

**ESTUDIO EXPERIMENTAL  
DE PLASMAS DE ONDA DE SUPERFICIE  
GENERADOS CON MEZCLAS DE GASES  
A PRESIÓN ATMOSFÉRICA**



**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**  
Facultad de Ciencias

José Muñoz Espadero  
Córdoba 2010

TITULO: *Estudio experimental de plasmas de onda de superficie generados con mezclas de gases a presión atmosférica*

AUTOR: *JOSE MUÑOZ ESPADERO*

---

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2010  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---

ISBN-13: 978-84-693-3001-2



**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

**Facultad de Ciencias**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PLASMAS DE  
ONDA DE SUPERFICIE GENERADOS CON  
MEZCLAS DE GASES A PRESIÓN  
ATMOSFÉRICA**

**José Muñoz Espadero**

**Córdoba, Mayo de 2010**

**José Muñoz Espadero**

**Córdoba, Mayo de 2010**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PLASMAS DE  
ONDA DE SUPERFICIE GENERADOS CON  
MEZCLAS DE GASES A PRESIÓN  
ATMOSFÉRICA**

**Memoria presentada por JOSÉ MUÑOZ ESPADERO  
para optar al grado de DOCTOR  
por la UNIVERSIDAD DE CORDOBA**

Fdo. José Muñoz Espadero

**Vº Bº de la directora de la Tesis**

Fdo.: María Dolores Calzada Canalejo  
Profesora Titular del Departamento de Física  
de la Universidad de Córdoba

**Córdoba, Mayo de 2010**



**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

**Departamento de Física**

D. Antonio Dengra Santa–Olalla, Director del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba

INFORMA: que el presente trabajo de investigación titulado ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PLASMAS DE ONDA DE SUPERFICIE GENERADOS CON MEZCLAS DE GASES A PRESIÓN ATMOSFÉRICA, que constituye la memoria que presenta D. José Muñoz Espadero para aspirar al grado de DOCTOR, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, expide y firma el presente informe en

Córdoba, Mayo de 2010

Fdo.: Antonio Dengra Santa–Olalla

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

**INFORMA:** que el presente trabajo de investigación titulado ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PLASMAS DE ONDA DE SUPERFICIE GENERADOS CON MEZCLAS DE GASES A PRESIÓN ATMOSFÉRICA, que constituye la memoria que presenta D. José Muñoz Espadero para aspirar al grado de DOCTOR, ha sido realizado bajo su dirección.

Y para que conste, expide y firma el presente informe en

Córdoba, Mayo de 2010

Fdo.: María Dolores Calzada Canalejo

La investigación realizada en la presente memoria ha sido realizado en el laboratorio del Grupo de Espectroscopia de Plasmas del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba, formando parte de la programación plurianual de actividades del Grupo de Investigación FQM 301 de la Universidad de Córdoba, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia en el marco del Proyecto ENE2005-00314 del Ministerio de Ecuación y Ciencia y Fondos Europeos FEDER.

## **Agradecimientos**

Debo comenzar una vez mas agradeciendo a Maria Dolores Calzada su esfuerzo y dedicación. Las jornadas compartidas para llevar el presente a término este trabajo se cuentan ya por años, a lo largo de los cuales me ha enseñado mucho mas de lo que puede quedar reflejado en esta memoria, y siento que no haría verdadera justicia a su labor si no dejara constancia de mi gratitud, dedicándole estas líneas.

No puedo tampoco olvidar a todos aquellos excelentes científicos de los que he tenido la oportunidad de aprender y con los que he tenido la suerte de colaborar: Milan Dimitrijević, Joelle Margot, Elena Tatarova y Cristina Yubero. A todos ellos corresponde también una buena parte del mérito de la presente memoria.

A aquellos mas cercanos en el día a día les debo también unas palabras por todo lo que han hecho y continúan haciendo por mí, cada uno a su manera, sin que aparentemente quede reflejado en esta memoria. Es por ello que mis padres y mi hermana están presentes aquí, aunque no lo crean o piensen que de alguna forma es su obligación.

Tampoco puedo dejarme atrás a Isabel por el apoyo que me ha prestado, la comprensión frente a las largas jornadas de trabajo que muchas veces ha compartido conmigo y el entusiasmo con el que me anima en todo lo que hago.

Finalmente, debo agradecer a todos los integrantes del Grupo de Espectroscopia de Plasmas por el excelente ambiente de trabajo, así como el interés, ánimos y todos los buenos ratos que hemos compartido a lo largo de estos años y los que aún están por venir.



# INDICE

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Conceptos generales para el estudio de plasmas de onda de superficie</b>	<b>5</b>
Plasmas mantenidos por onda de superficie	6
Definición de plasma	6
Cuasineutralidad. Longitud de Debye	6
Comportamiento colectivo	7
La frecuencia del plasma	8
Clasificación de los plasmas	9
Plasmas de onda de superficie	11
Dispositivos para la generación de plasmas de onda de superficie	14
Equilibrio termodinámico	16
Mecanismos de intercambio de partículas y energía. Funciones de distribución	17
Ley de distribución de Maxwell para las velocidades de las partículas	17
Ley de Boltzmann de distribución de estados excitados	17
Ley de Saha para estados de ionización contiguos	18
Ley de Planck para la densidad de radiación emitida por el plasma	18
Equilibrio termodinámico completo	19
Equilibrio termodinámico local	19
Desviaciones respecto del ETL	20
Plasmas de dos temperaturas	20
Equilibrio termodinámico local parcial	21
Desviaciones mayores respecto del ETL	21
Espectroscopia de emisión	22
Ensanchamiento de una línea espectral	23
Métodos de diagnosis	25
Temperatura de excitación. Función de distribución de estados atómicos excitados	26
Temperatura electrónica	27
Temperatura del gas	28
Densidad electrónica	32
Dispositivo experimental	34
Dispositivo de creación y mantenimiento de la descarga	34
Dispositivo para la diagnosis espectroscópica de la descarga	35
Plasmas generados con mezclas Ar-He	37
Glow discharges	37
Plasmas de acoplo capacitivo	40

Plasmas de acoplo inductivo	42
Plasmas de microondas	43
<b>Experimental research on surface wave Ar–He discharge at atmospheric pressure</b>	<b>51</b>
Introducción	52
Experimental procedure	53
Results and discussion	55
Plasma length and linear power density	55
Electron density	57
Intensities of ArI spectral lines	59
Excitation and ionization kinetics	59
Influence of the He proportion in plasma radial contraction	65
Conclusions	66
<b>Using the van der Waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon–helium microwave plasma at atmospheric pressure.</b>	<b>71</b>
Introduction	72
Van der Waals broadening of the atomic lines	73
Experimental procedure	75
Results and discussion	76
Experiments with air as coolant	76
Electron density and gas temperature	76
Gas temperature from the van der Waals broadening of the atomic lines	78
Experiments with dielectric (1–Tetradecene) as coolant	82
Conclusions	83
<b>Thermodynamic equilibrium in atmospheric pressure Ar–He surface wave discharges</b>	<b>89</b>
Introduction	90

Thermodynamic equilibrium	91
Experimental setup	94
Results and discussion	96
Plasma parameters and linear power density	96
Linear power density and electron density	96
Gas temperature	99
Kinetics and thermodynamic equilibrium degree	101
Boltzmann-plots and excitation temperature	101
Value of $b_p$ parameter and phase diagram	104
Conclusions	107
<b>Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure</b>	<b>111</b>
Introduction	112
LTE: a brief description	113
Experimental arrangement	114
Results and discussion	117
Gas temperature and electron density	117
Atomic state distribution function	121
Conclusions	126
<b>Conclusiones</b>	<b>129</b>
<b>Anexo 1. Parámetros característicos de una línea espectral</b>	<b>133</b>
<b>Anexo 2. Perfil Voigt de las líneas atómicas</b>	<b>145</b>
<b>Anexo 3. Líneas atómicas del helio</b>	<b>153</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>157</b>



# **Introducción**

El estudio de los plasmas inducidos por microondas (MIPs) ha despertado en los últimos años un gran interés desde el punto de vista tecnológico dada su gran versatilidad y facilidad de manipulación en campos de aplicación tan diversos como la química analítica, la eliminación de sustancias tóxicas, la esterilización y tratamiento de superficies, la generación de hidrógeno o la síntesis de nuevos materiales.

En particular, los plasmas de onda de superficie (POS), forman una categoría especial dentro de los plasmas de microondas y se caracterizan desde un punto de vista práctico por su gran estabilidad y reproducibilidad, unidas a su bajo consumo tanto energético como de gases plasmógenos. Estos aspectos permiten un diseño ágil y una implementación sencilla de las aplicaciones, en comparación con otras descargas, cuya operación suele resultar más compleja y/o costosa.

No obstante, gran parte de las aplicaciones de los plasmas tienen en común el llevarse a cabo empleando mezclas de gases plasmógenos, mientras que los estudios, tanto teóricos como prácticos, concernientes a las descargas de onda de superficie ha tendido a considerar en la mayor parte de los casos descargas constituidas por un único gas, ya que la interacción entre múltiples constituyentes en el gas tiende a aumentar considerablemente la complejidad de las medidas experimentales y del desarrollo de modelos teóricos.

Sin embargo, la optimización de estas aplicaciones precisa irremisiblemente de la obtención de un conocimiento lo más completo posible de la descarga, que habitualmente significa conocer ciertos parámetros que se consideran fundamentales (densidad y temperatura electrónicas, temperatura del gas, población de los átomos en los distintos estados excitados...). De la relación existente entre estos parámetros puede además derivarse el conocimiento del estado de equilibrio termodinámico de la descarga, que a su vez está relacionado con la cinética de los procesos que tienen lugar en el plasma objeto de estudio.

Para realizar estos estudios pueden emplearse diferentes métodos de diagnóstico entre los que se encuentran los métodos espectroscópicos, que se caracterizan por utilizar la radiación electromagnética que emite o absorbe el plasma para obtener información del mismo. Entre estos métodos, aquellos basados en la espectroscopia de emisión son particularmente interesantes dado su carácter no perturbativo, ya que permiten obtener información del plasma a partir de la radiación electromagnética emitida por los átomos y moléculas que lo componen sin alterar las condiciones del mismo.

En la presente memoria se ha abordado el estudio experimental, mediante métodos espectroscópicos, de un plasma de onda de superficie generado con mezclas Ar-He a presión atmosférica, y se ha estructurado de la siguiente forma.

En el Capítulo 1 se exponen los conceptos generales que contextualizan adecuadamente el presente estudio. Se presentan y clasifican los plasmas de onda de superficie, se establecen los conceptos más relevantes sobre equilibrio termodinámico que serán utilizados, se presentan los aspectos generales de los métodos espectroscópicos y el dispositivo experimental utilizado a lo largo de este estudio y se realiza una revisión del estado actual del conocimiento de los plasmas

generados con mezclas de Ar y He. En el Capítulo 2 se estudia la influencia de la adición de He a un plasma de onda de superficie de Ar generado a presión atmosférica en concentraciones de hasta el 60%, prestando atención a la variación de la densidad lineal de potencia, la densidad electrónica y la intensidad de las líneas atómicas del Ar. Junto a esto, se presenta un estudio cualitativo de la influencia de la proporción de He en la contracción radial de la descarga. En el Capítulo 3 se presenta el método de medida de la temperatura del gas mediante el ensanchamiento de van der Waals, que es ampliado para su uso en descargas generadas con mezclas de Ar y He, tomando en consideración la influencia de las interacciones de los átomos neutros de He con los emisores de Ar. El Capítulo 4 está dedicado a un estudio más profundo de las descargas Ar-He considerando proporciones de He de hasta el 99% y prestando atención a la variación longitudinal de los parámetros de la descarga (temperatura del gas y densidad electrónica). Junto a esto, se aborda el análisis de la influencia de la proporción de He en el estado de equilibrio termodinámico de la descargas de onda de superficie generadas en mezclas Ar-He a presión atmosférica. En el Capítulo 5 se realiza una caracterización espectroscópica completa de una descarga de helio puro mantenida por una onda de superficie a presión atmosférica, atendiendo especialmente al estado de equilibrio termodinámico de la descarga. Los resultados experimentales son comparados con los resultados teóricos obtenidos mediante modelización y con los parámetros conocidos para descargas similares de Ar y Ne puro. Finalmente se exponen las conclusiones obtenidas a lo largo de este trabajo de Tesis Doctoral y se incluyen tres anexos en los que se amplían con más detalle los parámetros característicos de una línea espectral, el perfil Voigt de las líneas atómicas y las líneas atómicas del helio.





# 1

## **Conceptos generales para el estudio de plasmas de onda de superficie**

# 1 Plasmas mantenidos por onda de superficie

## 1.1 Definición de plasma

El estudio de los plasmas es una disciplina relativamente moderna de la física aún en estado de desarrollo. Si bien es cierto que las primeras descargas controladas de las que se tiene conocimiento fueron conseguidas en 1746 por Pieter van Musschenbroek usando lo que más tarde se conocería y perfeccionaría como “botella de Leyden” y que los primeros experimentos sistemáticos con arcos eléctricos realizados por Michael Faraday comenzaron en la década de 1830 y dieron lugar a varios inventos ingeniosos hoy en día en desuso; no fue hasta 1879 que William Crookes identificó estas descargas como un “estado” diferente del gaseoso y el término “plasma” no fue utilizado por Irving Langmuir para referirse a este tipo de fenómeno hasta 1929.

Más aún, la definición actual más extendida de plasma data aproximadamente de la década de 1950. Según ésta “*un plasma es un gas cuasineutral de partículas cargadas y neutras que exhibe un comportamiento colectivo*” [1]. Aunque esta definición es cualitativa y no del todo rigurosa, puede ser utilizada para derivar de ella ciertos criterios que delimiten de manera cuantitativa qué es un plasma. Para ello se requiere un examen más detallado de lo que entendemos por cuasineutralidad y comportamiento colectivo.

### 1.1.1 Cuasineutralidad. Longitud de Debye

El primero de los requisitos de la definición dada en el apartado anterior, la cuasineutralidad, hace referencia a la inexistencia de separación efectiva de portadores de carga en el seno del plasma. Es decir, dado un volumen de plasma debe cumplirse que la cantidad de iones contenidos en dicho volumen (densidad iónica,  $n_i$ ) sea aproximadamente igual a la de electrones (densidad electrónica,  $n_e$ )

$$n_e \approx n_i \quad (1.1)$$

Para que esta condición se cumpla es necesario que las posibles separaciones de carga que pueden originarse en un plasma como resultado de perturbaciones locales se vean restringidas a un espacio suficientemente pequeño.

Si consideramos un ión positivo en el plasma, este generaría una zona en la cual se verían atraídos los electrones, dando lugar a una nube de carga contraria que impediría que la influencia de la carga positiva fuese percibida por las partículas situadas a partir de una cierta distancia, dando lugar así a un apantallamiento de la carga. Este mismo efecto tendría lugar en el caso de los electrones. La longitud que define el alcance de la perturbación inducida por una carga en un plasma viene dada por la longitud de Debye ( $\lambda_D$ )

$$\lambda_D = \left( \frac{k_B T_e}{4\pi n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K),  $T_e$  la temperatura de los electrones y  $n_e$  la densidad electrónica.

Como puede verse, la longitud de Debye disminuye con la densidad de portadores de carga, ya que en ese caso el apantallamiento es mayor, y aumenta con la temperatura de los mismos, ya que una mayor agitación térmica de los portadores de carga conlleva un apantallamiento menos efectivo. Es importante, sin embargo, notar que es precisamente este movimiento térmico el que impide que los electrones e iones presentes en el plasma se recombinen y formen átomos o moléculas neutras.

Retomando ahora la argumentación anterior, si consideramos que nuestro plasma tiene una dimensión característica  $l$  la condición de cuasineutralidad se convierte en la necesidad de que dicha dimensión sea mucho mayor que el alcance de las posibles perturbaciones, que a su vez viene determinado por la longitud de Debye. Entonces la condición de cuasineutralidad de la descarga se convierte en

$$l \gg \lambda_D \quad (1.3)$$

Esta relación constituye un primer criterio para diferenciar lo que se considera un plasma.

### ***1.1.2 Comportamiento colectivo***

Pese a que en la definición anterior se mencionan las partículas cargadas (electrones e iones) y neutras que se encuentran presentes en un plasma como si de entidades independientes se tratase (descripción microscópica), el estudio de los plasmas es abordado habitualmente mediante una aproximación estadística (descripción macroscópica).

En un gas neutro y para un cierto intervalo de condiciones no excesivamente restrictivas, ecuaciones como la del gas ideal o de van der Waals describen suficientemente bien el gas desde el punto de vista macroscópico. La realidad microscópica subyacente en esta descripción es la consideración únicamente de interacciones de corto alcance entre las partículas individuales: colisiones, entendidas meramente como “choques”, entre las partículas neutras que componen el sistema.

Sin embargo en un plasma, la presencia de partículas cargadas modifica por completo esta situación. Al existir electrones e iones mezclados con partículas neutras, aparecen interacciones Coulombianas, que son de largo alcance, lo que significa que éstas pueden influenciar a otras partículas cargadas situadas a distancias superiores que en el caso de un gas de partículas neutras. Esta situación es recíproca, de tal forma que se establece una interacción

continua y simultánea entre zonas relativamente alejadas dentro de la descarga. De esta forma, para que un plasma pueda ser considerado como tal, la relevancia de las interacciones de largo alcance debe ser mayor que la de las interacciones de corto alcance. A esto es a lo que nos referimos como comportamiento colectivo.

Pero al mismo tiempo, tal y como hemos indicado anteriormente, la distancia a la cual puede influir una partícula cargada sobre sus vecinas está limitada por la longitud de Debye. A primera vista este planteamiento puede parecer una contradicción, ya que parece implicar que el comportamiento colectivo requiere que la longitud de Debye sea lo mayor posible a fin de que las interacciones entre dos partículas individuales se lleven a cabo a una gran distancia. Sin embargo, ese no es el enfoque de la cuestión.

Como se vio anteriormente, si consideramos una carga positiva dentro del plasma, esta generará un volumen de influencia cuya extensión vendrá determinada por la longitud de Debye. Este volumen de influencia puede ser representado como una esfera de radio  $\lambda_D$ , habitualmente llamada esfera de Debye, en el interior de la cual se agrupan mayoritariamente cargas de signo negativo al objeto de limitar o apantallar el efecto de la primera. El número de cargas que se encontrarán dentro de esta esfera puede ser calculado como

$$N_D = n_e \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = \frac{k_B}{6\pi^{1/2} e^3} \frac{T_e}{n_e^{1/2}} \quad (1.4)$$

Estas cargas tendrán a su vez su propia esfera de Debye que contendrá cargas de signo positivo que apantallen la influencia de la carga negativa. Es de esperar que las diferentes esferas de Debye de cada carga se solapen, de tal forma que las perturbaciones en el plasma se propaguen de unas a otras.

Para que la descripción anterior sea válida y el plasma responda de forma colectiva, es necesario que el número de portadores de carga dentro de una esfera de Debye sea suficientemente alto. Por lo tanto la condición de comportamiento colectivo no entra en contradicción con la de cuasineutralidad ya que se refiere a la cantidad de portadores de carga dentro de la esfera de Debye. Esta segunda condición puede ser expresada de la siguiente forma

$$N_D \gg 1 \quad (1.5)$$

### 1.1.3 La frecuencia del plasma

Aunque aparentemente las dos condiciones anteriores satisfacen por completo la definición de plasma dada inicialmente, la condición de comportamiento colectivo requiere, a tenor de lo expuesto en el apartado anterior, que la relevancia de las interacciones electromagnéticas sea mucho mayor que la de las interacciones con las partículas neutras, ya que de lo contrario el comportamiento del plasma estaría dominado por interacciones

hidrodinámicas. Una forma de medir esta relevancia es a través de los tiempos o frecuencias características de las interacciones.

En el caso de los plasmas es habitual definir la frecuencia del plasma ( $\omega_{pe}$ ) como la frecuencia de oscilación de los electrones como respuesta a una perturbación provocada por una separación de carga, es decir, como la capacidad del plasma para restaurar la cuasineutralidad. Esta magnitud viene definida a través de la siguiente relación

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_e e^2}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

Establecer esta definición a partir de las propiedades de los electrones y su densidad se debe a que la respuesta del plasma como conjunto se produce principalmente a través de los rápidos movimientos de los electrones, que son mucho más ligeros que los iones.

Si denominamos  $\tau$  al tiempo medio entre colisiones entre partículas cargadas y partículas neutras, podemos obtener la tercera y última condición para que un gas ionizado pueda ser considerado un plasma a través de la comparación de ambas escalas temporales, que viene dada por la siguiente desigualdad

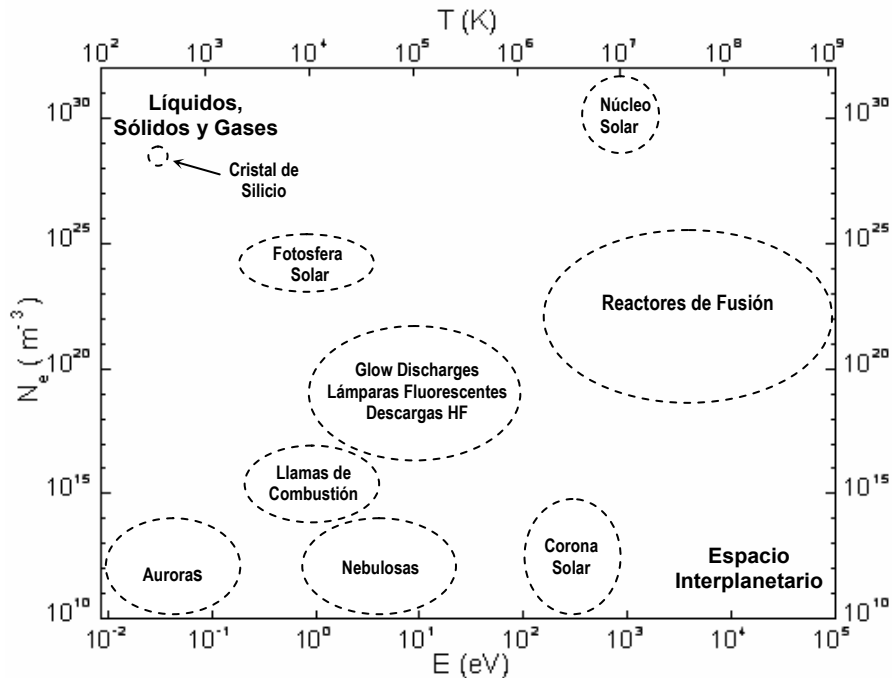
$$\omega_{pe} \tau > 1 \quad (1.7)$$

Esta condición, junto con las dadas por las ecuaciones (1.3) y (1.5) determinan de forma cuantitativa una separación entre lo que puede considerarse un gas ionizado y un plasma.

## 1.2 Clasificación de los plasmas

Existen múltiples formas de clasificar las descargas. Dado que habitualmente los electrones libres de la descarga tienden a ser las partículas de mayor interés en un plasma, la clasificación en función de parámetros macroscópicos relacionados con estas partículas es una de las más extendidas. Particularmente, se suele prestar atención a la densidad electrónica, que nos indica la cantidad de electrones por unidad de volumen, y a la temperatura electrónica, que da cuenta de la energía media del conjunto de electrones que componen la descarga.

En la Figura 1.1 podemos observar un ejemplo típico de esta clasificación. Como puede verse, en ella se incluyen tanto descargas de origen natural como aquellas típicamente generadas en un laboratorio. Esta clasificación, además de orientativa para ubicar cada tipo de descarga de forma aproximada, ayuda a hacerse una idea del vasto campo de estudio que es la física de plasmas.

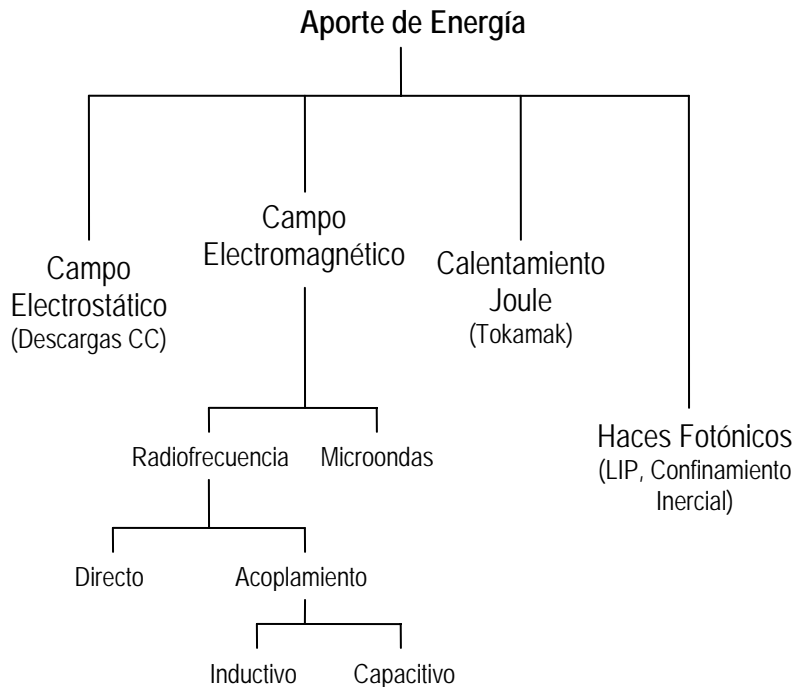


**Figura 1.1.** Clasificación de los plasmas en función de su temperatura y densidad electrónicas.

Desde un punto de vista más práctico y más centrado en las descargas artificiales generadas en laboratorios, es decir, aquellas que se generan a través de un aporte de energía, es frecuente realizar una clasificación en función de la forma en la cual la energía es transferida a la descarga. La Figura 1.2 muestra un ejemplo de este tipo de clasificación.

Como puede verse, la forma más común de generar los plasmas es a través de la aplicación de campos electromagnéticos externos, ya sean estáticos u oscilantes en el tiempo. A su vez, esta última categoría se subdivide en función del rango de frecuencias de trabajo y según la forma en la que la energía se acopla a la descarga. Existen así mismo otros plasmas que pueden ser generados mediante calentamiento Joule, a través de confinamiento inercial o por la acción directa del láser sobre la superficie de un sólido.

Si bien esta clasificación permite englobar de una forma sencilla a la mayor parte de las descargas generadas en un laboratorio, también es cierto que hoy en día se siguen diseñando nuevos dispositivos con los que mejorar el rendimiento de la transferencia de energía u obtener ventajas desde el punto de vista de la aplicación tecnológica, por lo que no es extraño encontrarse con clasificaciones más exhaustivas de los distintos dispositivos dentro de cada campo de estudio particular, como veremos a continuación.



**Figura 1.2.** Clasificación de los plasmas de laboratorio en función de la forma en que se transfiere la energía a la descarga.

### 1.3 Plasmas de onda de superficie

Los plasmas de alta frecuencia (HF) adquieren esta denominación por la frecuencia con la que oscilan los campos electromagnéticos que se emplean para excitar y mantener el gas plasmógeno. El intervalo de frecuencia de los plasmas HF incluye la radiofrecuencia (RF) y las microondas, lo que abarca aproximadamente desde los 20 MHz a los 10 GHz.

Existen varias formas de clasificar las descargas HF, pero quizás la más intuitiva, desde el punto de vista físico, es la propuesta por Marec *et al.* [2]. En ella se atiende, por una parte, a la forma en la que los campos electromagnéticos ceden su energía al plasma, y por otra al papel que juega el plasma respecto a la propia estructura de excitación. En la Tabla 1.1 aparece dicha clasificación y se destaca el tipo concreto de descarga que es objeto de estudio en este trabajo de investigación: plasma producido por una onda de superficie (POS).

Los plasmas creados por una onda de superficie son un tipo especial de plasmas de HF, en el dominio de las microondas. En ellos, una onda electromagnética es excitada en un punto de la columna de plasma por un lanzador de ondas y se propaga principalmente a través de la

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

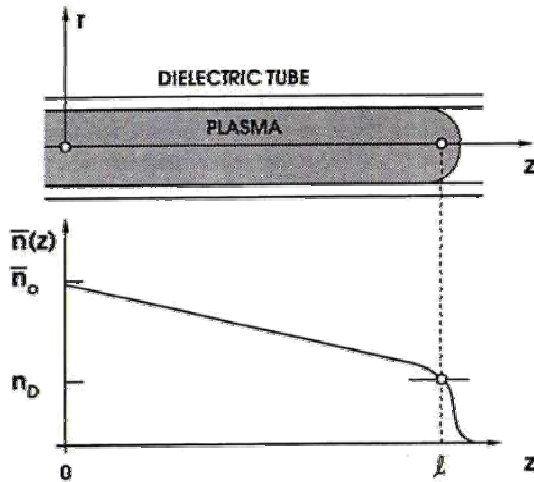
**Tabla 1.1.** Clasificación de los plasmas HF según Marec et al. [2].

interfaz plasma-dieléctrico. En este tipo de descarga, el plasma constituye el medio soporte para la propagación de la onda de superficie, pero a su vez, precisa de la existencia de esta onda para mantenerse, dado que es ella la que proporciona la potencia electromagnética necesaria. De esta forma, la onda de superficie va creando su propio medio de propagación disipando la energía que transporta.

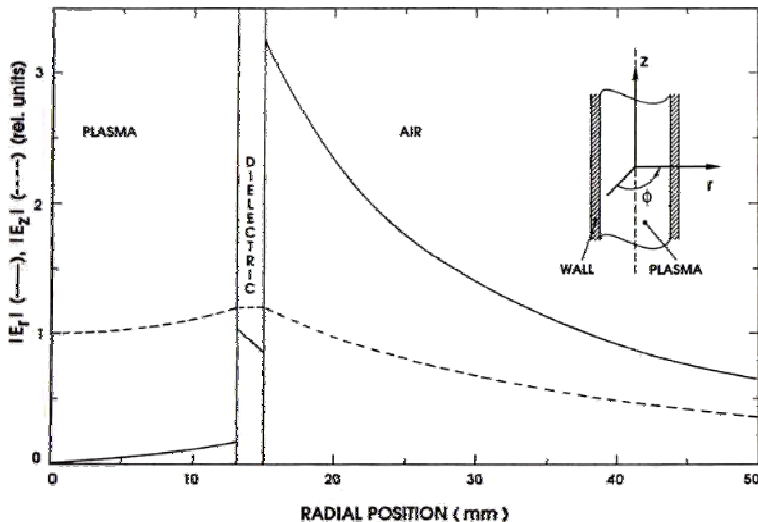
Las descargas creadas por onda de superficie se caracterizan por el decrecimiento de la densidad electrónica desde el principio de la columna de plasma (o zona de aplicación de la energía de HF) hasta el final de la misma. Este final está determinado por una densidad electrónica mínima (Figura 1.3). Por debajo de tal densidad mínima, la onda de superficie no puede propagarse debido al hecho de que el coeficiente de atenuación tiende a infinito (descarga a presión reducida) o no hay suficiente potencia para producir nuevas ionizaciones (descarga a presión atmosférica). De esta forma, la columna exhibe una longitud bien definida que crece, obviamente, con la potencia suministrada a la descarga.

Aplicando las ecuaciones de Maxwell a la propagación de la onda electromagnética en el plasma y estableciendo las condiciones de contorno adecuadas en las diferentes superficies de separación, se obtendrán los modos propios de propagación de la onda, solución del sistema de ecuaciones resultante. Tales modos propios de propagación, llamados *modos plasma*, solo existen en presencia del plasma. De esta forma, las componentes del campo eléctrico y magnético poseen una dependencia del tipo  $e^{im\varphi}$  con el ángulo azimutal  $\varphi$ , donde  $m$  es un número entero que define el modo de propagación. En el modo  $m = 0$ , existe simetría cilíndrica de revolución, siendo el modo de propagación de onda de superficie más estudiado y más utilizado. Para el campo eléctrico  $E$  existen, en este caso, las componentes  $E_r$  y  $E_z$  y para el campo magnético  $H$ , la componente  $H_\varphi$ . Se trata, por tanto, de un modo transversal magnético (TM).





**Figura 1.3.** Esquema de una columna de plasma en la que se señalan sus coordenadas correspondientes y una representación de la densidad electrónica media en la sección transversal del tubo en una descarga de longitud  $l$  mantenida por una onda de superficie [3]. La onda deja de propagarse cuando la densidad electrónica media alcanza un valor crítico  $\bar{n} = n_D$ .



**Figura 1.4.** Intensidad de las componentes radial y axial del campo eléctrico asociado a una onda de superficie; el plasma se considera contenido en un tubo dieléctrico y homogéneo radial y longitudinalmente [3].

En la Figura 1.4 se puede observar la dependencia radial de las componentes del campo electromagnético. Como puede verse, dichas componentes disminuyen desde la interfaz plasma-dieléctrico hacia el interior y exterior de la descarga, presentando valores máximos para los valores de los campos en la superficie de separación entre el plasma y el medio material empleado para contener la descarga, habitualmente vidrio o cuarzo; motivo por el cual se dice que se trata de una onda de superficie, y las descargas creadas de esta forma reciben el nombre de plasmas producidos por una onda de superficie (POS) o descargas de onda de superficie (*surface wave discharges, SWD*)

Por último, una característica que podemos encontrar en plasmas de onda de superficie es que cuando variamos la potencia suministrada a este tipo de descargas, los parámetros característicos de la misma (densidades y temperaturas) son invariantes para una posición axial  $z$  dada medida desde el final de la columna, si bien la longitud de la misma varía con la potencia aplicada [4].

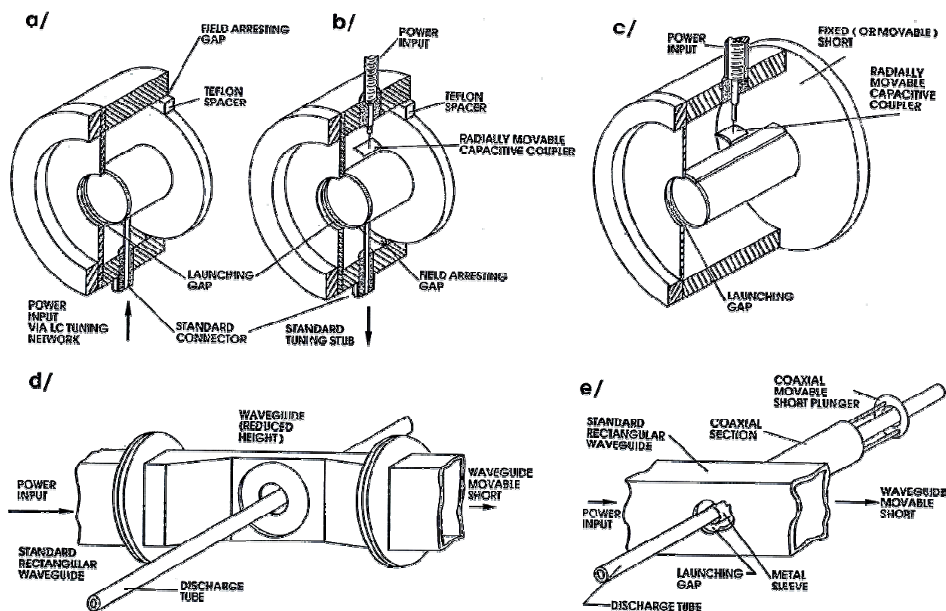
#### **1.4 Dispositivos para la generación de plasmas de onda de superficie.**

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

##### **Surfatrón**

Este dispositivo fue desarrollado en 1974 por Moisan *et al.* [5], siendo el primero en aparecer y consiste, físicamente, en una estructura metálica coaxial que posibilita el acoplo de energía de HF del generador de microondas al tubo de descarga (Figura 1.5c). Es una especie de cavidad resonante con un cilindro coaxial en su interior. Esta estructura coaxial determina la orientación y configuración del campo eléctrico y provoca la excitación del modo propio azimutal sobre la columna de plasma.

La estructura coaxial metálica dispone de una antena que, al poder modificar su profundidad de penetración en el interior de la cavidad, determina una mayor eficiencia en la energía neta que pasa del acoplador a la columna de plasma. Realmente, esta sintonización es de tipo capacitivo y adapta la impedancia del sistema acoplador-tubo-plasma de tal manera que la potencia de HF reflejada al generador sea mínima. Tal antena es la terminación de un cable coaxial fino y rígido en el extremo del cual se encuentra soldada una pequeña lámina metálica que tiene la misma curvatura que el cilindro coaxial interior. El tubo donde se produce la



**Figura 1.5.** Familia de Acopladores para la generación de plasmas de ondas de superficie: (a, b) Ro-box, (c) Surfatrón, (d) Surfaguía, (e) Guía de onda-surfatrón [3].

descarga ocupa el centro de esta estructura y no está en contacto con el interior de la cavidad más que a través de una pequeña separación entre el final del cilindro coaxial interior y una de las paredes del *surfatrón*. Este *gap* es de fundamental importancia para la configuración de los campos y, por tanto, para el modo que se propagará por la columna, así como para la mejor transferencia de la potencia de microondas hacia el plasma. También es determinante para la frecuencia de trabajo del *surfatrón*.

### Surfaguía y guía surfatrón

De lo dicho hasta ahora sobre el primer dispositivo de producción de plasmas de onda de superficie se deducen ciertos inconvenientes que hicieron necesaria la introducción del segundo de estos dispositivos: la *surfaguía* [6] (Figura 1.5d). El hecho de que el cable coaxial portador de la energía del generador al acoplador no soporte potencias elevadas hace necesario sustituirlo por una guía de onda. La *surfaguía* no es más que el acoplador coaxial anterior incorporado a un trozo de guía de onda que lo conecta al generador, no existiendo, en este caso, antena. De esta forma la descarga se distribuye a ambos lados del *gap* obteniéndose dos columnas de similar longitud.

Una modificación de la *surfaguía* es el dispositivo denominado *guía-surfatrón* [7] (Figura 1.5e), que no es más que una estructura constituida por una guía rectangular a la cual se le añade sobre uno de sus lados, una línea coaxial rígida cuyo eje es perpendicular al de la guía. En este caso, mediante dos cortocircuitos es posible el acoplo de la potencia de microondas, lo que provoca que la propagación de la onda de superficie tenga lugar en la dirección de uno solo de los lados de la *surfaguía*.

### **Ro-box**

El *surfatrón* es un dispositivo que pierde utilidad para frecuencias pequeñas, típicamente inferiores a 200 MHz, mientras que este nuevo dispositivo, denominado *Ro-box* (Figuras 1.5a y 1.5b), está diseñado para trabajar eficazmente en una gama de frecuencias entre 1 y 1000 MHz. Se distingue del *surfatrón* por el hecho de que la estructura de aplicación del campo y el circuito de adaptación de impedancia constituyen dos módulos distintos, así como por la existencia de dos gaps.

Existen dos tipos de configuración del circuito de adaptación de impedancia del *Ro-box*. Cuando la frecuencia de excitación de la descarga sea inferior a 100 MHz se utiliza la configuración LC (Figura 1.5a) y para frecuencias superiores a 100 MHz, la energía de HF se encamina al módulo de producción a través de una línea coaxial terminada por un acoplador capacitivo de posición variable, como ocurre para el *surfatrón* (Figura 1.5b).

## **2. Equilibrio termodinámico**

Uno de los principales desafíos que plantea el estudio de una descarga es llegar a conocer los procesos microscópicos que sustentan la ionización de las partículas, la pérdida de electrones y la población y despoblación de los niveles excitados de los átomos y moléculas que componen el gas ionizado, es decir, los mecanismos de intercambio de partículas y energía.

Estos mecanismos pueden simbolizarse esquemáticamente a través de reacciones cinéticas reversibles caracterizadas por una tasa de reacción y una constante de equilibrio. Dichos mecanismos, a su vez, pueden clasificarse en procesos colisionales, cuando impliquen interacción entre las distintas partículas involucradas en el mismo y procesos radiativos, en los que tiene lugar la emisión o absorción de fotones.

Al mismo tiempo, dichos procesos se encuentran relacionados con leyes estadísticas denominadas funciones de distribución que indican cómo se distribuyen energéticamente las poblaciones de partículas, a las que habitualmente se les suele asociar una temperatura que de alguna manera representa la situación energética del conjunto de partículas al que hacen referencia.

## 2.1 Mecanismos de intercambio de partículas y energía. Funciones de distribución

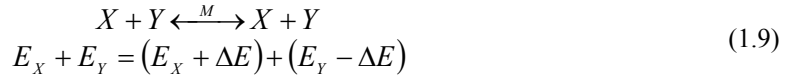
### 2.1.1 Ley de distribución de Maxwell para las velocidades de las partículas

La Ley de Maxwell viene dada por la siguiente expresión

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m_j}{2\pi k T_{cin}} \right) \exp\left( -\frac{m_j v^2}{2k T_{cin}} \right) \quad (1.8)$$

siendo  $m_j$  la masa de las partículas de la especie  $j$ ,  $v$  la velocidad,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T_{cin}$  la temperatura cinética del gas de partículas.

Desde el punto de vista microscópico, el proceso responsable del establecimiento de esta distribución de equilibrio son las colisiones elásticas, que pueden simbolizarse de la siguiente forma



donde  $\Delta E$  es la energía intercambiada en la colisión.

### 2.1.2 Ley de Boltzmann de distribución de estados excitados

La densidad de partículas en un estado excitado  $n_p$  viene dada por

$$n_p = \frac{N}{Z} g_p \exp\left( -\frac{E_p}{k T_{exc}} \right) \quad (1.10)$$

donde  $N$  es el número total de partículas de la especie considerada,  $g_p$  es el peso estadístico del nivel atómico correspondiente,  $Z$  la función de partición, dada por

$$Z = \sum_p g_p \exp\left( -\frac{E_p}{k T_{exc}} \right) \quad (1.11)$$

y  $T_{exc}$  es la denominada temperatura de excitación de los niveles excitados de las especies. Esta temperatura no es una temperatura cinética, sino una expresión de la energía característica del equilibrio entre las poblaciones de los distintos niveles.

El mecanismo responsable del establecimiento de esta distribución de equilibrio viene expresado por



siendo  $E_{qp}$  la diferencia de energía entre los niveles  $p$  y  $q$  de la especie  $A$ .

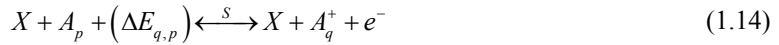
### 2.1.3 Ley de Saha para estados de ionización contiguos

Esta ley relaciona la densidad de átomos de un estado excitado  $p$  ( $n_p$ ) con la de iones excitados en el estado  $q$  ( $n_q^+$ ) en el equilibrio termodinámico y viene dada por

$$\frac{n_q^+ n_e}{n_p} = \frac{2g_q^+}{g_p} \frac{(2\pi m_e k T_{ion})^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{-\Delta E_{q,p} - \Delta E}{k T_{ion}}\right) \quad (1.13)$$

siendo  $n_e$  la densidad de electrones,  $m_e$  la masa del electrón,  $g_q^+$  y  $g_p$  las degeneraciones de los estados excitados iónico y atómico,  $\Delta E_{q,p}$  la diferencia de energía entre los niveles  $p$  y  $q$  y  $\Delta E$  el descenso de la energía de ionización. En esta expresión  $T_{ion}$  es la temperatura de ionización/recombinación, entendida como una expresión de la energía característica del equilibrio de Saha.

Esta ley se obtiene del equilibrio de recombinación-ionización en el plasma, entre el estado neutro y el de primera ionización, el cual puede presentarse esquemáticamente como



### 2.1.4 Ley de Planck para la densidad de radiación emitida por el plasma

La radiación emitida por el plasma, suponiendo que este se encuentre en equilibrio, puede expresarse a través de la densidad espectral de radiación de un cuerpo negro

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h}{\exp(h\nu/kT_{rad}) - 1} \quad (1.15)$$

donde  $T_{rad}$  es la temperatura de radiación del cuerpo negro considerado, en este caso el plasma,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz y  $\nu$  la frecuencia de la radiación.

El balance microscópico para estos procesos de absorción y emisión de radiación se puede expresar como

$$\begin{aligned} A_q &\xleftarrow{P} A_p + h\nu_{qp} \\ A_q + h\nu_{qp} &\longrightarrow A_p + 2h\nu_{qp} \end{aligned} \quad (1.16)$$

que son los procesos de emisión y absorción espontánea en primer lugar y de emisión inducida en último lugar, donde  $\nu_{qp}$  es la frecuencia de la radiación tal que  $E_{qp} = h\nu_{qp}$ , siendo  $E_{qp}$  la diferencia de energía entre los niveles  $p$  y  $q$  de la especie  $A$ .

## 2.2 Equilibrio termodinámico completo

Expresado en términos simples, para que un plasma se encuentre en Equilibrio Termodinámico completo (ET) es necesario que todas y cada una de las temperaturas dadas por las funciones de distribución que representan a los colectivos de partículas presentes en la descarga sean iguales, es decir

$$T_{cin} = T_{exc} = T_{ion} = T_{rad} = T \quad (1.17)$$

aunque esta igualdad se le podrían añadir otras temperaturas que reflejasen ciertos grados internos de libertad de las partículas no descritos hasta ahora. Este sería el caso, por ejemplo, en los plasmas generados con gases moleculares, donde habría que considerar también las temperaturas de rotación ( $T_{rot}$ ) obtenidas de la ley de distribución de estados rotovibratoriales o la temperatura de disociación ( $T_{dis}$ ) dada por la Ley de Gulberg-Waage.

La igualdad anterior es el reflejo macroscópico de una realidad microscópica mucho más compleja que viene dada por la forma habitual en la que suele definirse la condición para que una descarga se pueda considerar en ET, que es el Principio de Balance Detallado: se dice que un plasma se encuentra en Equilibrio Termodinámico completo cuando todos los procesos microscópicos que tienen lugar en el mismo son reversibles, es decir, cada proceso se encuentra estrictamente compensado por el proceso inverso.

Cuando se verifica esta condición, el plasma puede describirse, desde el punto de vista macroscópico, una vez conocida su masa, temperatura y composición química, que a su vez determinan de manera unívoca las leyes de la Mecánica Estadística antes citadas.

## 2.3 Equilibrio termodinámico local

El caso más habitual en los plasmas de laboratorio no es el de una descarga en equilibrio termodinámico, sino que suelen producirse separaciones respecto de esta situación. Esto sucede porque alguno o varios de los balances anteriores no se verifican y deja de cumplirse el Principio de Balance Detallado. La causa más frecuente de esta separación es el escape de radiación fuera de los límites de la descarga debido a que el plasma no se comporta como un cuerpo negro y no reabsorbe toda la radiación que emite.

En este caso, el balance de Planck de radiación deja de cumplirse y se produce una pérdida de energía que puede extenderse a otros balances. Sin embargo, mientras la cantidad de

energía que se escape por radiación sea pequeña en comparación con la energía intercambiada en el resto de procesos colisionales es posible que los balances Maxwell, Boltzmann y Saha sigan manteniéndose y que las temperaturas que caracterizan a los átomos, moléculas y electrones sean localmente iguales, es decir

$$T_{cin} = T_{exc} = T_{ion} \neq T_{rad} \quad (1.18)$$

En este caso, el plasma se encuentra en Equilibrio Termodinámico Local (ETL).

## 2.4 Desviaciones respecto del ETL

La situación más habitual de los plasmas de laboratorio suele ser distante del ETL, ya que además de dejar de verificar el equilibrio de Planck, existen otras circunstancias en los que pueden aparecer otras desviaciones más importantes. A continuación describiremos algunas de ellas.

### 2.4.1 Plasmas de dos temperaturas

La mayor parte de los plasmas de laboratorio, y en particular los plasmas de microondas, son creados por calentamiento electromagnético de los electrones, que absorben la energía del campo electromagnético aplicado y la redistribuyen entre el resto de componentes de la descarga.

Centrándonos únicamente en las colisiones elásticas, la transferencia de energía entre los electrones y las partículas pesadas no es muy efectiva debido a que el cociente entre sus masas ( $m_e/M$ ) es mucho menor que la unidad. Como resultado la maxwellización dentro de cada grupo de partículas, electrones por un lado y partículas pesadas por otro, es más efectiva que entre los dos grupos. En este caso puede hablarse de dos distribuciones de Maxwell, una para los electrones y otra para las partículas pesadas, que dan lugar a dos temperaturas cinéticas diferentes, una para los electrones  $T_e$  y otra para las partículas pesadas  $T_{gas}$ . A los plasmas en los que se presenta esta situación se les denomina plasmas de dos temperaturas.

Es posible sin embargo que aún en esta situación, los electrones sigan imponiendo su temperatura a los estados electrónicos internos de los átomos e iones de la descarga. De esta forma, los balances de Boltzmann y Saha mantienen el equilibrio para las poblaciones de estados excitados, pero dominados por los electrones libres. En este caso tendremos

$$T_{cin} = T_{exc} = T_{ion} \neq T_{rad} \quad (1.19)$$

Este dominio de los electrones requiere que el grado de ionización de la descarga sea suficientemente alto para asegurar una cantidad suficiente de colisiones inelásticas (excitación/desexcitación, ionización/recombinación).



### 2.4.2 Equilibrio termodinámico local parcial

En un plasma de dos temperaturas puede darse la circunstancia de que los electrones no controlen completamente la función de distribución de los estados atómicos (FDEA) debido a que otros procesos que influyen los balances de Saha y Boltzmann se vuelvan demasiado relevantes. Ejemplos de estos procesos pueden ser el transporte de partículas materiales debido a la existencia de gradientes que afecta especialmente a las partículas cargadas, los procesos radiativos y las transiciones inducidas por colisiones con partículas pesadas.

Si la influencia de estos procesos no es muy importante, la parte superior del esquema energético de niveles atómicos, es decir, aquellos más cercanos a la energía de ionización, seguirá manteniendo un ritmo de ionización muy efectivo y el balance de Saha no se verá seriamente alterado. Sin embargo, esta situación no será extensible a la parte inferior de dicho esquema energético.

En este caso la descarga se encuentra en equilibrio termodinámico local parcial (ETLp), y en dicho caso, en el diagrama energético atómico se distinguen dos regiones: i) una parte superior donde sigue siendo válida la distribución de Saha controlada por electrones y para la que  $T_{cin} = T_{exc} = T_e$ , y cuyos estados se dice que están en Equilibrio Saha Local parcial (ESLp) y ii) una parte inferior en la que los procesos de desexcitación radiativa perturban el equilibrio Saha. En este caso, los procesos de destrucción-creación se equilibran de forma impropia. Ambas zonas del esquema energético quedan separadas entre sí por un nivel excitado ficticio  $p$ .

La parte inferior de la FDEA de un plasma en ETLp puede presentar dos situaciones diferentes en cuanto a la población de los niveles excitados de la parte inferior del esquema energético se refiere:

- a) El nivel fundamental y los niveles excitados inferiores se encuentran sobrepoblados respecto a la población de los mismos en el caso de que el plasma estuviera en ETL, con un predominio de ionización en el balance de ionización/recombinación, denominándose el plasma en este caso plasma ionizante. El intento de medir la temperatura de excitación para estos niveles da como resultado temperaturas más bajas que para los niveles superiores.
- b) Aparece una situación de despoblamiento del nivel fundamental y los niveles excitados cercanos a él respecto de la población de los mismos para ETL, con un predominio de los procesos de recombinación, por lo que el plasma recibe el nombre de plasma recombinante. Las temperaturas de excitación medidas con estos niveles fuera del ETL serán más elevadas que aquellas obtenidas utilizando los niveles de mayor energía.

### 2.4.3 Desviaciones mayores respecto del ETL

Aquellos plasmas muy alejados del equilibrio termodinámico no pueden ser descritos mediante el modelo del ETL y su estado debe ser estudiado mediante modelos colisionales-radiativos. Dos de estos modelos cinéticos, cada uno de los cuales se aplican a intervalos de

densidad de electrones diferente, son los modelos de corona y de saturación, aunque existen otros modelos cinéticos en los que se proponen diferentes hipótesis acerca del tipo de procesos microscópicos involucrados en la separación respecto del equilibrio.

El modelo de corona es utilizado para describir plasmas muy alejados del ETLp con una densidad electrónica suficientemente baja ( $n_e < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ), de manera que, dado el bajo número de colisiones, los procesos radiativos son los únicos responsables de la desexcitación de estados excitados, mientras que la excitación tiene lugar mediante colisiones desde el nivel fundamental, lo que es característico de plasmas a muy baja presión.

En el otro extremo, para plasmas con densidades electrónicas suficientemente elevadas, situadas entre  $10^{14}$  y  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , el número de colisiones es suficientemente elevado para que los procesos de población y despoblación de los niveles excitados tenga lugar a partir de excitación y desexcitación colisional de los niveles adyacentes. Esta situación es típica de plasmas cercanos al ETLp y en ocasiones este tipo de modelos pueden ser utilizados para describir situaciones de ETL.

### 3. Espectroscopía de emisión

La espectroscopía de emisión es una técnica óptica utilizada en el estudio del estado macroscópico y microscópico de un plasma, a partir del análisis de la radiación emitida por el mismo. Esta radiación corresponde a la desexcitación de las partículas existentes en la descarga al pasar de un estado superior de energía a otro inferior.

Cabe destacar que la espectroscopía de emisión presenta una gran ventaja respecto a otros métodos de estudio, y es que al realizarse la medida a partir de la radiación que de forma natural escapa del plasma, no se perturba el sistema como sucede con otros métodos de estudio como la diagnosis mediante sondas. Otra de las múltiples ventajas que presenta la espectroscopía de emisión es que no se requiere la realización de estudios *in situ*, es decir, se pueden analizar sistemas a grandes distancias como sucede con los plasmas astronómicos, en los que la espectroscopía de emisión es el único método aplicable.

En particular, cuando estudiamos descargas generadas en gases nobles, donde prácticamente no se establecen enlaces interatómicos salvo en el caso de sus impurezas, (e.g.: radicales OH) o estados excitados particulares ( $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{He}_2^m$  o  $\text{ArHe}^+$ ) nos podemos restringir a la *espectroscopía de emisión atómica* (*atomic emission spectroscopy*, AES), en la que se estudian los espectros emitidos como consecuencia de las diferentes transiciones que los átomos realizan entre sus diversos estados de energía.

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

Las transiciones entre niveles excitados en los átomos dan lugar a los denominados *espectros de emisión* de líneas. La Figura 1.6 es un ejemplo, en el que se muestra el espectro característico de un plasma de Ar generado a presión atmosférica. Cada una de las líneas que aparece en el espectro corresponde a una transición particular entre estados excitados.

En el caso de especies moleculares, la emisión de radiación es algo más compleja que en el caso de los átomos. Si tomamos como ejemplo el caso más sencillo, como es el de una molécula diatómica, los núcleos de los átomos que la componen pueden encontrarse en movimiento relativo uno respecto al otro, sin que ello suponga una traslación del centro de masas de la molécula: éste es el caso de los movimientos de rotación y vibración, que tendrán una energía asociada. Además, cuando se forma una molécula, es sabido que se establece un orbital molecular en el que se comparten uno o más electrones. Estos electrones pueden encontrarse en diferentes estados, excitados o no, que también tendrán asociada una cierta energía. Finalmente, la molécula llevará asociada una energía en el caso de que su centro de masa realice un movimiento de traslación. De esta forma, la energía total de la molécula vendrá dada por la suma de todas las energías asociadas a los movimientos descritos anteriormente.

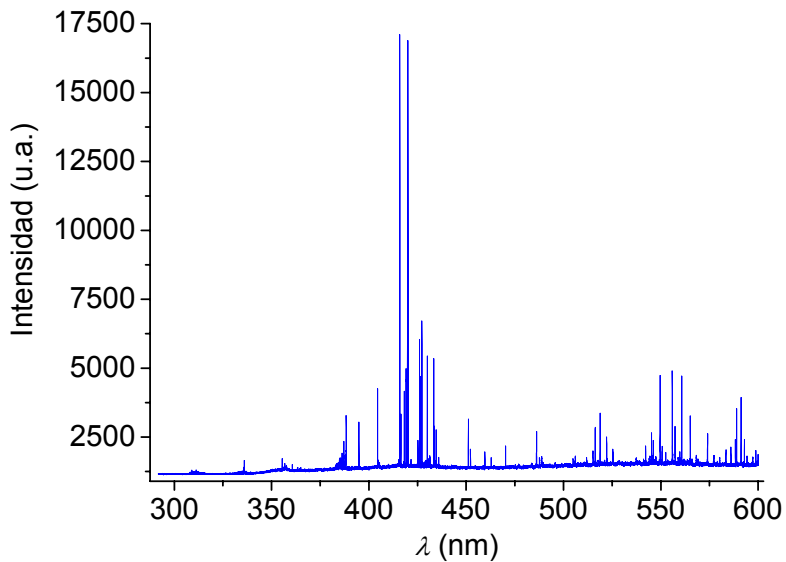
Cada una de las energías anteriormente mencionadas, salvo la de traslación, se encuentra cuantizadas, de tal forma que se pueden producir transiciones de unos estados de energía a otros, dando origen a espectros moleculares. La forma de estos espectros dependerá, entre otras cosas, del tipo de transición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

En la Figura 1.7 se puede observar el espectro de emisión del radical OH, correspondiente a la transición electrónica  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  (0-0,  $\Delta v = 0$ ). Esta especie en particular será utilizada como especie termométrica en la diagnosis del plasma (véase apartado 1.3.2.3).

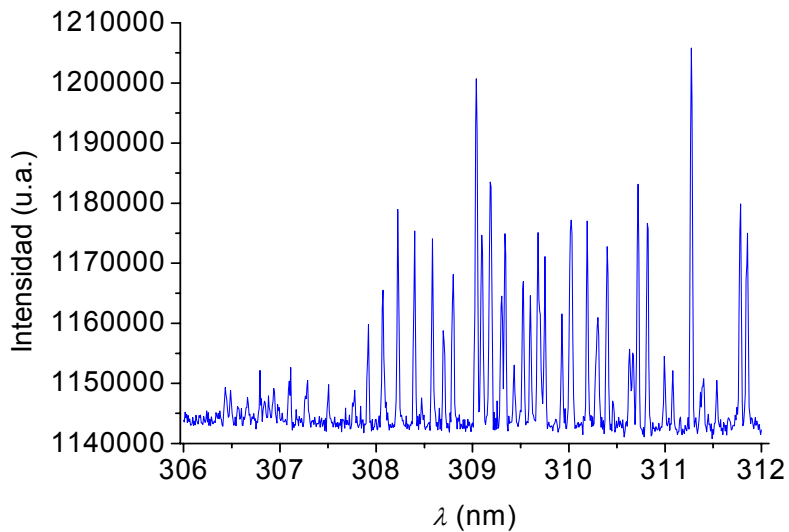
### 3.1 Ensanchamiento de una línea espectral

Una línea espectral observada experimentalmente no aparece nunca como perfectamente monocromática en longitud de onda o frecuencia, sino que presenta siempre un reparto de intensidad alrededor de la longitud de onda ( $\lambda_0$ ) o frecuencia central ( $\nu_0$ ). Esto puede deberse a varios procesos que tienen lugar en el plasma que, combinados entre sí, dan como resultado la línea observada, la cual resulta de la convolución del perfil de línea procedente de la fuente emisora con la función del instrumento utilizado para realizar la medida.

Estos procesos son muy importantes, ya que del estudio de los perfiles de las líneas espectrales se puede obtener gran cantidad de información sobre las reacciones que tienen lugar en el plasma. Así, la intensidad de la línea (área bajo el perfil espectral) es proporcional a la densidad de átomos en el plasma que se encuentran en el estado excitado del cual procede la transición. De su ensanchamiento a mitad de altura (*full width at half the maximum*: FWHM) se



**Figura 1.6.** *Espectro de emisión de una descarga de argón de microondas a presión atmosférica en el intervalo de 300 a 600 nm.*



**Figura 1.7.** *Espectro de emisión de la banda rotovibracional OH en una descarga de argón de microondas a presión atmosférica.*

puede obtener el valor de la densidad electrónica y la temperatura del gas en el plasma, así como tener una primera aproximación sobre el tipo de procesos dominantes en la descarga: colisionales o radiativos.

A continuación estableceremos una clasificación de las diferentes causas que pueden provocar ensanchamiento en las líneas espectrales y la forma en que estos efectos se manifiestan.

- El *Ensamchamiento Natural*, el cual tiene su origen en el hecho de que los niveles de energía de los átomos no tienen una energía bien definida según el Principio de Incertidumbre. Este tipo de ensanchamiento da lugar aun perfil de tipo lorentziano [8], pudiendo considerarse despreciable ( $\propto 10^{-5}$  nm) frente a otro tipo de ensanchamientos.
- El *Ensamchamiento Doppler*, que tiene lugar debido a la agitación térmica de las partículas emisoras de radiación, originándose un perfil de tipo gaussiano, cuyo ensanchamiento es función de la temperatura cinética de las partículas emisoras [8].
- El *Ensamchamiento Stark*, cuyo origen está en la interacción de las partículas emisoras de radiación con las partículas cargadas circundantes y origina un perfil que puede aproximarse a una función lorentziana.
- El *Ensamchamiento de van der Waals*, que se debe a la interacción de las partículas emisoras de radiación con las partículas neutras circundantes en estado fundamental, dando lugar a un perfil de tipo lorentziano.
- El *Ensamchamiento Instrumental*, que depende de las características del dispositivo óptico utilizado en la detección de la radiación. En el caso de que el dispositivo óptico de captación de radiación sea un monocromador, este dará lugar a un perfil con un determinado ensanchamiento, que será función de la dispersión de la red de difracción y de la anchura de las rendijas de entrada y salida. En nuestro caso, dicho perfil es triangular, pudiendo aproximarse convenientemente a un perfil gaussiano [8].

El perfil total de las líneas espectrales estará originado por la combinación en unas proporciones dadas de una componente gaussiana y otra lorentziana que, convolucionadas, dan como resultado un perfil de tipo Voigt, que es el que habitualmente presentan las líneas emitidas por plasmas a presión atmosférica.

### 3.2 Métodos de diagnosis

Los parámetros fundamentales a analizar de una descarga son sus temperaturas y densidades. En cuanto a las temperaturas hay que destacar la temperatura de excitación, electrónica y del gas; para las densidades, la densidad electrónica y la de los estados excitados de los átomos del plasma.

### 3.2.1 Temperatura de excitación. Función de distribución de estados atómicos excitados

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



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

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

$$I(\nu) = n_q A_{qp} \frac{h\nu}{4\pi} \quad (1.21)$$

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

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

$$n_q = \frac{n_T}{Q(T_{exc})} g_q e^{-E_{exc}/kT_{exc}} \quad (1.22)$$

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

Sustituyendo el valor de  $n_q$  en la expresión (1.21), la intensidad se puede escribir en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) como

$$I = \frac{g_q}{Q(T_{exc})} \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{qp} e^{-E_q/kT_{exc}} \quad (1.23)$$

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

$$I = C \frac{g_q A_{qp}}{\lambda} e^{-E_q/kT_{exc}} \quad (1.24)$$

Tomando logaritmos en la expresión anterior, tendremos

$$\log\left(\frac{I\lambda}{g_q A_{qp}}\right) = -\frac{\log e}{kT_{exc}} E_q + \log C \quad (1.25)$$

De esta forma, la representación de  $\log(I\lambda/g_q A_{qp})$  frente a  $E_{exc}$  para las distintas líneas del espectro registradas se conoce con el nombre de *Diagrama de Boltzmann*. En el diagrama de Boltzmann, los valores de  $\log(I\lambda/g_q A_{qp})$  para un mismo grupo de niveles se ajustarán a una recta, de cuya pendiente se obtendrá el valor de su temperatura de excitación y, por tanto, la energía puesta en juego durante el proceso de excitación-desexcitación de dichos niveles. Si varios grupos de niveles pueden ajustarse a una misma recta en el *Diagrama de Boltzmann* la temperatura de excitación obtenida a partir de ellos es la misma, lo que indica que también lo es la energía puesta en juego en su proceso de excitación-desexcitación. En el caso de que los niveles utilizados en dicha representación se encuentre, al menos, en ETLp, el valor obtenido para la temperatura de excitación se corresponderá además con el valor de la temperatura electrónica.

Dado que la intensidad emitida por una línea está directamente relacionada con la población del nivel superior de la transición, a través de las relaciones anteriores también se pueden calcular las densidades absolutas, expresadas en  $\text{cm}^{-3}$  o  $\text{m}^{-3}$ , de los distintos estados excitados, previo conocimiento de la respuesta del dispositivo óptico utilizado (calibración absoluta en intensidad). Así puede obtenerse información sobre la forma de la función de distribución de estados atómicos (FDEA), tal y como se indicó previamente en el apartado 1.2.

### 3.2.2 Temperatura electrónica

La temperatura electrónica es uno de los parámetros más difíciles de determinar en los plasmas fuera del equilibrio termodinámico. En aquellos casos en que los niveles excitados de mayor energía de la descarga se encuentran en ETLp, podemos asumir que la temperatura de excitación de dichos niveles coincide con la temperatura electrónica [9]. Sin embargo, esta suposición necesita ser corroborada bien mediante un modelo o a través de la comparación con otro método que no asuma la existencia de ETLp en el plasma.

Existen diversos métodos espectroscópicos para la medida de la temperatura electrónica, pero la aplicabilidad de los mismos suele estar limitada, bien por el grado de equilibrio de la descarga o bien porque la implementación de dichos métodos es difícil y costosa. A continuación, comentaremos brevemente los diferentes métodos experimentales propuestos en la literatura.

En primer lugar, la emisión del continuo de radiación está relacionada con la densidad y temperatura electrónicas. Dado que la intensidad de la emisión depende fuertemente de la densidad electrónica, el uso del continuo con este propósito ha sido utilizado con éxito [10]. A fin de eliminar dicha dependencia de la densidad electrónica, se propuso el método de cociente línea-continuo [10], válido para aquellos casos en que el nivel de energía de la línea considerada se encontrase en equilibrio termodinámico, aunque más adelante se demostró que podía dar lugar a errores importantes y se introdujeron correcciones en el método [11] que en cualquier caso requieren asumir que la temperatura de ionización, que relaciona el nivel fundamental con el de ionización, es igual a la temperatura electrónica, lo que a su vez puede originar discrepancias entre los resultados obtenidos por el método y el valor real de la temperatura electrónica.

Existen métodos más recientes, como el del cruce de líneas [12–13], que se basa en la representación gráfica de las curvas de densidad electrónica frente a temperatura electrónica que resultan de la medida experimental del ensanchamiento Stark de las líneas del hidrógeno, y utilizando el valor de  $n_e$  obtenido de las tablas de Gigos y Cardeñoso [14]. El punto en el que estas curvas se cruzan correspondería a la situación de densidad y temperatura electrónica del plasma. Si bien este método no asume ninguna situación de equilibrio, introduce un error de en torno al 40% en la medida de  $T_e$  [13].

Por último, merece ser citado el método de scattering Thomson o dispersión de luz por los electrones libres del plasma [15-17]. Este método permite determinar simultáneamente la temperatura y la densidad electrónica de la descarga. Asumiendo una distribución Maxwelliana aleatoria para los electrones libres en el plasma, la luz procedente de una fuente externa como un láser pulsado de alta potencia y dispersada por el plasma debido al efecto Thomson presenta un perfil de tipo Gaussiano cuyo ensanchamiento a mitad de altura está directamente relacionado con la temperatura electrónica. La densidad electrónica puede ser obtenida tras una calibración integrando la intensidad bajo el perfil. El principal problema de esta técnica de diagnóstico es su dificultad de implementación, ya que la fuente de luz externa debe ser alineada con gran precisión con el plasma, que en el caso de una descarga de onda de superficie presenta unas dimensiones muy reducidas. Asimismo, es necesario un láser de alta potencia que encarece notablemente el equipo necesario.

En general, podemos ver que no se dispone de un método experimental asequible y fiable para determinar la temperatura electrónica en este tipo de descarga, si bien se pueden realizar algunas predicciones cualitativas basadas en el conocimiento de los resultados obtenidos para otros plasmas de Ar [18] y He [18], así como en el comportamiento de este parámetro en descargas a presión reducida [19-20].

### **3.2.3 Temperatura del gas**

La temperatura del gas es una medida de la energía cinética de las partículas pesadas de la descarga como son los átomos y los iones. Para su diagnóstico es frecuente utilizar los espectros de rotación-vibración de las especies moleculares, tales como OH [21-22], N<sub>2</sub> [23] y N<sub>2</sub><sup>+</sup> [24], las cuales se encuentran como trazas de impurezas en el gas plasmógeno. Debido al rápido y eficaz intercambio, mediante colisiones, entre la energía cinética de los átomos del gas plasmógeno y



los estados rotovibracionales de las especies moleculares, la temperatura rotacional ( $T_{rot}$ ) se asocia a la temperatura del gas ( $T_g$ ), ya que las transiciones rotacionales de dichas molécula se encuentran dominadas por las colisiones con los átomos del gas plasmógeno. Si la temperatura cinética de las partículas pesadas del plasma se impone en el equilibrio entre los estados vibro-rotacionales de la especie molecular, se puede considerar la temperatura rotacional como una medida de la temperatura del gas ( $T_{rot} \approx T_g$ ).

Otra forma de evaluar la temperatura del gas es a través del ensanchamiento de van der Waals [25] de las líneas emitidas por los átomos presentes en la descarga. Las colisiones de los átomos emisores con las partículas neutras circundantes hacen que las líneas resultantes tengan una distribución en intensidad de cuya anchura a mitad de altura puede extraerse información acerca de la velocidad media del conjunto de perturbadores, que está relacionada con la temperatura del gas.

A continuación describiremos en mayor detalle cada uno de los métodos anteriores, que han sido utilizados en el presente estudio.

### **Medida de la Temperatura del Gas a partir de los espectros rotacionales**

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

$$M_{J', v=1} \leftrightarrow M_{J, v=0} + h\nu \quad (1.26)$$

tal que se verifique la regla de selección  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Estas transiciones rotacionales están asociadas, a su vez, a una transición vibracional determinada, también caracterizada por un número cuántico vibracional  $v$ . Por ejemplo, la transición esquematizada en (1.26) hace referencia a las posibles transiciones que tiene lugar entre el primer estado vibracional excitado ( $v = 1$ ) y el fundamental ( $v = 0$ ), y que se ajustan a las reglas de selección  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  para el número cuántico  $J$  de la molécula correspondiente. Dichas reglas de selección para las posibles transiciones rotacionales son muy variadas y dependen del tipo de molécula de que se trate.

La intensidad de la línea emitida en tales transiciones será proporcional a la población del estado excitado superior emisor,  $n_{J'}$ , y en el caso en el que se verifique que dichos estados se encuentran en equilibrio de Boltzmann entre ellos vendrá expresada como [21]

$$I = \frac{Dc^4}{\lambda} S e^{-\frac{E_{J'}}{kT_{rot}}} \quad (1.27)$$

ORDEN	$\lambda(\text{nm})$	A ( $10^8\text{s}$ )	E( $\text{cm}^{-1}$ )
$Q_1^4$	308.3	33.7	32779
$Q_1^5$	308.5	42.2	32948
$Q_1^6$	308.7	50.6	33150
$Q_1^8$	309.2	67.5	33652
$Q_1^9$	309.5	75.8	33952
$Q_1^{10}$	309.8	84.1	34283

**Tabla 1.2.** *Transiciones rotacionales de la banda OH utilizadas en la diagnosis de la Temperatura del Gas.*

donde  $D$  es un coeficiente que incluye la función de partición rotacional, el peso estadístico del nivel emisor y otras constantes,  $S$  es la fuerza de oscilador de la transición y  $E_J$  la energía del nivel rotacional superior. Tomando logaritmos en la ecuación anterior (1.27) y reagrupando las constantes en una sola se puede escribir

$$\log\left(\frac{I\lambda}{A}\right) = C - \frac{\log e}{kT_{rot}} E_J \quad (1.28)$$

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

En el caso del presente estudio, se han utilizado dos bandas diferentes para la diagnosis de la temperatura del gas que fueron empleadas en cada caso dependiendo de las limitaciones espectroscópicas de la descarga y de la propia técnica de diagnosis. En primer lugar, la banda OH correspondiente a la transición electrónica  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  con salto vibracional 0-0 situada en el intervalo espectral entre 306 y 312 nm. La principal limitación de esta especie termométrica es que deja de ser sensible para temperaturas del gas por encima de los 1800 K [26]. Los datos espectroscópicos necesarios para calcular la temperatura del gas a partir de esta banda rotacional aparecen en la Tabla 1.2.

La diagnosis a partir de la banda rotacional de la especie  $N_2^+$  correspondiente a la transición electrónica  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  con salto vibracional 0-0 cuya cabeza de banda se encuentra en 391.44 nm carece de la desventaja que presenta la banda OH respecto al límite de

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

**Tabla 1.3.** *Parámetros utilizados para la determinación de  $T_g$  a partir de la banda  $N_2^+$ .*

sensibilidad, pero habitualmente su intensidad en plasmas de Ar es demasiado baja, si bien en plasmas de He es suficientemente intensa. La expresión (1.28) es sustituida para la especie  $N_2^+$ , de acuerdo con [27], por la siguiente

$$\log\left(\frac{I}{A}\right) = -\frac{1.296}{T_{rot}} B \quad (1.29)$$

donde  $I$  es la intensidad de la línea, y  $A$  y  $B$  son parámetros característicos de cada transición rotacional tomados de [27] que aparecen en la Tabla 1.3.

### **Medida de la Temperatura del Gas a partir del ensanchamiento de van der Waals de las líneas atómicas**

El ensanchamiento de van der Waals de una línea espectral ( $\Delta\lambda_w$ ) entendido como la anchura de la línea a mitad de altura de la misma viene dado por

$$\Delta\lambda_w = \frac{\lambda^2 10^{-9}}{2\pi c} 2\gamma \quad (1.30)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda expresada en nm,  $c$  la velocidad de la luz en m/s y  $\gamma$  la semianchura a mitad de altura de la línea expresada en términos de frecuencia.

Esta expresión puede relacionarse directamente con la temperatura de la descarga haciendo uso de la aproximación de impacto de Lindholm-Foley [28-29], adoptando un potencial de Lennard-Jones para la interacción [28] y considerando el promedio sobre la distribución de velocidades de las partículas pesadas propuesto en [30-31], en cuyo caso se obtiene la siguiente expresión

$$w_w = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 \left( \alpha \langle \bar{R}^2 \rangle \right)^{2/5} \left( \frac{T_g}{\mu} \right)^{3/10} N \quad (1.31)$$

siendo  $\alpha$  y  $N$  la polarizabilidad y la densidad de los átomos responsables de la perturbación,  $\mu$  la masa reducida de los átomos colisionantes, y  $\langle \bar{R}^2 \rangle = \langle \bar{R}_U^2 \rangle - \langle \bar{R}_L^2 \rangle$  la diferencia entre los radios medios del átomo emisor en el estado superior ( $U$ ) e inferior ( $L$ ) de la transición considerada. Para un cálculo más detallado de esta expresión, puede consultarse [25] y las referencias contenidas en él.

Utilizando los parámetros atómicos adecuados para cada línea y sustituyendo la densidad de perturbadores a través de la ecuación del gas ideal, es posible llegar a una expresión más sencilla en la que el ensanchamiento de van der Waals de cada línea se relaciona con la temperatura del gas a través de una expresión de la siguiente forma

$$\Delta\lambda_w(\lambda) = \frac{C_w(\lambda)}{T_g^{7/10}} \quad (1.32)$$

donde  $C_w$  un coeficiente que contiene todas las dependencias con la transición considerada y la naturaleza de los átomos emisores y perturbadores.

### 3.2.4 Densidad electrónica

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

El método de diagnóstico de la densidad electrónica aplicado con más frecuencia a plasmas a presión atmosférica se basa en la relación existente entre su valor y el ensanchamiento Stark de las líneas emitidas por la descarga. Con este objetivo, es habitual utilizar el ensanchamiento Stark de las líneas de la serie Balmer del hidrógeno ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ ). En plasmas que no son de hidrógeno, estos átomos suelen estar presentes en forma de trazas, ya sea como hidrógeno gaseoso o a partir de la ruptura de moléculas de agua.

La primera teoría que estableció la relación entre el ensanchamiento Stark de las líneas hidrogenoides con la densidad electrónica fue la de Kepple-Griem [32], la cual se basa en la aproximación cuasi-estática, consistente en suponer que los iones tienen movilidad despreciable debido a su elevada masa frente a la de los electrones. De acuerdo con esta teoría cuasi-estática, el ensanchamiento a altura-mitad de las líneas del hidrógeno,  $\Delta\lambda_S$ , es proporcional a  $n_e^{2/3}$ . Por tanto, la densidad electrónica puede obtenerse a partir de la relación

$$n_e = C_H (n_e, T_e) \Delta \lambda_s^{3/2} \quad (1.33)$$

donde  $C_H$  es una constante que depende débilmente de la densidad electrónica  $n_e$  y de la temperatura electrónica  $T_e$ .

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

En particular, la línea más utilizada para la diagnosis de la densidad electrónica es la línea  $H_\beta$  (486.13 nm), que además de las ventajas anteriores, presenta varias características importantes desde el punto de vista experimental: i) Los datos relativos a su constante  $C_H$  se encuentran avalados por numerosos estudios sobre el tema, con una precisión para la misma de aproximadamente un 5% [8, 33-36]; ii) la línea  $H_\beta$  se encuentra situada en un espacio libre del espectro del helio, el neón y el argón y no sufre interferencias producidas por las líneas de emisión de los componentes del plasma; iii) la línea es suficientemente intensa y presenta un buen ensanchamiento, iv) su ensanchamiento Stark suele ser predominante frente a otros efectos que afectan al ensanchamiento Lorentziano como el ensanchamiento de van der Waals [37] y v) su ensanchamiento apenas se ve afectado por la dinámica iónica y la autoabsorción y depende muy débilmente de la temperatura electrónica.

Griem [8] calculó la relación entre la densidad electrónica y el ensanchamiento a altura-mitad de distintas líneas del hidrógeno para un dominio de  $5000 \text{ K} \leq T_e \leq 40000 \text{ K}$  y  $10^{13} \text{ cm}^{-3} \leq n_e \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , pudiendo escribirse esa relación como

$$\Delta \lambda_s = 2.50 \times 10^{-19} \alpha_{1/2} n_e^{2/3} \quad (1.34)$$

donde  $n_e$  es la densidad electrónica en  $\text{cm}^{-3}$  y  $\alpha_{1/2}$  un parámetro denominado *anchura fraccional* o *anchura Stark reducida a altura-mitad* expresado en Å. Este parámetro es diferente para cada longitud de onda y se encuentra tabulado por Griem [8]. Sin embargo el efecto de la dinámica iónica altera la parte central del perfil de emisión. Aunque este efecto era conocido cuando se desarrolló la teoría de Kepple-Griem, no fue tenido en cuenta, lo cual explica las discrepancias existentes entre los perfiles teóricos obtenidos a partir de dicha teoría y los perfiles experimentales, lo que da lugar a valores diferentes de densidad electrónica dependiendo de la línea utilizada, sobre todo en condiciones de densidades electrónicas inferiores a  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Recientemente, Gigoso y Cardeñoso [14] desarrollaron un modelo computacional en el que, partiendo del modelo establecido por Griem, se incluye el efecto de la dinámica iónica sobre el

emisor. A partir de los nuevos parámetros obtenidos del mismo, las densidades electrónicas deducidas a partir del ensanchamiento Stark de las diferentes líneas de la serie Balmer del hidrógeno no presentan ninguna discrepancia. De esta forma se modificaron las tablas dadas por Griem, para la relación entre el ensanchamiento Stark de las líneas de la serie Balmer del hidrógeno y la densidad electrónica, permitiendo obtener el mismo valor de  $n_e$  fuera cual fuese la línea de la serie Balmer utilizada en la medida de la densidad electrónica.

Otro posible método para medir la densidad electrónica es el basado en el uso del ensanchamiento Stark que experimentan las líneas atómicas del gas utilizado como gas plasmógeno. La relación entre el ensanchamiento Stark de las líneas atómicas con la densidad electrónica viene dada por la siguiente expresión [39]

$$\Delta\lambda_s = 2\omega_e [1 + 1.75\alpha(1 - 0.75r)] \quad (1.35)$$

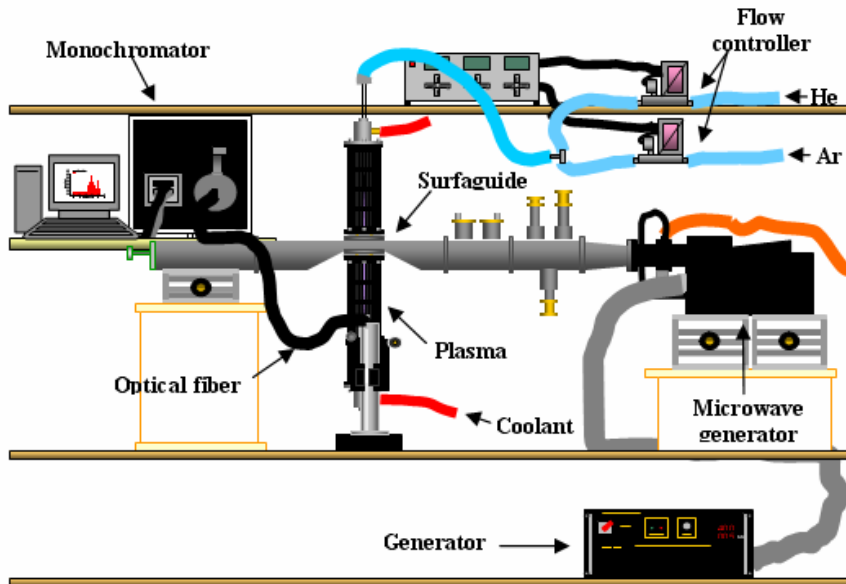
donde  $\omega_e$  es el denominado parámetro de impacto de las colisiones electrónicas expresado en nm,  $a$  el ensanchamiento debido a los iones y  $r$  es el cociente entre la distancia media entre iones y la longitud de Debye. Tanto  $\omega_e$  como  $\alpha$  son función de la temperatura electrónica. Por lo general, la contribución principal al ensanchamiento colisional de estas líneas se debe a las colisiones con los electrones, de ahí que el valor de  $\alpha$  suele ser muy pequeño.

## 4. Dispositivo Experimental

En esta sección describiremos de forma general el dispositivo experimental utilizado en la realización de este trabajo de Tesis distinguiendo fundamentalmente dos partes: i) el dispositivo de creación y mantenimiento de la descarga, y ii) el dispositivo de diagnosis espectroscópica de la misma. En cada capítulo se proporcionarán detalles adicionales sobre las condiciones experimentales bajo las cuales se llevaron a cabo los experimentos.

### 4.1 Dispositivo de creación y mantenimiento de la descarga

El dispositivo experimental utilizado en la creación de los plasmas aparece representado, de forma esquemática, en la Figura 1.8. Las descargas objeto de estudio en el presente trabajo de Tesis se generaron en el interior de tubos de cuarzo de constante dieléctrica 3.75, abiertos en uno de sus extremos, obteniéndose así una columna de plasma a presión atmosférica. Los radios interior y exterior de dicho tubo variaron en función de los requerimientos del experimento y se encuentran detallados para cada caso en los capítulos siguientes. Concéntrico con el tubo de descarga se dispuso otro, también de cuarzo, cuyos diámetros fueron 17 y 19 mm, respectivamente. Entre los dos tubos se hizo circular un líquido dieléctrico ( $\alpha$ -Tetradeceno), suministrado por la compañía Air Liquide, de elevada capacidad calorífica, con el fin de refrigerar el tubo de la descarga y evitar así su deterioro [38].



**Figura 1.8.** Esquema del dispositivo experimental de creación, mantenimiento y diagnosis espectroscópica de la descarga.

Como gases plasmógenos se utilizaron argón y helio de gran pureza (99.999 %) suministrados por la empresa Carburos Metálicos S.A.. Estos gases fueron introducidos en la descarga en distintas proporciones según los requisitos experimentales indicados en los capítulos correspondientes, utilizando cabezas medidoras/controladoras de flujo HITEC IB-31, para un intervalo de medida de 0.1 a 5 l/min y 10 a 250 ml/min, respectivamente.

La energía de microondas (2.45 GHz) fue suministrada por un generador SAIREM, modelo GMP12kT/t, capaz de suministrar hasta 2000 W de potencia en modo continuo y equipado con un circulador con carga de refrigeración por agua como dispositivo de protección frente a un exceso de potencia reflejada, la cual fue siempre inferior al 5% de la potencia incidente. Dicha potencia fue acoplada al plasma mediante un dispositivo tipo *surfaguía* [6].

#### 4.2 Dispositivo para la diagnosis espectroscópica de la descarga

El sistema óptico de detección y adquisición de datos utilizado para la diagnosis espectroscópica se compone de diversos instrumentos, los cuales aparecen también representados de forma esquemática en la Figura 1.8.

La radiación emitida por la columna de plasma fue recogida por una fibra óptica de corazón de silicio de 800  $\mu\text{m}$  de radio y vaina de silicona. Esta fibra se dispuso transversalmente al tubo de descarga, a una distancia fija para cada grupo de experimentos, sobre un soporte móvil que nos permitió centrarla haciendo uso de tornillos micrométricos, así como desplazarla verticalmente para realizar medidas longitudinales.

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

La intensidad de radiación fue analizada utilizando dos detectores diferentes acoplados a la salida del monocromador. Dichos detectores fueron una cámara CCD (Symphony CCD-1024x256-OPEN-STE) y un fotomultiplicador R928P con un intervalo de respuesta espectral de 200-900 nm. La cámara CCD es un dispositivo de detección multicanal que permite capturar la intensidad luminosa de varias posiciones espectrales, a intervalos de 10 nm, de forma simultánea. El fotomultiplicador es un dispositivo monocanal, de forma que para cada instante recoge la intensidad luminosa para una longitud de onda concreta. De esta forma, la cámara CCD permite agilizar la toma de medidas cuando lo importante es la identificación de líneas espectrales y la intensidad de las mismas. Cuando se requiere realizar un análisis preciso de los perfiles espectrales (ensanchamientos) es necesaria la utilización del fotomultiplicador como detector de radiación.

Todo el sistema se completa con una unidad SpectrACQ2, como interfaz entre el monocromador y el ordenador en el que se registran los espectros. El software de adquisición de datos (Synergy) permite la elección del detector a utilizar (cámara CCD y fotomultiplicador), rango espectral de medida, tiempo de integración, longitud del paso en el espacio de longitud de onda, tensión de alimentación del fotomultiplicador además de funcionar, también, como convertidor analógico-digital.

Dado que los elementos del sistema óptico (fibra óptica, red de difracción, fotomultiplicador, cámara CCD...) utilizados en el registro de las líneas espectrales no son transmisores perfectos, teniendo cada uno de ellos una eficiencia espectral propia en la transmisión de radiación, denominada *transmitancia*. La transmitancia total del sistema óptico es el producto de las transmitancias de cada uno de los elementos que lo constituyen. De ahí, que la comparación de las intensidades de emisión, procedentes de diversas regiones del espectro, requiera conocer la curva de respuesta espectral del sistema óptico, obteniéndose, así, el factor de corrección para cada longitud de onda. Se obtuvo la curva de respuesta del sistema completo [39], la cual fue utilizada para corregir las intensidades de las líneas del espectro procedentes de distintas regiones del mismo para su comparación.

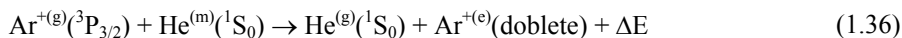


## 5. Plasmas generados con mezclas Ar-He

De las diferentes mezclas de gases con las que puede generarse un plasma, la mezcla Ar/He suscita un gran interés dado que las especies del helio, y en concreto sus átomos metaestables, poseen una energía sensiblemente superior ( $\geq 19.73$  eV) a la de los metaestables del Ar ( $\geq 11.62$  eV), lo cual puede ser importante en aplicaciones de análisis químico. Además, un interés añadido es que un plasma de onda de superficie con una mezcla Ar/He puede ser creado utilizando una potencia de aproximadamente 400 W siendo esta potencia, muy inferior a la necesaria para crear una descarga de He puro ( $> 1000$  W). A continuación, se presenta una revisión de los avances realizados con plasmas generados con una mezcla Ar/He como gas plasmógeno utilizando diferentes dispositivos acopladores de energía y en diferentes condiciones operativas.

### 5.1 Glow discharges

Wagatsuma [40–41] y Wagatsuma *et al.* [42–43] han analizado la interacción entre las especies del argón y del helio en plasmas tipo *glow discharge* (GD), según el diseño experimental de Grimm [44] (Figura 1.9), a baja presión ( $10^2$ - $10^3$  Pa) y utilizando mezclas Ar/He en diferentes proporciones como gas plasmógeno. En sus estudios utilizaron técnicas espectroscópicas de emisión atómica (AES). Los resultados de sus trabajos han mostrado un aumento considerable en la intensidad de las líneas del ArII en mezclas Ar/He a medida que se aumenta la proporción de He en la descarga. En particular, los estados metaestables y las colisiones elásticas ion-átomo y átomo-átomo juegan un papel relevante en la transferencia de energía entre las especies pesadas del plasma. En este sentido, los metaestables del helio, son considerados los responsables de la excitación de los iones del argón a través de reacciones de la forma



donde los superíndices (m), (g) y (e) se refieren a los estados metaestable, fundamental (*ground*) y excitado, respectivamente.

Por otra parte, Wagatsuma [41] comprobó en estos estudios un incremento de hasta un factor 3 en el potencial analítico (proporción señal-ruido y límites de detección) de las descargas generadas con mezclas Ar-He respecto a los resultados obtenidos con descargas en gases puros (Figura 1.10). En estudios concernientes a descargas GD de radiofrecuencia Woo *et al.* [45] y más recientemente Lange *et al.* [46] han obtenido resultados similares utilizando técnicas analíticas de espectrometría de masas.

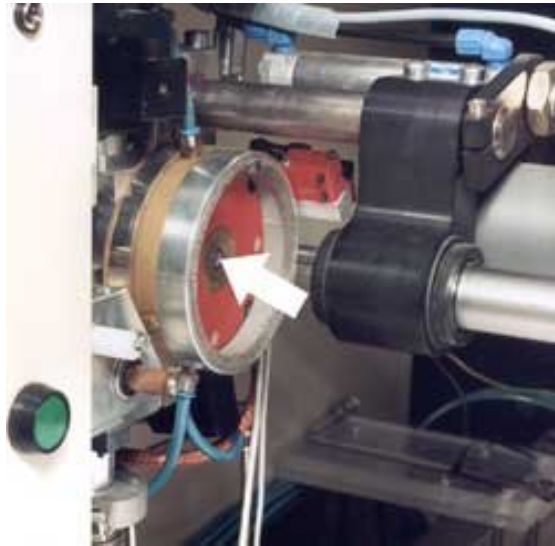


Figura 1.9. Dispositivo tipo Grimm para la creación de una Glow Discharge.

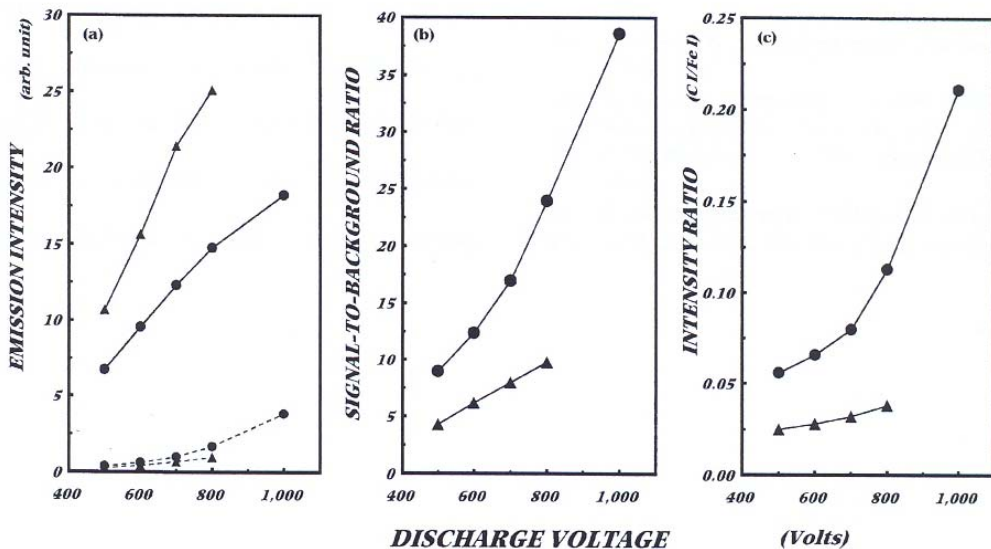
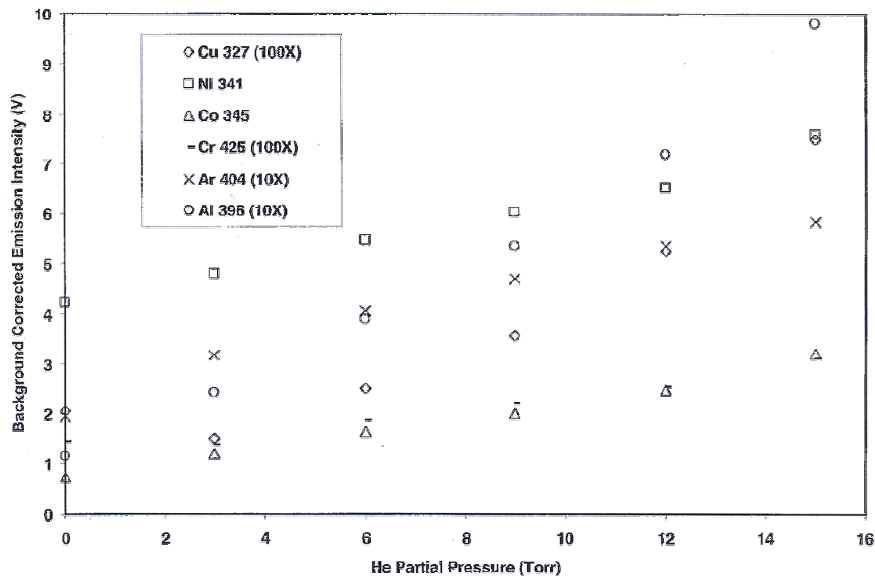


Figura 1.10. Efecto de la composición del plasma sobre la intensidad de las líneas (a), la relación señal/ruido (b) y la proporción de intensidad (c) de dos analitos (Fe I 374.59 nm; C I 193.93 nm) para una GD de Ar a 530 Pa ( $\blacktriangle$ ) y un GD de Ar y He (50:50) a 1060 Pa ( $\bullet$ ) [41].

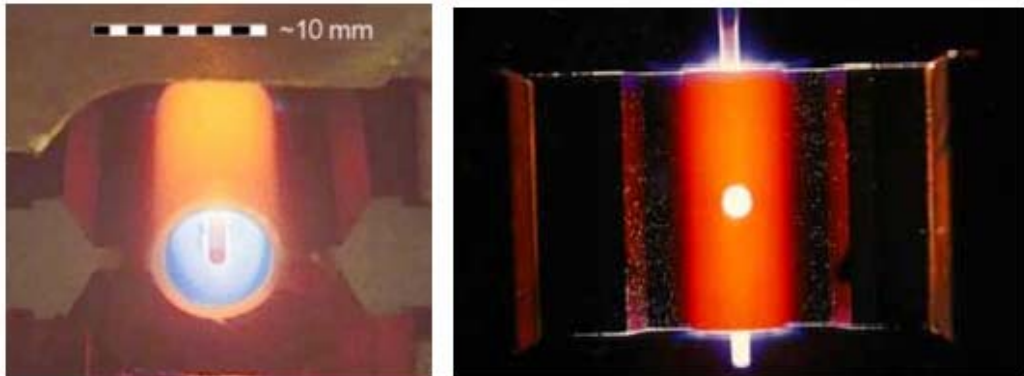
Belkin *et al.* [47] también estudiaron descargas GD de radiofrecuencia según el diseño de Grimm y creadas con esta misma mezcla de gases. Pero en este caso, dicho estudio fue realizado mediante diagnóstico con sonda de Langmuir en descargas a baja presión (5-10 Torr) y potencias entre 20 y 40 W. Sus resultados indican un incremento en la temperatura mientras que la densidad electrónica disminuye sensiblemente, en contra de lo indicado por Ferreira [48], que determinó que la densidad electrónica permanecía constante frente a la proporción de He. Las variaciones detectadas por Belkin parecen indicar la existencia de un número menor de electrones por unidad de volumen en la descarga, pero con mayor energía, lo que permitiría que se consiga una mayor eficiencia de excitación e ionización de las muestras a analizar.

En un estudio simultáneo con el de Belkin, S. J. Christopher *et al.* [49] encontraron un aumento en las intensidades de las líneas emitidas por los analitos, introducidos en la descarga, así como de las líneas del Ar cuando el He fue añadido a una GD de Ar generado a una presión de 5 Torr y 30 W de potencia. Este incremento de intensidad llegó hasta un 300% en algunos casos (Figura 1.11) y parece suceder a costa de disminuir la capacidad de atomización por parte de la descarga de la muestra objeto de análisis.

De nuevo en este caso, Belkin *et al.* [47] apuntan a los metaestables como los causantes del incremento de las intensidades de emisión de las muestras y por tanto de la mejora de las capacidades analíticas de la descarga, pero sin descartar una participación de los electrones dado el incremento de energía.



**Figura 1.11.** Variación de la intensidad emitida por distintos elementos como función de la cantidad de helio añadido a una glow discharge de argón a 5 Torr (30 W) [49].



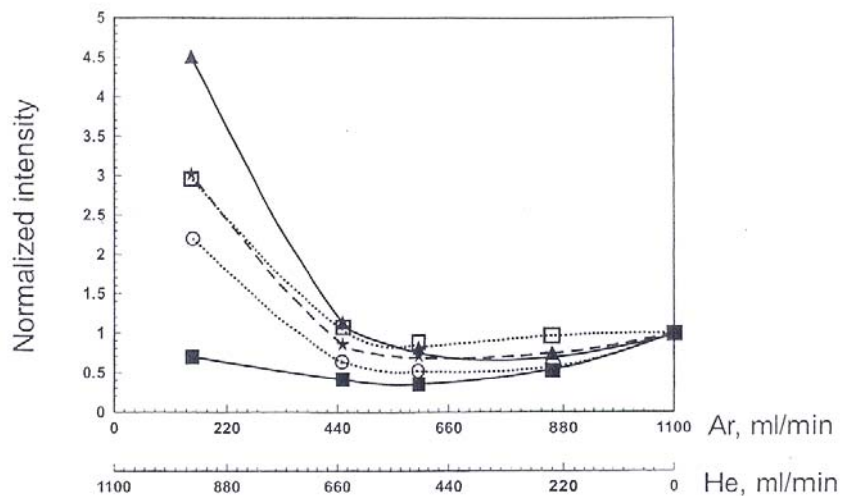
**Figura 1.12.** *Dispositivo FAPES.*

## 5.2 Plasmas de acoplo capacitivo

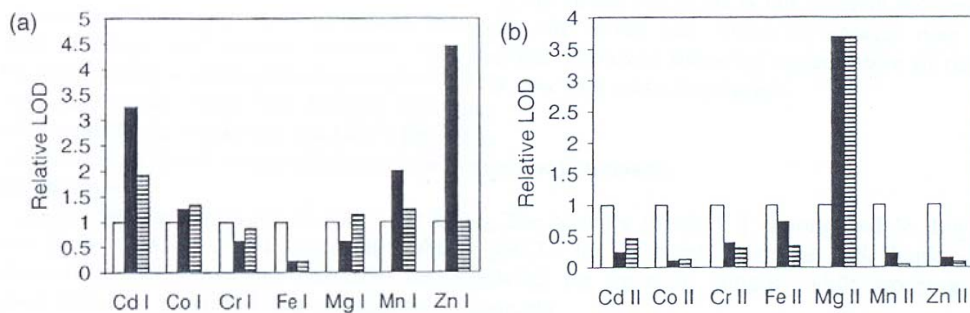
La aportación más significativa al estudio de los plasmas generados en mezclas Ar/He en descargas de acoplo capacitivo es la llevada a cabo por Sun *et al.* [50]. En dicho estudio se analizó una descarga de radiofrecuencia de acoplo capacitivo, mantenida por un electrodo axial y contenida por las paredes de grafito en un dispositivo FAPES (Furnace Atomization Plasma Emisión Spectrometry) (Figura 1.12) a presión atmosférica que presenta temperaturas de excitación y densidades electrónicas similares a las que pueden encontrarse en plasmas de onda de superficie [51], pero con espectros dominados por la emisión de bandas moleculares.

Gracias a dicho estudio se pudo comprobar la influencia de la proporción Ar/He sobre las características operativas y analíticas de un FAPES. Se analizó la intensidad de las líneas espectrales, tanto del Ar como del He, así como de diferentes elementos metálicos (Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn y Zn). Los resultados muestran una disminución en la intensidad emitida por las líneas de argón atómico cuando se introduce helio en la descarga, detectándose un incremento posterior a partir de una proporción 1:1 para ambos gases (Figura 1.13), que se atribuye principalmente a interacciones con moléculas metaestables de helio. Por otra parte, la emisión de las líneas iónicas del Ar muestra un aumento a medida que se incrementa la proporción de He en la descarga, lo que unido a la desaparición de las emisiones del He atómico para proporciones inferiores al 50%, ponen de manifiesto la posibilidad de que en este tipo de descargas tengan lugar reacciones similares a las dadas por (1.36) y (1.37), y que fueron propuestas por Wagatsuma.

También en [50] y para algunas de las muestras de elementos metálicos se verificó una mejora de los límites de detección en un factor 10-40 para las líneas iónicas de los analitos, si bien esta mejora está limitada a un factor 2 para el caso de las líneas atómicas (Figura 1.14). Así mismo se obtuvieron valores de las temperaturas espectroscópicas medidas en este tipo de



**Figura 1.13.** Efecto de la composición del gas en la intensidad de emisión de diversas líneas del Ar I en un dispositivo FAPES [50] (★ 430.01 nm; □ 451.07 nm; ○ 555,87 nm; ▲ 603,21 nm; ■ 696,54 nm).

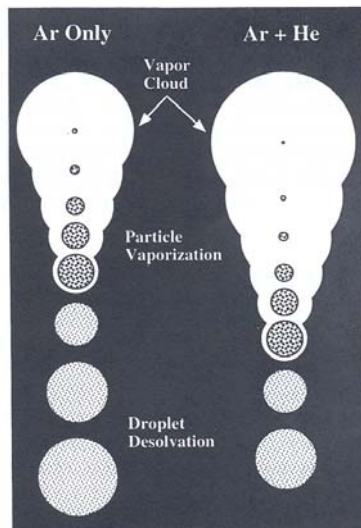


**Figura 1.14.** Efecto de la composición del plasma en los límites de detección relativos de diversos elementos (líneas atómicas e iónicas) para un dispositivo FAPES [50] (□ He; ■ He:Ar 1:4 ; ▨ Ar).

dispositivo a partir de las líneas de los sistemas atómico e iónico del argón (ArI y ArII) y atómico del helio (HeI) utilizando la técnica del Boltzman Plot, encontrándose que la temperatura de excitación del sistema atómico del argón (ArI) aumenta al incrementarse la proporción de He contenido en la descarga, mientras que las temperaturas medidas con los sistemas atómico del helio (HeI) e iónico del argón (ArII) disminuyen. La causa principal de estos cambios son las variaciones en las densidades de especies relevantes en los procesos de excitación/ionización (principalmente átomos en estado metaestables e iones en estado fundamental) a través de las interacciones descritas anteriormente, lo cual altera sensiblemente el esquema de excitación con respecto al uso de descargas en gases puros.

### 5.3 Plasmas de acoplo inductivo

En el libro publicado por Montaser [52], titulado *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, se presentan las características básicas de un plasma de acoplo inductivo (ICP), así como una revisión de las investigaciones realizadas con este tipo de descargas. Los resultados de dichas investigaciones muestran que la adición de helio al argón produce un aumento en la temperatura del gas, debido a que la conductividad térmica del helio es mayor y su viscosidad más elevada. Los parámetros de temperatura y densidad electrónicas no parecen variar sensiblemente al introducir este segundo gas en la descarga, aunque hay que mencionar que la proporción de helio introducida durante los experimentos fue relativamente baja, no superando en ningún caso el flujo de helio el 20% del total.



**Figura 1.15.** Esquema de las variaciones en la disolución de gotas y vaporización de partículas provocada por la adición de helio a un ICP de argón [53].

Por otra parte, los estudios de Sesi *et al* [53] sobre plasmas de acoplo inductivo son de especial interés dado que se realizan en el campo de las altas frecuencias y a presión atmosférica, utilizando técnicas de Scattering Thomson y Rayleigh para su estudio, así como tomografía computacional. En estos trabajos se menciona la mezcla de gases como una alternativa al escaso potencial excitador de muestras de los ICP de argón. Además se revisa, entre otros, los efectos de la adición de helio a una ICP de argón, obteniéndose como resultado un aumento de la temperatura del gas. La temperatura y densidad electrónicas permanecen prácticamente inalteradas o con pequeñas variaciones dependiendo del canal del ICP por el que se introduzca el helio. Además, se detectan cambios en las distribuciones espaciales de dichos parámetros dependiendo de la cantidad del gas introducido, así como una alteración del tiempo de volatilización de las muestras (Figura 1.15), lo cual tiene indudable interés desde el punto de vista de aplicación de este tipo de plasma en el análisis de muestras químicas.

## 5.4 Plasmas de microondas

En el caso de plasmas de microondas generados con mezclas Ar/He, la literatura existente es muy escasa y se centra fundamentalmente en descargas generadas a presión reducida,

Brassem *et al.* [54] han estudiado las condiciones de excitación en un plasma de microondas a baja presión; plasmas generados, en un principio, con argón y helio puros y a los que se les fueron añadiendo cantidades controladas de helio y argón, respectivamente. En su estudio utilizaron técnicas ópticas para determinar la variación de la temperatura y la densidad electrónicas, así como las intensidades de las líneas con la composición del gas plasmógeno. Para pequeñas concentraciones de gas añadido (<1%), los parámetros de excitación mantienen los mismos valores que en el caso de plasmas generados con los gases puros. Además, las intensidades de las líneas del gas añadido varían linealmente con su concentración. Sin embargo, cuando el gas añadido excede del 1%, la variación de las intensidades de las líneas deja de ser lineal con la concentración y tienden a seguir el mismo comportamiento que las variaciones en la densidad y temperatura electrónicas, las cuales dependen de la composición del plasma.

Un estudio significativo es el realizado por Saada *et al.* [55]. En él se estudian descargas en guía de ondas de hasta un 60% de He a baja presión (0.5-2 Torr). Este trabajo se realiza combinando la perspectiva de la modelización computacional de plasmas y de las medidas espectroscópicas para establecer una relación empírica entre la intensidad de las líneas de las poblaciones de ArI, ArII y HeI en la forma

$$I_j = \alpha_j N n_e^a \langle E \rangle^b \quad (1.38)$$

donde  $I_j$  es la intensidad de una transición desde un nivel  $j$ ,  $\alpha_j$  es una constante característica del nivel superior  $j$  de la transición,  $N$  es la población del estado fundamental, ya sea este iónico o neutro,  $n_e$  la densidad de electrones y  $\langle E \rangle$  el valor medio del campo eléctrico en el plasma.

Dadas las características de dicha descarga, el campo eléctrico medio puede ser medido mediante una antena en la descarga y, a partir de él, predecir la densidad electrónica de la misma y calcular, así, la función de distribución de energía de los electrones, que al no resultar Maxwelliana, impide una medida de la temperatura electrónica a través de técnicas como el diagrama de Boltzmann. Con estos datos y las intensidades de las líneas de emisión, se deriva de la ecuación anterior que el exponente  $a$  proporciona información sobre la cinética de la descarga y el exponente  $b$  del campo eléctrico sobre la función de distribución en energía de los electrones.

Los resultados encontrados permiten establecer como mecanismos fundamentales de población de los estados excitados del ArI (las colisiones electrónicas a partir del estado fundamental), para el ArII las colisiones electrónicas en tres etapas con la mediación de los metaestables del ArII y en el caso del HeI las colisiones electrónicas en dos etapas con el metaestable  $2^3S$  como nivel intermediario. De todo ello se extrae que la presencia de He no altera los mecanismos de excitación del Ar, dato muy importante a la hora de establecer una comparación con la cinética de excitación en el caso de plasmas generados a alta presión. Otras conclusiones importantes que se pueden extraer del modelo teórico desarrollado en este trabajo son que la densidad electrónica disminuye en un 25% al introducirse He y el parámetro  $\theta$  (potencia necesaria para mantener un par electrón-neutro en la descarga) aumenta hasta triplicar su valor. Esto parece indicar que la cantidad de átomos que están ionizándose disminuye, pero los electrones "arrancados" poseen una mayor energía media que en el caso del plasma generado con Ar puro.

Un modelo teórico encaminado a la descripción de un plasma de microondas creado por una onda de superficie (SWD) es el desarrollado por Berndt *et al.* [58]. En él se simula el comportamiento de una descarga a baja presión (1 Torr) en régimen controlado por difusión a una frecuencia de trabajo de 2.45 GHz. A partir de los resultados de dicho modelo se detectan cambios significativos en la temperatura electrónica y el parámetro  $\theta$ , que aumentan con la proporción de He añadido al Ar, junto con la potencia necesaria para mantener la descarga, tal y como cabe esperar. Por otra parte, la densidad electrónica experimenta una ligera variación en las proximidades del excitador, siendo más acusada, esta variación, hacia el final de la descarga. Para una composición dada de la descarga los valores de la temperatura electrónica y el parámetro  $\theta$  presentan un perfil axial casi constante; Berndt *et al.* [58] interpretan que los procesos de ionización por etapas son los que gobiernan, principalmente, dicho perfil axial, mientras que los ligeros aumentos de dichos parámetros en las proximidades del excitador indican que en esa zona cobra una mayor importancia la recombinación en volumen.

En el caso de plasmas a presión atmosférica Álvarez *et al.* [56] han estudiado, recientemente, el efecto de la adición de pequeñas cantidades de Ar (hasta un 0.5%) a una descarga de He generada por una *Torche d'Injection Axiale* (TIA) obteniendo el perfil radial del coeficiente de emisión de distintas líneas espectrales de los sistemas ArI, ArII y HeI mediante espectroscopía de emisión, aplicando la inversión de Abel a las medidas realizadas. Este coeficiente de emisión, dado que está directamente relacionado con la densidad de población del estado superior de la transición observada, es convertido en un indicador de dicha población.



La distribución radial encontrada para las líneas en el caso del HeI muestran que estas líneas tienen un máximo a 0.3 mm del centro de una descarga de 1 mm de radio. Las intensidades de las líneas del ArI introducido en el plasma de He presentan la misma distribución que las de las líneas de HeI, lo que permite concluir que las especies del He son las encargadas de producir la excitación de los átomos del argón. Sin embargo, para el caso de las líneas del ArII, sus intensidades presentan máximos en el centro de la descarga, posiblemente debido a que los iones del Ar colisionan con átomos y moléculas de la atmósfera circundante, teniendo lugar reacciones de transferencia de carga con moléculas de nitrógeno. Por otra parte, cabe destacar que la emisión del sistema atómico del Ar disminuye al aumentar la potencia transmitida al plasma, lo que se explica probablemente por un aumento de la ionización de la especie atómica, lo cual concuerda con los datos aportados en el estudio. Otro dato interesante es que, al aumentar la proporción de Ar en la descarga, se produce un descenso de la emisión de las líneas de ArII y HeI. Esto puede ser debido a que la energía aportada al plasma se emplea en mayor medida para excitar el sistema ArI, mientras que la concentración de metaestables del HeI disminuye al ser una importante vía para la excitación del ArII a través de reacciones de transferencia de energía tal y como Sun *et al.* [50] sugieren.

Para finalizar esta revisión bibliográfica encontramos el estudio de Jankowski *et al.* [57] las cuales analizaron mediante espectroscopia de emisión un plasma generado con Ar y He a presión atmosférica en una cavidad resonante con el fin de evaluar sus capacidades analíticas. Este estudio en particular es interesante ya que esta descarga exhibe valores característicos de temperaturas electrónica y de excitación similares a los de un plasma de un orden de superficie, si bien la densidad electrónica es típicamente un orden de magnitud superior y el acoplo de la energía no se realiza de la misma forma desde el punto de vista electromagnético. Dado que sus resultados conciernen principalmente a plasmas generados con argón, helio y agua destilada nebulizada en el gas plasmógeno, los resultados no son completamente extrapolables, ya que como se comenta en el propio estudio, “la introducción de aerosoles provoca cambios importantes en las características físicas de la descarga” [58]. Los datos proporcionados respecto a plasmas generados sin nebulización se reducen a la casuística de gases puros y no permite establecer una buena comparación para el caso de las mezclas. Bajo estas condiciones de nebulización, a medida que se incrementaba la proporción de helio en la descarga se producía un aumento suave de la temperatura electrónica y la temperatura de excitación del argón atómico, mientras que la densidad electrónica descendía ligeramente, al igual que sucede con la temperatura rotacional de la especie OH, que en este caso no se identifica como temperatura del gas debido a su elevado valor ( $>2000$  K). La mayor parte de los cambios indicados son suaves, salvo para el caso de la densidad electrónica y la temperatura electrónica, que superado el 20% de concentración de He en la descarga, se veían modificados bruscamente, descendiendo la primera a la mitad de su valor en el caso de Ar puro, mientras que la temperatura electrónica aumentaba hasta duplicar su valor original.

Como conclusión a este trabajo, Jankowski *et al.* [57]. comprobaron que el uso de una mezcla de argón y helio permitía superar algunas de las limitaciones que presenta el argón como gas plasmógeno, como el hecho de que tenga una menor eficiencia en la vaporización o que la descarga esté contraída [62], reduciéndose así el contacto del plasma con el analito. La introducción de helio en el gas plasmógeno permitió mejorar los límites de detección de algunos

elementos (Ba, Sr, Co, Mn, Mg, Fe, Cd, Sn) en un factor entre 2 y 7, con un punto óptimo de funcionamiento en torno al 20% de He en la descarga, que en algunos casos ofrecía mejores resultados que los obtenidos en descargas de He puro.

## REFERENCIAS

- [1] F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion* (2nd Edition) New York: Plenum (1984)
- [2] J. Marec, E. Bloyet, N. Chaker, P. Leprince and P. Nghiem, *Electrical Breakdown and discharges in gases*, New York: Plenum (1983)
- [3] M. Moisan and J. Pelletier, *Plasma Technology, 4: Microwave Excited Plasmas*, Amsterdam: Elsevier Science B.V. (1992)
- [4] M. Moisan M and Z. Zakrzewski, *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, New York: Plenum (1993)
- [5] M. Moisan, P. Leprince, C. Beaudry and E. Bloyet, *Perfectionnements apportés aux dispositifs d'excitation par des ondes HF d'une colonne de gaz enfermée dans un enveloppe*, Brevet France (1974)
- [6] M. Moisan, R. Etemadi, J.C. Rostaing, French Patent No. 2 762 748, European Patent No EP 0 874 537 A1
- [7] M. Moisan, M. Chaker, Z. Zakrzewski and J. Paraszczak, *The Wave-guide surfatron – A high-power surface-wave launcher to sustain large-diameter dense-plasma columns*, Journal of Physics D 20 (1987) 1356 – 1361
- [8] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, New York: McGraw-Hill (1964).
- [9] M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero and A. Sola, *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics 80 (1996) 46 – 55
- [10] G. J. Bastiaans and R. A. Mangold, *The calculation of electron-density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra*, Spectrochimica Acta B 40 (1985) 885 – 892
- [11] A. Sola, M. D. Calzada and A. Gamero, *On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron-temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge*, Journal of Physics D 28 (1995) 1099 – 1110
- [12] J. Torres, J. Jonkers, M. J. van de Sande, J. J. A. M. van der Mullen, A. Gamero and A. Sola, *An easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using Stark broadening*, Journal of Physics D 36 (2003) L55-L59
- [13] C. Yubero, M. D. Calzada and M. C. García, *Using the stark broadening of the H alpha, H beta and H gamma lines for the measurement of electron density and temperature in a plasma at atmospheric pressure*, Journal of the Physical Society of Japan 74 (2005) 2249 – 2254
- [14] M. A. Gigosos and V. Cardeñoso, *New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics*, Journal of Physics B 29 (1996) 4795 – 4838
- [15] K. Muraoka, K. Uchino and M. D. Bowden, *Diagnostics of low-density glow discharge plasmas using Thomson scattering*, Plasma Physics and Controlled Fusion 40 (1998) 1221 – 1239
- [16] H. Kempkens and J. Uhlenbusch, *Scattering diagnostics of low-temperature plasmas (Rayleigh scattering, Thomson scattering, CARS)*, Plasma Sources Science and Technology 9 (2000) 492 – 506
- [17] M.J. van de Sande and J.J.A.M. van der Mullen, *Thomson scattering on a low-pressure, inductively-coupled gas discharge lamp*, Journal of Physics D 35 (2002) 1381 – 1391

- [18] J. Margot, *Studies of emission spectra in helium plasmas at atmospheric pressure and local thermodynamic equilibrium*, Physics of Plasmas 8 (2001) 2525-2531
- [19] J. Berndt, K. Makasheva, H. Schlüter, and A. Shivarova, *Wave-sustained discharges in helium-argon gas mixtures*, Journal of Applied Physics 92 (2002) 6461 – 6470
- [20] I. Koleva, A. Shivarova, K. Makasheva and H. Schlüter, *On line-ratio analysis for helium-argon microwave discharges*, Journal of Applied Physics 97 (2005) 043302
- [21] M.D. Calzada, *Contribución al estudio de plasmas de microondas (MIP) producidos en el régimen de alta presión* (PhD. Thesis). Universidad de Sevilla (1994)
- [22] M. Christova, E. Castaños-Martínez, M.D. Calzada, Y. Kabouzi, J.M. Luque and M. Moisan, *Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, Applied Spectroscopy 58 (2004) 1032 – 1037
- [23] G. Lombardi, F. Bénédic, F. Mohasseb, K. Hassouni and A. Gicquel, *Determination of gas temperature and C-2 absolute density in Ar/H-2/CH4 microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C-2 Mulliken system*, Plasma Sources Science and Technology 13 (2004) 375 – 386
- [24] M.C. García, C. Yubero, M.D. Calzada and M.P. Martínez-Jiménez, *Spectroscopic characterization of two different microwave (2.45 GHz) induced argon plasmas at atmospheric pressure*, Applied Spectroscopy 59 (2005) 519 – 528
- [25] C. Yubero, M.S. Dimitrijević, M.C. García and M.D. Calzada, *Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure*, Spectrochimica Acta B 62 (2007) 169 – 176
- [26] A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert and M. Moisan, *Microwave-excited plasma torch – 2 complementary configurations*, Journal de Physique III France 5 (1995) 1269 – 1285
- [27] J. Mermet, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. PartII: Applications and Fundamentals*, New York: Wiley-Interscience (1987)
- [28] W.R. Hindmarsh, A.D. Petford and G. Smith, *Lectures at the Winter College on Atoms, Molecules and Lasers*, Trieste Vienna: IAEA (1973)
- [29] M. Findeisen, T. Grycuk, A. Brielski and J. Szudy, *On the role of maxwellian averaging on the interpretations of pressure broadening and shift of spectral lines*, Journal of Physics B 20 (1987) 5997 – 6003
- [30] G. Peach, *Theory of the pressure broadening and shift of spectral lines*, Advances in Physics 30 (1981) 367 – 474
- [31] B.N.I. Al-Saqabi and G. Peach, *Unified theories of the pressure broadening and shift of spectral lines. II. Van der Waals interactions*, Journal of Physics B 20 (1987) 1175 – 1191
- [32] P. Kepple and H. R. Griem, *Improved Stark profile calculations for hydrogen lines Halpha Hbeta Hgamma and Hdelta*, Physical Review 173 (1968) 317 – 325
- [33] W.L. Wiese, *Plasma Diagnosis Techniques*, New York: Academic Press (1965)
- [34] A. Scheeline and M. J. Zoellner, *Thomson scattering as a diagnostic of atmospheric-pressure discharges*, Applied Spectroscopy 38 (1984) 245 – 258
- [35] H. Huang and G. M. Hieftje, *Thomson scattering from an ICP*, Spectrochimica Acta B 40 (1985) 1387 – 1400
- [36] H. Huang, K. A. Marshall and G. M. Hieftje, *Electron temperatures and electron number densities measured by Thomson scattering in the inductively coupled plasma*, Analytical Chemistry 58 (1986) 207 – 210

- [37] J.M. Luque, M.D. Calzada and M Saez, *Experimental research into the influence of ion dynamics measuring the electron density from the Stark broadening of the  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  lines*, Journal of Physics B 36 (2003) 1573-1584
- [38] Y. Kabouzi, M.D. Calzada, M.Moisan, K.C.Tran and C. Trassy, *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*, J.Appl. Phys. 91 (2002) 1008-1019
- [39] C. Yubero, *Calibración del Sistema Óptico de Detección de Radiación utilizado en Espectroscopia de Emisión* (Master Thesis) Universidad de Córdoba (2005)
- [40] K. Wagatsuma, *Emission characteristics of mixed gas plasma in low-pressure glow discharges*; Spectrochimica Acta B 56 (2001) 465 – 486
- [41] K. Wagatsuma, *Advantage of argon-helium mixed gas plasmas for carbon determination in glow discharge optical emission spectrometry*, ISIJ International 40 (2000) 609 – 612
- [42] K. Wagatsuma and K. Hirokawa, *Emisión spectroscopic studies of Grimm-type glow discharge plasma with argon-helium mixtures*, Spectrochimica Acta B 42 (1987) 523 – 531
- [43] K. Wagatsuma and K. Hirokawa, *Effects of helium addition to an argon glow discharge plasma on emission lines of sputtered particles*, Analytical Chemistry 60 (1988) 702 – 705
- [44] W. Grimm, *Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektralanalyse*, Spectrochimica Acta B 23 (1968) 443 – 454
- [45] J.C. Woo , D.M. Moon, T. Tanaka, M. Matsuno and H. Kwaguchi, *Effects of helium addition to radiofrequency argon glow discharge mass spectrometry*, Analytical Sciences 12 (1996) 459 – 464
- [46] B. Lange, R. Matschat and H. Kipphardt, *Enhancement of intensities in glow discharge mass spectrometry by using mixtures of argon and helium as plasma gases*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 389 (2007) 2287 – 2296
- [47] M. Belkin, J.A. Caruso, S.J. Christopher and R.K. Marcus, *Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source. Part II: Langmuir probe and emission intensity studies for Al, Cu and Macor samples*, Spectrochimica Acta B 53 (1998) 1197 – 1208
- [48] N.P. Ferreira, H.G.C. Human and L.R.P. Butler, *Kinetic temperatures and electronic densities in the plasma of a side view Grimm-type glow discharge*, Spectrochimica Acta B 35 (1980) 285-295
- [49] S.J. Christopher, M.L. Harstein, R.K. Marcus, M. Belkin and J.A. Caruso, *Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source. Part I: Optical emission, sputtering and electrical characteristics*, Spectrochimica Acta Part B 53 (1998) 1181 – 1196
- [50] F. Sun and R.E. Sturgeon, *Furnace atomization plasma spectrometry with He/Ar mixed gas plasmas*, Spectrochimica Acta B 54 (1999) 2121 – 2141
- [51] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, V.T. Luang, *Characteristic temperatures in a FAPES source*, Spectrochimica Acta B 46 (1991) 1021 – 1031
- [52] A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, New York: Wiley-VCH (1998)
- [53] N.M. Sesi, A. Mackenziek, E. Shanks, P. Young and G.M. Hieftje, *Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas*; Spectrochimica Acta B 49 (1994) 1259 – 1282
- [54] P. Brassem, F.J.M.J. Maessen and L. De Galan, *Excitation conditions in a mixed-gas low-pressure microwave induced plasma*, Spectrochimica Acta B 31 (1976) 537 – 545

- [55] S. Saada, E. Bloyet, C. Dervisevic and C. Laporte, *Etude d'une decharge microonde dans les melanges Argon/Helium*, Paris: Université de Paris (1983)
- [56] R. Álvarez, A. Rodero, M.C. Quintero and S.J. Rubio, *Radial study of atomic and ionic argon species in the helium-argon microwave plasma produced by the axial injection torch*, Acta Physica Slovaca 54 (2004) 105 – 113
- [57] K. Jankowski and A. Jankowska, *Spectroscopic diagnostics for evaluation of the analytical potential of argon + helium microwave-induced plasma with solution nebulization*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 22 (2007) 1076 – 1082
- [58] K. Fallgatter, V. Svoboda and J.D. Winefordner, *Physical and Analytical Aspects of a Microwave Excited Plasma*, Applied Spectroscopy 25 (1991) 347 – 352

# Experimental research on surface wave Ar–He discharges at atmospheric pressure

## Abstract

The influence of He addition is studied in concentrations of up to 60% in an Ar surface wave discharge at atmospheric pressure and sustained with powers from 100 to 800 W. Although no He lines were detected, an increment in linear power density has been observed together with a decrease in both electron density and argon line intensities with He proportion in the discharge. The influence of He proportion on the radial contraction of the plasma is also presented. The results obtained reveal a change in the internal kinetics of the discharge with respect to a pure argon plasma, even at low He concentration as low as 5%.

## 1. Introduction

A common characteristic of most technological applications of plasmas today is that the plasmogen gas is made up of a gas mixture. Several applications, such as metal surface nitriding [1], medical instrument sterilization [2] and chemical analysis [3–6], have been developed or improved in this way. Nevertheless, the majority of scientific plasma research, both theoretical and experimental, has tended to consider the case of single gas discharges as a matter of simplicity. When more than one kind of gas is present in a discharge, there is an increase in the complexity of both experimental measures of plasma parameters (densities and temperatures) as well as theoretical discharge modelling.

Especially in the field of sample analysis by atomic emission spectroscopy, microwave induced plasmas (MIPs) [7] and especially surface wave sustained discharges (SWDs) [8–10] show some advantages as excitation sources. Several mechanisms have been proposed for the excitation and ionization of elements in plasmas, including Penning ionization and excitation. The metastables and excited states of helium have higher energy ( $\geq 19.8$  eV) than the Ar ones ( $\geq 11.5$  eV) for populating, by collisions, the levels of free atoms and ions in the samples introduced into the plasma. Therefore, the energy transferred when the He species take part in these collisions is higher than in the case of Ar species. However, to create and maintain helium plasma at atmospheric pressure, high microwave power ( $> 1$  kW) is required. Thus, the use of an Ar–He mixture as plasma gas could be considered as an alternative to pure He plasmas.

A surface wave discharge is a special kind of travelling wave discharge where the guiding structure is self-generated whose essential feature is that the wave uses the interface of the plasma with its surrounding dielectric as its sole guiding structure [11,12]. In these discharges, the transfer of power from the electromagnetic field to the plasma is expressed through the power per unit length or linear power density ( $L$ ,  $\text{W cm}^{-1}$ ) [11], and it provides information about the energy transferred from the wave to the discharge [12, 13]. So,  $L$  is considered to be an estimation of the energy available in the discharge and the processes (kinetics) that take place within the discharge depend on this energy. On the other hand, in surface wave discharges at atmospheric pressure generated with a pure gas, it is well known that electrons control internal plasma kinetics (excitation/ionization) [14], which shows a close relation to the  $L$  value. According to theoretical studies on SWDs [12], power linear density ( $L$ ) appears as the fundamental modelling parameter to determine the spatial structure of the plasma column.

When He is added to an Ar discharge, a decrease in the value of the electron density can be expected along with the appearance of new excited species and other effects. Thus, several authors [4, 15–25] have carried out studies on discharges created with Ar–He mixtures as plasma gas. These authors found different behaviour for the discharges depending on the experimental devices used and operation conditions. For instance, a lower electron density might seem to be a common feature in discharges sustained in Ar–He mixtures when compared with the case of pure Ar. The relevance and consequences of this decrease in electron density vary significantly depending on the plasma source used to sustain the discharge. In this way, lower electron density



is found when He is added to an Ar low pressure glow discharge (GD) [17] or microwave discharge [21], but this decrease does not occur in the case of inductively coupled plasmas (ICPs) [3]. So, it is really necessary to know the distinctive features of a surface wave discharge using gas mixtures at atmospheric pressure.

Finally, SWDs present the effect of radial contraction, which is characterized by the glowing region of the discharge receding from the tube wall. Due to this effect, in surface wave discharges two or more filaments can appear, depending on operating conditions (plasma gas and discharge tube radius) [26]. This phenomenon can have a detrimental effect, for example, on microwave light sources [27] and on gas treatment processes[28].

According to the above presentation, the aim of this paper has been focused on determining the characteristic features of surface wave discharges generated with Ar–He gas mixtures at atmospheric pressure. So, the experimental results are presented in the following way: linear power density ( $L$ ), electron density and the internal kinetics of the discharges studied with respect to the SWDs generated with a single gas. Finally, the influence of He on the external discharge morphology (radial contraction) is also shown.

## 2. Experimental procedure

Figure 1 shows the plasma source as well as the optical detection and data acquisition systems for emission spectroscopy measurements.

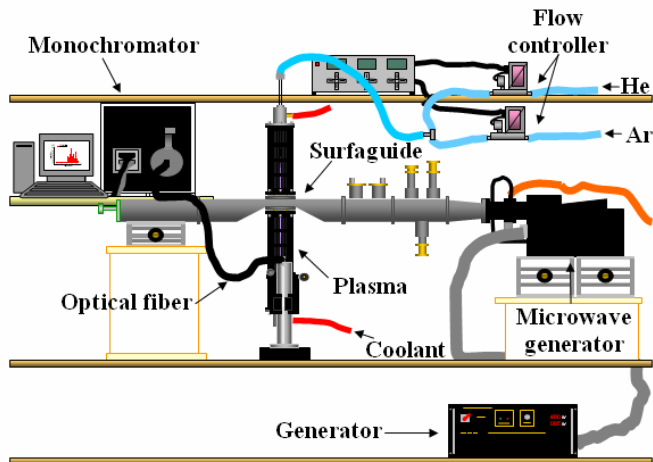
Microwave power was provided to the plasma by a SAIREM 12kT/t microwave generator of 2000 W maximum power in continuous mode at a frequency of 2.45 GHz, equipped with a water cooled circulator to avoid power reflection damage. The power was coupled to the plasma by a *surfaiguide* [29] device with values from 75 to 800 W in a continuous mode. Two impedance matching means of the wave launcher make the power reflected from the applicator back to the generator less than 5% of the incident power.

The discharge was contained in quartz tubes of 2 mm and 3 mm inner radii and 3 mm and 4 mm outer radii, respectively. It is well known that a 12 cm long microwave Ar plasma column can be sustained using 200 W. Nonetheless, for a pure He discharge of about 5 cm it is necessary to apply up to 1400 W. Since the quartz tube containing the discharge undergoes a great deal of damage for powers over 300 W, it was cooled. For this reason, the discharge tube was coaxially surrounded by another quartz tube with 8.5 mm internal radius as a jacket through which a dielectric liquid ( $\alpha$ -Tetradecene) or air circulated. In our experiments, the plasma column extended to both sides of the wave launcher resulting in the appearance of direct and inverse columns [30]. A direct column is considered to be one where the gas flux and the propagation of the wave take place in the same direction, in contrast to what happens in the inverse column.

Several gas mixtures of Ar and He, with high purity (99.999%) for both gases, were used as plasma gases keeping the same total flow equal to 0.5 slm. The flows for Ar, He and mixtures were controlled by HI-TEC flow controllers (IB 31) with different maximum flow limits (0.25 and 5 slm).

An optical fibre was used to drive the light emitted from the discharge to a Jobin-Yvon-Horiba monochromator previously calibrated and equipped with a 2400 grooves  $\text{mm}^{-1}$  holographic grating. A Hamamatsu R928P photomultiplier and a Symphony CCD were used as radiation detectors. In order to carry out the research proposed, spectra from ArI lines were taken. Moreover, the  $H_{\beta}$  line from the hydrogen Balmer series was registered for electron density measurement and hydrogen atoms appear as impurities in the plasma gas. No atomic lines from He or ionic lines from Ar were detected under the experimental conditions presented in this paper (see Section 3.3).

Two different sets of experiments were carried out. In the first one, the quartz tube used had 2 mm and 3 mm of inner and outer radii, respectively; it was cooled by using a dielectric liquid and the radiation was taken at  $z = 4.5$  cm from the end of the plasma column. The second set was performed with a discharge tube of 3 mm and 4 mm internal and external radii, respectively, and cooled by the dielectric liquid and air in different experiments. In this second set, the measures were taken at  $z = 1.5$  cm from the plasma end.



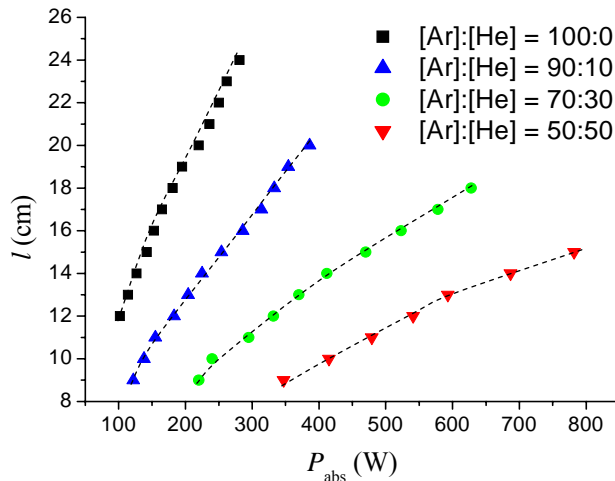
**Figure 1.** Schematic diagram of the experimental arrangement for the generation and observation of the plasma columns.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Plasma length and linear power density

In surface wave discharges the electromagnetic wave transfers energy to the plasma, and the length of the plasma columns increases according to the microwave power supplied to the discharge. When the power supplied by the wave launcher increases, say from  $P_1$  to  $P_2$ , the plasma column that existed at power  $P_1$  is removed from the launching gap without any modification, leaving room for the additional plasma created. Consequently, a unique feature of SWDs that manifests itself when the microwave power varies is found to be the invariance of the plasma parameters at a given axial distance  $z$  measured from the end of the plasma column, although the column length does increase with microwave power [31].

Figure 2 shows the variation of the length of the plasma columns generated with different He proportions as a function of the power absorbed by the plasma ( $P_{\text{abs}}$ ) when the discharge tube is cooled with the dielectric liquid. The length of the plasma corresponds to the sum of the lengths of both the direct and inverse columns and the plasma part in the launching gap (about 1 cm) and the absorbed power is the difference between the incident power ( $P_i$ ), given by the generator, and the reflected power ( $P_r$ ). In the figure cited, it can be seen that an increase in the absorbed power produced an increase in the column length since the surface wave can propagate farther from the exciter when it carries more energy [31] although this variation of the length with  $P_{\text{abs}}$  is not linear. It can also be observed that a similar power increase induces a

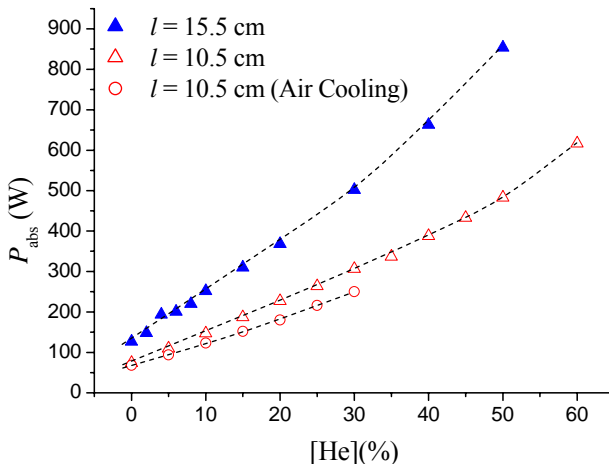


**Figure 2.** Total length ( $l$ ) of the plasma column as a function of absorbed power ( $P_{\text{abs}}$ ) and different He proportions in the plasma gas. The discharge tube was 2 mm and 3 mm inner and outer radii, respectively.

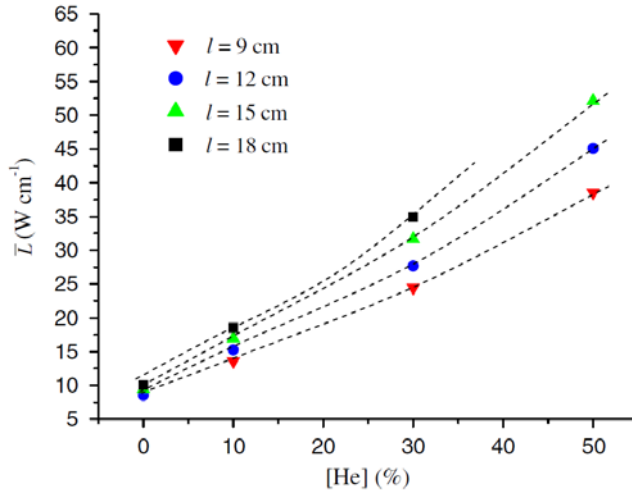
smaller increment in plasma length when the amount of He in the plasma gas rises. Thus, while a rise of 50 W is enough to increase the column length by 4 cm in the case of the pure Ar plasma, an increase of 250 W is required to obtain the same effect in a discharge containing 50% of He.

When the He amount is increased in the plasma gas, a part of the power supplied to the discharge is transferred to He atoms by elastic collisions. These collisions between electrons and He atoms are much more effective compared with the case of Ar atoms since the former are ten times lighter. Consequently, a greater power has to be supplied to the discharge in order to sustain the same number of ionization processes and, consequently, the same plasma length.

Figure 3 shows the dependence of the power absorbed by the discharge as a function of the He percentage in the plasma gas when the length of the plasma is maintained constant. In our case, two different substances (air and a dielectric liquid) were used to cool the discharge tube. In the experiments when air is used as a coolant, discharges with He proportions over 30% cannot be sustained in tubes with the dimensions used in this study. However, when the dielectric liquid was used, the cooling of the discharge tube is more effective because the thermal conductivity of this liquid ( $1.21 \times 10^{-1} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) is one order higher than that of air ( $2.6 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) at the same temperature (374 K) [32], and the damage to the tubes used can be avoided. Thus, the use of the dielectric liquid allowed us to introduce He amounts up to 60%. In figure 3 we can also observe that the power required to maintain the same column length, when the tube



**Figure 3.** Absorbed power ( $P_{\text{abs}}$ ) as a function of He concentration cooled by dielectric liquid maintaining the total length of the plasma constant:  $l = 15.5 \text{ cm}$  (▲) ( $r_i = 2 \text{ mm}$ ;  $r_o = 3 \text{ mm}$ ) and  $l = 10.5 \text{ cm}$  (△) ( $r_i = 3 \text{ mm}$ ;  $r_o = 4 \text{ mm}$ ). Plasma column with  $l = 10.5 \text{ cm}$  and cooled by air (○) ( $r_i = 3 \text{ mm}$ ;  $r_o = 4 \text{ mm}$ ).



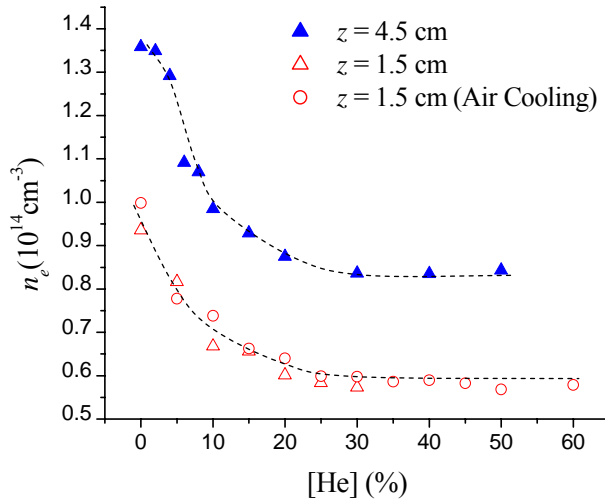
**Figure 4.** Linear power density ( $\bar{L}$ ) as a function of helium concentration for plasma columns of different lengths. The discharge tube was 2 mm and 3 mm inner and outer radii, respectively.

is cooled using the dielectric liquid, is rather higher than when air is used as the coolant. This small difference in  $P_{\text{abs}}$  can be attributed to different thermal conductivities for each coolant. In the case of the dielectric liquid, a part of the energy absorbed ( $P_{\text{abs}}$ ) by the discharge is lost through the transfer of heat from the plasma to this liquid.

From an experimental point of view, in a surface wave discharge, an approximation to the  $L$  value can be obtained from the ratio between the absorbed power ( $P_{\text{abs}}$ ) and the plasma column length ( $l$ ) [13]. Thus, the  $\bar{L}$  values calculated in this way should be considered as average values for the plasma columns ( $\bar{L}$ ). In figure 4, the  $\bar{L}$  values appear as a function of the He proportion in the mixture, observing that for the same plasma length the  $\bar{L}$  value grows with the He proportion added to the discharge.

### 3.2. Electron density

The electron density was measured using the relationship between the Stark broadening of the  $H_{\beta}$  hydrogen line and electron density [33]. This is the most commonly used line for this purpose because its Stark broadening is very strong and depends very little on electron temperature; besides, the effect of ion dynamics on its spectral profile can be considered negligible [34]. On the other hand, the tables and the expressions related to the  $H_{\beta}$  line that are available in the literature are very accurate [33, 34]. This study used the tables given by Gigosos *et al* [34] to calculate the electron density. Since no Abel inversion was carried out, values of electron density shall be considered as average values over the cross section of the discharge.



**Figure 5.** Electron density ( $n_e$ ) as a function of He concentration at a constant  $z$  measured from the end of the discharge. Plasma column cooled by dielectric liquid:  $l = 15.5 \text{ cm}$  ( $\blacktriangle$ ) ( $r_i = 2 \text{ mm}$ ;  $r_o = 3 \text{ mm}$ ) and  $l = 10.5 \text{ cm}$  ( $\triangle$ ) ( $r_i = 3 \text{ mm}$ ;  $r_o = 4 \text{ mm}$ ). Plasma column with  $l = 10.5 \text{ cm}$  and cooled by air ( $\circ$ ) ( $r_i = 3 \text{ mm}$ ;  $r_o = 4 \text{ mm}$ ).

Under our experimental conditions of (atmospheric) pressure, the spectral line profiles can be approximated to a Voigt function stemming from the convolution between a Gaussian and a Lorentzian profile. The Lorentzian width of the profile corresponds to the contribution of the Stark and the Van der Waals broadenings and the Gaussian width to the contribution of the Instrumental and Doppler broadenings. Both widths, Lorentzian and Gaussian, were separated using a commercial process of deconvolution which is based on the Levenberg–Marquardt non-linear algorithm for minimum squares. In our case, the Lorentzian width of the  $H_\beta$  profile was ascribed to the Stark effect [35, 36].

Electron density values are shown in figure 5 as a function of the He proportion in the plasma gas. A quick decrease in  $n_e$  is observed when He increases, even in small amounts, and the electron density tends to keep its value constant from 20 to 30% of the He proportion. Moreover, the  $n_e$  presents a higher value for positions closer to the exciter device which is the same as what happened in pure Ar plasma [36]. The influence on  $n_e$  values is observed to be insignificant when the plasma column is cooled by the two liquids used as coolants.

Just as the  $L$  parameter has been defined, its value is a measure of the energy available in the discharge. So, an increase in the  $L$  value should produce an increase in electron density. This result appears in a surface wave discharge created by using pure Ar at atmospheric pressure: the higher the  $L$  value, the higher the  $n_e$  value [14]. However, with the addition of He to the

plasma gas, the  $L$  value increases while  $n_e$  decreases. This leads us to think that a part of the increase in energy in the discharge is not being used in ionization processes but for other types of processes, as seen in section 3.4.

### 3.3. Intensities of ArI spectral lines

It is known that the intensity of a spectral line is proportional to the population density in the upper level of the associated transition. As a result, variations in the intensity of the lines emitted by the plasma are related to the processes that take place in the discharge. For this reason a study has been carried out on the effect of gas composition on line intensities.

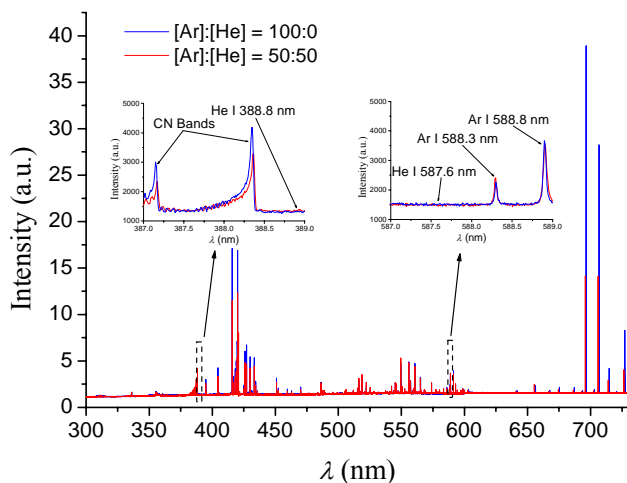
Figure 6 shows the emission spectra (300–700 nm) of a pure Ar and a 50:50 Ar–He discharge and no He lines have been registered, as shown in the two highlighted zones corresponding to the spectral ranges where the most intense HeI lines are known to appear. This result seems to indicate that there are not He atoms in states over metastable levels or that their densities are not high enough to be detected. On the other hand, no ArII lines were registered, in contrast what is known to happen in some other discharges generated with Ar–He mixtures at high powers (~kW) [22]. For all these reasons, our study was focused on the intensities emitted from the ArI system.

The studied ArI lines and their characteristics are shown in table 1. These lines have been organized into three groups according to their excitation energies: group 1 ( $E_{\text{exc}} < 13.5$  eV), group 2 ( $14$  eV  $< E_{\text{exc}} < 15$  eV) and group 3 ( $E_{\text{exc}} > 15$  eV).

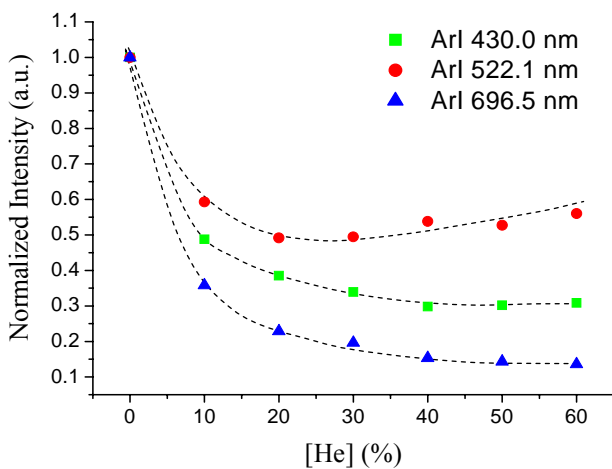
Figure 7 shows the effect of gas composition on the intensities of the 425.1, 696.5 and 522.1 nm lines and their intensities have been normalized to their intensity values in the case of a pure Ar discharge. Only these three lines, corresponding to group 1, group 2 and group 3, respectively, have been represented in this figure because all lines belonging to the same group have the same behaviour with He proportion in the discharge. For He concentrations up to 20–30%, the intensities of these lines decrease in agreement with the electron density, such as in Ar pure plasmas [14], but from this He amount on, spectral line intensities (populations) depend on their excitation energies. The 522.1 nm line shows a tendency to increase its intensity (group 3), while the emission intensities of other lines tend to remain constant. These results show different excitation kinetics for the excited levels of the ArI system with respect to the case of a pure argon plasma, which indicates a change in the internal kinetics of the discharge.

### 3.4. Excitation and ionization kinetics

Plasma kinetics of discharges generated with pure gases at atmospheric pressure is known to be controlled by collisions with electrons and is being carried out in steps [14, 27, 37, 38] with the first excited level (metastable) being the departure level for excitation and ionization processes in the discharge [38] (figure 8).



**Figure 6.** Spectra registered in the 300–730 nm for pure Ar and mixture at 50:50 of Ar/He discharges. Two zones amplified (387–389 nm and 587–589 nm) where the 388.8 and 587.5 nm HeI lines should appear.



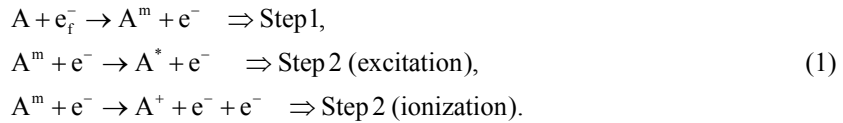
**Figure 7.** Normalized intensities of the 430.0, 522.1 and 696.5 nm ArI lines.



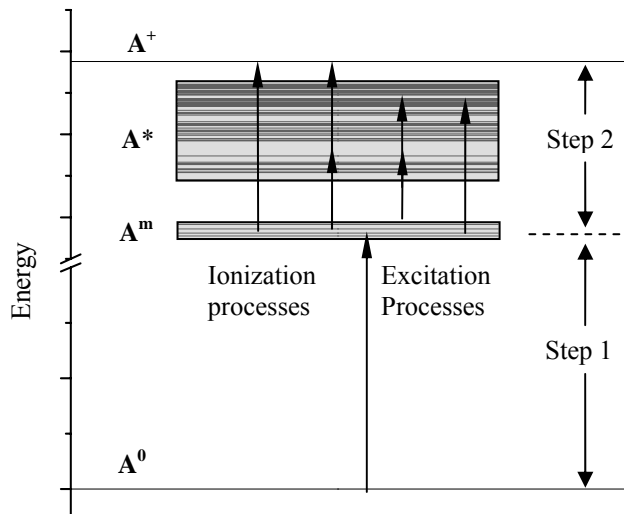
**Table 1.** Spectral line parameters of ArI used in this study.

<i>groups</i>	$\lambda$ (nm)	$E_{\text{exc}}$ (eV)	$A$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$g$	Transition
Group 1	696.5	13.328	0.067	3	4p–4s
	706.7	13.302	0.0395	5	4p–4s
	714.7	13.283	0.0065	3	4p'–4s
	727.3	13.328	0.0200	3	4p'–4s
Group 2	425.1	14.464	0.00113	3	5p–4s
	425.9	14.738	0.0415	1	5p–4s
	426.6	14.529	0.00333	5	5p–4s
	427.2	14.525	0.0084	3	5p–4s
	430.0	14.506	0.00394	5	5p–4s
	433.3	14.688	0.0060	5	5p–4s
	433.5	14.687	0.00387	3	5p–4s
	434.5	14.680	0.00313	3	5p–4s
	641.6	14.839	0.0121	5	6s–4p
	675.3	14.742	0.0201	5	4d–4p
Group 3	518.8	15.296	0.0138	5	5d–4p
	522.1	15.450	0.0092	9	7d–4p
	549.6	15.331	0.0176	9	6d–4p
	555.8	15.137	0.0148	5	5d–4p
	560.6	15.118	0.0229	3	5d–4p
	565.1	15.123	0.0333	1	5d–4p
	591.2	15.003	0.0105	3	4d'–4p
	603.2	15.130	0.0246	9	5d–4p

These processes can be written as



In these reactions  $A$  is an atom in ground state,  $A^m$  a metastable atom,  $A^*$  an atom in an excited level and  $A^+$  an ion in ground state. The subindex  $f$  denotes a fast (high energy) electron within the EEDF. The energy of the metastable levels for Ar and He are 11.5–11.8 eV and 19.8–20.6 eV, respectively. So, the electrons in Step 1 for the excitation of Ar and He atoms present in the plasma gas are the fastest electrons, belonging to the tail of the electron energy distribution function (EEDF). Processes corresponding to Step 2 depend principally on the density of metastable levels. Moreover, the energies of the electrons for both excitation and ionization processes from the metastable states are approximately equal to or less than 4.2 eV and 4.7 eV for Ar and He, respectively. The frequency of electron–atom collisions for effective momentum transfer is at least one order larger for He than for Ar in SWDs ( $\nu \approx 3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  for Ar and  $\nu \approx 2.5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  for He at an electron temperature of 5000 K) [39] and a larger number of collisions with He atoms could be expected. Consequently, the He metastable population density should be high enough to favour the processes of Step 2 for He and HeI spectral lines should be detected. However, in the spectra registered for the different Ar–He mixtures studied, no spectral lines of He have been observed (figure 6). These results seem to indicate that the density of metastable He atoms is smaller than in the case of Ar, which can be attributed to the higher electron energies needed to populate these He levels ( $\sim 19.8 \text{ eV}$ ) in comparison with what is required to populate



**Figure 8.** Schematic diagram of the steps in ionization and excitation processes.

the metastable levels of Ar ( $\sim 11.5$  eV). Thus, the ionization of He atoms from their metastable levels is less probable and the electrons in the discharge come fundamentally from the ionization of the Ar atoms.

In figure 5, where electron density dependence on the He proportion in the plasma mixtures is shown, two different types of behaviour can be observed. When up to 20–30% of He is added to the plasma gas, the electron density decreases from  $1.00 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  for pure Ar to  $5.97 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  for 30% He in the mixture. This can be due to a partial depletion of the tail of the EEDF by collisions with He atoms in the ground state that are driven to the metastable state. This depletion of energy produces a lower population of Ar metastable and perturbs the chain of excitation/ionization processes and diminishes the number of electrons in the discharge. It is reflected in the decrease of the population densities of the 4p excited levels of Ar from  $3.23 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  to  $6.34 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  for pure Ar and 30% He in the mixture, respectively. As a consequence of the electron loss from the tail of the EEDF, populations of the lower levels are more affected (decrease of 80% with respect to the case of a pure Ar discharge) since they are populated by collisions with these high energy electrons. On the other hand, populations of the upper levels of the ArI are less affected (decrease of 40% respect to the case of a pure Ar discharge), since they are populated by collisions with electrons belonging to the bulk of the EEDF as has been explained previously.

However, in the 30–60% interval of He in the gas, electron density remains almost constant, as observed. According to the spectra in figure 6, the He atoms are not being ionized in significant quantity. An estimation of the ionization degree of Ar can be made considering this as the ratio between the electron number density and the density of Ar atoms calculated from the ideal gas law, assuming a gas temperature of approximately 1800 K. The values obtained are  $1.9 \times 10^{-5}$  for 30% He in the discharge, increasing this value to  $3.4 \times 10^{-5}$  for 60% of He in the mixture. It seems to indicate that for these amounts of He in the plasma gas, the number of He metastables is high enough to take part in the direct ionization of Ar atoms in the ground state. Therefore, the lower number of Ar atoms is compensated with a higher ionization degree, which allows to maintain the electron density almost constant in the 30–60% range of concentration in the discharge.

Comparing figures 5 and 7, the same decreasing tendency for both  $n_e$  and intensities of lines belonging to the three established groups for ArI is observed when He is added to plasma gas for amounts under 20–30%. These similar behaviour indicates that, for these quantities, the excited levels of the Ar atoms are populated stepwise by collisional processes with electrons taking the metastable state as their departure level and the plasma kinetics is controlled by electrons as it is known to happen in pure Ar discharges [14]. However, for He concentrations over 30%, the densities of the excited states of the ArI lines belonging to group 3 show a tendency to increase even when electron density tends to stay constant. This leads to a possible conclusion: the existence of another mechanism that contributes to populating the excited upper levels of Ar together with the collisions with electrons.

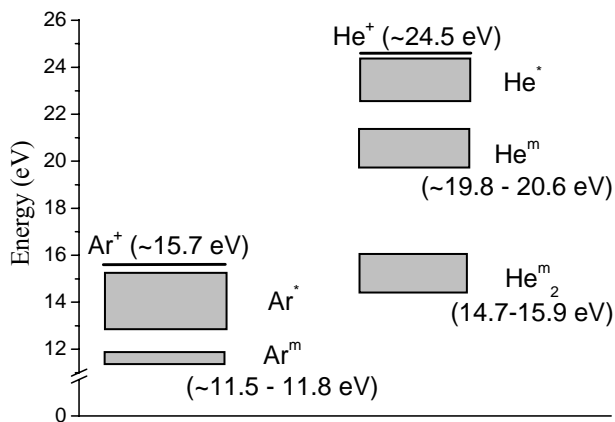
As suggested in [5], this increase in the populations of levels belonging to group 3 can be considered a consequence of the interaction of Ar atoms with metastable helium molecules ( $\text{He}_2^m$ ), whose concentration becomes significant in high pressure discharges [40]. This can be justified observing the diagram of the Ar atomic system and the energy of the  $\text{He}_2^m$  molecules (figure 9). For  $\text{He}_2^m$  molecules, their energies can be considered in the 13.3–15.9 [40] or 14.7–17.4 eV range [41], depending on the method applied for their calculations.  $\text{He}_2^m$  energy is high enough to contribute to the population of those ArI levels belonging to group 3 by the following process:



So, together with the electron collision, a second contribution shall be taken into account in the population of the upper levels of the Ar atomic system: the collision of Ar atoms in ground state with metastable He molecules.

Sun and Sturgeon [5] detected some ArII and HeI lines in a capacitively coupled plasma (CCP) generated with Ar–He mixtures at atmospheric pressure, in addition to those of ArI. These authors considered that the population of ArII levels was due to collisions of excited ArI levels with metastable He atoms. For HeI, populations of excited levels are also considered stepwise, taking the atomic metastable level as the departure point, as in pure Ar plasmas. However, in our study, neither ArII nor HeI lines were observed, which permits us to assume that the He metastables are principally involved in the formation of metastable He molecules.

Even though there is quite a lot of literature dealing with the formation and kinetics of metastable He molecules [42–45], it is also known that this species is rapidly quenched in the



**Figure 9.** Energy diagram for the Ar and He atomic systems. Energy for  $\text{He}_2^m$  molecule is from [40].

presence of such impurities as nitrogen, making its detection with spectroscopic methods difficult. Further research into this issue and, especially, theoretical modelling will help to prove this fact since no studies have been performed, to the best of our knowledge, in high pressure Ar–He SWDs.

### 3.5. Influence of the He proportion in plasma radial contraction.

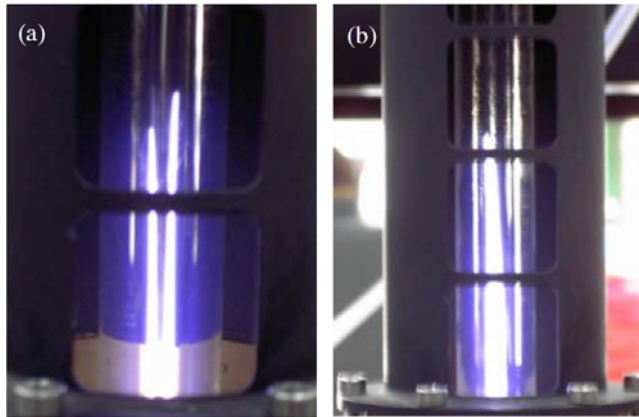
For pressures under 10 Torr, high frequency sustained plasmas are in a diffusion regime and usually fill the whole radial cross section of the discharge tube. When pressure is increased, the discharge contracts from the walls to the centre of the tube, causing a filament centred in the tube axis or even many filaments as happens in microwave discharges depending on operation conditions [26]. Experience has shown that discharges are more contracted at atmospheric pressure. This phenomenon is detrimental in the case of some applications, for instance in chemical analysis and abatement (destruction) of contaminant gases, because plasma contraction drastically reduces the contact between the plasma particles and those of the substances introduced into the discharge. On the other hand, for illumination purposes, contraction is also a problem since it diminishes the diffusion of the luminosity emitted by a lamp.

Kabouzi *et al* [26] and Castaños *et al* [46] have performed a complete study, both experimental and theoretical, on the causes of contraction in atmospheric pressure SWDs when the plasma gas consist of a single species (He, Ne, Ar, Kr and N<sub>2</sub>). Results from this study show that inhomogeneous radial distribution of gas temperature is one of the determining factors for the appearance of contraction and filamentation phenomena. The steepness of the temperature gradient in the discharge depends on the thermal conductivity of the plasma gas, and the lower the gas mass, the higher the thermal conductivity that will result for a given temperature. Table 2 shows values for the thermal conductivity of He and Ar at room temperature and 2000 K. It can be seen how He thermal conductivity is about an order higher than that of Ar for a given temperature.

Since Ar thermal conductivity is lower, the discharges containing this gas show higher contraction, in contrast to what occurs in the cases of He, Ne and N<sub>2</sub> under similar experimental conditions. In our experiments, when the He proportion in the mixture increases, filamentation tends to disappear leaving a single plasma column. This change in the external morphology of

**Table 2.** Thermal conductivity ( $\kappa$ ) for Ar and He gases [47].

$k$ ( $10^{-2}$ W/mK)	Ar	He
$\kappa$ (300 K)	1.17	20.6
$\kappa$ (2000 K)	6.45	82-103



**Figure 10.** *External morphology of the discharge contained in a discharge tube of 2 and 3 mm inner and outer radii with: (a) 0% and (b) 40% He concentrations.*

plasma can be observed in the photographs presented in figures 10(a) and (b) and show in a qualitative way, how the thermal conductivity of the plasma increases when He is present in the gas mixture [24]. Moreover, the inner radius of the discharge is also related to this behaviour [25, 46]. In this way, our experiments have disclosed that the He proportion required to avoid filamentation in both direct and inverse columns is 20% when a 2 mm inner radius tube is used; this amount should be increased up to 40% in a tube with 3 mm inner radius. As a result of this finding, and provided that the only theoretical model dealing with discharge contraction in SWDs is focused on pure gas discharges, a study of both contraction and filamentation phenomena in plasmas generated with gas mixtures should be carried out in more detail.

## 4. Conclusions

Plasma columns created and maintained by a surface wave at atmospheric pressure have been studied using different Ar–He mixtures as the plasma gas.

The results show that an increase in  $P_{\text{abs}}$  is necessary to maintain the same length in the plasma column when the He amount in the mixture increases. Also, linear power density ( $L$ ) increases in the discharge when the He proportion is added to it. Electron density is found to decrease monotonically up to 20–30% of He in the mixture gas; from this percentage on, electron density tends to maintain a steady value. The opposite behaviour of  $L$  and  $n_e$  with He indicates that part of the increment of the energy is not being used in the ionization processes.

Spectral line intensities, related to excited state population densities, can be used as a way of detecting changes in discharge kinetics. The intensities of the ArI lines analysed show

different behaviour according to the He proportion in the plasma gas, depending on the excitation energy in the upper level of the associated transition. This behaviour together with that of  $n_e$  shows that the excitation kinetics in these plasmas is not controlled only by electron collisions, and another contribution should be taken into account in the population of the upper levels of the Ar atomic system: the collisions of Ar atoms in ground state with metastable He molecules.

Finally, a change in the external discharge morphology has been observed. When He is present in plasma gas, discharge filamentation disappears, giving place to only a plasma filament. This indicates an increase in the thermal conductivity of the discharge.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

This work has been supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (Spain) under contract No ENE2005-00314 and the FEDER funds (European Community).

## REFERENCES

- [1] Gómez B J, Brühl S P, Sanchez G, Feugeas J N, and Ricard A 1999 The time variations of  $N_2$  active species in pulsed  $N_2$ - $H_2$  dc discharges *J. Phys D: Appl. Phys.* **32** 1239
- [2] Moisan M, Barbeau J, Crevier M C, Pelletier J, Phillip N and Saoudi B 2002 Plasma sterilization: methods mechanisms *Pure Appl. Chem.* **73** 349
- [3] Montaser A 1992 *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry* 2nd edn ed A Montaser and D W Golightly, (New York: VCH)
- [4] Wagatsuma K 2001 Emission characteristics of mixed gas plasmas in low-pressure glow discharges *Spectrochim. Acta B* **56** 465
- [5] Sun F and Sturgeon R E 1999 Furnace atomization plasma emission spectrometry with He/Ar mixed gas plasmas *Spectrochim. Acta Part B* **54** 2121
- [6] Evans E H, Giglio J J, Castellano T M, and Caruso J A 1995 *Inductively Coupled Plasma Sources for Mass Spectrometry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry)
- [7] Ferreira C M and Moisan M 1993 *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications* (New York: Plenum )
- [8] Calzada M D, Quintero M C, Gamero A, Cotrino J, Sanchez-Uría E and Sanz Medel A 1992 Determination of bromide by low-power surfatron microwave induced plasma after bromine continuous generation *Talanta* **39** 341
- [9] Evans E H, Caruso J A and Satzger R D 1991 Evaluation of a tantalum-tip electrothermal vaporization sample introduction device for microwave-induced plasma mass-spectrometry and atomic emission-spectrometry *Appl. Spectrosc.* **45** 1478
- [10] Tran K C, Lauzon U, Sing R and Hubert H 1997 Non-metal atomic emission spectrometry in helium surface-wave sustained plasmas at 40 and 2450 MHz *J. Anal. At. Spectrom.* **13** 507
- [11] Zakrzewski Z and Moisan M 1995 Plasma sources using long linear microwave field applicators – main features, classification and modeling *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 379
- [12] Nowakowska H, Zakrzewski Z, Moisan M and Lubánski M 1998 Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes *J. Phys D: Appl. Phys.* **31** 1422
- [13] Calzada M D, Sáez M and García M C 2000 Characterization and study of the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge *J. Appl. Phys.* **88** 34
- [14] Calzada M D, García M C, Luque J M and Santiago I 2002 Influence of the thermodynamic equilibrium state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure *J. Appl. Phys* **92** 2269
- [15] Wagatsuma K and Hirokawa K 1987 Emission spectroscopic studies of Grimm-type glow-discharge plasma with argon–helium gas-mixtures *Spectrochim. Acta B* **42** 523
- [16] Christopher S J, Harstein M L, Marcus R K, Belkin M and Caruso J A 1998 Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source: I. Optical emission, sputtering and electrical characteristics *Spectrochim. Acta B* **53** 1181
- [17] Belkin M, Caruso J A, Christopher S J and Marcus R K 1998 Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source:



II. Langmuir probe and emission intensity studies for Al, Cu and Macor samples *Spectrochim. Acta B* **53** 1197

- [18] Sesì N M, Mackenzie A, Shanks E, Young P and Hieftje G M 1994 Fundamental studie of mixed-gas inductively-couple plasmas *Spectrochim. Acta B* **49** 1259
- [19] Brassem P , Maessen F J M J and De Galan L 1976 Excitation conditions in a mixed-gas low-pressure microwave induced plasma *Spectrochim. Acta B* **31** 537
- [20] Saada S, Bloyet E, Dervisevic C and Laporte C 1983 Etude d'une decharge microonde dans les melanges Argon/Helium *Internal Report*
- [21] Berndt J, Makasheva K M, Schlüter H, and Shivarova A 2002 Wave-sustained discharges in helium-argon gas mixtures *J. Appl. Phys.* **92** 6461
- [22] Álvarez R, Rodero A, Quintero M C and Rubio S J 2004 Radial study of atomic and ionic argon species in the helium–argon microwave plasma produced by the axial injection torch *Acta Phys. Slovaca* **54** 105
- [23] Aubreton J , Elchinger M F, Rat V and Fauchais P 2004 Two-temperature transport coefficients in argon-helium thermal plasmas *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 34
- [24] Murphy A B 2001 Thermal plasmas in gas mixtures *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 151
- [25] Koleva I, Shivarova A, Makasheva K and Schlüter H 2005 On line-ratio analysis for helium–argon microwave discharges *J. Appl. Phys.* **97** 043302
- [26] Kabouzi Y, Calzada M D, Moisan M, Tran K C and Trassy C 2002 Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure *J. Appl. Phys.* **91** 1008
- [27] Kudela J , Odrobina I and Kando M 1998 High-speed camera study of the surface wave discharge propagation in xenon *Japan. J. Appl. Phys.* **37** 4169
- [28] Kabouzi Y, Moisan M, Rostaing J C, Trassy C, Guerin D, Keroack D and Zakrzewski Z 2003 Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure *J. Appl. Phys.* **93** 9483
- [29] Moisan M, Etemadi E and Rostaing J C 1998 French Patent No. 2 762 748 Moisan M, Etemadi E and Rostaing J C 1998 European Patent No EP 0 874 537 A1
- [30] Martínez-Aguilar J, Castaños–Martínez E, García M C and Calzada M D 2007 *Proc. 28th Int. Conf. on Plasma and Ionized Gases (Prague, Czech Republic)*
- [31] Lie D R (ed) 2006 *CRC Handbook of Physics and Chemistry* 86th edn (London: Taylor and Francis)
- [32] Zakrzewski Z, Moisan M and Sauvé G 1992 *Microwave Excited Plasmas*, ed M Moisan and J Pelletier (Amsterdam: Elsevier)
- [33] Griem H R 1974 *Spectral Line Broadening by Plasmas* (New York: Academic Press)
- [34] Gigosos M A and Cardeñoso V 1996 New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 4795
- [35] Saarinen P F, Kauppinen J K and Partanen J A 1995 New method for spectral-line shape fitting and critique on the Voigt line-shape model *Appl. Spectrosc.* **49** 1438
- [36] Buslov D K and Nikonenko N A 1998 *A priori* estimation of the parameters of the method of spectral curve deconvolution *Appl. Spectrosc.* **52** 613
- [37] Calzada M D, Moisan M, Gamero A and Sola A 1996 Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure *J. Appl. Phys.* **80** 46

- [38] Jonkers J, Regt J M, van der Mullen J A M, Vos H P C, de Groote F P J and Timmermans E A H 1996 On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the 'Torche a Injection Axiale' *Spectrochim. Acta B* **51** 1385
- [39] Sáinz A 2006, *PhD Thesis* Universidad de Córdoba (Spain)
- [40] Beenaker C I M 1977 Evaluation of a microwave-induced plasma in helium at atmospheric pressure as an element-selective detector for gas chromatography *Spectrochim. Acta B* **32** 173
- [41] Collins C B and Robertson W W 1964 Spectra excited in helium afterglow *J. Chem. Phys.* **40** 701
- [42] Pitchford L C and Deloche R 1978 Destruction rates of metastable helium-atoms and molecules in collisions with argon atoms *J. Chem. Phys.* **68** 1185
- [43] Lee F W, Collins C B, Pitchford L C and Deloche R 1978 Pressure dependence of reaction of He<sub>2</sub>(sigma-3) metastable molecules with Ar *J. Chem. Phys.* **68** 3025
- [44] Parker J W, Anderson L W, Fitzsimmons W A and Lin C C 1981 Collisional quenching of He<sub>2</sub> molecules in the A-sigma-Mu-(+)-3 level by impurity gases *J. Chem. Phys.* **75** 1804
- [45] Pouvesle J W, Stevefeit J, Lee F W, Jahani H R, Gyls V T and Collins C B 1985 Reactivity of metastable helium molecules in atmospheric-pressure afterglows *J. Chem. Phys.* **83** 2836
- [46] Castaños Martínez E, Kabouzi Y, Makasheva K and Moisan M 2004 Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction *Phys. Rev. E* **70** 066405
- [47] Moisan M and Pelletier J 2006 *Physique des Plasmas Collisionnels* 1st edn (Grenoble: EDP Sciences)

# Using the van der Waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon–helium microwave plasma at atmospheric pressure

## Abstract

The applications of plasmas generated with gas mixtures have become increasingly common in different scientific and technological fields. In order to understand the advantages of these discharges, for instance in chemical analysis, it is necessary to know the gas temperature ( $T_g$ , kinetic energy of the heavy particles) since it has a great influence on the atomization reactions of the molecules located in the discharge, along with the dependence of the reaction rate on this parameter. The ro-vibrational emission spectra of the molecular species are usually used to measure the gas temperature of a discharge at atmospheric pressure although under some experimental conditions, these are difficult to detect. In such cases, the gas temperature can be determined from the van der Waals broadening of the emitted atomic spectral lines related to this parameter. The method proposed is based on the van der Waals broadening taking into account two perturbers.

## 1. Introduction

In the last few years, there has been an increase in the applications of plasmas generated with gas mixtures in different scientific and technological fields. Thus, in metal surface nitriding, several authors have used mixtures such as Ar–N<sub>2</sub> [1,2] and He–N<sub>2</sub> [3]; N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> [4–6], Ar–O<sub>2</sub> [7], He–O<sub>2</sub> [8], N<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>O [9] and He–N<sub>2</sub> [10] mixtures have been employed in medical instrument sterilization; and He is added to Ar in order to increase excitation and ionization efficiency in chemical analysis [11–15].

In the field of sample analysis by atomic emission spectroscopy, microwave induced plasmas (MIPs) [16] and especially surface-wave sustained discharges (SWDs) [17–19] show some advantages as excitation sources, and several mechanisms have been proposed for the excitation and ionization of elements in plasmas. The metastable and excited states of helium have higher energies ( $\geq 19.8$  eV) than Ar ones ( $\geq 11.5$  eV) for populating, by collisions, the levels of free atoms and ions in the samples introduced into the plasma. Therefore, the energy transferred when the He species take part in these collisions is higher than in the case of Ar species. However, to create and maintain helium plasma at atmospheric pressure, high microwave power ( $>1$  kW) is required. Thus, the use of Ar–He mixture as plasma gas could be considered as an alternative to pure He plasmas.

Several authors [12,20–30] have carried out studies on discharges created with Ar–He mixtures as plasma gas. These authors found differing behaviours for the discharges depending on the experimental devices used and operative conditions, although most of them have been carried out at low pressure. So it is really necessary to understand discharges using gas mixtures at atmospheric pressure.

In order to understand the advantages of these discharges in chemical analysis, it is necessary to know the gas temperature ( $T_g$ , kinetic energy of the heavy particles) since it has a large influence on the atomization reactions of the molecules in the discharge, along with the dependence of the speed of these reactions (reaction rate) on this parameter. Nevertheless, when more than one kind of gas is present in a discharge, there is an increase in the complexity of both experimental measures of plasma parameters as well as theoretical discharge modelling.

Gas temperature is usually measured from the analysis of the rovibrational spectrum for molecular species present in the discharge, such as the OH species [31], N<sub>2</sub><sup>+</sup> [32], CN [33] or C2 [34]. However, sometimes these species are not easy to detect, as in the case of the Ar–He microwave plasma studied in this work. It is well known that a 12 cm long microwave Ar plasma column can be sustained using 200 W. Nonetheless, for a pure He discharge of about 5 cm it is necessary to apply up to 1400 W. In this last case, the quartz tube containing the discharge undergoes a great deal of damage and has to be cooled to ensure its integrity by using air or a dielectric liquid. Dielectric liquid offers a better cooling performance as opposed to air but some liquids induce absorption in the ultraviolet part of the spectrum where some bands of the molecular species appear, particularly the OH radical. In such cases, the gas temperature can be

determined from the Doppler and van der Waals broadenings of emitted atomic spectral lines, which are related to this parameter. Many authors have analyzed the possibility of using the van der Waals broadening of the neutral-argon lines to determine gas temperature in a pure argon plasma [32,35–37] and in Ar–He and Ar–Ne plasma [38–40]. In the latter works, the Ar–Ar, Ar–He and Ar–Ne interactions were studied at low pressure, but not at atmospheric pressure.

Van der Waals broadening is defined as the broadening provoked by the dipolar interaction between excited atoms and the induced dipole from the neutral perturbers, argon atoms in the case of a pure Ar plasma and argon and helium atoms as neutral perturbers in an Ar–He plasma.

Recently, in [37] was proposed a method to determine the gas temperature of a discharge at atmospheric pressure from the van der Waals broadening of spectral lines having also a comparable Stark broadening contribution to the total line width. The proposed method is applied to the pure argon plasma and the 603.2, 599.6 and 522.1 nm argon lines are found to be suitable for the gas temperature measurements.

Here we continue our work on the investigation of possibilities to use the van der Waals broadening of argon atomic lines for the gas temperature measurements in plasmas at atmospheric pressure by studying the influence of the addition of helium in an argon, i.e. an Ar–He plasma. We will compare the results of gas temperature determination to those obtained from the analysis of the OH molecular specie spectra.

## 2. Van der Waals broadening of the atomic lines

The van der Waals broadening is produced by the dipolar interaction between an excited atom (the emitter) and the dipole induced by it over a neutral perturbing atom in the ground state.

This broadening originates a Lorentzian profile whose full width at half maximum (FWHM),  $w_w$ , may be obtained applying the Lindholm–Foley theory (see e.g. [41]) based on the impact approximation of the classical Fourier integral theory [42]. In [37] are given all theoretical details and the derivation of the expression for the  $w_w$ , (see Eq. (16) in [37]) as well as the specific expressions for the Ar I 522.1, 549.6 and 603.2 nm lines (see Eqs. (23–25) in [37]). Here will be presented the analogous expressions for the Ar–He plasma. We will start from the corresponding expression for  $w_w$  ([42], see also e.g. Eq. (16) in [37]):

$$w_w = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 \left( \alpha < \bar{R}^2 > \right)^{2/5} \left( \frac{T_g}{\mu} \right)^{3/10} N \quad (1)$$

where  $\mu$  is the reduced mass of the colliding atoms,  $\alpha$  is the atomic polarizability of the neutral perturber (equal to  $16.54 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$  for argon and  $2 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$  for helium [43]),  $\lambda$  is the

wavelength in nm,  $T_g$  (K) is the gas temperature,  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) is the number density of atoms (argon and helium atoms) in the ground state and  $\langle \bar{R}^2 \rangle = \langle \bar{R}_U^2 \rangle - \langle \bar{R}_L^2 \rangle$  is the difference of the square radius of the emitting atom in the upper and lower levels (expressed in units of Bohr radius  $a_0$ ). In the Coulomb approximation, this value can be calculated by applying:

$$\langle \bar{R}_i^2 \rangle = \frac{1}{2} n^{*2} [5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)] \quad \text{with } i = U \text{ and } L \quad (2)$$

for  $\langle \bar{R}_U^2 \rangle$  and  $\langle \bar{R}_L^2 \rangle$ , where  $l$  is the electron orbital quantum number. In this expression,  $n^{*2}$  is obtained from the hydrogenic approximation as

$$n^{*2} = \frac{E_H}{E_{IP} - E_j} \quad (3)$$

Here,  $E_{IP}$  is the ionization energy of the argon atom,  $E_H$  the ionization energy of the hydrogen atom and  $E_j$  the excitation energy of the energy level of argon atom in question.

In the case of our discharge constituted by argon and helium, the van der Waals broadening is provoked by the argon and helium atoms. Since only binary collisions are taken into account, one can consider that the contributions of Ar–Ar and Ar–He collisions to the line broadening are independent. Because the corresponding profiles are Lorentzian, the width of the total Lorentzian is the sum of the widths of particular ones. So, the expression (1) can be written as follows:

$$w_w = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 \left( \langle \bar{R}^2 \rangle \right)^{2/5} \left( T_g \right)^{3/10} \times \left[ \left( \alpha_{Ar} \right)^{2/5} \left( \frac{1}{\mu_{Ar-Ar}} \right)^{3/10} N_{Ar} + \left( \alpha_{He} \right)^{2/5} \left( \frac{1}{\mu_{Ar-He}} \right)^{3/10} N_{He} \right] \quad (4)$$

The density of atoms ( $N_{Ar}$  and  $N_{He}$ ) can be substituted by the ideal gas equation taking into account the volume fraction ( $\chi_{Ar}$  for argon and  $\chi_{He}$  for helium, in percent) of the constituting gases

$$N_{Ar} = \chi_{Ar} \frac{P}{kT_g}$$

$$N_{He} = \chi_{He} \frac{P}{kT_g} \quad (5)$$

where  $k$  is the Boltzmann constant and  $P$  is the atmospheric pressure (1 atm). Substituting this expression in the Eq. (4), it is possible to rewrite the van der Waals broadening of the atomic lines as:

$$w_w = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 < \bar{R}^2 >^{3/5} \frac{P}{kT_g^{0.7}} \left( \frac{\chi_{Ar} \alpha_{Ar}^{0.4}}{\mu_{Ar-Ar}^{0.3}} + \frac{\chi_{He} \alpha_{He}^{0.4}}{\mu_{Ar-He}^{0.3}} \right) \quad (6)$$

### 3. Experimental procedure

Fig. 1 shows a schematic block diagram of the plasma source and the optical detection and data acquisition systems for emission spectroscopy measurements.

Microwave power was provided to the plasma by a SAIREM 12 kT/t microwave generator of 2000 W maximum power in continuous mode, equipped with a water cooled circulator to avoid power reflection damage. The power was coupled to the plasma by a *surfaguide* device [44] and two impedance matching means of the wave launcher make the power reflected from the applicator back to the generator lower than 5% of the incident power.

The discharge was contained in quartz tubes of 3 and 4 mm inner and outer radii, respectively. Since the quartz tubes containing the discharge suffer a great deal of damage for power over 300W[45], the discharge tube was coaxially surrounded by another quartz tube of 8.5 mm internal radius in order to avoid this problem. This external tube made up a jacket through which a dielectric liquid (1-Tetradecene) or air circulated. In our experiments, the plasma column is extended to both sides of the wave launcher and direct and inverse columns appear [46]. The direct column is considered to be that where the gas flux and the propagation of the wave take place in the same sense, contrary to what happens in the inverse.

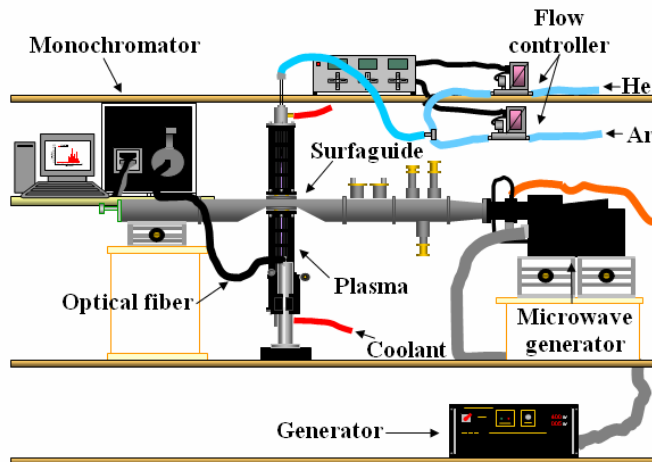


Fig. 1. Experimental setup

Several gas mixtures of high purity (99.999%) Ar and He were used as plasma gases keeping the same total flow equal to 1 slm (standard litre per minute). The flows for Ar, He and mixtures were controlled by HI-TEC flow controllers (IB 31) with differing maximum flow limits (0.25 and 5 slm). Several He concentrations were used, ranging 0–30% (air cooling) and 0–50% (liquid cooling).

An optical fiber was used to pick up the light emitted from the discharge at  $z=1.5$  cm from the plasma end and, also, to drive it to the entrance slit of a Czerny–Turner monochromator of 1 m focal length (Jobin-Yvon Horiba 1000 M) previously calibrated and equipped with a 2400 grooves/mm holographic grating. A Hamamatsu R928P photomultiplier (spectral interval of 200–750 nm) was used as detector for ArI and  $H_{\beta}$  lines; symphony CCD was the detector used for OH radical spectra. In each measure, spectrums from OH radicals (306–312 nm) were taken, as well as those of some ArI lines. Moreover, the  $H_{\beta}$  line from the Balmer series was registered for electron density measurement. Both OH radicals and hydrogen atoms were present as impurities in the plasma gas.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Experiments with air as coolant

#### 4.1.1. Electron density and gas temperature

As in [37] the electron density was determined from the Stark broadening of the  $H_{\beta}$ . The tables given by Gigosos–Cardeñoso (GC model) [47], which include the ion dynamics effects on the spectral line profiles, were used to find the connection between the Stark broadening and electron density. Fig. 2 shows the values of electron density (the standard deviation is equal to 10%) obtained in  $z=1.5$  cm from the GC model for the different Ar–He mixtures.

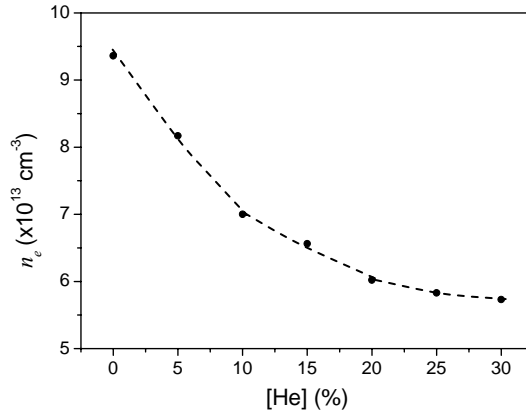
The gas temperature is determined, at each axial position, using OH ro-vibrational band  $Q_1$  (the method is described in detail in [48]) and the relation:

$$\log\left(\frac{I\lambda}{A}\right) = -\frac{0.625}{T_g} E(\text{cm}^{-1}) + C \quad (7)$$

where  $I$  is the line intensity,  $\lambda$  is the wavelength (nm),  $A$  is the spontaneous transition probability and  $E$  the rotational state energy (Table 1).

The values of gas temperature obtained from this method for the different Ar–He mixtures considered in this work are shown in Table 2. The error was less than 15% considered as the standard deviation.





**Fig. 2.** Variation of electron density in the He concentration of the discharge obtained from  $H_{\beta}$  line. The standard deviation is equal to 10%.

**Table 1** Spectroscopic parameters for  $T_g$  calculation of the OH ro-vibrational band

Order	$\lambda$ (nm)	$A$ ( $10^8$ s)	$E$ (cm $^{-1}$ )
$Q_1^4$	308.3	33.7	32779
$Q_1^5$	308.5	42.2	32948
$Q_1^6$	308.7	50.6	33150
$Q_1^8$	309.2	67.5	33652
$Q_1^9$	309.5	75.8	33952
$Q_1^{10}$	309.8	84.1	34283

**Table 2** Gas temperature values calculated from the OH ro-vibrational band for several He concentrations

[He] (%)	$T_g$ (K)
0	1255
5	1484
10	1500
15	1567
20	1566
25	1578
30	1557

We note that this method (Boltzmann plot) is not applicable here to Ar and He lines. Namely, the Boltzmann plot for Ar or He lines corresponds to the density distribution of excited atoms and gives the so-called “excitation temperature”. This temperature is not a kinetic temperature and it is related to the energy involved in the excitation–deexcitation processes in plasma, including different excited levels of the atomic system.

However, the gas temperature is a kinetic temperature, which is related to the kinetic temperature of the heavy particles of the discharge (atoms and ions). In this plasma type, the excitation and gas temperatures have different values because this discharge is not in local thermodynamic equilibrium (LTE) (for more details see Ref. [49]).

#### ***4.1.2. Gas temperature from the van der Waals broadening of the atomic lines***

In plasmas generated at pressures higher than 100 Torr, the profile of the spectral lines can be fitted to a Voigt function, characterized by its width,  $w_v$ , resulting from the convolution of a Gaussian function ( $w_G$ ) with a Lorentzian function ( $w_L$ ) [50]. Under such pressure conditions, the whole line broadening is mainly governed by collisional processes with perturbing emitters (atoms and molecules). The Lorentzian part of the spectral profiles is due to the dipolar interaction between excited atoms and the induced dipole from the neutral perturbers (the van der Waals effect,  $w_w$ ), and to the collisions between the emitter atom and the surrounding charged particles (the Stark effect,  $w_s$ ). On the other hand, there are two more effects that originate the Gaussian profile part: i) the Doppler broadening ( $w_D$ ), appearing when the emitter atoms have a continuous velocity distribution depending on their temperature, and ii) the Instrumental broadening ( $w_i$ ) which only depends on the device used for the registration of plasma radiation. It was measured here by using a He–Ne laser (632.80 nm), and the corresponding width was equal to  $0.0208 \pm 0.0003$  nm for a slit width of 50  $\mu\text{m}$ . The Gaussian width obtained from the deconvolution of the 603.2 nm line profile by using Origin was equal to  $0.0165 \pm 0.0006$  nm, the main contribution to the Gaussian width corresponded to the instrumental broadening.

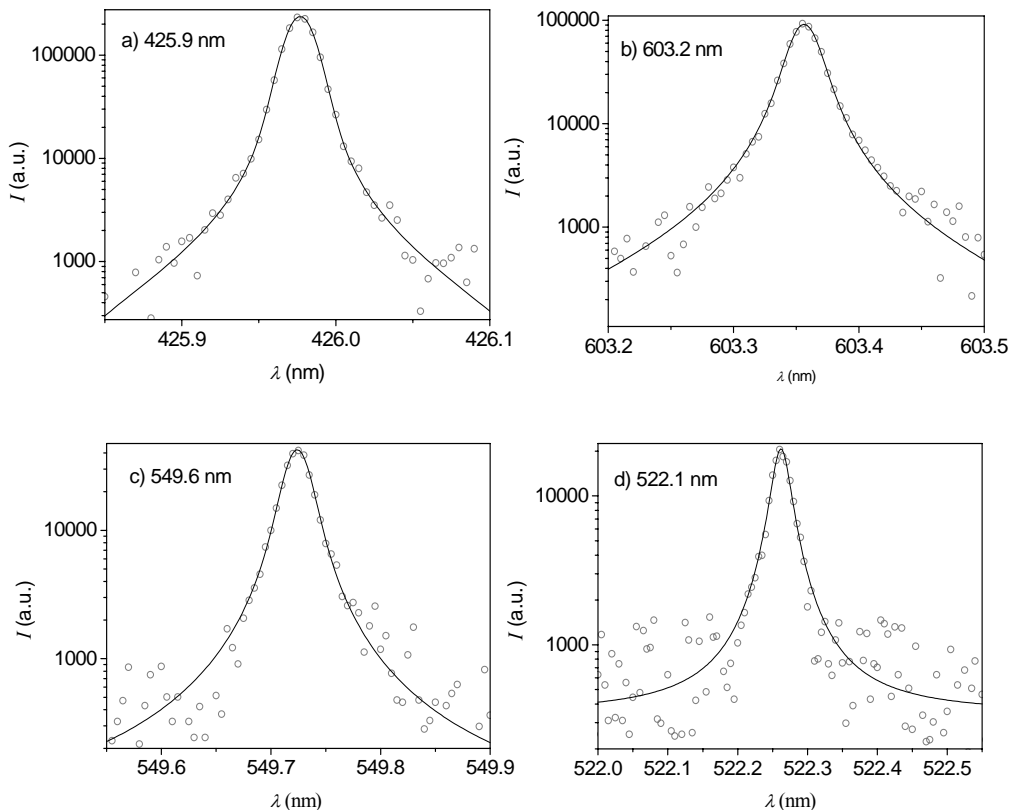
A commercial process of deconvolution (Microcal Origin®), based on the Levenberg-Marquardt non-linear algorithm for minimum squares, has been used for deconvoluting the profiles of the lines emitted by argon atoms. This algorithm separates the Lorentzian and Gaussian contributions to the total width of the spectral lines.

Theoretically, any spectral line could be used for the determination of the plasma gas temperature from its van der Waals broadening. However, especially the lines within the visible wavelength range are useful and it is particularly of interest to consider the suitability of such lines for the gas temperature determination.

At the beginning, the lines considered for this study were 425.9, 603.2, 549.6 and 522.1 nm because the van der Waals broadenings of the last three lines had been used in a previous

work [37] to measure the gas temperature in a pure argon plasma. The broadening of 425.9 nm line was also considered by other authors like Djurović et al. [51].

The intensity of argon atomic lines undergoes a significant decrease when He is added to the plasma [45]. Thus, an analysis of the profiles of these lines was carried out in more extreme conditions when air was used as the cooling gas, which corresponded to 30% of He in the mixture (Fig. 3 a–d). In these figures, it can be observed that an increase at the upper level of transition gives place to an increase in the dispersion fit to a Voigt function of 549.6nm ( $n=6$ ) and 522.1 nm ( $n=7$ ) line profiles. Thus, only the 425.9 nm and 603.2 nm lines were finally considered for the present study.



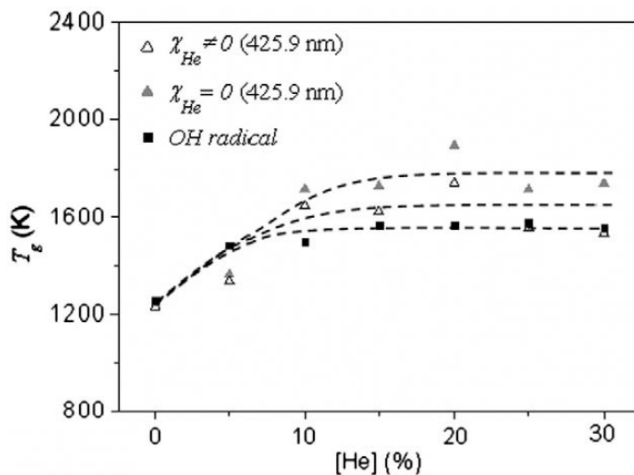
**Fig. 3.** Profiles of the a) 425.9 nm, b) 603.2 nm, c) 549.6 nm and d) 522.1 nm lines in the most extreme conditions when air was used as the cooling gas (30% of He in the mixture).

**Table 3** Lorentzian widths and Stark broadenings of the 603.2 nm line for several He concentrations

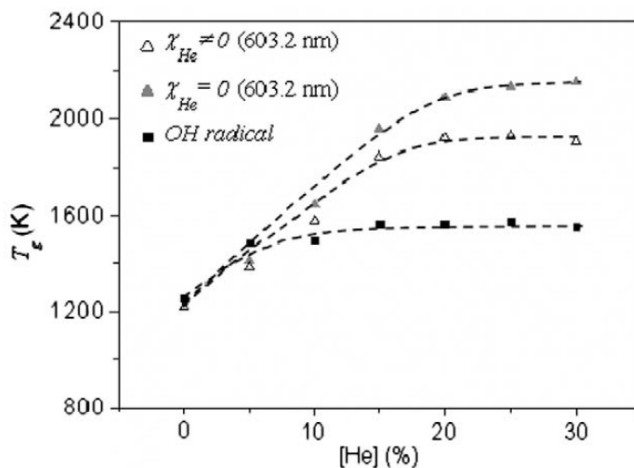
[He] (%)	$w_L$ ( $\times 10^{-2}$ nm)	$w_S$ ( $\times 10^{-2}$ nm)
0	2.915	0.154
5	2.632	0.134
10	2.363	0.110
15	2.091	0.108
20	1.999	0.099
25	1.964	0.096
30	1.949	0.094

Under our experimental conditions, the Lorentzian width of a spectral line is the sum of the Stark and the van derWaals broadening if the Stark one is approximated to a Lorentzian function. Since for 603.2 nm, 549.6 nm, and 522.1 nm lines the corresponding energy levels are not dipole-coupled to the ground state ( $3s^23p^6\ ^1S_0$ ), there is no resonant broadening contribution. The lower term of the 425.9 nm line ( $3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s^2[1/2]^{\circ}_1$ ) has a dipole-allowed transition to the ground term. We calculated the resonant width of this line using Eq. (15) in Ref. [52] and the oscillator strength for the corresponding transition to the ground term from the NIST Atomic Spectra Database ([http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)). Since it is an order of magnitude smaller than the corresponding van der Waals width, we will neglect it in further considerations. In order to analyze the contributions of both broadenings to the total Lorentzian width of the lines considered, a comparison between their Stark broadenings and Lorentzian widths was carried out. The Stark broadening of these lines was estimated using the expression given by [53] for the electron density, calculated for different Ar–He mixtures from the  $H_{\beta}$  line (Section 4.1.1).

Table 3 shows the values of the 603.2 nm Lorentzian width and the Stark broadening for the studied Ar–He mixtures. One observes that  $w_S$  is of one order less than  $w_L$ . So, the assumption that  $w_L$  is mainly due to the van der Waals effect does not induce a significant error in the calculation of the gas temperature. Since the contribution of Stark broadening to the Lorentzian width is small, we have not applied here the method for gas temperature determination proposed in Ref. [37]. Moreover, in Ar–Ar plasma study in Ref. [37], for the line 603.2 nm the smallest Stark broadening contribution among the Ar lines used for the gas temperature determination (522.1, 549.6, 603.2 nm) was found. Since helium has larger ionization potential than argon, with the addition of He the electron density decreases [45] and also the Stark broadening which is linearly proportional to it (see e.g. [52] or [53]). Consequently, in the Ar–He plasma Stark broadening will be even smaller for 603.2 nm line than in the Ar–Ar plasma considered in [37]. A similar result was obtained for 425.9 nm.



**Fig. 4.** Gas temperature calculated using the (0–0) 309 nm ro-vibrational band of the OH radical and the 425.9 nm atomic argon line taking into account (hollow triangle) and neglecting (full triangle) the contribution of He to the van der Waals broadening (air as coolant).



**Fig. 5.** Gas temperature calculated using the (0–0) 309 nm rovibrational band of the OH radical and the 603.2 nm atomic argon line taking into account (hollow triangle) and neglecting (full triangle) the contribution of He to the van der Waals broadening (air as coolant).

The van der Waals broadening from Eq. (6) can be rewritten for these lines in the case of an Ar-He mixed gas discharge as:

$$w_W (425.9\text{nm}) = \chi_{\text{Ar}} \frac{1.479}{T_g^{0.7}} + \chi_{\text{He}} \frac{1.059}{T_g^{0.7}} \quad (8)$$

$$w_W (603.2\text{nm}) = \chi_{\text{Ar}} \frac{4.217}{T_g^{0.7}} + \chi_{\text{He}} \frac{3.019}{T_g^{0.7}} \quad (2.9)$$

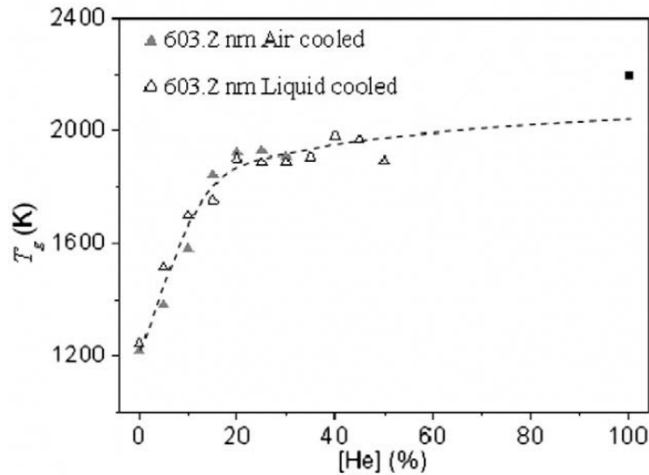
The gas temperature values obtained using these expressions are shown in Fig. 4 (for 425.9 nm) and in Fig. 5 (for 603.2 nm). In these figures, the gas temperature values have been compared with those obtained considering  $\chi_{\text{He}}=0$  and with those obtained from the OH molecular specie. We note that the first point in the Fig. 5 corresponds to the conditions in Ref. [37].

Observing these figures, it can be seen that the  $T_g$  values obtained from the OH radical have only a small variation when more than 5% He is added to the mixture and, from this percentage on, the temperature remains almost constant at 1500 K. Moreover, the temperature obtained from the broadening of the atomic lines shows a variation from 0% to 20% of He in the mixture, according to the result obtained for the electron density (Fig. 2), indicating that the OH radical is not sensitive to the changes in plasma kinetics when the He percentage in the plasma gas increases. Comparing Figs. 4 and 5, a larger dispersion is observed in  $T_g$  values from the 425.9 nm line with respect to the 603.2 nm line because of its smaller Lorentzian width, which results in a higher error in the deconvolution process. So, the 603.2 nm line should be considered to be more appropriate for the purpose of obtaining the gas temperature from its van der Waals broadening.

From Figs. 4 and 5 it could also be deduced that it is necessary to take into account the contribution of the collisions of He atoms with the atom emitters in the van der Waals expression because the  $T_g$  values are different when this contribution is taken into consideration. However, when He is added to the discharge, the plasma kinetics changes as can be observed from the decrease in electron density and the intensities of Ar atomic lines [45]. Thus, the contribution of He atoms to the van der Waals broadening of the atomic lines cannot be neglected.

## 4.2. Experiments with dielectric (1–Tetradec) as coolant

The gas temperature measurement in a plasma generated with Ar–He mixtures for He percentages over 30% was carried out using the van der Waals broadening of the atomic lines, following the method proposed in the previous section.



**Fig. 6.** Gas temperature using the 603.2 nm atomic argon line with air as the coolant (hollow triangle) and with liquid as the coolant (full triangle).

In order to verify how little the method was influenced by the cooling gas or liquid used, the gas temperature was also calculated for the interval between 0% and 30% of He in the mixture. In Fig. 6, the  $T_g$  values obtained from the 603.2 nm line are shown. The same values for this temperature can be observed whether air or dielectric liquid was used for the cooling of the discharge tube. An extrapolation to 100% of He has been also carried out. Then the  $T_g$  value for a pure He discharge is obtained, this value being approximately equal to 2200 K, which is consistent with that obtained in [54].

## 5. Conclusions

A method based on the van derWaals broadening of Ar atomic lines is proposed for the measurement of gas temperature in Ar–He microwave plasma at atmospheric pressure. The novelty of the present study has been to take into account the contribution of the helium atom collisions on the van derWaals broadening of the Ar atomic lines in Ar–He mixtures. Different atomic lines of argon have been utilized but only the 603.2 nm line can be considered appropriate for this purpose.

The method for the gas temperature determination in pure argon plasma from the van der Waals broadening of Ar I 522.1, 549.6 and 603.2 nm lines [37] is not suitable for Ar–He plasma at atmospheric pressure, considered in this work. The method proposed here, which does not use the variation of Lorentz width along plasma column, and the line Ar I 603.2 nm provide such possibility.

In this way, different Ar–He mixtures with He proportions ranging from 0 to 50% have been used as plasma gas. Gas temperature values from the Ar atomic lines have been compared to those obtained from the ro-vibrational spectra of the OH radical. The results have shown that the OH radical is not a thermometric species sensitive to the changes in the plasma kinetics when He is added to Ar gas.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

This work was subsidised by the Ministry of Science and Technology (Spain) within the framework of the project no. ENE2005-00314, and by the Ministry of Science of Serbia through project 146001.



## REFERENCES

- [1] A. Ricard, J. Tétreault, J. Hubert, Nitrogen atom recombination in high pressure Ar–N<sub>2</sub> flowing post-discharge, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 24 (1991) 1115–1123.
- [2] G. Callede, J. Deschamps, J.L. Godart, A. Ricard, Active nitrogen atoms in an atmospheric pressure flowing Ar–N<sub>2</sub> microwave discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24 (1991) 909–914.
- [3] M.A. Naveed, A. Qayyum, S. Ali, M. Zakauallah, Effects of helium gas mixing on the production of active species in nitrogen plasma, *Phys. Lett. A* 359 (2006) 499–503.
- [4] N. Philip, B. Saoudi, M. Crevier, M. Moisan, J. Barbeau, J. Pelletier, The respective roles of UV photons and oxygen atoms in plasma sterilization at reduced gas pressure: the case of N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> mixtures, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30 (2002) 1429–1436.
- [5] M. Moisan, J. Barbeau, J. Pelletier, Plasma sterilization — methods and mechanisms, *Le vide, Sci. Tech. Appl.* 299 (2001) 15–28.
- [6] M. Moisan, J. Barbeau, M.C. Crevier, J. Pelletier, N. Philip, B. Saoudi, Plasma sterilization. Methods and mechanisms, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 349–358.
- [7] A. Sharma, A. Pruden, Z.Q. Yu, G.J. Collings, Bacterial inactivation in open air by the afterglow plume emitted from a grounded hollow slot electrode, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 339–344.
- [8] H.W. Herrmann, I. Henins, J. Park, G.S. Selwyn, Decontamination of chemical and biological warfare agents using an Atmospheric Pressure Plasma Jet, *Phys. Plasmas* 6 (1999) 2284–2289.
- [9] M. Loaroussi, Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric pressure plasmas: review, analysis, and prospects, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30 (2002) 1409–1415.
- [10] K. Becker, A. Koutsospyros, S.M. Yin, C. Christodoulatos, N. Abramzon, J.C. Joauqin, G. Brelles-Marino, Environmental and biological applications of microplasmas, *Plasma Phys. Control. Fusion.* B 47 (2005) 513–523.
- [11] A. Montaser, in: A. Montaser, D.W. Golightly (Eds.), *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd ed., VCH, New York, 1992.
- [12] K. Wagatsuma, Emission characteristics of mixed gas plasmas in low-pressure glow discharges, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 465–486.
- [13] F. Sun, R.E. Sturgeon, Furnace atomization plasma emission spectrometry with He/Ar mixed gas plasmas, *Spectrochim. Acta B* 54 (1999) 2121–2141.
- [14] E.H. Evans, J.J. Giglio, T.M. Castillano, J.A. Caruso, *Inductively Coupled Plasma Sources for Mass Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [15] C. Engelhard, C. George, Y. Chan, G. Gamez, W. Buscher, G.M. Hieftje, Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 619–629.
- [16] C.M. Ferreira, M. Moisan, *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, Plenum, New York, 1993.
- [17] M.D. Calzada, M.C. Quintero, A. Gamero, J. Cotrino, E. Sanchez-Uría, A. Sanz Medel, Determination of bromide by low-power surfatron microwave induced plasma after bromine continuous generation, *Talanta* 39 (1992) 341–347.

- [18] E.H. Evans, J.A. Caruso, R.D. Satzger, Evaluation of a tantalum-tip electrothermal vaporization sample introduction device for microwave-induced plasma mass-spectrometry and atomic emission-spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 45 (1991) 1478–1484.
- [19] K.C. Tran, U. Lauzon, R. Sing, H. Hubert, Non-metal atomic emission spectrometry in helium surface-wave sustained plasmas at 40 and 2450 MHz, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 507–513.
- [20] K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Emission spectroscopic studies of Grimm-type glow-discharge plasma with argon helium gas-mixtures, *Spectrochim. Acta B* 42 (1987) 523–531.
- [21] S.J. Christopher, M.L. Harstein, R.K. Marcus, M. Belkin, J.A. Caruso, Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source. Part I: Optical emission, sputtering and electrical characteristics, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1181–1196.
- [22] M. Belkin, J.A. Caruso, S.J. Christopher, R.K. Marcus, Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source. Part II: Langmuir probe and emission intensity studies for Al, Cu and Macor samples, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1197–1208.
- [23] N.M. Sesi, A. Mackenzie, E. Shanks, P. Young, G.M. Hieftje, Fundamental studies of mixed-gas inductively-coupled plasmas, *Spectrochim. Acta B* 49 (1994) 1259–1282.
- [24] P. Brassem, F.J.M.J. Maessen, L. De Galan, Excitation conditions in a mixed-gas low-pressure microwave induced plasma, *Spectrochim. Acta B* 31 (1976) 537–545.
- [25] S. Saada, E. Bloyet, C. Dervisevic, C. Laporte, Etude d'une decharge microonde dans les melanges Argon/Helium, Internal report, 1983.
- [26] J. Berndt, K.M. Makasheva, H. Schlüter, A. Shivarova, Wave-sustained discharges in helium-argon gas mixtures, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6461–6470.
- [27] R. Álvarez, A. Rodero, M.C. Quintero, S.J. Rubio, Radial study of atomic and ionic argon species in the helium-argon microwave plasma produced by the axial injection torch, *Acta Phys. Slovaca* 54 (2004) 105–113.
- [28] J. Aubreton, M.F. Elchinger, V. Rat, P. Fauchais, Two-temperature transport coefficients in argon-helium thermal plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 34–41.
- [29] A.B. Murphy, Thermal plasmas in gas mixtures, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) R151–R173.
- [30] I. Koleva, A. Shivarova, K. Makasheva, H. Schlüter, On line-ratio analysis for helium argon microwave discharges, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 043302.
- [31] M. Christova, E. Castaños-Martínez, M.D. Calzada, Y. Kabouzi, J.M. Luque, M. Moisan, Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 1032–1037.
- [32] M.C. García, C. Yubero, M.D. Calzada, M.P. Martínez-Jiménez, Spectroscopic characterization of two different microwave (2.45 GHz) induced argon plasmas at atmospheric pressure, *Appl. Spectrosc.* 59 (2005) 519–528.
- [33] B.A. Cruden, M.V.V.S. Rao, S.P. Sharma, M. Meyyappan, Neutral gas temperature estimates in an inductively coupled CF<sub>4</sub> plasma by fitting diatomic emission spectra, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8955–8964.

- [34] G. Lombardi, F. Bénédic, F. Mohasseb, K. Hassouni, A. Gicquel, Determination of gas temperature and C-2 absolute density in Ar/H-2/CH<sub>4</sub> microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C-2 Mulliken system, *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 (2004) 375–386.
- [35] L. Christova, M. Christova, V. Gagov, I. Koleva, A. Shivarova, Procedure for spectroscopy diagnostics of nonstationary discharges at elevated pressure, *J. Tech. Phys. (Warsaw)* 40 (1) (1999) 411–416.
- [36] M. Christova, V. Gagov, I. Koleva, Analysis of the profiles of the argon 696.5 nm spectral line excited in non-stationary wave-guided discharges, *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 815–822.
- [37] C. Yubero, M.S. Dimitrijević, M.C. García, M.D. Calzada, Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 169–176.
- [38] J. Wawrzynski, J. Wolnikowski, Pressure effects on some Argon spectral-lines belonging to the 3p<sup>5</sup>4p–3p<sup>5</sup> nd ( $n=5-7$ ) transitions, *Phys. Scr.* 22 (1986) 113–116.
- [39] A. Bielski, J. Pospieszny, J. Szudy, R.S. Trawinski, J. Wolnikowski, Low-pressure broadening and shift of 3p<sup>5</sup>4s-3p<sup>5</sup> np ( $n=4, 5, 6$ ) argon spectral lines perturbed by He, Ne, Ar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 23 (1990) 2003–2012.
- [40] J. Wolnikowski, A. Bielski, R.X. Trawinski, J. Szudy, Interpretation of low-pressure broadening and shift in the Argon spectrum, *Phys. Scr.* 47 (1993) 186–191.
- [41] M. Findeisen, T. Grycuk, A. Brielski, J. Szudy, On the role of Maxwellian averaging in the interpretation of pressure broadening and shift of spectral-lines, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20 (1987) 5997–6003.
- [42] W.R. Hindmarsh, A.D. Petford, G. Smith, Lectures at the Winter College on Atoms, Molecules and Lasers, Trieste, IAEA, Vienna, 1973, p. 133.
- [43] C.W. Allen, *Astrophysical Quantities*, 3rd ed Athlone Press, New York, 1973.
- [44] M. Moisan, E. Etermandi, J.C. Rostaing, *Fr. Pat. Specif.* 2 (1998) 762.
- [45] J. Muñoz, M.D. Calzada, Experimental research on surface wave Ar–He discharges at atmospheric pressure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 135203 (1–9).
- [46] J. Martínez-Aguilar, E. Castaños-Martínez, M.C. García, M.D. Calzada, Influence of the gas flow rate on the column length and the electron density in an argon surface wave sustained discharge at atmospheric pressure, *ICPIG Conference Proceeding 2007*, Institute of Plasma Physics AS CR, v.v.i., Prague, 2007, p. 111.
- [47] M.A. Gigosos, V. Cardeñoso, New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 4795–4838.
- [48] J. Mermet, Inductively coupled plasma emission spectroscopy, in: P.W.J.M. Boumans (Ed.), *Part II: Applications and Fundamentals*, Wiley-Interscience, New York, 1987, Chap. 10.
- [49] M.D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, A. Sola, Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 46–55.
- [50] J.M. Luque, M.D. Calzada, M. Sáez, Experimental research into the influence of ion dynamics when measuring the electron density from the Stark broadening of the H-alpha and H-beta lines, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36 (2003) 1573–1584.

- [51] S. Djurović, Z. Mijatović, R. Kobilarov, N. Konjević, Stark width and shift temperature dependence of the Ar I 425.9 nm line, *JQSRT* 57 (1996) 695–701.
- [52] N. Konjević, Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines; present status and applications, *Phys. Rep.* 316 (1999) 339–401.
- [53] H.R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, London, 1974.
- [54] Y. Kabouzi, M.D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran, C. Trassy, Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure, *J Appl. Phys.* 91 (2002) 1008–1019.

# Thermodynamic equilibrium in atmospheric pressure Ar–He surface wave discharges

## Abstract

Atmospheric pressure surface wave discharges generated with Ar–He mixtures with He concentrations up to 99% have been studied using spectroscopic techniques. The variation of electron density and linear power density with He concentration and along the plasma column is discussed together with the excitation temperatures derived from the Boltzmann-Plot of the excited states of Ar I and the values of the  $b_p$  parameters to derive the thermodynamic equilibrium state of the discharge. Important deviations respect to the Local Thermodynamic Equilibrium are found for He concentrations over 50% as the discharge shifts from recombining to ionizing behaviour and the variations in the discharge kinetics responsible of this changes are discussed.

## 1. Introduction

Throughout the last years, plasmas operated at atmospheric pressure have been object of increased attention due to their potential and current use in diverse applications such as metal surface nitriding [1], medical instrument sterilization [2] and chemical analysis [3–6]. A common characteristic of plasmas used in these fields is that the plasmogen gas is made up of a gas mixture.

To ensure that industrial and technological applications of plasmas are carried out with maximum effectiveness it is necessary to know the main factors (parameters) which determine the discharge ability to induce the processes (discharge kinetics) that occur during the plasma application. This ability will depend on the densities of the different plasma species and the energy available in the discharge, fundamentally in the form of the kinetic energy of the electrons (electron temperature) and the heavy particles such as atoms and ions (gas temperature). The relation between both densities and temperatures in the plasma determines the specific state of thermodynamic equilibrium in the discharge.

Particularly, in the field of sample analysis by atomic emission spectroscopy, plasmas are considered excellent excitation sources and several mechanisms have been proposed for the excitation and ionization of elements in plasmas, including Penning excitation and ionization. Among the different gases used as plasma gas, argon has been the most common in analytical spectrometry, being the energies of the metastable and excited states equal or higher than 11.5 eV. On the other hand, for helium atoms the energy of these levels is higher ( $\geq 19.8$  eV) than in the case of Ar. Therefore, the energy transferred when He excited species take part in collisions for populating the excited levels of free atoms and ions of samples is higher. However, creating and maintaining a microwave helium plasma at atmospheric pressure also requires higher powers ( $> 1$  kW). Thus, the use of Ar–He mixtures as plasma gas could be considered as an alternative to pure He plasmas in analytical spectrometry.

Discharges produced by a surface wave (SWDs) are a special type of microwave plasmas characterized by some unique features; among them, it is possible to point out that the plasma extends outside the energy coupling device and that its length varies by applying different microwave powers. This allows controlling and modifying the residence time of the sample in the plasma through the combination between the gas flow rate and the plasma length. In these discharges, the power transfer from the electromagnetic field to the plasma is expressed by the power per unit length or linear power density ( $L, W\text{ cm}^{-1}$ ) [7]. This parameter provides information about the energy transferred from the wave to the discharge [8] and can be considered to be an estimation of the energy available within it, and hence the processes (kinetics) that take place in the discharge depend on this energy. On the other hand, in atmospheric pressure SWDs generated with a pure gas, it is well known that electrons control the internal plasma kinetics (excitation/ionization) [9] and whose density shows a close relation to the  $L$  value. According to theoretical studies on SWDs [8], power linear density appears as a fundamental modeling parameter to determine the spatial structure of the plasma column.

Several authors [4,10–20] have carried out studies on discharges created with Ar–He mixtures as plasma gas, finding different behaviour for the discharges depending on the experimental devices used and the operational conditions. In this way, lower electron density is found when He is added to an Ar low pressure glow discharge (GD) [12] or microwave discharge [17], but this decrease does not occur in the case of inductively coupled plasmas (ICPs) [3].

In the case of surface wave discharges, a significant number of theoretical and experimental works have been conducted on the behaviour of this type of plasma at atmospheric pressure [9, 21–28]. However, most of them focused their attention in the case of pure gas discharges as a matter of simplicity because when more than one kind of gas is present in the discharge the complexity of both experimental measures and theoretical modelling is increased.

Recently, a paper has been published concerning the experimental research of a surface wave Ar–He plasma at atmospheric pressure [29]. In this case, the linear power density, electron density and the internal kinetics of the discharge were discussed and compared to SWDs generated with a single gas. In that study, mixtures containing up to 60% of helium in the plasma gas were considered. The results showed a decrease of the electron density when He concentrations up to 20–30% were added to the discharge; from this percentage on, electron density tended to maintain a steady value. However, the linear power density increased in the discharge when the He proportion was added to it. This opposite behaviour of  $L$  and  $n_e$  with He indicated that a part of the increment of the energy transferred to the discharge in the case of Ar–He mixtures was not being used in the ionization processes in the plasma.

In this paper, we have made a deeper study of surface wave plasmas generated with mixtures of Ar–He up to 99% of He in the plasma gas, taking as starting point the results found in our previous work [29]. In this way, we have obtained the axial profiles of the values of the plasma parameters (electron density, gas temperature and excited level populations) and the thermodynamic equilibrium degree and its variation along the plasma column was also analyzed.

This paper has been organized as follows. The next section briefly describes the possible deviations from thermodynamic equilibrium state for laboratory plasmas. In Section 3 the experimental device used to create the discharges and the optical detection system for emission spectroscopy measurements are described. In Section 4, experimental results are presented and the equilibrium of the discharge is discussed. Finally, the conclusions are shown in Section 5.

## 2. Thermodynamic equilibrium

Thermodynamic equilibrium (TE) in plasmas requires every microscopic process to be balanced with its reversal process. This so called Detailed Balance Principle controls

**Table 1** Types of Microscopic balances taking place in a system under thermodynamic equilibrium. The symbols  $A$  and  $B$  refer to particles in general while  $A(p)$  refers to an atom in the energy level  $p$ .  $E$  denotes the kinetic energy of the particles while  $E_{pq}$  is the energy required to bring a neutral atom from state  $p$  to state  $q$  and  $E_{ip}$  is the ionization potential of the atom in level  $p$ .

Balance		Distribution function
$A + B \leftrightarrow A + B$ Kinetic energy exchange and conservation	Maxwell	$f(v) \propto \exp(-mv^2/2kT_k)$
$A(p) + B + (E_{pq}) \leftrightarrow A(q) + B$ Deexcitation $\leftrightarrow$ Excitation	Boltzmann	$f(E_{pq}) \propto \exp(-E_{pq}/kT_{exc})$
$A(p) + B + (E_{iq}) \leftrightarrow A^+ + B + e^-$ Recombination $\leftrightarrow$ Ionization	Saha	$f(E_{ip}) \propto \frac{n}{2} \frac{h^3}{(2\pi m_e kT_s)^{3/2}} \exp(-E_{ip}/kT_s)$
$A(p) \leftrightarrow A(q) + h\nu_{pq}$ Absortion $\leftrightarrow$ Spontaneous emission	Planck	$f(v) \propto [-1 + \exp(-h\nu/kT_{rad})]^{-1}$

thermodynamic equilibrium through the four elementary processes listed in Table 1. In equilibrium conditions the temperatures characterizing all of these processes are equal to the equilibrium temperature.

In laboratory plasmas it is usual the situation where radiation is not totally reabsorbed and escapes from the discharge. Thus, Planck equilibrium is no longer verified. However, if the energy lost from radiation is small compared to the energy being exchanged by both elastic and inelastic processes, then the former ones can still be in equilibrium, giving rise to Local Thermodynamic Equilibrium (LTE) characterized by the following relation between the temperatures:  $T_{rad} \neq T_e = T_h = T_{exc} = T_s$ , where  $T_{rad}$  is the radiation temperature,  $T_e$  and  $T_h$  the kinetic temperatures of electron and heavy particles,  $T_{exc}$  the excitation temperature and  $T_s$  the Saha temperature, respectively.

In high frequency plasmas the energy supplied to the discharge is transferred from the electromagnetic field to the plasma electrons that redistribute it among the rest of plasma particles. Inefficient energy transfer between electrons and heavy particles can lead to a further deviation from TE. This energy decoupling between electrons and heavy particles is characteristic of the so called two-temperature plasmas ( $2T$ -plasmas), where two different temperatures are needed to describe the kinetic (Maxwell) distributions of heavy particles and electrons, and it is possible to write  $T_{rad} \neq T_h \neq T_e = T_{exc} = T_s$ . Besides, in this case, if the degree of ionization is high enough the electrons can still control the excitation equilibrium among the excited levels (Boltzmann Balance)

$$A_p + e^- \leftrightarrow A_q + e^- \quad (p < q) \quad (1)$$



and the equilibrium between the ionization and volume recombination given by Saha balance



Then,  $T_s$  can still be identified with  $T_e$  ( $T_s = T_e$ ) provided that the kinetics of heavy particles is negligible in this balance process. However, even if the electron density is high, electrons can still control the excitation processes for a certain group of levels of the Atomic State Distribution Function (ASDF) and the plasma is said to be in partial Local Saha Equilibrium (pLSE); the term pLSE qualify the relation  $T_s = T_{exc} = T_e$ . Consequently, two regions in the atomic energy system can be observed, one at the top where the Saha balance (2) is conserved and the level populations are given by

$$n_p^s = \frac{h^3}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} \frac{g_p n_e^2}{2g^+} \exp\left(\frac{E_{ip}}{k T_e}\right) \quad (3)$$

being  $n_p^s$  the Saha density of excited atoms in level with an effective quantum number  $p$  and  $g_p$  its statistical weight,  $n_e$  the electron density,  $T_e$  the electron temperature, and  $E_{ip}$  the ionization potential of the atom in level characterized by the effective quantum number  $p$ ; which can be derived from  $p = Z(E_H/E_{ip})^{1/2}$ , where  $Z$  is the core charge of the atom and  $E_H$  is the ionization energy of the hydrogen atom. The other region corresponds at the bottom where elementary balances are controlled not only by electron excitation/deexcitation but also by other processes like radiative decay and diffusion. Then, the levels are underpopulated (*recombining* plasma) or overpopulated (*ionizing* plasma) in comparison of their populations with those expected from Saha equilibrium.

To characterize readily the type (*ionizing* or *recombining*) and the thermodynamic equilibrium degree  $b_p$  parameter is used, which is defined as [21]

$$b_p = n_p / n_p^s = \eta_p / \eta_p^s \quad (4)$$

where the density  $n_p$  of excited atoms with an effective principal quantum number  $p$  is normalized to the Saha equilibrium density  $n_p^s$ . In the third member of expression (4),  $\eta_p$  is the density per statistical weight  $g_p$  [ $\eta_p = n_p / g_p$ ] which is the number density of a state. Thus, the case of ionizing and recombining plasmas depend on whether  $b_p > 1$  or  $b_p < 1$  for lower lying levels, respectively.

For a more detailed discussion about LTE and deviations from it Refs. [9], [21] and [30] and references therein can be consulted by the reader.

### 3. Experimental setup

Fig. 1 shows a schematic block diagram of the plasma source and the optical detection and data acquisition systems for emission spectroscopy measurements.

Microwave power was provided to the plasma by a SAIREM 12kT/t microwave (2.45 GHz) generator of 2000 W maximum power in continuous mode, equipped with a water cooled circulator to avoid power reflection damage. The power was coupled to the plasma by a *surfaguide* [31] device and two impedance matching means, ensuring that the power reflected by the applicator back to the generator is lower than 5% of the incident power.

When a SWD is generated at atmospheric pressure, for a given gas composition and microwave frequency, the formation of several plasma filaments depends, among other factors, on the containing tube radius [26]. Since measuring in filamentary discharges will lead to misinterpreting of the data, tubes having different inner (2, 4 and 5 mm) and outer (3, 5 and 6 mm) radii were used for the different He concentrations in the discharge. Moreover, given that the quartz tubes containing the discharge suffer a great damage for applied powers over 300 W [29], the discharge tube was coaxially surrounded by another quartz tube of 8.5 mm internal radius in order to avoid this problem. This external tube made up a jacket through which a dielectric liquid (1-Tetradecene) circulated cooling the discharge tube to ensure its integrity.

Several gas mixtures of high purity (99.999%) Ar and He, were used as plasma gases keeping the same total flow equal to 1 slm (standard litre per minute) in all studied mixtures. These flows were controlled by HI-TEC flow controllers (IB 31) with different maximum flow

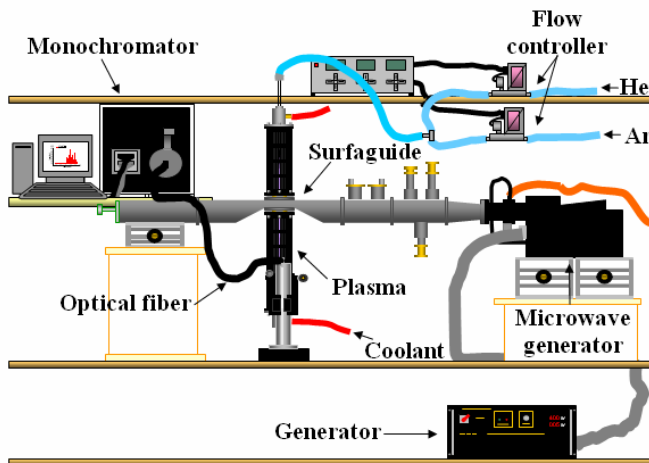
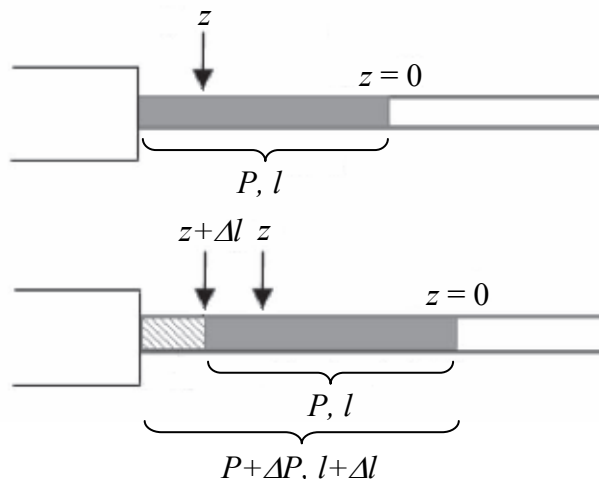


Fig. 1. Experimental Setup.

limits (0.25 and 5 slm) allowing the introduction of several gas mixtures with He concentrations ranging 0–99 %.

The radiation emitted by the plasma was collected transversally to the plasma column as a function of axial position by an optical fiber providing a field of view of  $45^\circ$ ; in this way, the section observed was approximately equal to 1 cm. Consequently, the values reported for the plasma parameters should be considered as average values for a transversal section (volume) of the plasma column associated with a specific axial position. This radiation was driven by the optical fibre to the entrance slit of a Jobin-Yvon-Horiba monochromator of 1 m of focal length, previously calibrated, and equipped with a  $2400 \text{ grooves mm}^{-1}$  holographic grating. A Hamamatsu R928P photomultiplier was used as radiation detector. In each experience, several lines arising from the ArI system were recorded. No atomic lines from He or ionic lines from Ar were detected under the experimental conditions. Additionally, spectra from  $H_\beta$  line were taken in each measure for electron density determination. Hydrogen atoms were present in the discharge due to impurities in the plasma gases (Ar and He).

In surface wave discharges, plasma column length increases with the power absorbed by the plasma. For a particular power  $P$ , plasma column length is  $l$ . When power is increased, for example from  $P$  to  $P + \Delta P$ , a new plasma column segment near the surfaguide ( $\Delta l$ ) is created and plasma column increases ( $l + \Delta l$ ). The previous plasma column ( $l$ ) is translated from the launching gap with no modifications, leaving room for created additional plasma (Fig. 2). In this way, invariance of plasma parameters (densities and temperatures) at a given axial distance



**Fig. 2.** Eschematic view of the equivalent columns in a SWD.

measured from the end of plasma column is provided [32] and origin  $z = 0$  is located at this point. This feature of SWDs was experimentally found by Calzada *et al.* [21] and Jasiński *et al.* [33] for this type of plasma at atmospheric pressure by using Ar as plasma gas and by Sainz *et al.* [27] for Ne plasma. So, this feature can be extended to plasma generated by using other gases or gas mixtures. Using this characteristic of the surface wave discharge, the optical fiber was placed at 2 cm from the surfaguide gap, and the increase of the power applied allowed us to register the radiation emitted by the plasma at different  $z$  positions along the plasma columns.

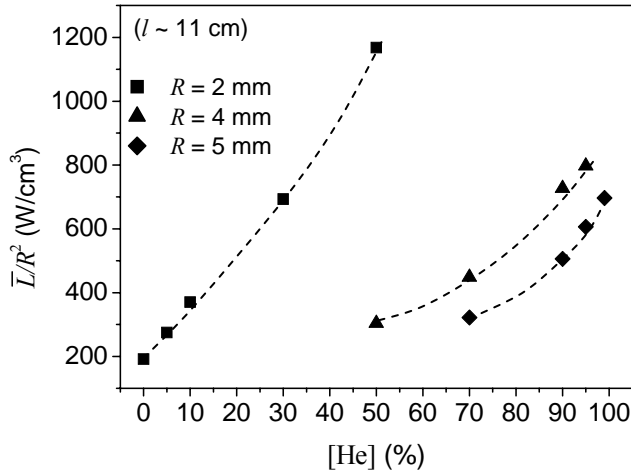
## 4. Results and discussion

### 4.1. Plasma parameters and linear power density

#### 4.1.1. Linear power density and electron density

When a surfaguide is used as energy coupler device to the plasma, microwave power supplied by the generator is divided into two equal values and launched by this device to both sides of it. In this way, the plasma is extended to both sides of the surfaguide and direct and inverse columns appear. The *direct column* (DC) is considered that one where the gas flux and the propagation of the wave take place in the same sense, contrarily to what happens in the *inverse column* (IC). Then,  $l$  is equal to the sum of lengths of both the direct and inverse columns and the plasma part located in the launching gap (about 1 cm). In plasmas generated at low pressure, the two columns have the same lengths [34–35]. However, at atmospheric pressure, when the flow used to generate the discharge increases its value, a difference between the lengths of direct and inverse columns is observed; this difference also increasing with the flow value. In surface wave discharges generated with Ar gas, a decrease of the inverse column length is experimentally observed when the gas flow grows from 0.25 to 20.00 L/min [36]. This decrease is ascribed to the convection in flux in the direction of the gas exit [37]. These results can be extended to our experiences in Ar–He discharges. Under our experimental conditions where flow was kept constant at 1 slm in all cases, a constant difference of about 1 cm in the lengths of both direct and inverse columns was detected for He concentrations up to 99%.

As mentioned, in Section 1, linear power density ( $L$ ) is a parameter that provides information about the energy available in the discharge. From an experimental point of view, an approximation to the  $L$  value in surface wave discharges can be obtained from the ratio between the absorbed power ( $P_{abs}$ ) and the plasma column length ( $l$ ) [22]. Thus, the  $L$  value calculated in this way should be considered as average value for the plasma column ( $\bar{L}$ ). However, since  $L$  is a function of the radius ( $R$ ) (see e.g. expression (2.1) in Ref. [8]), comparison of  $\bar{L}$  for discharges contained in tubes with different radii requires the calculation of  $\bar{L}/R^2$  ( $\text{W cm}^{-3}$ ). Fig. 3 shows the  $\bar{L}/R^2$  values calculated for a given column length.



**Fig. 3.** Variation of  $\bar{L}/R^2$  with the He content in the discharge for given plasma column length. Lines are plotted as visual aids.

To determine the electron density value Stark broadening of the Balmer series  $H_\beta$  (486.13 nm) [38] line was used. This line is one of the most commonly utilized for this purpose because its broadening shows a very slight dependence on electron temperature and the effect of ion dynamics on its profile can be considered negligible [39]. Besides, the tables and the expressions related to the Stark broadening available in the literature for this line are very accurate [38,39].

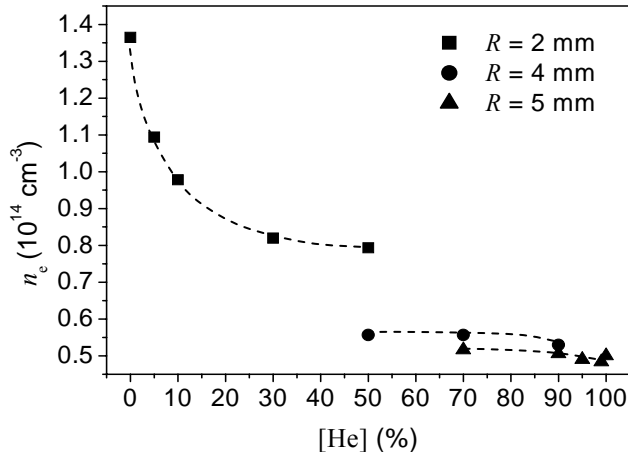
Under our experimental conditions of pressure, the spectral line profiles can be approximated to a Voigt function stemming from the convolution between a Gaussian and a Lorentzian profile. The Lorentzian width of the profile corresponds to the contribution of the Stark and the van der Waals broadenings and the Gaussian width to the contribution of the instrumental and Doppler broadenings. Both widths, Lorentzian and Gaussian, were separated using a commercial process of deconvolution which is based on the Levenberg–Marquardt non-linear algorithm for minimum squares. In our case, the Lorentzian width of the  $H_\beta$  profile was ascribed to the Stark effect [40,41].

The variation of the electron density with the He concentration in the plasma gas for a given  $z$  position appears depicted in Fig. 4. In it, the electron density value obtained for a pure He plasma generated under similar conditions to those studied in this work [28] is included for comparison purposes.

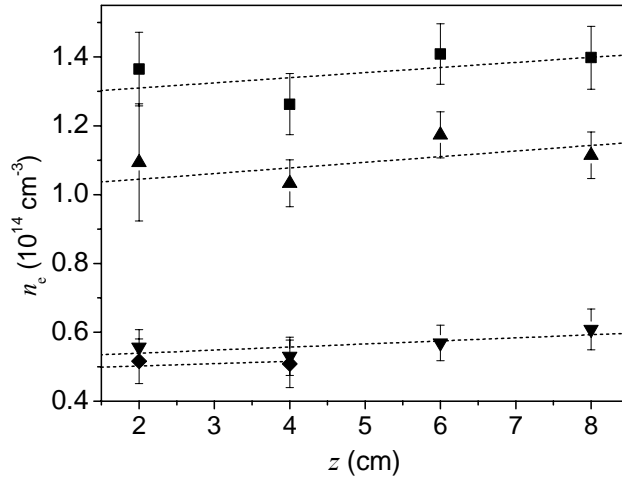
In spite of the higher powers required to sustain Ar–He discharges as the He proportion increases, a quick decrease in the electron density is observed when the He concentration increases, even in small amounts, and the electron density tends to keep its value constant from 30% up to 70% of He proportion regardless of the discharge tube. However, for He concentrations above 70% a slow decrease can be observed up to the value corresponding to pure He plasma. These results are in agreement with those previously reported in [29].

The results in Fig. 4 can be analyzed together with those seen in the preceding section for the linear power density (Fig. 3). In first place, the breaks in the lines plotted as visual aids in Fig. 4 can be readily explained if the dependence  $\bar{L}/R^2$  on the tube radius is taken into account. Thus, even if the He concentration is kept constant, using a tube with a larger radius to contain the discharge leads a quick drop in the  $\bar{L}/R^2$  parameter and thus to a lower electron density.

In addition to this, just as the  $L$  parameter is defined, an increase in its value should involve an increase in the electron density, as it is known to happen in atmospheric pressure Ar discharges [9]. However, in the case of Ar–He discharges, as the He concentration in the discharge is increased keeping the same tube radius, a different behaviour is shown. Though, Ar–He discharges exhibit increasing  $\bar{L}/R^2$  values as the He concentration is increased in the discharge, the electron density decreases or tends to remain constant for He concentrations ranging from 0% to 50% and above 50%, respectively. This leads us to think that as the He concentration increases a part of the additional energy in the discharge is not being used in ionization processes. This fact will be discussed in more detail in Section 4.2.



**Fig. 4.** Variation of the electron density with He concentration in the discharge. Lines are plotted as visual aids.



**Fig. 5.** Axial profile of the electron density calculated for several experimental conditions (■:  $[He] = 0\%$ ,  $R = 2$  mm; ▲:  $[He] = 5\%$ ,  $R = 2$  mm; ▼:  $[He] = 50\%$ ,  $R = 4$  mm; ◆:  $[He] = 70\%$ ,  $R = 5$  mm).

In Fig. 5 axial profiles of the electron density along the plasma columns for different He concentrations are shown. According to these results, electron density seems to remain constant as we move towards the wave launcher (higher  $z$  values), though in SWDs the value of this parameter is supposed to increase linearly with  $z$ . This anomalous behaviour has been previously reported in other studies [26–27] and can be attributed to two factors: a) the radial shifting of the emission maximum of  $H_{\beta}$  line when the radius of the tube containing the discharge is sufficiently large leads to an underestimation of electron density being these results considered as averages for the transversal section at a given  $z$  position [26] and b) the inverse dependence of the slope of the axial profile on the discharge tube radius. This effect has been experimentally reported for an atmospheric pressure Ne discharge [27] resulting in a flatter electron density axial profile for higher tube radii.

#### 4.1.2. Gas temperature

The gas temperature in plasmas is usually measured from the analysis of the rotational spectra for molecular species present in the discharge, such as the OH species [30, 42],  $N_2^+$  [43], CN [44] or  $C_2$  [45]. These species stem from the water traces present as impurities in the carrier gas (OH) or when the plasma is in contact with the air impurities ( $N_2^+$ , CN and  $C_2$ ). However, for microwave plasmas, it is not always easy to detect the molecular species. In such cases, the gas temperature can be determined from the Doppler or the van der Waals broadenings of emitted atomic spectral lines, which are related to the plasma gas temperature.

As was previously stated in Section 3, a flowing dielectric coating was used to cool the quartz tube containing the discharge in order to avoid damage due to the high power required to create and maintain the plasma. This dielectric liquid utilized in the experiments absorbs the ultraviolet part of the spectrum where some molecular bands appear, particularly the OH radical. On the other hand, the  $N_2^+$  molecular band could only be detected when He was present in concentrations above 70% and even in this case its intensity was too weak to be used to properly diagnose the gas temperature.

Recently, in [46] a method was proposed for the determination of the gas temperature from the van der Waals broadening of the argon atomic lines in atmospheric pressure surface wave discharges generated with Ar-He mixtures. The van der Waals broadening is produced by the dipolar interaction between an excited atom (the emitter) and the dipole induced by it over a neutral perturbing atom in the ground state, argon and helium atoms as neutral perturbers in Ar-He plasmas. In this work the 603.2 nm argon line was proposed as the better fitted to be used for this purpose. For Ar-He mixed gas discharges, the equation relating the van der Waals broadening of the 603.2 nm argon atomic line and the gas temperature can be written in the following way

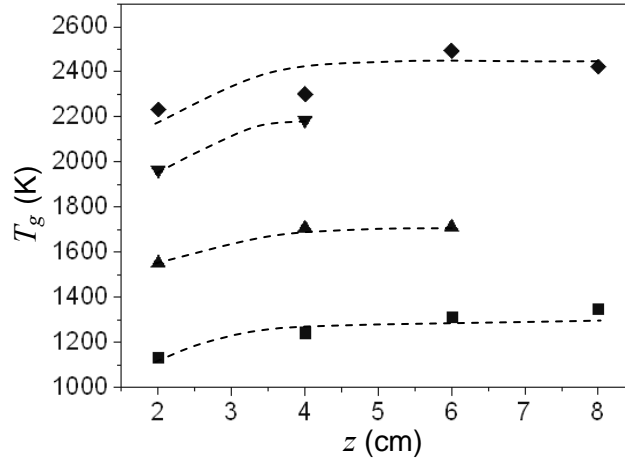
$$w_w(603.2 \text{ nm}) = \chi_{Ar} \frac{4.217}{T_g^{0.7}} + \chi_{He} \frac{3.019}{T_g^{0.7}} \quad (5)$$

In this expression  $w_w$  is the van der Waals broadening in nm,  $\chi_{Ar}$  and  $\chi_{He}$  the volume fraction of Ar and He, respectively, and  $T_g$  the gas temperature (in K). The constants, in this expression, include the spectral characteristics of this line, the Boltzmann constant, the polarizability of the neutral perturbers (Ar and He) and the pressure conditions (atmospheric pressure, 1 atm). A more detailed description can be found at Ref. [46] and references therein are suggested.

The axial distribution of the gas temperature for discharges generated with different Ar-He mixtures is shown in Fig. 6. Gas temperature exhibits a flat axial profile along the column length, while in positions close to the end of the plasma column ( $z = 2$  cm), it can be seen that the temperature is typically 100 – 200 K lower than in the rest of the column, as it is known to happen in pure Ar surface wave discharges [42].

In pure Ar discharges, the gas temperature is around 1200 K [21]. Considering that electron temperatures range from 5000 to 20000 K in pure Ar [21] and He [26, 28] discharges respectively, higher values of  $T_g$  could be expected in He than in Ar. Besides, the smaller mass of He atoms, which increases the effectiveness of energy transfer in electron-heavy particle





**Fig. 6.** Axial profile of the gas temperature calculated for several experimental conditions (■:  $[He] = 0\%$ ,  $R = 2$  mm; ▲:  $[He] = 10\%$ ,  $R = 2$  mm; ▼:  $[He] = 50\%$ ,  $R = 4$  mm; ◆:  $[He] = 70\%$ ,  $R = 5$  mm).

interactions, might induce a significant increase of  $T_g$  when He is added to the discharge. But, this qualitative statement has to be weighted by the number of collisions, which depends on the cross-section for momentum transfer and electron density. The electron density value decreases when He proportion is increased in the plasma gas mixture. Thus, the number of collisions between electrons and heavy particles tend to decrease with He in the plasma gas, resulting in a lower transference of energy than expected and consequently the gas temperature value too. In this way, values of gas temperature for the studied mixtures around 2000 – 2400 K according to what is found in [46] and being similar to those found in pure He discharges [26, 28].

## 4.2. Kinetics and thermodynamic equilibrium degree

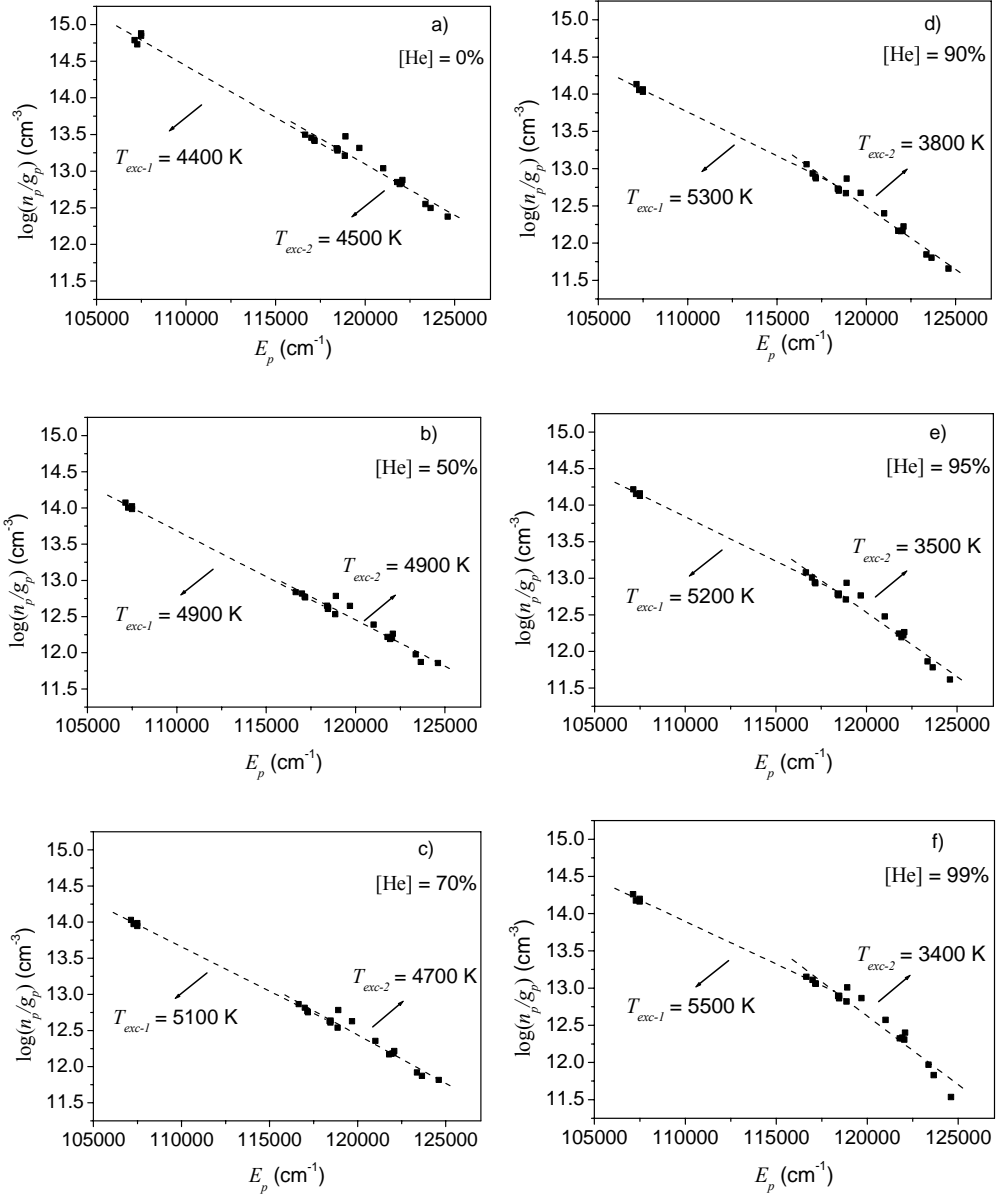
### 4.2.1. Boltzmann-plots and excitation temperature

Knowledge about the thermodynamic equilibrium degree can be derived from both the Atomic State Distribution Function (ASDF), which can be considered the result of several microscopic processes occurring in the plasma, and the values of the plasma parameters (densities and temperatures).

The well-known Boltzmann-plot [21] is a representation of the ASDF and the excitation temperature (see Table 1) can be derived from the slope ( $-1/kT_{exc}$ ) of the straight line fitted to the populations of these excited levels. As it has been said before, in the Ar–He mixtures analyzed in this work, no HeI or ArII lines were registered. So, the Boltzmann-plots were depicted only for populations of ArI system.

**Table 2** Spectral lines list and characteristics of ArI used in the present study

$\lambda$ (nm)	$E_{exc}$ (eV)	$A$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$g$	Transition
425.1	14.464	0.00113	3	5p-4s
425.9	14.738	0.0415	1	5p-4s
426.6	14.529	0.00333	5	5p-4s
427.2	14.525	0.0084	3	5p-4s
430.0	14.506	0.00394	5	5p-4s
433.3	14.688	0.0060	5	5p-4s
433.5	14.687	0.00387	3	5p-4s
434.5	14.680	0.00313	3	5p-4s
518.8	15.296	0.0138	5	5d-4p
522.1	15.450	0.0092	9	7d-4p
549.6	15.331	0.0176	9	6d-4p
555.8	15.137	0.0148	5	5d-4p
560.6	15.118	0.0229	3	5d-4p
565.1	15.123	0.0333	1	5d-4p
591.2	15.003	0.0105	3	4d'-4p
603.2	15.130	0.0246	9	5d-4p
641.6	14.839	0.0121	5	6s-4p
675.3	14.742	0.0201	5	4d-4p
696.5	13.328	0.067	3	4p-4s
706.7	13.302	0.0395	5	4p-4s
714.7	13.283	0.0065	3	4p'-4s
727.3	13.328	0.0200	3	4p'-4s



**Fig. 7.** Boltzmann-plots of the ArI system for different He concentrations in the discharge.

Figs. 7(a – f) correspond to the Boltzmann–plot for He concentrations ranging from 0 to 99%. The ArI lines considered in this study and their respective spectral characteristics are shown in Table 2. Two temperatures can be derived from this representation,  $T_{exc-1}$  and  $T_{exc-2}$ . The  $T_{exc-1}$  temperature is deduced from the slope of the line fitted to the lower experimentally measured levels (4p levels) and the first states belonging to the 5p configuration, whereas the  $T_{exc-2}$  temperature is obtained from the straight line fitting the 5p and higher excited levels. It must be taken into account that  $T_{exc-2}$  can be considered equal to the electron temperature only in those cases where the levels involved in the calculation are in partial Local Thermodynamic Equilibrium as is the case of atmospheric pressure Ar SWDs [21]. However, in the case of He discharges generated under the similar conditions, even those levels close to the ionization limit are far from pLTE and thus the equality  $T_{exc} = T_e$  can not be assumed [28].

Figs. 7a and 7b correspond to the cases of a pure Ar discharge and an Ar–He discharge containing 50% He, respectively. It can be seen that in both cases  $T_{exc-1}$  and  $T_{exc-2}$  have nearly the same value, showing that Boltzmann excitation equilibrium holds throughout the whole ASDF by reactions of the same kind as (1). However, the gas temperature is lower than those values in both cases (Fig. 5) and, consequently, the discharge is not in Local Thermodynamic Equilibrium, as typically happens in SWDs [21–22, 27–28]. In this figures, a strong decrease of about one order in the population density of Ar excited states can be noticed when the He concentration in the discharge is increased from 0 to 50%. This effect, noticed also in [29], can not be explained considering only volume dilution of Ar. According to the theoretical calculations [37], an increase in the gas temperature, as happens in the plasmas under study, reduces the efficiency of dissociative recombination of the  $Ar_2^+$  molecular ions, which contribute to populate the 4s levels of ArI [25, 37]. It is known that the excitation/ionization processes in atmospheric pressure SWDs take place stepwise, taking the 4s levels as the departure [21–22, 25, 37]. Thus, the increase in the gas temperature will lead to a lower density in the 4s levels that affect the excitation/ionization chain and a lower population of the Ar excited levels and electron density value too.

On the other hand, for higher He concentrations of He in the discharge (Figs. 7c through 7f), increasing differences in the values of  $T_{exc-1}$  and  $T_{exc-2}$  appear and two different temperatures are necessary to describe the whole ASDF. This indicates larger deviations respect to the pLTE, showing that Boltzmann balance is no longer verified and thus that the excitation temperatures can not be considered equal to the electron temperature. This case will be discussed in the following section.

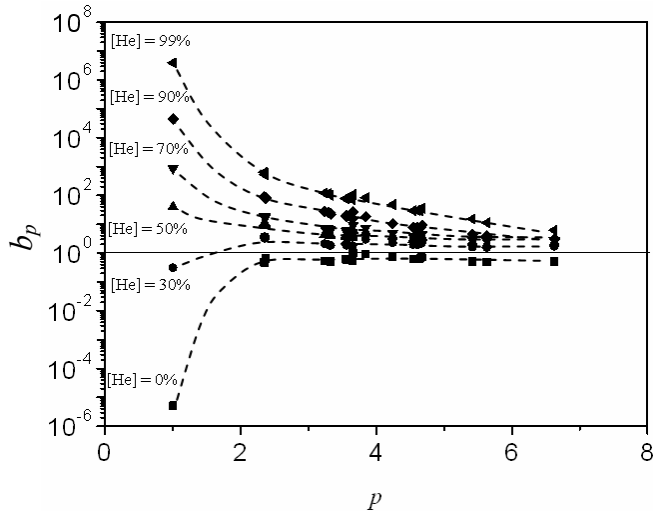
#### 4.2.2. Values of $b_p$ parameter and phase diagram

In order to measure de degree of this equilibrium departure for the discharge, the variation of the  $b_p$  parameter for each  $p$  level corresponding to the transitions of Table 2 were studied as a function of the He proportion in the plasma gas. The value of the  $b_1$  parameter (ground state) was obtained from the population of the ground level, calculated by applying the ideal gas law using the measured  $T_g$  and accounting the gas proportions for the calculations. The

electron temperatures used for the calculations of the theoretical Saha populations were estimated according to the experimental and theoretical values available for pure Ar [21] and He [28] discharges and the variation of this parameter with the He content in low pressure SWDs [16]. Despite the differences between the kinetics of low and high pressure SWDs, this assumption is allowed provided the similarities between the behaviour of the He excited populations in both cases [17] which have also been found in high pressure Ar–Ne discharges [47]. However, these values must not be considered in any case as actual values of the electron temperature, but as estimations in order to allow the calculation of the Saha equilibrium population.

The  $b_p$  parameters calculated as stated above are shown in Fig. 8. It can be seen that when the He proportion in the mixtures increases, the  $b_p$  values tend to change from a recombining situation, typical in pure Ar SWDs, to an ionizing one, similar to that exhibited by pure He SWDs. These results match those found in the Boltzmann–plot.

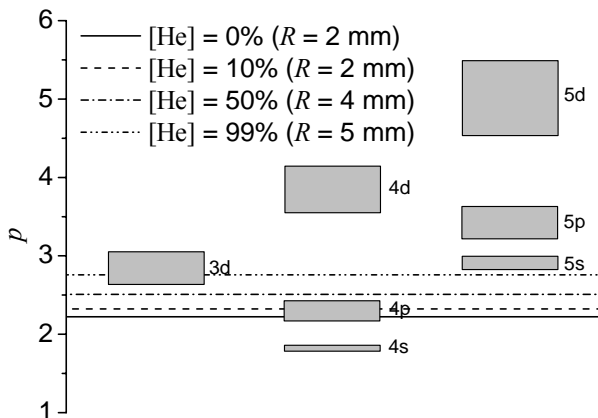
Additional information on the equilibrium state of the discharge can be also derived from the Griem’s criterion [47], which supplies the value of the quantum number  $p_G$ , so that the kinetics of those levels with effective quantum number  $p$  larger than  $p_G$  is dominated by collisional processes. On the other hand, the population of those level having effective quantum number bellow  $p_G$  is controlled mainly by radiative processes. This criterion leads to divide the atomic system into two areas (phase diagram) in which the dominant processes are different.



**Fig. 8.** Values of the  $b(p)$  parameters for several He concentrations in the discharge (■:  $[He] = 0\%$ ,  $T_e = 4500$  K; ●:  $[He] = 30\%$ ,  $T_e = 6000$  K; ▲:  $[He] = 50\%$ ,  $T_e = 7000$  K; ▼:  $[He] = 70\%$ ,  $T_e = 8000$  K; ◆:  $[He] = 90\%$ ,  $T_e = 10000$  K; ◄:  $[He] = 99\%$ ,  $T_e = 15000$  K).

In Fig. 9, the different energy levels of the ArI system are plotted together with lines depicting the  $p_G$  value calculated for the specific conditions of every discharge. The same electron temperature values were used for the calculation of  $p_G$ , while in this case the influence of this parameter compared to that of the electron density is much lower. As can be seen the  $p_G$  value increases as the concentration of He in the discharge is increased due to the decrease of the electron density. For He concentrations above 50%, this increase of  $p_G$  leads the 4p levels out of the region in which the population/depopulation kinetics is not exclusively controlled by collisional processes, so a greater departure from LTE can be expected. This result is in agreement with those shown in Figs. 8 and 9.

An interesting insight is provided by the theoretical results obtained in [48] for SWDs in Ar–Ne mixtures have. There it is shown that the presence of another rare gas with a lower ionization energy, (Ar and He, respectively, in our case) makes the spectral emission of the discharge be controlled by the atoms having the lower ionization potential. This fits well with the absence of HeI lines reported in our study. Moreover, in [48] is also shown that one of the consequences of the addition of the second gas is that the density of molecular ions of both species drastically drop and cease controlling the discharge kinetics through dissociative recombination. In this case, ambipolar diffusion will be also playing an important main role. However, this attempt to describe the kinetics of Ar–He SWDs must be verified by theoretical modelling of these discharges, taking into account the influence of Ar and He molecular ions, as well as the possible interactions with He metastable molecules [5, 14, 29].



**Fig. 9.** Phase diagram of the Ar I system. Lines depict the values of the critical level ( $p_G$ ) for each experimental condition.

## 5. Conclusions

The effects of He addition to an Ar atmospheric pressure surface wave discharges have been studied by spectroscopic techniques. The influence of the increase of the gas temperature on the efficiency of dissociative recombination appears as the responsible of the quick decrease of electron density for He concentrations lower than 30%.

The characterization of Ar I excited states using the Boltzmann-plot technique and the  $b_p$  reveals further changes in the discharge kinetics for He concentrations above 50%. From this percentage on, two different temperatures are required to fully describe the ASDF and the plasma shifts from a recombining to an ionizing behaviour. So, the lower levels of the Ar I system leave the zone of the phase diagram where the population is controlled by collisional processes with electrons.

Discharge modelling taking into account the influence of Ar and He molecular ions, interactions with He metastable molecules and ambipolar diffusions will be required to determine the influence of each process in the equilibrium deviations.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was subsidised by the Ministry of Science and Technology (Spain) within the framework of the project no. ENE2005-00314 and the FEDER funds.

**REFERENCES**

- [1] B. J. Gómez, S. P. Brühl, G. Sanchez, J. N. Feugeas and A. Ricard, The time variations of N<sub>2</sub> active species in pulsed N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dc discharges, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 1239-1242.
- [2] M. Moisan, J. Barbeau, M. C. Crevier, J. Pelletier, N. Phillip and B. Saoudi, Plasma sterilization: methods mechanisms, *Pure and Appl. Chem.* 73 (2002) 349-358.
- [3] *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, edited by A. Montaser and D. W. Golightly, 2nd edn (New York: VCH) (1992).
- [4] K. Wagatsuma, Emission characteristics of mixed gas plasmas in low-pressure glow discharges, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 465-486.
- [5] F. Sun and R. E. Sturgeon, Furnace atomization plasma emission spectrometry with He/Ar mixed gas plasmas, *Spectrochim. Acta B* 54 (1999) 2121-2141.
- [6] E. H. Evans, J. J. Giglio, T. M. Castellano and J. A. Caruso, *Inductively Coupled Plasma Sources for Mass Spectrometry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry) (1995).
- [7] Z. Zakrzewski and M. Moisan, Plasma sources using long linear microwave field applicators—main features, classification and modelling, *Plasma Sources Sci. Technol.* 4 (1995) 379-397.
- [8] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan and M. Lubanski, Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1422-1432.
- [9] M. D. Calzada, M. C. García, J. M. Luque and I. Santiago, Influence of the thermodynamic equilibrium state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 2269-2275.
- [10] K. Wagatsuma and K. Hirokawa, Emission spectroscopic studies of Grimm-type glow-discharge plasma with argon-helium gas-mixtures, *Spectrochim. Acta B* 42 (1987) 523-531.
- [11] S. J. Christopher, M. L. Harstein, R. K. Marcus, M. Belkin and J. A. Caruso, Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source: I. Optical emission, sputtering and electrical characteristics, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1181-1196.
- [12] M. Belkin, J. A. Caruso, S. J. Christopher and R. K. Marcus, Characterization of helium/argon working gas systems in a radiofrequency glow discharge atomic emission source: II. Langmuir probe and emission intensity studies for Al, Cu and Macor samples, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1197-1208.
- [13] N. M. Sesi, A. Mackenzie, E. Shanks, P. Young and G. M. Hieftje, Fundamental studies of mixed-gas inductively-couple plasmas, *Spectrochim. Acta B* 49 (1994) 1259-1282.
- [14] P. Brassem, F. J. M. J. Maessen and L. De Galan, Excitation conditions in a mixed-gas low-pressure microwave induced plasma, *Spectrochim. Acta B* 31 (1976) 537-545.
- [15] S. Saada, E. Bloyet, C. Dervisevic and C. Laporte, Etude d'une decharge microonde dans les melanges argon/helium, Internal Report, (1983).
- [16] J. Berndt, K. M. Makasheva, H. Schlüter and A. Shivarova, Wave-sustained discharges in helium-argon gas mixtures, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6461-6471.
- [17] I. Koleva, A. Shivarova, K. Makasheva and H. Schlüter, On line-ratio analysis for helium-argon microwave discharges, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) No. 043302 (8 pp).



- [18] R. Álvarez, A. Rodero, M. C. Quintero and S. J. Rubio, Radial study of atomic and ionic argon species in the helium–argon microwave plasma produced by the axial injection torch, *Acta Phys. Slovaca* 54 (2004) 105–113.
- [19] J. Aubreton, M. F. Elchinger, V. Rat and P. Fauchais, Two-temperature transport coefficients in argon–helium thermal plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 34–41.
- [20] A. B. Murphy, Thermal plasmas in gas mixtures, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) R151–R173.
- [21] M.D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, A. Sola, Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 46–55.
- [22] M.D. Calzada, M. Sáez, M.C. García, Characterization and study of the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 34–39.
- [23] M.C. García, A. Rodero, A. Sola, A. Gamero, Spectroscopic study of a stationary surface-wave sustained argon plasma column at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1733–1745.
- [24] M.C. García, A. Rodero, A. Sola, A. Gamero, Spectroscopic study of a stationary surface-wave sustained argon plasma column at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1733–1745.
- [25] A. Sáinz, J. Margot, M.C. García, M.D. Calzada, Role of dissociative recombination in the excitation kinetics of an argon microwave plasma at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) No.113305 (11 pp).
- [26] Y. Kabouzi, M.D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran, C. Trassy, Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 1008–1019.
- [27] A. Sáinz, M.C. García, Spectroscopic characterization of a neon surface-wave sustained (2.45 GHz) discharge at atmospheric pressure, *Spectrochimica Acta B* 63 (2008) 948–956
- [28] J. Muñoz, J. Margot and M. D. Calzada, Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) (accepted for publication).
- [29] J. Muñoz and M.D. Calzada, Experimental research on surface wave Ar-He discharges at atmospheric pressure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) No. 135203 (9 pp).
- [30] J.A.M. van der Mullen, Excitation equilibria in plasmas; a classification, *Phys. Rep.* 191 (1990) 109–220.
- [31] M. Moisan, E. Etemadi, and J. C. Rostaing, *French. Patent No. 2 762 748, European Patent No. EP 0 874 537 A1*, 1998.
- [32] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, ser. NATO ASI Series B, vol. 302, C. M. Ferreira and M. Moisan, Eds. New York: Plenum, 1993, ch. 5.
- [33] M. Jasiński, Z. Zakrzewski, and I. Mizeraczyk, Spectroscopic measurements of electron density in atmospheric-pressure surface wave sustained discharge in argon, *Czech. J. Phys.* 56 Suppl. B. (2006) B787–B794.
- [34] J. Martínez-Aguilar, E. Castañón-Martínez, M.C. García, M.D. Calzada, Influence of the gas flow rate on the column length and the electron density in an argon surface wave sustained

discharge at atmospheric pressure, ICPIG Conference Proceedings, Institute of Plasma Physics AS CR, v.v.i., Prague (2007)111.

[35] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel and P. Leprince, A waveguide-based launcher to sustain long plasma columns through the propagation of an electromagnetic surface wave, IEEE Trans. Plasma Sci. Ps-12 (1984) 203–214.

[36] J. Martínez-Aguilar, Caracterización Espectroscópica de un Plasma de Microondas a Presión Atmosférica, PhD Thesis. (2009) Universidad de Córdoba.

[37] E. Castaños Martínez, Y. Kabouzi, K. Makasheva and M. Moisan, Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction, Phys. Rev. E 70 (2004) No.066405 (12 pp).

[38] H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, (New York: Academic) (1974).

[39] M. A. Gigosos and V. Cardenoso, New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 29 (1996) 4795-4838.

[40] P. F. Saarinen, J. K. Kauppinen and J. A. Partanen, New method for spectral-line shape fitting and critique on the Voigt line-shape model, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 1438-1453.

[41] D. K. Buslov and N. A. Nikonenko, A priori estimation of the parameters of the method of spectral curve deconvolution, Appl. Spectrosc. 52 (1998) 613-620.

[42] M. Christova, E. Castaños-Martínez, M.D. Calzada, Y. Kabouzi, J.M. Luque, M. Moisan, Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, Appl. Spectrosc. 58 (2004) 1032–1037.

[43] M.C. García, C. Yubero, M.D. Calzada, M.P. Martínez-Jiménez, Spectroscopic characterization of two different microwave (2.45 GHz) induced argon plasmas at atmospheric pressure, Appl. Spectrosc. 59 (2005) 519–528.

[44] B.A. Cruden, M.V.V.S. Rao, S.P. Sharma, M. Meyyappan, Neutral gas temperature estimates in an inductively coupled CF<sub>4</sub> plasma by fitting diatomic emission spectra, J. Appl. Phys. 91(2002) 8955–8964.

[45] G. Lombardi, F. Bénédic, F. Mohasseb, K. Hassouni, A. Gicquel, Determination of gas temperature and C-2 absolute density in Ar/H-2/CH<sub>4</sub> microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C-2 Mulliken system, Plasma Sources Sci. Technol. 13 (2004) 375–386.

[46] J. Muñoz, M.S. Dimitrijević, C. Yubero and M.D. Calzada, Using the van der Waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon–helium microwave plasma at atmospheric pressure, Spectrochim. Acta B 64 (2009) 167–172.

[47] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, (New York: McGraw–Hill) (1964).

[48] E. Castaños-Martínez, M. Moisan and Y. Kabouzi, Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure, J Phys D: Appl Phys, 42 (2009) No.012003 (5 pp).

# Experimental study of a helium surface–wave discharge at atmospheric pressure

## Abstract

An experimental characterization of a helium surface-wave (SWD) discharge at atmospheric pressure using spectroscopic techniques is presented. Values of plasma parameters (densities and temperatures) were obtained from these techniques and the degree of thermodynamic equilibrium was shown to be that of an *ionizing* plasma. The experimental values of the plasma parameters were compared to those obtained from a theoretical model developed for the same He discharge type and to those found in the literature for other noble gases (neon and argon) SWDs also generated at atmospheric pressure. These comparisons enable to infer the main cause of departure from local thermodynamic equilibrium to processes involving He molecular ions, namely, associative ionization and dissociative recombination.

## I. Introduction

Plasmas operated at atmospheric pressure are presently the object of increased attention due to their current and potential use in different fields of science and technology, especially in spectroscopy analysis as they show excellent capability of sample atomization and excitation.<sup>1</sup> Their design is also simplified because no advanced pumping system is required at atmospheric pressure.

Historically, among different plasma sources at atmospheric pressure the inductively coupled plasma has been the most extensively used in analytical spectrometry and it is the most widely chosen method for a broad variety of elemental analysis techniques. The merits of other plasma sources should however be considered. For example, surface-wave discharges (SWDs) operated at microwave frequencies have several characteristics of interest for analytical purposes, like their stability with respect to changes in the operating conditions and the possibility to modify the residence time of the samples by varying either the gas flow or the plasma length through the power supplied to the discharge.

The analytical performances of SWDs critically depend on the excitation and ionization mechanisms taking place in the discharge, including Penning ionization and excitation, charge transfer, etc. Since the metastable and excited states of helium have a higher energy ( $\geq 19.73$  eV) than those of argon ( $\geq 11.54$  eV), helium is more efficient to populate the excited levels of free atoms and ions of the samples to be analyzed. Thus, in the field of analytical spectrometry, helium is considered as most suitable for the detection of elements with a high ionization potential such as nonmetals.

The optimization of He surface-wave plasmas for analytical purposes requires a good knowledge of the dependence of the discharge physical behaviour on the experimental conditions. Among other parameters, the knowledge of the densities and temperatures of the species are critically needed as they control the excitation and ionization processes (internal kinetics) in the plasma and establish the thermodynamic equilibrium degree of the discharge.<sup>2</sup> This statement relies on the fact that the excitation processes depend on the energy available in the discharge, in the form of the kinetic energy of electrons (electron temperature,  $T_e$ ) and of heavy particles such as atoms and ions (gas temperature,  $T_g$ ). Since this energy is transmitted to the particles of the samples by collisions, the electron density ( $n_e$ ) is an important parameter because in plasmas for which  $T_g < T_e$  the excitation kinetics of the discharge is mostly controlled by electrons. This can be either through direct electron collisions or through processes in which electrons are involved at some intermediate level. Finally, the relation between the various temperatures and densities determines the thermodynamic equilibrium state of the plasma.

In recent years, a significant number of theoretical and experimental works have been conducted on the behaviour of SWDs under atmospheric pressure.<sup>3-12</sup> Most of them focus on argon plasmas<sup>3-5</sup> and only a very few experimental studies on the characterization of surface wave neon discharge sustained at this pressure conditions are found in the literature.<sup>9,10</sup> In the

case of He plasmas, only theoretical works have been published.<sup>7,8</sup> Some experimental works, like those performed by Kabouzi *et al.*<sup>6</sup> and Kabouzi and Moisan,<sup>11</sup> studied the contraction and filamentation of argon, helium, neon and nitrogen SWDs, while ignoring the complete characterization of the discharge. On the other hand, Tran *et al.*<sup>12</sup> only investigated the influence of the microwave frequency on the capability of sample excitation.

This paper reports an exhaustive experimental characterization of a helium SWD at atmospheric pressure using spectroscopy techniques to determine the densities and temperatures in the discharge. It further investigates the degree of thermodynamic equilibrium. The results are compared to theoretical results obtained by Margot.<sup>8</sup> In Sec. II, we briefly review the conditions required to achieve local thermodynamic equilibrium in discharges. Section III describes the experimental setup used to produce the discharge as well as the experimental diagnostic techniques. The results are presented and discussed in Sec. IV. Finally, we conclude in Sec. V.

## II. LTE: a brief description

In laboratory plasmas, LTE is the closest possible state to complete thermodynamic equilibrium (TE). Therefore, a plasma in LTE can be characterized by a single temperature so-called “plasma temperature.” In this case, the Maxwell, Boltzmann and Saha balances are maintained, and ions, atoms and electrons remain at the same temperature. Moreover, the atomic state distribution function (ASDF), that is, the population of the excited levels of atomic system is described by the Saha equation

$$n_p^S = n^+ n_e \frac{g_p}{2g^+} \left( \frac{h^2}{2\pi m_e k T_e} \right)^{3/2} \exp\left( \frac{E_p}{k T_e} \right), \quad (1)$$

where  $n_p^S$  is the equilibrium population of a level characterized by its effective quantum number  $p$  defined as  $p = Z(E_H/E_p)^{1/2}$ ,  $Z$  being the core charge of the atom,  $E_H$  the ionization potential of hydrogen and  $E_p$  the ionization energy of  $p$  level. In Eq. (1),  $g_p$  is the statistical weight of level  $p$ ,  $n^+$  is the ion density in the ground state and  $g^+$  its statistical weight, and  $n_e$  and  $T_e$  are the electron density and temperature, respectively. In this case, the production of free electrons from each  $p$  level equals the destruction by three particle recombination.

LTE is far from being a natural and usual state of most laboratory plasmas. When the kinetic energy transferred between electrons and heavy particles (atoms and ions) is no longer sufficient to distribute energy evenly among them, each of these species obey a different Maxwell energy distribution. Electrons and heavy particles are therefore characterized by a different temperature, so-called electron temperature ( $T_e$ ) and gas temperature ( $T_g$ ), respectively. Thus, the plasma has two temperatures ( $2T$ -plasma), in which  $T_e > T_g$ . When the electrons cannot fully control the excitation/ionization kinetics of the ASDF, only the top levels of the atoms are populated according to Saha equation (and thus also Boltzmann). The plasma is said to be in

*partial Local Saha Equilibrium* (pLSE). In pLSE plasmas, the densities of bottom levels are controlled by improper balances<sup>13,14</sup> and can be either underpopulated or overpopulated with respect to the Saha equilibrium. The corresponding plasma is so-called *recombining* or *ionizing*, respectively.

The type of equilibrium and degree of departure from LTE can be determined by using the parameter  $b_p$  that measures the departure from equilibrium for each level  $p$  through the expression

$$b_p = \frac{n_p}{n_p^S} = \frac{n_p/g_p}{n_p^S/g_p} = \frac{\eta_p}{\eta_p^S}, \quad (2)$$

where  $n_p$  is the real (experimental) population.

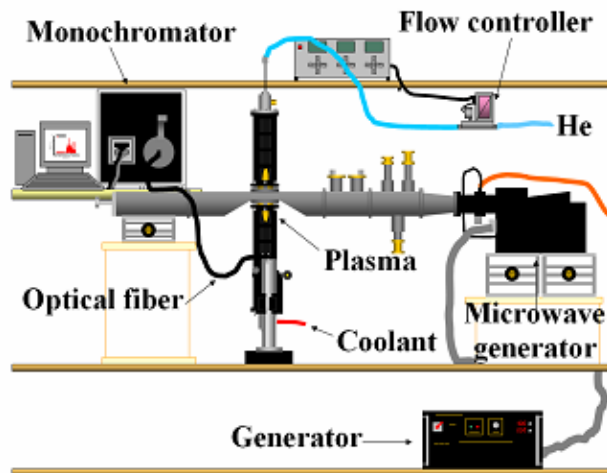
When  $b_p = 1$  for any level, including the ground level, the plasma is in LTE. When  $b_p = 1$  for upper levels only, the plasma is in pLSE. Those levels with  $b_p > 1$  are overpopulated with respect to Saha equilibrium (*ionizing plasma*) while those with  $b_p < 1$  the levels are underpopulated (*recombining plasma*).

For a more detailed discussion about LTE and other deviations from it, the reader is referred to Refs. 2, 3 and 13 and references therein.

### III. Experimental arrangement

Figure 1 shows schematically the plasma source and the optical detection and data acquisition system for emission spectroscopy measurements.

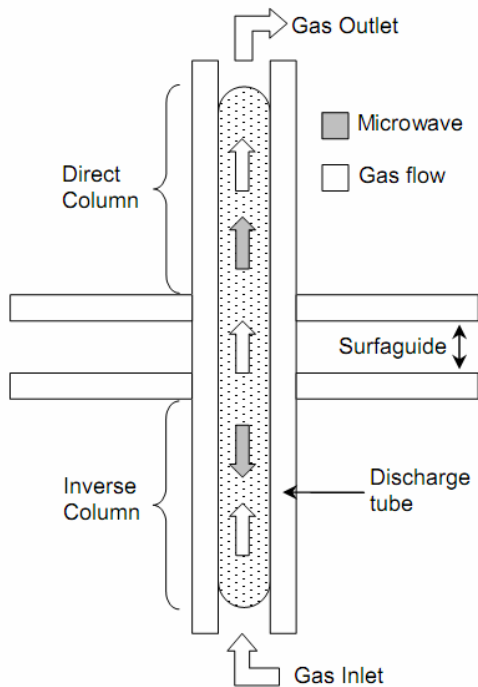
The discharge was created in a quartz tube open at one end resulting in a plasma column at atmospheric pressure. High purity He (99.999%) was used as plasma gas with a flow equal to 2 slm (standard litre per minute). This flow was controlled by a HI-TEC flow controller (IB 31) with a maximum flow limit of 5 slm. The microwave (2.45 GHz) power was supplied by a SAIREM 12kT/t microwave generator of 2000 W maximum power in continuous mode, equipped with a water cooled circulator to avoid power reflection damage. Two impedance matching means enable to make the power reflected back ( $P_r$ ) to the generator lower than 5% of the incident power ( $P_i$ ). The surface-wave launcher was a *surfaguide* device.<sup>15</sup> In general, the coupling efficiency of surface-wave launchers is very high. Therefore, we consider radiation losses sufficiently small that the power absorbed by the discharge ( $P_{abs}$ ) is equal to the difference between  $P_i$  and  $P_r$ . In our experiments, the absorbed power used to create the He plasma was 1880 W.



**FIG. 1.** *Experimental setup.*

The surfaguide launches a surface wave along the discharge tube in two way directions, creating and sustaining a plasma column that extends to both sides of it: the *direct* (upstream) *column* and an *inverse* (downstream) *column* (Fig. 2). Along the direct column the surface wave travels in the same direction than the gas flow. In contrast, for the inverse column, wave propagation and gas flow are opposite. Plasma length is the sum of direct column and inverse column lengths, as well as the length of the plasma in the wave launcher (i.e. about 1 cm). The gas flow has an important influence on the respective lengths of the direct and inverse columns. Specifically, when the gas flow is small, both columns are the same lengths.<sup>16,17</sup> However, as the flow increases, the inverse column is shortened while the direct column is not significantly influenced. The variation of the plasma column length with the gas flow was experimentally observed in an argon plasma at atmospheric pressure by Lévesque,<sup>18</sup> Czykowski *et al.*,<sup>19</sup> and Martinez-Aguilar *et al.*<sup>16</sup> In the model of SWDs at atmospheric pressure by Kabouzi *et al.*,<sup>17</sup> the shortening of the inverse column length with increasing gas flow was ascribed to the increase in convection flow in a direction opposite to wave propagation. In our case, the use of a 2 slm flow generated in a total plasma column length of 7.5 cm, including the part of the plasma column located in the waveguide, shared as 3.5 cm for the direct column and 3 cm for the inverse column.

The inner and outer radii of the discharge tube were 5 and 6 mm, respectively, and the plasma completely filled the discharge tube radially since He discharges are not contracted in contrast to Ne, Ar or Kr discharges.<sup>6</sup> In addition, while argon SWDs can be operated with only a few tens of watts ( $\approx 50$  W),<sup>3,4</sup> those generated at atmospheric pressure using gases with a high ionization potential such as He require the use of high power ( $\sim 1$ – $2$  kW).<sup>6</sup> Similar powers are



**FIG. 2.** Schematic view of the direct and inverse columns of a SWD.

required to sustain atmospheric pressure  $N_2$  discharges due to nonelastic collisions with low energy threshold. At power levels higher than 300 W, the quartz tube containing the discharge can rapidly be damaged.<sup>6,20</sup> Therefore, the discharge tube was coaxially surrounded by a second quartz tube of 17 mm internal diameter, in which a cooling dielectric liquid (1-Tetradecene) circulated to prevent thermal damage.

As mentioned above, the optical system used to record the radiation emitted by the plasma is also shown in Fig. 1. The light emitted by the discharge was collected perpendicularly to the column axis by an optical fiber connected to the entrance slit of a Czerny-Turner monochromator of 1 m focal length (Jobin-Yvon-Horiba 1000M) previously calibrated<sup>21</sup> and equipped with a 2400 grooves/mm holographic grating. A Hamamatsu R928P photomultiplier with spectral interval of 185–900 nm was used to observe HeI and  $H_{\beta}$  lines in order to measure the population of the He excited levels and the electron density; being the spectral resolution of 0.004 nm. In addition, symphony CCD (Charge Coupled Device) camera, with a spectral resolution of 0.01 nm, was utilized as detector of radiation for  $N_2^+$  (391.44 nm) used as a tracer of gas temperature. Hydrogen atoms and  $N_2^+$  ions were present as impurities in the plasma gas. A collimator was coupled to the optical fiber providing a field of view of  $0^\circ$ – $45^\circ$  and 3 mm of aperture; with such a system, radial resolution cannot be achieved and the values reported for the



quantities measured in this work should be considered as averaged over the plasma cross-section at a specific axial position.

Even though the column length increases with microwave power, a unique feature of travelling SWDs is the invariance of the plasma parameters at a given axial distance  $z$  measured from the end on the plasma column.<sup>22</sup> At atmospheric pressure, this property was experimentally verified by Calzada *et al.*<sup>3</sup> and Czyilkowski *et al.*<sup>19</sup> for argon SWDs and Sainz and García<sup>9</sup> for neon SWDs. In the present case, at 1880 W (close to the maximum allowed by the microwave generator), the length of the direct column was 3.5 cm. The radiation emitted by the plasma was recorded by positioning the detection system at a distance of 1.5 cm from the end of the direct column. The measurements were compared with those previously obtained for Ar and Ne.<sup>3,9</sup>

## IV. Results and discussion

### A. Gas temperature and electron density

We have measured the rovibrational spectra of molecules present at the trace level in the discharge. Assuming that these molecules are in equilibrium with the gas atoms, the rotational temperature ( $T_{rot}$ ) derived from the rovibrational spectra can be considered as equal to the gas temperature. This assumption is reliable for atmospheric pressure plasmas since the exchange between the translational energy of the molecules and their internal rovibrational states is very efficient.<sup>23</sup> Molecular  $N_2^+$  and OH bands were observed in the spectra. However, the intensity of the OH band was too weak to enable sensitive measurements of the rotational distribution, hence of the gas temperature. Thus, our efforts were focused on the P branch of the first negative system ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) of the  $N_2^+$  (0–0 rotational band; 391.44 nm) molecular ion, as illustrated in Fig. 3. The rotational temperature ( $\approx T_g$ ) was derived from the following relation

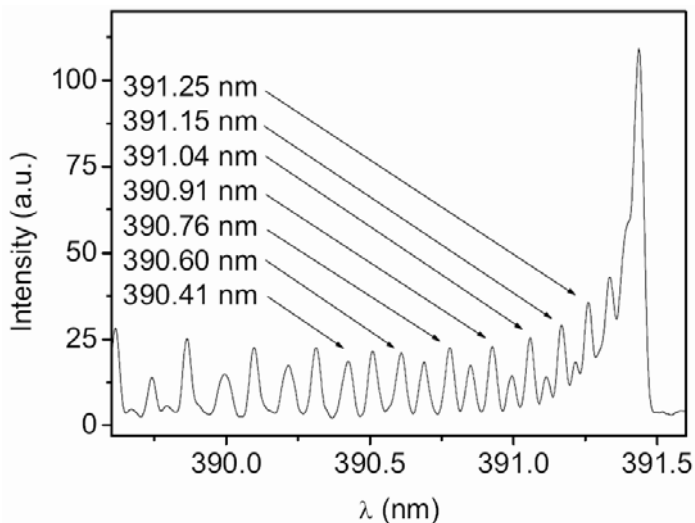
$$\log\left(\frac{I}{A}\right) = -\frac{1.296}{T_{rot}}B, \quad (3)$$

with  $I$  being the light intensity of the line. The parameters  $A$  and  $B$  corresponding to each rotational transition were taken from<sup>24</sup> and are listed in Table I. It was found that the gas temperature was equal to 2000 K with an uncertainty lower than 10%.

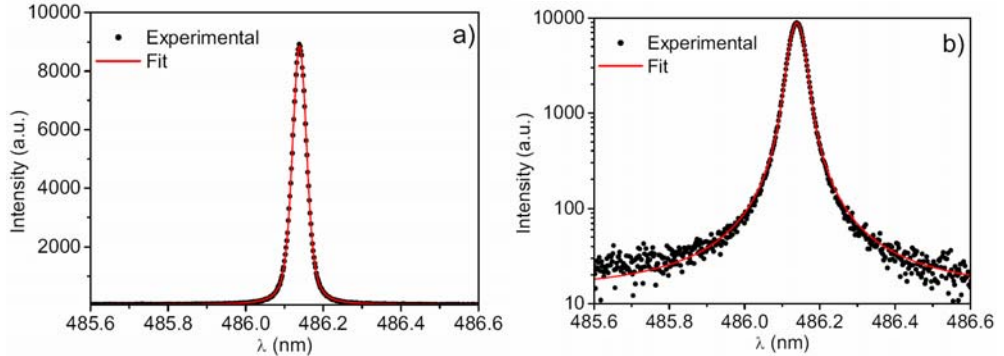
The electron density was determined from Stark broadening of the Balmer series  $H_\beta$  (486.13 nm) line.<sup>25</sup> The forbidden component of some HeI lines, particularly the 447.15 nm line was also used in some works to determine the electron density.<sup>26</sup> In the present study this method could not be utilized due to the rather low intensity of this forbidden component. In Fig. 4, a spectrum of the  $H_\beta$  line is shown. Under our experimental conditions of pressure, the spectral

**Table I.** Characteristic parameters used in  $T_g$  determination from the first negative system of the  $N_2^+$ .

$\lambda$ (nm)	<i>A</i>	<i>B</i>
391.25	44	462
391.15	48	552
391.04	52	650
390.91	56	756
390.76	60	870
390.60	64	992
390.41	68	1122


**FIG. 3.** Rovibrational band corresponding to the first negative system ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) of the  $N_2^+$  ( $0-0$  rotational band; 391.44 nm) molecular ion. Lines used for the determination of  $T_g$  are indicated.

line profiles can be approximated by a Voigt function stemming from the convolution between a Gaussian and a Lorentzian profiles. The Lorentzian width of the profile results from Stark and the van der Waals broadenings, while the Gaussian width is the combination of instrumental and Doppler broadenings. Both Lorentzian and Gaussian widths were splitted using a commercial



**FIG. 4.** Experimental profile of the Balmer series  $H_{\beta}$  line (486.13 nm) used for  $n_e$  determination (a) and logarithmic detail (b) on the fit.

deconvolution process based on the Levenberg–Marquardt non-linear algorithm. In our case, the Lorentzian width of the  $H_{\beta}$  profile was ascribed to Stark broadening. The electron density value was equal to  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  with an experimental uncertainty lower than 10%.

Our results are in agreement with those experimentally obtained by Kabouzi *et al.*<sup>6</sup> for the same discharge type (SWDs) generated with helium in similar operating conditions. Using the Stark broadening of  $H_{\beta}$  line and the OH radical band, the authors determined an electron density  $4\text{--}8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  and a gas temperature of 2200 K, respectively.

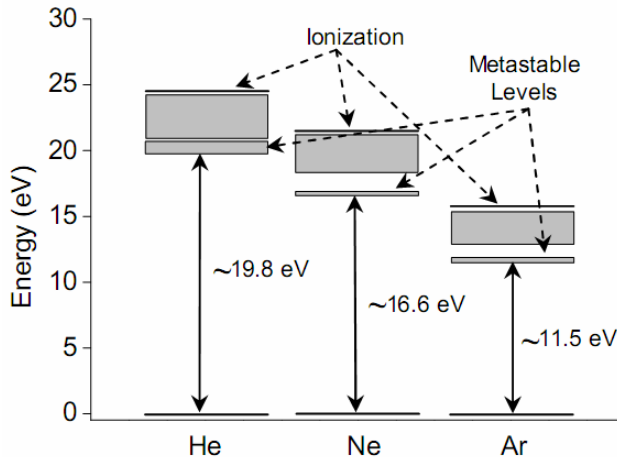
In Table II, the values of electron density and gas temperature obtained in He are compared with those reported for atmospheric pressure SWDs produced in neon and argon. As it can be seen, in helium, the electron density is one order of magnitude lower than in Ar and twice lower than in Ne. This can be explained by observing the atomic system for these various gases as shown in Fig. 5. At atmospheric pressure, the ionization process is mostly step-wise being the first excited state (metastable) the departure level. Therefore, the bottle-neck in the ionization process is related to the gap between the ground state and the first excited state. Since the energy of the first excited level is higher for helium than for neon and argon, maintaining helium plasmas require more energetic electrons, hence a less favourable power balance (i.e. the average power lost per electron is higher). This results in a lower electron density. The electron density values observed for the three gases are consequently fully consistent with the differences among the energy of the first excited levels of He, Ne and Ar.

In comparison, the difference between the neutral temperature values of Ar and He plasmas is not so important. Considering that the electron temperature for He SWDs is approximately equal to 15000–20000 K (Ref. 8) and that He is five and ten times lighter than Ne and Ar, respectively, a more efficient transfer of energy in collisions between electrons and

**Table II.** Typical gas temperature and electron density of pure Ar and He SWDs at atmospheric pressure.

Gas	$T_g$ (K)	$n_e$ ( $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )
Ar	1300 – 1400	3.1 – 6.7 <sup>a</sup>
He	2200	0.4 – 0.8 <sup>b</sup>
	2000	0.5 <sup>c</sup>
Ne	1300	1 – 2 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Reference 3. <sup>b</sup> Reference 6. <sup>c</sup> This work. <sup>d</sup> Reference 9.


**FIG. 5.** Energy levels diagram of the atomic systems of He, Ne and Ar.

heavy particles could be expected for He and, consequently, a higher gas temperature too. This qualitative statement has however to be weighted by the number of collisions, which depends on the cross-section for momentum transfer and number of electrons, that is lower in the case of He discharges.

In SWDs, power transfer from the electromagnetic field to the plasma is described by the power per unit length or linear power density ( $L$ , W/cm) (Ref. 4 and 27) that can be viewed as the amount of power available in the discharge to supply the processes (kinetics) occurring within the discharge. Since in the conditions investigated, electrons control internal plasma kinetics (excitation/ionization),<sup>2</sup> the electron density and the  $L$  value are closely interrelated.<sup>4</sup> From an experimental point of view, in a SWD, an approximation to the  $L$

**Table III.** Values of  $\bar{L}$  for He, Ne and Ar SWDs at atmospheric pressure.

Gas	He	Ne <sup>a</sup>	Ar <sup>b</sup>
$\bar{L}/R^2$ (W/cm <sup>3</sup> )	1021.6	302.2	208.3

<sup>a</sup> Reference 9. <sup>b</sup> Reference 20.

value can be obtained from the ratio between the total absorbed power ( $P_{\text{abs}}$ ) and the plasma column length ( $L$ ).<sup>4</sup> The total length is taken as the sum of both the direct and inverse columns, including the part of the plasma column located the waveguide. The  $L$  values calculated in this way are averaged over the whole plasma column ( $\bar{L}$ ).  $\bar{L}$  being a function of the tube radius ( $R$ ), comparison of  $\bar{L}$  for several radii requires rather to calculate  $\bar{L}/R^2$ .<sup>27</sup> Table III shows the  $\bar{L}/R^2$  values (W/cm<sup>3</sup>) calculated for plasmas generated with He, Ne,<sup>9</sup> and Ar.<sup>20</sup> In helium, the linear power density is one order higher than for Ne and Ar, while the electron density is lower. A numerical code<sup>7</sup> coupling a collisional-radiative (CR) model considering 34 He excited states and two ion species ( $\text{He}^+$  and  $\text{He}_2^+$ ) with Boltzmann equation was used to simulate our specific conditions. For a detailed description of this model, see Ref. 7. According to these calculations, more than 99% of total electron power losses are due to elastic collisions. Observing Table II, the electron density is smaller in He plasma than in those generated using Ne and Ar. This indicates a less favourable efficiency that can be inferred to larger losses (mainly elastic in our conditions) in He plasma than in Ne and Ar.

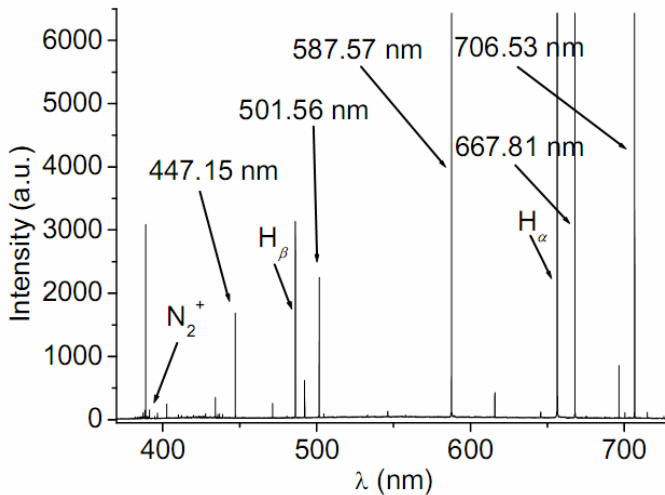
## B. Atomic state distribution function

The Atomic State Distribution Function (ASDF) describes how atoms are distributed in the various excited states. An excitation temperature ( $T_{\text{exc}}$ ) can be derived from the slope of the straight line fitted through the populations of these excited levels. Besides, the ASDF can be considered the result of several microscopic processes occurring in the plasma.

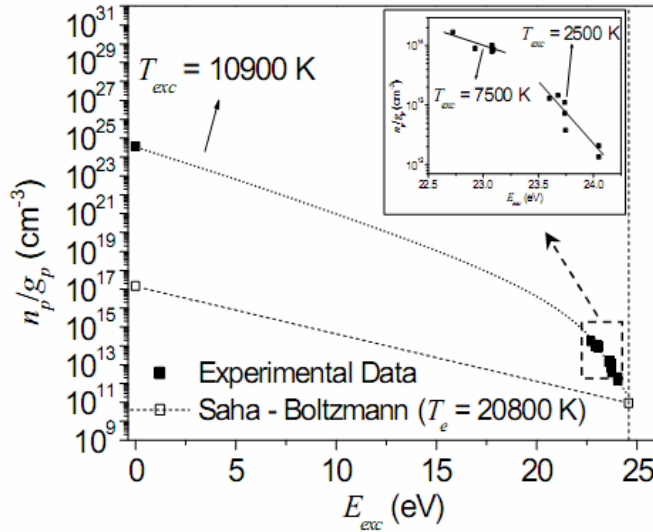
Table IV shows the spectral lines used to depict the ASDF for our He plasma, and a characteristic spectrum is shown in Fig. 6, in which some of the lines appear marked. Fig. 7 corresponds to the ASDF including the population of the ground state ( $3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) derived from the ideal gas law. One observes, in a clear manner, that the distribution function can not be characterized with a single slope and several excitation temperatures according to the investigated spectral region can be derived from this plot: (i) the value of  $T_{\text{exc}}$  is 10900 K (0.94 eV) below 22 eV which was calculated considering the population of the ground state and the first excited level experimentally observed, (ii) the levels with excitation energy between 22 and 23.5 eV are characterized by a  $T_{\text{exc}}$  of 7500 K (0.64 eV), and (iii) a  $T_{\text{exc}}$  of 2500 K (0.21 eV) is found for the upper levels ( $E_{\text{exc}} > 23.5 \text{ eV}$ ). Using the Boltzmann collisional-radiative code presented in Ref. 7, the electron temperature calculated for our experimental conditions is 20800 K (1.79 eV). This shows that the electron temperature is not in equilibrium with any of the excitation temperatures derived from the Boltzmann plot.

**Table IV.** List and characteristics of the spectral HeI lines used for the calculation of  $T_{exc}$ .  $A_p$  is the coefficient for spontaneous emission from  $p$  level and  $E_{exc}$  is the excitation energy of the corresponding excited level.

$\lambda$ (nm)	$g_p$	$A_p$ ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ )	$E_{exc}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Transition
396.47	3	0.0717	191492	4p – 2s
402.62	15	0.1170	193917	5d – 2p
438.79	5	0.0907	193918	5d – 2p
447.15	15	0.2510	191444	4d – 2p
471.32	3	0.1060	190298	4s – 2p
492.19	5	0.2020	191446	4d – 2p
501.56	3	0.1338	186209	3p – 2s
504.77	1	0.0655	190940	4s – 2p
587.57	15	0.7060	186101	3d – 2p
667.81	5	0.6380	186104	3d – 2p
706.53	3	0.2780	183236	3s – 2p
728.13	1	0.1810	184864	3s – 2p



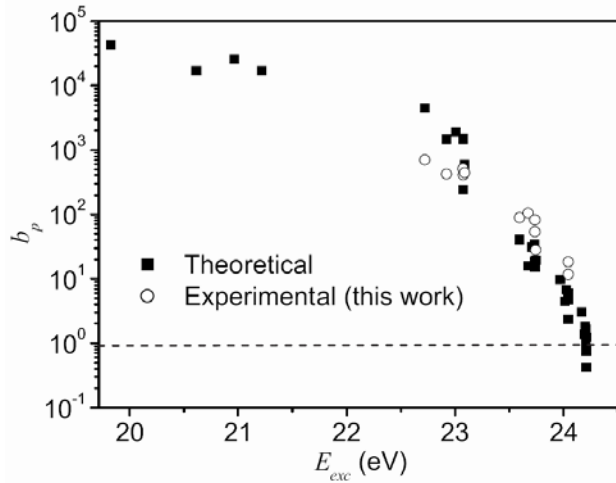
**FIG. 6.** Emission spectrum of the He discharge (350 – 730 nm). Some of the HeI lines, as well as other emissions of spectroscopic interest, are highlighted.



**FIG. 7.** Boltzmann plot of the HeI lines (■) including the ground level calculated from the ideal gas law and Saha–Boltzmann distribution at electron temperature of 20800 K and  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (□). Dotted line is provided as a visual aid for comparison purposes.

In order to obtain information about the TE degree for the discharge, the theoretical populations of both the ground state and excited levels for the plasma in LTE have been also introduced in Fig. 7, populations in LTE were calculated from the Saha equation [Eq. (1)] using the current electron density and the electron temperature from the code (20800 K). As can be seen, the total ASDF does not obey a single Saha–Boltzmann distribution and it is similar to an ionizing plasma<sup>2,4</sup> and, being characterized by an overpopulation of the ground state respect to the density that it would have in LTE. Then, this overpopulation of the ground state induces an excitation flow through the atomic system affecting the equilibrium state of the excited levels as well,<sup>13,28,29</sup> which can be also observed in Fig. 7. This population diagram shows a similar behaviour to that derived from the theoretical model described in Ref. 8 for a He SWD at atmospheric pressure.

The same ionizing behaviour was found for a neon SWD at atmospheric pressure.<sup>9</sup> However, for Ar plasma, its ASDF is characteristic of recombining plasma.<sup>3,30</sup> In the case of Ar, the ground state and part of the excited levels are underpopulated and a net particle flow in the atom energy diagram in the downward direction is present. In argon plasmas,  $5p$  (refers to usual configuration notation) and higher levels are in equilibrium and the electron temperature can be considered equal to the  $T_{exc}$  value obtained from the slope of the top levels of the Ar atomic system.<sup>3</sup> However, in helium, only the levels lying at 0.3 eV or less from the ionization limit can be considered in pLSE for this plasma.<sup>8</sup>



**FIG. 8.** Theoretical and experimental  $b_p$  parameters for a He SWD under our experimental conditions.

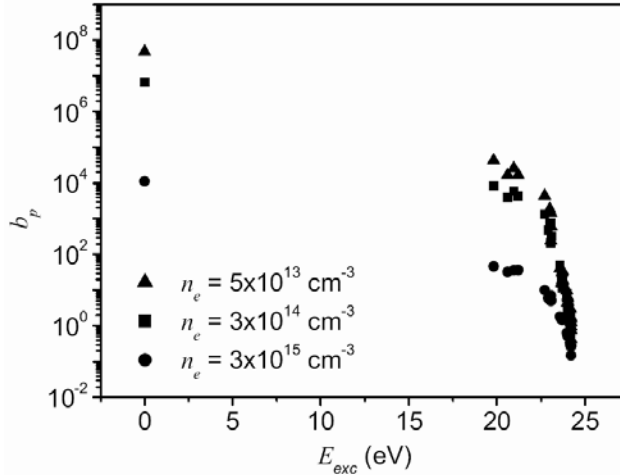
A more quantitative study of the departure from Saha equilibrium for the He plasma is illustrated by Fig. 8 that shows both the experimental and theoretical  $b_p$  values for the same conditions as in Fig. 7. Very good agreement between both experimental and theoretical  $b_p$  values can be observed. Besides, a significant departure from Saha-Boltzmann distribution occurs, which denotes a severe departure from LTE. Thus, as mentioned earlier, in contrast with Ar plasmas, the electron temperature of helium plasmas cannot be determined from the Boltzmann plot.<sup>3</sup>

As mentioned in Sec. II, Saha equilibrium implies that the production and destruction of free electrons is governed by three-body recombination. Under our experimental conditions, the He plasma is ionizing. For such a case, according to Jonkers and van der Mullen,<sup>29</sup> the main cause of equilibrium departure should be electron diffusion losses. However, at atmospheric pressure, molecular ions are easily produced. Therefore, dissociative recombination can be an important source of electron losses. Actually, calculations from the CR code mentioned above show that in our experimental electron losses per electron through recombination ( $2.37 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) is one order of magnitude larger than the diffusion losses ( $4.69 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ).

On the other hand, the ionization process in the plasma is the result of both electron-impact and associative ionization given by the following reactions, respectively





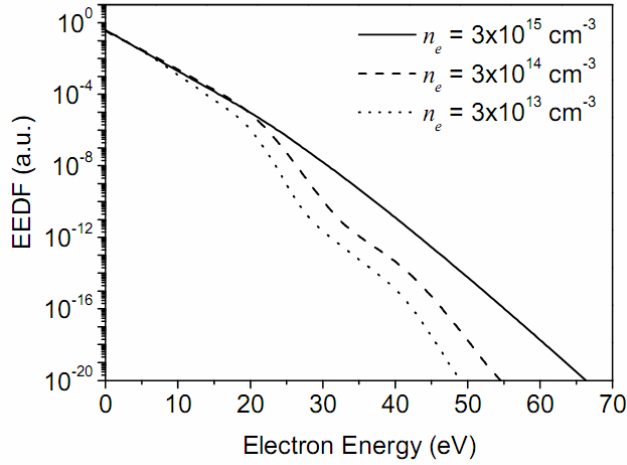


**FIG. 9.** Theoretical  $b_p$  parameter values calculated for several experimental conditions ( $\blacktriangle$ :  $T_g = 2000$  K,  $T_e = 20800$  K;  $\blacksquare$ :  $T_g = 2000$  K,  $T_e = 23300$  K;  $\bullet$ :  $T_g = 5000$  K,  $T_e = 21800$  K).

From the code, the populations of  $\text{He}^+$  and  $\text{He}_2^+$  are  $5.65 \times 10^{11}$  and  $4.93 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , respectively, which shows that associative ionization dominates electron impact ionization by almost two orders of magnitude. The  $\text{He}_2^+$  ions are thus destroyed by dissociative recombination, which generates an input of metastable He atoms. In this way, the ionization-recombination process is not controlled by three-body recombination so that Saha balance is not verified.

Theoretical values of  $b_p$  corresponding to electron density values<sup>8</sup> of  $3 \times 10^{14}$  and  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and those calculated under our experimental conditions ( $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) are compared in Fig. 9. It can be observed that the population of all levels gets closer to Saha values when the electron density increases. This result shows the plasma tends towards LTE as  $n_e$  increases as already observed in Ne (Ref.9) and Ar (Ref. 3) plasmas.

A condition related to Saha equilibrium is the fact that the electron energy distribution function (EEDF) is Maxwellian. In Fig. 10, the EEDFs calculated under our experimental conditions and for those presented in Ref. 8 are compared. In all cases, the bulk of the EEDF remains very close to a Maxwellian with a temperature of about 1.5 eV. However, the tail of the distributions is strongly depopulated close to or above the first metastable energy state of helium (19.8 eV) as a result of the “consumption” of hot electrons by the inelastic processes. This depletion increases when the electron density decreases, which indicates that, for low electron density, the elastic and inelastic collisions with He atoms dominate over electron-electron collisions; the latter are not sufficient enough to Maxwellize the tail of EEDF.



**FIG. 10.** *Electron energy distribution functions for several conditions. Details on  $T_g$  and  $T_e$  as in Fig. 9*

## V. Conclusions

A complete experimental characterization of an atmospheric pressure He SWD has been carried out. Electron density ( $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ), gas temperature (2000 K), and linear power density ( $1021.6 \text{ W/cm}^3$ ) values have been reported and consistent comparison with both modelling results and previous data in the existing literature for atmospheric pressure SWDs sustained in rare gases, particularly He plasmas, has been provided.

Furthermore, the degree of TE of the discharge has also been characterized and large deviations from LTE in the discharge have been found in the study of the ASDF, showing an ionizing behaviour. According to their  $b_p$  values, none of the populations of HeI levels experimentally measured can be considered even in pLSE. Moreover, the excellent agreement of both theoretical and experimental data enables to infer the main cause of departure from LTE to processes involving He molecular ions, namely associative ionization and dissociative recombination.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the Ministerio de Educaci3n y Ciencia (Spain) under contract No ENE2005-00314 and the FEDER funds (European Community).

## REFERENCES

- <sup>1</sup> J. Hubert, R. Sing, D. Boudreau, K. C. Tran, C. Lauzon, and M. Moisan, in *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, edited by C. M. Ferreira and M. Moisan (Plenum, New York, 1993).
- <sup>2</sup> M. D. Calzada, M. C. Garcia, J. M. Luque, and I. Santiago, *J. Appl. Phys.* **92**, 2269 (2002).
- <sup>3</sup> M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gomero, and A. Sola, *J. Appl. Phys.* **80**, 46 (1996).
- <sup>4</sup> M. D. Calzada, M. Saez, and M. C. Garcia, *J. Appl. Phys.* **88**, 34 (2000).
- <sup>5</sup> A. Sainz, J. Margot, M. C. Garcia, and M. D. Calzada, *J. Appl. Phys.* **97**, 113305 (2005).
- <sup>6</sup> Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K. C. Tran, and C. Trassy, *J. Appl. Phys.* **91**, 1008 (2002).
- <sup>7</sup> I. Pérès, L. L. Alves, J. Margot, T. Sadi, C. M. Ferreira, K. C. Tran, and J. Hubert, *Plasma Chem. Plasma Proces.* **19**, 467 (1999).
- <sup>8</sup> J. Margot, *Phys. Plasmas* **8**, 2525 (2001).
- <sup>9</sup> A. Sainz and M. C. Garcia, *Spectrochim. Acta, Part B* **63**, 948 (2008).
- <sup>10</sup> H. Nowakowska, M. Jasinski, J. Mizeraczyk, Z. Zakrzewski, Y. Kabouzi, E. Castaños-Martinez, and M. Moisan, *Czech. J. Phys.* **56**, B964 (2006).
- <sup>11</sup> Y. Kabouzi and M. Moisan, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33**, 292 (2005).
- <sup>12</sup> K. C. Tran, C. Lauzon, R. Sing, and J. Hubert, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 507 (1998).
- <sup>13</sup> J. A. M. van der Mullen, *Phys. Rep.* **191**, 109 (1990).
- <sup>14</sup> J.A.M. van der Mullen, D. A. Benoy, E. H. A. G. Fey, B. van der Sidje, and J. Vlček, *Phys. Rev. E* **50**, 3925 (1994).
- <sup>15</sup> M. Moisan, E. Etemadi, and J. C. Rostaing, French patent No. 2 762 748 (1998), European Patent No. EP 0 874 537 A1 (1998)
- <sup>16</sup> J. M. Martinez-Aguilar, E. Castaños-Martinez, M. C. Garcia, and M. D. Calzada, *Proceedings of the 28th International Conference on Plasma and Ionized Gases*, edited by J. Schmidt, M. Simek, S. Pekarek and V. Prukner (Institute of Plasma Physics AS CR v.v.i., Prague, 2007)
- <sup>17</sup> Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castanos-Martinez, and M. Moisan, *Phys. Rev. E* **75**, 016402 (2007).
- <sup>18</sup> S. Lévesque, *Mémoire de Maîtrise* (Université de Montréal, Canada, 1991)
- <sup>19</sup> D. Czyłkowski, M. Jasinski, J. Mizeraczyk, and Z. Zakrzewski, *Czech. J. Phys.* **56**, B684 (2006).
- <sup>20</sup> J. Muñoz and M. D. Calzada, *J. Phys. D* **41**, 135203 (2008).
- <sup>21</sup> C. Yubero, M. C. Garcia, and M. D. Calzada, *Opt. Appl.* **38**, 353 (2008).
- <sup>22</sup> M. Moisan and Z. Zakrzewski, in *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, edited by C. M. Ferreira and M. Moisan (Plenum, New York, 1993).
- <sup>23</sup> P. S. Moussounda, P. Ranson, and J. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B* **40**, 641 (1985).
- <sup>24</sup> J. Mermet, in *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. PartII: Applications and Fundamentals*, edited by P. W. J. M Boumans (Wiley-Interscience, New York, 1987).
- <sup>25</sup> H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas* (Academic, New York, 1974).
- <sup>26</sup> M. Ivković, S. Jovičević, and N. Konjević, *Spectrochim. Acta, Part B* **59**, 591 (2004).
- <sup>27</sup> H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, and M. Lubanski, *J. Phys. D* **31**, 1422 (1998).
- <sup>28</sup> T. Fujimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 273 (1979).
- <sup>29</sup> J. Jonkers and J. A. M. van der Mullen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **61**, 703 (1999).

<sup>30</sup> M. D. Calzada, A. Roderó, A. Sola, and A. Gamero, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 948 (1996).

## **Conclusions**

In Chapter 1, general overview of the most important topics related to this report has been done. The main characteristics of surface wave discharges have been discussed together with the most relevant aspects of the spectroscopic diagnosis techniques to be employed and thermodynamic equilibrium in plasmas. Besides, a brief state of the art focused specially on Ar–He discharges has been

Chapter 2 has been devoted to an experimental study of a surface wave discharge generated at atmospheric pressure using a mixture of Ar and He as a plasmogen gas with He concentrations up to 60%. When He is introduced in the discharge in concentrations up to 20–30 % the electron density shows a decreasing behaviour. For higher He concentrations this parameter tends to remain constant. In contrast, the linear power density shows increases as the He concentration increases in the discharge.

Due to the absence of HeI and ArII spectral lines in the studied spectral range (300–730 nm), only those lines belonging to the ArI system have been considered. Three groups have been identified, showing different behaviours when the amount of He in the discharge is increased. Together with the decrease of electron density, this fact reveals a change in the excitation/ionization kinetics of the discharge, that will no longer be controlled exclusively by collisions with electrons, being the interactions of Ar atoms with metastable He molecules the possible responsible of the increase in the population of higher energy states of Ar.

To conclude this chapter, the influence of the He concentration on the radial contraction of the discharge has been studied. It has been found that the addition of He to a pure Ar discharge in concentrations ranging from 20% (inner tube radius 2 mm) to 40% (inner tube radius 3 mm) leads to the disappearance of the discharge filamentation as the discharge expands towards the tube walls.

In Chapter 3, a method for measuring the gas temperature in atmospheric pressure Ar–He plasmas using the van der Waals broadening of the ArI spectral lines has been proposed, using an expression that takes into account the collisions of the emitting atoms with the He perturbers in the ground state. Several atomic argon lines have been considered for this purpose, and the 603.2 nm line has been found to be the best fitted. On the other hand, the results of this method have been compared with the temperature values obtained from the OH rovibrational band; finding that this species is not a good thermometric specie for gas temperatures above 1800 K. The results found in this chapter have also shown that calculating the gas temperature using the van der Waals broadening of atomic lines requires taking into account all the neutral colliding species that constitute the plasmogen gas.

In Chapter 4, a study of the thermodynamic equilibrium of an Ar–He atmospheric pressure surface wave discharge with different He concentration ranging from 0 to 99% has been carried out. The characterization of the ArI excited states using the Boltzmann Plot technique together with the  $b_p$  parameters allowed us to detect important changes in the discharge kinetics

for He concentrations above 50%, as the behaviour of the plasma changes from recombining to ionizing.

The axial study of the electron density and the gas temperature, and the comparison of all the results with those obtained by theoretical models for Ar and Ar–Ne discharges allowed us to identify the most probable causes of the above mentioned deviations. As the gas temperature increases at low He concentrations due to the higher efficiency of elastic electron–atom collisions, a reduction of the dissociative recombination occurs. Since this mechanism plays a primary role in populating Ar metastable atoms in pure Ar discharges, this leads to a decrease in electron density as this alteration spreads along the atomic state distribution function.

Finally, in Chapter 5, a complete spectroscopic characterization of a pure He discharge has been carried out, obtaining values for the electron density ( $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ), gas temperature (2000 K) and linear power density ( $1021.6 \text{ W cm}^{-3}$ ). The results obtained are in good agreement with those obtained in previous experimental and theoretical studies. The results concerning the density of He excited levels have been compared with those obtained using a theoretical model, and a good agreement has been found, showing that the discharge is far from local thermodynamic equilibrium, showing an ionizing behaviour. The agreement between the theoretical and experimental data also allowed to identify the main cause of this deviation from equilibrium is the influence of associative ionization and dissociative recombination in the discharge kinetics. In this processes, He molecular ions, whose density ( $4.93 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) is much higher than that of atomic ions ( $5.65 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ), are involved and contribute to populate the lower lying levels of the HeI system.

The experimental characterization of Ar–He discharge performed herein allows filling the gap between the knowledge already held in pure Ar and He discharges and, simultaneously, shows a general methodology of study that can be applied to other studies dealing with mixed gas plasmas that can be completed with theoretical modelling of the discharges considered.





## **Anexo 1**

# **Parámetros característicos de una línea espectral**

Una línea espectral observada experimentalmente no aparece nunca perfectamente monocromática en longitud de onda o frecuencia, sino que presenta siempre un reparto de intensidad alrededor de una longitud de onda ( $\lambda_0$ ) o frecuencia central ( $\nu_0$ ). Esto se debe a varios efectos que, combinados entre sí, dan como resultado la línea observada. De esta forma, para una línea espectral, su intensidad ( $I$ ) vendrá dada por el área bajo su perfil (curva) y la forma de su perfil por su anchura total a mitad de altura (full width at half maximum, FWHM) que suele expresarse como  $w$ .

El perfil de una línea procede de la convolución del perfil procedente de la fuente emisora (plasma) y de la función instrumental del aparato de medida utilizado en el registro de la radiación (perfil instrumental); cada una de dichos perfiles caracterizado por el valor de su ensanchamiento a altura mitad. A continuación se describen los diferentes tipos de ensanchamientos que puede experimentar una línea espectral, así como las causas que los originan.

### A1.1 Ensanchamiento natural

La existencia del *ensanchamiento natural* está ligada al hecho de que a cada estado cuántico de un átomo no le corresponde un valor de energía perfectamente definido sino que, por el contrario, está formado por un conjunto de subniveles energéticos próximos entre sí. Esta dispersión en la energía cuántica de un estado se debe a las perturbaciones que los campos electromagnéticos de los fotones ejercen sobre el átomo, siendo ésta una consecuencia directa del principio de incertidumbre para la energía,  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ . Este hecho también puede explicarse teniendo en cuenta que el tiempo de vida media de un átomo en un estado superior de energía es finito debido a las transiciones espontáneas hacia niveles de energías inferiores. Así, la energía de la transición no está perfectamente definida (no es una delta de Dirac) sino que tiene una dispersión energética. Esta dispersión se debe a las perturbaciones que ejerce el campo electromagnético sobre los estados atómicos, relación que fija el producto mínimo de las incertidumbres en una medida. De esta forma, en el caso de una transición radiativa habrá un tiempo máximo para efectuar la medida de la energía de un nivel, que es denominado tiempo de vida media del átomo en dicho estado,  $\tau$ .

La precisión en la energía medida será obtenida admitiendo la mayor incertidumbre posible en la medida del tiempo, tal que  $\Delta t = \tau$ . Considerando que la incertidumbre  $\Delta E$  de la energía estará referida en general tanto al nivel superior ( $p$ ) como al nivel inferior ( $q$ ) de energía de la transición, tendremos que la variación de energía presenta el valor mínimo dado por

$$\Delta E_{pq} = \Delta E_p + \Delta E_q = \hbar \left( \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_q} \right) \quad (\text{A1.1})$$

Como la frecuencia del fotón emitido viene dada por la relación

$$h\nu = E_{pq} \quad (\text{A1.2})$$

entonces para un conjunto de átomos que experimenten la misma transición se tendrá

$$h(\nu \pm \Delta\nu) = E_{pq} + \Delta E_{pq} \quad (\text{A1.3})$$

Se obtiene pues para la línea una distribución estática de energía cuya intensidad tendrá la forma de una curva de resonancia que se ajustará al perfil tipo Lorentziano dado por la expresión

$$I_\nu(\nu - \nu_o) = C_1 \left\{ \frac{C_2}{1 + \left[ \frac{2(\nu - \nu_o)}{\Delta\nu_N} \right]^2} \right\} \quad (\text{A1.4})$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes y  $\Delta\nu_N$  es la anchura de la línea a altura-mitad la cual depende del tiempo de vida media de los dos niveles de la transición

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_q} \right) \quad (\text{A1.5})$$

Expresando la anchura de la línea en función de la longitud de onda se puede escribir

$$w_N = \frac{\lambda_o}{2\pi\nu_o} \left( \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_q} \right) \quad (\text{A1.6})$$

## A1.2 Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler es provocado por la agitación térmica de las partículas emisoras de las líneas. De este modo, la distribución de velocidades de dichas partículas da lugar a una distribución de las frecuencias emitidas debido al corrimiento Doppler.

En primer lugar, consideramos el caso de la radiación emitida por un solo átomo excitado en movimiento, que se desplaza con una velocidad  $v$ . Esta velocidad conduce a un aumento o a una disminución de la frecuencia de la radiación en el sistema de referencia del laboratorio, respecto de aquella que presenta en el sistema de referencia del átomo,  $\nu_0$ , variación que viene dada por

$$\Delta\nu = \pm \left( \frac{v}{c} \right) \nu_0 \quad (\text{A1.7})$$

donde  $v$  es la velocidad del emisor,  $c$  la velocidad de fase de la emisión y donde el signo  $+$  corresponde a un movimiento del emisor hacia el observador.

Ahora consideremos el caso del efecto Doppler cuando se trata de la emisión de radiación por parte de un conjunto de átomos cuya distribución de velocidades obedece la ley de Maxwell-Boltzmann, considerando que los emisores se comportan independientemente entre sí, y con los demás componentes del medio, que en nuestro caso serán las partículas restantes que componen la descarga. En este caso, en un volumen unitario que contiene  $N$  átomos, el número de estos últimos que presentan una velocidad en una determinada dirección puede expresarse como

$$dN = \frac{N}{\bar{v}\sqrt{\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{v}{\bar{v}} \right)^2 \right] dv \quad (\text{A1.8})$$

donde  $\bar{v} = \sqrt{2kT/M}$  es la velocidad media del emisor. Así, el aumento o disminución de frecuencia provocado por la emisión de radiación de un conjunto de átomos vendrá dada por

$$\Delta\bar{\nu} = \pm \left( \frac{\bar{v}}{c} \right) \nu_0 \quad (\text{A1.9})$$

Introduciendo la expresión (3.9) en (3.8) se obtiene la expresión siguiente

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\bar{\nu}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\bar{\nu}}\right)^2\right] d(\Delta\nu) \quad (\text{A1.10})$$

A continuación, suponiendo que el medio sea óptimamente delgado (todos los fotones emitidos pueden salir del medio sin ser absorbidos) tendremos que la intensidad de la línea vendrá dada por

$$I(\nu) = (N_p A_{pq}) h\nu \quad (\text{A1.11})$$

donde  $A_{pq}$ , coeficiente de Einstein para la emisión espontánea de radiación, es una constante con respecto a la velocidad de los emisores, y  $N_p$  es la densidad de población del nivel superior.

El cociente de la intensidad de la línea se escribe entonces como

$$\frac{dI(\nu)}{I(\nu_0)} = \frac{dN_p A_{pq} h\nu}{N_p A_{pq} h\nu_0} \cong \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\nu_0}{c\Delta\bar{\nu}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\bar{\nu}}\right)^2\right] \frac{c}{\nu_0} d\nu \quad (\text{A1.12})$$

donde hemos supuesto  $\nu \approx \nu_0$  y, considerando que  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  implica que  $d(\Delta\nu) = d\nu$ , tendremos finalmente

$$\frac{dI(\nu)}{I(\nu_0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\bar{\nu}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\bar{\nu}}\right)^2\right] d\nu \quad (\text{A1.13})$$

Sin embargo, ya que experimentalmente se mide con más facilidad la anchura de la línea a altura-mitad  $\Delta\nu_D$  y conociendo la relación

$$\Delta\nu_D = 2(\ln 2)^{1/2} \Delta\bar{\nu} \quad (\text{A1.14})$$

se podrá expresar (A1.14) de la siguiente manera

$$I(\nu - \nu_0) = \left( \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \Delta \nu_D} \right) c_3 \exp \left\{ - \left[ \frac{(\nu - \nu_0) 2\sqrt{\ln 2}}{\Delta \nu_D} \right]^2 \right\} \quad (\text{A1.15})$$

Numéricamente la anchura Doppler en función de la longitud de onda,  $w_D$  viene dada por

$$w_D = \lambda_0 7.17 \times 10^{-7} \sqrt{T_{\text{gas}} / M} \quad (\text{A1.16})$$

donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda (en nm) correspondiente al máximo de la línea,  $T_{\text{gas}}$  es la temperatura del gas plasmógeno (en K) y  $M$  es la masa del átomo emisor (en u.m.a.).

### A1.3 Ensanchamientos colisionales

Otra causa de ensanchamiento de una línea espectral se debe a la interacción de las partículas emisoras con las vecinas más próximas. Esto provoca una perturbación aleatoria en la energía de los estados del emisor lo que se traduce en un perfil lorentziano. Existen dos tipos de ensanchamientos colisionales: por un lado puede hablarse del ensanchamiento Stark originado por una interacción de largo alcance con las partículas cargadas del medio y, por otro, el ensanchamiento de presión o de van der Waals causado por la interacción de corto alcance con partículas neutras del plasma.

#### *Ensanchamiento Stark*

El origen de este ensanchamiento es el efecto Stark cuántico provocado por las interacciones del átomo emisor con las partículas cargadas del plasma, es decir, con iones y electrones. Los campos eléctricos de estas partículas cargadas existentes en el plasma afectan a la energía de los niveles atómicos que se desdoblán en varios si son degenerados. El promedio estadístico sobre todos los niveles desdoblados produce un ensanchamiento de la línea, relacionado con la densidad electrónica del plasma ( $n_e$ ).

Atendiendo al orden de aproximación que se fije en el cálculo del efecto Stark, se puede hablar de efecto Stark lineal (corrección de campo eléctrico lineal que sólo aparece para átomos hidrogenoides) y de efecto Stark cuadrático (corrección de campo eléctrico cuadrático). No obstante, cuando aparecen simultáneamente ambos efectos, el efecto cuadrático es despreciable

frente al lineal. La teoría del ensanchamiento Stark fue desarrollada inicialmente bajo dos puntos de vista diferentes conocidos como *aproximación de impacto* y *aproximación cuasi-estática*.

La *aproximación de impacto* se aplica en aquellos casos en el que la duración de una colisión es menor que el tiempo promedio entre colisiones. Esto permite suponer que la colisión es instantánea, en el sentido de que durante el intervalo de tiempo que dura no se emite radiación. Por otro lado, la *aproximación cuasi-estática* es válida cuando el tiempo medio entre colisiones sucesivas es menor que el tiempo que dura una colisión.

Ambas teorías son acertadas para dos situaciones extremas. La *aproximación de impacto* es válida para los electrones que se mueven y colisionan rápidamente, mientras que la *aproximación cuasi-estática* lo es para los iones, pesados y lentos. En los tratamientos teóricos del ensanchamiento Stark, ambos mecanismos de ensanchamiento se tienen en cuenta simultáneamente. Basadas en estas dos aproximaciones han ido surgiendo, a lo largo de los años, diferentes teorías tanto para líneas hidrogenoides como para líneas no hidrogenoides. De ahí, dependiendo del tipo de línea, la relación entre el ensanchamiento Stark y la densidad electrónica será diferente.

La primera teoría que modeló este tipo de ensanchamiento, para las líneas hidrogenoides, tomó como punto de partida la aproximación cuasi-estática sin considerar efectos de correlación entre partículas (los cuales se suponen pequeños), y la corrigió añadiendo términos asintóticos relevantes. Es la denominada *Teoría de Kepple-Griem* (KG).

En el margen de densidades y temperaturas existentes en los POS de argón a presión atmosférica, las líneas de la serie Balmer del Hidrógeno ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta, \dots$ ) presentan un ensanchamiento Stark dominante frente al exhibido por otras líneas. Por esta razón las líneas de esta serie son comúnmente utilizadas para calcular la densidad electrónica.

De acuerdo con la teoría cuasi-estática, el ensanchamiento a altura-mitad  $w_S$  de las líneas del hidrógeno, es proporcional a  $n_e^{2/3}$ . Por tanto,  $n_e$  puede obtenerse a partir de la relación

$$n_e = C_H(n_e, T_e) w_S^{3/2} \quad (\text{A1.17})$$

donde  $C_H$  es una constante que depende muy poco de la densidad y temperatura electrónicas. Los valores de esta constante pueden encontrarse en distintos trabajos publicados sobre este tema, con una precisión de aproximadamente un 5%.

Griem calculó esta relación entre la densidad electrónica y el ensanchamiento a altura-mitad de distintas líneas del hidrógeno, para un dominio de temperaturas y densidades electrónicas comprendido entre  $5000 \text{ K} \leq T_e \leq 40000 \text{ K}$  y entre  $10^{13} \text{ cm}^{-3} \leq n_e \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , teniendo dicho ensanchamiento un valor dado por

$$w_S = 2.50 \times 10^{-19} \alpha (n_e, T_e) n_e^{2/3} \quad (\text{A1.18})$$

donde  $n_e$  es la densidad electrónica en  $\text{cm}^{-3}$  y  $\alpha$  un parámetro denominado *anchura fraccional* o *anchura Stark reducida a altura-mitad* expresado en Å.

La *Teoría de Kepple-Griem* (KG) permite reconstruir el perfil de las líneas espectrales en el centro (zona dinámica) y las colas (zona estática), pero no define con detalle la zona intermedia entre ellos. En algunos casos esta zona intermedia puede ser determinante para obtener información precisa de los parámetros del plasma mediante los parámetros de la línea. Este problema se intentó corregir suavizando esta transición entre el centro y las colas mediante procedimientos semiempíricos, aunque ello no garantizara que el perfil fuese normalizable.

Vidal, Cooper y Smith propusieron una teoría unificada, Teoría VCS para las líneas hidrogenoides que abarca todo el perfil de la línea, desde el centro hasta las colas pasando por la zona intermedia. En esta teoría se tienen en cuenta las colisiones fuertes para todos los órdenes, aunque sólo en el límite binario. A partir de esta teoría, tales autores obtuvieron una serie de tablas que permiten obtener el perfil de una línea espectral hidrogenoide en función de la temperatura electrónica y de la densidad electrónica.

Para el cálculo de  $n_e$ , a partir del ensanchamiento Stark de la línea  $H_\beta$ , Czernikowski y Chapelle han propuesto una expresión simplificada, obtenida a partir de las tablas VCS mediante un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados en la que la densidad aparece, también, como una función de la temperatura electrónica del plasma

$$n_e = 10^{16.578} (w_S)^{1.478 - 0.144 \log(\Delta\lambda_S)} T_e^{-0.1265} \quad (\text{A1.19})$$

Las dos teorías hasta ahora analizadas, KG y VCS, consideran que los iones no tienen movilidad, hipótesis justificada en base a la elevada masa de éstos. Sin embargo, se sabe que la parte central del perfil se altera por el efecto de la dinámica iónica sobre el átomo emisor (hidrógeno). Este efecto era conocido cuando la teoría KG fue desarrollada y, sin embargo, fue despreciado, hecho que explica la discrepancia existente entre los perfiles teóricos obtenidos a partir de ella y los perfiles experimentales observados, sobre todo en condiciones de baja densidad electrónica. Años más tarde, fueron publicados dos nuevos modelos que tenían en cuenta los efectos de la dinámica iónica: el *modelo del micro-campo* (MMM) y el *modelo del  $\mu$ -ion*.



El modelo MMM considera la evolución temporal del micro-campo que detecta el emisor, teniendo en cuenta los efectos tanto de los electrones como de los iones. En un plasma con iones pesados, como los de argón ( $\text{Ar}^+$ ), los efectos de la dinámica iónica sobre el perfil de las líneas atómicas de la serie Balmer del hidrógeno se deben a la velocidad relativa de los átomos de hidrógeno (átomos emisores) respecto de dichos iones pesados. Esto hace que la movilidad del emisor genere tanto el perfil dinámico (componente del perfil Stark) como térmico (Doppler), rompiéndose así la independencia entre estos dos perfiles al existir el parámetro temperatura del gas ( $T_{\text{gas}}$ ) que los relaciona.

Por otro lado, el modelo  $\mu$ -ion considera el movimiento relativo entre el par emisor-ión, introduciendo el concepto de masa reducida del par,  $\mu$ , dada ésta por

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{emisor}}} + \frac{1}{m_{\text{ión}}} \quad (\text{A1.20})$$

El emisor se considera en reposo dentro de un gas de iones, para los cuales la distribución de velocidades se corresponde con la que resulta de la masa reducida de los pares emisor-ión (velocidad relativa). El problema de interacción a muchos cuerpos queda así reducido a un conjunto de interacciones de dos cuerpos, resolubles mediante el concepto de masa reducida. Así, para un sistema de muchos emisores e iones, se tienen dos distribuciones de velocidad independientes cada una de ellas generando su propio perfil: una distribución de velocidades maxweliana (perfil Doppler) y otra distribución de velocidades relativas (perfil de dinámica iónica). Ello permite realizar la convolución entre los perfiles Doppler y la componente por dinámica de iones del perfil Stark. No obstante, el modelo  $\mu$ -ion sobreestima los efectos de la dinámica iónica sobre todo en los perfiles de línea de átomos lentos con pequeño ensanchamiento Doppler (bajas temperaturas de gas).

Sobre la base de estos modelos han surgido una serie de modelos computacionales que, sin introducir conceptos físicos nuevos, describen los perfiles de línea (incluyendo la dinámica iónica) mediante simulaciones. Estos modelos pueden ser clasificados en dos categorías: i) los que tienen en cuenta los efectos de los perturbadores sobre los emisores (modelos analíticos aproximados) y ii) aquellos que resuelven numéricamente las ecuaciones acopladas del plasma (modelos completamente numéricos).

Entre los modelos analíticos aproximados se encuentra el desarrollado por Gigos y Cardeñoso (*modelo GC*). Este es un modelo computacional basado en el modelo  $\mu$ -ion en el cual se ha incluido el efecto de la dinámica iónica sobre el emisor. El *modelo GC* proporciona una serie de tablas a partir de las cuales se obtiene la anchura a altura-mitad del perfil en función de la densidad electrónica, temperatura electrónica y la masa reducida  $\mu$  del sistema emisor-perturbador (ión).

Las tablas que aparecen en han sido utilizadas, en otros trabajos, para calcular el valor de la densidad electrónica a partir de las líneas  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  y  $H_{\gamma}$  del hidrógeno en plasmas de Ar generados a presión atmosférica.

### ***Ensanchamiento de van der Waals***

Este se genera como consecuencia de la interacción bipolar entre un átomo excitado (emisor) con el dipolo inducido por él mismo sobre un átomo neutro perturbador en el estado fundamental. Las colisiones entre un átomo excitado y las partículas neutras disminuyen la duración de la vida media del nivel excitado. Si se considera la teoría del impacto, el perfil de emisión es de tipo lorentziano y la anchura a altura mitad es proporcional a la densidad  $N$  de partículas perturbadores y viene dada por

$$w_w = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 \left( \alpha < \bar{R}^2 > \right)^{2/5} \left( \frac{T_{gas}}{\mu} \right)^{3/10} N \quad (A1.21)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la partícula neutra ( $\text{cm}^3$ ),  $\mu$  la masa reducida emisor-perturbador y  $N$  la densidad de átomos neutros ( $\text{cm}^{-3}$ ). Esta densidad de átomos neutros ( $N$ ) puede ser determinada mediante la ecuación de los gases ideales

$$N = \frac{P}{kT_{gas}} \quad (A1.22)$$

con  $P = 1 \text{ atm}$  ( $101300 \text{ Pa}$ ) y  $T_{gas}$  siendo la temperatura del gas.

Además  $< \bar{R}^2 >$  es la diferencia del radio cuadrático entre el nivel superior (Upper level  $U$ ) y el inferior (Lower level  $L$ ) de la transición ( $< R^2 > = < R_U^2 > - < R_L^2 >$ )

$$< R_X^2 > = \frac{1}{2} n^{*2} \left[ 5n^{*2} + 1 - 3l(l+1) \right] \quad (A1.23)$$

siendo  $n^*$  el número efectivo de la transición que define el dipolo

$$n^{*2} = \frac{E_H}{E_{IP} - E_j} \quad (A1.24)$$

donde  $E_H$  es el potencial de ionización del hidrógeno ( $109737.32 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_{IP}$  es el potencial de ionización del elemento que sufre la transición y  $E_j$  es la energía del nivel superior ó inferior de la transición.

La expresión (A1.21) puede ser particularizada tanto para las líneas hidrogenoides como para las no hidrogenoides, dando así una expresión más simplificada y fácil de utilizar.

#### A1.4 Ensanchamiento instrumental

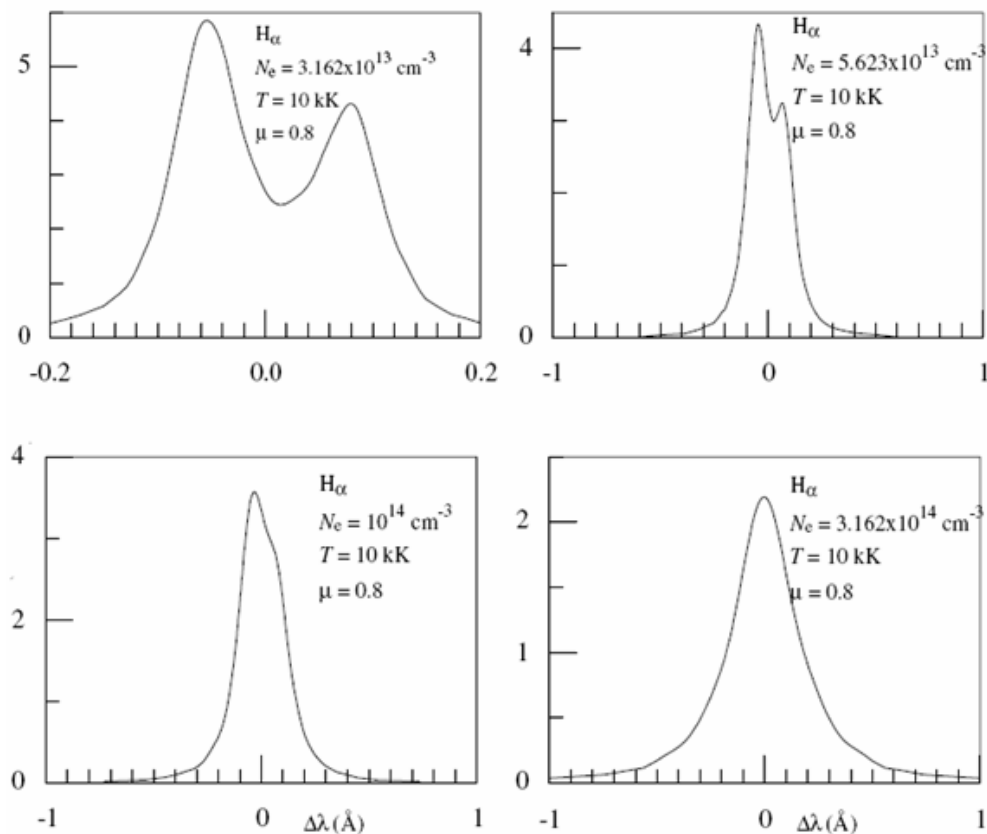
Este ensanchamiento depende de las características del dispositivo óptico utilizado en la detección de la radiación. En el caso de que el dispositivo sea un monocromador, este dará lugar a un perfil con un ensanchamiento que será función de la dispersión lineal de la red de difracción y de la anchura de las rendijas de entrada y salida. En nuestro caso, el perfil instrumental para diferentes anchuras de rendijas del monocromador se ha obtenido a partir del registro de la radiación emitida por un láser He-Ne (632.8 nm), obteniéndose perfiles triangulares que han podido aproximarse a una función gaussiana.

#### A1.5 Otros fenómenos que afectan al perfil de una línea espectral

El proceso de *autoabsorción* tiene lugar en el plasma cuando la radiación emitida por un átomo es absorbida por otro de la misma especie. Este átomo causante de la absorción efectuará pues la misma transición correspondiente a la emisión pero en sentido inverso. Esta reabsorción es más probable a medida que el número de átomos receptores, que son los átomos en el estado inferior de energía de la transición, sea más importante. El proceso de autoabsorción tiene el efecto de disminuir la intensidad fundamentalmente en la parte central del perfil de la línea, lo que conduce a un ensanchamiento efectivo de la misma, de tal forma que la anchura a altura-mitad de la línea autoabsorbida será mayor que en el caso en el que no exista autoabsorción. De ahí, que para la densidad electrónica puedan obtenerse valores erróneos si no se estudia la existencia o no de autoabsorción en las condiciones en las que se analiza el plasma. Los plasmas objeto de estudio en esta Tesis son ópticamente delgados en la dirección de observación (transversal al eje longitudinal del tubo de descarga) por lo que el efecto del fenómeno de autoabsorción sobre los perfiles de las líneas espectrales se considera despreciable.

Además de todos los fenómenos descritos anteriormente que provocan ensanchamientos (Doppler, van der Waals, Stark y Natural) y deformaciones (autoabsorción) en los perfiles de las líneas atómicas emitidas por el plasma, existen otros fenómenos que producen el desdoblamiento de líneas como son el efecto de la estructura fina (en particular sobre las líneas del hidrógeno) y el efecto Zeeman. En el caso de la estructura fina, trabajos como los de Olchawa *et al.*, Sthelé *et al.* y Pastor *et al.* ponen de manifiesto que este efecto cobra importancia a densidades inferiores a  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , puesto que a estos valores el desdoblamiento en las líneas del hidrógeno es superior al ensanchamiento Stark (Figura A1.1). Debido a que en nuestro plasma, las condiciones de densidad electrónica no son inferiores a  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , el efecto provocado por la estructura fina puede ser despreciado en este caso. El efecto Zeeman aparece cuando se somete al plasma a un campo magnético externo intenso, produciendo también un desdoblamiento en la energía de los niveles. Este fenómeno no tiene lugar en plasmas mantenidos por una onda de superficie

generados sin la aplicación de un campo magnético externo, razón por la que este efecto tampoco es tenido en cuenta en nuestros plasmas.



**Figura A1.1** Efecto de la estructura fina sobre la línea  $H_\alpha$ .

## **Anexo 2**

### **Perfil Voigt de las líneas atómicas**

El análisis de los perfiles de las líneas atómicas resulta fundamental para aplicar técnicas espectroscópicas basadas en el valor de los distintos ensanchamientos que caracterizan dichas líneas, tales como el cálculo de la densidad electrónica a partir del ensanchamiento Stark o la determinación de la temperatura del gas a partir del ensanchamiento de van der Waals.

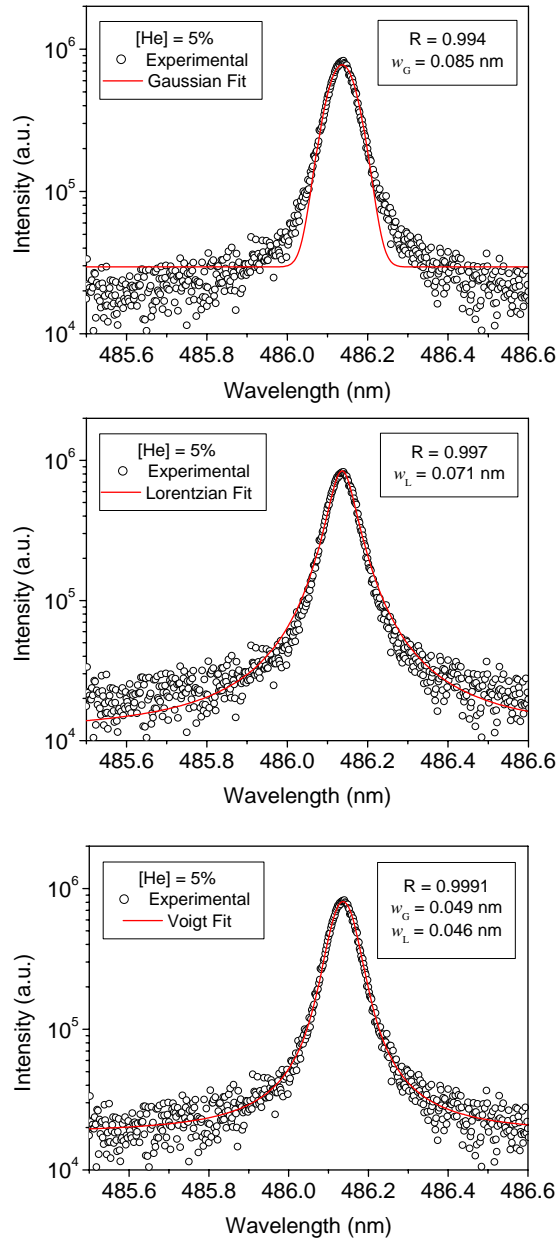
Como aparece expuesto en el Anexo 1, existen diferentes mecanismos involucrados en el ensanchamiento de una línea espectral que operan simultáneamente. Cuando las causas de estos ensanchamientos no están relacionadas entre sí, el perfil resultante es la convolución de los perfiles individuales. Como hemos visto los perfiles natural y los colisionales (Stark y van der Waals) responden a un perfil de tipo Lorentz, mientras que el ensanchamiento Doppler y, en nuestro caso, también el instrumental pueden aproximarse a una función Gaussiana.

De esta forma tendremos que el perfil total de las líneas espectrales estará originado por la combinación, en unas proporciones dadas, de una componente Gaussiana y otra Lorentziana. El perfil resultante es conocido como perfil Voigt. Este es el caso particular de las líneas emitidas por los plasmas generados a presión atmosférica, que en general deben ser aproximadas por un perfil Voigt para obtener una mayor exactitud, particularmente cuando se pretende utilizar no sólo su intensidad, sino también el ensanchamientos de dichos perfiles en el cálculo de ciertos parámetros del plasma.

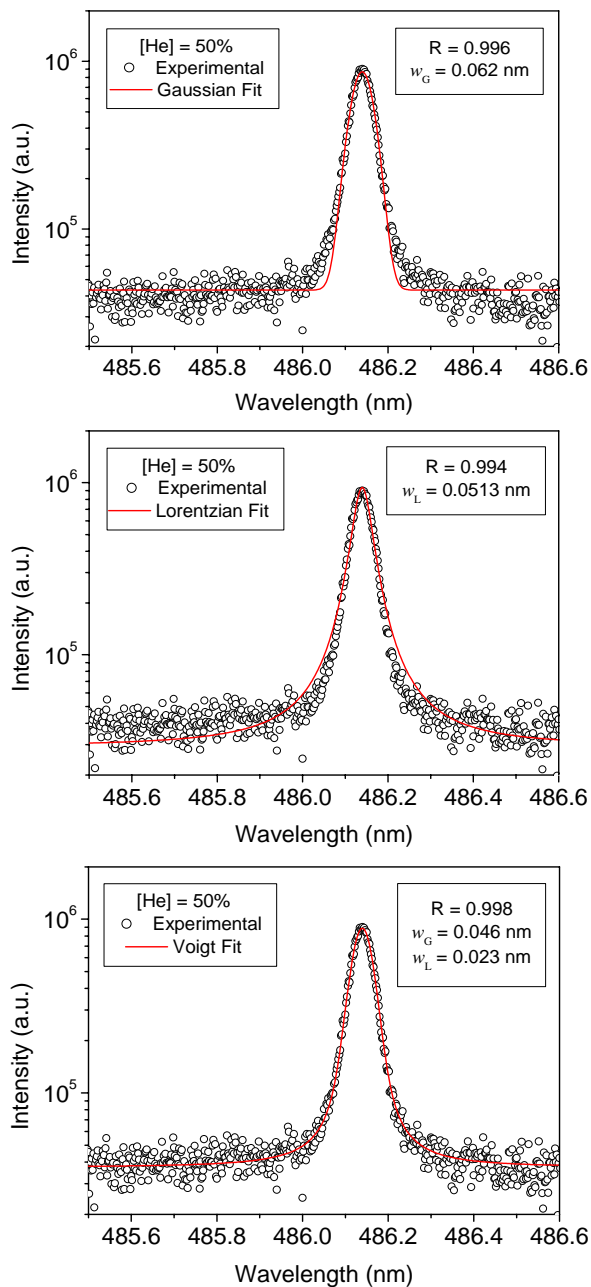
En las Figuras A2.1-A2.3 se muestran perfiles característicos de la línea  $H_{\beta}$  de la serie Balmer del hidrógeno (486.1 nm), utilizada en la presente Tesis doctoral para la determinación experimental de la densidad electrónica. En estas figuras la escala de intensidad es logarítmica, para así destacar particularmente la bondad del perfil generado mediante ajuste numérico en las colas del perfil, que es donde mayor relevancia tiene la contribución Lorentziana al perfil Voigt.

Como puede verse en todos los casos, el ajuste de la línea  $H_{\beta}$  espectroscópicas a un perfil Gaussiano posee un menor coeficiente de correlación,  $R$ , lo que significa que el ajuste es peor. Además, se pueden notar importantes desviaciones en las colas del perfil entre los valores experimentales y los del ajuste Gaussiano. Esta situación es similar a la que encontramos, en general, si comparamos la bondad de los ajustes Lorentzianos y Voigt. En algunos casos puede comprobarse que el coeficiente de correlación, en ambos casos, es muy similar. Sin embargo, puede observarse que el mejor ajuste lo es a un perfil Voigt. Por otra parte, en estos casos los valores para los ensanchamientos Lorentzianos, en estos dos casos, difieren sensiblemente, lo que conduce a valores muy diferentes para la densidad electrónica.

En las Figuras A2.4-A2.6, se muestran los ajustes realizados para la línea 603.2 nm del Ar; línea cuyo ensanchamiento van der Waals ha sido utilizado en la medida de la temperatura del gas ( $T_{gas}$ ). De la observación de estas figuras se obtiene la misma conclusión que en el caso de la línea  $H_{\beta}$  del hidrógeno: el mejor ajuste del perfil experimental corresponden a un perfil de tipo Voigt.

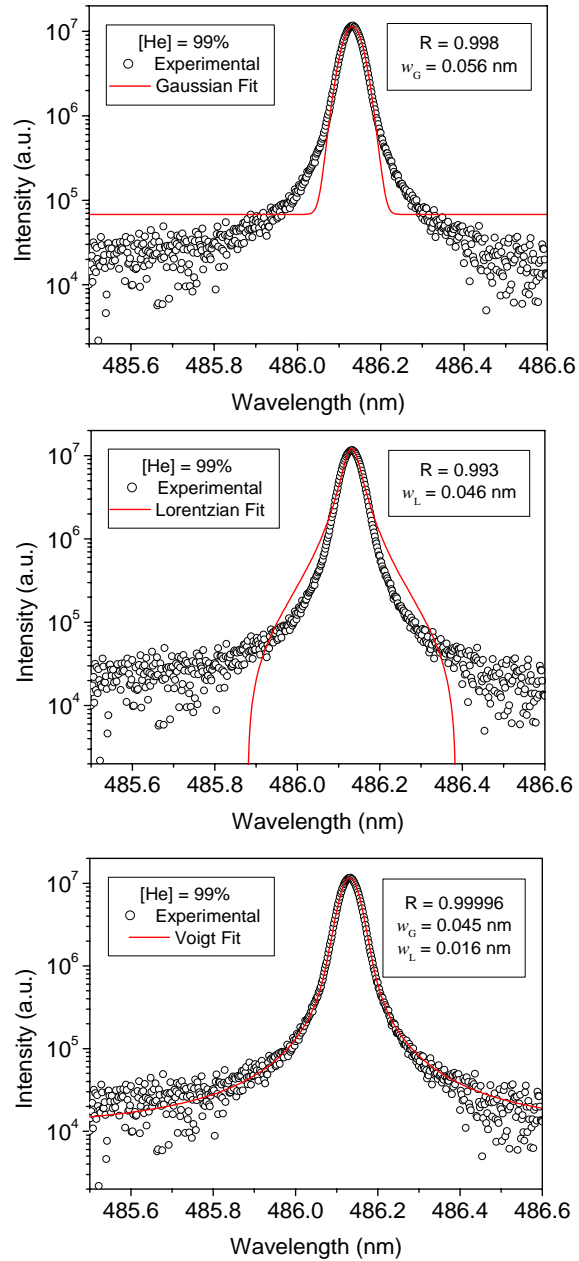


**Figura A2.1.** Perfiles experimentales y ajustes Gaussiano, Lorentziano y Voigt de la línea  $H_\beta$  de la serie Balmer (486.13 nm) del hidrógeno para una concentración de helio en la descarga del 5%.

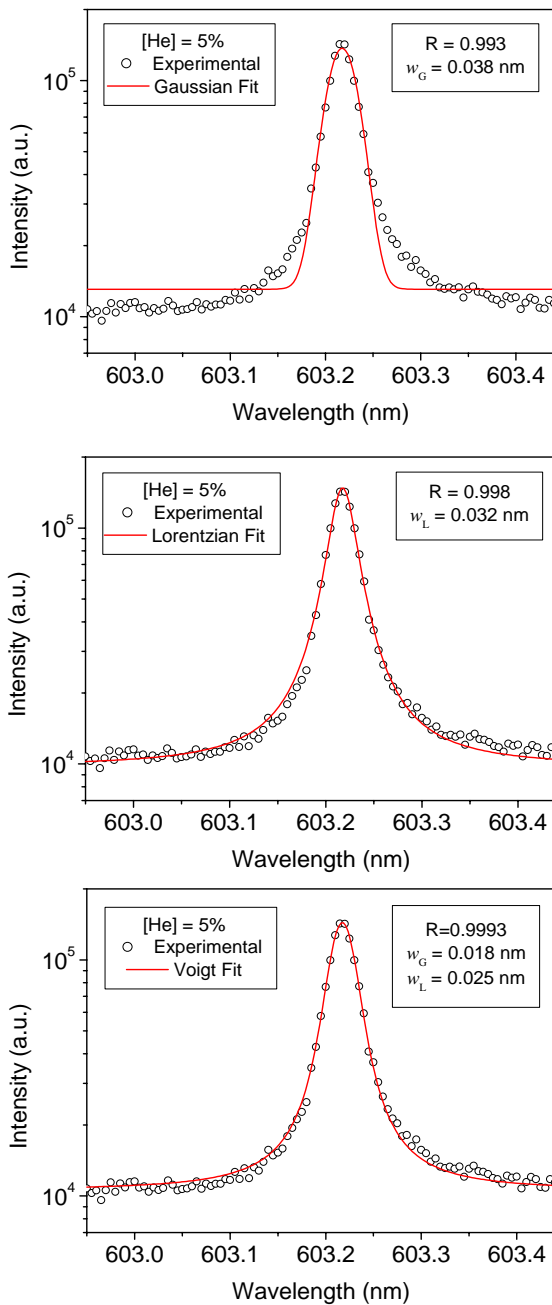


**Figura A2.2.** Perfiles experimentales y ajustes Gaussiano, Lorentziano y Voigt de la línea  $H_\beta$  de la serie Balmer (486.13 nm) del hidrógeno para una concentración de helio en la descarga del 50%.

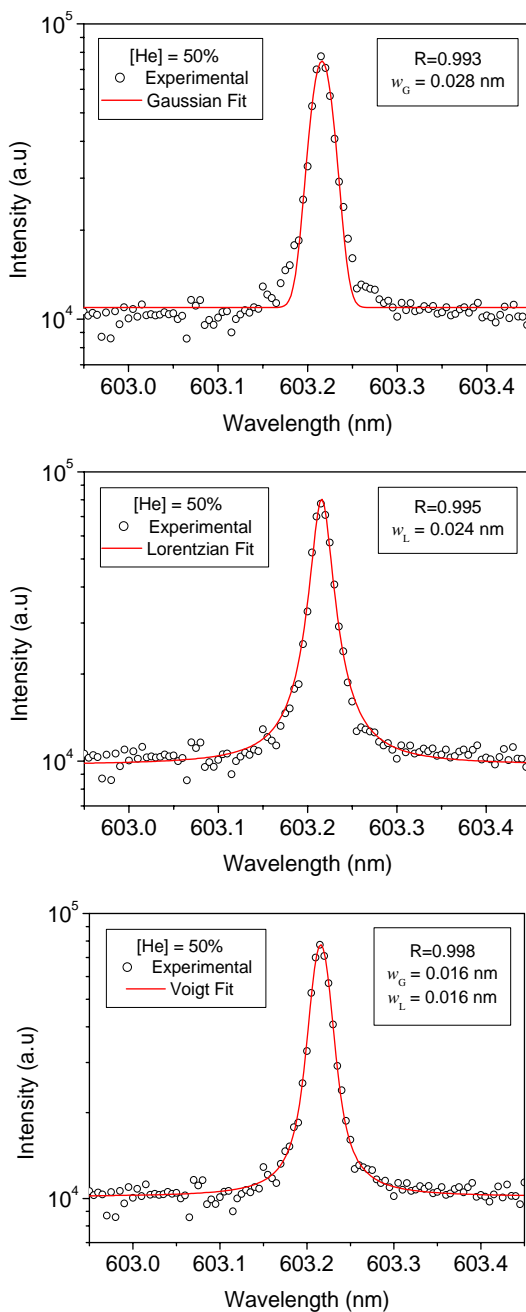




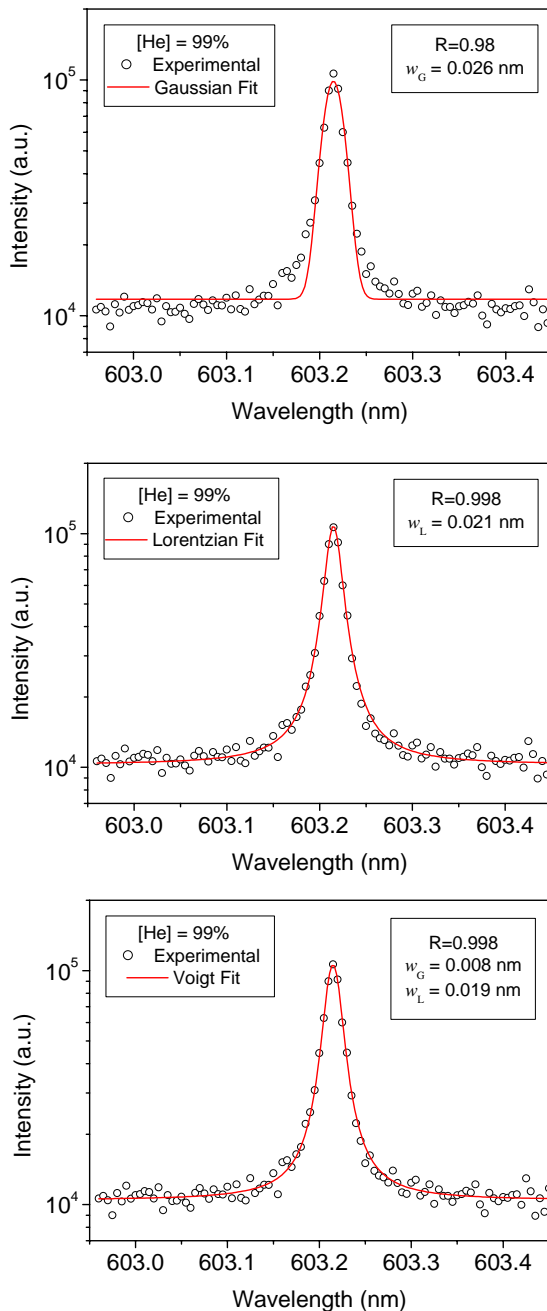
**Figura A2.3.** Perfiles experimentales y ajustes Gaussiano, Lorentziano y Voigt de la línea  $H_\beta$  de la serie Balmer (486.13 nm) del hidrógeno para una concentración de helio en la descarga del 99%.



**Figura A2.4.** Perfiles experimentales y ajustes Gaussiano, Lorentziano y Voigt de la línea atómica 603.2 nm del argón para una concentración de helio en la descarga del 5%.



**Figura A2.5.** Perfiles experimentales y ajustes Gaussiano, Lorentziano y Voigt de la línea atómica 603.2 nm del argón para una concentración de helio en la descarga del 50%.



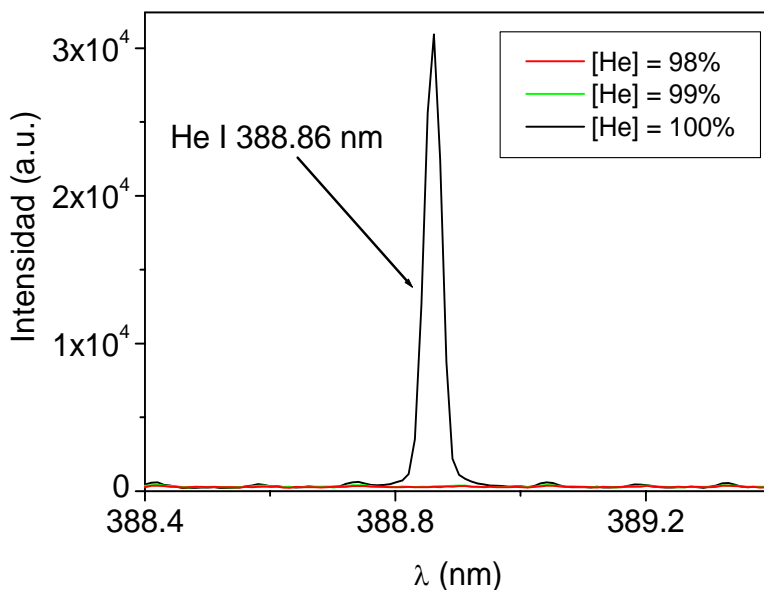
**Figura A2.6.** Perfiles experimentales y ajustes Gaussiano, Lorentziano y Voigt de la línea atómica 603.2 nm del argón para una concentración de helio en la descarga del 99%.

## **Anexo 3**

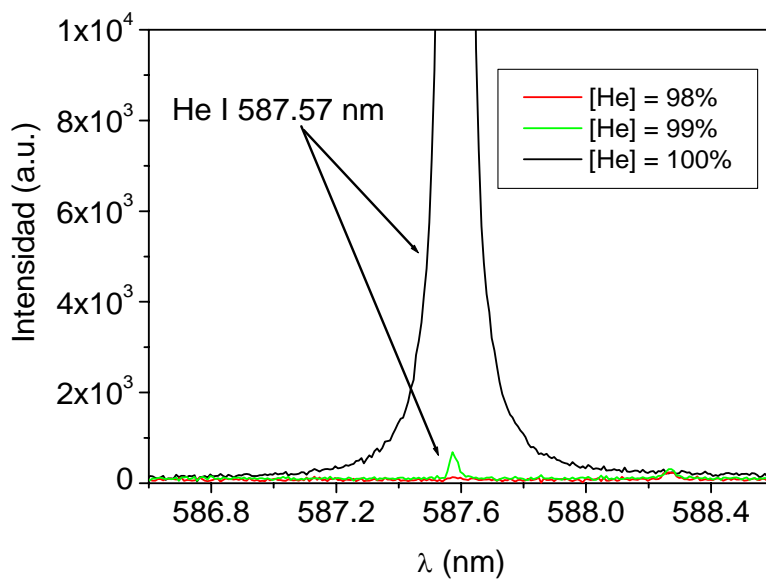
### **Líneas atómicas del helio**

Tal y como se ha puesto de manifiesto en los Capítulos 2 y 3 de la presente Tesis Doctoral, en descargas de onda de superficie generadas en mezclas Ar– He a presión atmosférica no es posible registrar líneas provenientes del sistema atómico del He hasta el 99% de He en la mezcla, siendo esta cantidad la máxima considerada en este estudio.

Las figuras A3.1 y A3.2 muestran espectros registrados en las regiones espectrales correspondientes a las zonas de aparición de las líneas de HeI más intensas (388.9 y 587.6 nm). En dichas figuras se recogen espectros para descargas generadas utilizando 98, 99 y 100% de He en el gas plasmógeno. Como puede observarse la detección de dichas líneas es sólo posible a partir del 99% de He en la mezcla. Este hecho explica el por qué en el estudio de las mezclas Ar – He se han considerado, únicamente, las líneas emitidas por los átomos de Ar.



**Figura A3.1.** Espectros registrados de la línea atómica 388.9 nm del Helio.



**Figura A3.2.** Espectros registrados de la línea atómica 587.6 nm del Helio.





# **Curriculum Vitae**

## Titulación

- Licenciado en Física (Universidad de Córdoba, 2004). Calificación: Notable

## Tesis de Licenciatura:

- *Estudio preliminar de un plasma de Ar-He mantenido por onda de superficie a presión atmosférica.* (Universidad de Córdoba, Marzo 2006) Calificación: Sobresaliente.

## Programa de Doctorado

- Ciencias Aplicadas (Universidad de Córdoba, Bienio 2004-2006) Calificación: Sobresaliente

## Artículos Científicos en Revistas ISI

- **Muñoz J** and Calzada MD, *Experimental research on surface wave Ar-He discharges at atmospheric pressure*, Journal of Physics D 41 (2008) 135203.
- **Muñoz J**, Yubero C, Dimitrijevic MS, Calzada MD, *Using the van der Waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon-helium microwave plasma at atmospheric pressure*, Spectrochimica Acta B 64 (2009) 167–172.
- **Muñoz J**, Margot J, and Calzada MD, *Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure*, Journal of Applied Physics 107 (2010).

## Artículos Científicos en Revistas no catalogadas

- **Muñoz J**, Bravo JA, Calzada MD, *Surface Wave Discharges Generated with Ar/He and Ar/N<sub>2</sub> Gas Mixtures at Atmospheric Pressure*, The Open Spectroscopy Journal 3 (2009) 52–57.

## Comunicaciones a Congresos Internacionales

- **Muñoz J**, Pineda M, Jiménez I, Santiago I and Calzada MD, *Analysis of alcohols in argon surface wave sustained discharge at atmospheric pressure*, 32nd EPS Conference on Plasma Physics (2005) Tarragona (Spain).
- Jiménez M, Yubero C, Santiago J, **Muñoz J** and Calzada MD, *An alternative source to produce hydrogen from alcohols by using an argon surface wave sustained discharge at*

- atmospheric pressure*, 28th International Conference on Plasmas and Ionized Gases, (2007) Prague (Czech Republic).
- Pineda M, Santiago I, **Muñoz J**, Yubero C, Jiménez M and Calzada MD, *Hydrogen production from water by using an argon microwave plasma at atmospheric pressure: preliminary study*, 28th International Conference on Plasmas and Ionized Gases, (2007) Prague (Czech Republic).
  - **Muñoz J**, Santiago I, Luque JM and Calzada MD, *Preliminary results in atmospheric pressure Ar-He microwave sustained discharges*, 28th International Conference on Plasmas and Ionized Gases, (2007) Prague (Czech Republic).
  - **Muñoz J**, Dimitrijevic MS, Yubero C and Calzada MD, *Gas Temperature Determination in Argon-Helium Plasma at Atmospheric Pressure using van der Waals Broadening*, 19th International Conference on Spectral Line Shapes (2008) Valladolid (Spain).
  - Santiago I, **Muñoz J** and Calzada MD, *Self-absorption effects in experimental methods used to determine electron density and gas temperature in an argon microwave plasma (SWD) generated at atmospheric pressure*. 19th International Conference on Spectral Line Shapes (2008) Valladolid (Spain).
  - **Muñoz J** and Calzada MD, *Kinetics of Ar – He Atmospheric Pressure Surface Wave Discharges*, International Workshop and Summer School on Plasma Physics (2008) Kiten (Bulgaria).
  - **Muñoz J**, Bravo JA, Rincón R and Calzada MD, *Surface Wave Discharges generated with Ar/He and Ar/N<sub>2</sub> Gas Mixtures at Atmospheric Pressure*, 19th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (2008) Granada (Spain).
  - Santiago I, **Muñoz J**, Saez M and Calzada MD, *Metastable density in microwave argon plasmas at atmospheric pressure: influence on thermodynamic equilibrium*. 19th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (2008) Granada (Spain).
  - Luque Raigón JM, Gallardo M, Raineri M, Reyna Almandos J, **Muñoz J** and Calzada MD, *New spectral lines and energy levels Ne V, Ne VI and Ar VI using a pulsed discharge*, 19th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (2008) Granada (Spain).
  - **Muñoz J**, Dimitrijevic MS, Yubero C and Calzada MD, *Use of the van der Waals broadening of atomic argon lines to measure the gas temperature in an atmospheric pressure Ar-He surface wave discharge*, 24th Symposium on Physics of Ionized Gases (2008) Novi Sad (Serbia).
  - **Muñoz J**, Yubero C, Dimitrijevic MS and Calzada MD, *Van der Waals broadening in atmospheric pressure surface wave discharges sustained in rare gases*, 7th Serbian Conference on Spectral Line Shapes in Astrophysics (2009) Zrenjanin (Serbia).
  - **Muñoz J**, Yubero C, Dimitrijevic MS and Calzada MD, *On The Gas Temperature Determination in Atmospheric Pressure Surface Wave Discharges Sustained in Rare Gases, Using Van Der Waals Broadening*, 1<sup>st</sup> Workshop on Astrophysical Winds and Disks Similar phenomena in stars and quasars (2009) Platamonas (Greece).

## Ponencias en Congresos Internacionales

- **Muñoz J**, Yubero C, Dimitrijevic MS and Calzada MD, *Gas temperature Determination in Atmospheric Pressure Surface Wave Discharges from Atomic Line Broadening*, 36th EPS Conference on Plasma Physics (2009) Sofía (Bulgaria).

## Ponencias en Congresos Nacionales

- **Muñoz J**, *Estudio experimental de plasmas de onda de superficie generados con mezclas de gases a presión atmosférica*, I Congreso Científico de Investigadores en Formación (2009) Córdoba (España).

## Vinculación a Proyectos de Investigación

- Investigador proyecto ENE2005–00314/FTN, Ministerio de Educación y Ciencia
- Investigador proyecto ENE2008-01015/FTN, Ministerio de Ciencia e Innovación
- Investigador *Grupo de Espectroscopía de Plasmas (GEP)*, FQM-301 (Consejería de Economía e Innovación, Junta de Andalucía)

## Docencia

- Apoyo a la docencia en la asignatura “Mecánica y Ondas” (Licenciatura de Física, Departamento de Física, Universidad de Córdoba). Cursos 2008/2009 y 2009/2010.

## Patentes

- Procedimiento de introducción de muestras en plasmas contenidos en tubos dieléctricos. (En tramitación).

## Becas y premios en concurrencia competitiva

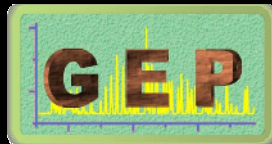
- Contrato-Investigador, grupo FQM-301 (Octubre 2005–Marzo 2006)
- Beca FPI asociada al proyecto de investigación ENE2005–00314.
- Best Poster Prize of the 7th Serbian Conference on Spectral Line Shapes in Astrophysics (2009) Zrenjanin (Serbia).

## Otros méritos

- Estancia Erasmus. Masaryk University, Brno (República Checa) (Septiembre 2003–Diciembre 2003).
- Certificado de Aptitud Pedagógica. Secretariado de Estudios Propios (Universidad de Córdoba). Junio 2005 (Calificación: Sobresaliente).
- Colaborador Honorario del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba. Cursos 2004/2005 y 2005/2006.

**A complete characterization of Ar–He surface wave plasmas sustained at atmospheric pressure using spectroscopic techniques has been performed. Values for the different parameters characterizing the discharge (electron density, gas temperature, linear power density, atomic state densities...) are presented together with the study of the thermodynamic equilibrium degree.**

**The experimental characterization of Ar–He discharges performed herein allows filling the gap between the knowledge already held in pure Ar and He discharges and, simultaneously, shows a general methodology of study that can be applied to other studies dealing with mixed gas plasmas.**



**Grupo de Espectroscopía de Plasmas**