

Máster Interuniversitario en Plasma, Laser y Tecnologías de Superficie

Trabajo Fin de Máster

**Caracterización espectroscópica de un plasma de argón mantenido
a presión atmosférica con una antorcha tipo TIAGO.**

Francisco Javier Morales Calero

Tutores: Rocío Rincón Liévana
Jerónimo Ballesteros Pastor.

Julio de 2020

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, como no podía ser de otra forma, agradecer a Rocío Rincón Liévana, por su inagotable paciencia y la inestimable ayuda prestada durante todo este tiempo, sin la cual no hubiese podido dar forma a este texto. Agradecer también a Jerónimo Ballesteros Pastor, sin cuya colaboración este Trabajo de Fin de Máster no hubiese podido salir adelante, y a Miroslav Šnírer de Masarik University (República Checa) por ceder las fotografías que hizo durante su estancia en Córdoba y que acabaron convirtiéndose en la Figura 11 de este documento. Y finalmente, a María Dolores Calzada Canalejo, la cual hace ya tres años me abrió las puertas del mundo de la investigación y sin cuyo apoyo esto no hubiera sido posible.

RESUMEN

Hoy en día los plasmas, y en especial los plasmas de microondas —MIPs— a presión atmosférica, están atrayendo la atención de la investigación y la innovación tecnológica tanto por sus múltiples aplicaciones en diversos campos como por su facilidad de creación y mantenimiento y bajo coste económico. Los plasmas mantenidos por onda de superficie —POS— son un tipo MIPs que destacan además por su versatilidad y por la diversidad de recipientes en los que pueden ser generados.

Por su parte, las antorchas son dispositivos de generación de MIPs que tienen la peculiaridad de no aislar la descarga que generan de la atmósfera que la rodea, lo que permite producir un tipo de plasmas muy característicos y especialmente interesantes por la escalabilidad de los procesos a nivel industrial. Entre las antorchas de microondas destaca la *Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes* —antorcha TIAGO—. Se ha especulado que los plasmas generados por la TIAGO son POS, pero no hay prueba de ello. El objetivo principal de este proyecto es demostrar experimentalmente, mediante una caracterización espectroscópica, que estos plasmas son realmente POS. Además, se van a identificar diferentes zonas en las descargas generadas con la TIAGO: una zona radiativa, una zona propiamente POS, una zona de transición y la postdescarga.

Para conseguir este resultado, se ha realizado una caracterización espectroscópica axial del plasma generado con la antorcha TIAGO y mantenido con tres potencias distintas: 200, 400 y 600 W. Se han identificado y analizado, por medio de los espectros de emisión tomados en las distintas posiciones, las especies atómicas y moleculares además de medir la temperatura del gas y la densidad electrónica como parámetros característicos de este tipo de plasmas.

ABSTRACT

Nowadays, plasmas and, more specifically, atmospheric pressure Microwave Induced Plasmas are drawing the attention of research and innovation thanks to their applications in many fields, as well as its ease of creation and maintenance and its low cost. Surface Wave Discharges are a specific kind of MIPs which are specially distinguished due to its versatility and the diversity of vessels they can be generated where.

Besides, torchs are MIPs generation devices which have one peculiarity: they do not isolate the discharge they generate from surrounding atmosphere. This fact let them to produce very distinctive plasmas which are very interesting due to the scalability of the processes at the industrial level. Between the torches it stands out the Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes —TIAGO torch—. It has been theorized that TIAGO generated plasmas are SWD, but no prove has been found yet. The main aim of this project is to experimentally demonstrate, by a spectroscopic characterization, that these plasmas are actually SWD. In addition, different zones of TIAGO generated discharges are going to be identified: a radiative zone, a properly SWD zone, a transition zone and the postdischarge.

In order to achieve these results, an axial spectroscopic characterization of plasma generated by TIAGO torch has been done. The plasma has been sustained at three different powers: 200, 400 and 600 W. Atomic and molecular species have been identified and analyzed by emission spectra recorded at different positions. In addition, gas temperature and electron density values have been measured due to the importance these parameters have in this kind of plasmas.

INDICE

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 Plasmas de microondas.....	11
1.2 Plasmas mantenidos por ondas de superficie.....	12
1.3 Antorchas de microondas.....	15
2. OBJETIVOS.....	19
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	20
3.1 Diagnósis espectroscópica de emisión.....	20
3.1.1 Espectroscopía de emisión atómica.....	20
3.1.2 Espectroscopía de emisión molecular.....	22
3.2 Métodos de diagnóstico.....	24
3.3 Dispositivo experimental.....	29
3.3.1 Antorcha TIAGO: condiciones de trabajo.....	30
3.3.2 Dispositivos para la medida de las posiciones y las longitudes.....	31
3.3.3 Dispositivo para las medidas espectroscópicas.....	32
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4.1 Plasmas generados: estudio espectroscópico.....	33
4.2 Temperatura del gas.....	40
4.3 Densidad electrónica.....	42
4.4 ¿Plasma de Onda de Superficie?.....	46
CONCLUSIONES.....	51
CONCLUSIONS.....	53
Bibliografía.....	55

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Representación esquemática del concepto de columna equivalente en los plasmas mantenidos por ondas de superficie.</i>	14
<i>Figura 2: Caída de densidad electrónica en un plasma mantenido por ondas de superficie [12].</i>	15
<i>Figura 3: a) MPT [19] b) TIA [22] c) TIAGO [25].</i>	17
<i>Figura 4: Morfología de una descarga generada por antorcha de microondas [26].</i> ..	18
<i>Figura 5: Diferentes ajustes a la líneas de argón 430,0nm a) Gaussiano b) Lorentziano c) Voigt</i>	23
<i>Figura 6: a) Líneas atómicas de argón b) Banda molecular de C₂ correspondiente a la transición $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$.</i>	24
<i>Figura 7: Banda de N₂⁺ usada en la determinación de la temperatura rotacional.</i>	28
<i>Figura 8: Diagrama del dispositivo experimental [37].</i>	29
<i>Figura 9: Fotografía de la antorcha TIAGO [40].</i>	31
<i>Figura 10: Representación gráfica de las longitudes según la toma de origen de las mismas.</i>	32
<i>Figura 11: Plasmas generados a diferentes potencias fotografiados con distintos tiempos de exposición.</i>	34
<i>Figura 12: Espectros de emisión de plasmas creados con 5 L/min de argón mantenidos con potencias de a) 200, b) 400 y c) 600 W.</i>	36
<i>Figura 13: Espectros de emisión tomado a las posiciones a) y=1.0 mm, b) y=5.0 mm, c) y=12.0 mm y d) y=18.0 mm de un plasma creado con 5 L/min de argón mantenido a 600 W.</i>	37
<i>Figura 14: variación espacial de la intensidad de las líneas del Ar I de longitud de onda a) 430.0 nm, b) 560.6nm, c) 714.7nm y d) de la banda molecular N₂⁺ referida desde el inyector</i>	38
<i>Figura 15: variación espacial de la intensidad de las líneas del Ar I de longitud de onda a) 430.0 nm, b) 560.6nm, c) 714.7nm y d) de la banda molecular N₂⁺ referida desde el final del dardo</i>	39
<i>Figura 16: Temperatura del gas representada tomando el origen de posiciones en el inyector.</i>	41
<i>Figura 17: Temperatura del gas representada tomando el origen de posiciones en el final del dardo.</i>	41
<i>Figura 18: Regiones de longitud de onda de la emisión las líneas de a) H_β y b) H_α para P=600W e y=1mm.</i>	43
<i>Figura 19: Ajuste Voigt del perfil experimental de la línea atómica H_α representativo.</i>	43
<i>Figura 20: Densidad electrónica representada tomando el origen de posiciones en el inyector</i>	44
<i>Figura 21: Densidad electrónica representada tomando el origen de posiciones en el final del dardo.</i>	44
<i>Figura 22: Diagrama de etapas en procesos de ionización y excitación [33].</i>	45

<i>Figura 23: Representación densidad electrónica (triángulos rellenos) y temperatura del gas (triángulos vacíos) y la identificación de las distintas zonas del plasma mantenido con una potencia de 600W.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 24: Representación densidad electrónica (cuadrados rellenos) y temperatura del gas (cuadrados vacíos) y la identificación de las distintas zonas del plasma mantenido con una potencia de 200W.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 25: Representación densidad electrónica (círculos rellenos) y temperatura del gas (círculos vacíos) y la identificación de las distintas zonas del plasma mantenido con una potencia de 400W.</i>	<i>50</i>

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla I. Parámetros necesarios para la diagnosis de la temperatura rotacional (temperatura del gas) a partir de la banda de N_2^+ en 391.4nm [39].</i>	<i>29</i>
<i>Tabla II: longitudes medias del dardo para cada potencia. Cada longitud es un valor promediado de varias medidas.</i>	<i>34</i>
<i>Tabla III: especies moleculares detectadas en el plasma.</i>	<i>35</i>
<i>Tabla IV: Parámetros espectrales de las líneas del Ar I: 430.0, 560.6 y 714.7 nm.....</i>	<i>38</i>

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Plasmas de microondas.

En los últimos años los plasmas a presión atmosférica, y más específicamente los plasmas mantenidos por microondas —MIPs por sus siglas en inglés, *Microwave Induced Plasmas*—, han sido objeto de un gran interés tecnológico debido a su amplio abanico de aplicaciones entre las que se destacan la esterilización [1], la síntesis de productos nanocarbonosos [2], la funcionalización de superficies [3] o las aplicaciones medioambientales como la síntesis de hidrógeno [4], la conversión de dióxido de carbono [5] o la reducción de residuos orgánicos volátiles [6], entre otras tantas. Los MIPs no solo son considerados el medio más eficiente para la ejecución de estas aplicaciones, sino que, además, al poder ser generados y mantenidos a presión atmosférica, se reducen los costes de la implementación de estas a nivel industrial al no requerirse, por ejemplo, equipos de vacío. Estas descargas destacan también por su elevada reactividad química, su reproducibilidad y el ya mencionado reducido coste económico tanto para su producción como para su mantenimiento. Otras importantes características que hacen de los MIPs medios especialmente sobresalientes frente a otros tipos de plasmas son su versatilidad, su facilidad de manipulación y su estabilidad [7].

Profundizando en su física, los MIPs son plasmas artificiales producidos por descargas de campos electromagnéticos variables de alta frecuencia. Su aporte energético proviene de un campo electromagnético que oscila con una frecuencia de microondas. Si bien el dominio de las microondas se encuentra por encima de los 300 MHz, los valores usados con mayor asiduidad para su generación son 900 MHz ó 2.45 GHz.

Como los electrones son mucho más ligeros, presentarán una mayor movilidad y una energía cinética superior que los iones y las partículas neutras. Se dice entonces que los MIPs son plasmas no térmicos y que no se produce una transferencia eficiente de energía cinética del fluido de electrones al gas de partículas pesadas [7]. Los electrones más energéticos sí tendrán energía suficiente como para ionizar el gas plasmógeno y dar inicio a las diferentes reacciones físicoquímicas que ocurren en el seno del plasma. En estos fenómenos de ionización, así como para la excitación, las colisiones, tanto elásticas como inelásticas, los electrones juegan un papel fundamental. En los MIPs las colisiones son el mecanismo por el cual la energía fluye desde el campo electromagnético a los electrones y desde estos a las partículas pesadas también a través de colisiones. Los

electrones libres con mayor energía son capaces de excitar e ionizar el gas de partículas pesadas, dando lugar a especies excitadas y cargadas.

Existen distintos acopladores de energía de microondas que permiten generar y mantener los MIPs. Destacan las cavidades resonantes, los dispositivos POS, los microplasmas y las antorchas.

Las cavidades resonantes aprovechan un modo de resonancia propio y los máximos de los campos electromagnéticos que dicho modo presenta para que se produzca el acoplo de la energía de microondas y transmitirla de forma eficaz. Su principal ventaja es su capacidad para trabajar en un amplio rango de presiones [8]. No obstante, presentan serias limitaciones geométricas —las dimensiones de la cavidad condicionan la frecuencia de operación, los modos de resonancia disponibles y la sensibilidad ante las perturbaciones—. Además, bajo ciertas condiciones operativas pueden requerir refrigeración adicional para evitar que se dañe el dispositivo. Dentro de las cavidades resonantes la más utilizada es la cavidad de Beenaker [9].

Por otro lado, los microplasmas surgen en el año 2000 [10] ante la necesidad de conseguir dispositivos portátiles y de bajo coste para aplicaciones químicas que requieran cantidad de analito reducidas [11]. Funcionan a 2.45 GHz con potencias de entre 10 W y 40 W y con un flujo de argón a presión atmosférica de 500 mL/min.

Las antorchas son dispositivos de generación de MIPs que se diferencian de los demás por la particularidad de que en ellas en el plasma no se aísla del aire circundante, obteniéndose descargas similares a una llama convencional. Permiten operar a elevadas potencias y a presión atmosférica, con lo que son ideales para implementarse en aplicaciones industriales. De ellas, así como de los plasmas mantenidos por ondas de superficie, se habla más detenidamente en los apartados posteriores.

1.2 Plasmas mantenidos por ondas de superficie.

Los plasmas mantenidos por ondas de superficie —abreviados POS, o SWD por sus siglas en inglés: *Surface Wave Discharges*— son aquellos en los que una onda se excita en un punto determinado de un tubo dieléctrico de bajas pérdidas y se propaga, fundamentalmente, a través de la interfaz plasma-dieléctrico al tiempo que cede energía para crear el plasma. En este tipo de descarga, podemos considerar que el plasma es el

medio por el que se propaga la onda y, al mismo tiempo, que es la existencia de la propia onda la que permite al plasma mantenerse, pues es ella la que proporciona la potencia electromagnética necesaria para que la descarga no se extinga. De este modo, la onda va creando su propio medio de propagación a la vez que disipa la energía que transporta.

Para producir un POS se pueden utilizar distintos acopladores de energía de microondas, con una geometría y simetría que les permita recrear de manera fácil el campo eléctrico de la onda de superficie que se pretende generar y de modo que sea máxima la transferencia de energía al plasma. Este tipo de plasmas son mantenidos en el interior de un tubo dieléctrico que se inserta en el interior de los distintos excitadores disponibles como el surfatrón o la surfaguía [12]. Una característica de las descargas POS es su versatilidad: pueden generarse y mantenerse en una amplia variedad de condiciones experimentales. Pueden usarse campos electromagnéticos con frecuencias desde los 150 kHz a los 40 GHz y desde bajas presiones hasta presiones que superan las 7 atm. Igualmente, los tubos que las contienen pueden ser de tamaños muy variados, de diferentes geometrías y de muy diversos materiales. Los gases plasmógenos que pueden ser empleados son también numerosos y variados. Además, estas descargas tienen numerosas aplicaciones de carácter científico-tecnológico, habiéndose empleado en eliminación de sustancias tóxicas [13], esterilización de material médico y veterinario [14], en análisis de muestras [15], en tratamiento de superficies [16,17]...

Las descargas tipo POS reciben este nombre dado que, al resolver las ecuaciones de Maxwell, los campos electromagnéticos de la onda presentan máximos en la superficie de separación entre el plasma y el tubo dieléctrico que lo contiene. Dado que los plasmas de onda de superficie están contenidos en el interior de un tubo dieléctrico, estos muestran una geometría tipo columna por lo que la longitud de este tipo de descargas está bien definida.

Además, en los plasmas de onda de superficie, la potencia transferida desde el campo electromagnético al plasma es la denominada potencia absorbida (P_{abs}) de cuyo valor va a depender la longitud de la columna de plasma. Una de las peculiaridades de este tipo de descargas radica en que la longitud de la columna de plasma aumenta con la potencia absorbida. Cuando la potencia absorbida se incrementa de P_{abs} a $P_{abs} + \Delta P_{abs}$, entonces, la longitud de la columna de plasma aumenta de l a $l + \Delta l$. Al incrementarse la potencia absorbida por el plasma (ΔP_{abs}) un nuevo segmento de plasma de longitud Δl se

crea en las proximidades del excitador, desplazando la columna inicial sin ser alterada. Por este comportamiento se les da el nombre de columnas equivalentes (Figura 1). En este sentido, se ha demostrado [18] la invarianza de los parámetros característicos de la descarga (densidades y temperaturas) en una determinada posición axial medida desde el final de la columna, considerando el origen ($z = 0$) localizado en este punto. Esta invarianza de los parámetros del plasma en las columnas equivalentes al variar la potencia que absorbe la descarga es una de las peculiaridades más destacadas de los POS.

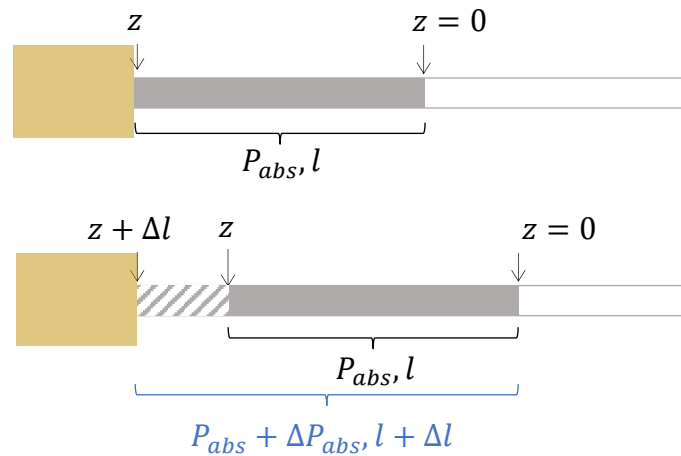


Figura 1: Representación esquemática del concepto de columna equivalente en los plasmas mantenidos por ondas de superficie.

Asimismo, los POS exhiben un perfil axial de densidad electrónica decreciente desde el punto de excitación ($y = 0$ ó $z = l$) hasta el final de la columna de plasma ($y = l$ ó $z = 0$), donde la onda carece de la energía necesaria para producir nuevas ionizaciones, por lo que se produce una caída brusca de la densidad electrónica [12], tal y como se puede apreciar en la Figura 2 donde se marca lo que se conoce como densidad crítica, n_c . Este valor se corresponde con la densidad electrónica mínima necesaria para que exista una propagación de energía eficaz a través de la columna de plasma y, por tanto, para que se produzcan nuevas ionizaciones que mantengan la descarga. Así, este valor constituye un valor de corte de la propagación el cual depende de la frecuencia de excitación de la onda y de la constante dieléctrica del tubo.

Por otra parte, este tipo de plasmas presentan ciertos inconvenientes al estar generados en el interior de un tubo dieléctrico. Uno de los principales es el desgaste térmico al que se ve sometido el tubo cuando se emplean elevadas densidades de potencia, lo que a su vez conlleva la contaminación del gas. Esto puede evitarse, por ejemplo, mediante un sistema refrigerante situado alrededor del dieléctrico, lo cual implica un

aumento de los costes y la adición de una dificultad adicional en el manejo del dispositivo. El uso de las antorchas de plasmas, en cambio, permite sobreponerse a estos inconvenientes.

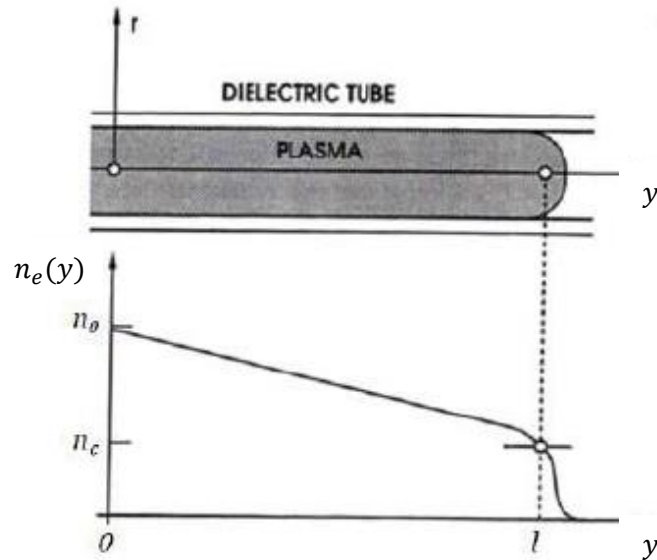


Figura 2: Caída de densidad electrónica en un plasma mantenido por ondas de superficie [12].

1.3 Antorchas de microondas.

En 1990 Jin et al. [19] proponen las antorchas de plasma de microondas o MPT —*Microwave Plasma Torches*—, un montaje que fue primeramente desarrollado en la Universidad de Jilin en 1985 para su uso en espectroscopía atómica de emisión y que pretendía solventar algunos de los inconvenientes y limitaciones de los dispositivos preexistentes para la generación de plasmas como la cavidad de Beenaker o el surfratrón, ya mencionados.

La MPT consiste en una estructura formada por tres tubos concéntricos en la que la potencia de microondas es suministrada por un cable coaxial y que permite la entrada de dos flujos independientes de gas (Figura 3.a, [19]). El tubo externo es de latón y los intermedio e interno o central, de cobre. El dispositivo permite la entrada de gas tanto por el tubo intermedio como por el central, generándose el plasma entre ambos tubos al final de la antorcha y extendiéndose al aire que la rodea formando una descarga con forma de llama. La energía se acopla al plasma a través de una antena cilíndrica alimentada por un generador de microondas la cual rodea el tubo intermedio sin estar en contacto con él en ningún momento y permitiendo un ajuste axial al mismo.

En ese tiempo, las MPT permitieron con facilidad la generación de plasmas a presión atmosférica y baja potencia —40 W para plasmas de argón, de 150 W a 200 W para plasmas de helio—. Llegaba a alcanzarse una potencia de 420 W— y con flujos de gas relativamente pequeños —desde los 10 mL/min hasta los 2 L/min— [19]. Con plasmas de argón, incluso a bajas potencias, era posible alcanzar temperaturas electrónicas y del gas de 10000-15000 K y 4000-6000 K, respectivamente, y densidades electrónicas de $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [20,21].

Además de la posibilidad de trabajar a presión atmosférica, en comparación con otras estructuras comúnmente empleadas en espectroscopía de emisión atómica, las MPT ofrecían otra serie de ventajas [19]. Por un lado, estos dispositivos ofrecen una gran facilidad para operar con flujos pequeños de argón o helio en un rango relativamente amplio de potencias. Además, la existencia del canal central (Figura 3.a) ofrece una forma fácil de introducir las muestras en la descarga fomentando la interacción entre el plasma y la muestra introducida. Asimismo, las descargas generadas por MPT presentan una buena tolerancia a los cambios en la densidad del plasma, lo que permite la introducción directa de aerosoles líquidos o especies moleculares sin que se produzca como consecuencia una perturbación en la medición. Por otro lado, a diferencia de otros tipos de descargas como los plasmas de barrera dieléctrica, los generados por MPT no requieren electrodos, lo que elimina la contaminación por el material del que estos puedan estar constituidos. En líneas generales, estos dispositivos permiten el análisis de diferentes tipos de muestras: acuosas, metálicas y halógenos en un amplio rango de condiciones experimentales y ofreciendo diversas facilidades que fueron de gran valor en su época.

En 1994 se da un paso más en el camino de las antorchas de microondas. Moisan et al. [22] desarrollan una antorcha de plasmas de microondas con inyección axial de gas a la que bautizan como *Torche à Injection Axiale* (TIA). Este dispositivo consiste en una estructura coaxial perpendicular a una guía de ondas rectangular (Figura 3.b, [22]) y permite generar una descarga muy estable que puede operar bajo condiciones muy diversas. En esta antorcha el gas plasmógeno es introducido por un único canal central, el cual termina en un inyector cuya forma está optimizada para garantizar que los campos magnéticos se concentren en la zona superior del mismo y pueda así mantenerse la descarga.

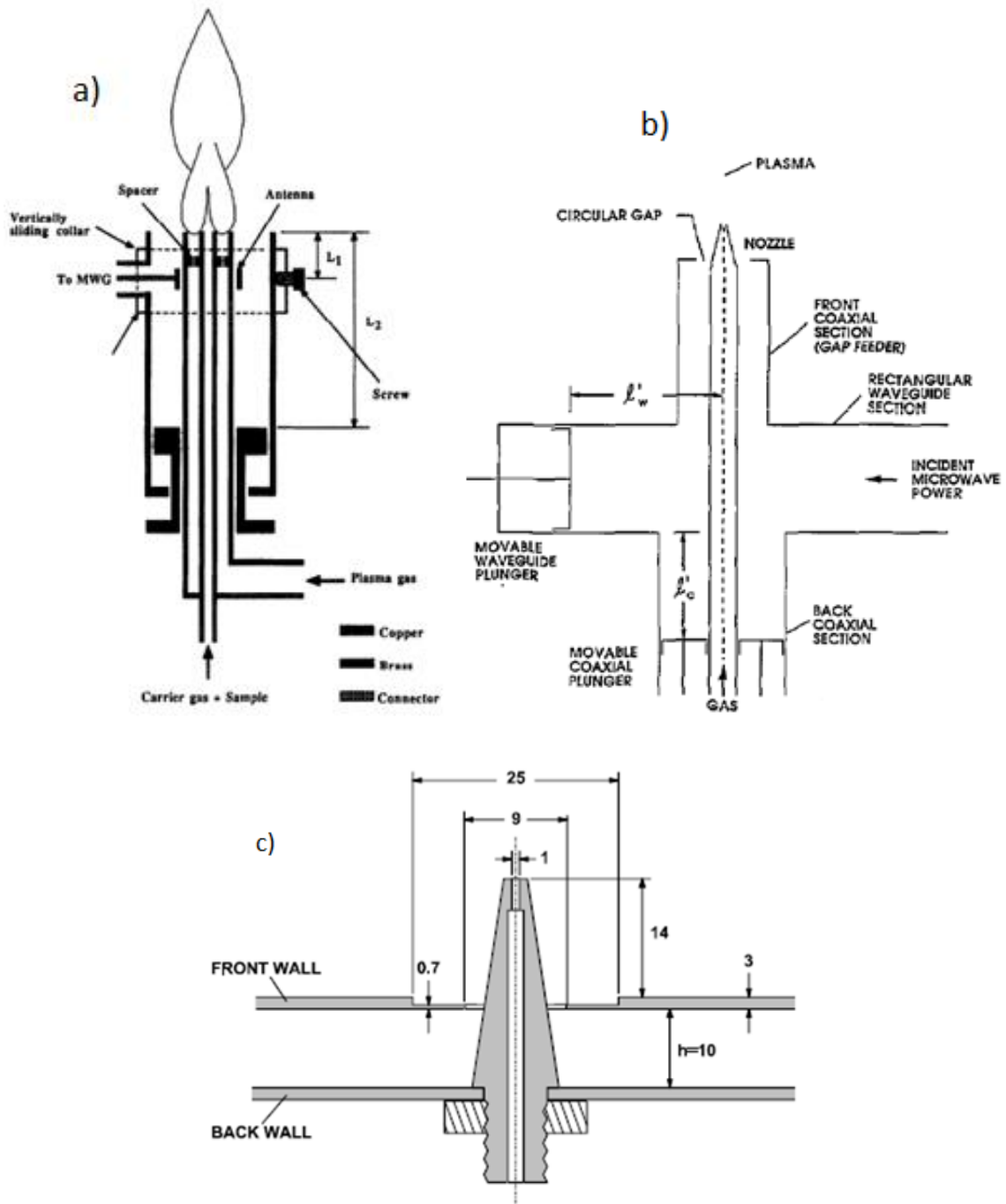


Figura 3. a) MPT [19] b) TIA [22] c) TIAGO [25]

En el primer estudio sobre la TIA [22] sus diseñadores hacen una caracterización electromagnética de la misma y una optimización de sus parámetros de funcionamiento, llegándose a trabajar con potencias de hasta 2 kW. Posteriormente, otros investigadores centraron sus esfuerzos en ampliar los horizontes de la TIA [23,24]. Estos primeros estudios se hicieron a baja potencia y con flujos de 2 L/min y 5 L/min, obteniéndose temperaturas y densidades electrónicas superiores a las ofrecidas por la MPT para argón

y helio en las mismas condiciones de trabajo. Los valores alcanzados estuvieron en los 19100 K-26000 K para la temperatura electrónica y los $6.4 \cdot 10^{16} - 5.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para la densidad electrónica. En estos estudios se pone de manifiesto que la *Torche à Injection Axiale* de Moisan presenta una superior capacidad de excitación e ionización que la MPT de Jin.

En 2001 Moisan et al. introducen algunas mejoras interesantes en la TIA. Es el nacimiento de la *Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes* o antorcha TIAGO [25], que es el dispositivo que se empleará en el presente trabajo (Figura 3.c, [25]). Las principales ventajas que presenta la TIAGO frente a la TIA son una simplificación de diseño y un acortamiento del canal de inyección de gas, lo que evita la condensación del vapor antes de su salida, además de poder trabajar a flujos inferiores a 2 L/min.

Las antorchas de microondas en general y la antorcha TIAGO en particular generan un tipo de plasma en forma de llama esquematizado en la Figura 4, imagen extraída de [26]. En estos plasmas aparecen dos zonas luminosas claramente diferenciables [25]: una región central muy brillante de aspecto cónico —el dardo— rodeada por una ‘cáscara’ tenue, mucho menos intensa y de mayor tamaño —la pluma—. Por tanto, es posible plantear que estas descargas están constituidas por un núcleo cónico que aparece justo al final de la boquilla que inyecta el gas y que se encuentra en el interior de una capa que la envuelve y que es una zona intermedia entre el gas plasmógeno introducido en la descarga y la atmósfera que la rodea. Se ha sugerido que estos plasmas son, realmente, plasmas mantenidos por ondas de superficie guiados a través del dardo [25,27,28], aunque de momento esto no ha sido demostrado experimentalmente.

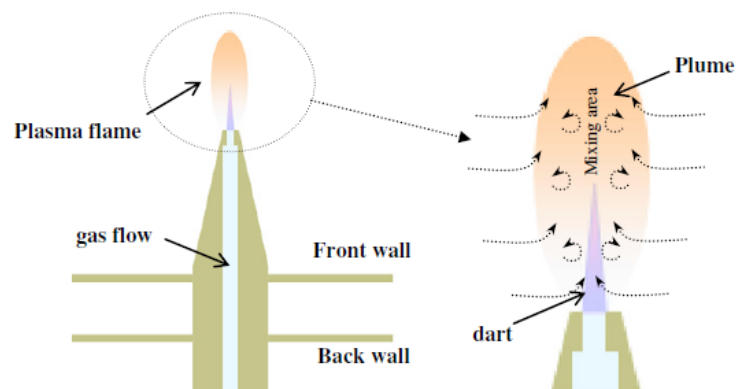


Figura 4: Morfología de una descarga generada por antorcha de microondas [26].

Centrándonos en el caso de los plasmas generados por las antorchas de microondas comentadas anteriormente, no existe un tubo dieléctrico que contenga a la columna de plasma y en cuya interfaz sea máximo el valor de los campos. Entonces, ¿cómo puede llegar a plantearse siquiera que estas descargas constituyan un POS? Una onda de superficie puede generarse sin necesidad de un recipiente dieléctrico que la confine siempre que el flujo del gas que la rodea pueda garantizar que el plasma está bien encerrado por un cilindro virtual de gas no ionizado [27]. Hay indicios de que este es el caso de los plasmas generados por las antorchas de microondas.

Por último, algunas propiedades interesantes de los plasmas mantenidos por ondas de superficie y que pueden ser de utilidad para su identificación son las siguientes [27]:

—Para cualquier frecuencia de microondas o radiofrecuencia, la longitud de la columna de plasma POS aumenta cuando disminuye la potencia reflejada tras producirse el acoplo de impedancias.

—Las descargas no son un POS inmediatamente a la salida de la onda, sino cierta distancia después. Este primer segmento en realidad es una región cercana al generador que emite radiación no guiada.

—En cuanto a densidad electrónica se observa que, midiendo desde la salida del gas hacia el final del dardo, se observa una primera región en la que el valor del parámetro permanece constante para a continuación sufrir una caída abrupta cuya pendiente es independiente de la potencia aplicada.

—El ya mencionado comportamiento de las columnas equivalentes: la invarianza de los parámetros característicos de la descarga poniendo el origen de posiciones en la parte final del dardo.

2. OBJETIVOS.

El objetivo fundamental de este trabajo es *comprobar experimentalmente por medio de una caracterización espectroscópica que el plasma generado por una antorcha tipo TIAGO es, en realidad, un plasma de onda de superficie*. Para alcanzar este objetivo principal se plantean los siguientes objetivos secundarios:

- Producir en el laboratorio un plasma de argón con la antorcha TIAGO bajo distintas condiciones de potencia de microondas.

- Caracterizar axialmente el plasma por espectroscopia de emisión (densidades electrónicas y temperaturas del gas) bajo distintas condiciones experimentales: toma de datos y análisis.
- Estudiar y discutir el comportamiento del plasma generado con la antorcha TIAGO y determinar si se puede clasificar como un Plasma de Onda de Superficie.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

En este apartado, se profundizará en las técnicas espectroscópicas empleadas en la caracterización del plasma objeto de estudio en este trabajo y se describirán los diferentes componentes del dispositivo experimental utilizado.

3.1 Diagnóstico espectroscópico de emisión.

La diagnosis de plasmas es la parte de la Física del Plasma que se encarga de la medida experimental de las diversas magnitudes físicas que caracterizan un plasma. Igualmente, llamamos técnicas de diagnosis al conjunto de teorías, modelos y experimentos que posibilitan su caracterización. Existen distintas técnicas que permiten encontrar los parámetros más descriptivos del plasma. Por lo general, serán elegidas unas u otras dependiendo de la naturaleza del experimento realizado o a las restricciones dentro de las cuales sea posible llevar a cabo la medición.

La diagnosis espectroscópica consiste en el análisis espectral de la radiación emitida (Diagnosis Espectroscópica de Emisión) o absorbida (Diagnosis Espectroscópica de Absorción) por un plasma. Por supuesto existen otras técnicas de diagnosis, como pueden ser la diagnosis electromagnética, la diagnosis por sondas o la espectrometría de masas. Sin embargo, en lo que resta de estudio la diagnosis espectroscópica de emisión va a ser la herramienta base para la caracterización del plasma, ya que es una técnica no perturbadora del plasma. Podemos considerar dos casos diferenciados: la espectroscopía de emisión atómica y la espectroscopía de emisión molecular.

3.1.1 Espectroscopía de emisión atómica

En un espectro atómico típico se pueden distinguir una serie de líneas o picos sobre un fondo continuo de radiación. Las líneas corresponden a las transiciones de los electrones entre los diferentes estados ligados del átomo que van acompañadas por la

emisión de fotones, mientras que el fondo continuo es consecuencia de la radiación emitida por los electrones libres.

El nivel de este fondo de radiación está relacionado tanto con la densidad como con la temperatura electrónica. Por otro lado, la intensidad de las líneas está directamente relacionada con la población del estado superior de la transición, mientras que su perfil puede depender de la densidad y temperatura electrónicas y de la temperatura del gas. Además, las líneas distribuidas a lo largo del espectro permiten identificar las especies atómicas presentes en el seno del plasma.

Desde un punto de vista experimental, las líneas espectrales no van ser nunca perfectamente monocromáticas, sino que presentan cierta distribución de intensidad alrededor de una longitud de onda central, λ_0 . A partir del análisis de la línea espectral se pueden derivar dos parámetros de gran importancia: la intensidad de la línea, entendida como el área bajo el perfil espectral, y la anchura a mitad de altura ($\Delta\lambda$ o FWHM por sus siglas en inglés: *Full Width at Half Maximum*).

A continuación, se describen las diferentes causas de la ya mencionada no monocromaticidad de las líneas experimentales, así como el tipo de ensanchamiento al que da lugar cada una de ellas:

—Ensanchamiento Natural: según el Principio de Incertidumbre de Heisenberg los niveles de energía de los átomos no tienen un valor de energía bien definido. Por tanto, estos presentan una determinada dispersión energética lo que consecuentemente implica que la radiación observada aparezca con cierta dispersión en longitud de onda. Este hecho origina un ensanchamiento con un perfil de tipo lorentziano [29] el cual suele ser despreciable frente a otros ensanchamientos.

—Ensanchamiento Doppler: se debe a la agitación térmica de las partículas emisoras. La distribución de velocidades de dichas partículas da lugar una distribución de longitudes de onda debido al corrimiento Doppler. Esto origina un ensanchamiento con un perfil típicamente gaussiano [29].

—Ensanchamiento Stark: viene provocado por la interacción coulombiana de largo alcance entre las partículas emisoras de radiación y las partículas cargadas circundantes. El ensanchamiento que genera presenta un perfil prácticamente lorentziano [30].

—Ensanchamiento Van der Waals o Ensanchamiento de Presión: originado por las interacciones de corto alcance con las partículas neutras del plasma que se encuentran en el estado fundamental. Es de tipo lorentziano [31].

—Ensanchamiento Instrumental: depende de las características del dispositivo óptico de medida. En el caso de este estudio, se puede aproximar a un ensanchamiento de tipo gaussiano [29].

—Ensanchamiento Resonante: se da cuando los niveles inferior y superior de una transición asociada a cierta línea espectral están conectados a través de mecanismos radiativos con el estado fundamental, y cuando el átomo radiante está rodeado de átomos idénticos en su estado fundamental. Su aporte al ensanchamiento parece ser lorentziano [32], pero es completamente despreciable para las líneas utilizadas en este estudio.

Por tanto, el perfil total que presentan las líneas espectrales vendrá dado por la combinación, en ciertas proporciones, de una componente gaussiana y otra componente lorentziana. La convolución de las mismas da lugar a un perfil que se conoce como perfil tipo Voigt. Tal y como se ha puesto de manifiesto en anteriores trabajos [33], este perfil es el que mejor se aproxima a las líneas experimentales emitidas por un plasma generado a presión atmosférica.

En la Figura 5 se presenta una comparación de los ajustes gaussiano, lorentziano y Voigt con el perfil experimental de la línea atómica 430.0 nm emitida por un plasma de argón. Como puede verse a partir de los distintos ajustes realizados con el programa Origin 8 para dicho perfil, el ajuste a un perfil tipo Voigt ofrece un mejor coeficiente de correlación. El ajuste gaussiano, por su parte, aproxima mejor el pico de la línea, pero presenta una caída al continuo mejorable. Aunque el ajuste lorentziano es algo mejor, no ajusta bien el máximo del perfil ni su caída al continuo. Si bien el perfil Voigt tampoco presenta un ajuste perfecto, el resultado global es mejor que el de los anteriores.

3.1.2 Espectroscopía de emisión molecular.

Con la espectroscopía de emisión molecular se estudian las transiciones radiativas moleculares. En los espectros moleculares aparecen un gran número de líneas regularmente espaciadas y que se encuentran, por lo general, limitadas en un extremo por una línea de mayor intensidad llamada cabeza de banda. A este conjunto se le denomina

banda molecular y su estructura es consecuencia de la cuantización de las energías rotacionales y vibracionales de la molécula.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, podemos escribir la energía total de una molécula E_T como (1), es decir, la suma de la energía electrónica, vibracional y rotacional E_{elec} , E_{vibr} y E_{rot} respectivamente—.

$$E_T = E_{elec} + E_{vibr} + E_{rot} \quad (1)$$

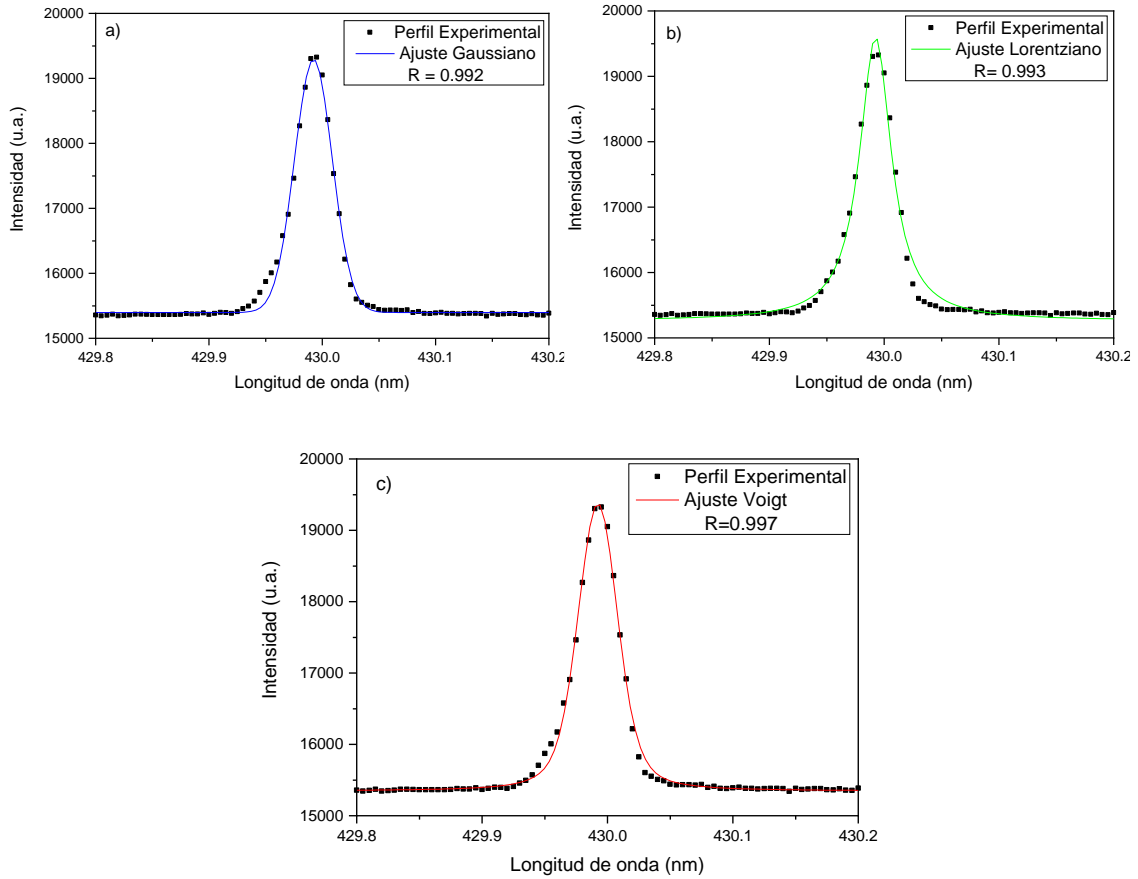


Figura 5: Diferentes ajustes a la líneas de argón 430,0nm a) Gaussiano b) Lorentziano c) Voigt

Igualmente, la expresión (2) indica la variación de la energía total de la molécula al realizarse una transición:

$$\Delta E_T = \Delta E_{elec} + \Delta E_{vibr} + \Delta E_{rot} \quad (2)$$

De manera aproximada, (3) expresa la relación de órdenes de magnitud entre las variaciones de energía antes indicadas:

$$\Delta E_{elec} \approx 10^3 \Delta E_{vibr} \approx 10^6 \Delta E_{rot} \quad (3)$$

En base a la expresión anterior se observa que los cambios vibracionales aparecen como una estructura fina del espectro electrónico, y los rotacionales como una estructura hiperfina. Este hecho permite entender la estructura de las bandas moleculares. En la Figura 6 se ofrece una comparación ilustrativa de la diferencia estructural entre una banda molecular y un conjunto de líneas atómicas

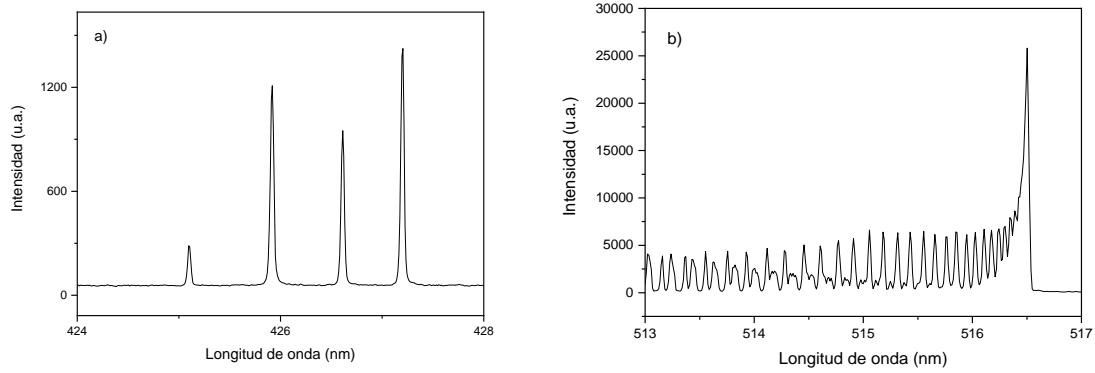


Figura 6: a) Líneas atómicas de argón b) Banda molecular de C_2 correspondiente a la transición $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$

3.2. Métodos de diagnóstico.

A continuación, se presentan las diferentes técnicas para determinar los valores de algunos de los parámetros del plasma. En este trabajo van a resultar de especial interés la densidad electrónica y la temperatura del gas.

3.2.1. Densidad electrónica.

Dado que los electrones son los encargados de transferir la energía del campo electromagnético mediante colisiones —elásticas e inelásticas— al resto de partículas que componen el plasma, la densidad electrónica es un parámetro fundamental para la caracterización del mismo. La técnica espectroscópica más habitual para determinar su valor se sirve del ensanchamiento Stark de las líneas de la serie Balmer del hidrógeno — H_α , H_β , H_γ y H_δ —.

La primera teoría que estableció una relación entre el valor de la densidad electrónica y el ensanchamiento Stark de las líneas hidrogenoides fue la de Kepple-Griem [34], que parte de la aproximación cuasiestática en la que, debido a su elevada masa, los iones tienen una movilidad despreciable frente a los electrones. Según esta teoría, la anchura a mitad de altura de las líneas hidrogenoides, $\Delta\lambda$, es proporcional a $n_e^{2/3}$. Por tanto, a partir de (4) podemos obtener el valor de la densidad electrónica:

$$n_e = C_H(n_e, T_e)\Delta\lambda^{3/2} \quad (4)$$

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

El uso de este método está bastante bien justificado por diversas razones. En primer lugar, las líneas de la serie Balmer son fácilmente localizables incluso en plasmas que no son de hidrógeno, dado que este suele estar presente, aunque sea en forma de impurezas. Por otro lado, esta técnica no requiere medidas de las intensidades de las líneas, ni tampoco hacer ninguna hipótesis acerca del estado de equilibrio termodinámico del sistema.

La línea Balmer que se emplea más frecuentemente en el cálculo de la densidad electrónica es la H_β . Esto es debido, primero, a que los datos acerca de C_H se encuentran avalados por numerosos estudios, con una incertidumbre de aproximadamente un 5% [29]. Además, es una línea suficientemente intensa, que presenta un buen ensanchamiento, que se encuentra situada en un espacio libre del espectro entre el helio, el neón y el argón y que no sufre interferencias con las líneas de emisión de otros componentes del plasma. Otra característica que dota a esta línea de especial utilidad es que su ensanchamiento apenas se ve afectado por efectos como la dinámica iónica y la autoabsorción y que depende muy poco de la temperatura electrónica.

No obstante, es posible que, en ciertas condiciones experimentales —como las que se dan en este trabajo—, la línea H_β no se observe con claridad debido al importante nivel de ruido presente en el espectro. En estos casos, el estudio de la densidad electrónica suele hacerse mediante la línea H_α . Sin embargo, se observa cierta discrepancia entre los perfiles teóricos de estas líneas obtenidos con el método de Kepple-Griem y los perfiles experimentales: la dinámica iónica altera la parte central del perfil de emisión, lo que da lugar a que con líneas diferentes de la serie Balmer del hidrógeno se obtengan diferentes valores de la densidad electrónica. Para subsanar este error, Gigoso y Cardeñoso desarrollaron un método computacional [35] en el que se parte de la teoría de Kepple-Griem y se incluye el efecto de la dinámica iónica. De esta manera, las densidades electrónicas obtenidas a partir de las diferentes líneas de la serie Balmer no presentan ninguna discrepancia. Este será el método que empleado en apartados futuros para la diagnosis de este parámetro.

Si bien la línea H_α presentan un ensanchamiento eminentemente lorentziano, la parte del mismo que va a resultar de interés será el ensanchamiento Stark. Para ello habrá

que sustraer del lorentziano —que puede obtenerse por deconvolución del perfil Voigt ajustado al perfil experimental— el ensanchamiento de Van der Waals. Este puede calcularse a partir de la siguiente Ecuación (5) [36], conociendo que el cálculo de la temperatura del gas será abordado en el próximo subapartado:

$$\Delta\lambda_{vdW}(H_\alpha) = \frac{5.736}{T_{gas}^{0.7}} (nm) \quad (5)$$

Por otra parte, el modelo computacional de Gigoso y Cardeñoso requiere como parámetro una estimación de la temperatura electrónica para calcular la densidad electrónica. La estimación empleada en este trabajo será $T_e = (10000 \pm 5000) K$. La elección de este valor se sustenta, primero, en la semejanza a estimaciones realizadas en otros estudios [26] basados en los resultados previamente obtenidos en los plasmas mantenidos con la antorcha TIA [23]. En segundo lugar, en el caso de los plasmas que se encuentran en equilibrio termodinámico local, la temperatura electrónica puede aproximarse en gran medida a la temperatura de excitación. Sin embargo, en el caso de los plasmas generados con la antorcha TIAGO, se ha demostrado en un estudio axial de la descarga que los plasmas se alejan del equilibrio termodinámico local [37] siendo esta desviación más notable a medida que nos alejamos del inyector existiendo distintas temperaturas de excitación medibles espectroscópicamente. Esto imposibilita realizar la aproximación, como suele hacerse, de la temperatura electrónica por la temperatura de excitación.

3.2.2. Temperatura del gas.

La temperatura del gas es una medida de la energía cinética de las partículas pesadas en el interior del plasma. Los átomos del gas plasmógeno imponen de manera muy rápida y eficaz su temperatura cinética al equilibrio de excitación-desexcitación de los niveles rotovibracionales de las especies moleculares mediante colisiones con las mismas. Entonces, los estados rotacionales de las moléculas están en equilibrio con la cinética traslacional de las partículas pesadas, de modo que podemos considerar el valor de la temperatura rotacional como una medida de la temperatura del gas.

Para medir la temperatura rotacional es frecuente servirse de una adaptación del Diagrama de Boltzmann para el equilibrio de excitación rotovibracional. La Ecuación (6) representa la transición entre dos niveles cuánticos moleculares. Estos niveles vendrán caracterizados por los números cuánticos J' y J asociados a su momento angular total y

su energía será tal que $E_J < E_{J'}$. Estas transiciones rotacionales tienen a su vez una transición vibracional asociada caracterizada por los números cuánticos vibracionales v' y v . Para que estas transiciones se produzcan, es necesario que se verifiquen las reglas de selección dadas por (7) y (8):

$$M_{J',v'} \leftrightarrow M_{J,v} + hv \quad (6)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (7)$$

$$\Delta v = 0, \pm 1 \quad (8)$$

Si existe equilibrio de Boltzmann de excitación-desexcitación entre los estados rotovibracionales de la molécula, la intensidad de la línea emitida en transiciones de este tipo vendrá dada por la expresión (9) tomada de [38]:

$$I = \frac{Dc^4}{\lambda} S e^{-\frac{E_{J'}}{kT_{rot}}} \quad (9)$$

En esta expresión, D es un coeficiente que, entre otras constantes, incluye la función de partición de rotacional y el peso estadístico del nivel de emisor, S es la fuerza de oscilador de la transición y $E_{J'}$ la energía del nivel rotacional superior. Aparece aquí T_{rot} como la temperatura rotacional, parámetro que constituye el núcleo de este subapartado y del que le sigue.

Tomando logaritmos en (9) y reagrupando las constantes en una nueva que recibe el nombre de C , obtenemos (10). Esta será la expresión que permitirá realizar la medida de la temperatura rotacional.

$$\log \left(\frac{I\lambda}{A} \right) = C - \frac{\log e}{kT_{rot}} E_{J'} \quad (10)$$

En esta nueva expresión, A representa la probabilidad de transición espontánea desde un nivel rotovibracional (v', J') a otro (v, J) . Representando el término que aparece a la izquierda en (10) frente a $E_{J'}$, se obtiene una recta cuya pendiente depende inversamente de la temperatura rotacional.

En el presente estudio se va a medir este parámetro a través de la especie N_2^+ , si bien es posible hacerlo a través de otras muchas especies moleculares entre las que se encuentran el CN , el C_2 y el OH [26].

Para llevar a cabo la medición se empleará la banda perteneciente al primer sistema negativo de la especie N_2^+ correspondiente a la transición electrónica $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ con salto vibracional 0-0 (rama P), la cual se encuentra situada en el espectro entre los 390 nm y los 392 nm. La Figura 7 muestra un ejemplo de espectro de esta banda. Es localizable en plasmas de argón en forma de impurezas, siendo aun así lo suficientemente intensa como para poder hacer una buena diagnosis de la temperatura rotacional. Para esta especie, la Ecuación (9) toma una forma específica:

$$\log\left(\frac{I}{A}\right) = C - \frac{1.296}{T_{rot}} B(cm^{-1}) \quad (11)$$

donde I es la intensidad de cada una de las líneas de la rama P, A es un parámetro proporcional al salto de energía de la transición y B es otro parámetro, este proporcional a la energía del nivel rotovibracional de partida.

Estos dos parámetros, necesarios para llevar a cabo la determinación de la temperatura rotacional conforme a (11), aparecen tabulados en la Tabla I obtenida de [39].

Así pues, para medir la temperatura del gas, simplemente hay que sustituirla por la temperatura rotacional en la Ecuación (11), lo que nos llevaría a una ‘nueva’ expresión (12) que es la que se utilizará para realizar el Diagrama de Boltzmann.

$$\log\left(\frac{I}{A}\right) = C - \frac{1.296}{T_{gas}} B(cm^{-1}) \quad (12)$$

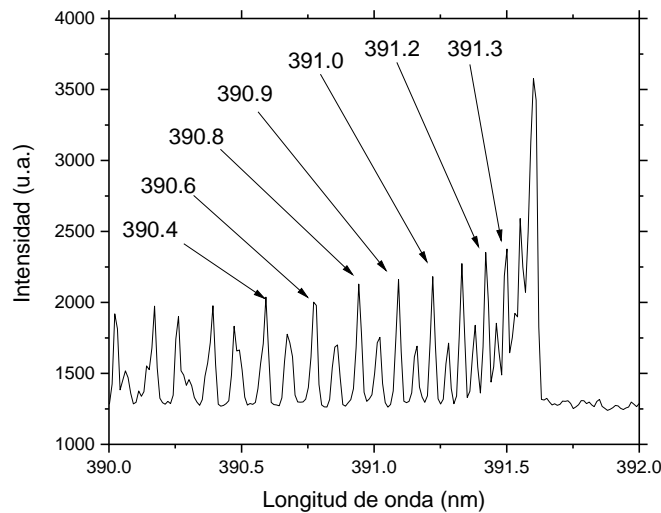


Figura 7: Banda de N_2^+ usada en la determinación de la temperatura rotacional.

λ (nm)	A	B(cm^{-1})
390.4	68	1122
390.6	64	992
390.8	60	870
390.9	56	756
391.0	52	650
391.2	48	552
391.3	44	462

Tabla I. Parámetros necesarios para la diagnosis de la temperatura rotacional (temperatura del gas) a partir de la banda de N_2^+ en 391.4nm [39].

3.3 Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental es el mismo que el empleado en [26,37] y se detalla en la Figura 8; el plasma es generado mediante una antorcha TIAGO a la que la potencia le es suministrada por un generador de microondas.

A la antorcha se le acopla transversalmente una fibra óptica —conectada a un dispositivo que permite controlar la posición de la misma sobre el plasma— que recoge la luz y la hace llegar a la rendija de entrada de un monocromador, con un fotomultiplicador y una cámara CCD como dispositivos de detección.

En los epígrafes siguientes se explica con detalle cada una de las diferentes partes que conforman el conjunto del dispositivo experimental empleado en el presente Trabajo de Fin de Máster.

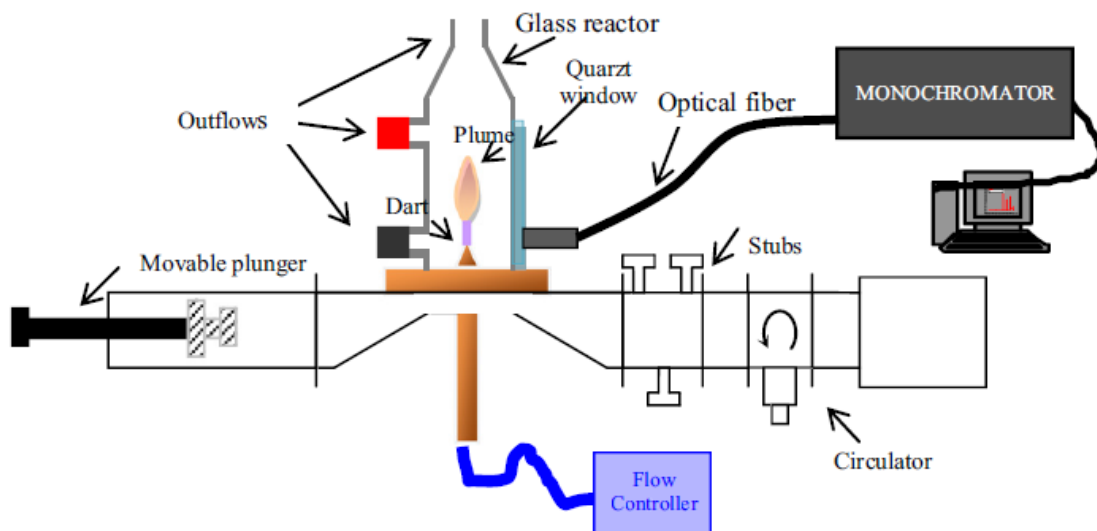


Figura 8: Diagrama del dispositivo experimental [37].

3.3.1 Antorcha TIAGO: condiciones de trabajo.

Tal y como ya se ha comentado, la antorcha TIAGO, ya representada esquemáticamente en la Figura 3.c, es una antorcha de plasma diseñada por Moisan *et al.* en 2001 [25] como una mejora de su predecesora, la TIA. Es un dispositivo de generación de plasmas en espacio abierto cuya simplicidad y compacidad abren nuevas fronteras: es posible diseñar y construir de forma muy simple un array de TIAGOs alimentadas mediante una única guía de ondas y con un igual reparto de la potencia entre cada descarga. Esto permite garantizar, a nivel teórico, la escalabilidad de ciertos procesos basados en la antorcha TIAGO con aplicación a nivel industrial [40].

Este dispositivo cuenta con una estructura simplificada basada en tres elementos principales: el inyector, el reactor y la guía de ondas, todos ellos perfectamente visibles en la Figura 9, extraída de [40].

El inyector consiste en un vástago de cobre cilíndrico hueco a través del cual fluye el gas hasta la punta, donde surge la llama al emerger el gas a través del orificio central de salida, de un diámetro de 1mm.

Coaxialmente alrededor del inyector se sitúa el reactor cilíndrico de vidrio. Dado que los plasmas generados con la TIAGO están en contacto con la atmósfera que les rodea, el reactor es necesario para eliminar el efecto perturbador de posibles inestabilidades como, por ejemplo, corrientes de aire. El reactor, además, presenta tres conductos de salida. El primero de ellos se sitúa en la parte más elevada del reactor coaxialmente a la descarga. Los otros dos se encuentran perpendicularmente al eje longitudinal del reactor. Estos orificios laterales pueden tener diferentes aplicaciones, como la entrada de gases de control y, al igual que el superior, pueden estar abiertos o cerrados, teniendo siempre especial cuidado de que no existan fugas y se encuentren bien sellados. En este trabajo, la salida lateral inferior se mantuvo cerrada, permaneciendo abiertos los orificios superiores para permitir el contacto de la descarga con el ambiente y poder trabajar a presión atmosférica.

El último elemento de la antorcha TIAGO es la guía de ondas. La alimentación de potencia de microondas se garantiza gracias a este dispositivo. Se requiere un sistema de acoplo de impedancias —triple stub—.

En estos experimentos la potencia es suministrada a la antorcha vía generador de microondas SAIREM GMP KG/D con una potencia máxima de 2000 W a una frecuencia de 2.45 GHz y equipado con un circulador de agua fría para evitar daños por un posible exceso de potencia reflejada —que es la diferencia entre la incidente y la absorbida por el plasma—, mantenida siempre por debajo del 5% mediante el triple stub.

El argón (99.999%, Linde) fue el gas utilizado para alimentar la antorcha, inyectado en el reactor a 5 L/min, que es el máximo que se puede conseguir con el controlador de flujo HI-TEC IB31, que fue el empleado en el experimento. Se usaron tres potencias de trabajo: 200, 400 y 600 W. Para cada una de estas potencias se realizaron múltiples mediciones en diferentes posiciones de la descarga. Por tanto, posición y potencia han sido las dos variables del experimento, manteniendo constantes flujo y frecuencia y trabajando a temperatura ambiente y presión atmosférica.

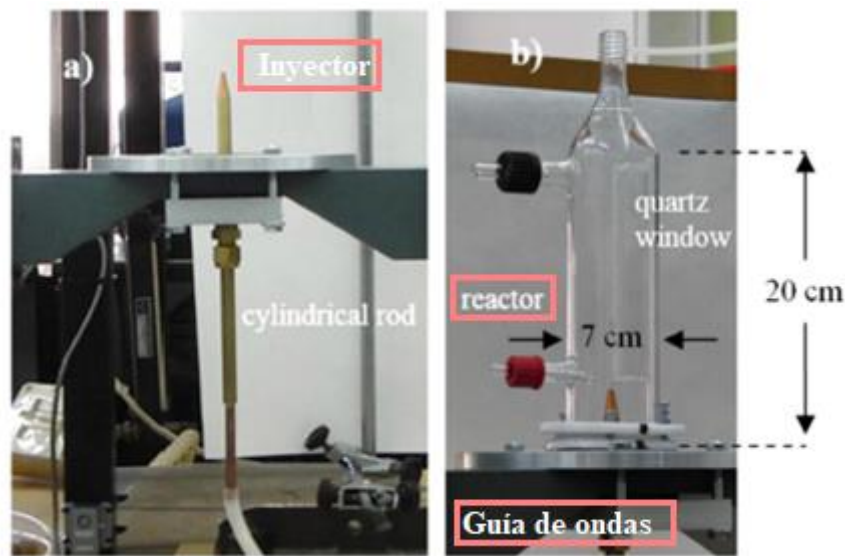


Figura 9: Fotografía de la antorcha TIAGO [40].

3.3.2 Dispositivos para la medida de las posiciones y las longitudes.

En los experimentos en el laboratorio ha sido necesario controlar la posición en altura de la fibra óptica con respecto a distintas posiciones axiales de la descarga. Para ello, inicialmente se coloca justamente a la altura de la boquilla del inyector. En un principio consideramos esta posición como la posición inicial —($y = 0$)—, aunque en otras ocasiones interesará tomar como origen de posiciones el final del dardo — $z = 0$ —,

Figura 10. En este sentido y considerando la longitud l del dardo, la posición $y = 0$ corresponderá con la posición $z = l$, mientras que la posición $z = 0$ se corresponderá con $y = l$. Tomados todos los espectros necesarios para dicha posición, dado que la fibra óptica se encuentra acoplada a un tornillo micrométrico es posible modificar su posición con gran precisión.

Durante los tres primeros milímetros, se registran datos cada 0.5 mm para poder caracterizar mejor esta primera región del plasma. De ahí en adelante, se mide una vez por cada milímetro: 3 mm, 4 mm, 5 mm... hasta que la radiación del plasma es tan débil que no permite un estudio espectroscópico adecuado.

Un catetómetro situado en una mesa aneja a la que se encontraba situada la antorcha TIAGO fue utilizado para medir la longitud, l , del dardo cada vez que se modificaba la potencia o la posición de la fibra.

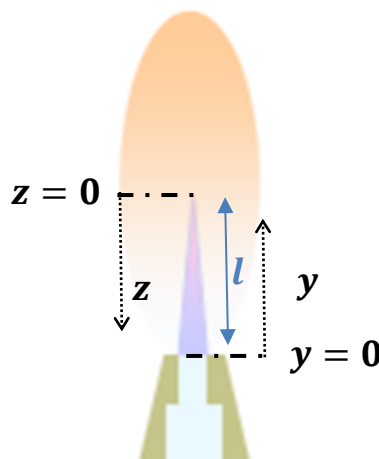


Figura 10: Representación gráfica de las longitudes según la toma de origen de las mismas.

3.3.3 Dispositivo para las medidas espectroscópicas.

Por último, se presenta el dispositivo experimental utilizado para el análisis espectroscópico de la luz emitida por el plasma. Como ya se ha comentado, la radiación emitida por la descarga es recogida por una fibra óptica situada perpendicularmente sobre la misma y a 3 cm de distancia, fuera del reactor. Esta radiación es posteriormente dirigida hacia la entrada de un monocromador Jobin-Yvon-Horiba tipo Czerny-Turner con una distancia focal de 1 m equipado con una red de difracción holográfica de 2400 líneas/mm. Para dejar pasar la luz se usan diferentes anchuras de rendija: 10 μm y 100 μm para los espectros completos, 50 μm , 80 μm y 100 μm para H_{α} —se tomaron tres mediciones de esta línea para cada rendija— y 50 μm para la banda N_2^+ —que también se midió por

triplicado—. Como detectores de radiación se emplean dos dispositivos diferentes: un fotomultiplicador Hamamatsu R928P y una cámara Symphony CCD (CCD-1024x256-OPEN-SITE). El fotomultiplicador consigue mediciones mucho más precisas, pero requiere de un tiempo mucho mayor. Es por esto que se emplea la CCD para medidas de espectro completo y bandas que no requieran de una gran resolución y el fotomultiplicador solo para obtener con gran resolución el perfil de la línea H_{α} . Estas medidas se realizaron para los plasmas mantenidos con las tres potencias objeto de estudio (200, 400 y 600 W) para cada una de las posiciones axiales estudiadas.

El sistema se completa con una unidad SpectrACQ2, que actuará como una interfaz entre el monocromador y el ordenador en el que se registren los espectros. El software de adquisición de datos (Synergy) permite la elección del detector a utilizar, su rango espectral de medida, tiempo de exposición, longitud del paso, tensión de alimentación del fotomultiplicador, funcionando también como un convertidor analógico-digital.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras el estudio realizado axialmente al plasma generado por la antorcha TIAGO por espectroscopía de emisión.

4.1. Plasmas generados: estudio espectroscópico.

Para este estudio se han generado tres plasmas diferentes de argón a presión atmosférica mantenidos con potencias de 200, 400 y 600 W considerando en todos los casos un flujo del gas plasmógeno de 5 L/min. Esta condición de flujo fue escogida principalmente por dos motivos: (i) se reduce la influencia de la atmósfera circundante al plasma en el interior del reactor y (ii) se logra una mayor longitud del dardo que si se usaran flujos menores con lo que es posible un estudio axial más extenso del mismo [26]. En la Figura 11 se observan fotografías tomadas con distintos tiempos de exposición de los diferentes plasmas generados.

Es inmediato observar que, a mayor potencia, mayor es la longitud del dardo y extensión de la pluma y, por tanto, la zona en la que hay una mayor interacción entre el plasma y el aire que la rodea (véase Figura 4). La longitud del dardo se midió en cada condición experimental considerada y aparece recogida para cada potencia en la Tabla II.

Los valores de longitudes mostrados concuerdan con lo presentado en estudios previos [26].

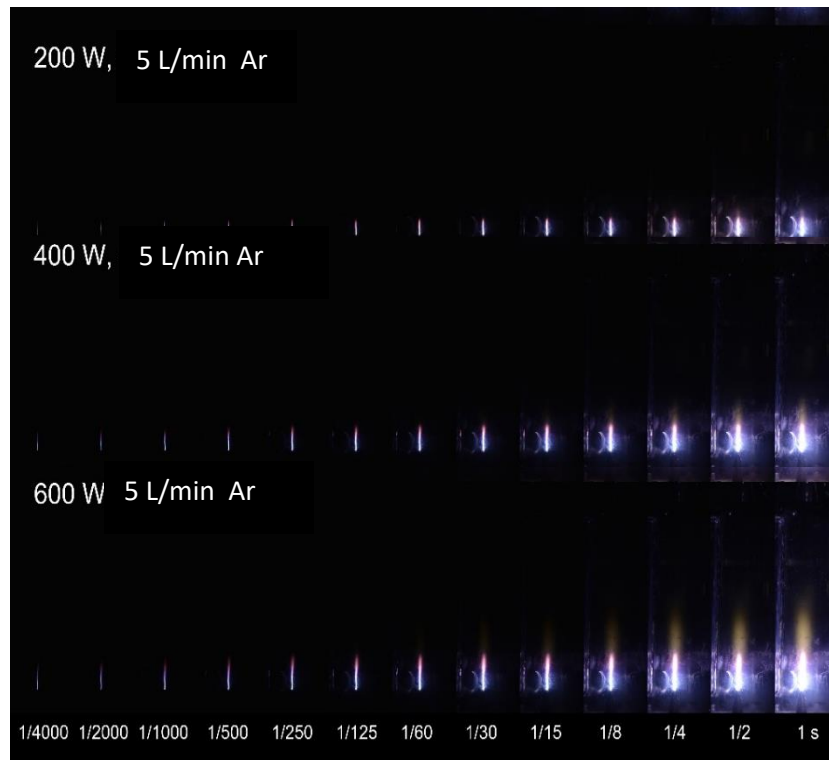


Figura 11: Plasmas generados a diferentes potencias fotografiados con distintos tiempos de exposición.

Potencia (W)	Longitud dardo (mm)
200	5.7 ± 0.6
400	7.1 ± 0.4
600	8.8 ± 0.6

Tabla II: longitudes medias del dardo para cada potencia. Cada longitud es un valor promediado de varias medidas.

Para entender los procesos que tienen lugar en la descarga, la radiación emitida por cada uno de los plasmas considerados fue registrada a distintas posiciones medidas desde el inyector. Por un lado, la Figura 12 muestra los espectros de emisión tomados a 0.5 mm de la salida del gas plasmógeno ($y = 0.5 \text{ mm}$) para cada uno de los plasmas mantenidos a 200, 400 y 600 W. Las intensidades de estos espectros han sido normalizadas a la intensidad de la línea 727.3 nm observada en el espectro del plasma mantenido a 600 W con el objetivo de visibilizar y comparar más fácilmente la intensidad de la radiación tomada. Por otro lado, la Figura 13 representa la radiación emitida por el plasma mantenido a 600 W tomada a distintas posiciones desde el inyector: $y = 1.0 \text{ mm}$,

Figura 13.a; $y = 5.0 \text{ mm}$, Figura 13.b; $y = 12.0 \text{ mm}$, Figura 13.c; $y = 18.0 \text{ mm}$, Figura 13.d. En este caso, las intensidades de los espectros han sido normalizados a la intensidad de la línea 727.3 nm en la posición $y = 1.0 \text{ mm}$.

Del análisis de los espectros de emisión se identifican líneas atómicas del Ar I correspondientes a los niveles $4p$, $5p$ y nd ($n=5, 6$ y 7) [26,41,42]. Así mismo, como se ha puesto de manifiesto en estudios previos de plasmas abiertos a la atmósfera [26,37,43,44], se observa la emisión de bandas moleculares formadas por la interacción del plasma con gases como el nitrógeno, oxígeno o dióxido de carbono presentes en el aire circundante a la descarga. Estas emisiones moleculares se encuentran recogidas en las Tabla III e indicadas en las Figuras 12 y 13.

Molécula	Sistema	Transición	Cabezas de banda (nm)
NO	γ	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	237.0, 247.9, 259.6
OH	3064 \AA	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	306.4
N_2	Segundo positivo	$C^2\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	315.8, 357.7, 405.9, 420.05
N_2^+	Primero negativo	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	358.2, 391.4, 423.7
NH	3360 \AA	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$	336.0, 337.0
CN	Violeta	$B^3\Sigma \rightarrow X^2\Pi$	386.2, 387.1, 388.3
CO	Tercero positivo	$b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$	297.7

Tabla III: especies moleculares detectadas en el plasma.

Tal y como se observa en la Figura 12, las especies atómicas y moleculares identificadas en el espectro de emisión tomado en la posición $y = 0.5 \text{ mm}$ no se ven afectadas con la modificación de la potencia si bien la intensidad de las líneas atómicas y bandas moleculares aumenta con este parámetro. No obstante, cambios en las especies atómicas y moleculares sí son observados en posiciones más alejadas del inyector de acuerdo con el análisis de los espectros de emisión mostrados en la Figura 13. A lo largo del plasma, las líneas atómicas del argón decrecen en intensidad e incluso aquellas asociadas a los niveles más altos llegan a desaparecer a medida que nos alejamos del excitador mientras que la presencia de las bandas moleculares resultantes de la interacción del plasma se hace más importante. En las posiciones más alejadas del inyector, el espectro de emisión es eminentemente molecular observándose la emisión de las bandas NO_γ , OH y NH mayoritariamente, desapareciendo casi por completo las bandas moleculares del nitrógeno (N_2 y N_2^+), la banda molecular CO y los niveles $4p$ del Ar I. Estos cambios en las especies y su intensidad reflejan cambios en la cinética propia de la descarga, concluyéndose que pueden existir distintas zonas en la misma descarga.

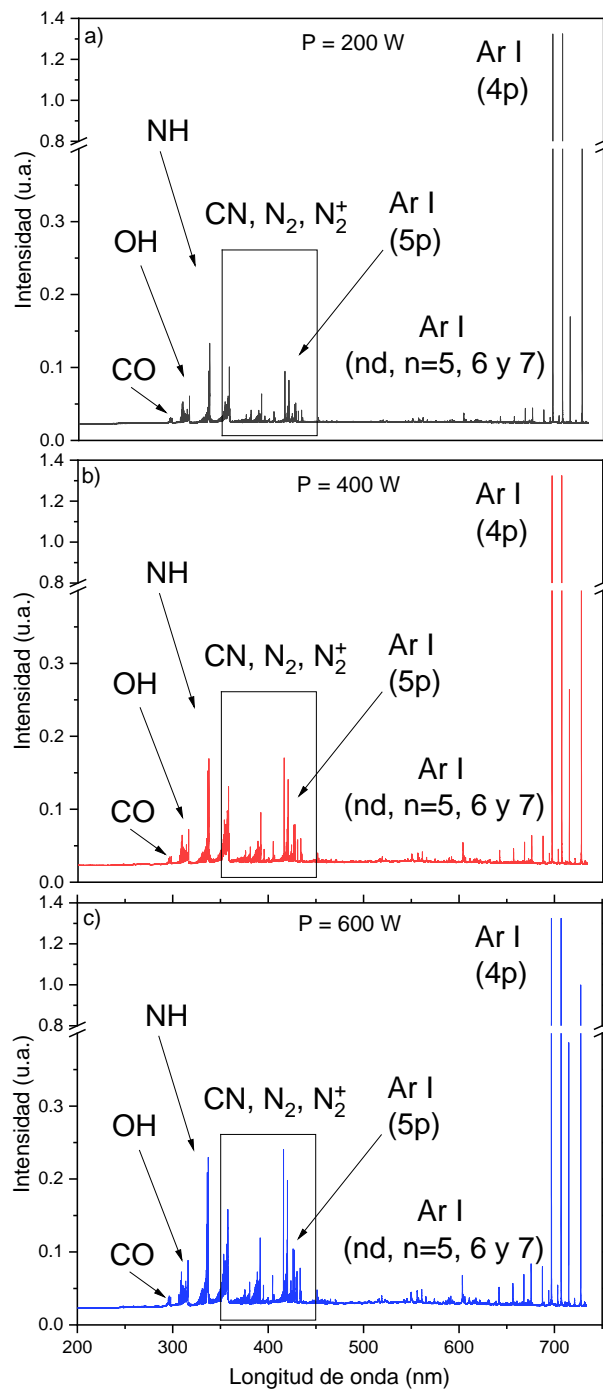


Figura 12: Espectros de emisión de plasmas creados con 5 L/min de argón mantenidos con potencias de a) 200, b) 400 y c) 600 W.

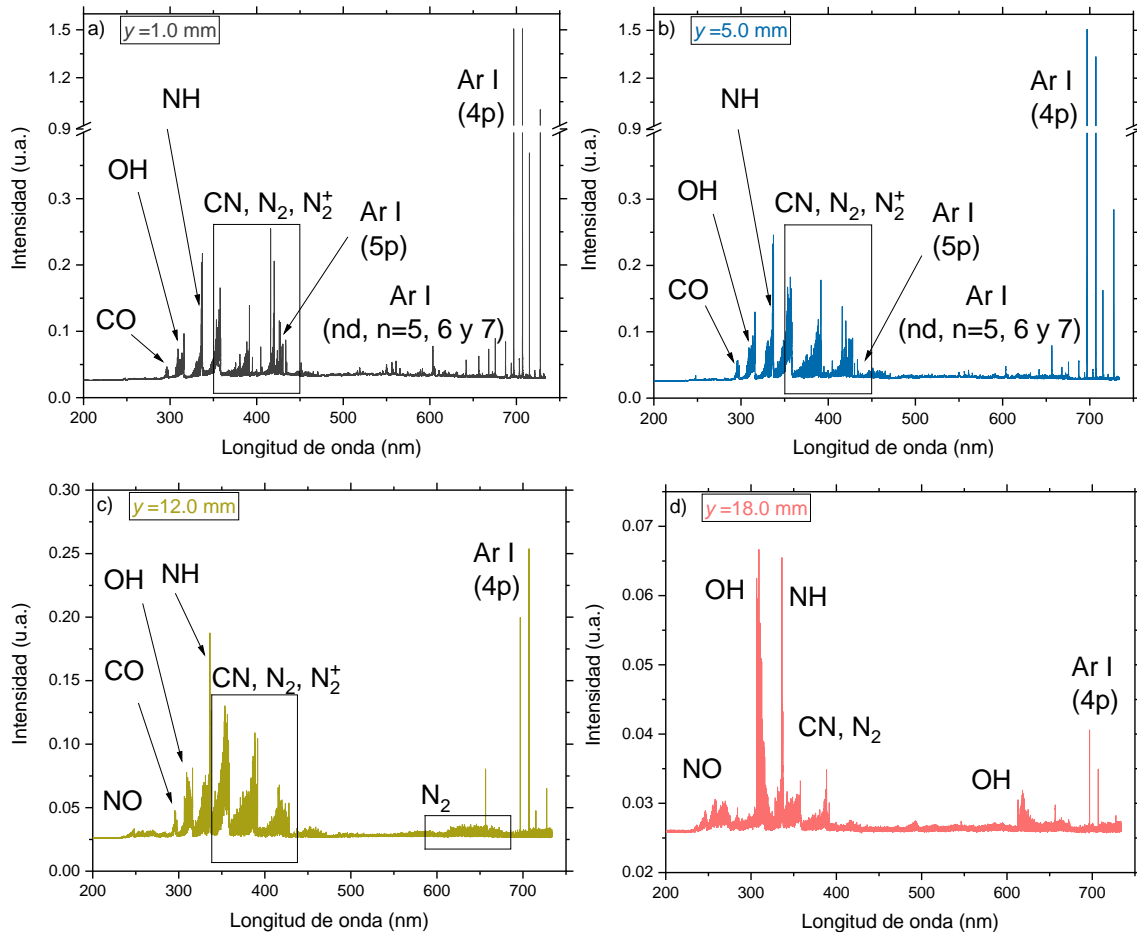


Figura 13: Espectros de emisión tomados a las posiciones a) $y=1.0$ mm, b) $y=5.0$ mm, c) $y=12.0$ mm y d) $y=18.0$ mm de un plasma creado con 5 L/min de argón mantenido a 600 W.

La intensidad de una línea espectral es proporcional a la densidad de población en el nivel superior a la transición asociada. Como resultado, las variaciones de intensidad de las líneas emitidas por el plasma están relacionadas con los procesos que tienen lugar en su interior y, por consiguiente, en la cinética del mismo. Con el objeto de estudiar en mayor profundidad las variaciones en la cinética por el grado de interacción del aire circundante al plasma que se compone, mayormente, de nitrógeno en las distintas posiciones axiales de la descarga, la intensidad de las líneas atómicas del argón a 430.0, 560.6 y 714.7 nm (Tabla IV) así como la intensidad de la cabeza de la banda molecular N_2^+ son estudiadas en la Figura 14 considerando que el origen de posiciones se toma en el inyector (posiciones y). En la Tabla IV E_{exc} es la energía de excitación, g el peso estadístico del estado superior de la transición y A la probabilidad de transición de Einstein.

λ (nm)	E_{exc} (eV)	A ($10^6 s^{-1}$)	g	Transición
430.0	14.506	0.38	5	5p-4s
560.6	15.118	2.20	3	5d-4p
714.7	13.283	0.63	3	4p-4s

Tabla IV: Parámetros espectrales de las líneas del Ar I: 430.0, 560.6 y 714.7 nm.

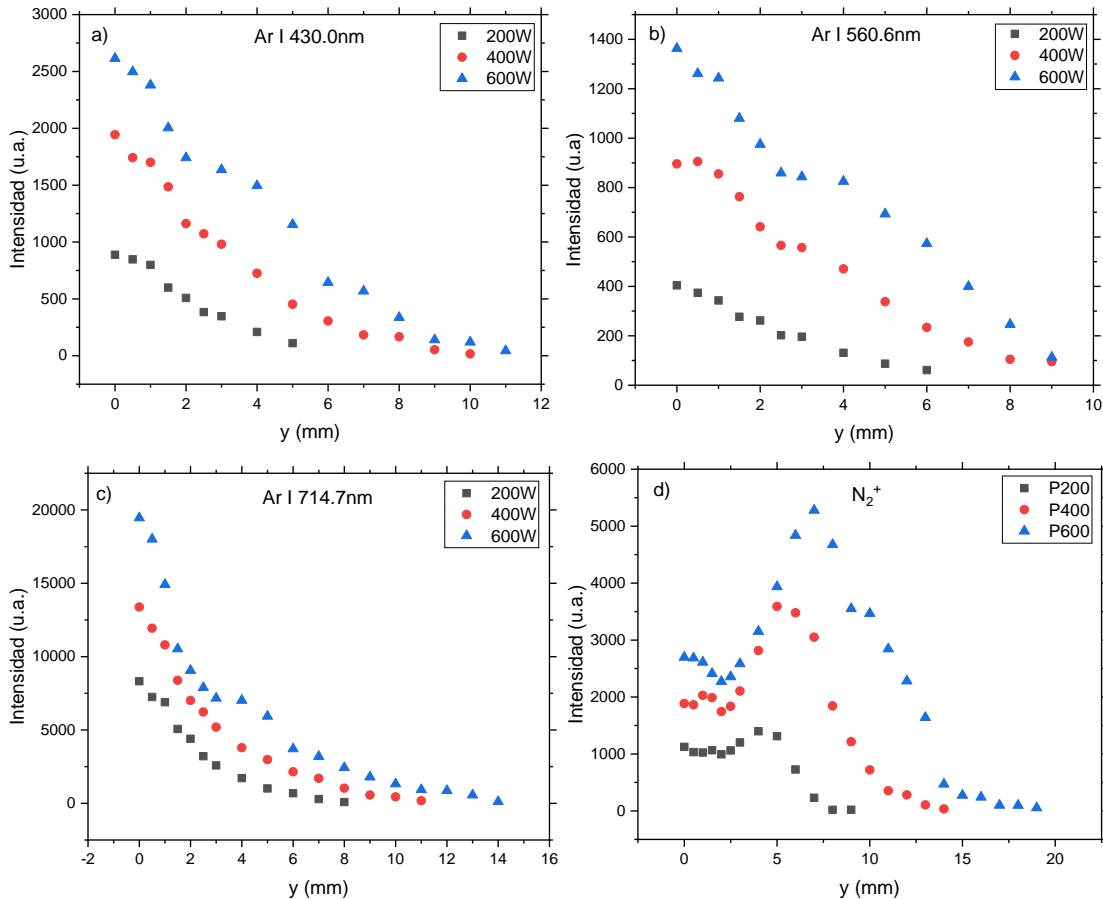


Figura 14: variación espacial de la intensidad de las líneas del Ar I de longitud de onda a) 430.0 nm, b) 560.6nm, c) 714.7nm y d) de la banda molecular N_2^+ referida desde el inyector

De igual modo y con el objeto de verificar si las descargas creadas con la antorcha TIAGO son plasmas de onda de superficie, se realiza la misma representación, pero considerando el origen de posiciones el final del dardo (posiciones z) en la Figura 15.

Tal y como se observa en la Figura 14 (a-c) las líneas del Ar I tienen su máximo de intensidad justo a la salida del inyector y posteriormente decrecen en posiciones de y más elevadas hasta dejar de ser significativas. Es importante destacar que las intensidades de las líneas de estados excitados superiores tienden a disminuir para posiciones más lejanas al inyector con lo que se puede deducir que a medida que nos alejamos de la punta

de la antorcha bien los electrones son cada vez menos energéticos o bien estos electrones poco energéticos se utilizan en otros procesos distintos a la excitación /ionización de los átomos de argón. Este comportamiento es independiente de la potencia utilizada para mantener el plasma. Sin embargo, tal y como había sido comentado anteriormente, la intensidad de estas líneas es mayor en plasmas mantenidos con mayor potencia y, por tanto, son detectables en posiciones más alejadas del inyector. En cuanto al comportamiento de la intensidad de la cabeza de banda de la especie N_2^+ Figura 14.d, se observa que hay una primera región en la que se mantiene constante para, a continuación, conforme se avanza hacia posiciones más alejadas del inyector, aumentar hasta alcanzar un máximo cuya posición depende de la potencia utilizada. Finalmente, decrece en intensidad hasta desaparecer del espectro.

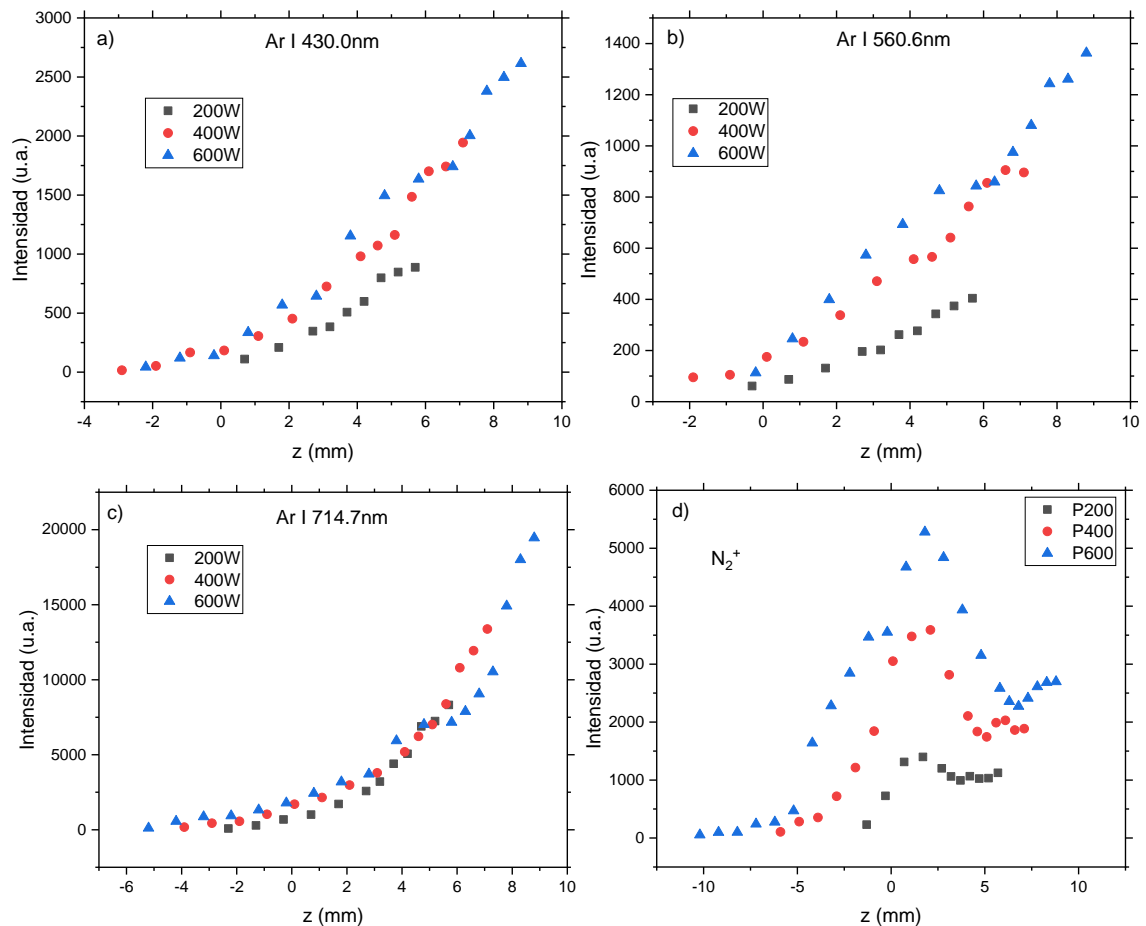


Figura 15: variación espacial de la intensidad de las líneas del Ar I de longitud de onda a) 430.0 nm, b) 560.6nm, c) 714.7nm y d) de la banda molecular N_2^+ referida desde el final del dardo

Analizando el comportamiento de la intensidad de las líneas del Ar I con la posición considerando el origen el fin del dardo (posiciones z), se observa en la Figura 15 (a-c) que la intensidad aumenta al acercarnos al inyector para cualquier valor de la potencia, como era de esperar. Sin embargo, en aquellas líneas que representan los estados menos energéticos el valor de esta intensidad para una misma posición medida desde el final del dardo es independiente de la potencia utilizada para mantener la descarga, o, en otras palabras, las poblaciones de estos estados es la misma. No obstante, este comportamiento no es atribuible a la línea 560.6 nm. Esta diferencia en intensidades en esta línea para potencias distintas puede ser explicado bien por distintos valores de la densidad electrónica o de la temperatura electrónica de los plasmas. El comportamiento axial de la intensidad de la cabeza de banda de la especie N_2^+ , ilustrado en la Figura 15 (d) y referenciado al final del dardo, es bastante llamativo. A medida que nos alejamos del final de la descarga el valor de la intensidad aumenta hasta llegar a un máximo para luego seguir descendiendo. A diferencia de lo observado en la Figura 14.d, este máximo se encuentra en la misma posición medida desde el final del dardo independientemente de la potencia utilizada para mantener la descarga. Esto puede interpretarse como que los procesos de ionización en el plasma se producen en posiciones equivalentes medidas desde el final de la descarga. No obstante, es destacable que la intensidad —población— de este ion molecular aumenta con la potencia.

Para comprender mejor el comportamiento de esta especie molecular y de las líneas del Ar I en las distintas posiciones axiales estudiadas es necesario conocer el valor de parámetros del plasma como la temperatura del gas o la densidad electrónica ya que ambos controlan la cinética de la descarga.

4.2. Temperatura del gas.

La temperatura del gas es el primer parámetro caracterizado. Se ha calculado a través de un Diagrama del Boltzmann en base a la Ecuación (12), haciendo uso de los espectros de emisión de la banda N_2^+ para cada plasma y para cada posición axial (posiciones y y medidas desde el inyector y posiciones z medidas desde el final del dardo) y los datos recogidos en la Tabla I.

Con respecto al comportamiento axial de este parámetro tomando como referencia el inicio de la descarga, en la Figura 16 se observa que es independiente de la potencia; la energía transferida por colisiones entre electrones y las partículas pesadas tiende a

crecer a medida que nos alejamos del inyector hasta alcanzar un máximo para, posteriormente, descender. Sin embargo, la posición del máximo de este parámetro al igual que el propio valor de la temperatura de gas aumentan con la potencia.

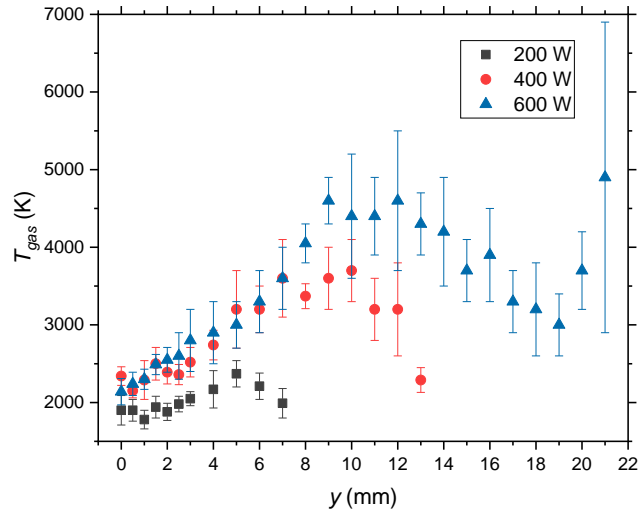


Figura 16: Temperatura del gas representada tomando el origen de posiciones en el inyector.

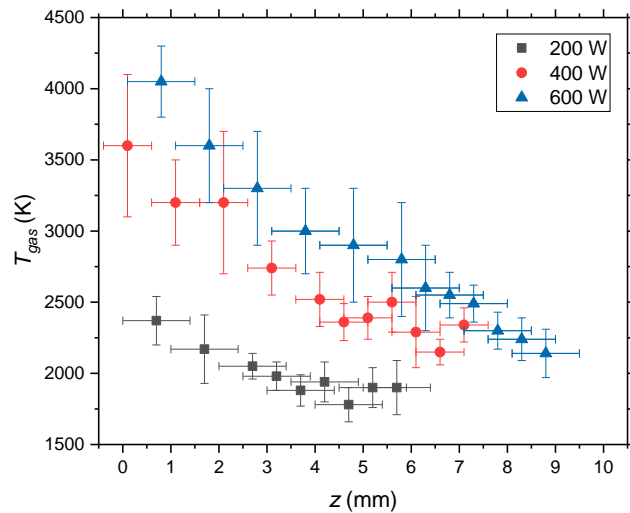


Figura 17: Temperatura del gas representada tomando el origen de posiciones en el final del dardo.

El aumento de la temperatura del gas en posiciones más alejadas del inyector no es de extrañar ya que en estas posiciones la interacción del plasma con el nitrógeno procedente del aire circundante es mayor y, como se ha demostrado en estudios de plasmas de argón de onda de superficie encerrados en tubos dieléctricos [45], un aumento en porcentaje de nitrógeno se traduce en un incremento de la T_{gas} . Resultados similares en la variación de este parámetro fueron encontrados en el estudio teórico [46] y

experimental [47] de una antorcha de microondas estando la descarga encerrada en el interior de un tubo de cuarzo cuando se aumenta el porcentaje de N_2 en plasmas de argón. En cuanto al aumento de la temperatura del gas en la misma posición axial con la potencia, tal y como se observa en la Figura 11 y que ya ha sido comentado, un aumento de la potencia se traduce, además de en un incremento de la longitud del dardo, en una mayor extensión de la pluma aumentando la zona de mezcla gas argón-aire (véase Figura 4 para mayor claridad). De este modo, a mayores potencias mayor es la influencia del nitrógeno del aire en la descarga y, por tanto, la temperatura de gas aumenta como ha sido demostrado en [45-47].

Realizando la misma representación en coordenadas z (Figura 17) se tiene como consecuencia una representación especular respecto a la Figura 16 con un desplazamiento de las potencias sobre el eje de abscisas. Las posiciones propias de la pluma serían posiciones negativas y no se han tenido en cuenta para llevar a cabo esta representación. Se puede observar que el final del dardo presenta un máximo en la temperatura del gas y que esta va disminuyendo al acercarse al inyector. Es destacable que, en esta representación, este parámetro para cada potencia considerada tiende a mantener constante su valor para las posiciones más cercanas al inyector donde la interacción del plasma con el nitrógeno del aire es menor.

4.3. Densidad electrónica.

La densidad electrónica se calcula a partir del ensanchamiento Stark de la línea H_α usando el método computacional de Gigos y Cardeñoso. Si bien es más frecuente el uso de la línea H_β , no la usamos dado que esta no es visible en las condiciones experimentales empleadas, tal y como manifiesta la Figura 18.

La línea H_α presenta un perfil tipo Voigt pero con una componente predominante lorentziana. Tras deconvolucionar la línea con Origin (Figura 19) se obtiene el valor del ensanchamiento lorentziano, al que se le sustrae el ensanchamiento de Van der Waals calculado con la Ecuación (5) para obtener el valor del ensanchamiento Stark con el que calcular la densidad electrónica.

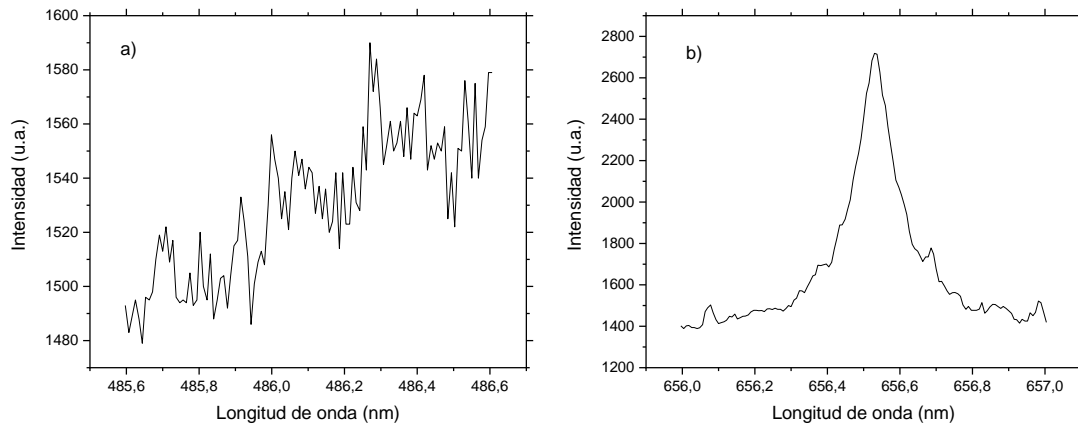


Figura 18: Regiones de longitud de onda de la emisión las líneas de a) H_β y b) H_α para $P=600W$ e $y=1mm$.

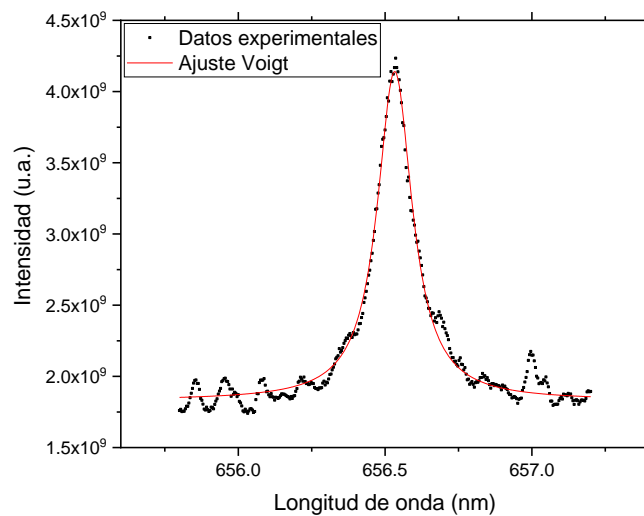


Figura 19: Ajuste Voigt del perfil experimental de la línea atómica H_α representativo.

La densidad electrónica para los plasmas considerados en este trabajo se encuentra representada en las Figuras 20 y 21 considerando el origen de posiciones el inyector (posiciones y) y el final del dardo (posiciones z), respectivamente.

Centrándonos en la Figura 20, podemos observar que la densidad electrónica se mantiene aproximadamente constante en la zona más cercana al inyector durante los 2 primeros mm del dardo para después descender al alejarnos de la punta de la antorcha hasta llegar al final de la descarga. No obstante, es destacable que la zona a la salida del inyector en la que la densidad electrónica se mantiene prácticamente constante e invariante con la potencia y que la caída de la densidad electrónica es prácticamente lineal y su pendiente resulta ser prácticamente independiente de la potencia aplicada. Este resultado sugiere que el plasma (dardo) generado con la antorcha TIAGO puede ser presentado como un plasma de onda de superficie. Por último, se observa que el valor de este parámetro en la pluma es muy poco significativo y si bien al final de la misma parece

tender a crecer esto puede ser debido a una sobreestimación del valor de la densidad debido a la autoabsorción de la línea H_{α} ya que la sección transversal de la zona de la pluma es superior a la correspondiente al dardo.

La reducción del valor de la densidad electrónica en posiciones más alejadas del inyector puede ser debida a la combinación de dos factores: (i) la energía de microondas decrece a lo largo del dardo ya que esta energía se absorbe progresivamente por los electrones en el plasma y (ii) mayor influencia del nitrógeno del aire circundante en la descarga, se ha demostrado experimental [45,47] y teóricamente [46] que un mayor porcentaje de N_2 en un plasma de argón afecta al valor de la densidad electrónica reduciendo su valor.

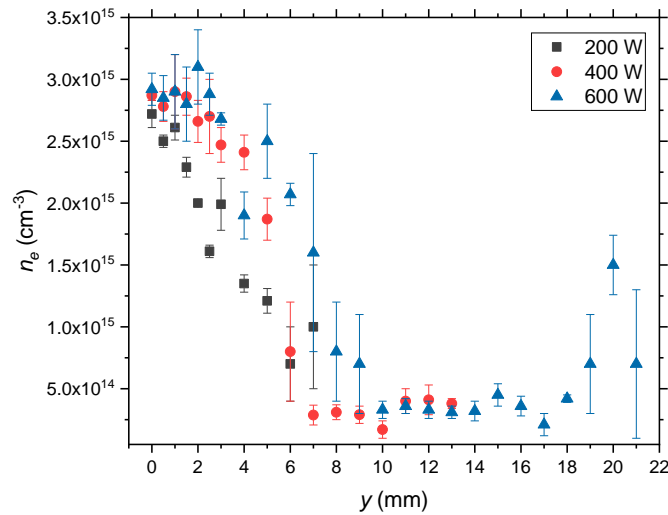


Figura 20: Densidad electrónica representada tomando el origen de posiciones en el inyector

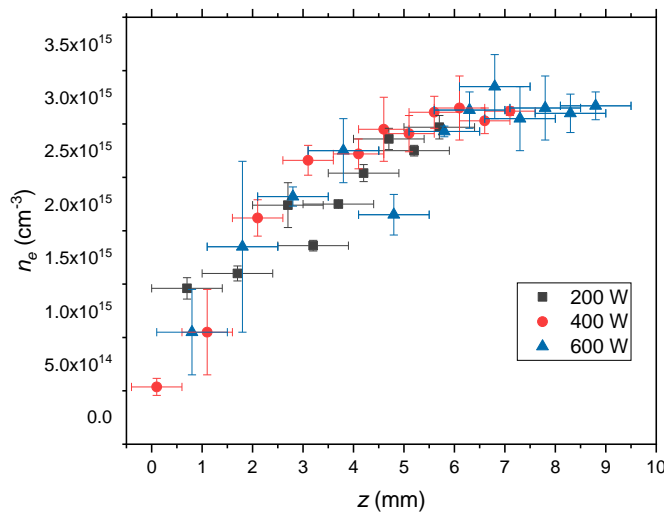


Figura 21: Densidad electrónica representada tomando el origen de posiciones en el final del dardo.

Por otro lado, analizando el comportamiento de la densidad electrónica evaluada desde el final del dardo, en la Figura 21 se observa que este parámetro tiene el mismo valor para cada posición (z), independientemente de la potencia aplicada al plasma. Esto se hace más notable en posiciones más alejadas del final del dardo.

Es conocido que en los plasmas de argón a presión atmosférica la cinética de excitación tiene lugar por medio de varias etapas (Figura 22) a través de colisiones inelásticas de electrones con los niveles metaestables que sirven de partida para los procesos de excitación [33,48]. De tal manera, no es sorprendente que generalmente se encuentre una conexión entre intensidades de línea (densidades de población) y densidad de electrones. De hecho, el comportamiento de las intensidades de las líneas del argón estudiadas (Figura 15 (a-c)) y el valor de la densidad electrónica (Figura 21) muestran el mismo comportamiento, indicando que el aumento de la población de los niveles de Ar excitados está relacionado con una mayor densidad de electrones a medida que nos alejamos del final de la descarga.

Sin embargo, es importante remarcar que, si bien se encontró que la densidad electrónica es casi independiente de la potencia aplicada al plasma, la intensidad de línea asociada al nivel excitado más energético tiende a aumentar con este parámetro. Esto puede explicarse porque la densidad de electrones no es el único parámetro influyente en la excitación de los átomos de argón sino también la energía de esos electrones. De este modo, la función de distribución de los electrones puede variar con la potencia aumentando, por ejemplo, los electrones de baja energía y, con ello, la población de los distintos niveles excitados.

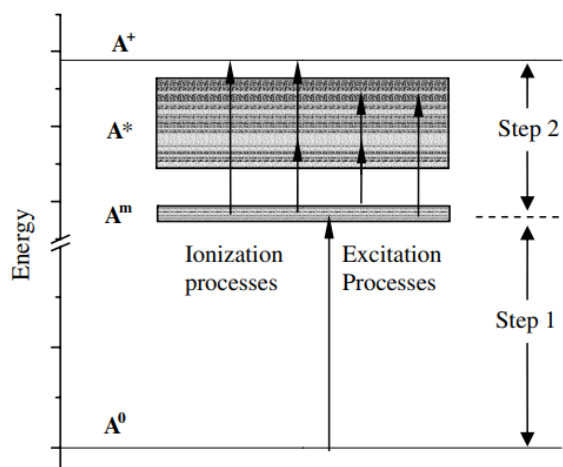


Figura 22: Diagrama de etapas en procesos de ionización y excitación [33].

4.4. ¿Plasma de Onda de Superficie?

Obtenidos ya todos los datos necesarios, hay que recordar que el objetivo fundamental de este Trabajo de Fin de Máster es comprobar experimentalmente por medio de una caracterización espectroscópica que el plasma generado por una antorcha tipo TIAGO es, en realidad, un plasma de onda de superficie. Para ello, serán de utilidad las propiedades que presentan este tipo de descargas y que ya fueron enunciadas en la introducción, pero, especialmente, la existencia de una primera región a la salida del plasma en la que la densidad electrónica se mantiene constante —que recibirá el nombre de zona de radiación— y la invarianza de los parámetros del plasma en las columnas equivalentes.

El primer punto es de inmediata comprobación. No hay más que observar la Figura 20 para ver que, en efecto, hay una pequeña zona a la salida del inyector en la que la densidad electrónica se mantiene prácticamente constante e invariante ante la potencia aplicada. Este hecho, sumado a que la posterior caída de este parámetro se produce con una pendiente independiente de la potencia aplicada, ya empieza a indicar que los plasmas generados por la TIAGO puedan comportarse como POS, pero no es suficiente. Es necesario también comprobar la invarianza ante la variación de potencia del valor de los parámetros del plasma en posiciones equivalentes medidas desde el final de la descarga. Para ello nos fijamos en las Figuras 17 y 21.

En la Figura 21 aparece el comportamiento de la densidad electrónica en esta representación alternativa y, efectivamente, se puede comprobar que este parámetro tiene un rango considerable de coincidencia en las diferentes potencias. Pero no solo eso: en la figura puede verse también cómo, al aumentar la potencia, no solo los primeros puntos a partir de $z = 0$ se mantienen admisiblemente constantes, sino que además aparece un nuevo segmento justo a la salida del inyector ($z = l$) que no presenta superposición con los de potencias anteriores. Es decir, el aumento de potencia crea un segmento nuevo de plasma a la salida del inyector que desplaza al anterior, incrementando la longitud del plasma. Este hecho encaja absolutamente con el supuesto de las denominadas columnas equivalentes en un POS.

Por otro lado, lo que puede observarse en la Figura 17 parece romper con esta argumentación: al representar la temperatura del gas situando el origen de posiciones al final del dardo no se cumple el comportamiento de columnas equivalentes. Sin embargo,

esto no es incompatible con que la descarga actúe como un POS sin que se cumpla el comportamiento de columna equivalente en la temperatura del gas usando dos argumentos. En primer lugar, el concepto de POS se basa, fundamentalmente, en el comportamiento de la densidad electrónica y no impone ninguna condición para la temperatura del gas más allá de la invarianza de este parámetro en posiciones medidas desde el final de la descarga. Por otra parte, las descargas generadas por la antorcha TIAGO no se encuentran aisladas, sino que interaccionan de forma significativa con la atmósfera que las rodea. Esta interacción queda justificada a partir de la Figura 15 donde se observa que al separarnos del inyector —o lo que es lo mismo, fuera de la zona de radiación— aumenta la intensidad de las bandas de nitrógeno y disminuye la de las líneas del gas plasmógeno. El efecto del aire, con elevado contenido en nitrógeno, puede explicar por qué el valor de la T_{gas} no es constante a lo largo de la descarga como sí ocurre en los POS generados en el interior de tubos dieléctricos [18].

Si bien es cierto que, por definición en los plasmas de onda de superficie los parámetros del plasma medidos desde el final de la descarga deben coincidir para cualquier potencia, el caso de los plasmas generados con la TIAGO, a medida que nos acercamos al final del dardo, el porcentaje de aire que interacciona con la descarga es mayor con lo que ciertas desviaciones en posiciones cercanas a $z = 0$ son esperables; de hecho, es lo que se observa en el comportamiento de la T_{gas} (Figura 17) y la n_e (Figura 21). Además, dado que la densidad electrónica tiene el comportamiento que se espera de ella, siendo el parámetro más relevante y cumpliendo lo que cabría esperar en columnas equivalentes, y dado que hay una buena justificación para entender que esto no ocurra en la temperatura del gas, es posible afirmar que los plasmas generados por antorcha TIAGO se comportan como plasmas mantenidos por ondas de superficie y, por tanto, que el aire que los rodea actúa como un cilindro dieléctrico virtual. Conocer este comportamiento de la atmósfera que rodea a la descarga puede tener aplicaciones interesantes al ser la primera vez que se comprueba experimentalmente que los plasmas generados con una antorcha TIAGO son un POS abierto a la atmósfera. Por ejemplo, rodeando el plasma de una atmósfera inerte adecuada podría conseguirse un plasma puro de gas plasmógeno sin necesidad de paredes físicas que le aíslen.

Además de haber determinado el comportamiento como POS de las descargas de TIAGO, a la luz de los datos obtenidos es posible establecer la existencia de diferentes zonas en el plasma. En la Figura 23 se superponen los datos recogidos para los parámetros

de densidad electrónica y temperatura del gas en el caso de potencia 600 W. Se selecciona esta potencia para tener una mayor cantidad de puntos al presentar la descarga mayor longitud, lo que permite delimitar las zonas con mayor precisión. El origen de posiciones se sitúa en el inyector. En base a esta figura es posible identificar las siguientes zonas:

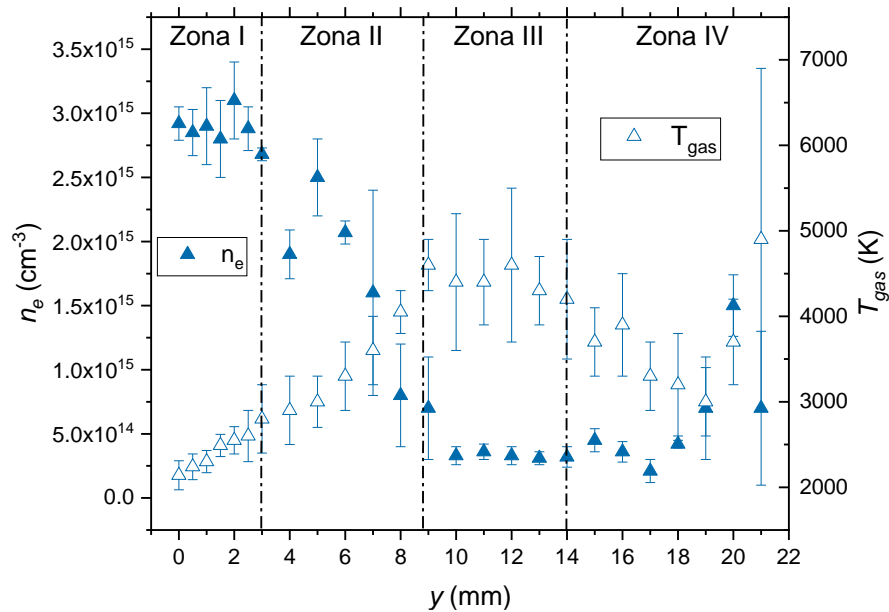


Figura 23: Representación densidad electrónica (triángulos rellenos) y temperatura del gas (triángulos vacíos) y la identificación de las distintas zonas del plasma mantenido con una potencia de 600W.

- Zona I o Zona de radiación. Se encuentra inmediatamente a la salida del inyector y es una región en la que la densidad electrónica permanece constante. Es una zona de emisión de radiación no guiada cuya existencia viene también apoyada por la constancia de la intensidad de la N_2^+ en esta región (Figura 14.d).
- Zona II o Zona POS. Es la zona en la que la descarga se comporta puramente como un plasma mantenido por ondas de superficie. Se extiende desde el fin de la zona de radiación hasta el final del dardo. Se cumple el requisito de columna equivalente para la densidad electrónica y se aprecia un descenso de este valor hacia el final de esta zona, además de un incremento de la temperatura del gas.

- Zona III o Zona de transición. Primera parte de la pluma. La densidad electrónica tiene un valor residual y la temperatura del gas permanece constante.
- Zona IV o Zona de postdescarga. Es la zona final de la pluma y, por tanto, la parte más externa del plasma. En esta región van dejando de ser visibles las líneas atómicas representantes de los niveles excitados de menor energía y las bandas moleculares analizadas. Los valores de los parámetros son difíciles de medir teniendo asociados grandes errores en su medición.

Si bien las zonas I, II y IV están bien fundamentadas, una investigación más profunda acerca de la zona III sería necesaria para comprender el comportamiento de los parámetros en esta región.

Este estudio de zonas realizado para 600 W puede realizarse análogamente para los plasmas generados a 200 W (Figura 24) y 400 W (Figura 25). En el primer caso observamos que, al compactarse la descarga, desaparece la Zona III, lo que apoya la idea de que esta zona es una zona de transición. Además, en este caso se aprecia que la Zona II tiene una mayor extensión relativa frente a las otras zonas. De acuerdo con los resultados obtenidos en el plasma generado a 400 W (Figura 25) se observa un comportamiento muy similar al observado a 600 W, solo que con algunas variaciones en los tamaños relativos de las diferentes zonas. De este modo, se puede extraer que la extensión de cada una de las zonas dependerá de las condiciones de potencia utilizadas para la generación y mantenimiento de la descarga, aunque cabe destacar que la zona II siempre finaliza al final del dardo.

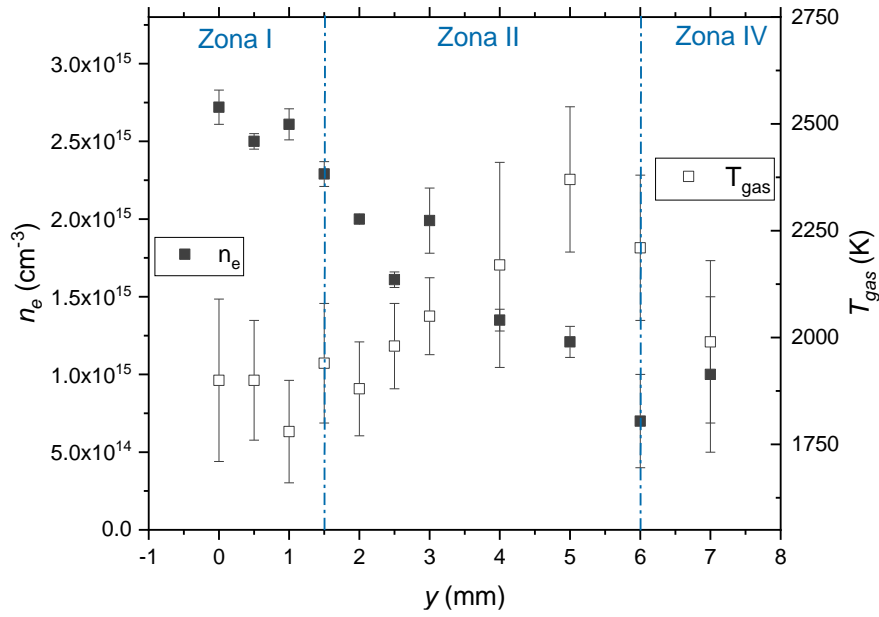


Figura 24: Representación densidad electrónica (cuadrados rellenos) y temperatura del gas (cuadrados vacíos) y la identificación de las distintas zonas del plasma mantenido con una potencia de 200W.

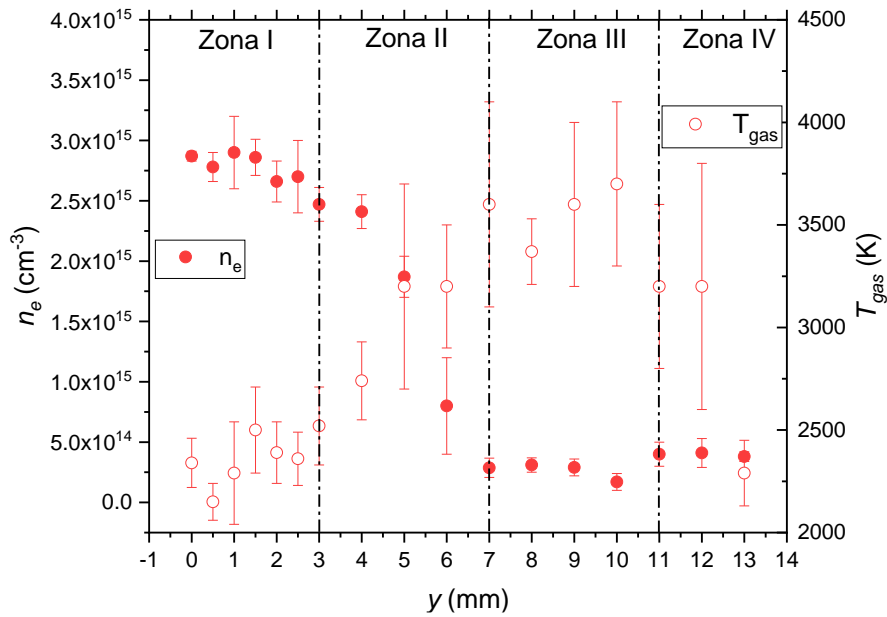


Figura 25: Representación densidad electrónica (círculos rellenos) y temperatura del gas (círculos vacíos) y la identificación de las distintas zonas del plasma mantenido con una potencia de 400W.

CONCLUSIONES

En el presente Trabajo de Fin de Máster se ha caracterizado espectroscópicamente los plasmas de argón generados por un dispositivo TIAGO y mantenidos con distintas potencias, concretamente, 200, 400 y 600 W. Esta caracterización ha consistido en un estudio de la distribución axial de los parámetros característicos del plasma, concretamente, densidad electrónica y temperatura del gas, además de un análisis y estudio exhaustivo de las especies atómicas y moleculares observadas en los espectros de emisión de los plasmas en las distintas posiciones.

Para ello se han descrito los distintos dispositivos de creación de plasmas de microondas mantenidos a presión atmosférica además de las características de los plasmas producidos con ellos, entre los que destacan los plasmas mantenidos por onda de superficie —POS—, así como aquellos creados por la antorcha TIAGO que es el dispositivo utilizado para la generación del plasma en este estudio.

Si bien hay trabajos teóricos acerca de la posibilidad de que las descargas generadas por la antorcha TIAGO sean, realmente, plasmas mantenidos por ondas de superficie, en este trabajo, por primera vez, se ha demostrado experimentalmente que hay claros indicios del comportamiento de estas descargas como un POS. Se ha mostrado que el comportamiento que muestra la densidad electrónica es característico de una descarga mantenida por una onda de superficie. De esta forma, se ha identificado una primera zona en la que el valor de este parámetro se mantiene constante para luego disminuir mostrando un perfil axial cuya pendiente no depende de la potencia aplicada. Otras evidencias que apoyan esta hipótesis son el aumento de la longitud de la descarga con el incremento de la potencia aplicada o la invarianza de la densidad electrónica y de la intensidad de algunas líneas de argón al tomar el origen de posiciones al final de la descarga —existencia de columnas equivalentes, características de los POS—. El comportamiento de la temperatura del gas se aleja, en cierto modo, de lo esperado en un plasma de onda de superficie; por ejemplo, valor constante de este parámetro e invariante en las columnas equivalentes. Sin embargo, esta desviación, respecto del encontrado para una columna de plasma generada en el interior de un dieléctrico, se explica por la interacción del nitrógeno procedente del aire que rodea a la descarga generada por el dispositivo TIAGO, aunque sería necesario realizar un estudio más exhaustivo de este comportamiento.

Así mismo, se han identificado diferentes regiones en el plasma: una primera zona radiativa (llamada Zona I), caracterizada por el valor constante de la densidad electrónica y de la intensidad de la banda N_2^+ en los primeros milímetros del plasma medidos desde el inyector; una zona POS (Zona II), en la que el plasma presenta el carácter indicado anteriormente; una zona de transición (Zona III), en la que los valores de los parámetros se estabilizan y que no es visible a 200 W, debido, en principio, a la menor longitud de la descarga en estas condiciones, y, finalmente, una postdescarga (llamada Zona IV), en la que la intensidad de las líneas y bandas moleculares de la mayor parte de las especies pasa a tener un valor residual y la densidad electrónica presenta un valor mínimo cercano a cero.

Si bien los resultados experimentales encontrados en este estudio son de por sí lo suficientemente relevantes para la publicación de un artículo científico —artículo que ya está en fase de redacción en colaboración con el Prof. M. Moisan de la Universidad de Montréal quien ha teorizado acerca del comportamiento de los plasmas generados con la antorcha TIAGO como plasmas de onda de superficie—, sería interesante continuar el trabajo profundizando en el comportamiento de otras especies moleculares que no se ha descrito en este trabajo, para ver con mayor detalle cómo interacciona la atmósfera con el plasma, así como para profundizar en la naturaleza de la zona de transición y en por qué en ella se mantienen constantes los valores de la densidad electrónica y la temperatura del gas.

CONCLUSIONS.

In this project, argon plasmas generated and sustained by a TIAGO device at different powers —200, 400 and 600 W— have been spectroscopically characterized. This characterization has consisted of an axial study of plasma parameters, specifically electron density and gas temperature, in addition to a deep study of atomic and molecular species which have been observed in plasma emission spectra at different positions.

In order to do that it has been first described different devices for atmospheric pressure Microwave Induced Plasmas creation and kind and characteristics of plasmas produced by them, standing out Surface Wave Discharges (SWD), and so plasmas generated by TIAGO torch, which is the used device in this project.

Even though there are theoretical projects about the possibility of TIAGO torch generated discharges to actually be Surface Wave Discharges, in this research it has been for the first time experimentally demonstrated there are clear indications about the behavior of these discharges as SWD. It has been shown behavior exhibited by electron density is proper of a Surface Wave Discharge. It has been identified a first zone in which this parameter value keeps constant and then it falls with a slope independent of applied power. This hypothesis is also supported by more evidences as the increase of the discharge length with the growth of applied power and the invariance of electronic density value and some argon lines intensity when positions origin is set at the end of the dart —equivalents columns, typical of SWD—. Gas temperature behavior is far from expected in a SWD; for instance constant value of this parameter and invariant in equivalent columns. Nonetheless, this deviation can be explained by atmospheric nitrogen interaction with the TIAGO torch generated discharge, but a deeper research would be in need.

Moreover, it has been identified different regions in the plasma: a first radiative zone (Zone I), sustained by the constancy in first milimetres from nozzle of electronic density and intensity of N_2^+ band values; a SWD zone (Zone II) in where plasma behaves as it has already been indicated; a transition zone (Zone III), in where parameters values stabilize and which is not visible at 200W due to —it is thought— the less length of the discharge in this conditions and, finally the postdischarge (Zone IV), zone in which most the species have a residuary value of intensity and electron density is minimal.

While experimental results which have been found are enough relevant for a scientific article publication —article which is in phase of redaction in collaboration Professor M. Moisan of Montréal University, who has theorized about the behavior of TIAGO torch generated plasmas as Surface Wave Discharges—, in order to carry on this study a next step could be, for example, to launch a research about all the molecular species which have not been approached in this project with the aim of study, in detail, how the atmosphere interacts with plasma. It is also interesting to deep in the nature of transition zone and be able to explain why there the values of electronic density and gas temperature keep constant.

Bibliografía

- [1] B.J. Park, D.H. Lee, J.C. Park, I.S. Lee, K.Y. Lee, S.O. Hyun, M.S. Chun, K.H. Chung, *Sterilization using a microwave-induced argon plasma system at atmospheric pressure*, Phys. Plasmas 10 (2003) 4539–4544.
- [2] O. Jasek, M. Eliás, L. Zajickova, V. Kudrle, M. Bublan, J. Matejková, A. Rek, J. Bursik, M. Kadleciková, *Carbon nanotubes synthesis in microwave plasma torch at atmospheric pressure*. Materials Science and Engineering C 26 (2006), 1189.
- [3] A. Meyer-Plath, K. Schröder, B. Finke, A. Ohl, *Current trends in biomaterial surface functionalization: nitrogen-containing plasma assisted processes with enhanced selectivity*, Vacuum Volume 71(3) (2003) 391-406.
- [4] R. Rincón, A. Marinas, J. Muñoz, M.D. Calzada, *Hydrogen production from etanol decomposition by microwave plasma TIAGO torch*, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 8708–8719.
- [5] R. Snoeckx, A. Bogaerts, *Plasma technology – a novel solution for CO2 conversion?*, Chem. Soc. Rev. 46(19), (2017), 5805-5863.
- [6] S.J. Rubio, M.C. Quintero, A. Rodero, R. Álvarez, *Removal of volatile organic compounds by a high pressure microwave plasma torch*, Acta Phys. Slovaca 542 (2004) 125–133.
- [7] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmanson, P. Leprince, *Atmospheric pressure plasmas: A review*, Spectrochimica Acta Part B 61 (2006) 2 – 30
- [8] J. Yang, J. Zhang, C. Schickling, J.A.C. Broekaert, *Study of a microwave induced argon plasma sustained in a TE101 cavity as spectrochemical emission source coupled with graphite furnace evaporation*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 51(6) (1996) 551-562.
- [9] C.I.M Beenakker, *A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 31(8-9) (1976) 483-486.
- [10] A. M. Bilgic, U. Engel, E. Voges, M. Kückelheim, J.A.C. Broekaert, *A new low-power microwave plasma source using microstrip technology for atomic emission spectrometry*. Plasma Sources Science and Technology 9(1) (2001) 1.

- [11] J. Broekaert, *The development of microplasmas for spectrochemical analysis*. Analytical and bioanalytical chemistry 374(2) (2002) 182-187.
- [12] M. Moisan, J. Pelletier, *Plasma Technology, 4: Microwave Excited Plasmas*, Amsterdam: Elsevier Science B.V. (1992)
- [13] Y. Kabouzi, M. Moisan, J.C. Rostaing, C. Trassy, D. Guerin, D. Kéroack, Z. Zakrzewski, *Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics 93(12) (2003) 9483-9496.
- [14] L. Xu, H. Nonaka, H.Y. Zhou, A. Ogino, T. Nagata, Y. Koide, ..., M. Nagatsu, *Characteristics of surface-wave plasma with air-simulated N₂-O₂ gas mixture for low-temperature sterilization*. Journal of Physics D: Applied Physics 40(3) (2007) 803.
- [15] M.D. Calzada, M.C. Garcia, J.M Luque, I. Santiago, *Influence of the thermodynamic equilibrium state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure*. Journal of applied physics 92(5) (2002) 2269-2275.
- [16] K. Kutasi, V. Guerra, P.A. Sá, *Active species downstream of an Ar-O₂ surface-wave microwave discharge for biomedicine, surface treatment and nanostructuring*. Plasma Sources Science and Technology 20(3) (2011) 035006.
- [17] C.M. Ferreira, M. Moisan, *Microwave discharges: fundamentals and applications* (Vol. 302). Springer Science & Business Media (2013).
- [18] M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, A. Sola. *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surfacewave sustained discharge at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics 80 (1996) 46.
- [19] Q. Jin, C. Zhu, M.W. Borer, G.M. Hieftje, *A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 46 (1991) 417-430.
- [20] W. Yang, H. Zhang, A. Yu, Q. Jin, *Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry*. Microchemical journal 66(1-3) (2000) 147-170.
- [21] C. Prokisch, A.M. Bilgic, E. Voges, J.A.C. Broekaert, J. Jonkers, M. Van Sande, J.A.M. Van der Mullen, *Photographic plasma images and electron number density as well as electron temperature mappings of a plasma sustained with a modified argon*

microwave plasma torch (MPT) measured by spatially resolved Thomson scattering. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 54(9) (1997) 1253-1266.

[22] M. Moisan, G. Sauv  t, Z. Zakrzewski, J. Hubert, *An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design,* Plasma Sources Sci. Technol. 3 (1994) 584–592.

[23] J. Jonkers, J.M. De Regt, J.A.M. Van der Mullen, H.P.C. Vos, F.P.J. De Groote, E.A.H. Timmermans, *On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the “torche   injection axiale”.* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 51(11) (1996) 1385-1392.

[24] J. Jonkers, H.V. Vos, J.A.M. Van der Mullen, E.A.H. Timmermans, *On the atomic state densities of plasmas produced by the “torche a injection axiale”.* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 51(5) (1996) 457-465.

[25] M. Moisan, Z. Zakrzewski, J.C. Rostaing, *Waveguide-based single and multiple nozzle plasma torches: the TIAGO concept.* Plasma Sources Science and Technology 10(3) (2001), 387.

[26] R. Rincón, J. Muñoz, M. Sáez, M.D. Calzada, *Spectroscopic characterization of atmospheric pressure argon plasmas sustained with the Torche   Injection Axiale sur Guide d'Ondes.* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 81 (2013) 26-35.

[27] M. Moisan, H. Nowakowska, *Contribution of surface-wave (SW) sustained plasma columns to the modeling of RF and microwave discharges with new insight into some of their features. A survey of other types of SW discharges.* Plasma Sources Science and Technology 27(7) (2018) 073001.

[28] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, *Propagation characteristics of electromagnetic waves along a dense plasma filament.* Journal of Physics D: Applied Physics 34(10) (2001) 1474.

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

[30] N. Konjevic, M. Ivkovic, N. Sakan, *Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics.* Spectrochimica Acta Part B 76 (2012) 16-26.

[31] N. Konjevic, *Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications,* Physics Reports 316 (1999) 339-401

- [32] A. W. Alij, H. R. Griem, *Theory of Resonance Broadening of Spectral Lines by Atom-Atom Impacts*. Physical Review 140(4A) (1965) A1044.
- [33] J. Munoz, M.D. Calzada, (2008). *Experimental research on surface wave Ar-He discharges at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics 41(13) (2008), 135203.
- [34] P. Kepple and H. R. Griem, *Improved Stark profile calculations for hydrogen lines Halpha Hbeta Hgamma and Hdelta*. Physical Review 173 (1968) 317 – 325.
- [35] M. A. Gigoso and V. Cardeñoso, *New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics*. Journal of Physics B 29 (1996) 4795 – 4838.
- [36] C. Yubero, M.C. Garcia, M.D. Calzada, *On the use of the Ha spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45 GHz) plasma torch at atmospheric pressure*, Spectrochim. Acta Part B 61 (2006) 540–544.
- [37] R. Rincón, J. Muñoz, M.D. Calzada, *Departure from Local Thermodynamic Equilibrium in argon plasmas sustained in a Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 103 (2015) 14-23.
- [38] M.D. Calzada, *Contribución al estudio de plasmas de microondas (MIP) producidos en el régimen de alta presión* (PhD. Thesis). Universidad de Sevilla (1994).
- [39] P.W.J.M. Boumans, *Inductively coupled plasma emission spectroscopy, Pt. 2: Applications and fundamentals*, New York: Wiley-Interscience (1987)
- [40] C. Melero, R. Rincón, J. Muñoz, G. Zhang, S. Sun, A. Perez,..., M.D. Calzada, *Scalable graphene production from ethanol decomposition by microwave argon plasma torch*. Plasma Physics and Controlled Fusion 60(1) (2017) 014009.
- [41] Bases de datos del National Institute of Standards and Technology, NIST (<https://www.nist.gov/>). Visitado por última vez: 25/06/2020.
- [42] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon. *The identification of molecular spectra, 4th edition*. Chapman and Hall Ltd (1976).
- [43] J. Jonkers, A. Hartgers, L.J.M. Selen, J.A.M. van der Mullen, D.C. Schram, *The influence of nitrogen entrainment on argon plasmas created by the “Torche à Injection Axiale” (TIA)*, Plasma Sources Sci. Technol. 8 (1999) 49–57.

- [44] W.C. Zhu, Q. Li, X.M. Zhu, Y.K. Pu, *Characteristics of atmospheric pressure plasma jets emerging into ambient air and helium*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 202002(4 pp.).
- [45] J. A. Bravo, R. Rincón, J. Muñoz, A. Sánchez, M. D. Calzada, *Spectroscopic Characterization of Argon–Nitrogen Surface-Wave Discharges in Dielectric Tubes at Atmospheric Pressure*, Plasma Chem. Plasma Process. 35 (2015) 993–1014.
- [46] J. Henriques, E. Tatarova, C. M. Ferreira, *Microwave N₂–Ar plasma torch. I. Modeling*, J. Appl. Phys. 109 (2011) 023301 (11pp.).
- [47] J. Henriques, E. Tatarova, F. M. Dias, C. M. Ferreira, *Microwave N₂ – Ar plasma torch. II. Experiment and comparison with theory*, J. Appl. Phys. 109 (2011) 023302 (8pp.).
- [48] E. Castaños-Martínez, Y. Kabouzi, K. Makasheva, M. Moisan, *Modeling of microwave sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction*, Phys. Rev. E 70 (2004) 066405.