 3 mm del blanco prácticamente todas las transiciones atómicas e iónicas han desaparecido, a excepción de las transiciones del sodio atómico y una del oxígeno como se puede observar en el espectro **5.4.2 c)**. Los efectos de difracción ya no se observan en esta zona. El espectro **c)** muestra un comportamiento parecido al del vapor en condiciones de presión de vapor 0.1 torr.

# **Capítulo 6**

## Conclusiones



## 6. Conclusiones

Las conclusiones particulares de la espectroscopía de los tres sistemas de NaCl se muestran en las siguientes tres secciones (6.1-6.3) y finalmente se presenta la conclusión general en la sección 6.4.

### 6.1 “Vapor” producido con NaCl

Los resultados obtenidos en la espectroscopía de emisión óptica del vapor de NaCl muestran que no existe evidencia de tener moléculas de NaCl en el vapor y la recombinación de la molécula no puede ser observada con este método. Este es el único sistema en el que se tienen transiciones moleculares que corresponden al H<sub>2</sub>O desorbida por la celda y contenida en la red cristalina de la sal. En este sistema es muy evidente la radiación de cuerpo negro debido a la contribución de la radiación emitida por la celda de cuarzo caliente. La energía cinética de los electrones de impacto sólo produce transiciones de átomos neutros y de la molécula de H<sub>2</sub>O (i.e. no se tienen especies ionizadas). No se observan transiciones de cloro y hasta el momento no se tiene una respuesta satisfactoria para este fenómeno. Aparentemente no se debe a la energía de los electrones de impacto, ni a la sección transversal del Cl, ni a los tiempos de transición y de colisión. Las especies excitadas en este sistema corresponden a Na I, He I (buffer), H I, O I y bandas correspondientes a las moléculas H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>.

La presión es un factor importante en la excitación de las especies, y en este trabajo sólo se logró tener una descripción cualitativa del fenómeno. A presiones bajas los electrones de impacto prácticamente no tienen interacción con las partículas del gas debido su alta energía y a la poca densidad de partículas del gas. En el intervalo de presiones de 0.1 a 12.0 torr la intensidad

de las transiciones aumenta monótonamente debido a la disminución de la energía de impacto de los electrones producida por el aumento en la presión. Aproximadamente a 12.0 torr de presión se obtiene la mayor intensidad de las transiciones.

Si se continúa aumentando la presión los electrones disminuyen más su energía y camino libre medio, por lo cual, disminuye el proceso de excitación que se ve reflejado en la disminución de la intensidad de las transiciones. Después de los 12.0 torr empieza la disminución en la intensidad de las transiciones y al rededor de los 100.0 torr el sistema ya no se excita.

## **6.2 Plasma de NaCl producido con la línea 355 nm del láser**

En este plasma se obtienen transiciones de átomos neutros y átomos una vez ionizados debido a la presencia de campos magnéticos más intensos y a la alta energía de los fotones de impacto. No se observan transiciones de especies moleculares. Aparentemente la molécula de NaCl se disocia por la presencia del campo electromagnético intenso al que se somete. No se observa la presencia de la molécula de H<sub>2</sub>O en el plasma, aparentemente también se está disociando o bien no se excita. Están presentes transiciones del O producto de la disociación del H<sub>2</sub>O y/o por la presencia de gases residuales. En este caso si se produce la excitación del Cl y la ionización de este debido a los campos electromagnéticos intensos a los que se somete el plasma. Esto se puede observar del porcentaje relativo entre transiciones de cada especie. El 37 % de las transiciones pertenecen al ion Cl II, con aproximadamente el 18% cada uno están NaI, Na II, Cl I y el resto son transiciones de O e H.

A medida que el plasma se aleja del blanco disminuye el fondo Bremsstrahlung inverso mostrando el enfriamiento del plasma. La intensidad de las transiciones de las especies iónicas disminuye debido a la disminución en la densidad de partículas, desexcitación y recombinación de iones con electrones libres que en esta zona. Simultáneamente aumenta la intensidad de las transiciones del Na I y el O I. A la distancia de 5 mm del blanco las transiciones más intensas corresponden al Na I y las transiciones de las otras especies neutras disminuyen en esta zona. Aún se observan algunas transiciones de especies ionizadas que no se han recombinado con los electrones libres que se han alejado y la recombinación no se logra debido a que el proceso requiere condiciones de momentos pequeños para los iones y los electrones libres o a una mayor densidad de plasma.

### **6.3 Plasma de NaCl producido con la línea 266 nm del láser**

En este plasma se obtuvieron especies doblemente ionizadas debido a la mayor energía de los fotones. Se obtuvieron transiciones electrónicas de Na I, Cl I, Cl II, Cl III, O I y O II. En este caso se observa la presencia del cloro dos veces ionizado debido a los campos electromagnéticos intensos y a la energía de los fotones que en este caso son más energéticos que los de 355 nm. Se observa que el proceso de ionización del cloro es mucho más eficiente que en caso del plasma generado con la línea 355 nm. El 32% de las transiciones corresponden al Cl II, el 23% de transiciones de Cl I y en igual porcentaje Na I, 10% corresponde al Cl III y el resto a O. El proceso de excitación del Na I también es mayor en este caso.

Las transiciones del Cl I y Cl II que se obtienen por la excitación de la línea 266 nm en general son diferentes a las obtenidas en el caso de la línea

355 nm, esto puede deberse a la diferencia de energías de los fotones de excitación. Por otro lado, para los otros átomos se excitan exactamente las mismas transiciones.

En general las especies ionizadas van disminuyendo conforme se alejan del blanco. En la zona sobre la superficie del blanco se obtiene la máxima intensidad de las líneas en general debido a la alta densidad de partículas. A la distancia de 1 mm del blanco las transiciones han disminuido bastante a diferencia del plasma producido con la línea de 355 nm. La recombinación y desexcitación se están realizando más rápido, debido a la mayor densidad y choques entre partículas que favorece el proceso de recombinación. Esto se debe a que el plasma absorbe menos radiación a longitudes cortas.

A 3 mm del blanco prácticamente todas las transiciones han desaparecido, a excepción de las transiciones del sodio atómico y una del oxígeno. El sistema muestra un comportamiento parecido al del vapor en condiciones de presión de vapor 0.1 torr. Finalmente, solo se observan transiciones que corresponden al sodio neutro y los dos órdenes de difracción de la línea láser.

#### **6.4 Comparación de especies obtenidas en los tres diferentes sistemas del NaCl**

Los espectros considerados son: el espectro del vapor de NaCl excitado por impacto electrónico a 700 °C y 12 torr de presión, el plasma de NaCl obtenido sobre la superficie del blanco con la línea de 355 nm del láser y el plasma de NaCl obtenido sobre la superficie del blanco con la línea de 266 nm del láser.

En general el comportamiento de los tres sistemas es el esperado de acuerdo a las energías de interacción con cada uno de ellos. En el caso del vapor se excitan sólo especies atómicas neutras. Para el caso de ablación, donde se tienen campos electromagnéticos intensos, se obtienen especies ionizadas y dependiendo de la longitud de onda de los fotones, la ionización puede ser sencilla o doble. La **tabla 6.1** muestra tipo de especies excitadas en cada sistema.

**Tabla 6.1** Población de especies presentes en los tres sistemas de NaCl.

	“Vapor”	Plasma (355 nm)	Plasma (266 nm)
Na I	✓	✓	✓
Na II	-	✓	-
Cl I	-	✓	✓
Cl II	-	✓	✓
Cl III	-	-	✓
O I	✓	✓	✓
O II	-	✓	-
H I	✓	-	-
He I	✓	-	-
H <sub>2</sub> O	✓	-	-
O <sub>2</sub>	✓	-	-

Las conclusiones más generales son: en los tres sistemas se excita el Na I y tiene generalmente las transiciones más intensas debido a su estructura atómica que produce que los estados más energéticos decaigan a su transición principal (líneas D) y a su gran sección transversa y bajo potencial de

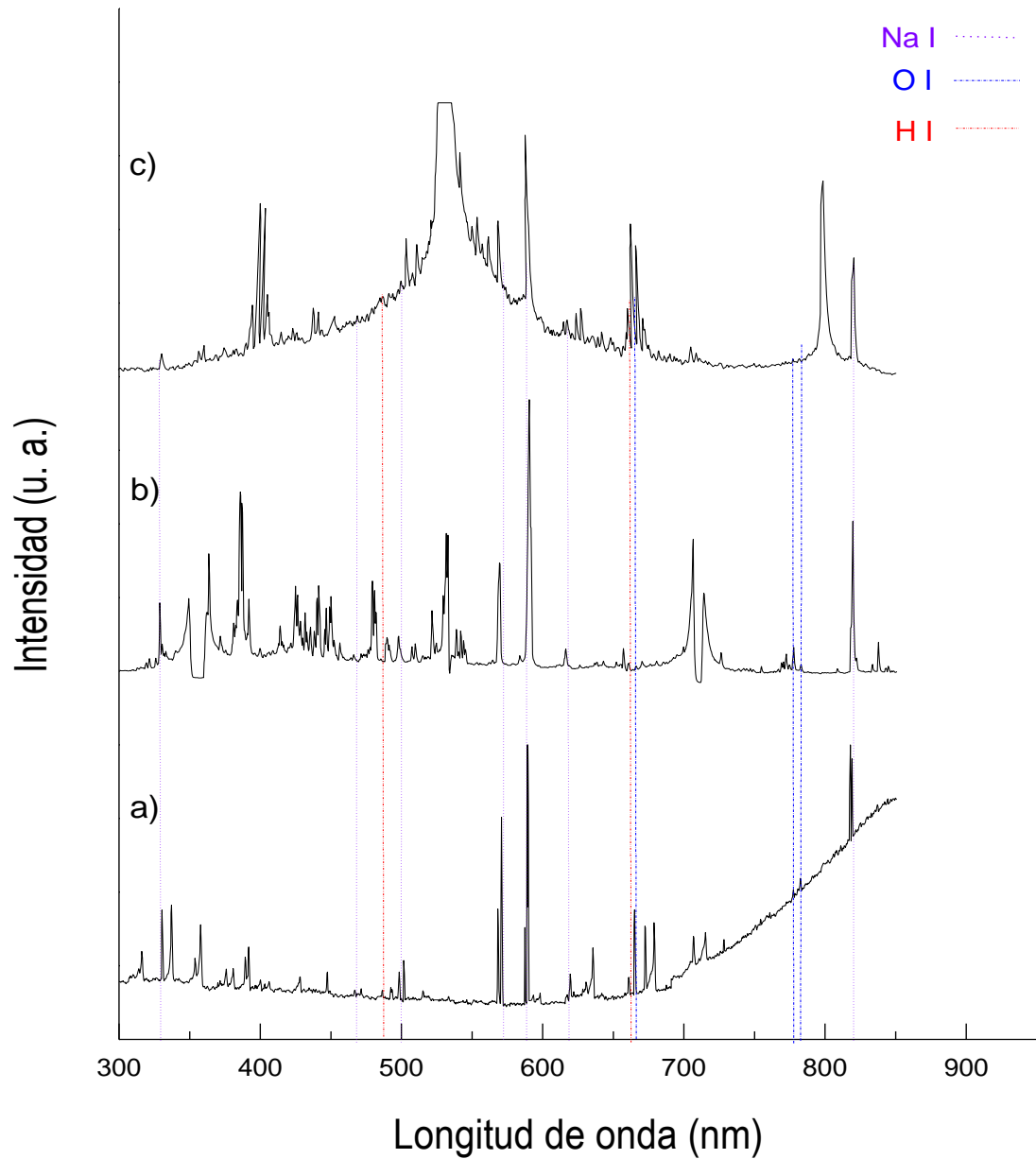
ionización. Lo anterior se puede verificar de los espectros del vapor a 750 ° C y 0.1 torr donde sólo se observan transiciones del Na I sobre el fondo de radiación de cuerpo negro. En el espectro de ablación con la línea 355 nm a 5 mm del blanco las transiciones más intensas corresponden al sodio. En el espectro de ablación con la línea 266 nm a 3 mm del blanco solamente sobreviven las transiciones del Na I y las líneas del láser.

En los tres sistemas están presentes transiciones del O I debido en parte a los gases residuales y al agua desorbida por los sistemas de vacío y/o al agua capturada por la sal en el proceso de crecimiento de los cristales y en la fabricación de la pastilla. Para los dos casos de ablación la molécula de H<sub>2</sub>O se disocia o no se excita y únicamente para el vapor se presenta la excitación de la molécula. No hay evidencia de la presencia de la molécula de NaCl en ningún caso.

Para eliminar el agua en los sistemas de vacío es necesario un buen horneado de todo el sistema. La cámara de ablación y la celda contenedora de los vapores de NaCl contienen partes de aluminio que absorben una buena cantidad de agua. Por el momento no se ha cuantificado el agua contenida en los sistemas, cuanta corresponde al sistema de vacío, y tampoco cuanta está contenida en la red del cristal o superficial a la pastilla de NaCl (en el caso de ablación).

No se observan excitaciones del Cl en el “vapor”. En los dos plasmas se observan transiciones del Cl I y Cl II. Particularmente el Cl presenta diferentes transiciones dependiendo de la longitud de onda del haz de ablación. La comparación de espectros se muestra en la **figura 6.1**. Solamente están marcadas las transiciones de los átomos Na I, H I y O I.

## Comparación de espectros



**Figura 6.1.** Comparación de espectros: a) Vapor de NaCl a 700 °C, Plasma de ablación con la línea 355 nm sobre la superficie del blanco y Plasma de ablación con la línea 266 nm sobre la superficie del blanco.

En este trabajo se logró implementar la celda de cuarzo para realizar la espectroscopía de emisión óptica de vapores de halogenuros alcalinos, aun cuando quedan pendientes algunas modificaciones con relación a los electrodos. Una de las principales ventajas de este horno consiste en poder producir y estudiar vapores de halogenuros alcalinos a temperaturas relativamente bajas. La reducción en la temperatura es de aproximadamente un 25% con relación a la temperatura de evaporación de la sal. En la literatura los hornos con los que se generan vapores de halogenuros alcalinos trabajan a temperaturas alrededor de la temperatura de evaporación. Sus principales desventajas son el gradiente de temperatura del vapor dentro de la celda y el esfuerzo mecánico sobre el tubo base de la celda debido al peso de las tapas.

Cabe mencionar que es la primera vez que se realiza un estudio en plasmas de NaCl generados por descargas y por ablación láser.

Para la ablación láser de NaCl se tiene que el tipo de blanco utilizado, monocristal o pastilla, no tiene ningún efecto en las especies obtenidas, excitación y densidad.

Durante la producción de los plasmas por PLD se realizó el depósito de películas delgadas de NaCl, y aún cuando no es parte central de este trabajo, también es parte importante de los logros obtenidos y es importante mencionarlo.

Se logró depositar capas delgadas de NaCl sobre sustratos de vidrio y silicio, la caracterización muestra que las capas depositadas sobre vidrio crecen altamente orientadas, mientras que las capas depositadas sobre silicio son policristalinas. Los defectos de las capas dependen por un lado del sustrato y por otro de la longitud de onda del haz incidente. Con relación a la dependencia de los defectos con la longitud de onda del haz, es posible



continuar este estudio al relacionar la caracterización de las capas con la espectroscopía obtenida de los plasmas. Un dato interesante para realizar el análisis es el hecho de que el Cl es la única especie que tiene diferente comportamiento con el cambio de la longitud de onda del haz.

**Apéndices**

**y**

**Referencias**

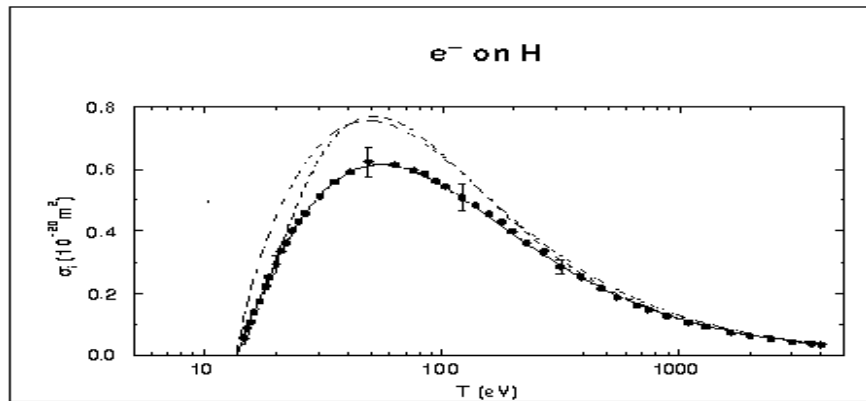
## Apéndice A

### Sección transversal de impacto electrónico para H, He y H<sub>2</sub>O

Se muestran gráficos del comportamiento de la sección transversal de impacto electrónico como función de la energía del electrón obtenidos de una base de datos del NIST (National Institute of Standards and Technology) [71].

La sección transversal de ionización por impacto electrónico es obtenida con la teoría Binary-Encounter-Bethe (BEB) [72]. Esta teoría consiste en una fórmula analítica para la sección transversal total de ionización obtenida de la suma de las secciones transversales para cada orbital (atómico o molecular). El cálculo requiere del conocimiento de valores de constantes orbitales como, la energía de enlace, la energía cinética orbital y el número de ocupación del electrón para cada orbital. También es necesario conocer la función de onda del estado base del blanco (átomo o molécula) [72-74].

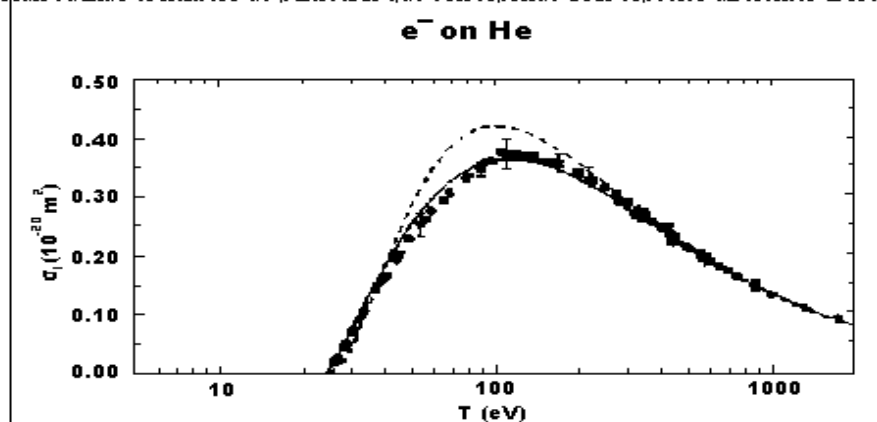
Las figuras A.1, A.2 y A.3, muestran tres gráficos de secciones transversales de impacto para H I, He I y H<sub>2</sub>O respectivamente. Las líneas continuas son el resultado del cálculo y se muestra la comparación con datos experimentales.



Symbol	Data
—	BEB (Q = 0.5668)
---	M. Gryzinski, Phys. Rev. 138, A322 (1965); 138, A336 (1966)
- . -	S. M. Younger, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 26, 329 (1981)
●	M. B. Shah, D. S. Elliott and H. B. Gilbody, J. Phys. B 20, 3501 (1987)

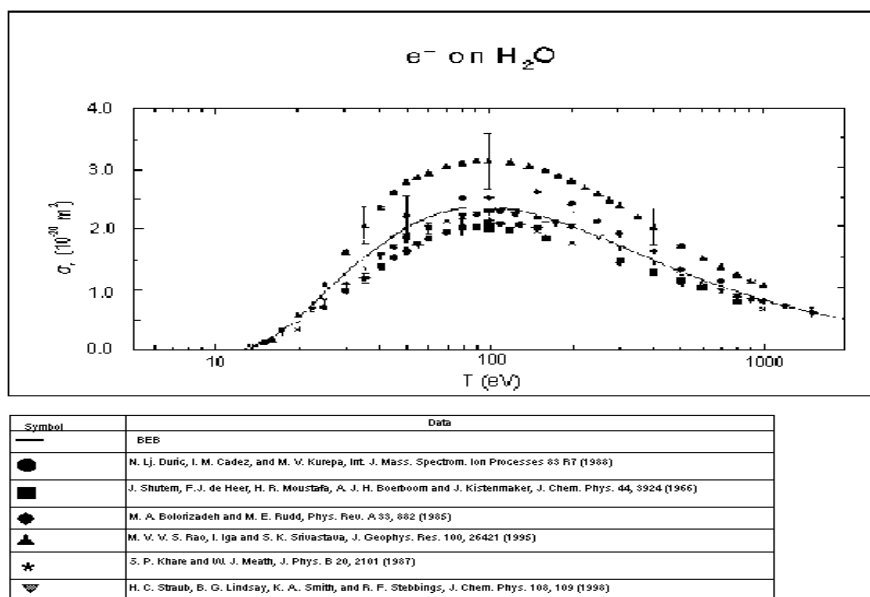
Figura A.1 Sección transversal de ionización por impacto electrónico del H I.

Aún cuando el número de partículas que corresponde a las especies diferentes al He



Symbol	Data
—	BEB (Q = 0.8841)
---	S. M. Younger, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 26, 396 (1981)
●	M. B. Shah, D. S. Elliott, P. McCallion, and H. B. Gilbody, J. Phys. B 21, 2751 (1981)
■	R. G. Montague, M. F. A. Harrison, and A. C. H. Smith, J. Phys. B 17, 3295 (1984)

Figura A.2 Sección transversal de ionización por impacto electrónico del He I.



**Figura A.3** Sección transversal de ionización por impacto electrónico del H<sub>2</sub>O.

En general, los datos experimentales con los que se comparan los resultados de la aproximación B.E.B. son a presión constante de alto vacío. Las secciones transversales del H<sub>2</sub>O se midieron a una presión de  $4 \times 10^{-6}$  Torr [75]. Cabe mencionar que en el caso de las moléculas es importante tomar en cuenta la estructura de la molécula, este dato puede modificar la localización del máximo en la curva de secciones transversales en función de la energía del electrón, pero definitivamente no el orden del tamaño de la sección [76].

Cabe mencionar que las secciones transversales para el He aumentan aproximadamente un orden de magnitud al aumentar la presión seis ordenes de magnitud, a la presión de 1 torr la sección transversal toma valores entre  $2$  y  $5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , y para el H el intervalo es de  $2$  a  $14 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , entre uno y dos órdenes de magnitud mayor [77].

## Apéndice B

### Limpieza de la celda de cuarzo para generar vapor de halogenuros alcalinos

En este apéndice se hace una descripción detallada del proceso de limpieza de la celda de cuarzo, para que cualquier persona pueda realizar su limpieza.

El cuarzo es un material amorfo, resultado de un tratamiento a altas temperaturas de  $\text{SiO}_2$ . Se encuentra entre los vidrios de mayor resistencia química, es insoluble a casi todos los ácidos. Es corroído por el ácido fosfórico a temperaturas mayores a  $150^\circ\text{C}$  y por ácido fluorhídrico a cualquier temperatura. Las bases fuertes como la sosa y potasa forman silicatos al reaccionar con sílice [49,68]. A temperatura ambiente el cuarzo es resistente al  $\text{NaCl}$  en cualquier concentración, pero el cloruro de sodio fundido y a temperaturas del orden de  $900^\circ\text{C}$  corroe al cuarzo a razón de  $3 \text{ g/m}^2$  [69].

Tomando en cuenta la resistencia química del cuarzo y los materiales que son evaporados dentro de la celda se realizó el siguiente procedimiento de limpieza de la celda.

Una vez que se ha terminado de evaporar la sal, apagar la fuente de alto voltaje y desconectar los electrodos. Apagar la mufla y esperar el enfriado de la celda hasta llegar a temperatura ambiente. Desconectar el sensor pirani y la bomba de vacío. Sacar la celda de la mufla y proceder de la siguiente forma:

1. Desmontar las tapas metálicas del tubo base.
2. Lavar el tubo y las piezas metálicas con agua destilada.
3. Las tapas metálicas son las zonas más frías del horno, por lo que generalmente su limpieza es muy rápida. Se lavan con jabón para material de laboratorio y una escobilla, posteriormente se enjuagan varias veces con agua destilada.

4. Los residuos de sal en el tubo de cuarzo se eliminan con ácido acético al 50%. Si la sal depositada no se elimina con éste lavado se puede humidificar. El tiempo de humidificación puede variar dependiendo del deposito. El ácido acético no corroe a los electrodos, sin embargo, en presencia de agua los oxida; por lo que es recomendable que el tiempo de humidificación no exceda 2 horas [70].

5. Para limpiar otro tipo de residuos como los originados por el desgaste de los electrodos y la hidratación de la sal se recomienda hacer una mezcla de ácido fluorhídrico al 20 %. Con el ácido fluorhídrico se puede humidificar por un tiempo menor a 30 minutos. El ácido fluorhídrico no sólo corroe al cuarzo sino también a los electrodos, por lo que se debe tener precaución [69]. La mezcla y la limpieza se deben realizar en la campana de extracción usando guantes y bata. Los desechos deben vertirse en un frasco oscuro etiquetado.

6. Después del lavado con los ácidos se lava varias veces con agua destilada en abundancia.

7. Si las piezas parecen tener residuos de tipo grasoso se lava con jabón para material de laboratorio y se enjuaga con agua destilada aproximadamente 10 veces.

8. Finalmente se lavan las piezas con acetona, se escurren y se deja que se evapore la acetona conjuntamente con el agua.

9. Se arma la celda y se coloca dentro de la mufla a 200°C y se le hace vacío mecánico para eliminar la humedad superficial en las paredes interiores de la celda. Se debe usar sólo la bomba mecánica hasta alcanzar una presión del orden de  $10^{-3}$  torr. Después que se ha alcanzado esta presión se puede proceder a encender la bomba difusora. Se debe verificar perfectamente que

la celda no contenga residuos de agua, antes de encender la difusora, debido a que el aceite de la difusora se degrada con el agua [50].



## Apéndice C

### Síntesis y caracterización de capas delgadas de NaCl

Durante la obtención de los espectros de emisión óptica del plasma generado por ablación se sintetizaron capas delgadas de NaCl sobre sustratos de vidrio y silicio. En este apéndice se resumen los resultados obtenidos de la caracterización que se les realizó a las capas y las conclusiones obtenidas de la caracterización.

En el experimento se utilizaron dos tipos de blancos. Uno de los blancos consistió en un monocristal y el otro fue una pastilla de NaCl, como se mencionó en la sección 4.2.1. Una de las conclusiones obtenidas fue que el tipo de blanco utilizado en el crecimiento de las capas no tiene mucha influencia sobre las características de las mismas.

Por otro lado, se observó que la estructura de la capa depende del sustrato, la caracterización por difracción de rayos X mostró que las capas depositadas sobre el sustrato de vidrio crecen orientadas en la dirección del plano (100), mientras que el crecimiento de las capas depositadas sobre silicio muestra una estructura policristalina.

Con relación a la morfología superficial de las capas, el análisis por microscopía electrónica de barrido mostró que las capas crecidas sobre vidrio tienen una superficie lisa con partículas cúbicas dispersadas. El tamaño de las partículas está contenido en un intervalo de aproximadamente 400 a 800 nm. Las capas depositadas sobre silicio mostraron una superficie más irregular que las depositadas sobre vidrio. La composición se estudió por espectrometría de rayos X dispersados, mostrando que tanto las capas, como las partículas dispersadas corresponden a NaCl con presencia de humedad.

La ablación se realizó con diferentes longitudes de onda (266, 355 y 1064 nm) del láser, el análisis de temoluminiscencia mostró que el número de defectos presentes en las capas puede ser función de la longitud del haz incidente. Los defectos dependen de la variación de la cantidad de material ablacionado y de su grado de excitación.

Las conclusiones son que las capas depositadas sobre vidrio son cristalinas y crecen altamente orientadas, mientras que las capas crecidas sobre silicio son policristalinas. Los defectos inducidos en las capas dependen del sustrato y de la longitud de onda del haz incidente [78]. Una copia del artículo se anexa con este trabajo.

## Referencias

- [1] Sam Epstein, *Chemical analysis by emission spectroscopy*, Franklin publishing company, inc. (1977).
- [2] G. M. Barrow, *The structure of Molecules*, Reverté (1967).
- [3] J. E. Crooks, *The spectrum in chemistry*, Academic Press (1978).
- [4] Artur Beiser, *Concepts of Modern Physics*, segunda edición, McGraw-Hill (1989).
- [5] Orazio Svelto, *Principles of laser*, Plenum Press, New York (1976).
- [6] U. Barjenbruch, S. Fölsch and M. Henzler, *Surf. Sci.*, **211/212**, 749-758 (1989).
- [7] M. Szymonski, J. Kolodziej, P. Piatkowski, Z. Korecki, Z. Postawa, N. Itoh, *Appl. Surf. Sci.* **100/101**, 102-106 (1993).
- [8] C. Shwennicke, J. Schimmelpfenning, H. Pfnür, *Phys. Rev.* **B 48**, 57-66 (1993).
- [9] S. Fölsch, U. Barjenbruch and M. Henzler, *Thin Solid Films* **172**, 123-132 (1989).
- [10] L. Earl Boyd and R. Herm Ronald, *J. Chem. Phys* **60**, 4568-4578 (1974).
- [11] L. Vuskocic, M. Zuo, G. F. Shen, B. Stumpf and B. Bederson, *Phys. Rev.* **A40**, 133-147 (1989).
- [12] H. Skenderovic, T. Ban and G. Pichler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 396-404 (2000).
- [13] H. Conrads and M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 441-454 (2000).
- [14] R. L. Davies, *Handbook of Chemistry and Physics* CRC (1994).
- [15] R. H. Perry, Green D. W. Editores, *Perry Manual del Ingeniero Químico*, Tomo I, sexta edición, McGraw-Hill (1992).

- [16] M. J. Karapetiants y S. I. Drakin, *Estructura de la sustancia*, Editorial Mir (1974).
- [17] H. G. Kuhn, *Atomic Spectra*. Segunda edición, Academic Press Inc (1969).
- [18] D. Cruz-Garritz, J. A. Chamizo y A. Garritz, *Estructura Atómica*, Adisson-Wesley, impresión con correcciones (1991).
- [19] J. Morcillo Rubio y J. M. Orza Segade, *Espectroscopia, estructura y espectros atómicos*, Primera edición, Editorial Alhambra (1972).
- [20] D. Ebbing Darrell, *General Chemistry*, Cuarta edición, Houghton Mifflin Company (1993).
- [21] Uno Kask, *Química- Estructura y Cambios de la Materia*, Barnes & Noble, Inc. (1973).
- [22] John W. Moore, William G. Davies, y Ronald W. Collins, *Chemistry*, Primera edición, McGraw-Hill (1978).
- [23] Charles A. Wert y Robb M. Thomson, *Physics of solids*, McGraw-Hill (1964).
- [24] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall (1991).
- [25] D. M. Adams, *Inorganic Solids*, John Wiley & Sons (1974).
- [26] Charles Kittel, *Solid State Physics*, cuarta edición, John Wiley & Sons (1976).
- [27] C. F. Bruwn, *The Physics of Solids*, W. A. Benjamin, Inc. New York (1970).
- [28] J. E. Eby, K. J. Teegarden, y D.B. Dutton, *Phys. Rev.* **116**, 1099 (1959).
- [29] J. Maya, *IEEE J. Quantum Electron*, vol. QE-15 (7), 579-594 (1979).
- [30] P. Davidovits, and D. C. Broadhead, *J. Chem. Phys.* **46**, 2968 (1967).

- [31] S. R. La Paglja, *Introductory Quantumm Chemistry*, Harper & Row, publishers New York (1971).
- [32] B. E. Cherrington, *Gaseus Electronics and Gas Lasers*, Pergamon Press (1979)
- [33] R. L. Davies, *Handbook of Chemistry and Physics* CRC (1994).
- [34] A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, IFI/Plenum, New York (1968).
- [35] N. St. J. Braithwaite, *Plama Sourses Sci. Technol*, **9** 517-527 (2000).
- [36] D. Cruz-Garritz, J. A. Chamizo y A. Garritz, *Estructura Atómica*, Adisson-Wesley, impresión con correcciones (1991).
- [37] H. Bloom, J. W. Hastie and J. D. Morrison, *J. Phys. Chem.*, **72**,8,3041 (1962).
- [38] M. J. Malliavin and C. Coudray, *J. Chem. Phys.*, **106** (6), 2323 (1997).
- [39] M. W. Zemansky y R. H. Dittman, *Calor y Termodinámica*, McGraw-Hill (1985).
- [40] Bruno H. Zimm and Joseph E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **12**,9, 362 (1944).
- [41] R. S. Berry, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **20**, 357 (1969).
- [42] F. W. Sears y G. L. Saliner, *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics*, 3° edición, Addison-Wesley (1986).
- [43] A. Shadowitz, *The Electromagnatic Field*, McGraw-Hil Kogakunga (1975).
- [44] G. C. Tyrrel, L. G. Coccia, T. H. York and I. W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* **96-98** 227 (1996).
- [45] L. Ponce, M. Fernández-Guasti, E. Jiménez y E. Haro-Poniatowski, *Revista Mexicana de Física*, **4**, 798 (1994).

- [46] L. Escobar-Alarcón, *Ablación láser de óxidos: Síntesis y caracterización de películas delgadas* (Tesis de Doctorado), Facultad de Química UAEM, 1999.
- [47] S. Amoruso, R. Bruzzese, N Spinelli and R. Velotta, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, R131-R 172 (1999).
- [48] R. Diamant, *Depósito de Capas Delgadas por Ablación con Láser Pulsado* (Tesis de Maestría), UAM-I, 1998.
- [49] Catalog QS-1010, Laboratory products, Quartz Scientific (1995).
- [50] *Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica*, Vol. III, Balmes-Barcelona (1970).
- [51] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Thechnology*, 3° Edición, Vol. 7, John Willey & Sons (1979).
- [52] E. L. Wheeler, *Scientific Glassblowing*, Interscience Publisher.
- [53] L. G. Carpenter, *Vacuum Technology An introduction*, Second Edition, Adam Hilger Ltd (1983).
- [54] Erich Rabald, *Corrosion Guide*, second edition, Elsevier Publishing Company (1968).
- [55] Ph. D. Gerhard Lewin, and S. A. Aguilar, *Fundamentos de la ciencia y técnica del vacío*, Ediciones Madrid ( 1972).
- [56] L. Holland, W. Steckelmacher y J. Yarwood, *Vacuum Manual*, E. & F. N. Spon London (1974).
- [57] L. Ponce, Obtención de capas delgadas por evaporación láser (Tesis de Doctorado), Universidad de la Habana (1995).
- [58] Davies R. L., *Handbook of Chemistry and Physics* CRC (1994).
- [59] NIST (National Institute of Estándar and Technology), Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>.

- [60] A. R. Striganov and N. S. Sventitskii ; *Tables of Spectral Lines Neutral and Ionized Atoms*, IFI/Plenum Data Corporation, New York (1968) .
- [61] *The identification of Molecular Spectra*, R.W. B. Pearse and A. G. Gaydon, 4ª Edición, Chapman and Hall (London), John Wiley & Sons. NY (1976).
- [62] Charles A. Wert y Robb M. Thomson, *Physics of solids*, McGraw-Hill (1964).
- [63] Uno Kask, *Química- Estructura y Cambios de la Materia*, Barnes & Noble, Inc. (1973).
- [64] D. Wang, y J. Z. H. Zhang, , *J. Chem. Phys.*, **108**, 10027-10032 (1998).
- [65] R. Kelly y A. Miotelo, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons (1994).
- [66] N. St J. Braithwaite, *Plasma Sources Sci. Technol*, **9**, 517-527 (2000).
- [67] M. C. Hutley, *Diffraction Gratings*, Academic Press Inc. (London 1982).
- [68] *Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica*, Vol. III, Balmes-Barcelona (1970).
- [69] Rabald Erich, *Corrosion Guide*, second edition, Elsevier Publishing Company (1968).
- [70] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Thechnology*, 3º Edición, Vol. 7, John Willey & Sons (1979).
- [71] Electron impact Ionization Cross Section, dirección web: [Physics.nist.gov/cgi-bin/Ionization](http://Physics.nist.gov/cgi-bin/Ionization)
- [72] Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50**, 3954 (1994).
- [73] W.Hwang, Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *J. Chem. Phys.* **104**, 2956 (1996)
- [74] Y.-K. Kim, W.Hwang, N. M. Weinderger, M. A. Ali and M. E. Rudd, *J. Chem. Phys.* **106**, 1026 (1997).

- [75] H. C. Straub, B. G. Lindsay, K. A. Smith, and R. F. Stebbing, *J Chem, Phys.*, **108**, 109 (1998).
- [76] El-Zein, A.A.A., Brunger, M. J. and Newwell, W. R., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 5033-5044 (2000).
- [77] Condon E. U. and Odishaw H., *Handbook of Physics*, McGraw-Hill, cap.10 (1967).
- [78] A. Arrieta, S. Mera, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, R. Sosa, L. Escobar-Alarcón, A. F. Muñoz, E. Haro-Poniatowski, , *Appl. Phys. A (Materials Science & Processing)*, **69**, S491, (1999).





Casa abierta al tiempo

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

## UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

ESPECTROSCOPIA OPTICA  
DE VAPOR Y PLASMA  
PRODUCIDOS CON NaCl

En México, D.F. se presentaron a las 11:30 horas del día 11 del mes de **DICIEMBRE** del año **2001** en la Unidad **IZTAPALAPA** de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ;  
DR. LUIS ESCOBAR ALARCON Y  
DR. MANUEL FERNANDEZ GUSTI

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de

Maestra en: **CIENCIAS ( FISICA )**



**ALMA MIREYA ARRIETA CASTAÑEDA**

se presentó una comunicación de resultados, cuya denominación al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

**ALMA MIREYA ARRIETA CASTAÑEDA**  
FIRMA DE LA INTERESADA

aprobarla

REVISO

**LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT**  
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

VISTO BUENO

**DRA. MARIA JOSE ARROYO PANIAGUA**  
DIRECTORA DE DIVISION

PRESIDENTE

**DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ**

VOCAL

**DR. LUIS ESCOBAR ALARCON**

SECRETARIO

**DR. MANUEL FERNANDEZ GUSTI**