



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

**DISEÑO DE UNA CAVIDAD ÓPTICA, MONOLÍTICA Y ATÉRMICA
PARA LA DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE GASES TRAZA EN LA
MANUFACTURA DE MATERIALES**

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ADRIANA MILENA LOZANO FONTALVO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ANTONIO MARCELO JUÁREZ REYES
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JOSÉ JIMÉNEZ MIER Y TERÁN
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO DE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Diseño de una cavidad óptica, monolítica y atérmica para la detección y cuantificación de gases traza en la manufactura de materiales

Instituto de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Autónoma de México

Adriana Milena Lozano Fontalvo

Resumen

La detección y cuantificación de especies gaseosas en concentraciones muy bajas es de vital interés en varias áreas de la ciencia y la industria. En el entendimiento de los procesos de la química de la atmósfera o para mantener altos rendimientos en procesos industriales con materiales ambientalmente sensibles como los que encontramos en microelectrónica, o incluso en la seguridad del aire que respiramos, necesitamos de instrumentos analíticos altamente sensibles, confiables, y selectivos, para contar con información en tiempo real de qué moléculas gaseosas están presentes en cierto entorno y en cuánta cantidad. En la tesis se describe el desarrollo de un instrumento que cumple con las características anteriormente mencionadas para el estudio de trazas gaseosas moleculares. La sensibilidad y alcances del instrumento se determinaron empleando una muestra gaseosa de concentración conocida y posteriormente se puso a prueba con la detección y cuantificación de trazas moleculares gaseosas generadas en una descarga eléctrica en condiciones ambientales. El instrumento desarrollado emplea la técnica espectroscópica de alta sensibilidad conocida como ‘espectroscopia de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades (BBCEAS)’, la cual utiliza una cavidad óptica de alta fineza para realizar mediciones de absorción en un largo camino óptico dentro de un

instrumento compacto y en rangos de longitud de onda que son lo suficientemente amplios como para permitir la detección y cuantificación simultánea de varios absorbentes cuyos espectros se superponen entre sí. El rango espectral de operación del instrumento es de 610-670 nm y se empleó para la detección de trazas de NO_2 generadas en una descarga eléctrica utilizando una bujía de automóvil. En particular el instrumento BBCEAS se diseñó con la motivación de implementarse en la industria, para la detección de contaminantes gaseosos en muy bajas concentraciones en cuartos limpios y en aquellos procesos que involucren descargas en plasmas atmosféricos en la manufactura de materiales. Sin embargo, la técnica BBCEAS puede emplearse para detectar y cuantificar los absorbentes presentes en trazas en una variedad de otras aplicaciones analíticas.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al gobierno Mexicano que por medio del CONACYT me otorgó una beca para realizar mis estudios doctorales en la UNAM.

Ha sido un honor ser parte de la comunidad del Instituto de Ciencias Físicas donde llevé a cabo mi proyecto de doctorado bajo la dirección del Dr. Antonio Juárez Reyes, del cual siento un profundo afecto y admiración; mis más sinceros agradecimientos por toda la guía y el apoyo.

También me gustaría agradecer al Ing. Israel Rebolledo y al Ing. Armando Bustos por su valiosa colaboración en el desarrollo experimental de mi proyecto de doctorado.

Por último y no menos importante, agradezco a mi familia y amigos por ser esa luz en cada momento de mi vida. En especial, gracias a mi hermosa madre Nidia y a mi querido Carlos por tanto amor y tanto apoyo.

Índice general

Resumen	I
Agradecimientos	III
1. Introducción	1
2. Técnicas espectroscópicas basadas en cavidades ópticas	5
2.1. Conceptos fundamentales de espectroscopía	5
2.1.1. Líneas espectrales	6
2.1.1.1. Anchos y perfiles de las líneas espectrales	7
2.1.1.2. Ensanchamiento de las líneas espectrales	7
2.1.1.2.1. Ensanchamiento Doppler	8
2.1.1.2.2. Ensanchamiento natural	9
2.1.2. Métodos espectroscópicos	10
2.1.2.1. Espectroscopia de absorción directa	11
2.2. Técnicas espectroscópicas basadas en cavidades	13
2.2.1. Espectroscopía de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades (BB-CEAS)	14
2.3. Aplicaciones de BBCEAS	16
3. Principio de BBCEAS	19
3.1. Introducción	19
3.2. Luz transmitida	20
3.3. Determinación del coeficiente de absorción	21

3.4.	Secciones eficaces de absorbentes moleculares	24
3.5.	Esparcimiento de la luz	25
3.5.1.	Esparcimiento de Rayleigh	25
3.5.2.	Esparcimiento de Mie	26
3.6.	Implicaciones prácticas de BBCEAS	26
4.	Conceptos fundamentales en plasmas	27
4.1.	Introducción	27
4.2.	Conceptos fundamentales	28
4.2.1.	Generación de un plasma	28
4.2.2.	Características de los plasmas	29
4.3.	Clasificación de los plasmas	32
4.4.	Reacciones en Plasmas	33
4.5.	Descarga eléctrica en una bujía	36
5.	Instrumento BBCEAS: desarrollo y operación	39
5.1.	Introducción	39
5.2.	Características principales del instrumento BBCEAS	40
5.2.1.	Fuente de luz de BBCEAS: Diodo Emisor de Luz (LED)	40
5.2.2.	Cavidad óptica	41
5.2.3.	Detectores: espectrómetros e imágenes CCD	43
5.3.	Montaje experimental e instrumentación	45
5.4.	Análisis espectral de BBCEAS	47
5.4.1.	Espectros de $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$	47
5.4.2.	Corriente oscura del espectrómetro	48
5.4.3.	Determinación de la reflectividad de los espejos	49
5.5.	Determinación de los límites de detección del instrumento	52
5.5.1.	Análisis de la varianza de Allan	52
5.6.	Espectros de absorción	54
5.7.	Cálculo de la incertidumbre en la medición del coeficiente de absorción	55
5.8.	Cuantificación de trazas gaseosas moleculares generadas en una descarga	57

Capítulo 1

Introducción

El análisis de trazas gaseosas moleculares impone altas exigencias a la instrumentación analítica. Se necesitan instrumentos sensibles, precisos, asequibles y robustos en diversas áreas como es la investigación atmosférica [1–3], monitoreo ambiental y de procesos [4], diagnósticos médicos [5,6], análisis de plasma [7] y muchas otras aplicaciones [8–10].

Desde el punto de vista industrial, existe la necesidad de medir ciertos gases a niveles muy bajos de dilución, ya sea para mantener altos rendimientos del proceso o resultados, y para que la calidad de los procesos sea consistente, así como para la seguridad del propio personal de trabajo [11–15]. Por ejemplo, en la fabricación de semiconductores se debe eliminar el amoníaco (NH_3) del aire ambiente ya que puede afectar negativamente los rendimientos en los procesos de fabricación de obleas incluso en concentraciones por debajo de una parte por millón (ppm).

Alternativamente, monitorear en tiempo real la acumulación de gases peligrosos para la vida humana como el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), cloruro de hidrógeno (HCl) y fluoruro de hidrógeno (HF), son esenciales para la seguridad de los empleados. Por ejemplo, el HF es un químico altamente tóxico y corrosivo que también se encuentra comúnmente en muchas otras industrias menos prístinas, como la fundición de aluminio y la fabricación de artículos de vidrio, donde debe ser eliminado del aire ambiente por razones de seguridad en la salud humana.

Para maximizar las tasas de producción y los rendimientos de materiales ambientalmente sensibles como los que encontramos en microelectrónica o en productos farmacéuticos, o procesos como

en la fabricación de obleas en la industria de semiconductores o incluso en operaciones durante procedimientos médicos, necesitamos entornos especiales con parámetros ambientales estrictamente controlados denominados ‘cuartos limpios’ [16]. Sin embargo, sólo en el campo de los procesos de fabricación de dispositivos semiconductores el concepto de cuarto limpio toma principal relevancia ya que del control ambiental que se tenga de estos dispositivos dependen todas las propiedades deseadas en su funcionamiento, por lo tanto, la discusión sobre la micro-contaminación se enfoca estrictamente en el entorno de cuartos limpios de semiconductores.

Cuando las dimensiones críticas del dispositivo semiconductor caen por debajo del rango de un cuarto de micrómetro, el concepto de ambiente libre de partículas toma especial relevancia [16]. Por lo que a la transformación en la configuración de los cuartos limpios, se le sumó la introducción de la unidad de filtro de ventilador (FFU, del inglés *fan-filter unit*) que consiste en un equipo motorizado para filtrar las partículas dañinas en el aire, y la implementación de la interfaz mecánica estándar (SMIF, del inglés *standard mechanical interface*) que es una pequeña estructura protectora para aislar las obleas de la contaminación creando un ambiente miniatura con un flujo de aire controlado. A pesar de estos esfuerzos precautorios y, a veces costosos, el deterioro ocasional e irregular de las características físicas de las obleas se conservaba por razones desconocidas, hasta que los defectos se detectaron y se vincularon con los entornos de las instalaciones. Este tipo de micro-contaminación se conoce como contaminación molecular en el aire (AMC, del inglés *airborne molecular contaminants*), que es un término bastante genérico porque los contaminantes pueden estar en forma de gas, vapor o incluso aerosoles con naturalezas químicas muy diferentes. Por lo tanto, aunque el control de estos AMCs ha sido reconocido como un requisito de diseño esencial para todas las nuevas instalaciones de fabricación de semiconductores, la complejidad del problema, como la variación en la fuente y la concentración ambiental, así como los impactos sobre el proceso de fabricación, en gran medida obstaculizan el desarrollo de una estrategia de control efectiva o estandarizada.

Por lo tanto, no solo las partículas serán un factor difícil de controlar en un cuarto limpio sino también las AMCs, cuya tasa de llegada a la superficie de la oblea es varios órdenes de magnitud mayor que la de las partículas [17]. En la actualidad, contamos con datos sobre la influencia de la contaminación orgánica molecular en los procesos de semiconductores, y a partir de estos datos se desarrollaron las recomendaciones para los niveles críticos de contaminación [18,19]. Se descubrió que la presencia de compuestos orgánicos en las obleas antes de la formación de la compuerta de óxido

(conocido comúnmente como *oxide-gate*) reduce significativamente la calidad del óxido [12, 20–22]. También, se observó un dopaje involuntario al desgasificar fósforo que contenía retardantes de llama [23], y se modificó el tiempo de incubación en la deposición de vapores químicos a baja presión de nitruro de silicio sobre sustratos de silicio [24]. Sin embargo, los gases inorgánicos también pueden generar precipitados dañinos, causando daños irreversibles a las obleas procesadas [11, 13, 25, 26].

El organismo internacional para guiar a la industria de los semiconductores conocido como ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) en el 2005 destacó la necesidad de mayores controles para las AMCs, por lo que proveedores de equipos y los fabricantes de circuitos integrados han financiado gastos enormes para la identificación y control de estos contaminantes que afectan el rendimiento del circuito integrado [27, 28].

Las técnicas actualmente disponibles, capaces de detectar AMCs al nivel sub-100-ppb, tienen importantes inconvenientes [12]. Por ejemplo, los espectrómetros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) [21] requieren tiempos largos de adquisición debido al bajo brillo espectral de su fuente de luz térmica. Además, la sensibilidad requerida sólo se puede alcanzar utilizando un sistema altamente optimizado de una celda de gas con una longitud de camino óptico muy largo, un detector de alta sensibilidad y un sistema de purga de nitrógeno de ultra alta pureza. Otra técnica potencial es la espectrometría de masas por ionización a presión atmosférica (APIMS) [22]. La desventaja de estos sistemas es su elevado precio, gran tamaño y complejidad de uso, y además, se limitan principalmente a gases con fondo inerte. Las investigaciones actuales se han centrado en los sistemas de espectroscopía basados en láseres, como la espectroscopía de diodo láser sintonizable (TDLAS) o la espectroscopía de cavidad *ring-down* (CRDS) [11, 13, 29], que proporcionan mediciones altamente sensibles con tiempos de adquisición rápidos; sin embargo, estos instrumentos además de costosos, típicamente apuntan a una o dos líneas de absorción de la especie de impureza deseada. Por lo tanto, no se pueden identificar y cuantificar fácilmente múltiples contaminantes mientras que las impurezas inesperadas pueden degradar significativamente la confiabilidad de la medición.

Una excelente opción para la detección y cuantificación de AMCs, es la Espectroscopia de Absorción de Banda Ancha Estimulada en Cavidades (BBCEAS, por sus siglas en inglés), la cual cuenta con una alta sensibilidad y resolución espectral debido al uso de cavidades ópticamente estables, y al utilizar un LED como fuente de luz combina la flexibilidad de una amplia ventana espectral que permite la detección de múltiples especies, con compactes en tamaño y bajo costo [30].

El presente trabajo surge a partir de la motivación de diseñar y construir un espectrómetro de absorción de alta sensibilidad en el Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la UNAM, con la finalidad de detectar y cuantificar trazas moleculares en especies gaseosas. Debido a las características que más adelante se presentarán del instrumento, su principal área de estudio actualmente son gases de interés ambiental, sin embargo, como se expuso anteriormente, es una novedosa técnica para mediciones de absorción in-situ y en tiempo real que sería prometedora para su aplicación en cuartos limpios y equipos de monitoreo en la fabricación de semiconductores.

Con la mentalidad de aplicar el instrumento en la industria en este trabajo se presenta la implementación de una descarga eléctrica para la generación de trazas moleculares. Siendo las descargas en plasmas atmosféricos la base para diversos procesos de manufactura de semiconductores, la detección y cuantificación de éstas trazas son esenciales para entender los procesos químicos que ocurren durante el proceso de la descarga. Por lo tanto, el presente trabajo es relevante para las ciencias de materiales, al proporcionar una sofisticada herramienta de diagnóstico analítico.

Adicionalmente, uno de los mayores riesgos de seguridad en el procesamiento de materiales con plasmas atmosféricos es la generación de trazas moleculares nocivas para el ser humano, como es el caso de los óxidos de nitrógeno, los cuales aún en una baja concentración, generan graves problemas de salud [31]. Por lo que el instrumento desarrollado no sólo es útil para estudiar la química de los procesos en descargas, sino también desde el punto de vista de la salud. Este trabajo puede ser empleado como una base fundamental para todos aquellos que deseen desarrollar espectroscopía de absorción mediante el uso de cavidades ópticamente estables con fuentes de luz de banda ancha. En él se describen los fundamentos del espectrómetro, así como los detalles del diseño y la metodología para realizar las mediciones de absorción.

Capítulo 2

Técnicas espectroscópicas basadas en cavidades ópticas

La detección y cuantificación de trazas moleculares que se generan en una descarga eléctrica son esenciales para entender los procesos químicos y físicos que ocurren durante el proceso de la descarga. Este trabajo presenta mediciones de especies gaseosas que son típicamente encontradas en bajas concentraciones en una descarga en condiciones ambientales. La técnica empleada para realizar estas mediciones debe, por lo tanto, tener una alta sensibilidad para detectar especies en niveles de partes por millón (ppm) a partes por billón (ppb) o trillón (ppt) en el ambiente. También, esta técnica debe proveer mediciones selectivas que no estén influenciadas por otras especies presentes en la muestra gaseosa a analizar. Esto es particularmente importante debido a la compleja y rápidamente variada mezcla de especies de trazas de gases presentes en una descarga eléctrica. Este capítulo proporciona una introducción a la técnica de BBCEAS aplicada a las mediciones altamente sensibles y selectivas de especies gaseosas.

2.1. Conceptos fundamentales de espectroscopía

La radiación electromagnética está compuesta de una serie de partículas denominadas fotones. Estas partículas viajan a la velocidad de la luz, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, y poseen una energía igual a $h\nu$, donde

h es la constante de Planck, y ν es la frecuencia de oscilación de los campos eléctricos y magnéticos asociados a dicho fotón, que oscilan transversalmente en la dirección de propagación de la onda. Los campos eléctricos y magnéticos de la radiación, sobre todo el eléctrico que es el más intenso, interactúan con la materia, debido al carácter eléctrico que ésta posee. En 1917, Albert Einstein propuso que hay tres procesos que ocurren en la interacción de la radiación electromagnética con la materia [32]. Estos procesos son conocidos como emisión espontánea, emisión estimulada y absorción. Cada uno de estos procesos está asociado a un coeficiente de Einstein, el cual es una medida de la probabilidad de que ocurra un proceso en particular. Estos procesos son ilustrados en la figura 2.1 para un sistema idealizado que consiste en dos niveles de energía. En cada caso, la absorción o emisión de un fotón por una molécula causa un cambio en el estado de energía de la molécula. La absorción se produce cuando la materia absorbe un fotón y pasa de un estado de energía inferior E_m a otro de energía superior E_n . En este proceso debe cumplirse que la diferencia de energía entre estos estados sea igual a la energía del fotón absorbido, $E_n - E_m = h\nu$. En los espectros de emisión espontánea una molécula pasa de un estado de energía E_n a otro inferior E_m , emitiendo un fotón de energía $h\nu$. La emisión de radiación por parte de la materia se puede favorecer por exposición a la radiación electromagnética. En este caso se habla de emisión estimulada. Exponiendo la molécula a radiación electromagnética de frecuencia $h\nu$ aumenta la probabilidad de que ocurra la transición desde el estado n al m .

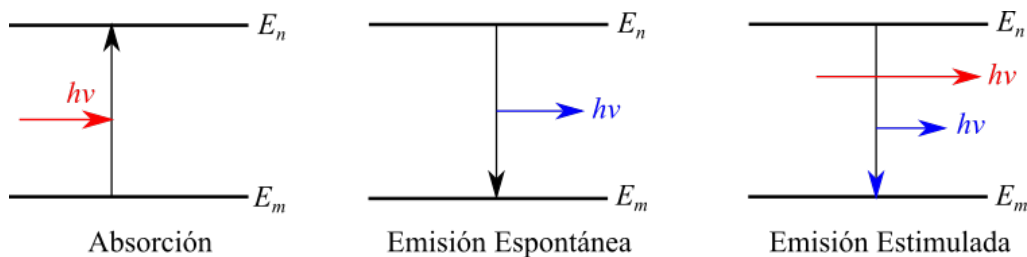


Figura 2.1: Procesos de absorción y emisión entre dos niveles de energía (E_m , menor, y E_n mayor energía) en una molécula.

2.1.1. Líneas espectrales

El origen de las líneas espectrales es la emisión o absorción de un fotón al variar la energía de un átomo o una molécula. Para el caso de los átomos esta energía puede cambiar como resultado de una

transición entre sus estados electrónicos. Las moléculas, además, pueden experimentar cambios en sus estados rotacionales y vibracionales. Los cambios en energía están estrechamente relacionados con cambios en las poblaciones de los niveles atómicos, los cuales se describen con los coeficientes de Einstein.

2.1.1.1. Anchos y perfiles de las líneas espectrales

Las líneas espectrales en un espectro de absorción o emisión nunca son completamente monocromáticas [33]. Incluso con interferómetros de alta resolución, uno puede observar una distribución espectral $I(\nu)$ de la intensidad absorbida o emitida alrededor de una frecuencia central $\nu_0 = (E_n - E_m)/h$ correspondiente a la transición molecular con diferencia de energía $\Delta E = E_n - E_m$ entre los niveles inferior $|m\rangle$ y superior $|n\rangle$. La función $I(\nu)$ en la vecindad de ν_0 es llamada perfil de línea. El intervalo de frecuencias $\delta\nu = |\nu_n - \nu_m|$ entre dos frecuencias ν_m y ν_n , para la cual $I(\nu_m) = I(\nu_n) = I(\nu_0)/2$ es el ancho completo en la mitad del máximo de la línea, FWHM (del inglés, *full-width at half-maximum*), o simplemente el ancho de banda de la línea espectral.

2.1.1.2. Ensanchamiento de las líneas espectrales

Las líneas espectrales se extienden sobre un rango de frecuencias, en vez de una sola frecuencia (es decir, tiene un ancho de línea diferente de cero). Existen varios factores que hacen que la línea se ensanche y cada uno de ellos le dará diferente forma a la misma [34]. Estos factores se pueden deber tanto a condiciones intrínsecas como a condiciones externas. Los primeros ocurren dentro del objeto emisor, usualmente dentro de una zona lo suficientemente pequeña como para que se pueda dar un equilibrio termodinámico local. Los segundos se tratan de cambios en la distribución espectral de la radiación, al tiempo que ésta atraviesa el medio que se pudiera encontrar entre el observador y el objeto. Puede darse el caso también que las diferentes partes de un mismo objeto emitan radiación de forma diferente entre éstas, resultando en una combinación de la radiación observada. Es importante mencionar que al medir esta anchura la medición no se hace para un solo absorbedor o emisor, sino para todo el conglomerado de ellos. El ensanchamiento se dice que es homogéneo si el ancho de la línea para el conjunto de absorbedores o emisores es igual al ancho de

la línea de cada átomo individual. El ensanchamiento se dice que es inhomogéneo si el ancho de línea para el conjunto no es el producido por cada absorbedor o emisor de manera individual, sino el debido a una distribución estadística en sus longitudes de onda.

El ensanchamiento homogéneo puede deberse a una o más de las siguientes causas:

- Ensanchamiento natural.
- Colisiones entre átomos, que también se conoce como ensanchamiento de presión.

El ensanchamiento inhomogéneo puede deberse a las siguientes causas:

- Ensanchamiento Doppler.
- Variaciones estadísticas en las posiciones de los niveles de energía.

2.1.1.2.1 Ensanchamiento Doppler

En muestras gaseosas un ensanchamiento importante lo provoca el llamado efecto Doppler, el desplazamiento de la frecuencia de la radiación provocado por el acercamiento o alejamiento de la molécula respecto al observador [34]. Cuando una molécula que emite o absorbe radiación electromagnética a una frecuencia ν se mueve con una velocidad s relativa a un observador, este observador detecta radiación de frecuencia:

$$\nu_{\text{alejamiento}} = \nu \left(\frac{1 - s/c}{1 + s/c} \right)^{1/2} \quad \nu_{\text{acercamiento}} = \nu \left(\frac{1 + s/c}{1 - s/c} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Siendo c la velocidad de la luz. Para velocidades no relativistas ($s \ll c$) estas expresiones se simplifican a:

$$\nu_{\text{alejamiento}} \approx \frac{\nu}{1 + s/c} \quad \nu_{\text{acercamiento}} \approx \frac{\nu}{1 - s/c} \quad (2.2)$$

En un gas las moléculas alcanzan grandes velocidades, de manera que un observador estacionario detecta el correspondiente desplazamiento Doppler de las frecuencias. Algunas moléculas se acercan al observador, otras se alejan; unas se mueven rápidamente, otras lentamente. La línea espectral observada es el perfil de absorción o de emisión resultante de todos los desplazamientos Doppler [33].

El perfil refleja la distribución de velocidades moleculares paralelas a la línea de mira, que es la curva gaussiana en forma de campana (según e^{-x^2}). La forma de la línea Doppler es también gaussiana y los cálculos muestran que, a una temperatura T y si la masa de la molécula es m , la anchura de la línea a media altura (en función de la frecuencia o del número de ondas) es:

$$\delta\nu = \frac{2\nu}{c} \left(\frac{2KT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad \delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{2KT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

El ensanchamiento Doppler aumenta con la temperatura ya que las moléculas alcanzan un intervalo de velocidades más amplio. Por tanto, para obtener espectros con el mínimo ensanchamiento es mejor trabajar a bajas temperaturas.

2.1.1.2.2 Ensanchamiento natural

Experimentalmente se observa que las líneas espectroscópicas de muestras en fase gaseosa no son infinitamente angostas, aunque se haya eliminado el efecto Doppler trabajando a bajas temperaturas. Este mismo hecho se observa en los espectros de muestras en fase condensada y en disolución. Este ensanchamiento residual es debido a efectos mecanocuánticos [34]. En particular cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para un sistema que evoluciona con el tiempo se obtiene que es imposible especificar exactamente los niveles de energía. Si en promedio un sistema persiste en un estado durante un tiempo τ , que es el tiempo de vida del estado, sus niveles de energía están expandidos en una magnitud del orden de δE , siendo

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.4)$$

Esta expresión evoca el principio de incertidumbre de Heisenberg y en consecuencia, este ensanchamiento por tiempo de vida se conoce a menudo como “ensanchamiento de incertidumbre”. Si esta extensión de la energía se expresa en función del número de ondas $\tilde{\nu}$, a través de $\delta E = hc\delta\tilde{\nu}$, la expresión se convierte en

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c\tau} \quad (2.5)$$

Ningún estado excitado tiene un tiempo de vida infinito; por tanto, todos los estados están sujetos a cierto ensanchamiento de tiempo de vida de manera que cuanto más corto es el tiempo de vida de los estados implicados en la transición, mayor es el ensanchamiento de las correspondientes líneas espectrales.

Existen dos procesos responsables de los tiempos de vida finitos de los estados excitados. El dominante en las transiciones de baja frecuencia es la desactivación por colisiones, debida a colisiones entre moléculas o con las paredes del recipiente. Si el tiempo de vida colisional, que es el tiempo medio entre colisiones, es τ_{col} , el ensanchamiento colisional resultante es $\delta E_{col} \approx \hbar/\tau_{col}$. Dado que $\tau_{col} = 1/z$, donde z es proporcional a la presión p , de manera que el ensanchamiento colisional es proporcional a la presión y se podrá minimizar trabajando en bajas presiones.

La velocidad de la emisión espontánea no se puede modificar, siendo un límite natural para el tiempo de vida de un estado excitado; el ensanchamiento de tiempo de vida resultante es la ***anchura natural*** de la transición. La anchura natural es una propiedad intrínseca de la transición y no se puede modificar cambiando las condiciones. Las anchuras naturales dependen fuertemente de la frecuencia de la transición de manera que las transiciones de baja frecuencia tienen sus anchuras naturales muy pequeñas, siendo el ensanchamiento colisional y Doppler los predominantes.

2.1.2. Métodos espectroscópicos

Los métodos espectroscópicos se dividen en dos categorías básicas: espectroscopía de absorción y espectroscopía de emisión, con una variedad de metodologías diferentes que se emplean rutinariamente para cada categoría. La espectroscopía de absorción utiliza las interacciones molécula-radiación que implican la absorción de fotones. La molécula experimenta una transición de un estado de baja energía a un estado excitado, con la energía absorbida siendo el parámetro que es monitoreado y cuantificado. La espectroscopía de emisión utiliza el estado excitado de una molécula; monitoreando y cuantificando los fotones emitidos por la molécula a medida que regresa a un estado de energía más bajo. La espectroscopía de absorción puede ser un método menos viable si la especie de interés se encuentra en baja concentración o si la longitud del camino de la muestra es corta. Esto se deriva de la ley de Beer Lambert discutida en la siguiente sección (sección 2.1.2.1). Una rama de espectroscopía de absorción que emplea cavidades de alta fineza (una cavidad formada entre dos espejos

altamente reflectantes) resuelve los problemas asociados a la necesidad de una gran longitud de camino óptico para una alta sensibilidad, al permitir extensas longitudes de camino óptico (varios kilómetros) por reflejo de la luz dentro la cavidad en una instrumentación compacta. Hasta la fecha, se han desarrollado muchas variantes de espectroscopía de absorción basada en cavidades ópticas para la detección y cuantificación de trazas en estado gaseoso, líquido y sólido. Éstas técnicas se describen con más detalle en la sección 2.2.

2.1.2.1. Espectroscopia de absorción directa

La espectroscopía de absorción directa es, probablemente, la técnica analítica más ampliamente usada para el estudio de átomos y moléculas en fase gaseosa y condensada [35]. Es una técnica simple, no invasiva y que puede llevarse a cabo *in-situ*. En esta técnica se proporciona, típicamente, los valores relativos de absorción como función de la longitud de onda. En un experimento de absorción directa, se mide la intensidad de la luz transmitida a través de una muestra absorbente y se compara con el valor de la intensidad antes de atravesar la muestra. La atenuación de la luz, al atravesar el medio bajo estudio, sigue la ley de Beer-Lambert. Esta ley indica que la intensidad decae exponencialmente como función del coeficiente de absorción y del camino óptico de la muestra. Una manera sencilla de enunciar esta ley es como sigue:

$$I(d, \lambda) = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.6)$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, d es la longitud del camino óptico y α es el coeficiente de absorción de la muestra. En este enfoque la medida de la absorción es genuinamente dependiente de la intensidad y su sensibilidad depende linealmente de la longitud del camino óptico, d . Por lo anterior, la maximización de éste parámetro es fundamental para todas las posibles aplicaciones prácticas y para definir el límite superior de sensibilidad del instrumento para determinar valores medibles de atenuación.

Un ejemplo de un arreglo experimental simplificado de absorción directa es mostrado en la figura 2.2. En este ejemplo la fuente de luz es un láser, y la muestra es un gas contenido en la celda. La luz láser entra a la celda por medio de una ventana. La luz atenuada sale de la celda a través de

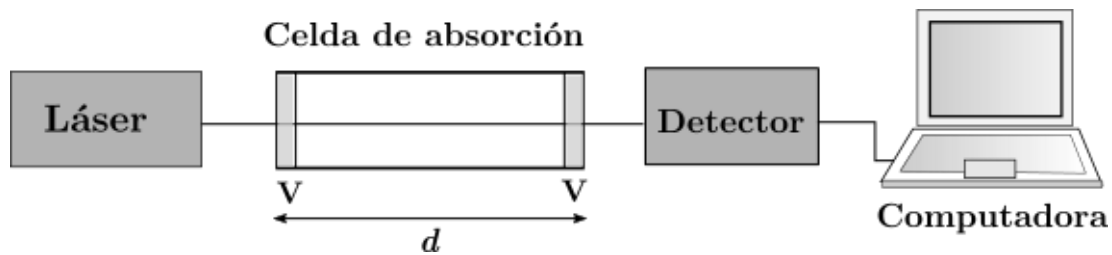


Figura 2.2: Arreglo experimental para la espectroscopía de absorción directa. La muestra es contenida en la celda de absorción de longitud d . La transmisión de la luz a través de la celda es medida como función de la longitud de onda (ν es ventana).

una segunda ventana y la intensidad de la luz es medida con un detector adecuado. Registrando la intensidad como función de la longitud de onda, obtenemos un espectro de absorción. Esta técnica, también llamada espectroscopía de absorción de un solo paso es de baja sensibilidad, lo cual limita su aplicación en muchos campos de investigación. Por esta razón, esta técnica no se puede emplear en la detección de trazas en gases. Esta baja sensibilidad resulta del hecho de medir una pequeña atenuación de la luz por encima de una gran señal de fondo que es proporcional a la intensidad inicial de la fuente de luz.

La característica atractiva de la espectroscopia de absorción directa es que provee un coeficiente de absorción absoluto de una manera muy sencilla. La sensibilidad de la espectroscopía de absorción de un solo paso se puede aumentar mediante el incremento de la longitud de camino óptico a través de la muestra (i.e., incrementando d en la ecuación 2.6) y minimizando en lo más posibles la razón de señal-ruido. Con esta idea en mente se han desarrollado muchos esquemas experimentales para incrementar la sensibilidad, tal como geometrías multi-pasos [36–38], para aumentar la longitud del camino óptico y técnicas de modulación [39,40], para minimizar los efectos del ruido en los sistemas de medida. Sin embargo esto ha ocasionado pérdidas en la simpleza experimental [41,42].

En este trabajo presentamos un desarrollo que permite incrementar miles de veces la sensibilidad en la medición de espectros de absorción en comparación con técnicas convencionales de absorción de un solo paso, con un arreglo experimental relativamente simple.

A continuación se expondrá brevemente el origen de la técnica espectroscópica empleada en este trabajo. Esto con la intención de dar un contexto histórico de la evolución y desarrollo de la espectroscopía de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades, BBCEAS.

2.2. Técnicas espectroscópicas basadas en cavidades

Una de las técnicas de absorción directa con una sensibilidad significativamente alta con respecto a técnicas espectroscópicas de absorción convencionales es conocida como espectroscopía ring-down en cavidades, CRDS (del inglés, *Cavity Ring-Down Spectroscopy*). Ésta se basa en medir la tasa de absorción más que la magnitud de la absorción de la luz circulando en una cavidad óptica.

Consideremos un experimento simple de CRDS (figura 2.3). Un pulso corto láser (10 ns) es acoplado dentro de una cavidad óptica que consiste en dos espejos altamente reflectantes ($R > 99,9\%$). El pulso láser es reflejado de ida y vuelta en el interior de la cavidad, también llamada 'cavidad ring-down'. Solo una pequeña porción de la luz del láser entra en la cavidad. Esta modesta cantidad de luz (~ 1 nJ) al entrar a la cavidad experimenta una pequeña pérdida en cada tránsito hacia los espejos. Un detector rápido, por ejemplo un tubo fotomultiplicador, mide la intensidad de la luz transmitida como función del tiempo y el decaimiento exponencial de la intensidad (ley de Beer-Lambert) se analiza en una computadora. El tiempo de decaimiento τ es llamado 'tiempo ring-down' y es inversamente proporcional a todas las pérdidas al interior de la cavidad. Entonces, midiendo el tiempo de decaimiento, en lugar de la intensidad total, podemos determinar la tasa de absorción ($\alpha(\lambda)$), proporcionando directamente las pérdidas en una escala absoluta.

$$\alpha(\lambda) \frac{d}{l} = \frac{\tau_0 - \tau}{c\tau_0\tau} \quad (2.7)$$

Donde τ y τ_0 son los tiempos 'ring-down' con y sin gas absorbente respectivamente, c es la velocidad de la luz y l la longitud de la muestra de estudio. Es interesante notar que si la muestra llena la cavidad ($d = l$), el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ puede calcularse sin el conocimiento de la longitud de la muestra. En este caso, solo se necesitan medir dos tiempos 'ring-down' para determinar el

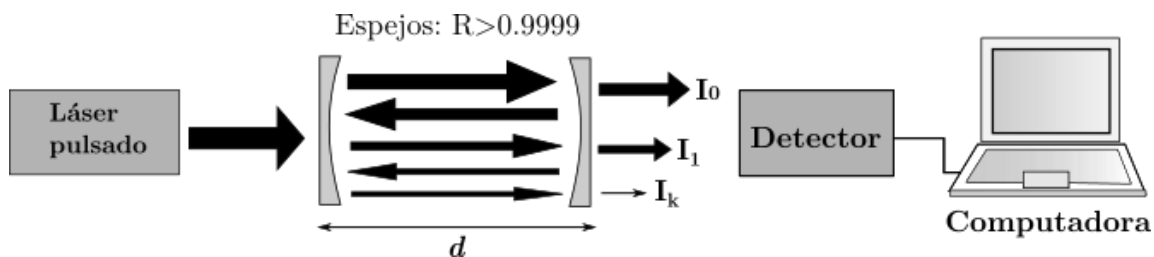


Figura 2.3: Esquema experimental de CRDS.

valor absoluto del coeficiente de absorción.

La técnica CRDS ‘clásica’, tuvo un rápido desarrollo en las dos décadas pasadas. El intervalo de aplicaciones de esta técnica de forma pulsada se amplió con la introducción de nuevas variantes usando por ejemplo un espectrómetro de transformada de Fourier [43], técnicas de polarización [44], o un láser de electrones libres [45].

Otro desarrollo en CRDS de relevancia, es la espectroscopía de absorción amplificada en cavidades, CEAS (del inglés, *Cavity enhanced absorption spectroscopy*) [46]. En esta técnica espectroscópica la longitud de onda de un láser de diodo es escaneado continuamente. La luz láser es acoplada dentro de la cavidad por coincidencias de la luz con los eigenmodos de la cavidad. El concepto clave es que la frecuencia del láser debe estar en resonancia con cada modo de la cavidad. Esto puede hacerse fácilmente escaneando la frecuencia del láser de forma muy rápida, tal que el tiempo de interacción sea determinado por la velocidad de escaneo del láser y no por la inestabilidad de la cavidad. A pesar de que CEAS es prometedor en cuanto a robustez y resolución espectral, esta técnica no es flexible para aplicarse en una amplia región espectral (particularmente en longitudes de onda corta), además el salto modal en el láser semiconductor presenta un inconveniente práctico, especialmente cuando no necesitamos una gran resolución si no abarcar una gran región del espectro [30].

En aplicaciones atmosféricas donde se monitorean simultáneamente muchos compuestos o en el estudio de especies con bandas anchas de absorción, son necesarias técnicas que cubran un amplio rango del espectro, más que aquellas que cuentan con alta resolución espectral. La espectroscopia de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades, BBCEAS (del inglés, *Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*) [30], es una novedosa técnica para mediciones *in situ* de absorción en la atmósfera con alta resolución espectral debido al uso de cavidades ópticamente estables. Además, combina la flexibilidad de una amplia ventana espectral, con la sensibilidad y compactes en tamaño, provistas por los métodos de absorción de una ‘cavidad estimulada’.

2.2.1. Espectroscopía de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades (BBCEAS)

Engeln et. al. [46] demostró que en una cavidad óptica iluminada por un láser de banda angosta ($5 - 100Hz$), operando de forma continua, CW (del inglés, *Continuos Wave*), la intensidad de la

luz transmitida a través de la cavidad en un estado estacionario es directamente proporcional al tiempo ring-down de la cavidad. Igualmente, para una cavidad iluminada con una fuente de luz CW de banda ancha, cada componente de longitud de onda alcanza su propio estado estacionario de intensidad, dependiendo de la intensidad de la fuente de luz y de los procesos de pérdida que afectan a los fotones en esa longitud de onda dentro la cavidad (donde lo último está claramente relacionado con el tiempo ring-down). En la práctica BBCEAS integra un espectro de la luz transmitida por la cavidad, dispersando esta luz en longitudes de onda mediante un espectrómetro y registrándola con un detector multi-elemento, por ejemplo una cámara CCD o un arreglo de diodos lineales.

Los esquemas experimentales de detección en BBCEAS son relativamente económicos de implementar porque, viniendo de una técnica CW, BBCEAS no requiere de láseres con pulsos cortos para excitar la cavidad, o de detectores rápidos para capturar el tiempo ring-down. Además, ya que BBCEAS mide intensidades integradas en el tiempo y no tiempos ring-down, ésta técnica puede ser usada en aplicaciones donde los tiempos ring-down son demasiado cortos, por ejemplo, en cavidades cortas compuestas de espejos muy modestos ($R \approx 99\%$), o en cavidades que contienen un medio fuertemente absorbente (e.g. Muestras líquidas). El diagrama esquemático del montaje experimental de BBCEAS es presentado en la figura 2.4.

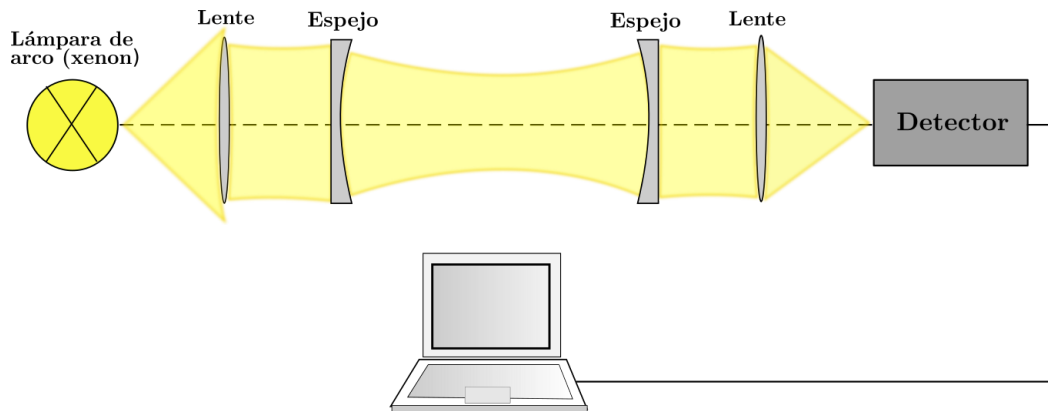


Figura 2.4: Esquema experimental de BBCEAS usando una lámpara de arco como fuente de luz.

2.3. Aplicaciones de BBCEAS

Los métodos basados en cavidades que usan fuentes de luz de banda ancha ofrecen muchas ventajas en el estudio de trazas de gases presentes en la atmósfera, particularmente para la cuantificación de absorbentes atmosféricos que poseen características amplias de absorción. En muchos casos estas características surgen de las transiciones electrónicas en especies de radicales, los cuales actúan para iniciar o propagar la química en la atmósfera y, por lo tanto, son de gran interés en el estudio de la ciencia atmosférica. Muchas de las moléculas atmosféricamente importantes, previamente detectadas por la espectroscopía óptica de absorción diferencial, DOAS (del inglés, Differential optical absorption spectroscopy) [47], en el visible y UV-cercano, ahora también pueden ser detectadas usando BBCEAS. La sensibilidad de ésta técnica es comparable con DOAS ya que ambas se basan en la medición de una señal de absorción de especies específicas en presencia de otros absorbentes y de aerosoles atmosféricos. La técnica BBCEAS tiene además la ventaja de poder manipular la muestra antes de entrar a la cavidad *ring-down*, permitiendo así detectar especies específicas que por sí mismas no absorben en longitudes de onda en el visible o en el ultravioleta-cercano.

Fiedler et al. en 2003 [30] demostró por primera vez la simpleza experimental, la alta sensibilidad, y alta resolución temporal de BBCEAS midiendo el espectro de absorción del oxígeno molecular y el espectro de absorción del azuleno en fase gaseosa. A partir de entonces se han desarrollado varios sistemas de BBCEAS para el estudio de trazas de gases en la atmósfera que juegan un papel importante en el entendimiento de la química atmosférica. En el 2004, Ball S. M. et al. [48] presentaron una variante de BBCEAS en la región visible del espectro electromagnético usando LEDs de color rojo y verde y midiendo el espectro del oxígeno molecular y el vapor de agua. Adicionalmente, midieron los espectros de absorción de tres importantes absorbentes en la atmósfera: NO_3 , NO_2 , e I_2 . En el 2006, Dean S. Venables et al. [49] describieron la aplicación de BBCEAS en la detección in situ de trazas de gases y radicales atmosféricos (NO_3 , NO_2 , O_3 , H_2O) en una cámara de simulación atmosférica bajo condiciones atmosféricas reales, alcanzando una sensibilidad de 4pptv para NO_3 en un tiempo de adquisición de 1 minuto. En el 2008 Gherman T. et al. [50] reportaron la primera aplicación de BBCEAS en el ultravioleta-cercano para mediciones simultáneas de $HONO$ y NO_2 , logrando una sensibilidad de ~ 4 ppbv para $HONO$ y de ~ 14 ppbv para NO_2 en un tiempo de

adquisición de 20 segundos. Triki M. et al. [51] presentaron un arreglo experimental basado en un LED a 643 nm el cual es de interés en la detección simultánea de NO_3 y NO_2 , con un límite de detección en el rango ppbv en un tiempo promedio de 2 minutos, comparable con la mejor versión de los dispositivos de quimioluminiscencia usados en el monitoreo de contaminantes atmosféricos. En el 2013 Liuyi Ling et al. [52] describieron la aplicación de esta técnica en mediciones in situ de NO_2 atmosférico usando un LED azul logrando una sensibilidad de 1 a 35 ppbv. Estudios recientes (Washenfelder et al., 2016 [53]) en BBCEAS describen la aplicación de esta técnica en mediciones simultáneas de formaldehído (CH_2O) y NO_2 en la región ultravioleta de 315–350 nm, reportando un límite de detección de 300 pptv para CH_2O en un tiempo de adquisición de 1 minuto.

La técnica BBCEAS se emplea casi exclusivamente para la detección de gases que juegan un papel importante en la química de la atmósfera, con unas pocas excepciones en trabajos que reportan el uso de la técnica en mediciones de gases generados en procesos industriales, como es el caso del 1,3-butadieno (C_4H_6), un contaminante gaseoso peligroso producido a escala industrial para la generación de cauchos sintéticos y plásticos. Denzer et al. [54] desarrollaron un instrumento BBCEAS usando un diodo emisor de luz superluminescente en el IR-cercano para la detección de este contaminante, logrando una detección mínima del coeficiente de absorción de $6,1 \times 10^{-8} cm^{-1}$ en un tiempo de integración de pocos minutos. Otro contaminante presente en ambientes industriales es el 1,4-Dioxano (DX), el cual se usa ampliamente como solvente industrial en productos farmacéuticos y pinturas cosméticas. También se utiliza como agente humectante y dispersante en las industrias textiles y de tintes. El DX no es fácilmente biodegradable y está clasificado como un potencial carcinógeno por la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (EPA) [55]. Chandran et al. [56] en el 2016 reportaron un novedoso instrumento BBCEAS acoplado a un espectrómetro de transformada de Fourier (FT-BBCEAS) para registrar la absorción de DX en el rango espectral de 5900-8230 cm^{-1} logrando una detección mínima de absorción de ~ 200 pptv en un tiempo de integración de 120 minutos. Por último, en el 2018 se reportó el uso de un instrumento BBCEAS para detectar fugas de gas natural así como para probar la calidad de las mezclas de gas natural. En este trabajo Prakash et al. [57] alcanzaron un límite de detección de 460 ppm, 141 ppm, 175 ppm y 173 ppm para metano, butano, etano y propano, respectivamente, con un tiempo de medición de un 1 segundo y una longitud de cavidad de 0.59 m.

Cabe señalar que las configuraciones anteriores dependen de espejos con control micrométrico, los

cuales se requieren para proporcionar la alineación de la cavidad. Esto a su vez, los hace propensos a la desalineación y reduce su portabilidad.

En este trabajo, se presenta un nuevo diseño de espectrómetro para la detección y cuantificación de trazas gaseosas en el rango de 610-670 nm, utilizando un LED como fuente de luz centrada a 634 nm [58]. Este prototipo tiene un diseño monolítico (i.e. una sola pieza), en contraste con los diseños anteriores, lo que permite ensamblar el LED, las lentes, los espejos y el espectrómetro de baja resolución en una sola pieza de aluminio. La principal ventaja de este diseño es que no se requiere alinear los espejos antes de cada medida, lo que hace que el sistema sea práctico de ensamblar y usar, térmicamente estable y fácil de transportar. Además, se realizaron pruebas a diferentes temperaturas que muestran que la cavidad es robusta frente a cambios de temperatura de $\pm 10^{\circ}C$ alrededor de la temperatura ambiente de $26^{\circ}C$. Esto permite la medición de espectros en el campo, y no solamente en un entorno ambientalmente controlado.

Capítulo 3

Principio de BBCEAS

3.1. Introducción

Desde el desarrollo inicial de la espectroscopía ring-down en cavidades (CRDS) a finales de 1980, la aplicación de fuentes de luz, temporal y espacialmente incoherentes en sistemas espectroscópicos que emplean cavidades ópticas había sido considerada bastante inapropiada, por no decir que imposible. La razón de esta percepción se debió principalmente a que las fuentes de luz incoherentes tienen un brillo significativamente bajo en comparación con los láseres, y a su baja eficiencia de acoplamiento con cavidades ópticas de alta fineza [59]. A primera vista, estas características aparentemente adversas hacen que la espectroscopía de absorción amplificada en cavidades ópticas usando luz incoherente (BBCEAS) parezca poco atractiva. Sin embargo, también hay una multitud de ventajas de usar este tipo de fuentes de luz en cavidades ópticas que han motivado a un significativo número de implementaciones experimentales en aplicaciones analíticas y ambientales.

Todos los métodos experimentales en BBCEAS tienen en común que la selección de la longitud de onda tiene lugar por fuera de la cavidad óptica. Esta particularidad remueve la necesidad de escanear la longitud de onda e introduce la posibilidad de la detección de la luz multipixelada. A pesar de que la eficiencia de acoplamiento de la luz blanca con una cavidad óptica de alta fineza es bastante baja, en un momento dado, la luz incoherente (o luz de amplio espectro de limitada coherencia temporal) contiene frecuencias que corresponden a los eigenmodos de una cavidad para

una geometría dada, i.e. para una cierta longitud de cavidad, radio de curvatura de los espejos y diámetro. Por lo tanto, una cierta fracción de la luz siempre estará acoplada a la cavidad. Como los espejos están sujetos a pequeñas fluctuaciones (por ejemplo, vibraciones o inestabilidades mecánicas menores) y a una lenta deriva térmica, los modos de cavidad se modifican continuamente. Como el principio de superposición se mantiene dentro de la cavidad [60], la luz transmitida detectada con resolución moderada no exhibirá una estructura de modo (o efectos de modo), como se observa en el caso de una excitación coherente de cavidades con láseres de banda angosta.

En este capítulo se presentará el principio de cuantificación de la técnica BBCEAS descrito por Fiedler et.al. para gases en concentraciones muy bajas [30]. La siguiente consideración que concierne a medidas de coeficientes de absorción usando cavidades ópticas con luz incoherente, se basan en el principio de superposición y por lo tanto es válido para todas las longitudes de onda [60]. La estructura de modo de la cavidad no desempeña ningún papel en el principio de medición, que se basa únicamente en el aumento de la longitud de la trayectoria de absorción por la cavidad. La resolución espectral de BBCEAS, por lo tanto, depende solo del enfoque elegido para seleccionar una longitud de onda de la luz transmitida a través de la cavidad. Así, que independientemente de la estructura del modo de la cavidad, la intensidad de la luz transmitida a través de la cavidad, corresponde a la suma de fotones que se escapan de la cavidad después de un número impar de viajes de la luz.

3.2. Luz transmitida

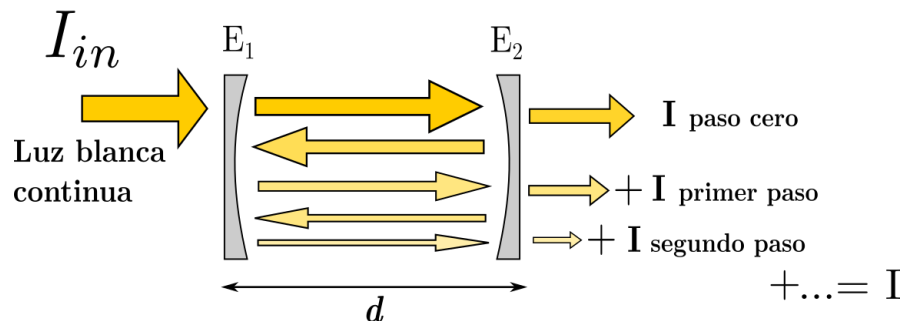


Figura 3.1: Esquema del principio de BBCEAS.

Consideremos una cavidad ópticamente estable de longitud d , formada por dos espejos dieléctricos

de reflectividad R_1 y R_2 , la cual es continuamente excitada con luz incoherente de intensidad I_{in} . Si la luz transmitida se analiza espectralmente, esta luz puede tener cualquier distribución de intensidad. Sin embargo, es suficiente considerar la luz monocromática debido al principio de superposición. Asumimos que las capas dieléctricas de los espejos no absorben luz y, a parte de las pérdidas $(1 - R)$ debidas a imperfecciones en la reflectividad del espejo, la cavidad está sometida a pérdidas adicionales $(1 - P)$ por cada uno de los viajes completos de la luz dentro de la cavidad. La intensidad de la luz transmitida por la cavidad, I , puede describirse por la suma de las intensidades después de un número par de reflexiones en la cavidad (figura 3.1).

$$\begin{aligned}
I &= I_{in}(1 - R_1)(1 - P)(1 - R_2) \\
&+ I_{in}(1 - R_1)(1 - P)R_2(1 - P)R_1(1 - P)(1 - R) \text{ (primer paso)} \\
&+ \dots \\
&+ I_{in}(1 - R_1)(1 - R_2)R_2^n R_1^n (1 - P)^{2n+1} \text{ (enésimo paso)} \\
&+ \dots \\
&+ I_{in}(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - P) \sum R_2^n R_1^n (1 - P)^{2n}
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Ya que R_1 y $R_2 < 1$ y $P < 1$ ésta serie geométrica converge y la ecuación 3.1 puede escribirse en la forma

$$I = I_{in} \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - P)}{1 - R_1 R_2 (1 - P)^2} \tag{3.2}$$

3.3. Determinación del coeficiente de absorción

Para una cavidad (vacía) con $P = 0$, la intensidad transmitida integrada en el tiempo, I_0 , viene dada por

$$\begin{aligned}
I_0 &= I_{in} \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{1 - R_1 R_2}, \quad R_1 \approx R_2 = R, \quad 1 + R \approx 2, \\
&\approx I_{in} \frac{1 - R}{2}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

y las pérdidas fraccionales por paso se pueden expresar como una función de la razón de intensidades medidas con y sin pérdidas, I_0/I [30]:

$$1 - P = \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{I_0 (1 - R_1 R_2)}{I R_1 R_2} \right)^2 + \frac{1}{R_1 R_2} - \frac{1}{2} \frac{I_0 (1 - R_1 R_2)}{I R_1 R_2}}, \quad (3.4)$$

Asumiendo que las pérdidas por paso se deben solamente a absorción por la ley de Lambert-Beer, i.e. $(1 - P) = \exp(-\alpha d)$, el coeficiente absorción, α , podemos escribirlo de forma general como:

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| \ln \left[\frac{1}{2R_1 R_2} \left(\sqrt{4R_1 R_2 + \frac{I_0^2 (1 - R_1 R_2)^2}{I^2}} - \frac{I_0}{I} (1 - R_1 R_2) \right) \right] \right| \quad (3.5)$$

Cabe mencionar que no se hizo ninguna aproximación en el tamaño de α , ni de R , para derivar la ecuación anterior, por lo que es válida para grandes absorciones y pequeñas reflexiones.

Aproximando la razón I_0/I por una expansión de Taylor para pequeñas pérdidas por paso, $P \rightarrow 0$ (ver ec. 3.2 y 3.3), y una alta reflectividad de los espejos $R_1 = R_2 = R \rightarrow 1$, podemos aproximar el coeficiente de absorción de la ec. 3.5, de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R) \quad (3.6)$$

Por lo que la detección mínima de absorción en BBCEAS viene dada por:

$$\alpha_{\min} = \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I_{\min}} - 1 \right) (1 - R) \quad (3.7)$$

Donde I_{\min} es la intensidad mínima detectable menor que I_0 .

La técnica BBCEAS es, en principio, $(1 - R)^{-1}$ veces más sensible que el método convencional de absorción de una sola pasada debido al aumento de la longitud de camino óptico. La desviación de la línea continua calculada por la Ec. 3.5 con respecto a la línea punteada de la Ec. 3.6 debida a la aproximación para altas pérdidas P y baja reflectividad R en los espejos, se pueden observar en la Figura 3.2. Solo para altas reflectividades ($R \geq 99,9\%$) o pequeñas pérdidas ($I_0/I \leq 2 \approx P \leq (1 - R)$) la aproximación es válida y las líneas empatan.

Dada la reflectividad conocida del espejo R y la longitud de la cavidad d , la concentración de gas muestra se puede recuperar mediante un algoritmo de ajuste por mínimos cuadrados. El concepto

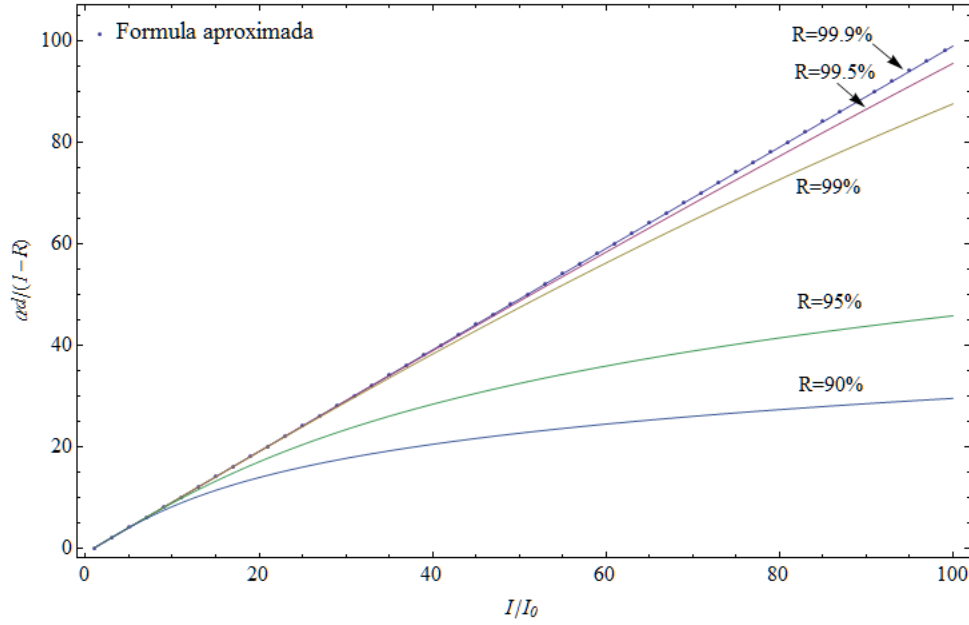


Figura 3.2: Absorción por paso (Absorbancia $A = \alpha \cdot d$) en la unidad $(1 - R)$ como una función de I/I_0 calculada para diferentes reflectividades por la Ec. 3.5 – línea sólida – y por la fórmula aproximada de la Ec. 3.6 – línea punteada –.

principal de este método es ajustar la sección eficaz σ del gas muestra al coeficiente de absorción medido experimentalmente como [61]

$$\alpha = \sum_i n_i \sigma_i + a\lambda^2 + b\lambda + c \quad (3.8)$$

donde σ representa la sección eficaz de referencia de la especie i -ésima del gas, que debe ser convolucionada con la función del instrumento de medición y puede obtenerse de la base de datos de HITRAN, n_i es la concentración de la especie i -ésima del gas. El polinomio de segundo orden $a\lambda^2 + b\lambda + c$ representa la línea de base de fondo, que podría surgir a partir de la intensidad de la fuente de luz y las variaciones de acoplamiento de la cavidad a lo largo del tiempo, la vibración mecánica y el esparcimiento de gases, incluido el esparcimiento de Rayleigh y Mie. Este método se usa ampliamente en técnicas de percepción remota como DOAS (del inglés, *differential optical absorption spectroscopy*) para ajuste espectral, que es bastante efectivo para recuperar concentraciones incluso en casos donde el espectro parece ruidoso y muestra desviaciones de la línea de base. Los parámetros desconocidos (n_i , a , b y c) pueden extraerse utilizando un método de álgebra lineal como el de descomposición de valores singulares (SVD).

3.4. Secciones eficaces de absorbentes moleculares

Un requisito para que BBCEAS sea cuantitativo es el conocimiento de la sección eficaz del absorbente a cada longitud de onda en la región espectral de medición. En la figura 3.3 se muestra una gama de absorbentes químicamente activos para la región visible y cercana a la radiación UV. Estos ejemplos resaltan la versatilidad de la técnica BBCEAS para monitorear diferentes especies gaseosas dependiendo de la región del espectro que se quiera monitorear.

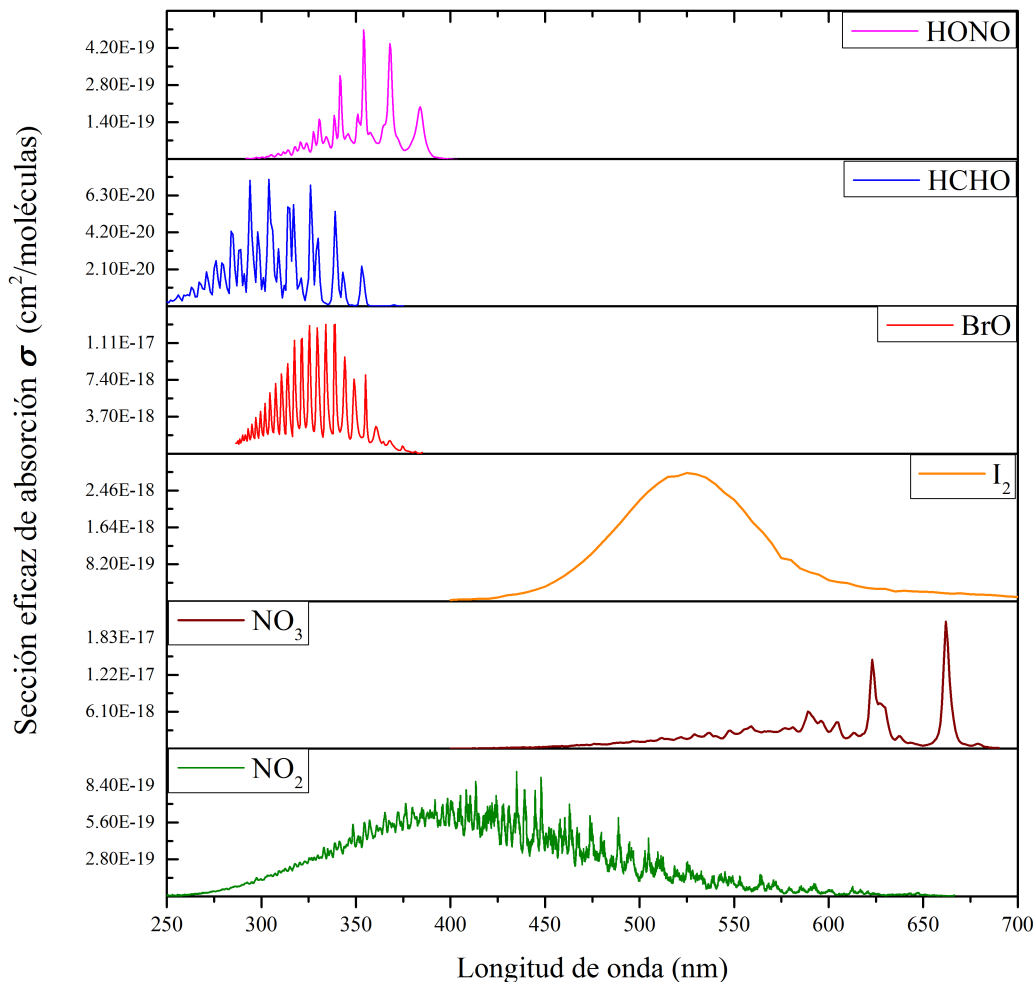


Figura 3.3: Secciones eficaces de absorbentes moleculares en función de la longitud de onda (secciones eficaces tomadas de [62]).

3.5. Esparcimiento de la luz

La radiación electromagnética puede experimentar esparcimiento, que es el redireccionamiento de la luz al interactuar con las moléculas o partículas en la muestra. La extensión del esparcimiento depende del tamaño de la molécula o del átomo en relación con la longitud de onda de la radiación. Las principales formas de esparcimiento son el esparcimiento de Rayleigh y Mie, que lleva el nombre de quienes primero trabajaron para comprender los procesos y definir los términos.

En BBCEAS, el esparcimiento de la luz puede convertirse en un proceso de pérdida significativa el cual limita la intensidad de la luz y la longitud del camino óptico. Por lo que, es necesario incluir esta contribución de pérdida en el coeficiente absorción (Ec. 3.5) cuando realizamos mediciones en condiciones ambientales en la región ultravioleta del espectro. De hecho, el esparcimiento Rayleigh por aire provoca una atenuación de $2,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ a 450 nm, que es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que los límites de detección de los instrumentos típicos basados en cavidades [63].

3.5.1. Esparcimiento de Rayleigh

El esparcimiento de Rayleigh ocurre cuando el radio de una molécula es más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente. El esparcimiento puede expresarse como la razón entre el tamaño de la partícula y longitud de onda de la radiación; el parámetro adimensional del tamaño, α , se determina utilizando el radio de la partícula, r , y la longitud de onda de la radiación, λ :

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (3.9)$$

El esparcimiento de Rayleigh se produce cuando el parámetro del tamaño es menor que 1. La intensidad del esparcimiento de Rayleigh a partir de luz no polarizada depende del tamaño de la partícula y de la longitud de onda, y Rayleigh la expresó por primera vez en 1899. La sección eficaz del esparcimiento de Rayleigh, σ_R es un parámetro dependiente de la longitud de onda; las longitudes de onda más cortas se dispersan más efectivamente que las longitudes de onda más largas, es decir, es proporcional a λ^{-4} .

3.5.2. Esparcimiento de Mie

El esparcimiento de Mie se produce cuando las partículas o moléculas esféricas son de un tamaño comparable, o más grandes que la longitud de onda de la radiación incidente. El esparcimiento de Mie tiene una dependencia de la longitud de onda más débil en comparación con el esparcimiento de Rayleigh y una mayor dependencia del tamaño. El humo, el polvo, el polen y el vapor de agua son causas comunes de la dispersión de Mie.

3.6. Implicaciones prácticas de BBCEAS

Las medidas basadas en BBCEAS son dependientes de la intensidad, las cuales tienen algunas restricciones prácticas:

- Para medir secciones eficaces de la absorción absoluta se deben conocer las reflectividades de los espejos sobre todo el rango de longitudes de onda usado para la medición.
- Se requiere una gran luminosidad espectral de la fuente de luz para alcanzar una buena relación de señal-ruido.
- Debido al uso de CCD o fotodiodos, las medidas de I e I_0 , son generalmente independientes de las fluctuaciones de intensidad de la excitación de la luz. Sin embargo, las variaciones de intensidad en mediciones separadas de I e I_0 generalmente determinan la incertidumbre con la cual se puede determinar la línea base. En muchos casos, donde en ciertas longitudes de onda en el espectro medido no hay absorción, podemos normalizar las intensidades I e I_0 y por lo tanto se pueden eliminar los cambios en la intensidad del LED.
- La resolución espectral de la técnica es limitada en principio por la densidad de los eigenmodos de la cavidad, la cual para todo propósito práctico es tan grande que la resolución es solamente limitada por el poder de resolución del monocromador utilizado.
- Debido a la limitada sensibilidad de medición se requiere de un tiempo de integración grande para mediciones de alta resolución.

Capítulo 4

Conceptos fundamentales en plasmas

4.1. Introducción

Los plasmas son medios químicamente activos que presentan propiedades colectivas. Dependiendo de la forma en que se activan y su poder de trabajo, pueden generar temperaturas altas o muy bajas y por lo tanto podemos clasificarlos como plasmas fríos o térmicos. Este amplio intervalo de temperatura permite diversas aplicaciones para tecnologías basadas en plasmas, tales como: recubrimientos de superficies, destrucción de desechos, tratamientos de gases, síntesis química, maquinado, etc.

Los plasmas térmicos (especialmente los plasmas de arco eléctrico) se han industrializado extensivamente, principalmente en el sector aeronáutico. Las tecnologías asociadas a los plasmas fríos se han desarrollado en el campo de la microelectrónica, pero la necesidad de utilizar sistemas de vacío limitaba su implementación. Para evitar inconvenientes asociados al vacío, muchos laboratorios efectuaron procesos a presión atmosférica que anteriormente sólo se realizaban en vacío, desarrollándose a su vez, nuevas tecnologías con nuevas aplicaciones [64]. Actualmente, dos tercios de todo el proceso de la fabricación de dispositivos semiconductores involucran plasmas, y esta tendencia aumenta constantemente, también en los sectores industriales de tecnología de la información, automotriz y electrónica de consumo.

Debido a la implementación de una descarga eléctrica para la generación de óxidos de nitrógeno

(NO_2 , NO_3) y ozono (O_3) en concentraciones muy diluidas; se abordarán en este capítulo los conceptos fundamentales en plasmas, haciendo énfasis en la caracterización de plasmas generados a partir de una descarga eléctrica.

4.2. Conceptos fundamentales

El plasma es un gas más o menos ionizado. Es el cuarto estado de la materia y constituye más del 99% del universo. Se compone de electrones, iones y partículas neutras, las cuales se encuentran en estados fundamentales y excitados. Desde un punto de vista macroscópico, el plasma es eléctricamente neutro, sin embargo, contiene portadores de carga libre y es eléctricamente conductor [64].

4.2.1. Generación de un plasma

Los plasmas se generan al suministrar energía a un gas neutro, causando la formación de portadores de carga [65]. Esta energía puede ser térmica o mediante una corriente eléctrica o por radiación electromagnética. El método más ampliamente usado para la generación de plasmas utiliza la ruptura eléctrica de un gas neutro en la presencia de un campo eléctrico externo. El campo eléctrico transmite energía a los electrones del gas (que son las especies cargadas más móviles). Esta energía electrónica se transmite a las partículas neutras mediante colisiones. Estas colisiones [66] siguen leyes probabilísticas y se pueden dividir como:

- Colisiones elásticas: no cambian la energía interna de las especies neutras, pero aumenta ligeramente su energía cinética.
- Colisiones inelásticas: si la energía electrónica es lo suficientemente alta, las colisiones modifican la estructura electrónica de las especies neutras. Esto resulta en la creación de especies excitadas o iones.

Se conocen dos mecanismos de ruptura eléctrica en los gases: los mecanismos de avalancha o *Townsend* y el mecanismo de canales (o *streamers*, en inglés). En términos generales, para que se produzca este rompimiento eléctrico se deben cumplir dos criterios: deben posicionarse adecuadamente los

electrones de iniciación y debe producirse un mecanismo de ionización para amplificar la producción de iones o electrones que compensen la pérdida por difusión. El mecanismo *Townsend* mediante el cual las moléculas del gas son ionizadas sucesivamente para inducir la ruptura eléctrica del gas, explica satisfactoriamente este proceso para una gap grande entre los electrodos. Sin embargo, cuando nos enfrentamos a separaciones micrométricas entre los electrodos, las avalanchas no se pueden acumular de la misma manera, por lo que la ruptura del gas se inicia mediante un proceso de emisión secundaria [67].

Cualquier volumen de gas contiene algunos electrones e iones que se forman, por ejemplo, como resultado de la interacción con los rayos cósmicos o la radiación radiactiva. La ruptura eléctrica siempre empieza con la multiplicación de estos electrones primarios mediante la ionización en cascada cuando son acelerados por el campo eléctrico. Después de esta etapa inicial, el siguiente desarrollo de la descarga depende de muchos parámetros, tales como la descomposición del gas, la presión, la distancia entre los electrodos, la frecuencia del campo aplicado y la geometría del sistema. A una presión lo suficientemente baja, el camino libre medio de los electrones es largo y el mecanismo de avalancha inicial procede hasta que el plasma se genera en toda el gap de la descarga. Para una presión relativamente alta el camino libre medio de los electrones se reduce y la ionización por avalancha puede generar un gran número de electrones que dan lugar a una carga espacial localizada que se propaga en la brecha de descarga creando un canal conductor delgado llamado *streamer*.

4.2.2. Características de los plasmas

Para iniciar un plasma, se debe exceder el voltaje de ruptura V_B del gas. Este voltaje depende de la separación entre los electrodos, d , y la presión p como se muestra esquemáticamente en la figura 4.1 (curvas de Pashen) para diferentes gases. El voltaje ruptura viene dado por la siguiente expresión [68]:

$$V_B = \frac{Bpd}{\ln [Apd] - \ln [\ln (1 + 1/\gamma)]} \quad (4.1)$$

Aquí A y B son constantes encontradas experimentalmente para diferentes gases, y γ es el segundo coeficiente de *Townsend*, el cual representa la probabilidad de formación de un electrón secundario

como resultado de la colisión de los iones con la superficie del cátodo.

Si uno incrementa la presión para un valor fijo de d , el voltaje de ruptura requerido aumenta. A presión atmosférica se necesitan voltajes de ruptura en el rango de kV para iniciar la descarga. El alto voltaje de ruptura conduce a una alta densidad de corriente después que se inicia la descarga, particularmente en la caída catódica de la descarga. La alta densidad de corriente es la fuente de las inestabilidades de descarga, la cual puede conducir rápidamente a la formación de un indeseable arco. Como consecuencia del ajuste pd , podemos mantener el voltaje de ruptura bajo, si reducimos la separación de los electrodos, d , cuando incrementa la presión, p . A presión atmosférica, se requieren valores de d por debajo de 1 mm para estar cerca del mínimo en la curva de *Paschen*. Esto se cumple esencialmente para la mayoría de los gases.

Estas curvas presentan un mínimo que corresponde al punto en que el gas posee la máxima ca-

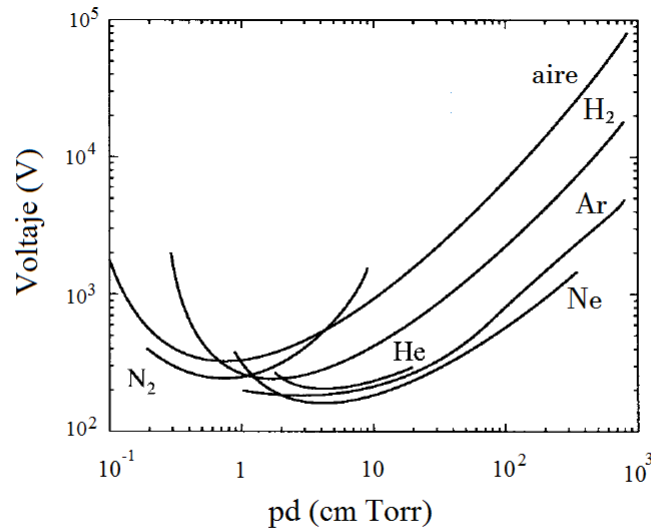


Figura 4.1: Potencial de ruptura en varios gases como función del producto pd para electrodos planos-paralelos (figura adaptada de [69]).

pacidad de ionización. Para valores de pd menores que este punto (rama izquierda de la curva de Paschen), la probabilidad de colisión entre los electrones y las partículas del gas es muy pequeña y, por lo tanto, es necesario aumentar el campo eléctrico para lograr una amplificación que desencadene una descarga auto-sostenida. Para valores grandes de pd (rama derecha de la curva de Paschen) el aumento de V_B es causado por un aumento de las pérdidas de electrones en el sistema.

La comprensión del funcionamiento de un plasma se puede obtener también a partir de la dependencia del voltaje aplicado a la corriente en una descarga eléctrica. Esta relación se ilustra en la figura 4.2 para una descarga luminiscente de corriente continua a baja presión. En ella se pueden distinguir tres regiones principales: la descarga oscura, la descarga glow y la descarga de arco. A continuación, discutiremos brevemente las principales características de los diferentes regímenes: Al aplicarse una diferencia de potencial entre los electrodos, los electrones primarios generan una débil corriente eléctrica. Si el voltaje se aumenta lo suficiente se colecta la mayor cantidad de cargas espurias posibles y se alcanza una saturación en la corriente (*régimen de saturación*). En esta región la corriente permanece constante a pesar de que aumente V . Si se sigue aumentando el voltaje la corriente comienza a aumentar exponencialmente y ahora el campo eléctrico entre los electrodos es suficientemente fuerte para que los electrones primarios ionicen a las partículas neutras presentes en el gas antes de llegar al ánodo. Esta región recibe el nombre de régimen de *Townsend*. A medida que el campo eléctrico se vuelve aún más fuerte, el electrón secundario también puede ionizar otro átomo neutro que conduce a una avalancha de producción de electrones e iones alcanzando el voltaje de ruptura eléctrica. Después de una transición discontinua, el gas ingresa a la región de *glow* normal, en este modo de descarga, la formación de la región de caída catódica está completa; El voltaje necesario para sostener la descarga es mínimo. Un aumento adicional en la corriente no conduce a una disminución del voltaje, sino a la propagación de la descarga sobre las superficies del electrodo, manteniendo la densidad de corriente constante. En el régimen de *glow* anormal, el voltaje aumenta significativamente con el aumento de la corriente total para forzar la densidad de la corriente del cátodo por encima de su valor natural y proporcionar la corriente deseada. Cuando la corriente aumenta aún más, se observa un cambio hacia una descarga de arco. Diferentes procesos, como el calentamiento del gas y la emisión de electrones termiónicos de los electrodos, se vuelven importantes. El resultado es que la tensión necesaria para sostener la descarga puede reducirse sustancialmente.

El modo de descarga que se formará depende del circuito externo; el voltaje que se aplica y la corriente que puede sostener.

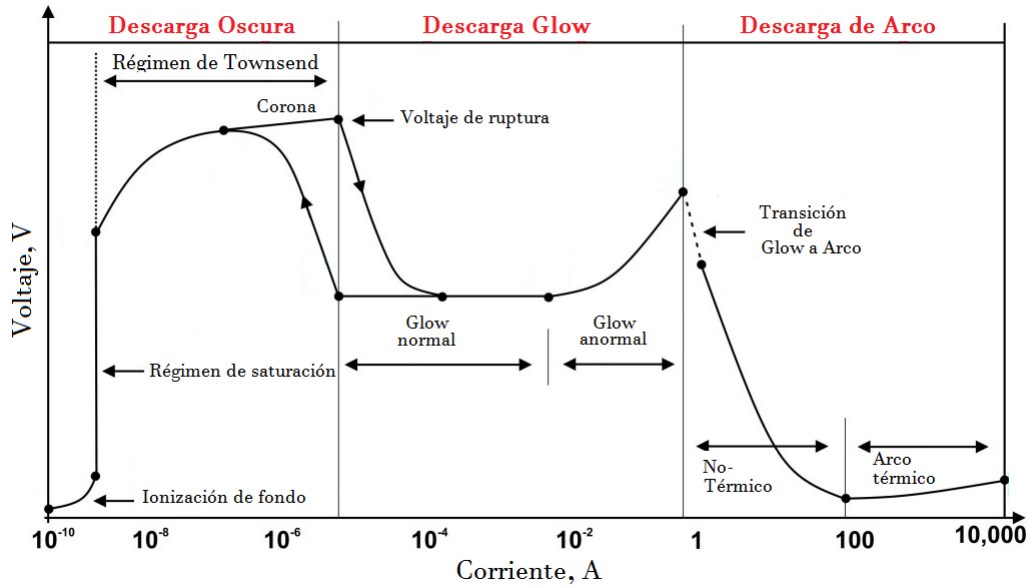


Figura 4.2: Diferentes regímenes en una descarga eléctrica en un amplio rango de corriente.

4.3. Clasificación de los plasmas

Dependiendo del tipo de energía suministrada y de la cantidad de energía transferida al plasma, cambian las propiedades del plasma, en términos de la densidad electrónica o la temperatura. Estos dos parámetros distinguen a los plasmas en diferentes categorías presentadas en la figura 4.3. En esta clasificación se puede hacer una distinción entre:

Plasmas con Equilibrio Local Termodinámico (ELT)

Plasmas sin Equilibrio Local Termodinámico (sin-ELT)

La noción de equilibrio local termodinámico es realmente importante, especialmente para un estudio espectroscópico del plasma, ya que la determinación de los parámetros del plasma (funciones de distribución de las partículas; temperatura electrónica, de excitación, vibracional...) se basa en relaciones que difieren de un plasma con y sin equilibrio local termodinámico. El cuadro 4.1 resume las principales características de los plasmas ELT y sin-ELT. Una consulta más detallada de las propiedades de los plasmas ELT y sin ELT se desarrolla en los libros de Huddleston y Leonard [70],

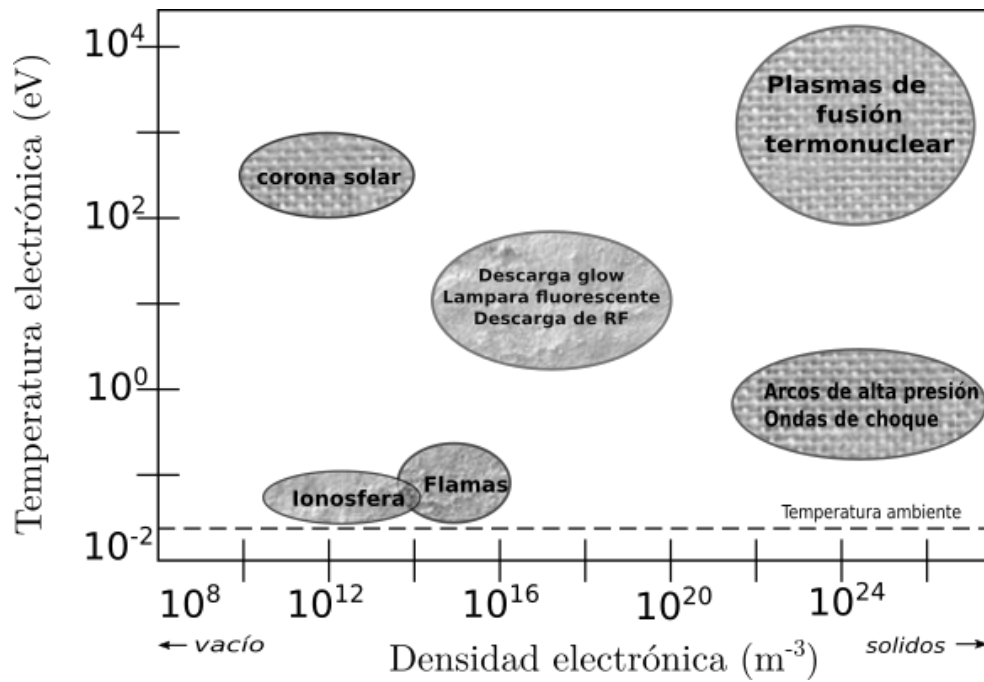
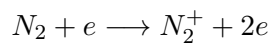
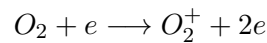


Figura 4.3: Clasificación de los plasmas.

Griem [71], Lochte-Holtgreven [72] y Mitchner y Kuger [73].

4.4. Reacciones en Plasmas

El mecanismo principal de ionización en plasmas generados a partir de descargas eléctricas es la ionización por impacto [74]. Sin embargo, en gases electronegativos como el aire la captura electrónica contrarresta este proceso. La ionización por impacto ocurre cuando los electrones se aceleran en un fuerte campo eléctrico local. A una cierta energía cinética, pueden ionizar átomos de gas de fondo o moléculas y crear más electrones. En el aire, esto ocurre por las siguientes reacciones:



En la llamada aproximación de campo local (es decir, cuando la tasa de reacción se aproxima solamente según la densidad de electrones locales y el campo eléctrico local) [75], el número de

	Plasmas ELT	Plasmas sin-ELT
Nombre común	<i>Plasmas térmicos</i>	<i>Plasmas fríos</i>
Propiedades	$T_e = T_h$ Alta densidad electrónica: $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ Las colisiones inelásticas entre electrones y partículas pesadas generan las especies reactivas del plasma, mientras las colisiones elásticas calientan las partículas pesadas (se consume la energía electrónica)	$T_e \gg T_h$ Baja densidad electrónica: $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$ Las colisiones inelásticas entre electrones y partículas pesadas inducen la química del plasma. Las partículas pesadas se calientan ligeramente por unas pocas colisiones elásticas (es por eso que la energía de los electrones permanece muy alta)
Ejemplos	Plasmas de arco (núcleo) $T_e = T_h \approx 10,000K$	Descargas luminiscentes $T_e \approx 10,000 - 100,000K$ $T_h \approx 300 - 1,000K$

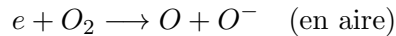
Cuadro 4.1: Principales propiedades de los plasmas ELT y sin-ELT. T_e y T_h son la temperatura electrónica y de las partículas pesadas, respectivamente [64].

electrones generados por unidad de longitud por electrón se llama coeficiente de *Townsend de ionización por impacto*, $\alpha_i(|E|) = \sigma_i(|E|) \cdot n_0$. Aquí E es el campo eléctrico, σ_i la sección transversal para la ionización por impacto electrónico, y n_0 es la densidad del gas de fondo. Una aproximación antigua y muy usada es:

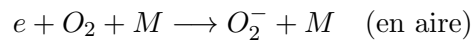
$$\alpha_i(|E|) = \alpha_0 \exp(-E_0/|E|) \quad (4.2)$$

Esta notación ilustra que el coeficiente de *Townsend* se caracteriza por dos parámetros: E_0 es el campo eléctrico donde la ionización por impacto es importante; este campo eléctrico es proporcional a la densidad del gas n_0 . El término α_0 representa el inverso de la longitud de ionización en estos campos. Más precisamente, $1/\alpha_i(|E|)$ es la longitud media que un electrón se desplaza en el campo E antes de crear por impacto un par electrón-ión. Por lo tanto, en geometrías más pequeñas que esta longitud, no puede ocurrir una descarga gaseosa. La tasa de pérdidas de electrones debido a captura electrónica en gases electronegativos tiene una dependencia funcional similar a la tasa de

ionización por impacto, pero diferentes parámetros. Se necesitan distinguir entre captura disociativa

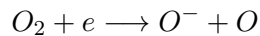
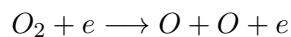
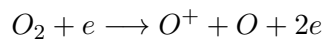


y captura por medio de tres cuerpos

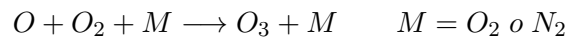


Donde M es un colisionador arbitrario, por ejemplo N_2 u O_2 . Como se requiere un tercer cuerpo para conservar energía y momento, la importancia de la captura por medio de un tercer cuerpo, relativo a la captura por disociación, incrementa con la densidad.

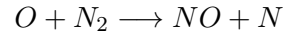
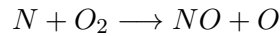
La principal ventaja de los plasmas no-térmicos es su alta eficiencia térmica. Como solo se produce un poco, o nada de calor, casi toda la energía de entrada se convierte en electrones energéticos. Esto contrasta con los plasmas térmicos en los que el propio calentamiento conlleva a mayores pérdidas térmicas y, por lo tanto, un desperdicio de energía que reduce la eficiencia química de estos plasmas. Una de las principales vías de actividad química en los plasmas no-térmicos en aire es la producción de ozono. En general se cree que este es un proceso de dos pasos según lo descrito por Chang [76]. Primero, se producen por impacto electrónico inelástico radicales libres de oxígeno.



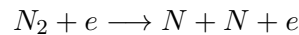
Después, el ozono se crea por reacciones de estos radicales libres.



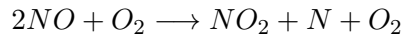
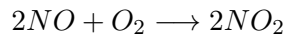
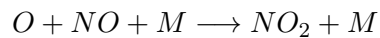
El oxígeno puro es frecuentemente usado como gas iniciador ya que el nitrógeno que está presente en el aire puede conducir a la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) con las siguientes reacciones:



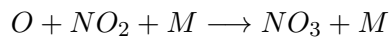
Donde los radicales de O vienen del primer paso en el proceso de producción de ozono que se describió anteriormente y los radicales de N se producen por:



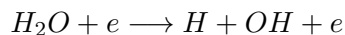
El NO producido puede reaccionar además con NO_2 como se describe en [76]



Y el NO_2 puede reaccionar con el NO_3 tal como se describe en [77]



Otro tipo de radical que es importante en los plasmas no térmicos es el OH . Este radical se produce en gases húmedos (e.g. aire húmedo) mediante la siguiente reacción [78]:



4.5. Descarga eléctrica en una bujía

Partiendo del conocimiento de que las descargas eléctricas en aire son eficientes para generar óxidos de nitrógeno y ozono en bajas concentraciones a presión atmosférica [74, 79], en este trabajo de tesis empleamos una bujía comercial para producir una descarga eléctrica alimentada con una fuente

de alto voltaje de corriente continua. Esto con la intención de detectar y cuantificar de forma simultánea, mediante el instrumento BBCEAS, las trazas de especies gaseosas generadas a partir del plasma.

El proceso de descarga en una bujía comienza con el aumento de la tensión, hasta que se alcanza un valor definido: el voltaje de ruptura. En este punto, los electrones primarios en el gap entre los electrodos han adquirido suficiente velocidad del campo eléctrico para ionizar los átomos del gas (en nuestro caso, aire del laboratorio). Se producen nuevos electrones y se generan avalanchas de electrones dirigidas al ánodo. Los portadores de carga creados en este proceso habilitan una corriente eléctrica a través de la brecha y el voltaje cae a valores mucho más bajos. Durante la ruptura, la energía almacenada en el condensador de la bujía se descarga en unos pocos nanosegundos [80]. A presión atmosférica si la fuente de alimentación del voltaje no limita la corriente, la descarga transitaría a un arco eléctrico inmediatamente después de pasar por la fase de ruptura eléctrica. En nuestro caso, la fuente limita la corriente eléctrica mediante una resistencia de balastro lo que hace que la descarga se mantenga en un estado de auto repetición en el régimen de descarga corona. En una corona auto-repetitiva, la descarga se detiene por sí misma debido a la acumulación de portadores de carga cerca de la punta del electrodo. Solo después de que esta carga espacial haya desaparecido por difusión y deriva, se producirá una nueva descarga [74].

Capítulo 5

Instrumento BBCEAS: desarrollo y operación

5.1. Introducción

Las mediciones presentadas en esta tesis se realizaron utilizando un espectrómetro de absorción de amplio espectro, estimulado en cavidades (BBCEAS), desarrollado en el Instituto de Ciencias Físicas, UNAM [58]. Tal como se introdujo en el capítulo 2, BBCEAS es una técnica muy sensible capaz de cuantificar las concentraciones de gases altamente diluidos. El requisito clave es que las moléculas objetivo absorban luz dentro del ancho de banda del espectrómetro. Las contribuciones estructuradas al espectro de absorción medido se utilizan para identificar y cuantificar las moléculas absorbentes presentes en la muestra. Dado que las secciones eficaces de absorción de un absorbente específico son únicas para ese absorbente, la estructura espectral permite que las diferentes especies presentes en muestras mixtas se distingan sin ambigüedad entre sí, y que la concentración de un absorbente objetivo se determine en presencia de otras especies absorbentes o dispersoras de luz. La configuración específica del instrumento BBCEAS depende de las especies absorbentes de interés. Es posible realizar mediciones en diferentes regiones de longitud de onda con el objetivo de monitorear cuantitativamente una gran variedad de moléculas absorbentes tanto en aplicaciones en el laboratorio como en trabajo de campo. Esta flexibilidad de BBCEAS se logra mediante modifica-

ciones de instrumentación relativamente simples. Concretamente es necesario cambiar la fuente de luz LED y los espejos de la cavidad por los apropiados para un nuevo ancho de banda, y ajustando el espectrómetro para que funcione con estas nuevas longitudes de onda. Este capítulo proporciona una descripción del diseño y operación del instrumento BBCEAS desarrollado.

5.2. Características principales del instrumento BBCEAS

Nuestra configuración experimental se presenta esquemáticamente en la figura 5.1. Consiste principalmente de un LED como fuente de luz, un Peltier para controlar la temperatura del led, dos lentes de plano convergentes, dos espejos de ultra alta reflectividad para aumentar la longitud de la trayectoria óptica de la muestra y un espectrómetro para registrar la luz transmitida. Todos los elementos antes mencionados están perfectamente alineados a la altura de la entrada del espectrómetro.

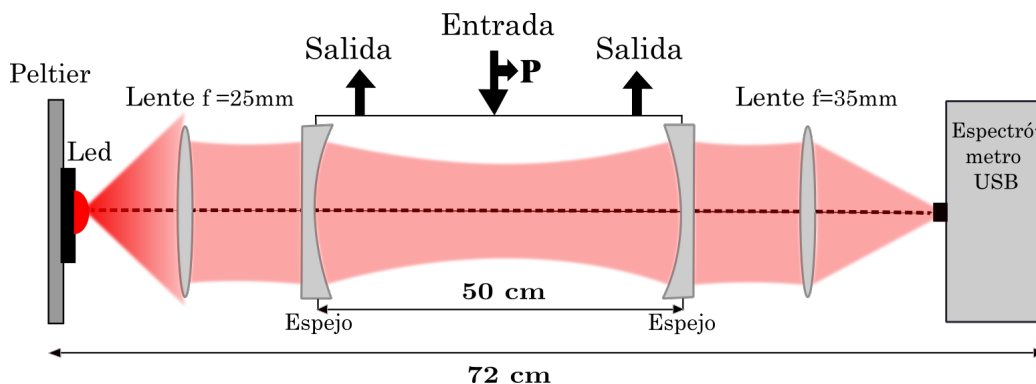


Figura 5.1: Esquema del arreglo instrumental de BBCEAS. Las flechas indican la entrada y salida del gas muestra y la posición donde se colocó el medidor de presión (P) en la cavidad.

5.2.1. Fuente de luz de BBCEAS: Diodo Emisor de Luz (LED)

Los diodos emisores de luz, ahora tienen espectros de emisión lo suficientemente intensos que los hacen adecuados para espectroscopia de amplio espectro. Los LEDs poseen propiedades que los convierten en la opción preferida para las fuentes de luz BBCEAS: tienen una emisión de banda ancha de forma continua, una vida útil prolongada y un menor consumo de energía en comparación con la fuente láser utilizada en CRDS. El trabajo de BBCEAS presentado en esta tesis ha empleado un LED con un espectro de emisión centrado en 634 nm y un ancho de 25nm para monitorear

especies de gases traza que tienen bandas de absorción estructuradas en estas longitudes de onda. El espectro de emisión de un LED es sensible a los cambios de temperatura. Un ejemplo de esto son los cambios en la temperatura ambiente y el calentamiento que sufre el LED debido a la cantidad de corriente que fluye a través de él. Cuando la temperatura del LED varía con el tiempo, la intensidad (brillo) y la longitud de onda máxima de la emisión del LED se ven afectadas, por lo que la temperatura que rodea al LED y la corriente eléctrica que se envía desde la fuente de alimentación utilizada para operar el LED debe controlarse en el instrumento BBCEAS. Estos efectos de la temperatura se pueden controlar montando el LED en un soporte de temperatura controlada y alimentando el LED desde una fuente de alimentación regulada. En este trabajo ocupamos un Peltier controlado con un sistema PID (desarrollado en el laboratorio) para mantener estable la temperatura alrededor del LED, una fuente de alimentación de la marca BK PRECISION (modelo B&K 1621), que suministra un voltaje constante, y adicionalmente se implementó una resistencia en serie para mantener constante la corriente en el LED.

5.2.2. Cavity óptica

La cavidad óptica BBCEAS está formada por dos espejos dieléctricos cóncavos altamente reflectantes ($R > 99,99\%$). El comportamiento de la luz dentro de una cavidad óptica se describió anteriormente en el capítulo 2. Varios fabricantes ofrecen espejos para técnicas espectroscópicas basadas en cavidades con una reflectividad de $R > 99,9\%$ para longitudes de onda visibles, UV-cercano e infrarrojo-cercano. La superficie de un espejo de alta reflectividad está compuesto de una pila de capas alternadas de materiales dieléctricos con índice de refracción alto y bajo. Convencionalmente cada capa tiene un cuarto de onda de espesor óptico (Fig. 5.2). La luz que incide sobre la superficie del espejo se refleja en cada interfaz entre las diferentes capas dieléctricas. Las reflexiones son coherentes (en fase) e interfieren constructivamente entre sí, maximizando la reflexión y minimizando la transmisión de luz a través del revestimiento del espejo.

Para lograr una alta reflectividad en un amplio rango de longitudes de onda se modifica el tamaño de las capas dieléctricas para que no todas tengan el mismo espesor óptico de $1/4$ de longitud de onda. En su lugar, éstas están graduadas entre espesores de longitudes de onda menores y mayores a la longitud de onda de diseño. De esta forma reflectividades mayores al 99% sobre varios cientos

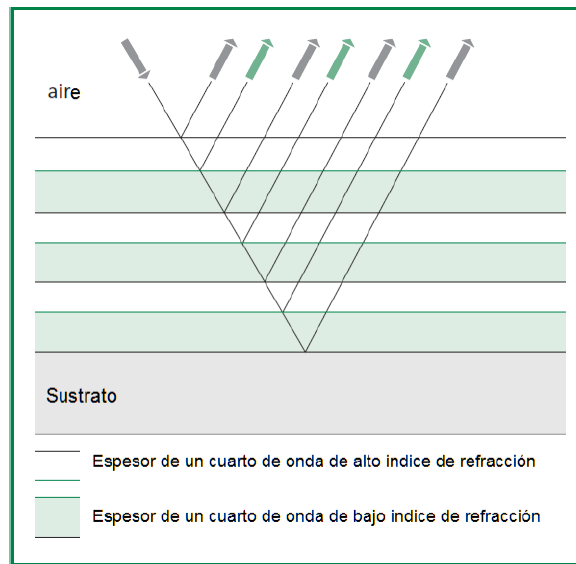


Figura 5.2: Arreglo de una pila de capas de $1/4$ de longitud de onda

de nanómetros son posibles.

El montaje y alineación de una cavidad óptica se realiza en una serie de etapas. El primer espejo que se colocará en la cavidad es el espejo de salida. El haz desde la lente colimadora se refleja por el espejo de regreso hacia la lente. Un iris se coloca cerca de la lente para ver el reflejo de regreso y la posición del espejo se ajusta con precisión (dirección x e y) de manera que el haz de luz reflejado recorre exactamente el mismo camino óptico que el haz original. El segundo espejo de la cavidad se inserta y se forma una cavidad óptica. El segundo espejo de la cavidad envía un haz de luz reflejado de regreso hacia el espejo de salida de la cavidad. El segundo espejo se ajusta con precisión en las direcciones x e y de manera que esta reflexión también cae exactamente encima de la trayectoria de la luz original. Se monitorea la intensidad transmitida de la luz de la cavidad con un detector adecuado y por último se verifica la posición del espejo mediante ajustes muy pequeños a su posición para maximizar la intensidad de salida. Al utilizar espectrómetros compactos, el software del espectrómetro construye un espectro del haz de salida de la cavidad en longitudes de onda versus intensidad de forma continua. Se alcanza la mejor alineación posible cuando la intensidad es máxima en todas las longitudes de onda.

5.2.3. Detectores: espectrómetros e imágenes CCD

El instrumento BBCEAS utiliza un espectrómetro Czerny-Turner y un detector multicanal para registrar la intensidad de la luz que sale de la cavidad óptica. El espectrómetro separa la luz en sus componentes de longitudes de onda utilizando una rejilla de difracción y envía la luz separada a un detector (cámara CCD o matriz de diodos lineal) ubicado en el plano focal de salida. En la figura 5.3 se muestra un esquema que muestra los componentes de un espectrómetro. Las siglas

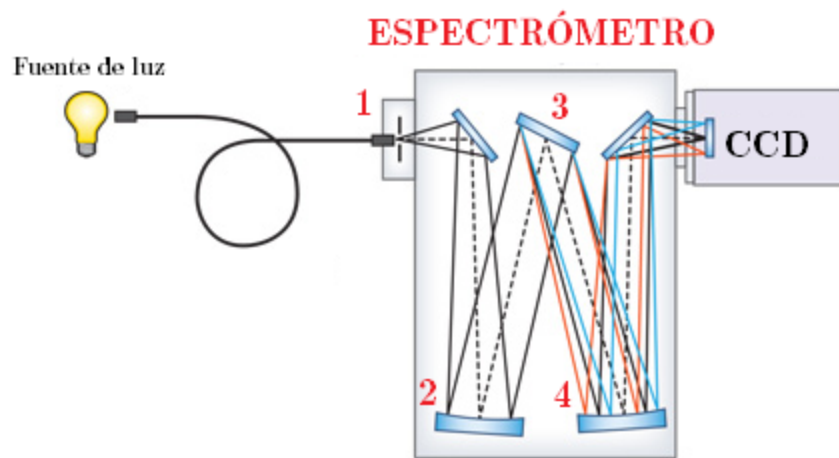


Figura 5.3: Disposición óptica de un espectrómetro. 1: rendija de entrada, 2: espejo de colimación, 3: rejilla de difracción, 4: espejo de enfoque.

CCD provienen del inglés *charge-coupled device*, dispositivo de carga acoplada. Es una superficie sólida sensible a la luz, dotada de unos circuitos que permiten leer y almacenar electrónicamente las imágenes que se proyectan sobre ella. El funcionamiento del CCD se basa en el efecto fotoeléctrico.

Los CCDs tienen dos diferencias básicas con los tubos fotomultiplicadores:

- Los sensores CCDs son de menor tamaño y están contruidos de semiconductores lo que permite la integración de millones de dispositivos sensibles en un solo chip.
- La eficiencia cuántica de los CCDs (sensibilidad) es mayor para los rojos. Los fotomultiplicadores son más sensibles a los azules.

Para la fabricación de los detectores CCDs se utiliza el silicio, el cual es un material semiconductor.

Una de las caras de una placa de silicio se recubre con una red de electrodos microscópicos cargados positivamente. En virtud del efecto fotoeléctrico, la luz incidente genera electrones, que al ser de carga negativa, son atraídos por los electrodos y se acumulan a su alrededor. La imagen final captada por el detector CCD es un mosaico formado por tantos elementos, o teselas, como electrodos hay en la placa de silicio. Se suele llamar píxeles a las teselas de los mosaicos digitales.

Los CCDs presentan un carácter de detección lineal. Esto quiere decir que la intensidad registrada en cada píxel en forma de electrones es proporcional a la luz incidente. Sin embargo, el comportamiento lineal de un CCD tiene sus límites. El más obvio es el umbral de saturación. Cuando incide mucha luz sobre el detector, la cantidad de electrones generados puede ser tan grande que los electrodos no sean capaces de retenerlos. Desde ese momento más luz no añade más electrones: el detector se ha saturado. La saturación, de hecho, no suele ocurrir en todo el detector a la vez, sino en los píxeles más iluminados. Cuando un píxel se satura, los electrones producidos y que no puede retener emigran a los píxeles contiguos a lo largo de las columnas que conducen al canal de lectura.

La absorción de fotones no es, por desgracia, la única manera de liberar electrones en los cristales semiconductores de silicio. La propia agitación térmica del material hace que salten electrones sin parar. Así, los electrodos de un CCD capturarán electrones aun cuando el detector no reciba ni un solo fotón. La producción de estos electrones térmicos, la llamada corriente de oscuridad o corriente oscura, crece exponencialmente con la temperatura. Por eso, para limitarla es muy importante refrigerar la cámara CCD tanto como sea posible. La corriente de oscuridad es la señal parásita de mayor importancia. Es una señal de origen térmico que se superpone a la señal que realmente queremos medir. La manera usual de determinar la corriente de oscuridad consiste en realizar tomas sin iluminación, los denominados “cuadros oscuros” o “tomas oscuras” (*dark fields*). La corriente de oscuridad crece con la temperatura del detector y se acumula con el tiempo, por lo que su contribución es diferente para tomas de exposición distinta. Sustrayendo del espectro de la luz transmitida de la cavidad una toma oscura del mismo tiempo de integración, el ruido térmico disminuye sustancialmente.

5.3. Montaje experimental e instrumentación

El instrumento desarrollado tiene la característica de ser compacto, portátil y muy simple. El diseño mecánico del instrumento BBCEAS usado en este trabajo y la forma monolítica de su ensamble se presenta en la figura 5.4. Una bomba de vacío (del tipo de rotatoria) y una disposición estándar de conectores *Swagelock* permiten medir los espectros de absorción a diferentes presiones. La presión absoluta se mide con un manómetro de capacitancia, Baratron, modelo MKS 626C, el cual se instala directamente en la cavidad óptica. La longitud de la cavidad óptica es de 50cm, la cual se determinó en función del radio de curvatura de los espejos empleados y se configuró en un modo casi-confocal para permitir la captura eficiente de los fotones acoplados. La representación esquemática de las

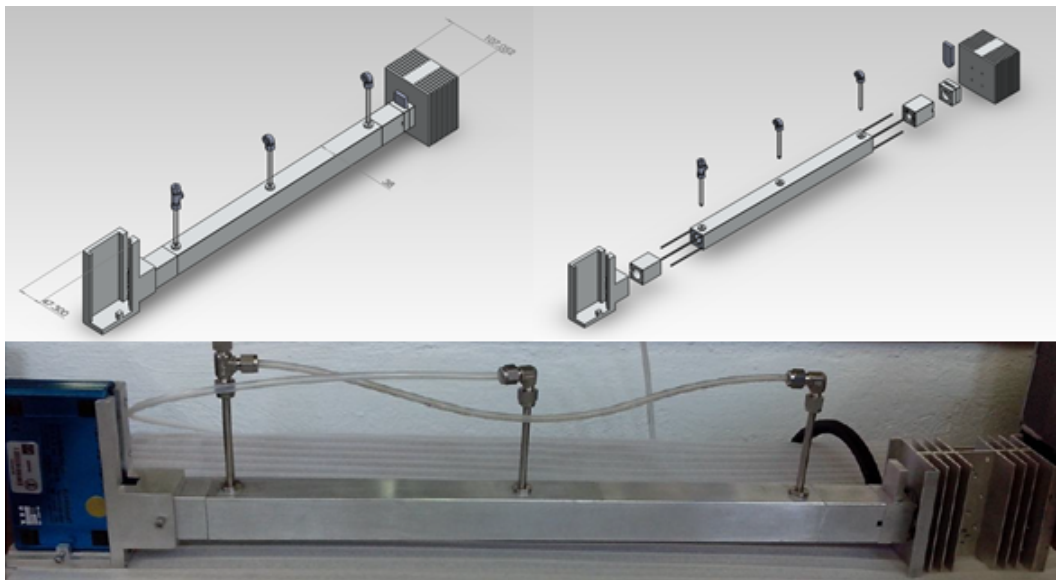


Figura 5.4: Diseño monolítico del espectrómetro de absorción BBCEAS (Arriba). Instrumento BBCEAS en el laboratorio (Abajo).

piezas que forman el espectrómetro y la disposición de los espejos en la cavidad se muestran en la figura 5.5. Los espejos (Los Gatos Research) tienen un radio de curvatura de 1m, un rango operativo de 610–670 nm y una reflectividad promedio de 99.995%. Estos espejos están montados sobre soportes cilíndricos herméticos al vacío (O-rings de vitón) (Fig. 5.6). El sistema ha sido diseñado de tal manera que la superficie frontal del espejo está en contacto directo con la pieza de aluminio y la parte posterior está apoyada sobre los sellos de vacío, asegurando el paralelismo de los espejos, que son la fuente típica de incertidumbre de alineación. Esto permite una instalación

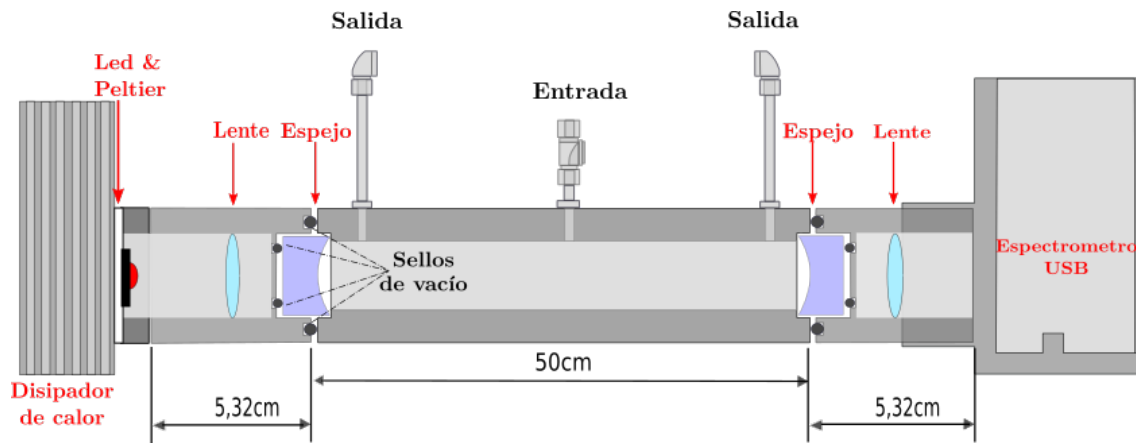


Figura 5.5: Representación esquemática de las piezas que forman el espectrómetro y el diseño de la posición de los espejos insertados en soportes cilíndricos al vacío. Los bordes del espejo descansan directamente sobre el cuerpo monolítico de la cavidad, lo que garantiza el paralelismo de los espejos mediante las tolerancias del soporte mecánico ($\pm 0,001$ pulg.). El sellado se realiza desde la parte posterior del espejo.

libre de alineación con los espejos simplemente encajados y luego empujados a su posición por los O-rings de vitón. El gas muestra fluye continuamente a través de la cavidad. La entrada del gas

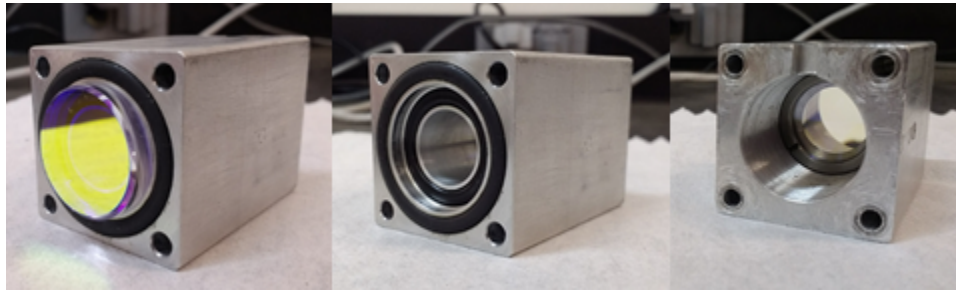


Figura 5.6: De izquierda a derecha: Espejos dieléctricos de alta reflectividad empleados en la cavidad óptica, disposición de los sellos de vacío en la pieza que sostiene el espejo, parte trasera de la pieza que muestra el lugar donde se coloca la lente.

está ubicada en el centro de la cavidad óptica y las salidas se ubican cerca de cada espejo para permitir la completa renovación de la muestra, y éstas a su vez, se conectan a una línea de vacío para evacuar el gas con una bomba rotatoria. Este flujo continuo permite una rápida renovación del gas de muestra en la cavidad, por lo que evita que se creen especies secundarias ya que el tiempo de residencia del gas es corto.

El LED empleado (MR-star D2050-20S Rebel led) está centrado en 634 nm y tiene un ancho de banda de 25 nm. Requiere de aproximadamente 700 mA de corriente eléctrica y la luz emitida nominal asciende a 106 lúmenes. Este LED está acoplado a un Peltier, con el cual se realizó un control PID para mantener el LED a una temperatura estable. El Peltier está unido a un bloque de

aluminio que sirve como depósito de calor para evitar el sobrecalentamiento y permitir un rápido equilibrio de la temperatura y, por lo tanto, una correcta distribución espectral e intensidad de salida. La luz emitida por el led es colimada por una lente de 25 mm de distancia focal y una pulgada de diámetro, e introducida en la cavidad óptica. Una lente con distancia focal de 35 mm es la responsable de enfocar la luz transmitida de la cavidad y conducirla al espectrómetro USB. El espectrómetro utilizado (Blue-Wave StellarNet Vis) tiene una resolución espectral de 1,6 nm e integra una rejilla de difracción de 600 líneas/mm y una CCD de 2048 píxeles y cuenta con un rango espectral de 350-1150 nm. Una vez ensamblados todos los componentes, se asegura la alineación del sistema y se realizan mediciones para determinar el tiempo de integración adecuado para las mediciones de absorción.

5.4. Análisis espectral de BBCEAS

5.4.1. Espectros de $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$

Como se mencionó en la sección anterior, los espectros BBCEAS se registraron usando un espectrómetro (Blue-Wave StellarNet Vis) con un detector lineal CCD. El espectrómetro se operó en el intervalo de longitud de onda y resolución determinado por el fabricante (2048 píxeles, 350–1150 nm). Los archivos de datos de salida constan de dos columnas, que contienen la longitud de onda asignada a cada píxel del espectrómetro y un número correspondiente de conteos que representaban la intensidad de luz medida en cada píxel. Pero antes de obtener los espectros $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$, primeramente se tiene que definir el tiempo de integración con el que se van a tomar los espectros. Éste debe ser tal, que se obtenga la mayor intensidad posible de la luz transmitida de la cavidad sin que ocurra saturación, es decir a un 70 % de su máximo para asegurarnos que nuestra medida es confiable. Luego se fija el número de muestras que se van a promediar por cada medida. Este número debe ser lo suficientemente grande para mejorar la relación señal-ruido. Una vez establecido este tiempo de integración se dispone a realizar las mediciones de los espectros $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$, los cuales se obtuvieron midiendo la intensidad de luz transmitida a través de la cavidad cuando a ésta se le hacía pasar un gas con una muestra absorbente (en nuestro caso NO_2) y cuando se llenaba de

un gas no absorbente como el N_2 , respectivamente. A estos espectros se les realiza un ajuste con un perfil de Voigt para facilitar el cómputo en el software Mathematica donde se realizó la rutina para el análisis. Un ejemplo de este ajuste se observa en la figura 5.7.

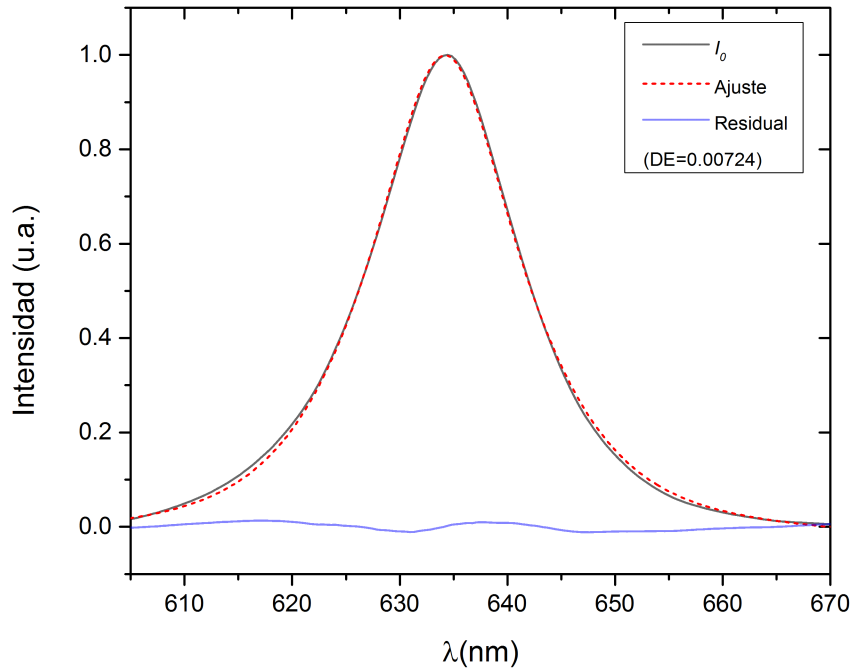


Figura 5.7: Ajuste realizado al espectro $I_0(\lambda)$ con una desviación estándar (DE) de 0.00724.

5.4.2. Corriente oscura del espectrómetro

En este contexto, la corriente oscura, $I_{dark}(\lambda)$, se refiere al espectro obtenido por el espectrómetro cuando no hay luz pasando por su rendija de entrada y por lo tanto los fotones no inciden en la región fotosensible del detector, que en nuestro caso es una CCD. La corriente oscura contribuye con una cantidad en la señal de la medida de los espectros de absorción en BBCEAS, la cual es completamente independiente de la luz transmitida en la cavidad óptica.

Los espectros de corriente oscura, $I_{dark}(\lambda)$, se registraron mediante el uso de una pieza móvil de aluminio para bloquear la luz que entra en la cavidad óptica y, por lo tanto, evitar que toda la luz alcance la región fotosensible del espectrómetro. La corriente oscura se registró en el mismo

tiempo de integración que los espectros $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ ($3s \times 100$) y posteriormente se sustrajeron de los mismos. Un ejemplo del espectro de esta corriente oscura se observa en la figura 5.8, y en la figura 5.9 también se aprecia $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ en el rango espectral de operación de los espejos. Cabe resaltar que la corriente oscura de nuestro detector (sin enfriamiento y sin amplificación) en todo el curso de las mediciones se mantuvo razonablemente constante y se pudo restar de los espectros medidos sin afectar la calidad de las mediciones.

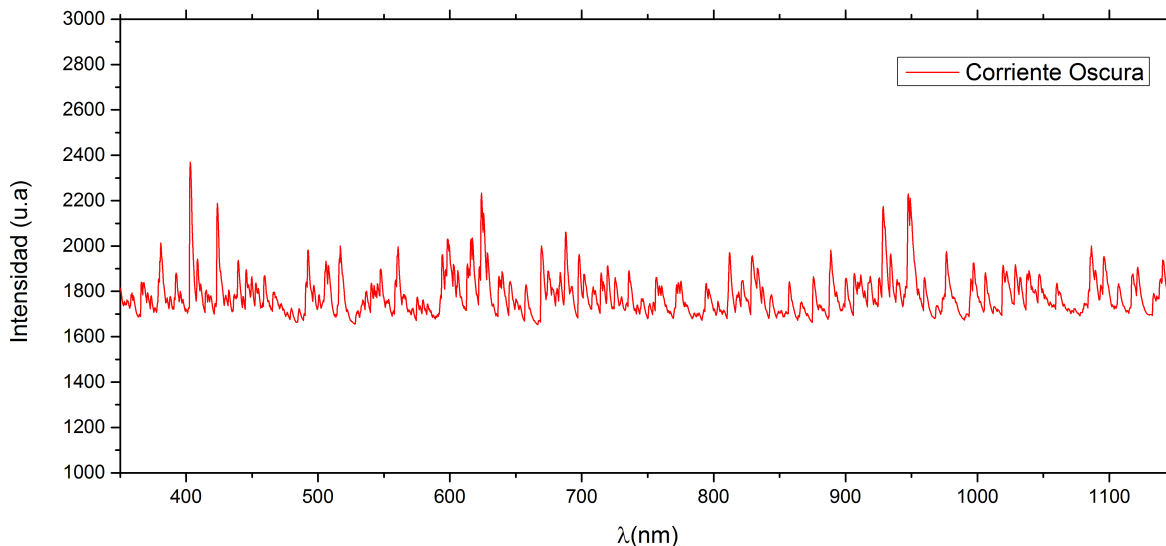


Figura 5.8: Medición de la corriente oscura sobre el CCD con el espectrometro Blue-Wave StellarNet-Vis en todo el rango de medida que proporciona el fabricante.

5.4.3. Determinación de la reflectividad de los espejos

La reflectividad de los espejo, $R(\lambda)$, determina el factor de mejora (*enhancement* factor) de la cavidad y, por lo tanto, la longitud de trayectoria promedio que los fotones de diferentes longitudes de onda toman a través del gas de muestra dentro de la cavidad. Un conocimiento detallado de cómo la reflectividad del espejo varía con la longitud de onda es vital para hacer que las mediciones de BBCEAS sean cuantitativas. Las inexactitudes en la forma de la curva de reflectividad del espejo actúan distorsionando la estructura espectral en el coeficiente de absorción de la muestra, calculado a través de la ecuación 3.6, por lo que el ajuste diferencial de las secciones eficaces de absorción molecular al espectro de la muestra es de peor calidad.

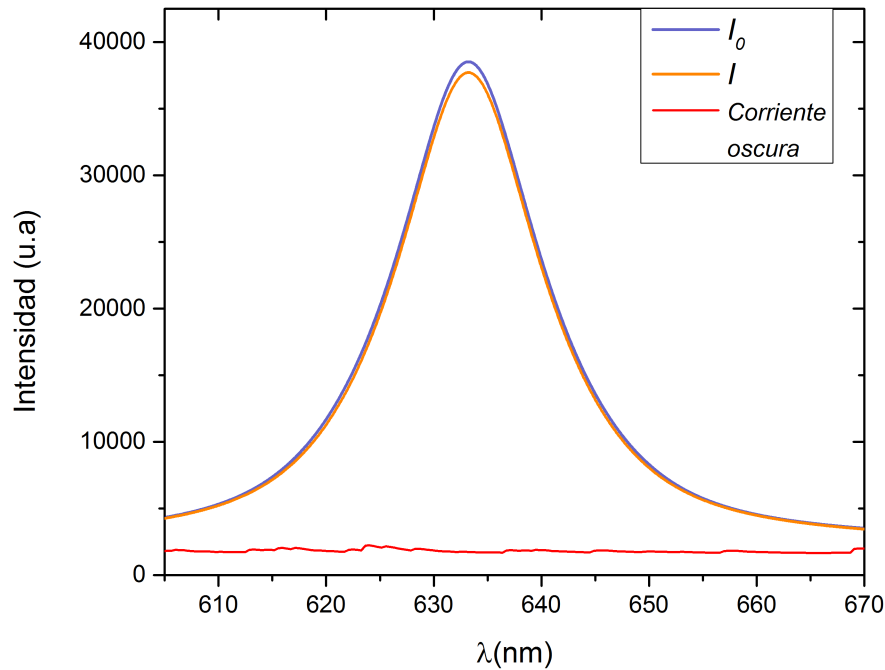


Figura 5.9: Espectro de la corriente oscura del espectrómetro en el rango de 600-670 nm.

Los fabricantes de espejos sólo tienden a proporcionar una estimación de la reflectividad máxima en la longitud de onda que refleja de manera más eficiente. En cambio, los espejos para usos en cavidades a menudo suministran hojas de datos que muestran la medida de la transmisión de los espejos versus la longitud de onda, $T(\lambda)$. Una primera estimación útil de la curva de reflectividad del espejo viene dada por la relación $R(\lambda) = 1 - T(\lambda)$, que asume que cualquier fotón no transmitido a través del espejo se refleja. Esta relación necesariamente sobrestima la reflectividad del espejo porque descuida la absorción de fotones por el sustrato del espejo, pero generalmente brinda una representación razonable de la forma de la curva de la reflectividad a cada longitud de onda.

En este trabajo se usó un método similar a Ventrillard-Courtillot [81] para la determinación de la reflectividad de los espejos, en la cual se usa una muestra estándar con una concentración conocida. En particular, usamos una muestra estándar provista por PRAXAIR con una concentración de 1018 ± 3 ppm de NO_2 en N_2 . Escogimos el NO_2 porque posee una banda de absorción estructurada bien caracterizada en el rango visible. Este procedimiento se basa en el hecho de que el coeficiente de absorción en la ecuación 3.6 puede calcularse con la sección eficaz de referencia del NO_2 (σ_{NO_2})

y conociéndose la densidad de número del NO_2 (n_{NO_2}) en la cavidad. Así, conociendo el coeficiente de absorción, $\alpha = \sigma_{NO_2} \cdot n_{NO_2}$, podemos determinar la reflectividad a cada longitud de onda, $R(\lambda)$. El tiempo de integración escogido para esta calibración (y siguientes mediciones) fue de 3s, y con motivo de mejorar la razón de señal – ruido, promediamos 100 veces los espectros para un tiempo de integración total de 300s. Como sección transversal de referencia del NO_2 tomamos la reportada por Schneider et. al. [82] y debido a que esta sección transversal presenta muy alta resolución espectral (0.04 nm FWHM), hacemos la convolución con una gaussiana del ancho de la función de nuestro espectrómetro (1.6 nm FWHM) como se aprecia en la figura 5.10.

En la figura 5.11 se presenta la reflectividad de los espejos con sus respectivas barras de error basada en las variaciones entre diversas mediciones de calibración. La incertidumbre asociada a esta medición es del 14%. Ésta reflectividad calibrada se empleó posteriormente para recuperar las concentraciones de especies reales de absorbentes generados en una descarga eléctrica.

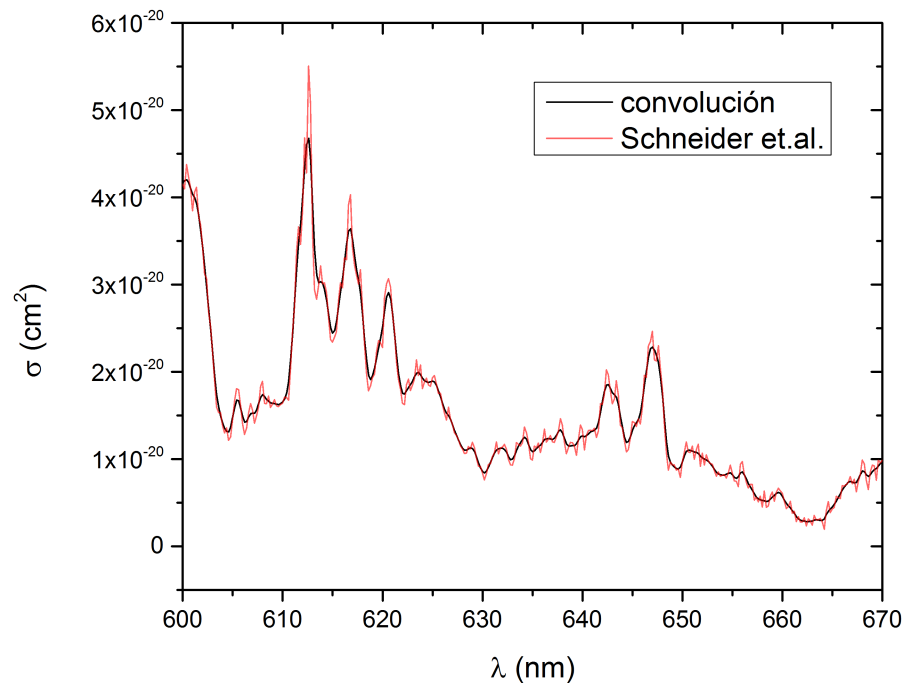


Figura 5.10: Convolución de la sección transversal del NO_2 con la función de línea de nuestro espectrómetro.

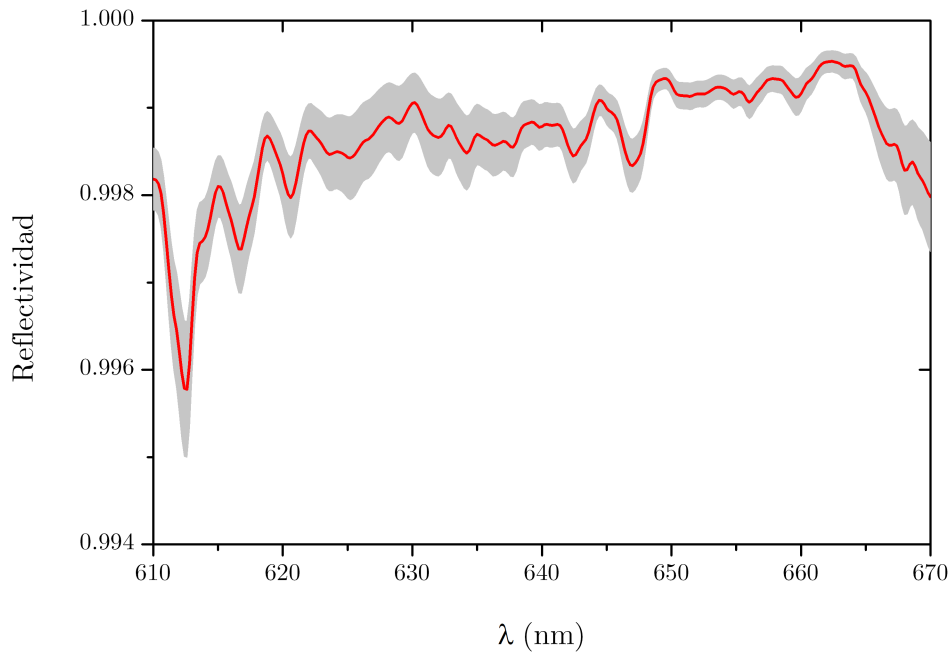


Figura 5.11: Reflectividad de los espejos en el rango de 610-670 nm.

5.5. Determinación de los límites de detección del instrumento

Para determinar el desempeño del instrumento BBCEAS, se realizaron análisis estadísticos a una serie de mediciones de referencia de $I(\lambda)$, purgando con N_2 la cavidad y, por lo tanto, libre de absorbentes moleculares. La ausencia de absorbentes moleculares asegura que cualquier contribución a la absorbancia diferencial puede, por lo tanto, asignarse a la inestabilidad del instrumento y al ruido aleatorio y, consecuentemente, aplicarse a la determinación de los límites de detección del instrumento.

5.5.1. Análisis de la varianza de Allan

Al realizar mediciones de alta sensibilidad, es importante tener en cuenta la estabilidad del instrumento. En teoría, aumentar el promedio de la señal mejorará la sensibilidad del instrumento. Normalmente, la relación señal-ruido mejora por \sqrt{N} , donde N es el número de espectros promedia-

dos. Sin embargo, en los sistemas reales existen limitaciones debido a la deriva en la señal por parte de las fluctuaciones de temperatura, la disminución de la intensidad del LED y las fluctuaciones en los espectros de fondo, entre otros factores. En el promedio de señales hay un punto óptimo en donde promediar más espectros ya no mejorará la señal. Para determinar el tiempo de integración óptimo para el instrumento, se realiza un análisis estadístico conocido como la varianza de Allan, la cual es otra forma de predecir el límite de detección de un instrumento.

Una examinación de la ecuación 3.7 muestra que la precisión del coeficiente de absorción depende de la diferencia más pequeña medible de la luz transmitida con y sin gas absorbente a través de la cavidad. La raíz cuadrada de la varianza, la desviación estándar, provee una medida del límite de detección para cierto tiempo de integración. Por el contrario, la varianza de Allan es el tiempo promedio de la varianza muestral entre mediciones adyacentes en una serie temporal. El mínimo en un gráfico de la desviación de Allan (raíz cuadrada de la varianza de Allan) representa el tiempo de integración óptimo.

La varianza de Allan se calcula mediante las siguientes expresiones:

$$\langle \sigma_A^2(k) \rangle_t = \frac{1}{2m} \sum_{s=1}^m [A_{s+1}(k) - A_s(k)]^2, \quad (5.1)$$

$$A_s(k) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k x_{(s-1)k+l}, \quad s = 1, \dots, m, \quad m = m' - 1 \quad (5.2)$$

Donde el tiempo promedio, $\langle \sigma_A^2(k) \rangle_t$, se calcula a partir de m , el conjunto de medidas independientes, s , el número de subensambles, y k , el “binsize”. En términos del tiempo de integración, $\tau = k\Delta t$, donde Δt es el intervalo de tiempo constante a cada k .

La figura 5.12 muestra la desviación de Allan calculada para series de espectros de 8.8 horas, con un mínimo de $6,71755 \times 10^{-5}$ para 32000 segundos a 634 nm. Usando la sección eficaz de absorción del NO_2 a 634 nm ($1,22 \times 10^{-20} cm^2$), esta mínima intensidad puede convertirse en una mínima densidad de $1,639 \times 10^{11} molec/cm^3$, que comparado con la densidad de un gas ideal a temperatura ambiente ($2,46 \times 10^{19} molec/cm^3$) corresponde a 8.2 ppbv para NO_2 . Igualmente, teniendo en cuenta la sección eficaz de absorción de NO_3 a 634 nm ($1,35 \times 10^{-18} cm^2$), encontramos que la mínima densidad medible de esta molécula es $14,82 \times 10^8 molec/cm^3$, lo cual es equivalente a una concentración mínima de 75 pptv para NO_3 . Por lo tanto, el valor mínimo de absorbancia

para el NO_2 y NO_3 es $2 \times 10^{-9} cm^{-1}$, demostrando la alta sensibilidad de la cavidad óptica.

Cabe resaltar que el largo tiempo de la desviación de Allan es una prueba de la estabilidad del instrumento BBCEAS y, por lo tanto, un indicador de la reproducibilidad de los resultados.

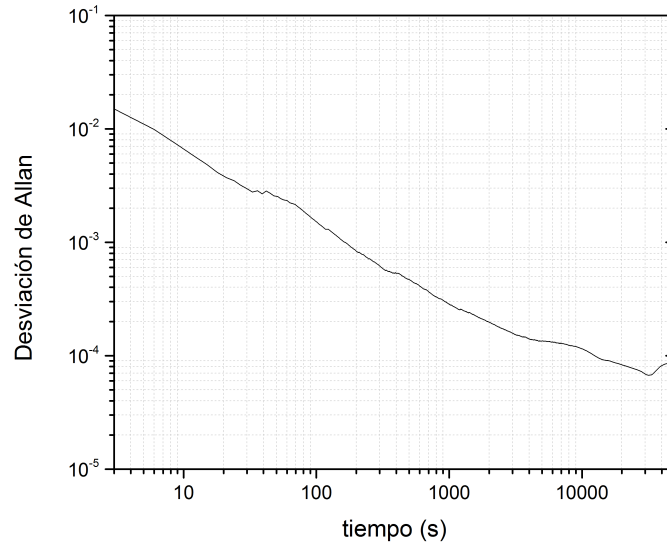


Figura 5.12: Desviación de Allan para el instrumento BBCEAS.

5.6. Espectros de absorción

Como prueba del buen funcionamiento de la cavidad de absorción, obtuvimos el espectro de absorción de la muestra estandarizada. En la figura 5.13 comparamos el espectro de absorción obtenido por BBCEAS para una muestra de NO_2 con concentración de 2.11 ppmv, con un espectro calculado con una sección eficaz de alta resolución convolucionado con la función de nuestro espectrómetro. El último es escalado a una concentración de 1.82 ppmv para un mejor empalme con nuestro espectro BBCEAS. Obtuvimos una diferencia entre el estándar y el espectro calculado del 13%. A pesar de esta disminución del 13% en la concentración con respecto a la muestra certificada, se observa un buen acuerdo entre los dos espectros. Además, se realizaron pruebas con la muestra estandarizada a diferente temperatura que demuestran que la cavidad es robusta ante cambios de $\pm 10^\circ C$ alrededor de la temperatura ambiente de $26^\circ C$ (figura 5.14). Por lo tanto, nuestro instrumento BBCEAS puede operar en un ambiente térmico no controlado, que es una cualidad muy deseable para mediciones

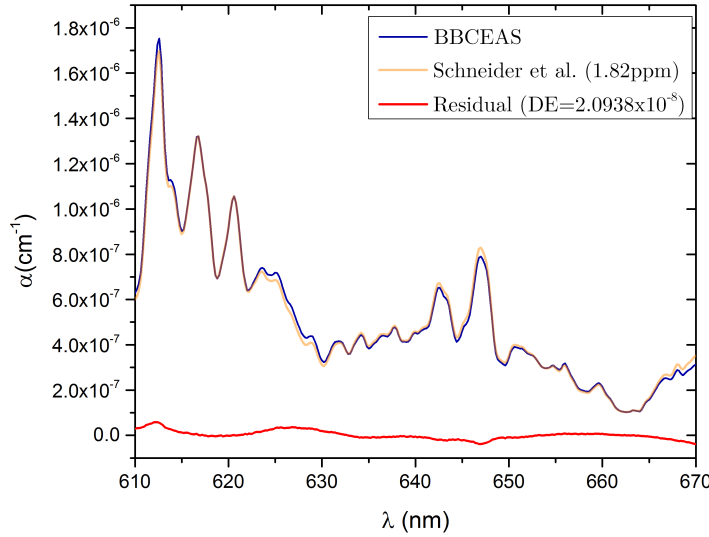


Figura 5.13: Comparación de un espectro de absorción obtenido por BBCEAS con un espectro calculado a partir de la sección eficaz de referencia del NO_2 .

en campo.

5.7. Cálculo de la incertidumbre en la medición del coeficiente de absorción

La incertidumbre de las secciones transversales de absorción se estimó utilizando la propagación de incertidumbre estándar. La incertidumbre en el coeficiente de absorción, α , fue común a todos los espectros y se evaluó a partir de la ecuación 3.6:

$$\begin{aligned}\Delta\alpha^2 &= \left| \frac{\partial\alpha}{\partial d} \right|^2 \Delta d^2 + \left| \frac{\partial\alpha}{\partial(1-R)} \right|^2 \Delta(1-R)^2 + \left| \frac{\partial\alpha}{\partial I_0} \right|^2 \Delta I_0^2 \\ &= \alpha^2 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 + \alpha^2 \left(\frac{\Delta(1-R)}{1-R} \right)^2 + \left(\frac{1-R}{d} \right)^2 \left(\frac{\Delta I_0}{I} \right)^2\end{aligned}\quad (5.3)$$

donde Δd , $\Delta(1-R)$ y ΔI_0 son las incertidumbres de la separación del espejo, el término de reflectividad del espejo y la intensidad, respectivamente. Aquí $(1-R)$ y d son fuentes sistemáticas de incertidumbre, mientras que el término de intensidad contribuye aleatoriamente a la incertidumbre final. Las incertidumbres relativas en la ec. 5.3 son 22% para $(1-R)$ a 634 nm, 0.6% para d , y me-

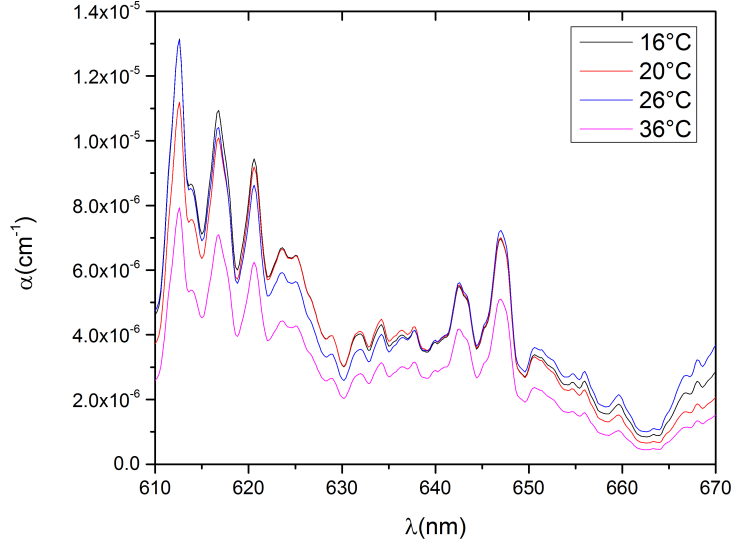


Figura 5.14: Espectro de absorción obtenido por BBCEAS a diferentes temperaturas. Las medidas de temperatura se realizaron con un termómetro FLUKE 971 directamente sobre el cuerpo de aluminio de la cavidad óptica

nos de 1 % para fluctuaciones de intensidad a corto plazo. La incertidumbre general en la medición de la absorción a 634 nm es, por lo tanto, alrededor del 22 % y está claramente dominada por la incertidumbre en la reflectividad de los espejos. Es importante tener en cuenta que la desviación del espectro de absorción a diferentes temperaturas en la figura 5.14 está dentro de las incertidumbres calculadas del 22 %.

La incertidumbre en las secciones eficaces de absorción debe además tener en cuenta la incertidumbre en la concentración de cada especie gaseosa (ΔN):

$$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2 = \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2 \quad (5.4)$$

ΔN se estima de la desviación estándar de las secciones eficaces de la literatura, que en nuestro caso para NO_2 es inferior al 3 % en el rango de 600-670 nm. Por lo tanto la incertidumbre asociada a la concentración es del 22,2 %. Así, que la concentración de un 13 % más baja que el valor certificado de nuestra estándar, cae dentro de la incertidumbre asociada.

5.8. Cuantificación de trazas gaseosas moleculares generadas en una descarga

Después de calibrar nuestro instrumento con una muestra certificada de NO_2 , es posible cuantificar la concentración absoluta de cualquier molécula que absorba en la región de 610-670 nm. Las descargas eléctricas son conocidas por ser eficientes fuentes de producción de NO_2 cuando se usan en aire. En este trabajo usamos una bujía de automóvil para generar una descarga eléctrica en aire a presión atmosférica (612 Torr) y temperatura ambiente de $21^\circ C$ (Fig. 5.15). Le administramos a la bujía un voltaje de 1700V de corriente directa y ocupamos un tiempo de integración total de 300 s. El procedimiento para realizar las mediciones fue el siguiente:



Figura 5.15: Fotografía de la bujía empleada para la generación de NO_2 , NO_3 y O_3 .

- Evacuamos con la bomba rotatoria el sistema de vacío que comprende a la cavidad óptica y la cámara que contiene la bujía, por alrededor de 2 horas, logrando una presión en la cavidad del orden de 10^{-3} torr. Durante este proceso tomamos el espectro de la corriente oscura de nuestro

detector con un tiempo de integración total de 300s. También, para disminuir la presencia de agua en nuestro espectro de absorción, calentamos por 1 hora con una cinta térmica la cámara de vidrio donde se generará la descarga.

- Introducimos al sistema de vacío aire seco hasta alcanzar una presión similar a la atmosférica, que en el caso de nuestro laboratorio es de alrededor de 612 Torr.
- Controlamos con el manómetro de capacitancia que la presión de la cavidad óptica se mantenga constante, es decir, que la velocidad del flujo de aire seco que entra en la cavidad sea igual a la velocidad con la que sale de la cavidad. Como la concentración de las especies gaseosas depende de la presión y temperatura del entorno, tenemos que garantizar que durante el tiempo de integración de la medida no haya cambios significativos en estas variables. Este control de la presión lo conseguimos mediante la manipulación de las válvulas de vacío dispuestas en toda la línea de vacío de nuestro experimento.
- Una vez que tenemos estabilizado en presión el sistema, tomamos el espectro $I_0(\lambda)$ con un tiempo de integración total de 300 s.
- Seguidamente, encendemos la descarga (esperamos aprox. 1min) y tomamos el espectro $I(\lambda)$ con el mismo tiempo de integración.
- Por último, procedemos a hacer el análisis de los datos empezando por calcular el espectro de absorción para luego recuperar las concentraciones de las especies identificadas en el espectro.

Las concentraciones de los absorbentes generados por la descarga eléctrica se dedujeron ajustando las secciones eficaces de referencia utilizando un método de descomposición de valores singulares (SVD del inglés, *singular value decomposition*) mediante un ajuste de mínimos cuadrados. En la figura 5.16 se presenta el espectro de absorción obtenido con el instrumento BBCEAS y el espectro del ajuste realizado con SVD. También se aprecia el espectro diferencial entre la medida experimental y el ajuste. Encontramos que la densidad que mejor se ajusta al espectro obtenido es $n_{NO_2} = 4,586 \pm 0,011 \times 10^{13} \text{molec/cm}^3$. Esta densidad encontrada es equivalente a una concentración de $2,2815 \pm 0,0054$ ppm de NO_2 en aire seco. Como se observa en la figura 5.10 el espectro corresponde pico a pico con un espectro de NO_2 , además, mediante el método de descomposición de valores

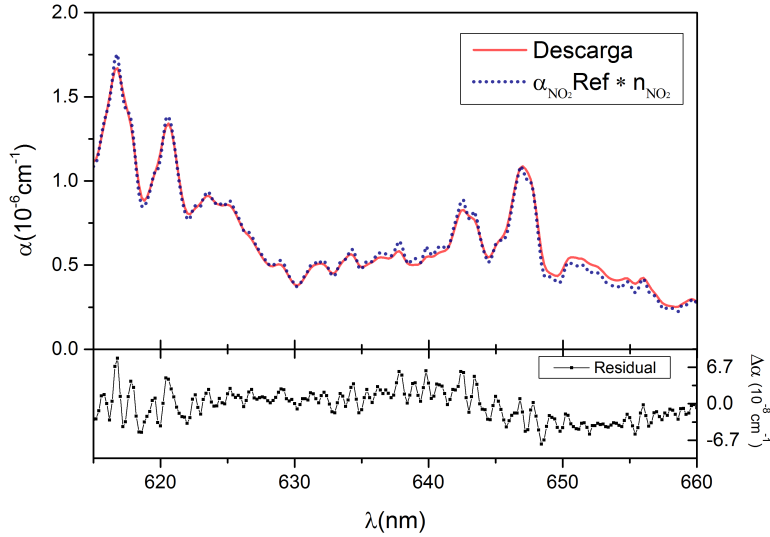


Figura 5.16: . Panel superior: Comparación entre el espectro medido de la descarga en aire seco (línea sólida roja) y un espectro calculado a partir de la sección eficaz de referencia del NO_2 ; $\alpha(\lambda) = \sigma_{NO_2(\lambda)} \cdot n_{NO_2}$ (línea punteada azul). La densidad de numero encontrada mediante el ajuste es de $n_{NO_2} = (4,586 \pm 0,011) \times 10^{13} \text{ molec/cm}^3$. Panel inferior: Espectro diferencial $\Delta\alpha$ entre el espectro observado y el ajuste realizado con $DE = 1,15 \times 10^{-8}$

singulares no se encontró contribución de otro absorbente en la ventana de medición de 610-660nm. Para promover la detección simultánea de NO_2 con otros absorbentes, se repitió el experimento en la noche y con la cámara de la bujía abierta a la atmósfera del laboratorio, para favorecer la detección NO_3 y O_3 presente en el ambiente, ya que en la noche estos radicales son los principales oxidantes en la atmósfera [83]. Finalmente, en la figura 5.17 podemos apreciar el espectro de absorción obtenido con el instrumento BBCEAS, donde se logró una detección simultánea de NO_2 y NO_3 con una ligera distorsión de la línea base por la presencia de ozono (O_3).

En la figura 5.18 se aprecian las contribuciones de las especies absorbentes, al espectro medido con el instrumento BBCEAS. Las densidades de NO_2 , NO_3 y O_3 se evaluaron a partir del ajuste a la ecuación 3.8:

$$\alpha(\lambda) = \sigma_{NO_2}(\lambda)n_{NO_2} + \sigma_{NO_3}(\lambda)n_{NO_3} + \sigma_{O_3}(\lambda)n_{O_3} + a\lambda^2 + b\lambda + c \quad (5.5)$$

Donde n_{NO_2} , n_{NO_3} y n_{O_3} , son las densidades [moléculas/cm^{-3}] y $\sigma_{NO_2}(\lambda)$, $\sigma_{NO_3}(\lambda)$ y $\sigma_{O_3}(\lambda)$ son las secciones eficaces [$\text{cm}^2/\text{moléculas}$] de NO_2 , NO_3 y O_3 respectivamente. Estas secciones eficaces de

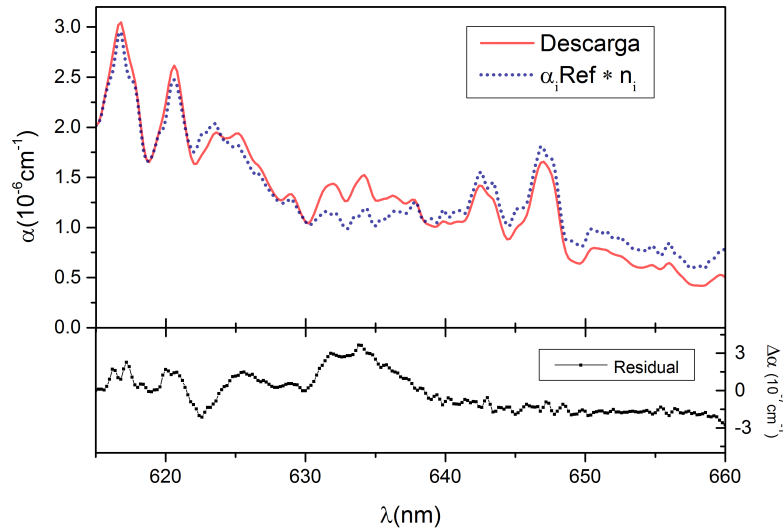


Figura 5.17: Panel superior: Comparación entre el espectro medido de la descarga en aire del laboratorio (línea sólida roja) y un espectro calculado a partir de la secciones eficaces de referencia; $\alpha(\lambda) = \sigma_{NO_2(\lambda)} \cdot n_{NO_2} + \sigma_{NO_3(\lambda)} \cdot n_{NO_3} + \sigma_{O_3(\lambda)} \cdot n_{O_3}$ (línea punteada azul). Las densidades de número encontradas mediante el ajuste son: $n_{NO_2} = (6,565 \pm 0,119) \times 10^{13} \text{ molec/cm}^3$, $n_{NO_3} = (2,513 \pm 0,198) \times 10^{10} \text{ molec/cm}^3$, $n_{O_3} = (9,226 \pm 0,677) \times 10^{13} \text{ molec/cm}^3$. Panel inferior: Espectro diferencial $\Delta\alpha$ entre el espectro observado y el ajuste realizado con $DE = 1,54 \times 10^{-7}$.

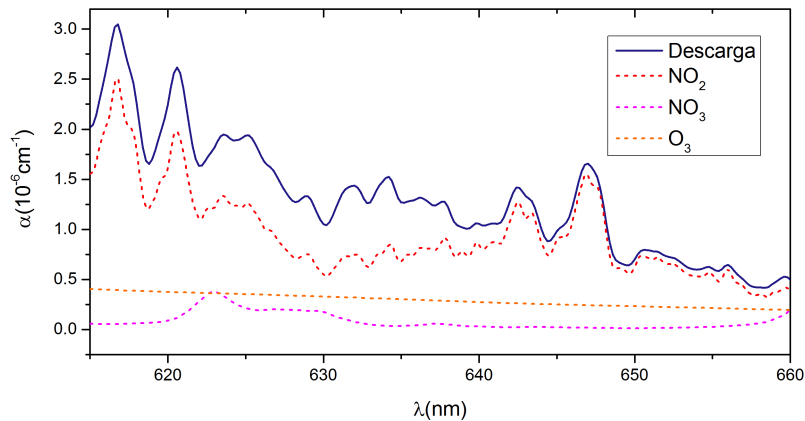


Figura 5.18: El espectro de absorción de BBCEAS medido (azul) se ajustó a las contribuciones de varios absorbentes estructurados superpuestos (NO_2 , NO_3 y O_3) los cuales se ajustaron mediante el método de SVD.

absorción reportadas en la literatura [82,84,85], se convolucionaron con la función de línea de nuestro espectrómetro. El polinomio de segundo orden, $a\lambda^2 + b\lambda + c$, tiene en cuenta las contribuciones de fondo no especificadas. Los ajustes coinciden bien con los datos medidos y representan todas las estructuras de absorción significativas en el espectro. Las densidades encontradas de NO_2 , NO_3 y O_3 mostradas en la figura 5.18 son: $n_{NO_2} = (6,565 \pm 0,119) \times 10^{13} molec/cm^3$, $n_{NO_3} = (2,513 \pm 0,198) \times 10^{10} molec/cm^3$, $n_{O_3} = (9,226 \pm 0,677) \times 10^{13} molec/cm^3$, respectivamente. Estas densidades encontradas son equivalentes a concentraciones de $3,26 \pm 0,06$ ppm de NO_2 , $1,25 \pm 0,1$ ppb NO_3 y $4,59 \pm 0,34$ ppm de O_3 en aire. Las correspondientes incertidumbres del ajuste por mínimos cuadrados son meramente una medida de la calidad del ajuste. El verdadero error de las densidades es dominado por incertidumbres sistemáticas discutidas en la sección anterior de $\pm 22,2\%$.

Con estas mediciones podemos demostrar la alta selectividad de nuestro instrumento BBCEAS para la detección simultanea de absorbentes cuyos espectros se superponen entre sí, y sumado a la alta sensibilidad por el uso de una cavidad óptica, hacen de este instrumento una herramienta confiable para su implementación en la industria, así como en estudios de física fundamental y en el estudio química de la atmósfera.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se muestra el diseño, desarrollo y funcionamiento de una cavidad óptica para la detección y cuantificación de múltiples absorbentes con una alta sensibilidad y selectividad. La fuente de luz LED empleada, proporciona un espectro de banda ancha compacto y energéticamente eficiente, que permite registrar mediciones en anchos de banda de longitud de onda de 40-50 nm. Los espectros se analizan utilizando el método de descomposición por valores singulares (SVD), para identificar inequívocamente las especies absorbentes en el ancho de banda de las mediciones. El procedimiento empleado para determinar la reflectividad de los espejos de la cavidad óptica permite obtener la cuantificación de las especies absorbentes de manera absoluta, lo cual, es una de las características más llamativas de la técnica BBCEAS.

Desde el punto de vista del diseño del instrumento BBCEAS cabe resaltar que su forma monolítica presenta las siguientes ventajas:

- Estabilidad ante cambios de temperatura de $\pm 10^{\circ}C$, cualidad que no había sido reportada en diseños anteriores y que la hace atractiva para mediciones in-situ. Además, la escala de tiempo presentada en la medida de la desviación de Allan (32000 s), es prueba de la gran estabilidad del instrumento.
- La alineación de los espejos está garantizada una vez se ensamblen todos los componentes del instrumento BBCEAS. Característica que facilita mucho la reproducibilidad de los resultados.

De hecho, el factor clave para los buenos límites de detección que se reportan en esta tesis se debe al paralelismo de las superficies metálicas donde descansan los espejos.

- El material empleado en el instrumento es liviano, y sus dimensiones son compactas para facilitar su traslado y portabilidad.

El rango espectral de operación del instrumento es de 610-670 nm, sin embargo este diseño puede aplicarse universalmente a cualquier longitud de onda de interés para la detección de una molécula dada. Al cambiar los espejos, el LED y potencialmente el espectrómetro, el usuario puede aplicar este principio de ensamblaje a cualquier región espectral en la que los componentes anteriores estén disponibles. Esto a su vez implica que la técnica BBCEAS puede emplearse para detectar y cuantificar los absorbentes presentes en trazas en una variedad de otras aplicaciones analíticas.

Ahora bien, los alcances del instrumento BBCEAS presentado en esta tesis son comparables en sensibilidad a los reportados a nivel internacional, y muestra de ello es la sensibilidad de $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a 8.2 ppbv y 74 pptv en la absorción mínima detectable para NO_2 y NO_3 en aire, respectivamente. También cabe resaltar la alta selectividad de nuestro instrumento para la detección simultánea de absorbentes cuyos espectros se superponen entre sí, como quedó demostrado en la detección y cuantificación de NO_2 , NO_3 y O_3 en la muestra generada con la descarga de la bujía.

Este compacto, versátil y económico instrumento sumado a su alta sensibilidad y selectividad lo convierte en una prometedora herramienta para su implementación en la industria. En especial para el control de contaminantes moleculares en el aire (AMC) que son el principal problema en los rendimientos de la fabricación de obleas en la industria de los semiconductores. Así como en el control ambiental en tratamientos de materiales mediante procesos generados por plasmas.

Bibliografía

- [1] M. W. Sigrist and J. D. Winefordner, *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Wiley, 1994.
- [2] R. J. Clark and R. E. e. Hester, *Spectroscopy in Environmental Science*,, vol. 24 of *Advances in Spectroscopy*. Wiley, 1994.
- [3] H. I. Schiff and U. e. Platt, *Optical Methods in Atmospheric Chemistry*. Wiley, 1994.
- [4] R. S. Inman and J. J. F. McAndrew, “Application of tunable diode laser absorption spectroscopy to trace moisture measurements in gases,” *Analytical Chemistry*, vol. 66, no. 15, pp. 2471–2479, 1994.
- [5] K. L. M. Eugene V. Stepanov, “Gas analysis of human exhalation by tunable diode laser spectroscopy,” *Optical Engineering*, vol. 32, pp. 32–32–7, 1993.
- [6] D. E. Cooper, R. U. Martinelli, C. B. Carlisle, H. Riris, D. B. Bour, and R. J. Menna, “Measurement of 12co2:13co2 ratios for medical diagnostics with 1.6- μ m distributed-feedback semiconductor diode lasers,” *Appl. Opt.*, vol. 32, pp. 6727–6731, Nov 1993.
- [7] M. Haverlag, E. Stoffels, W. Stoffels, J. Boer, den, G. Kroesen, and F. Hoog, de, “High-resolution infrared spectroscopy applied to powder formation, plasma transport and surface processes,” *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers and Short Notes & Review Papers*, vol. 33, no. 7 B, pp. 4202–4207, 1994.
- [8] J. Lawrenz and K. Niemax, “A semiconductor diode laser spectrometer for laser spectrochemistry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 44, no. 2, pp. 155 – 164, 1989.

- [9] J. C. Camparo, “The diode laser in atomic physics,” *Contemporary Physics*, vol. 26, no. 5, pp. 443–477, 1985.
- [10] C. E. Wieman and L. Hollberg, “Using diode lasers for atomic physics,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 62, no. 1, pp. 1–20, 1991.
- [11] S. Y. Lehman, K. A. Bertness, and J. T. Hodges, “Detection of trace water in phosphine with cavity ring-down spectroscopy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 250, no. 1, pp. 262 – 268, 2003. Proceedings of the Fourteenth American Conference on Crystal Growth and Epitaxy.
- [12] H. H. Funke, B. L. Grissom, C. E. McGrew, and M. W. Raynor, “Techniques for the measurement of trace moisture in high-purity electronic specialty gases,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, no. 9, pp. 3909–3933, 2003.
- [13] H. H. Funke, M. W. Raynor, K. A. Bertness, and Y. Chen, “Detection of trace water vapor in high-purity phosphine using cavity ring-down spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 61, pp. 419–423, Apr 2007.
- [14] J. Feng, R. Clement, and M. Raynor, “Characterization of high-purity arsine and gallium arsenide epilayers grown by mpcvd,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 23, pp. 4780 – 4785, 2008. The Fourteenth International conference on Metalorganic Vapor Phase Epitax.
- [15] K.-S. Kim, J.-Y. Kim, H.-B. Kang, B.-Y. Lee, and S.-M. Park, “Effects of organic contaminants during metal oxide semiconductor processes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 6, pp. H426–H431, 2008.
- [16] W. Den, H. Bai, and Y. Kang, “Organic airborne molecular contamination in semiconductor fabrication clean rooms: A review,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 2, pp. G149–G159, 2006.
- [17] H. K. Amy J. Muller, Linda A. Psota-Kelty and J. Sinclair, “Volatile cleanroom contaminants: sources and detection,” *Solid State Technology*, pp. 61–72, 1994.
- [18] K. J. Budde, W. J. Holzappel, and M. M. Beyer, “Application of ion mobility spectrometry to semiconductor technology: Outgassings of advanced polymers under thermal stress,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no. 3, pp. 888–897, 1995.

- [19] D. Kinkead, M. Joffe, J. Higley, and O. Kishkovich, “Forecast of airborne molecular contamination limits for the 0.25 micron high performance logic process.”
- [20] T. Iwamoto and T. Ohmi, “Ultra thin gate oxide reliability enhanced by carbon contamination free process,” *Applied Surface Science*, vol. 117-118, pp. 237 – 240, 1997.
- [21] P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley, 2007.
- [22] K. Sieferting, H. Berger, and W. Whitlock, “Quantitative analysis of contaminants in ultrapure gases at the parts-per-trillion level using atmospheric pressure ionization mass spectroscopy,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 11, no. 4, pp. 1593–1597, 1993.
- [23] J. A. Lebens, W. C. McColgin, J. B. Russell, E. J. Mori, and L. W. Shive, “Unintentional doping of wafers due to organophosphates in the clean room ambient,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 9, pp. 2906–2909, 1996.
- [24] K. Saga and T. Hattori, “Influence of surface organic contamination on the incubation time in low-pressure chemical vapor deposition of silicon nitride on silicon substrates,” *MRS Proceedings*, vol. 477, p. 379, 1997.
- [25] Y. Kawai, A. Otaka, A. Tanaka, and T. Matsuda, “The effect of an organic base in chemically amplified resist on patterning characteristics using KrF lithography,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, pp. 7023–7027, dec 1994.
- [26] Y. Benjamin, Y. Liu, and D. Pui, “Condensation-induced particle formation during vacuum pump down,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 1463–1468, 1 1993.
- [27] C. Muller, “The itrs and amc: More control on the way?.”
- [28] agosto 2018.
- [29] S. Y. Lehman, K. A. Bertness, and J. T. Hodges, “Optimal spectral region for real-time monitoring of sub-ppm levels of water in phosphine by cavity ring-down spectroscopy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 261, no. 2, pp. 225 – 230, 2004. Proceedings of the 11th Biennial (US) Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE).

- [30] S. E. Fiedler, A. Hese, and A. A. Ruth, “Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy,” *Chemical Physics Letters*, vol. 371, no. 3, pp. 284 – 294, 2003.
- [31] U. EPA., “Integrated science assessment (isa) for oxides of nitrogen – health criteria,” 2006.
- [32] A. Einstein, “On the quantum theory of radiation,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 18, p. 121, 1917.
- [33] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. Advanced Texts in Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [34] A. P. Thorne, *Width and shape of spectral lines*, pp. 255–285. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988.
- [35] G. Berden and R. Engeln, eds., *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*. Wiley, 2009.
- [36] J. U. White, “Long optical paths of large aperture,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 32, pp. 285–288, May 1942.
- [37] D. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner, “Off-axis paths in spherical mirror interferometers,” *Appl. Opt.*, vol. 3, pp. 523–526, Apr 1964.
- [38] J. B. McManus, P. L. Keabian, and M. S. Zahniser, “Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy,” *Appl. Opt.*, vol. 34, pp. 3336–3348, Jun 1995.
- [39] G. C. Bjorklund, “Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions,” *Opt. Lett.*, vol. 5, pp. 15–17, Jan 1980.
- [40] J. L. Hall, L. Hollberg, T. Baer, and H. G. Robinson, “Optical heterodyne saturation spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 39, no. 9, pp. 680–682, 1981.
- [41] S. M. Chernin, “Promising version of the three-objective multipass matrix system,” *Opt. Express*, vol. 10, pp. 104–107, Jan 2002.
- [42] D. W. Steyert, J. M. Sirota, M. E. Mickelson, and D. C. Reuter, “Two new long-pass cells for infrared and visible spectroscopy,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, no. 12, pp. 4337–4343, 2001.

- [43] R. Engeln and G. Meijer, “A fourier transform cavity ring down spectrometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, no. 8, pp. 2708–2713, 1996.
- [44] R. Engeln, G. Berden, E. van den Berg, and G. Meijer, “Polarization dependent cavity ring down spectroscopy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 12, pp. 4458–4467, 1997.
- [45] R. Engeln, E. van den Berg, G. Meijer, L. Lin, G. Knippels, and A. van der Meer, “Cavity ring down spectroscopy with a free-electron laser,” *Chemical Physics Letters*, vol. 269, no. 3, pp. 293 – 297, 1997.
- [46] R. Engeln, G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer, “Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, no. 11, pp. 3763–3769, 1998.
- [47] U. Platt, *Air Monitoring by Differential Optical Absorption Spectroscopy*, pp. 1–28. American Cancer Society, 2017.
- [48] S. M. Ball, J. M. Langridge, and R. L. Jones, “Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes,” *Chemical Physics Letters*, vol. 398, no. 1, pp. 68 – 74, 2004.
- [49] D. S. Venables, T. Gherman, J. Orphal, J. C. Wenger, and A. A. Ruth, “High sensitivity in situ monitoring of no₃ in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy,” *Environmental Science & Technology*, vol. 40, no. 21, pp. 6758–6763, 2006. PMID: 17144307.
- [50] T. Gherman, D. S. Venables, S. Vaughan, J. Orphal, and A. A. Ruth, “Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: Application to hono and no₂,” *Environmental Science & Technology*, vol. 42, no. 3, pp. 890–895, 2008. PMID: 18323118.
- [51] M. Triki, P. Cermak, G. Méjean, and D. Romanini, “Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a red led source for nox trace analysis,” *Applied Physics B*, vol. 91, pp. 195–201, Apr 2008.
- [52] L. Ling, P. Xie, M. Qin, W. Fang, Y. Jiang, R. Hu, and N. Zheng, “In situ measurements of atmospheric no₂ using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue light-emitting diode,” *Chin. Opt. Lett.*, vol. 11, p. 063001, Jun 2013.

- [53] R. A. Washenfelder, A. R. Attwood, J. M. Flores, K. J. Zarzana, Y. Rudich, and S. S. Brown, “Broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the ultraviolet spectral region for measurements of nitrogen dioxide and formaldehyde,” *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, no. 1, pp. 41–52, 2016.
- [54] W. Denzer, M. L. Hamilton, G. Hancock, M. Islam, C. E. Langley, R. Peverall, and G. A. D. Ritchie, “Near-infrared broad-band cavity enhanced absorption spectroscopy using a superluminescent light emitting diode,” *Analyst*, vol. 134, pp. 2220–2223, 2009.
- [55] C. M. Linton and R. E. Shirey, “The Extraction and Analysis of 1,4-Dioxane from Water Using Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry,” *Journal of Chromatographic Science*, vol. 44, pp. 444–450, 08 2006.
- [56] S. Chandran and R. Varma, “Near infrared cavity enhanced absorption spectra of atmospherically relevant ether-1, 4-dioxane,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 153, pp. 704 – 708, 2016.
- [57] N. Prakash, A. Ramachandran, R. Varma, J. Chen, C. Mazzoleni, and K. Du, “Near-infrared incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (nir-ibbceas) for detection and quantification of natural gas components,” *Analyst*, vol. 143, pp. 3284–3291, 2018.
- [58] A. Lozano-Fontalvo, A. M. Juárez, and T. Siegel, “Design of a monolithic, athermal optical cavity for ppbv spectroscopy of NO₂,” *Measurement Science and Technology*, vol. 29, p. 117001, oct 2018.
- [59] T. Gherman and D. Romanini, “Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy,” *Opt. Express*, vol. 10, pp. 1033–1042, Sep 2002.
- [60] K. K. Lehmann and D. Romanini, “The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 23, pp. 10263–10277, 1996.
- [61] R. M. Varma, D. S. Venables, A. A. Ruth, U. Heitmann, E. Schlosser, and S. Dixneuf, “Long optical cavities for open-path monitoring of atmospheric trace gases and aerosol extinction,” *Appl. Opt.*, vol. 48, pp. B159–B171, Feb 2009.

- [62] H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander, and R. Sörensen, “The mpi-mainz uv/vis spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest,” *Earth System Science Data*, vol. 5, no. 2, pp. 365–373, 2013.
- [63] J. M. Langridge, S. M. Ball, and R. L. Jones, “A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric no₂ using light emitting diodes,” *Analyst*, vol. 131, pp. 916–922, 2006.
- [64] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, “Atmospheric pressure plasmas: A review,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, no. 1, pp. 2 – 30, 2006.
- [65] A. Grill, *Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*. Wiley-IEEE Press, April 1994.
- [66] N. S. J. Braithwaite, “Introduction to gas discharges,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, pp. 517–527, oct 2000.
- [67] Y. Korolev and G. Mesjac, *Physics of Pulsed Breakdown in Gases*. Uro-Press, 1998.
- [68] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, January 2005.
- [69] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
- [70] R. H. Huddlestone and S. L. Leonard, eds., *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, 1965.
- [71] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge Monographs on Plasma Physics, Cambridge University Press, 1997.
- [72] W. Lochte-Holtgreven, *Plasma Diagnostics*. AVS Classics Series, AIP Press, 1995.
- [73] M. Mitchner and j. a. Kruger, Charles H, *Partially ionized gases*. New York : Wiley, 1973. .^A Wiley-Interscience publication.”.
- [74] S. Nijdam, E. van Veldhuizen, P. Bruggeman, and U. Ebert, *An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure*, pp. 1–44. Wiley-VCH, 8 2012.

- [75] C. Li, W. J. M. Brok, U. Ebert, and J. J. A. M. van der Mullen, "Deviations from the local field approximation in negative streamer heads," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 12, p. 123305, 2007.
- [76] J. . Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona discharge processes," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, pp. 1152–1166, Dec 1991.
- [77] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, and J. Troe, "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement iv. iupac subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 21, no. 6, pp. 1125–1568, 1992.
- [78] Y. Itikawa and N. Mason, "Cross sections for electron collisions with water molecules," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 34, no. 1, pp. 1–22, 2005.
- [79] T. Stacewicz, P. Wasylczyk, P. Kowalczyk, and M. Semczuk, "Cavity ring down spectroscopy experiment for an advanced undergraduate laboratory," *European Journal of Physics*, vol. 28, pp. 789–796, jul 2007.
- [80] F. A. Soldera, F. T. Mucklich, K. Hrastnik, and T. Kaiser, "Description of the discharge process in spark plugs and its correlation with the electrode erosion patterns," *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 53, pp. 1257–1265, July 2004.
- [81] I. Ventrillard-Courtillot, E. Sciamma O'Brien, S. Kassı, G. Méjean, and D. Romanini, "Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy for simultaneous trace measurements of no₂ and no₃ with a led source," *Applied Physics B*, vol. 101, pp. 661–669, Nov 2010.
- [82] W. Schneider, G. K. Moortgat, G. S. Tyndall, and J. P. Burrows, "Absorption cross-sections of no₂ in the uv and visible region (200 – 700 nm) at 298 k," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 40, no. 2, pp. 195 – 217, 1987.
- [83] S. S. Brown, T. B. Ryerson, A. G. Wollny, C. A. Brock, R. Peltier, A. P. Sullivan, R. J. Weber, W. P. Dubé, M. Trainer, J. F. Meagher, F. C. Fehsenfeld, and A. R. Ravishankara, "Variability in nocturnal nitrogen oxide processing and its role in regional air quality," *Science*, vol. 311, no. 5757, pp. 67–70, 2006.

- [84] R. J. Yokelson, J. B. Burkholder, R. W. Fox, R. K. Talukdar, and A. R. Ravishankara, "Temperature dependence of the NO_3 absorption spectrum," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 50, pp. 13144–13150, 1994.
- [85] J. Brion, A. Chakir, J. Charbonnier, D. Daumont, C. Parisse, and J. Malicet, "Absorption spectra measurements for the ozone molecule in the 350–830 nm region," *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 30, pp. 291–299, Jun 1998.