



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

Caracterización espectroscópica de un plasma
de microondas a presión atmosférica en flujo

Juana Martínez Aguilar

Córdoba, 2009

TITULO: *Caracterización espectroscópica de un plasma de microondas a presión atmosférica en flujo*

AUTOR: *JUANA MARTÍNEZ AGUILAR*

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

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-693-2995-5

Caracterización espectroscópica de un plasma de microondas a presión atmosférica en flujo

Memoria presentada por JUANA MARTÍNEZ AGUILAR
para optar al grado de DOCTORA
por la UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Fdo.: Juana Martínez Aguilar

Vº Bº de la directora de Tesis

Fdo.: M^a Dolores Calzada Canalejo

Córdoba, septiembre 2009

M^a DOLORES CALZADA CANALEJO, PROFESORA TITULAR DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA,

INFORMA que el presente trabajo de investigación titulado CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UN PLASMA DE MICROONDAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA EN FLUJO, que constituye la memoria que presenta Juana Martínez Aguilar para aspirar al grado de DOCTORA, ha sido realizado bajo su dirección.

Y para que conste, expide y firma el presente Informe en Córdoba a 23 de septiembre de 2009.

Fdo.: M^a Dolores Calzada Canalejo

El trabajo que se presenta en esta memoria ha sido realizado en el laboratorio del Grupo de Espectroscopia de Plasmas del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba, en el marco del proyecto ENE2005-00314 y ENE2008-01015, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia de España y Fondos Europeos FEDER.

Córdoba, 23 de septiembre de 2009

Vº Bº

Fdo.: Prof. Dr. Antonio Dengra Santa-Olalla
Director del Departamento de Física
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Agradecimientos

Mi mayor reconocimiento a la Profesora Dra. M^a Dolores Calzada Canalejo, directora de esta Tesis, quien no ha dudado en poner a mi alcance su experiencia y amistad y a la que agradezco su confianza al aceptarme en su grupo de investigación. Su apoyo, sus consejos y el constante interés que ha manifestado por el desarrollo de este trabajo han sido fundamentales para su realización.

Mi especial agradecimiento al Profesor Michel Moisan de la Universidad de Montreal (Québec, Canadá) que muy amablemente ha facilitado la realización de las medidas de la temperatura del gas a flujos superiores en su laboratorio.

Quiero igualmente agradecer a Eduardo Castaños Martínez su inestimable ayuda para completar este trabajo, sus sugerencias y comentarios, las conversaciones mantenidas sobre la física del plasma, que tanto me ha orientado, las medidas que ha realizado para esta tesis en los laboratorios del Groupe de physique des plasmas de la Universidad de Montreal y por las magníficas fotos sobre el plasma que ha tenido la amabilidad de hacer para este trabajo y que aparecen en la portada de la Tesis.

A todos los miembros del Grupo de Espectroscopia de Plasmas, con los que he compartido instrumentación y ratos de laboratorio.

Agradecer también a los miembros del tribunal por haber aceptado formar parte del mismo y evaluar este trabajo.

Finalmente quiero dedicar este trabajo a mis padres, Juan y Emilia, de los que tanto he aprendido, y a mis hijos, Edu, Juanma y Pablo, de los que tanto aprendo.

Córdoba, septiembre 2009

Índice

| | |
|---|----|
| Introducción | 1 |
| Capítulo 1. Plasmas mantenidos por una onda de superficie: Generalidades | 3 |
| 1.1 El plasma y sus aplicaciones | 3 |
| 1.2 Principios básicos y clasificación de las descargas de HF | 5 |
| 1.3 Columna de plasma mantenida por una onda de superficie: descripción electromagnética | 7 |
| 1.3.1 Características generales de un POS | 7 |
| 1.3.2 Descripción electromagnética de un POS | 10 |
| 1.3.3 Ecuación de balance de potencia | 14 |
| 1.4 Dispositivos acopladores de energía para la generación de un POS | 16 |
| 1.5 Conclusiones | 18 |
| Bibliografía | 19 |
| Capítulo 2. Influencia del flujo de gas en la longitud de la columna de plasma | 22 |
| 2.1 Dispositivo experimental de creación del plasma | 22 |
| 2.2 Influencia del flujo de gas en la longitud de la columna de plasma. Resultados experimentales | 25 |
| 2.3 Influencia de la potencia absorbida en la longitud de la columna de plasma. Resultados experimentales | 34 |
| 2.4 Conclusiones | 42 |
| Bibliografía | 44 |
| Capítulo 3. Diagnóstico espectroscópico del plasma: Dispositivo experimental y métodos de medida | 46 |
| 3.1 Diagnóstico espectroscópico | 47 |
| 3.2 Parámetros característicos de una línea espectral | 49 |
| 3.2.1 Ensanchamiento natural | 50 |
| 3.2.2 Ensanchamiento Doppler | 51 |
| 3.2.3 Ensanchamientos colisionales | 53 |
| 3.2.4 Ensanchamiento instrumental | 58 |
| 3.2.5 Otros fenómenos que afectan al perfil de una línea espectral | 59 |
| 3.3 Descripción del dispositivo óptico y su calibración en intensidad | 60 |
| 3.4 Métodos de medida de los parámetros del plasma | 63 |
| 3.4.1 Densidad de población del estados excitados no metaestables y población del estado fundamental | 63 |
| 3.4.2 Temperatura de excitación | 64 |
| 3.4.3 Temperatura electrónica | 67 |
| 3.4.4 Temperatura del gas | 68 |
| 3.4.5 Densidad electrónica | 72 |
| 3.5 Conclusiones | 73 |
| Bibliografía | 74 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo 4. Influencia del flujo de gas en la distribución axial de los parámetros característicos del plasma: temperaturas y densidades. Densidad lineal de potencia | 78 |
| 4.1 Temperatura de excitación | 79 |
| 4.2 Temperatura del gas | 83 |
| 4.3 Densidad electrónica | 90 |
| 4.4 Densidad de población del estado fundamental y de estados excitados no metaestables del Ar | 95 |
| 4.4.1 Densidad de población del estado fundamental | 95 |
| 4.4.2 Densidad de población de estados excitados no metaestables | 97 |
| 4.5 Densidad lineal de potencia. Resultados experimentales | 112 |
| 4.6 Conclusiones | 119 |
| Bibliografía | 121 |
| Conclusiones | 123 |
| Anexo 1. Surfaguía | 126 |
| Anexo 2. Régimen de circulación del fluido: velocidad del gas en estado de plasma. Número de Reynolds | 137 |
| Anexo 3. Densidad lineal de potencia | 142 |

Introducción

El estudio de las descargas inducidas por microondas data de principios de los años cincuenta del pasado siglo. La versatilidad, fácil manipulación y amplio rango de condiciones operativas junto con la ausencia de electrodos metálicos para la generación del plasma, hicieron que este tipo de descarga fuera aplicado en Campos de la Ciencia y la Tecnología como la Química Analítica, la Espectrometría o el Tratamiento de Superficies. Dicho interés se acentuó en los años sesenta.

Entre las primeras estructuras utilizadas para generar plasmas inducidos por microondas cabe destacar la cavidad de Beenakker, la cual consistía en una modificación de un resonador TM₀₁₀ capaz de transferir energía dentro del mismo y mantener un plasma estable usando argón o helio a presión atmosférica. Sin embargo, la descarga quedaba limitada a las dimensiones del resonador. Las investigaciones en el campo de las descargas de microondas no cesaron y los problemas encontrados en las fuentes de creación condujeron al desarrollo de los *plasmas mantenidos por una onda de superficie* (POS), un tipo especial de descargas mantenidas por la propagación de una onda electromagnética a la frecuencia de microondas. Propiedades del POS, tales como la alta estabilidad y reproducibilidad en un amplio margen de condiciones experimentales, el uso de potencias relativamente bajas para conseguir densidades y temperaturas electrónicas similares a las conseguidas con otros dispositivos, la falta de contacto de la estructura de excitación con el plasma, evitándose, así, problemas de contaminación y degradación del sistema de creación, hacen que estudios básicos en este tipo de descargas se encuentren justificados y cada vez sean más numerosos.

Por otra parte, en la actualidad, los POS encuentran aplicación en campos tan diversos como el Tratamiento de Superficies (nitruración, etching...), la Química Analítica (espectrometría de emisión, fuente de ionización para la espectrometría de masas), Iluminación, Tratamiento de Gases (destrucción de gases de efecto invernadero, síntesis de gases), Esterilización, Generación de hidrógeno molecular, lo ha dado lugar a un creciente interés, en este tipo de plasmas, por parte de numerosos científicos e ingenieros.

Con el trabajo presentado en esta memoria se ha pretendido contribuir al conocimiento de un plasma de onda de superficie creado mediante un dispositivo tipo *surfaguía* a presión atmosférica y con un flujo continuo de argón. Dicho dispositivo origina la formación de dos columnas de plasma a un lado y otro del mismo que reciben el nombre de *columna directa* (CD), cuando el sentido de propagación de la onda de superficie y el flujo del gas plasmógeno es el mismo, y *columna inversa* (CI) cuando dichos sentidos son opuestos. De ahí, que el objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral haya sido el de realizar un estudio de la distribución axial de los parámetros

característicos del plasma (temperaturas y densidades) en las columnas directa e inversa, así como establecer su relación con la densidad lineal de potencia, la cual es una medida de la energía disponible en la descarga y de la que dependen los procesos de excitación-ionización (cinética) de la misma.

La presente memoria se ha dividido en cuatro capítulos estructurados en apartados, de manera que al final de cada uno de los capítulos se presenta el apartado correspondiente a Conclusiones, a modo de resumen de lo expuesto en cada uno de ellos. Los contenidos de los capítulos se resumen a continuación.

En el primer capítulo (Capítulo 1) se han descrito las características fundamentales de un plasma de onda de superficie (POS) y de dos de los principales dispositivos que se utilizan en la producción de este tipo de descargas: *surfatrón* y *surfaguía*.

En el Capítulo 2, se describe el dispositivo experimental utilizado para generar las descargas y se presentan los resultados experimentales obtenidos del estudio de la influencia del flujo del gas en la longitud de la columna de plasma, distinguiendo, en este caso, entre columna directa y columna inversa.

El Capítulo 3 está dedicado a describir el dispositivo óptico utilizado en el registro de los espectros de radiación emitidos por el plasma, así como los diferentes métodos espectroscópicos, a partir de cuya aplicación pueden determinarse los valores de los parámetros del plasma como son sus temperaturas (de excitación y del gas) y sus densidades (densidad electrónica, estado fundamental y estados excitados no metaestables).

En el Capítulo 4 se presentan los resultados experimentales de los parámetros del plasma (temperaturas y densidades) y en el que se distinguen dos partes. En la primera de ellas se muestran los perfiles axiales de dichos parámetros y en la segunda, los correspondientes a la densidad lineal de potencia; valores de densidad lineal de potencia obtenidos por primera vez de forma experimental, a diferencia de la utilización de modelos teóricos para la deducción de su valor, que es lo que hasta ahora aparece recogido en la literatura.

Por último, al final de esta memoria, se presentan a modo de *Conclusiones*, los principales resultados obtenidos en el presente trabajo.

Capítulo 1

Plasmas mantenidos por una onda de superficie: Generalidades

Un plasma es un gas parcialmente ionizado constituido por partículas neutras, iones y electrones en el que existe el principio de cuasineutralidad. Para generarlo y mantenerlo es indispensable la aplicación de la energía necesaria para producir la ionización de al menos una parte de los átomos o moléculas del gas. Con este fin, son generalmente utilizados los campos electromagnéticos para la generación de plasmas de laboratorio. Los plasmas de alta frecuencia (HF) son creados por un campo electromagnético que oscila a frecuencias superiores a 1 MHz. Las descargas HF pueden clasificarse, en primera instancia, en dos tipos atendiendo a los valores de frecuencia a la que opera dicho campo electromagnético: plasmas de radiofrecuencia (RF) para valores inferiores a 300 MHz y plasmas inducidos por microondas (MIP) para valores de frecuencia superiores a 300 MHz.

Aspectos fundamentales de los plasmas de HF y en particular de un tipo especial de estas descargas, como los *plasmas de onda de superficie* (POS), son tratados en este capítulo. Además se describe el dispositivo utilizado en este trabajo para la generación del plasma de simetría cilíndrica.

1.1 El plasma y sus aplicaciones

El plasma es un estado de la materia altamente energético, caracterizado por temperaturas muy elevadas y con un alto grado de disociación y de ionización. A nivel macroscópico da la sensación de que su comportamiento es estático. Sin embargo, a nivel microscópico existe una notable actividad, sucediendo reacciones de todo tipo como colisiones entre electrones e iones, electrones y partículas neutras, absorción de fotones, etc. Esta actividad hace de un plasma un medio en el que es posible conseguir la realización de determinadas reacciones que no serían posibles, o no suficientemente eficaces, si se utilizaran medios convencionales para su producción, con un menor coste energético y un tiempo de respuesta menor. Así, el trabajo de investigación en plasmas abarca tanto la física fundamental como las diferentes aplicaciones de tipo científico e industrial de los mismos.

Entre las diferentes aplicaciones de los plasmas se encuentran el poder simular en laboratorios las reacciones que tienen lugar en el Sol y en las estrellas; también como fuente de átomos de nitrógeno induciendo reacciones químicas en superficies (nitruración por plasma) y deposición de películas de diamante, dando lugar al endurecimiento de las superficies tratadas; en iluminación, el desarrollo de dispositivos de bajo consumo energético (compañías Philips y Osram, principalmente); como detectores en la identificación de sustancias químicas; como medio esterilizador de instrumentación científica (endoscopios y catéteres) provocando la inactivación de microorganismos adheridos a dicho material; como medio para generar hidrógeno el cual puede ser utilizado, posteriormente, en las denominadas *pilas de combustible*; y otras muchas aplicaciones que pueden encontrarse en la literatura. De entre las señaladas, hoy en día hay tres aplicaciones del plasma, además de la destacada fusión nuclear, de gran interés en el sector industrial:

1) Nitruración de piezas de acero de uso industrial. La fabricación de piezas y equipos se hace con herramientas que son generalmente de acero. La técnica de *nitruración iónica asistida por plasma* permite endurecer la superficie de las piezas de acero y aumentar su resistencia al desgaste [1-5]. En esta técnica se pone en contacto la superficie del acero a tratar con un plasma de nitrógeno en un reactor, de manera que las especies activas del nitrógeno llegan a la superficie de las piezas con energía cinética suficiente como para penetrar *físicamente* algunos nanómetros, produciéndose un proceso primario de *absorción*. Una vez que estos átomos de nitrógeno son absorbidos comienzan a migrar hacia el interior del acero por difusión hasta una cierta profundidad. En la zona donde se ha difundido el nitrógeno, la estructura del material comienza a sufrir modificaciones con el desarrollo de nuevas fases de las que forman parte el nitrógeno, el hierro y en ciertos casos, algunos de los aleantes del acero. El hidrógeno mezclado con el nitrógeno en la atmósfera de la descarga, aumenta la eficiencia del proceso de nitruración; esto parece deberse a que el hidrógeno cumple la función de *limpieza* de la superficie del acero, ya que contribuye a la eliminación del oxígeno que, en general, se halla formando óxidos en la superficie. Una de las ventajas más relevantes de este proceso es que no es contaminante al no generar moléculas peligrosas, ya que el principal gas reactivo utilizado es el nitrógeno, el elemento más abundante en nuestra atmósfera.

2) Generación de hidrógeno gaseoso. El hidrógeno se considera como la fuente de energía más eficiente, no contaminante, abundante y de coste aceptable en el futuro inmediato. La metodología más extendida de producción de hidrógeno es el reformado de metano con vapor de agua, reacción fuertemente endotérmica mediante la cual se consigue, a su vez, una masiva producción de CO₂. El CO₂ es considerado como uno de los gases de efecto invernadero más perjudicial para el medio ambiente. Una opción alternativa es la transformación del gas natural, constituido mayoritariamente por metano (CH₄), en hidrógeno y compuestos de carbono mediante procesos pirolíticos

controlados; y entre todos esos procesos pirolíticos está la pirólisis por plasma. En este proceso se utiliza una mezcla Ar-CH₄, de tal forma que se consigue descomponer el metano en hidrógeno puro y filamentos carbonosos sin que exista la generación de CO₂ (gas de efecto invernadero), dado que no se utiliza oxígeno durante el proceso, y con un mayor rendimiento energético. Hay varios grupos extranjeros que han realizado estudios en esta dirección entre los que destacan Bromberg *et al.* [6] y Kado *et al.* [7]. Los resultados de la investigación en esta área han demostrado que la deshidrogenación del metano ocurre por colisiones entre los electrones y las moléculas de metano. Las altas temperaturas en el plasma aceleran el reformado del metano, realizándose éste en un corto periodo de tiempo y con un mínimo coste en energía. Otros resultados han mostrado que la adición de Ar a la reacción favorece la generación de hidrógeno, ya que a la actuación de los electrones en la rotura de enlaces se une la de las especies excitadas (metaestables) del Ar.

3) Esterilización de instrumental médico y veterinario. Esta línea de trabajo presenta un nuevo método para la esterilización de instrumental utilizado en los hospitales; método alternativo al empleo de autoclaves o sustancias químicas con este propósito. El grupo líder en esta línea de investigación está dirigido por el Prof. Michel Moisan de la Université de Montreal (Québec, Canadá), y sus principales resultados [8-9] muestran como la inactivación de las bacterias se realiza al poner en contacto el material con una posdescarga generada con una mezcla de nitrógeno y oxígeno a presión reducida (≤ 10 Torr). De esta forma, la intensa radiación ultravioleta emitida por la especie molecular NO* “destruye” el ADN de las bacterias existentes en la instrumentación. En el caso de los priones patógenos, los cuales no poseen material genético, la radiación UV produce una erosión de las proteínas de las que están compuestos.

1.2 Principios básicos y clasificación de las descargas de HF

Es un hecho bien conocido la existencia, por diferentes razones, de algunos electrones e iones libres en cualquier volumen de gas y cómo estas partículas cargadas son aceleradas en presencia de un campo electromagnético externo. En los plasmas, este hecho se produce, comúnmente, cuando el campo electromagnético aplicado es de alta frecuencia; el movimiento de las partículas libres es distinto al que tendrán bajo la influencia de un campo estático o cuasiestático (baja frecuencia): los iones, a causa de su mayor masa, pueden considerarse inmóviles y los electrones oscilan en el gas con una amplitud generalmente menor que las dimensiones del plasma y el recipiente que lo confina. El movimiento oscilatorio de los electrones que colisionan con otras partículas del medio se desfasa de la oscilación del campo eléctrico y los electrones ganan energía del mismo. Esta energía es transferida por los electrones al gas mediante procesos colisionales los cuales provocan un desorden en su movimiento. Dicho movimiento

caótico, caracterizado por una Función de Distribución Electrónica de Velocidades (FDEV), es el que provoca a su vez el desfase de oscilación respecto al campo. Los electrones más energéticos de la función de distribución son capaces de ionizar y producir nuevas partículas cargadas. Al mismo tiempo, los electrones libres pueden desaparecer de la descarga mediante procesos de pérdida de partículas (como procesos de difusión hacia las paredes, de recombinación en volumen, de captura electrónica...), fenómenos que tienen una mayor o menor importancia dependiendo de las condiciones operativas del plasma y de su estado microscópico. Como consecuencia de estos procesos de creación y desaparición de electrones se establecen en el plasma unos valores concretos de densidad y temperatura electrónicas. En la Figura 1.1 se muestran los valores típicos de densidad y temperatura electrónicas en una descarga HF, así como los correspondientes a otro tipo de plasmas. Estos procesos dan lugar a unas condiciones operativas de densidad y temperatura electrónicas determinadas.

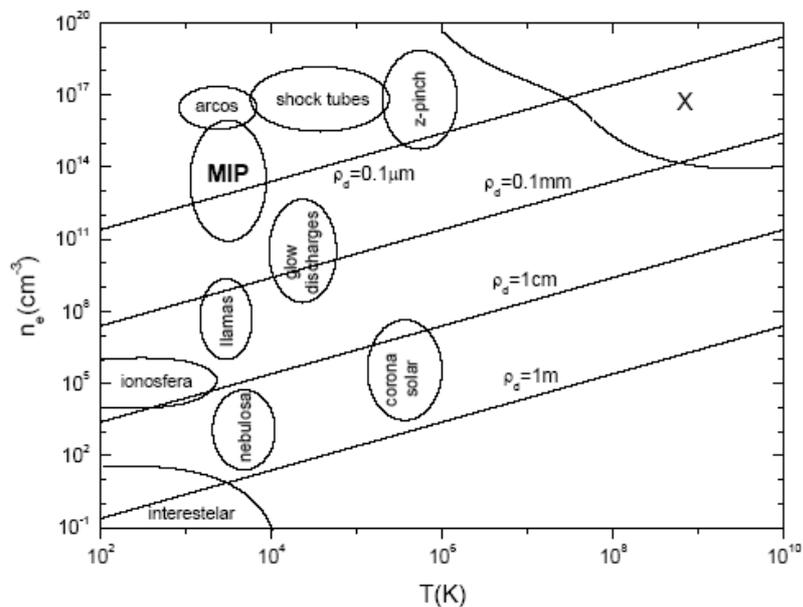


Figura 1.1 Temperatura y densidades electrónicas para diferentes tipos de plasmas. Las líneas diagonales corresponden a radios de Debye constantes. La energía anotada como X corresponde a plasmas generados por láseres, interiores estelares y “vacuum sparks”.

Siguiendo el criterio establecido por Moisan y Pelletier [10], las descargas HF se pueden clasificar en una de las categorías siguientes:

1. *Descargas mantenidas en circuitos HF.* Sus dimensiones son del orden o menores que la longitud de onda del campo electromagnético aplicado y, en ellas, la diferencia de fase entre las oscilaciones del campo en cualquier par de puntos de las mismas es tan

pequeña que puede considerarse nula. La intensidad del campo electromagnético a lo largo de todo el plasma es esencialmente la misma en cualquier instante. En este caso, la zona activa de la descarga o volumen de plasma se halla confinado dentro del aplicador de campo o dispositivo que canaliza la potencia de alta frecuencia desde el generador de energía electromagnética hasta la descarga. Por esta razón, a este tipo de plasmas se le denomina descargas con zona activa localizada. Dentro de esta categoría se distinguen a su vez cuatro grupos:

- a) descargas mantenidas dentro de cavidades resonantes
- b) descargas mantenidas resonantemente pero no estructuras resonantes
- c) plasmas mantenidos en guías de ondas
- d) descargas que constituyen una carga absorbente al final de una línea de transmisión, entre las que se incluyen las antorchas de plasma. Estas últimas son estructuras coaxiales abiertas al aire libre en las que el gas fluye hacia fuera y la llama se forma al final de un conductor interno.

2. *Descargas de onda progresiva.* Estos plasmas son mantenidos por el campo electromagnético de una onda que se propaga a través de ellos. La zona activa de estos plasmas se extiende en la dirección de propagación de la onda y la diferencia de fase del campo electromagnético entre dos puntos cualesquiera de la descarga es apreciable. Dentro de esta categoría, a su vez, podemos distinguir dos grupos dependiendo de si el dispositivo que acopla la potencia al plasma se extiende a la totalidad de la longitud de la descarga o no. En este último grupo, se encuentran las denominadas *descargas o plasmas mantenidos por una onda de superficie* (POS), en las que la potencia electromagnética es transportada desde el acoplador de potencia (en este caso, a su vez lanzador de ondas) por una onda que se propaga principalmente a través de la interfaz entre el plasma y el dieléctrico que le rodea (bien sea un tubo contenedor, bien el propio aire que le rodea).

1.3 Columna de plasma mantenida por una onda de superficie: descripción electromagnética

El estudio realizado en el presente trabajo de Tesis se ha centrado en el análisis de plasmas mantenidos por onda de superficie. Por esta razón, se ha creído conveniente realizar una breve descripción de sus propiedades más sobresalientes.

1.3.1 Características generales de un POS

A finales de los años cincuenta, Trivelpiece y Gould [11] demostraron, teórica y experimentalmente, la posibilidad de propagación de ondas electromagnéticas guiadas en la interfaz existente entre una columna cilíndrica de plasma y la capa de dieléctrico

que le rodea. Estas ondas fueron denominadas *ondas de superficie* dado que transportan su energía, predominantemente, dentro de una estrecha región centrada en dicha interfaz. En los años ochenta, se demostró [12-13] que estas ondas son capaces de mantener una columna de plasma si la energía que transportan es suficientemente alta.

Los plasmas creados y mantenidos por onda de superficie (POS) forman parte de la categoría de *descargas de onda progresiva* dentro del marco de las descargas de HF. En ellos, una onda electromagnética es excitada en un extremo de la columna de plasma por un lanzador de ondas. En este tipo de descargas, se da la circunstancia de la mutua dependencia entre plasma y onda. Por un lado, el plasma constituye el medio soporte de esta onda que sólo se propaga en presencia de plasma y, por otro lado, la onda es la que mantiene la descarga ya que le proporciona la potencia electromagnética necesaria. De este modo, la onda de superficie va creando progresivamente su propio medio de propagación disipando la energía electromagnética que transporta.

Los plasmas creados por una onda de superficie comenzaron a ser investigados de forma más exhaustiva hace dos décadas y llamaron rápidamente la atención por su nueva y únicas propiedades entre las que caben citarse las siguientes [14]:

1. La descripción de estas descargas es un problema autoconsistente dado que, como en ellas la onda de superficie genera su propia estructura de propagación, cuando se produce cualquier cambio en las condiciones experimentales de generación (presión, flujo de gas, dimensiones del tubo...), éste afectará a las propiedades del plasma y, por tanto, se modificará la distribución de campos para la onda así como el flujo de potencia del mismo.
2. Las dimensiones de estas descargas son grandes comparadas con las del dispositivo aplicador del campo electromagnético, en este caso, lanzador de ondas. Además, su longitud aumenta cuando lo hace la potencia aplicada.
3. El margen de condiciones experimentales en el que se puede operar con este tipo de descargas (flujo y tipo de gas, potencia, frecuencia,...) es muy extenso. De este modo, se han generado POS con frecuencias que abarcan desde los 150 KHz hasta los 40 GHz, a bajas y altas presiones, con diámetros de tubos muy variados (desde 0.5 mm hasta 660 mm), utilizando gases soporte diferentes (helio, neón, argón, kriptón, nitrógeno,...).
4. Estos plasmas son especialmente estables dado que los diseños de los lanzadores de estas ondas han sido progresivamente mejorados [15].
5. Estas descargas pueden ser mantenidas por una onda que se propaga en un único modo, lo cual permite asegurar la reproducibilidad y estabilidad de las mismas.

Estas características hacen que las descargas creadas por onda de superficie sean especialmente interesantes y cada vez sean más numerosas sus aplicaciones en diversos campos de la Ciencia y la Tecnología. Por otra parte, dada su gran potencialidad desde un punto de vista aplicado, quedan justificados los numerosos estudios teóricos y experimentales que se han llevado a cabo en estos últimos años acerca de estas descargas, así como el hecho de que las descargas creadas por onda de superficie sean las mejor modeladas dentro del extenso grupo de descargas HF.

Particularizando para una descarga que se crea en un tubo de simetría cilíndrica, construido por un material dieléctrico de bajas pérdidas, la onda es excitada por el aplicador en uno de los extremos del tubo y, entonces, se propaga con su flujo de potencia electromagnética a lo largo del mismo, siempre y cuando encuentre en su camino un medio de propagación (plasma) con una densidad electrónica superior a un cierto valor de densidad crítica, n_c , el cual constituye un valor de corte a la propagación que depende de la frecuencia de excitación de la onda y de la constante dieléctrica del tubo [16]. Para ello, es necesario que ceda parte de la energía que transporta a los electrones del gas plasmógeno y que estos, a su vez, produzcan ionizaciones y excitaciones que generen y mantengan el plasma. Éste, así creado, con un valor de densidad electrónica mayor que n_c permite la propagación de la onda electromagnética y, consecuentemente, el transporte del resto de su energía a zonas más alejadas del acoplador. De nuevo, en estas zonas, se producirán ionizaciones que darán lugar a un nuevo crecimiento de la columna de plasma. El perfil axial de densidad electrónica en este tipo de descargas exhibe un comportamiento decreciente típico mostrado en la Figura 1.2.

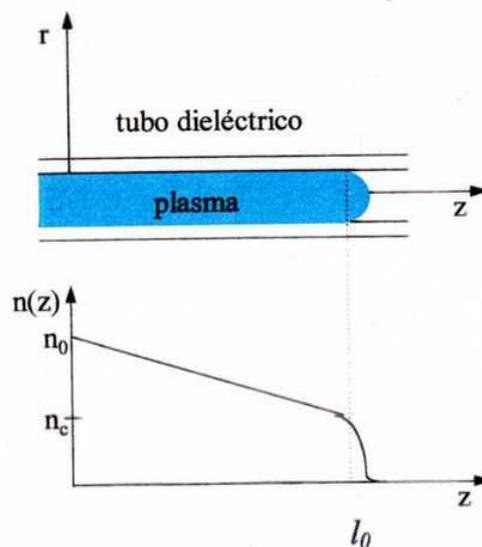


Figura 1.2 Perfil axial de la densidad electrónica en una columna de plasma creada por una onda de superficie (POS).

Cuando la energía transportada por la onda no es suficiente para producir las ionizaciones necesarias para mantener la densidad electrónica por encima de n_c , la onda no podrá mantener su propagación lo que origina el final de la columna de plasma.

1.3.2 Descripción electromagnética de un POS

La descripción electromagnética de un POS considera todos los aspectos relacionados con la propagación de la onda electromagnética y la disipación de la energía asociada a la misma. Este tipo de estudio ha sido llevado a cabo, de forma exhaustiva, por diversos autores [16-19]. En el establecimiento de las ecuaciones generales que rigen la propagación de las ondas electromagnéticas en este sistema, se introducen las siguientes hipótesis:

1. El plasma es considerado especialmente isótropo, hipótesis que implicará que la permitividad eléctrica del plasma, ϵ_p , sea considerada un escalar independientemente de las coordenadas espaciales.
2. La frecuencia de propagación de las ondas electromagnéticas es muy superior a la frecuencia iónica del plasma, de modo que el movimiento de los iones en el campo electromagnético será despreciado. El único movimiento que se considera es el de los electrones que estará regido por las ecuaciones de conservación de estas partículas y de su cantidad de movimiento. Estas ecuaciones de conservación, junto con las de Maxwell del campo electromagnético, son las que determinan las propiedades dispersivas de la onda que se propagará en el plasma.
3. Se considera una *aproximación lineal*, esto es, el plasma se encuentra en presencia de campos electromagnéticos no muy intensos. De este modo, todas las magnitudes físicas implicadas en las distintas ecuaciones pueden ser consideradas como una perturbación de primer orden para el plasma y tendrán la forma $c = c_0 + c_1 \exp(j\omega t)$, donde ω es la pulsación de la onda, el subíndice 0 hace referencia al valor de orden cero y el subíndice 1 a las cantidades perturbadas de primer orden por el campo electromagnético incidente.
4. Por último, se supone que el movimiento térmico de los electrones es despreciable frente a la velocidad de fase de la onda. Esta es la conocida *aproximación de plasma frío* que matemáticamente se traduce en que se pueda despreciar el término de presión cinética en la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento. Se puede entonces describir el plasma respecto a la propagación de la onda electromagnética como un medio dieléctrico cuya permitividad eléctrica (que será

escalar ya que el plasma ha sido considerado isótropo y menor que la unidad) estará dada por

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_{p,e}^2}{(\omega - j\nu)\omega} \quad (1.1)$$

siendo $\omega_{p,e}$ la pulsación propia de los electrones en el plasma, que suele representarse también por ω_p y que se expresa como

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (1.2)$$

y ν la frecuencia de colisión electrón-neutro efectiva para la transferencia de la cantidad de movimiento.

Suponiendo una columna de plasma cilíndrica rodeada por un medio dieléctrico, tanto en este medio como en el plasma, los campos eléctrico y magnético en primer orden verificarán las ecuaciones de Maxwell y, por tanto, las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -j\omega\mu_0 \vec{H} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= j\omega\epsilon_0 \epsilon \vec{E} \\ \vec{\nabla}(\epsilon \vec{E}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde μ_0 es la permitividad magnética del vacío y ϵ_0 y ϵ son las permitividades dieléctricas del vacío y del medio, respectivamente. El anterior sistema de ecuaciones es equivalente a

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) + k_0^2 \epsilon \vec{E} &= 0 \\ \nabla^2 \vec{H} + j\omega \vec{\nabla} \epsilon \times \vec{E} + k_0^2 \epsilon \vec{H} &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

siendo k_0 el número de onda en el vacío. Teniendo en cuenta que el plasma no presenta inhomogeneidades, $\vec{\nabla} \epsilon$ ha de ser nulo. Utilizando coordenadas cilíndricas se obtiene que las componentes E_z y H_z verifican las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial E_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 E_z}{\partial \phi^2} \right) + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} + k_0^2 \epsilon E_z &= 0 \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial \phi^2} \right) + \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} + k_0^2 \epsilon H_z &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

La resolución de las ecuaciones (1.5) se puede realizar mediante separación de variables. Así, por ejemplo, puede obtenerse como solución para el campo eléctrico

$$E_z = A f_m(k_r r) \exp(jk_z z + jm\phi) \quad (1.6)$$

donde A es una constante, m es un número entero (el *numero de onda azimutal*) y f_m es una función de Bessel apropiada. En el plasma esta función es J_m (función de Bessel de primera especie de orden m) dado que el campo eléctrico debe ser finito en $r = 0$. En el dieléctrico, el hecho de que las ondas electromagnéticas deban cumplir la condición del criterio de radiación, esto es, la condición de que la intensidad del campo decae a cero en el infinito hace que f_m sea una función de Hankel H_m . En (1.6) el parámetro $k_z \equiv \beta_z + j\alpha_z$ es el número de onda (complejo) en la dirección axial, siendo α_z el coeficiente de atenuación a lo largo de z y $\beta_z = 2\pi/\lambda$ el número de onda (real) axial. Por otro lado, k_r es el número de onda (complejo) en la dirección transversal a z , cuyas componentes real y compleja se definen de forma análoga a las de k_z . Del método de separación de variables aplicado a la resolución de las ecuaciones (1.5) para el campo eléctrico se obtiene además la relación entre ambas cantidades

$$k_z^2 + k_r^2 = k_0^2 \epsilon \quad (1.7)$$

Esta es la llamada *ecuación de dispersión*. En el caso de plasmas confinados, esta ecuación es usada junto a las condiciones de contorno en la interfaz plasma-dieléctrico para determinar el campo eléctrico de la onda en los distintos medio.

En la configuración cilíndrica considerada, el valor de m en (1.6) define una configuración azimutal del campo electromagnético. Para asegurar la reproducibilidad y estabilidad de la descarga, y con el fin de simplificar la expresión y tratamiento matemático de los campos existentes en la descarga mantenidos por una onda de superficie, conviene que esta onda se propague en un solo modo, ya sea el modo $m = 0$ (modo de simetría azimutal), el modo $m = 1$ (modo bipolar) o cualquier otro. En muchas ocasiones el interés se va a centrar en las descargas mantenidas por onda de superficie propagándose en el modo $m = 0$, por ser éste el más fácil de tratar a la hora de modelizar la descarga. Ha sido demostrado [20] que una descarga creada por onda de superficie puede ser mantenida por el modo azimutalmente simétrico ($m = 0$) siempre y cuando se

verifique la condición $f \cdot R \leq 2$ GHz cm, donde f es la frecuencia de la onda y R el radio de la descarga.

La relación de dispersión (1.7), junto con las condiciones de contorno, constituyen un sistema lineal homogéneo cuya solución es distinta de la trivial si se anula el correspondiente determinante. Se obtiene, así, la denominada ecuación del determinante cuyas soluciones $k_z(\omega, \omega_p)$ definen los autovalores del sistema. Cuando se resuelve el problema para el caso del modo de simetría azimutal de la onda de superficie, se obtiene que este modo es una onda transversal magnética [15], TM, u onda E, que sólo tiene componentes E_z , E_r y H_ϕ (Figura 1.3).

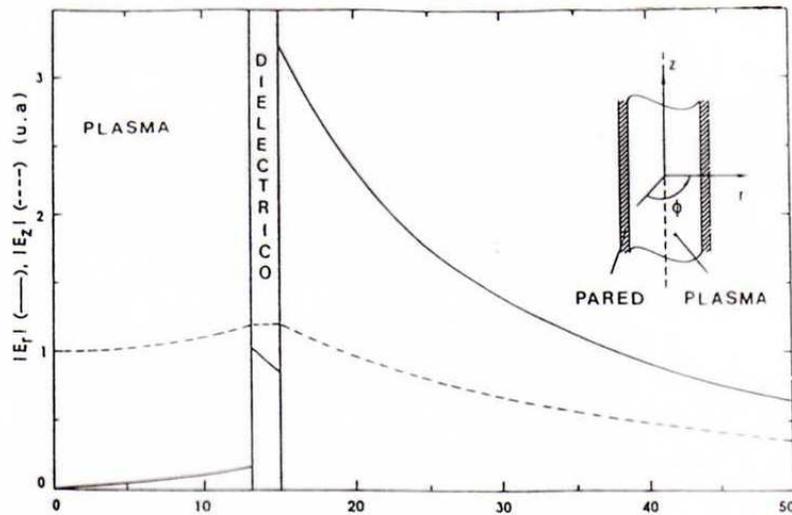


Figura 1.3 Distribución de las componentes del campo electromagnético en un POS.

La ecuación del determinante correspondiente a la *ecuación de dispersión* que se obtiene para el modo $m = 0$ en la geometría cilíndrica permitirá relacionar la permitividad del plasma ϵ_p con el número de onda k_z [16]

$$f_{\omega,R}(\epsilon_p, k_z) = 0 \quad (1.8)$$

donde los subíndices en f significan que dichos parámetros son fijos.

1.3.3 Ecuación de balance de potencia

En un plasma HF se produce una transferencia de energía desde el campo electromagnético a los electrones, los cuales ceden parte de la misma a través de las colisiones con las restantes partículas de la descarga. Por otro lado, en el plasma se producen ionizaciones encargadas de la creación del mismo y pérdidas (recombinación, difusión) que tienden a provocar su extinción. El mantenimiento de la descarga requiere, entonces, de un aporte externo de energía. En el caso de las descargas POS, según ya se ha comentado, es el campo electromagnético de la onda de superficie el encargado de realizar este aporte energético.

La potencia absorbida por unidad de longitud L vendrá dada por

$$\frac{dS}{dz} = -L \quad (1.9)$$

donde S es el flujo de energía de la onda cuyo cálculo se realiza con la suma axial de las componentes del vector de Poynting promediado sobre el periodo de la onda $2\pi/\omega$. Esta es la ecuación de balance de energía de la onda, la cual puede expresarse en función del coeficiente de atenuación como

$$2\alpha_z S = L \quad (1.10)$$

Integrando sobre el plano normal a la columna de plasma, del eje al radio d del metal del acoplador de la onda, en una posición axial z dada, S toma el valor

$$S = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\int_S (\vec{E} \times \vec{H}^*) \vec{u}_z dS \right) = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\int_0^d E_r H_\phi^* 2\pi r dr \right) \quad (1.11)$$

donde el símbolo $*$ denota al complejo conjugado y \vec{u}_z es el vector unitario en la dirección de propagación de la onda. Por otra parte, la potencia por unidad de longitud absorbida por los electrones viene dada por

$$L = \frac{1}{2} \int_0^R \vec{J} \vec{E}^* 2\pi r dr = \frac{1}{2} \int_0^R \operatorname{Re}(\sigma) E^2 2\pi r dr \quad (1.12)$$

donde \vec{J} es la corriente electrónica y σ la conductividad eléctrica. Para descargas generadas en tubos capilares, el diámetro del plasma es pequeño en comparación con la longitud de onda λ . Así, el *efecto skin* puede ser despreciado y se puede considerar el campo eléctrico uniforme en la sección radial del plasma [19]. Bajo esta aproximación L toma la forma

$$L \approx 2\pi E^2 \int_0^R \text{Re}(\sigma) r dr \quad (1.13)$$

Recientemente, Castaños *et al.* [21] han señalado la no uniformidad de la intensidad radial del campo eléctrico como la principal responsable de la significativa contracción de los plasmas MIP frente a los DC en iguales condiciones operativas. Por tanto, caso de estudiar la estructura radial del plasma y bajo ciertas condiciones, se deberá tener en cuenta esta variación.

Clásicamente, la conductividad eléctrica viene dada por

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{2m_e} \frac{1}{\nu + j\omega} \quad (1.14)$$

La conductividad eléctrica del argón a presión atmosférica y su dependencia con la temperatura electrónica ha sido estudiada por Devoto [22] suponiendo la existencia de un equilibrio termodinámico en la descarga. Por su parte, Kannapan y Bose [23] han calculado los valores de la conductividad eléctrica para un plasma de dos temperaturas de argón los cuales están en buen acuerdo con la expresión (1.14). Utilizando dicha ecuación (1.14), la ecuación (1.13) quedaría como

$$L = \frac{\pi e^2}{m_e} E^2 \int_0^R \frac{n_e \nu}{(\omega^2 + \nu^2)} r dr \quad (1.15)$$

donde se ha tenido en cuenta la dependencia radial de la densidad electrónica así como de las temperaturas electrónica y de las partículas pesadas a través de la dependencia de ν . Es frecuente suponer que no existe tal variación en el caso de los tubos capilares [18, 24] dado el difícil acceso a medidas radiales experimentales. No obstante, Nowakowska *et al.* [19] han estudiado la propagación de ondas de superficie en plasmas de argón a presión atmosférica contenidos en tubos capilares sin realizar esta suposición. Tomando un valor promedio tanto de ν como de n_e , se obtiene

$$L = \frac{\pi a^2}{2} \frac{\bar{n}_e e^2}{m_e} \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}^2 + \omega^2} E^2 \quad (1.16)$$

Esta potencia absorbida por los electrones del plasma deberá ser igual a la perdida por los mismos en sus colisiones (elásticas e inelásticas con las restantes partículas).

Se define entonces la denominada *potencia media absorbida por electrón o parámetro de mantenimiento* ($\bar{\theta}$) como la potencia necesaria para mantener un electrón en la descarga y estará dada por

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{n}_e e^2}{2m_e} \frac{\bar{v}}{\bar{v}^2 + \omega^2} E^2 \quad (1.17)$$

La potencia absorbida por unidad de longitud quedará expresada en función de dicho parámetro $\bar{\theta}$ como

$$L(z) \equiv \bar{n}_e(z) \bar{\theta} \pi a^2 \quad (1.18)$$

Resolviendo la *ecuación de balance de energía de la onda* (1.10) junto con la *ecuación de balance de energía de los electrones* (1.18) y la *ecuación de dispersión* (1.8), se puede derivar la distribución axial de la densidad electrónica, el número de onda y las componentes del campo.

1.4 Dispositivos acopladores de energía para la generación de un POS

En los últimos años, han sido desarrollados numerosos dispositivos de generación de POS (y en general de MIPs) [25-27] cuya estructura verifica dos requisitos fundamentales:

1. Debe poseer una geometría y una simetría que permitan producir lo mejor posible el campo electromagnético de la onda de superficie que pretende crear.
2. Debe hacer máxima la transferencia de energía al plasma acoplando la impedancia de la unidad de plasma y estructura de excitación con la unidad generador de potencia-línea de transmisión. Bajo tales condiciones de acoplo, la energía reflejada por el plasma es mínima.

El primer dispositivo desarrollado como generador de un POS fue el *surfatrón* [27]. Éste consiste en una estructura metálica coaxial que permite el acoplo de energía de HF del generador de microondas al tubo de descarga. Es una especie de cavidad resonante con un cilindro coaxial en su interior. Esta estructura coaxial determina la orientación y configuración del campo eléctrico (Figura 1.4). La descarga formada es una columna de plasma que se extiende a un solo lado del dispositivo y en sentido hacia la salida del gas.

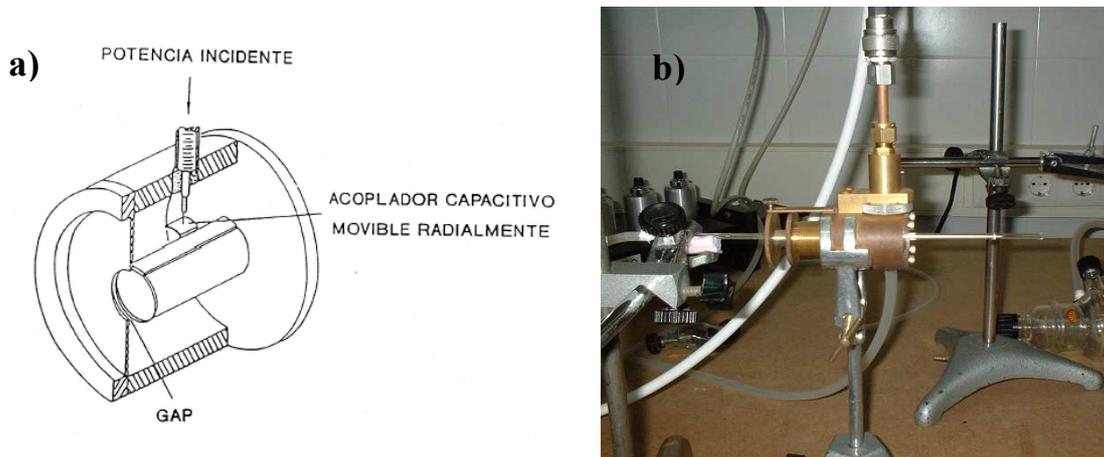


Figura 1.4 Dispositivo de acoplo de energía de microondas para generar un POS de simetría cilíndrica: *surfatrón*. a) esquema del dispositivo y b) plasma de Ar generado mediante *surfatrón*.

La estructura coaxial metálica dispone de una antena que, al poder modificar su profundidad de penetración en el interior de la cavidad, determina una mayor eficiencia en la transferencia neta desde el acoplador a la columna de plasma. Realmente, esta sintonización es de tipo capacitivo y adapta la impedancia del sistema acoplador-tubo-plasma de tal manera que la potencia HF reflejada hacia el generador sea mínima. Tal antena es la terminación de un cable coaxial fino y rígido en el extremo del cual se ha soldado una pequeña lámina metálica que tiene la misma curvatura que el cilindro coaxial interior. Es este cable coaxial el que permite la transmisión de energía de HF desde el generador al *surfatrón*, estando la potencia limitada a 250 W.

El hecho de que el cable coaxial limitara el valor de la potencia para la generación del plasma llevó al desarrollo de un nuevo acoplador llamado *surfaguía* [28]; dispositivo utilizado en este trabajo de Tesis. La *surfaguía* no es más que un *sufatrón* incorporado a un trozo de guía de onda que la conecta al generador, no existiendo, en este caso, antena (Figura 1.5). Este dispositivo permite trabajar con potencias de hasta algunos kW, estando la limitación de la potencia de trabajo en la posibilidad de que el tubo contenedor de la descarga pueda fundirse. El aspecto del plasma es el de dos columnas que se extienden a ambos lados de la *surfaguía*, las cuales son mantenidas por la propagación de dos ondas de superficie, emergiendo a cada lado de la *surfaguía*. Dichas columnas reciben el nombre de *columna directa* (CD), cuando el sentido de propagación de la onda y el del flujo del gas plasmógeno es el mismo, y *columna inversa* (CI) cuando dichos sentidos son diferentes. La modelización teórica de estos plasmas ha dado como resultado una misma longitud para ambas columnas, sin embargo los

experimentos en el laboratorio dan lugar a otro comportamiento, el cual es objeto de este trabajo de Tesis doctoral (Anexo 1).

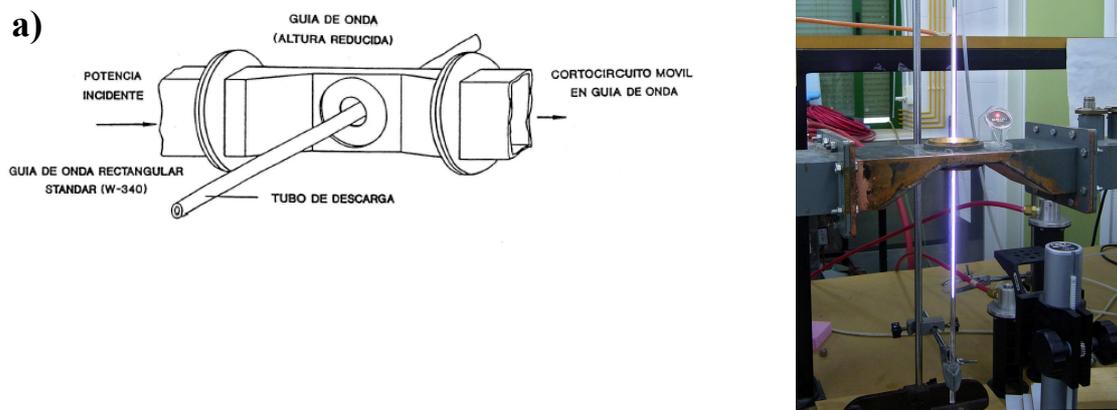


Figura 1.5 Dispositivo de acoplo de energía de microondas para generar un POS de simetría cilíndrica: *sufaguía*. a) esquema y descripción del dispositivo y b) fotografía en la que se observan las dos columnas que se forman a ambos de la *sufaguía*.

1.5 Conclusiones

En este primer capítulo se han enumerado algunos de los principales aplicaciones que hoy en día tienen los plasmas en diferentes campos científicos y tecnológicos, justificando así el estudio de aquellos. Se ha establecido una clasificación de los plasmas de alta frecuencia (HF), situando en ella los *plasmas producidos por una onda de superficie* (POS). Posteriormente se han presentado las características generales de un POS como son los aspectos relacionados con la propagación de la onda y el balance de energía, finalizando con la descripción de dos de los principales dispositivos acopladores de energía para estos plasmas como son el *surfatrón* y la *sufaguía*.

Bibliografía

- [1] S.P. Brühl, M.W. Russell, B.J. Gomez, G.M. Grigioni, J. Feugeas and A. Ricard, *Study by emission spectroscopy of the N_2 active species in pulsed DC discharges*, J. Phys.D: Appl. Phys. 30 (1997) 2917-2922
- [2] B.J. Gomez, S.P. Brühl, J. Feugeas and A. Ricard, *Time variation of N_2 active species in pulsed N_2 - H_2 DC discharges*, J. Phys.D: Appl. Phys. 32 (1999) 1239-1242
- [3] M.H. Staia, A. Fragiél, J. Machado, S. Brühl, J.N. Feugeas and B.J. Gomez, *Tribological properties of pulsed ion nitrided AISI 4140 steel*, Surface Engineering 15 (1999) 313-316
- [4] J.N. Feugeas, B.J. Gomez, G. Sanchez, J. Ferron and A. Craievich, *Time evolution of Cr and N on AISI 304 steel surface during pulsed plasma ion nitriding*, Thin Solid Films 424 (2003) 130-138
- [5] J.N. Feugeas, B.J. Gomez, L. Nachez and J. Lesage, *Steel surface treatment by a dual process of ion nitriding and thermal shock*, Thin Solid Film 424 (2003) 125-129
- [6] L. Bromberg, D.R. Cohn, A.Rabinovich, C.O'Brien and S.Hochgreb, *Plasma Reforming of Methane*, Energy & Fuels 12 (1998) 11-18
- [7] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine and K. Fujimoto, *Direct conversion of methane to acetylene or syngas at room temperature using non-equilibrium pulsed discharge*, Fuel 82 (2003) 1377-1385
- [8] M. Moisan, J. Barbeau, M.C. Crevier, J. Pelletier, N. Philip and B. Saoudi, *Plasma sterilization. Methods and mechanisms*, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 349-358
- [9] N. Philip, B. Saoudi, M.C. Crevier, M. Moisan, J. Barbeau and J. Pelletier, *The respective roles of UV photons and oxygen atoms in plasma sterilization at reduced gas pressure: the case of N_2 - O_2 mixtures*, IEEE Trans. Plasma Science 30 (2002) 1429-1436
- [10] M. Moisan and J. Pelletier, *Microwave Excited Plasmas*, Elsevier Science B.V. (1992)
- [11] A.W. Trivelpiece and R.W. Gould, *Space charge waves in cylindrical plasma columns*, J. Appl. Phys. 30 (1959) 1784-1793
- [12] J. Marec, E. Bloyet, M. Chaker, P. Leprince and P. Nghiem, *Electrical Breakdown and Discharges in Gases*, Plenum (1983)

- [13] M. Moisan and Z. Zakrzweski, *Radiative Processes in Discharges Plasma*, Plenum (1986)
- [14] M. Moisan, C.M. Ferreira, J. Hubert, J. Margot and Z. Zakrzweski, XII Conference on Phomena in Ionized Gases, Hoboken (New Jersey, USA) 1995
- [15] C.M. Ferreira and M. Moisan, *Microwave discharges: Fundamentals and Applications*, Plenum 1993
- [16] A. Granier, G. Gousset, P. Leprince and J. Marec, *Argon surface wave discharges at medium pressure. Experimental and discussions on the energy balance*. Rev. Phys. Appl. 22 (1987) 999-1006
- [17] J. Margot and M. Moisan, *Characteristics of surface-wave propagation in dissipative cylindrical plasma columns*, J. Plasma Phys. 49 (1993) 357-374
- [18] C. Boisse-Laporte, A. Granier, E. Dervisevic, P. Leprince and J. Marec, *Microwave discharges produced by surface waves in argon gas*, J. Phys. D : Appl. Phys. 20 (1987) 197-203
- [19] H. Nowakoska, Z. Zakrzweski, M. Moisan and M. Lubanski, *Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes*, J. Phys.D: Appl. Phys. 31 (1998) 1422-1432
- [20] J. Margot-Chaker, M. Moisan, M. Chaker, V. M.M. Glaude, P. Lauque, P. Paraszczak and . G. Sauv e, J. Appl.Phys. 66 (1989) 4134-4148
- [21] E. Castaños-Martínez, Y. Kabouzi, K. Makasheva and M. Moisan, *Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction* Phys. Rev. E 70 (2004) 066405 (pp.12)
- [22] R.S. Devoto, *Transport coefficients of ionized argon*, Phys. Fluids 16 (1973) 616-623
- [23] D. Kannappan and K. T. Bose, *Transport properties of a two-temperature argon plasmas*, Phys. Fluids 20 (1977) 1668-1673
- [24] A.B. S a, *Self-consistent modelling of surface wave produced discharges at low and intermediate pressure*. Tesis Doctoral, Universidade Tecnica de Lisboa, 1989

- [25] M. Moisan, M. Chaker, Z. Zakrzewski and J. Paraszczak, *The wave-guide surfatron at high-power surface-wave launcher to sustain large-diameter dense-plasma columns*, J. Phys. E: Sci. Instrum. 20 (1987) 1356-1361
- [26] M. Moisan, J. Hubert, J. Margot and Z. Zakrzewski, *Advanced technologies based on waves and beam generated plasmas*, Kluwer 1999
- [27] M. Moisan, P. Leprince, C. Beaudry and E. Bloyet, *Perfectionnements apportés aux dispositifs d'excitation, par des ondes HF, d'une colonne de gaz enfermée dans une enveloppe*, Brevet France (1974)
- [28] M. Moisan, E. Etemadi, J.C. Rostaing, French patent No. 762 748, European Patent No EP 0 874 537 A1, 1998

Capítulo 2

Influencia del flujo de gas en la longitud de la columna de plasma

Un plasma de onda de superficie se caracteriza por el hecho de que la longitud del mismo se incrementa cuando lo hace la potencia de microondas que se le aplica. Así, se puede establecer una relación entre la longitud del plasma y la potencia que éste absorbe. Sin embargo, estudios experimentales realizados con este tipo de descargas también han mostrado que el flujo del gas plasmógeno influye en la longitud alcanzada por el plasma a partir de ciertos valores de flujo de gas. En este capítulo se presenta un estudio al respecto, teniendo en cuenta que, en nuestro caso, al generarse el plasma mediante un dispositivo *surfaguía* y extenderse el plasma a ambos lados de dicho acoplador, la investigación se dirige no sólo a la columna total sino también a las *columna directa* y *columna inversa*.

2.1 Dispositivo experimental de creación del plasma

El plasma objeto de estudio fue creado en un tubo capilar de cuarzo, abierto a la atmósfera por uno de sus extremos, siendo sus dimensiones de 1.5 y 4.0 mm de diámetros interno y externo, respectivamente. La elección de este pequeño diámetro interno se debió al objeto de evitar el fenómeno de contracción radial; fenómeno presente en todas aquellas descargas que se generan a presiones superiores a los 10 Torr. En el caso de descargas de microondas, a diferencia de las descargas DC, el filamento del plasma puede llegar a dividirse en dos o más filamentos dependiendo de las condiciones operativas en las que se genera [1], encontrándose entre estas condiciones el diámetro del tubo contenedor de la descarga. El gas utilizado fue argón con un 99.999 % de pureza (Carburos Metálicos S.A.) y a flujos de 0.25 y 1.00 L/min, controlados por cabezas medidoras-controladoras de la casa HI-TEC. El tubo dieléctrico en el que se creó la descarga se rodeó de un cilindro metálico, actuando éste como una caja de Faraday, evitando, así, la perturbación de la descarga por la acción de cualquier campo exterior.

La potencia de microondas utilizada para crear y mantener la descarga fue suministrada por un generador de microondas de la casa SAIREM en modo continuo a

una frecuencia de 2.45 GHz y con valores desde 75 hasta 300 W de potencia incidente (P_i). Esta potencia se acopló a la columna de plasma a través de un dispositivo excitador tipo *surfaguía* [2], que aparece descrito en el Capítulo 1 de esta memoria. Se dispuso de un sistema de pistones (*stubs*) para el ajuste de impedancia, lo que permitió que la potencia reflejada (P_r) no superara en ningún caso el 5% de la potencia incidente. Un *Tesla Coil* fue utilizado como cebador, produciéndose así el número de electrones necesarios para iniciar la descarga. A continuación fue el generador de microondas el que suministró la potencia de mantenimiento de forma continua, obteniéndose el plasma, que se extendió a ambos lados del acoplador *surfaguía*. Un esquema del dispositivo descrito aparece representado en la Figura 2.1.

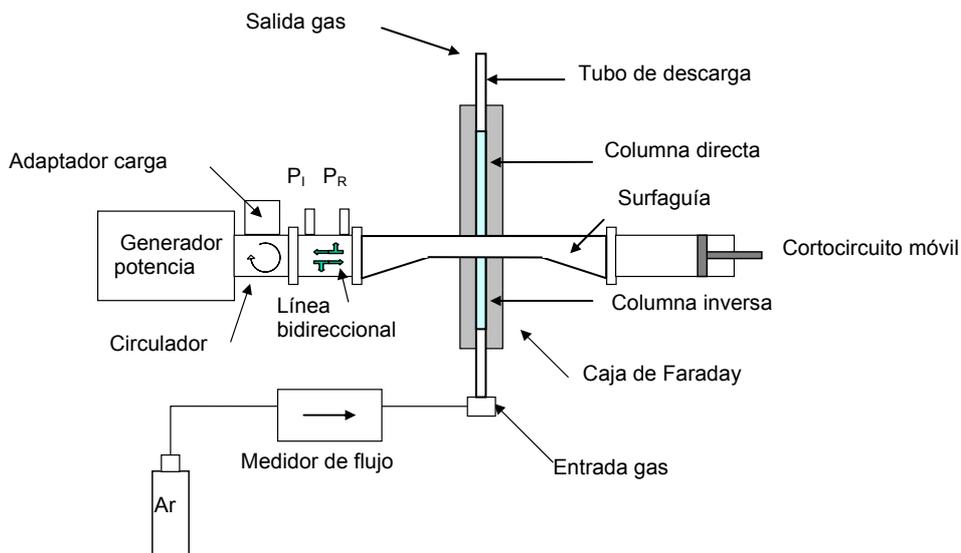


Figura 2.1 Dispositivo experimental de creación de la descarga.

Las características de los diferentes elementos que componen el dispositivo así como las condiciones operativas utilizadas en los experimentos del laboratorio quedan recogidas en la Tabla 2.1.

En la mayoría de los trabajos experimentales y teóricos realizados sobre plasmas producidos por onda de superficie (POS) se ha estudiado la dependencia de la longitud de una columna de plasma con la frecuencia, la presión, el diámetro del tubo, siendo muy pocos los estudios sobre la dependencia de la longitud con el flujo y el sentido del mismo [3-5]. Es por esto, que en este apartado se presentan los resultados de la variación de la longitud de la columna de plasma con el flujo del gas.

Tabla 2.1 Características del dispositivo y condiciones operativas.

| Creación del plasma | |
|-------------------------------------|---|
| Control de flujo | IB- 31 (HI-TEC) |
| Generador de microondas | GMP12Kt/t a 2.45 GHz (SAIREM) |
| Acoplador de microondas | Surfaguía (Universidad de Montreal) |
| Mantenimiento de la descarga | |
| Potencia incidente | 75 – 300 W |
| Tubo de descarga de cuarzo | Diámetros inter. 1.5 mm y exter. 4.0 mm |
| Presión atmosférica | 760 Torr |
| Gas plasmógeno | Ar 99.999 % (Carburos Metálicos S.A.) |
| Fujo des gas plasmógeno | 0.25 y1.00 L/min |

Tal y como ya se expuso en el Capítulo 1, la utilización del dispositivo *surfaguía* como acoplador de energía da lugar a que el plasma se extienda a ambos lados de dicho acoplador. Así, se obtienen dos columnas de plasma que reciben el nombre de *columna directa* (CD) cuando el sentido de propagación de la onda de superficie y el flujo es el mismo y *columna inversa* (CI) cuando dichos sentidos son diferentes (Figura 2.2). De esta forma, la longitud total del plasma será la suma de las longitudes de ambas columnas.

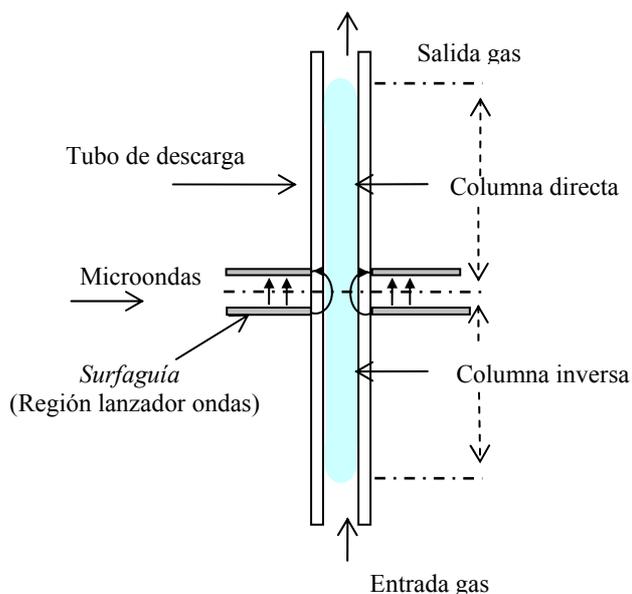


Figura 2.2 Plasma generado por *surfaguía*: *columna directa* y *columna inversa*.

La simetría de la *surfaguía* hace que la potencia suministrada a los dos lados del excitador sea la misma y en la condición de baja presión, las longitudes de las columnas directa e inversa son iguales [4,6]. Sin embargo, a presión atmosférica no es el caso [3,5]; de ahí la importancia de la investigación de la influencia del flujo en la longitud de ambas columnas, contribuyendo a completar los estudios realizados, hasta la fecha, sobre la caracterización de un POS a presión atmosférica.

2.2 Influencia del flujo de gas en la longitud de la columna de plasma. Resultados experimentales

La variación de la longitud de la columna de plasma en función del flujo de gas utilizado para su generación puede observarse en la Figura 2.3. En ella se muestra una composición fotográfica en la que aparece una columna de plasma generada en un tubo de 0.75 mm de radio interno a una potencia incidente de 150 W y flujos de gas Ar desde 0.25 hasta 20.00 L/min.

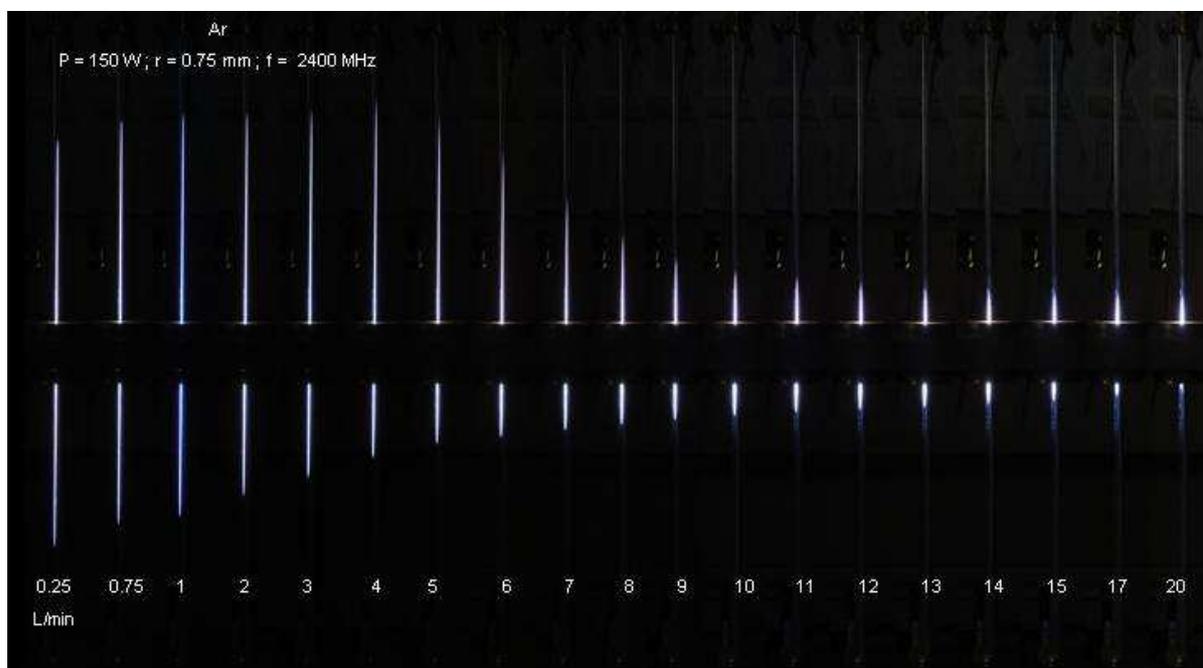


Figura 2.3. Fotografía de una columna de plasma de Ar generada a presión atmosférica, potencia de 150 W y distintos flujos de gas.

Puede apreciarse como las columnas directa e inversa no son simétricas y hay una clara dependencia entre la longitud de la columna de plasma y el valor del flujo. A medida que la columna se acorta, el plasma aparece más y más brillante, indicando un mayor valor de densidad lineal de potencia.

En la Figura 2.4 aparecen representadas las longitudes de la CD, CI y columna total, observándose en el caso de la CI y la columna total un decrecimiento de sus longitudes con el aumento del flujo. Sin embargo, en el caso de la CD aparecen diferenciadas cuatro regiones correspondientes a diferentes intervalos de flujos de gas. Estas zonas serían las siguientes:

- 1) Región I: flujo ≤ 1.00 L/min
- 2) Región II: 1.00 L/min < flujo ≤ 5.00 L/min
- 3) Región III: 5.00 L/min < flujo ≤ 9.00 L/min
- 4) Región IV: flujo > 9.00 L/min

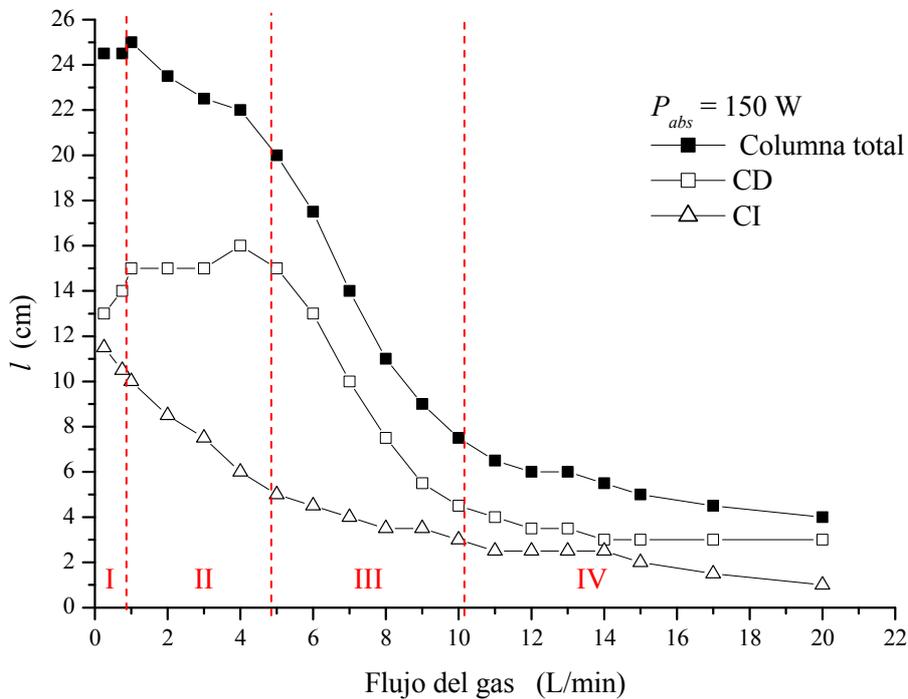


Figura 2. 4 Representación de las longitudes de la *columna directa*, *columna inversa* y columna total en función del flujo del gas plasmógeno.

Para la CD, las Regiones I y II que corresponden a flujos de Ar de 0.25 hasta 5.00 L/min, aparecen representadas en detalle en la Figura 2.5. Se observa en ella, como entre 0.25 y 1.00 L/min la longitud de la CD aumenta ligeramente para mantenerse prácticamente constante desde 1.00 hasta 5.00 L/min.

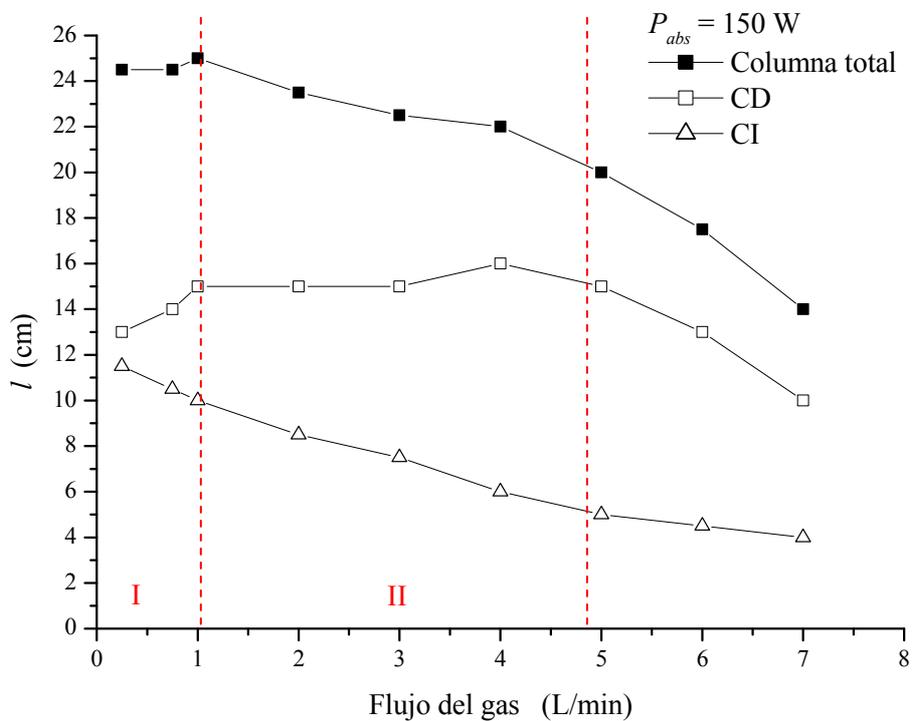


Figura 2.5 Longitudes de la *columna directa*, *columna inversa* y columna total en función del flujo del gas (0.25-7.00 L/min).

La Figura 2.6 muestra la longitud de la columna directa para las Regiones III y IV, para intervalos de flujo entre 5.00 y 9.00 L/min y flujos superiores a 9.00 L/min, respectivamente. Puede observarse como para flujos en la Región III, aparece una caída brusca de la longitud de la CD, siendo su disminución mucho más suave a partir de 9.00 L/min y haciéndose prácticamente constante su longitud desde dicho valor de flujo hasta los 20.00 L/min.

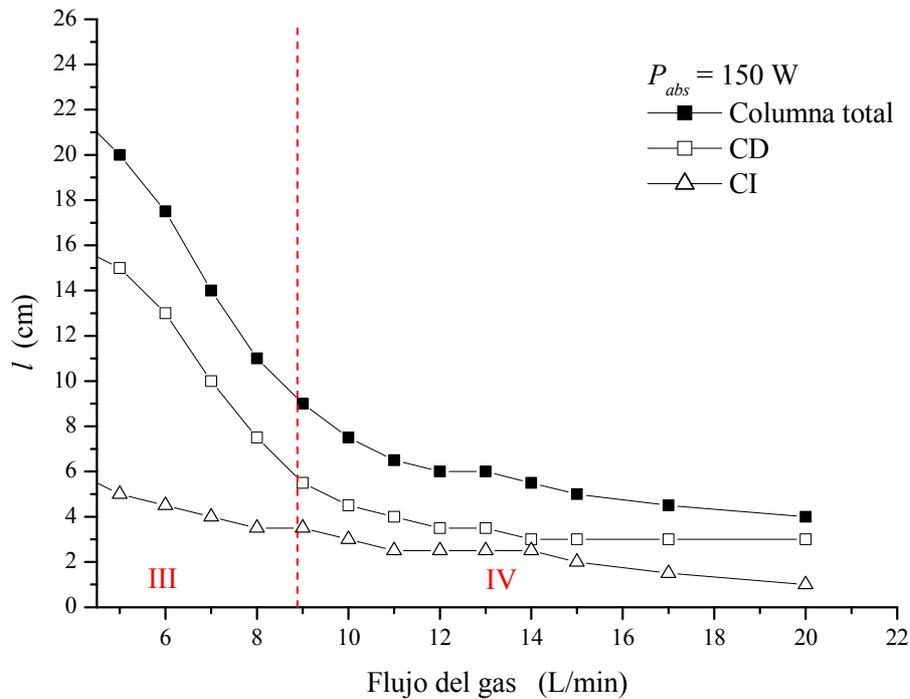


Figura 2.6 Longitudes de la *columna directa*, *columna inversa* y *columna total* con el flujo del gas (5.00-20.00 L/min).

Velocidad del gas plasmógeno en la descarga

Se ha realizado el cálculo de la velocidad media para la sección transversal del tubo de descarga del flujo de Ar a lo largo de la columna de plasma, obteniéndose, así, los perfiles axiales de dicha velocidad. Este estudio se ha realizado para dos valores concretos de flujo como son 0.25 y 1.00 L/min y descargas creadas con 300 W, en ambos casos. El utilizar una potencia de 300 W se debió a que, en este caso, las columnas de plasma presentan una longitud importante, siendo más fácil la interpretación de los perfiles axiales de velocidad calculados.

El valor de dicha velocidad media se ha obtenido utilizando la expresión [4, 7-9]

$$\bar{v} = \frac{\Phi}{\pi r^2} \frac{T_g}{T_{ext}} \quad (2.1)$$

donde Φ es el flujo del gas (en L/min), r el radio del tubo de descarga (en m), T_g la temperatura del gas (en K) y T_{ext} la temperatura exterior al plasma (en K). Como puede observarse, para el cálculo de la velocidad del gas es necesario conocer la temperatura del gas. En la Figura 2.7 aparecen representados los perfiles axiales de dicha temperatura, obtenidos a lo largo de toda la columna de plasma para 0.25 y 1.00 L/min.

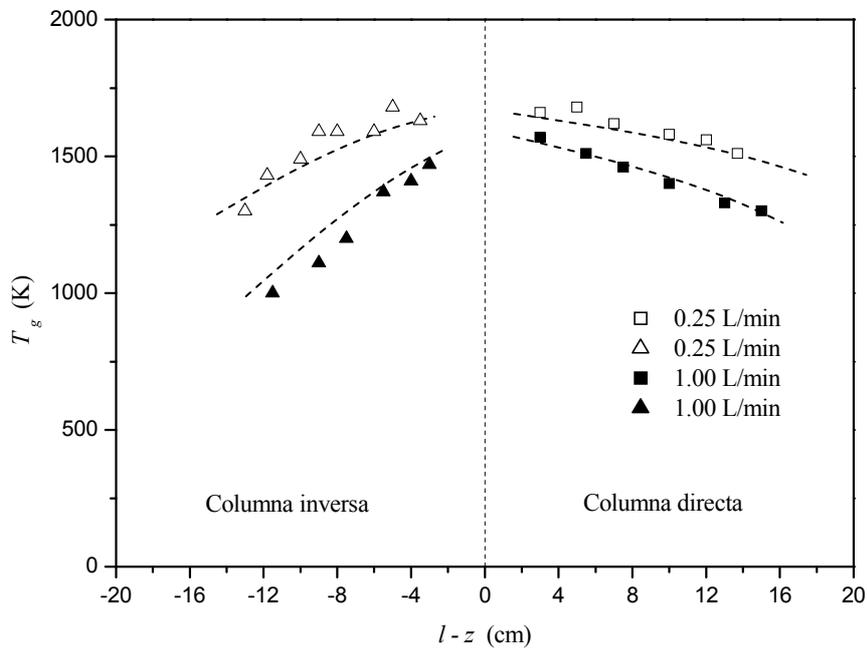


Figura 2.7 Valores de la temperatura del gas (T_g) en función del flujo del gas en las *columna directa* e *inversa* (Ver Cap. 4).

Utilizando los valores de la temperatura del gas que aparecen en la Figura 2.7, los perfiles axiales de la velocidad del gas para los dos flujos considerados (0.25 y 1.00 L/min) se presentan en la Figura 2.8. En dicha figura, se observa que cuando el flujo de gas aumenta de 0.25 a 1.00 L/min, la velocidad axial incrementa su valor y para el flujo de 1.00 L/min aparece un desplazamiento del perfil en la dirección del flujo del gas.

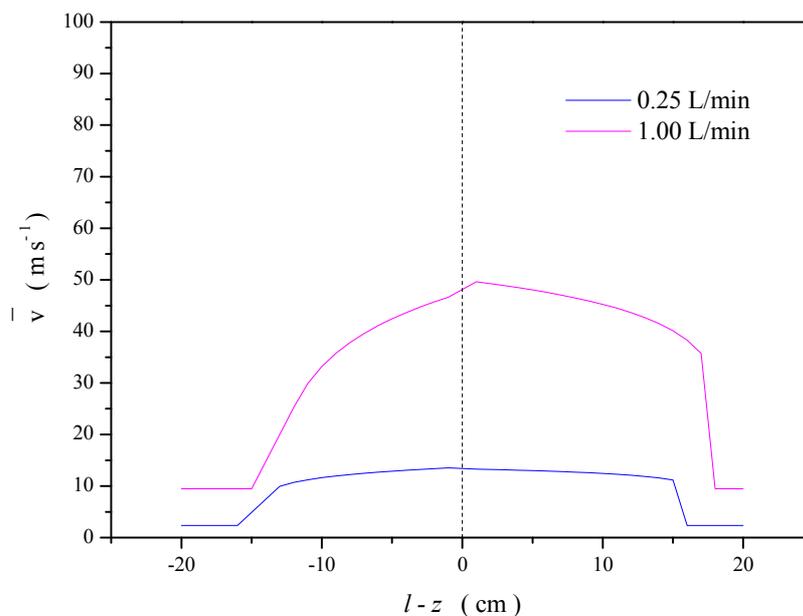


Figura 2.8 Perfiles axiales de la velocidad media en la sección del tubo de descarga para 0.25 y 1.00 L/min de gas.

En la Figura 2.5 puede observarse también como para flujos entre 0.25 y 1.00 L/min, la longitud de la columna inversa disminuye y la columna directa aumenta su valor, pero permaneciendo constante la longitud de la columna total. El acortamiento de la columna inversa se debe al fenómeno de convección, de forma que la propagación del flujo de potencia de la onda en la CI no se ve favorecido por la circulación del flujo en sentido inverso [4]. Comparando este resultado con el obtenido para el perfil de la velocidad (Figura 2.8) se deduce que el fenómeno de convección da lugar a que la columna total del plasma experimente un desplazamiento axial en la dirección de salida del gas (Figura 2.9). De ahí, que la longitud total de la columna de plasma se mantenga prácticamente constante aunque la CD aumente su longitud y la de CI disminuya. En estos casos, no puede hablarse de un acortamiento efectivo de la columna inversa. Sin embargo, para flujos superiores a 1.00 L/min y hasta 5.00 L/min, este traslado axial de la columna deja de observarse y el efecto de la convección se hace patente en el acortamiento de la CI. Para flujos entre 5.00 y 9.00 L/min, ambas columnas, directa e inversa, disminuyen su longitud y a partir de 9.00 L/min, la descarga tiende hacia una estructura más parecida a la llama de una antorcha (*torch* en inglés) que a una columna de plasma [4]. El aumento de la brillantez del plasma para valores de flujo elevados

(>10.00 L/min) parece indicar un considerable incremento de procesos de excitación de los átomos de Ar en relación a los procesos de ionización.

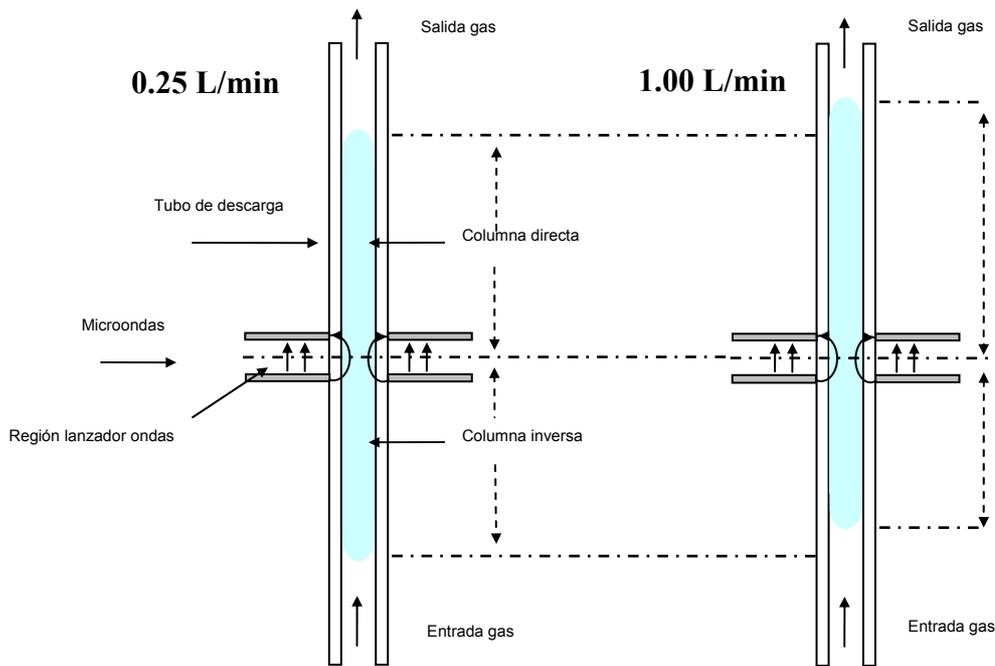


Figura 2.9 Desplazamiento axial de la columna de plasma en el sentido de salida del gas cuando el flujo se incrementa de 0.25 a 1.00 L/min.

Tal y como se expuso en el Capítulo 1 de esta memoria, una de las características fundamentales de un plasma de onda de superficie es que la columna de plasma se extiende hasta un valor de densidad electrónica denominada densidad de corte; por debajo del cual, el plasma deja de existir, obteniéndose, así, una columna de plasma de longitud bien definida. Por otra parte, los procesos de ionización en el plasma que dan lugar a la creación de partículas cargadas (fundamentalmente electrones) están controlados por velocidades características de reacción. Teniendo en cuenta estas dos consideraciones, la generación de la columna de plasma se debe a ionizaciones de los átomos del gas a partir de colisiones sucesivas con electrones previamente generados, los cuales toman la energía del campo electromagnético. De esta forma, el acortamiento de la columna de plasma nos indica que el aumento del flujo del gas plasmógeno disminuye el tiempo de residencia de los átomos del gas, lo que da lugar a un menor número de procesos de ionización y, por tanto, a que el valor de la densidad de corte se

alcance a una menor distancia del dispositivo acoplador de energía, lo que se traduce en una menor longitud de la columna de plasma. Este acortamiento de la longitud del plasma puede tener efectos negativos sobre la cinética química de la descarga. Por ejemplo, en el caso de utilizar este tipo de plasmas en la destrucción de gases contaminantes, decrece el número de moléculas químicamente transformadas en otras de compuestos no nocivos al disminuir el tiempo de residencia de los compuestos tóxicos en el plasma, resulta una disminución de la eficiencia de la aplicación del plasma con este propósito [10-11].

Régimen laminar y turbulento del gas plasmógeno en la descarga

Un factor que puede tener también una influencia importante sobre el flujo de conducción en la descarga y, consecuentemente, sobre la mayor o menor longitud de las columnas directa e inversa es el régimen laminar o turbulento con el que circula el gas plasmógeno en el tubo de descarga.

Dicho régimen viene determinado por el denominado *número de Reynolds*, \mathcal{N}_{Re} , el cual viene definido por la siguiente expresión

$$\mathcal{N}_{Re} = \frac{2a\rho\bar{v}}{\eta} \quad (2.2)$$

donde r es el radio del tubo de descarga (en m), ρ la densidad del gas (en kg/m³), \bar{v} es la velocidad media en la sección transversal (en m/s) y η la viscosidad del gas (en Pa·s). Pero esta expresión del número de Reynolds puede escribirse en función del flujo y de la temperatura del gas plasmógeno (ver Anexo 2). De esta forma, \mathcal{N}_{Re} puede expresarse como [9]

$$\mathcal{N}_{Re} = \frac{2MP\Phi}{\pi r T_{ext} R \eta(T_g)} \quad (2.3)$$

donde M es la masa atómica del Ar (40×10^{-3} kg/mol), P es la presión atmosférica (en Pa), Φ el flujo del gas plasmógeno en condiciones estándar (m³/s), r el radio del tubo de descarga (en m), R la constante de los gases y $\eta(T_g)$ la viscosidad del Ar a la temperatura del gas (Pa·s).

Considerando un régimen laminar de circulación del gas plasmógeno para un \mathcal{N}_{Re} inferior a 2000 y régimen turbulento para un valor superior a 3000, la Tabla 2.2 recoge los valores del número de Reynolds obtenidos en la posición de 2 cm, medida

desde el gap para la columna directa en descargas generadas en las mismas condiciones de potencia y flujo que las correspondientes a la Figura 2.4.

| Flujo (L/min) | \mathcal{N}_{Re} |
|---------------|--------------------|
| 0.25 | 72 |
| 1.00 | 300 |
| 3.00 | 981 |
| 4.00 | 1308 |
| 5.00 | 1634 |
| 6.00 | 1961 |
| 7.00 | 2396 |
| 8.00 | 2971 |
| 9.00 | 3410 |
| 10.00 | 4450 |
| 11.00 | 4721 |
| 13.00 | 5579 |
| 14.00 | 6008 |

Tabla 2.2 Valores calculados del número de Reynolds a 2 cm del gap en la columna directa.

En la Tabla 2.2 puede observarse como el régimen laminar corresponde a valores de flujo comprendidos entre 0.25 y 5.00 L/min. Cálculos realizados para \mathcal{N}_{Re} en columnas generadas con flujos de 0.25 y 1.00 L/min de Ar a lo largo del eje de las mismas (z diferentes), han puesto de manifiesto que el régimen laminar se mantiene a lo largo de las columnas directa e inversa, no apreciándose cambio alguno en el régimen de circulación del gas (ver Anexo 2). Este resultado puede extenderse al resto de columnas generadas con los distintos flujos considerados en este estudio. Para flujos superiores a 9.00 L/min, el régimen es claramente turbulento, observándose la disminución de la longitud de la CD, lo que puede explicarse por el hecho de que las turbulencias dificultan la propagación del flujo de convección en la dirección de salida

del gas. La zona de transición entre un régimen y otro corresponde al intervalo comprendido entre 5.00 y 9.00 L/min, lo que se manifiesta en una caída brusca observada en la longitud de la columna directa (Figura 2.4).

A modo de conclusión podemos decir que la propagación de la onda de superficie (transferencia de energía a la descarga) no es el único factor responsable de que el plasma adquiera una longitud determinada. Factores como el flujo de convección y el régimen de circulación del gas plasmógeno, laminar o turbulento, han mostrado tener un efecto lo suficientemente importante para ser tenidos en cuenta.

De esta forma, en la columna inversa, es el flujo convectivo, de sentido contrario al de propagación de la onda de superficie, el factor determinante para el acortamiento de ésta, como se observa del hecho de su acortamiento incluso en régimen laminar (0.25-5.00 L/min); acortamiento que se hace más notable para flujos en régimen de transición y puramente turbulento.

En el caso de la columna directa, el mismo sentido de propagación de la onda de superficie y del flujo convectivo, favorece que la columna mantenga su longitud pese al incremento del flujo cuando el régimen de circulación del gas plasmógeno es laminar. Sin embargo, la aparición de turbulencias (flujos > 5.00 L/min) dificultan, tanto la propagación de la onda de superficie como del flujo de convección, dando lugar a una disminución de la longitud de la columna directa. De ahí, que en el caso de descargas a presión reducida o a presión atmosférica a flujos < 0.50 L/min, las longitudes de las columnas directa e inversa sean iguales frente al caso de presión atmosférica a flujos elevados. En aquellas condiciones, la influencia del régimen laminar y la propagación de la onda de superficie prevalecen frente al flujo convectivo.

2.3 Influencia de la potencia absorbida en la longitud de la columna de plasma. Resultados experimentales

Una de las características fundamentales de un plasma producido por una onda de superficie es que la longitud del plasma aumenta cuando lo hace la potencia aplicada al plasma, de forma que, en este tipo de descargas, se asume que la potencia absorbida por el plasma P_{abs} es igual a la diferencia entre la potencia incidente (P_i) y la potencia reflejada (P_r), por lo que se desprecian las posibles pérdidas en el dispositivo acoplador (*surfaguía*).

Los primeros trabajos experimentales en los que se estudió la variación de la longitud del plasma como una función de la potencia aplicada a la descarga, se realizaron en el régimen de bajas presiones [6,12-13].

En [6] y [12] se utilizó un *surfatrón* como acoplador de energía, obteniendo como resultado una variación lineal de la longitud del plasma con la potencia hasta un valor de ésta de aproximadamente 80 W. Para valores superiores de potencia, la relación entre P_{abs} y longitud l seguía la ley de P_{abs}^t , con $t \approx 0.7$ [12]. En [13], la descarga se creó utilizando una *surfaguía*, extendiéndose el plasma a ambos lados del dispositivo, tal y como ya se ha descrito anteriormente, siendo estas longitudes iguales, de manera que la longitud total del plasma seguía la ley empírica

$$l = A f^{-m} P_{abs}^t \quad (2.4)$$

donde l es la longitud de la columna de plasma, f la frecuencia de operación y A una constante que es independiente de la frecuencia y de la potencia absorbida. Los valores típicos encontrados para “ m ” y “ t ” fueron $1 \leq m \leq 2$ y $0.5 \leq t \leq 1$ [13].

En nuestro caso se ha estudiado la variación de la longitud de la columna de plasma en función de la potencia absorbida para flujos en los que el régimen de circulación del gas era laminar como 0.25, 0.50 y 1.00 L/min; flujos para los que la columna de plasma mantiene constante su longitud, siendo ésta máxima. Esta elección de flujos se ha hecho en base a que son los más frecuentemente utilizados en las diversas aplicaciones de este tipo de plasma que se están desarrollando actualmente en el grupo de investigación (análisis químico de muestras, conservación de alimentos y generación de hidrógeno gaseoso). Este estudio se ha realizado tanto para la columna total como para las columnas directa e inversa, de forma independiente, abarcando un intervalo de potencia absorbida entre los 60 y 300 W de potencia de microondas.

En la Figura 2.10 aparece representada la longitud total de la columna de plasma para los tres flujos de gas considerados. En ella se pone de manifiesto que la longitud alcanzada por el plasma es independiente del valor del flujo para valores entre 0.25 y 1.00 L/min; resultado igual al obtenido por otros autores en plasma POS a presión atmosférica, generados utilizando otros tipos de acopladores (*surfatrón* y *guía-surfatrón*) con gases Ar [14-15] y Ne [3,16] para los mismos valores de flujo de gas plasmógeno.

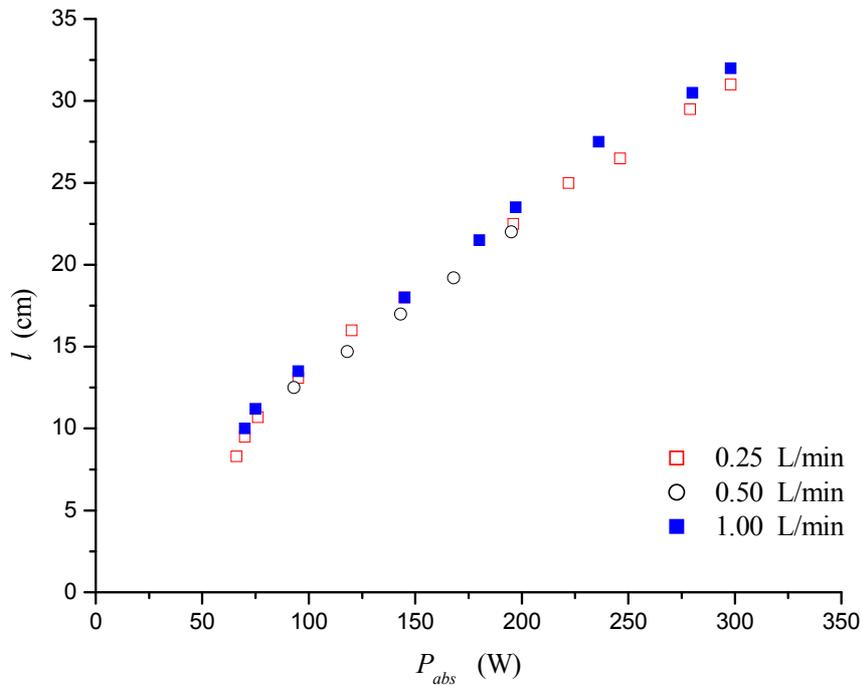


Figura 2.10 Variación de la longitud total de la columna de plasma en función de P_{abs} para tres valores de flujo (0.25, 0.50 y 1.00 L/min).

Por otra parte, también parecen distinguirse dos comportamientos diferentes de la longitud de la columna de plasma con la potencia. Así, hasta potencias de aproximadamente 75 W, dicho comportamiento puede considerarse lineal, lo que no sucede a potencias superiores a aquella.

A partir de los resultados experimentales presentados en la Figura 2.10 y eliminados los que corresponden al tramo lineal de dicha curva, se ha obtenido una función matemática a la que se ajustan los valores experimentales considerados (Figura 2.11). Dicha función toma la forma

$$l = 0.50 P_{abs}^{0.73} \quad (2.5)$$

la cual es similar a la ecuación (2.3) [13] y en donde el término Af^{-m} corresponde a un valor de 0.50 en nuestro caso.

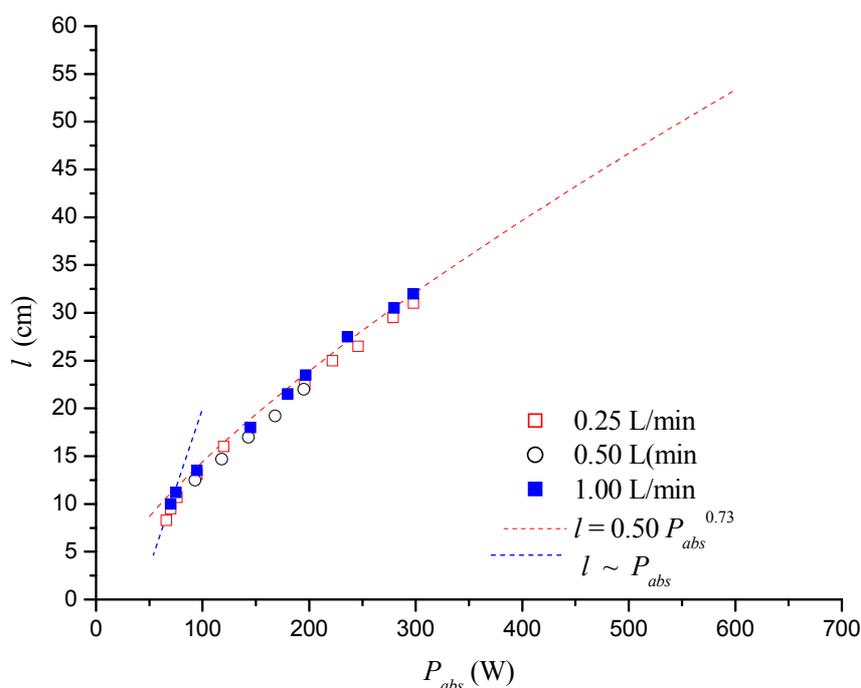


Figura 2.11 Función de ajuste para el caso de la columna total y diferentes flujos de gas.

El comportamiento de las longitudes de la CD y la CI con la potencia también se ha estudiado de forma más detallada para los valores de 0.25 y 1.00 L/min, que corresponden al mínimo y máximo, respectivamente, de los flujos de gas previamente considerados. En las Figuras 2.12 y 2.13 aparecen representados los valores experimentales de las longitudes de la CD y CI, añadiendo los valores correspondientes a la columna total para su comparación y en el caso de flujos de 0.25 y 1.00 L/min, respectivamente.

Se puede observar como en el caso de 1.00 L/min la diferencia entre las longitudes de las columnas directa e inversa es superior que en el caso del flujo de 0.25 L/min. Por otra parte, también puede verse como la longitud de la columna directa tiende al valor de la longitud de la columna total con el aumento del flujo del gas, lo que se ve corroborado a partir de la observación de la Figura 2.3.

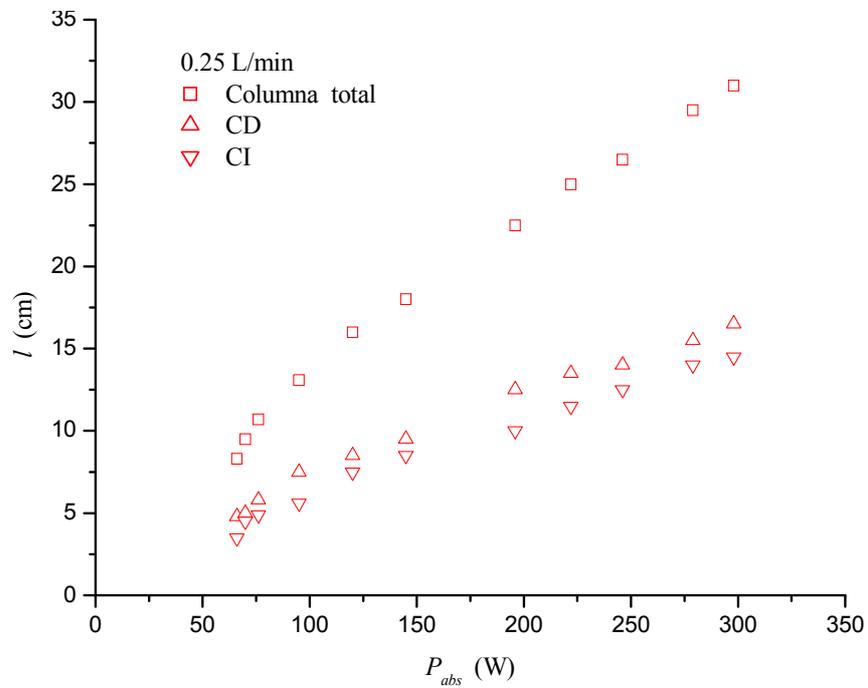


Figura 2.12 Variación de las longitudes de la *columna directa*, *columna inversa* y columna total en función de P_{abs} y un flujo de 0.25 L/min.

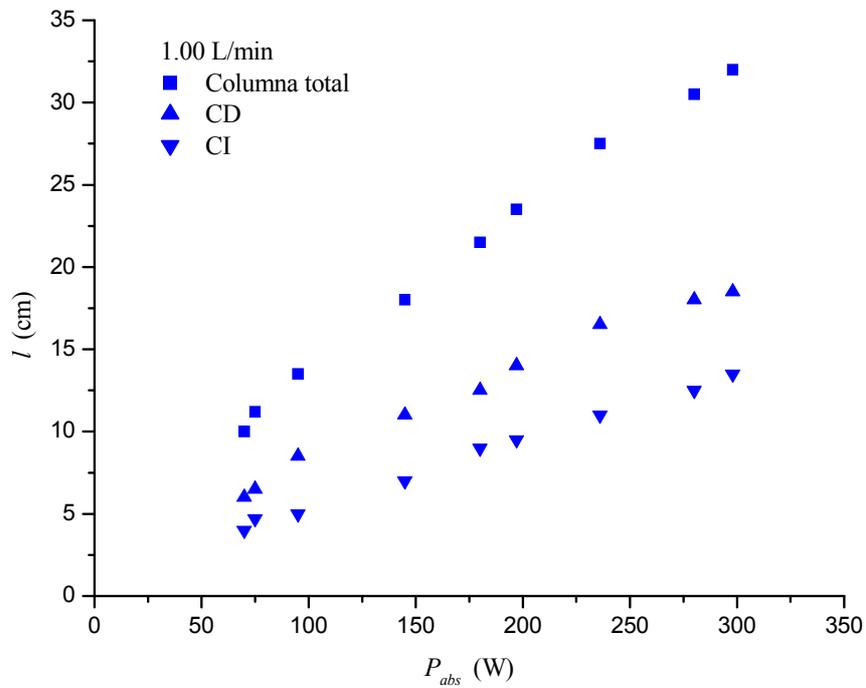


Figura 2.13 Variación de las longitudes de la *columna directa*, *columna inversa* y columna total en función de P_{abs} y un flujo de 1.00 L/min.

Para cuantificar la diferencia entre las longitudes de las columnas directa e inversa se ha calculado el cociente l_{CI}/l_{CD} para 0.25 L/min y, dicho cociente, se ha representado frente a la potencia absorbida (Figura 2.14).

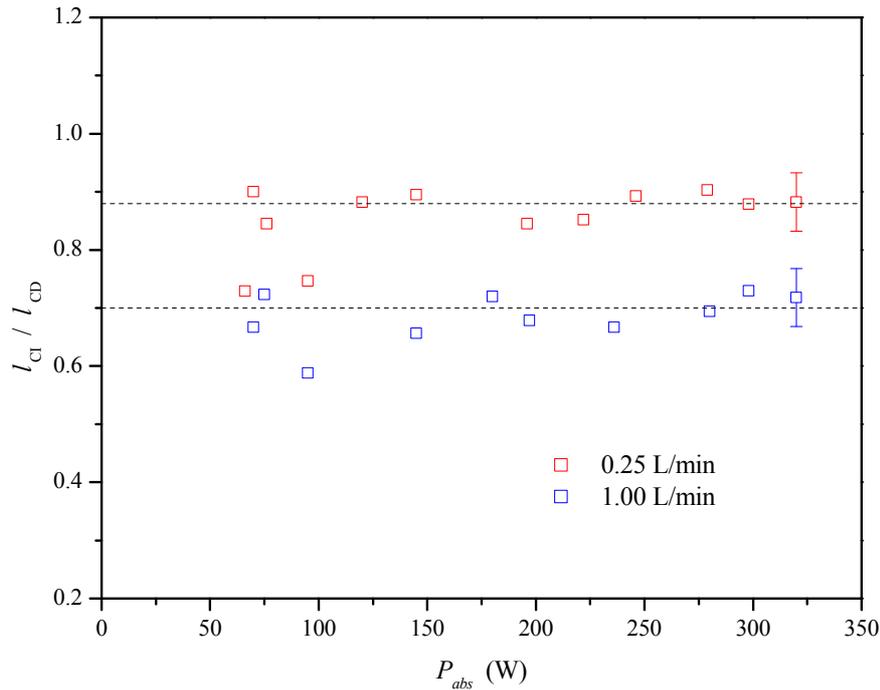


Figura 2.14 Valores de los cocientes l_{CI}/l_{CD} en función de P_{abs} y flujos de 0.25 y 1.00 L/min.

Observamos que, a excepción de los puntos comprendidos en el rango de potencia absorbida < 75 W, los valores correspondientes a un flujo de 0.25 L/min pueden ajustarse a un valor de 0.9 por lo que la longitud de la columna inversa equivale, aproximadamente, a un 90% de la longitud de la columna directa. Para el caso de 1.00 L/min, los cocientes se aproximan al valor de 0.7, lo que equivale a una longitud de la columna inversa de un 70% de la longitud de la columna directa. Estos resultados se encuentran en perfecto acuerdo con el encontrado en [3] para el caso de un plasma similar al estudiado en este trabajo de Tesis, en donde la longitud de la columna inversa correspondía a un 85% de la longitud de la columna directa para un flujo de Ar de 0.50 L/min.

También hemos comparado las longitudes de las columnas directas e inversas para flujos de 0.25 y 1.00 L/min, calculando para ello los cocientes $l_{CD}^{1.00}/l_{CD}^{0.25}$ y $l_{CI}^{1.00}/l_{CI}^{0.25}$ a diferentes valores de potencia absorbida; los valores obtenidos aparecen representados en la Figura 2.15. De la observación de la misma se deduce que los

valores encontrados para el cociente $l_{CD}^{1.00}/l_{CD}^{0.25}$ se encuentran comprendidos entre 1.10 y 1.15, mientras que para el cociente entre las columnas inversas, $l_{CI}^{1.00}/l_{CI}^{0.25}$, su valor es de 0.9, aproximadamente.

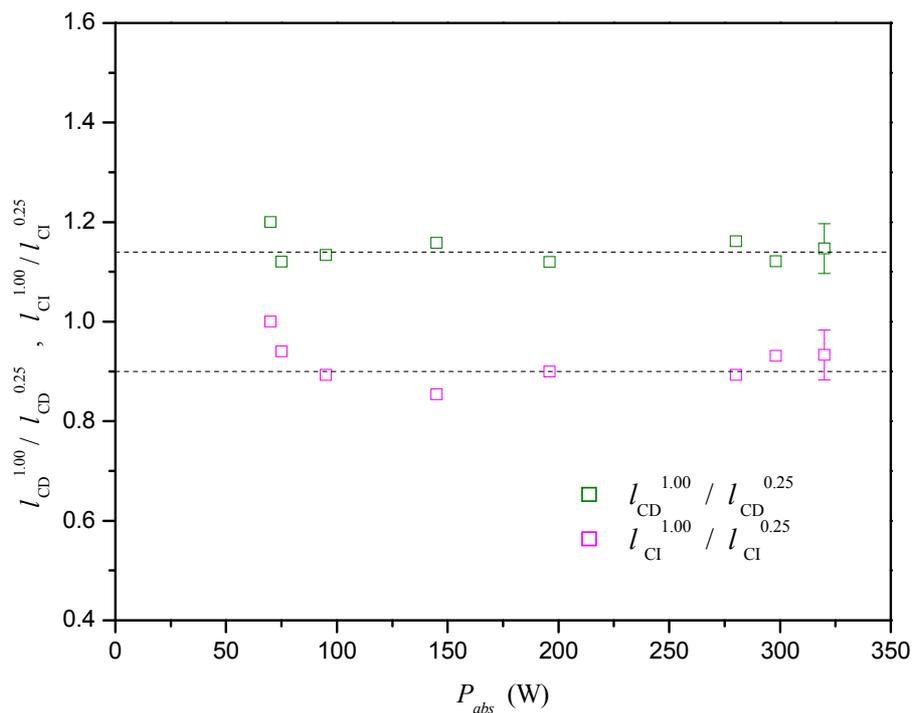


Figura 2.15 Valores de los cocientes $l_{CD}^{1.00}/l_{CD}^{0.25}$ y $l_{CI}^{1.00}/l_{CI}^{0.25}$ en función de P_{abs} y flujos de 0.25 y 1.00 L/min.

Estos resultados nos indican que para un mismo flujo de gas, la relación entre las longitudes de la CD y la CI se mantiene constante, independientemente de la potencia absorbida (Figura 2.14). De ahí, que pueda afirmarse que para cualquier valor de potencia, cuando el flujo de gas aumenta de 0.25 hasta 1.00 L/min, el crecimiento de la longitud de la CD y el acortamiento de la longitud de la CI se debe a un desplazamiento axial de la columna de plasma en la dirección de salida del gas, tal y como ya se discutió en la Sección 2.2.1.

De forma similar al caso de la columna total, también se ha buscado funciones matemáticas de ajuste para los valores correspondientes a las longitudes de las columnas directa e inversa a diferentes flujos. En la Figura 2.16 aparecen representadas las funciones de ajuste, considerando potencias superiores a 75 W (al igual que para la

columna total), para las columnas directa e inversa en el caso de 0.25 L/min, obteniéndose las siguientes expresiones

$$l_{CD}^{0.25} = 0.26 P_{abs}^{0.73} \quad (2.6)$$

$$l_{CI}^{0.25} = 0.23 P_{abs}^{0.73} \quad (2.7)$$

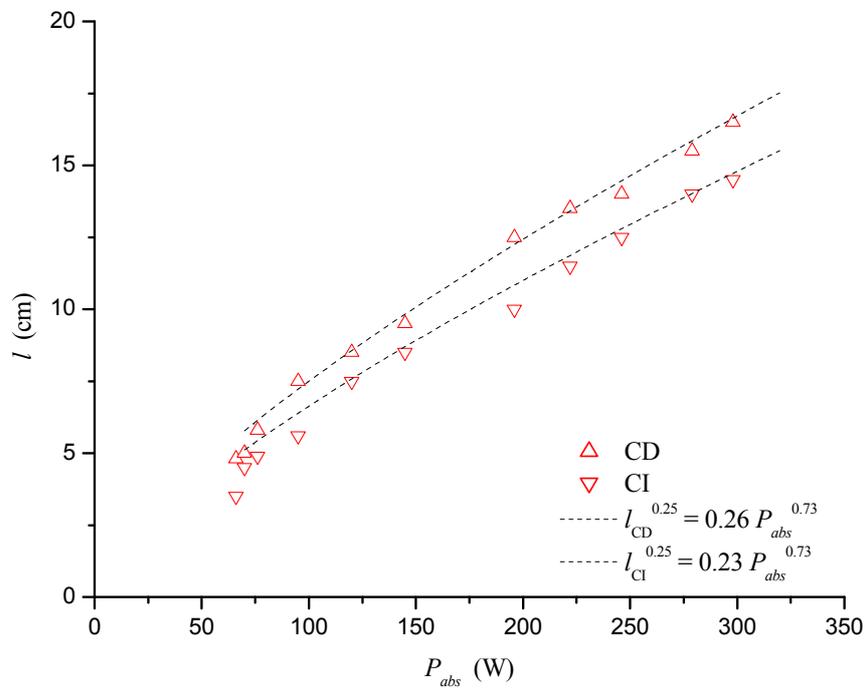


Figura 2.16 Función de ajuste para las columnas directa e inversa, flujo de 0.25 L/min.

Para el flujo de 1.00 L/min, las funciones aparecen representadas en la Figura 2.17, teniendo por expresión

$$l_{CD}^{1.00} = 0.29 P_{abs}^{0.73} \quad (2.7)$$

$$l_{CI}^{1.00} = 0.20 P_{abs}^{0.73} \quad (2.8)$$

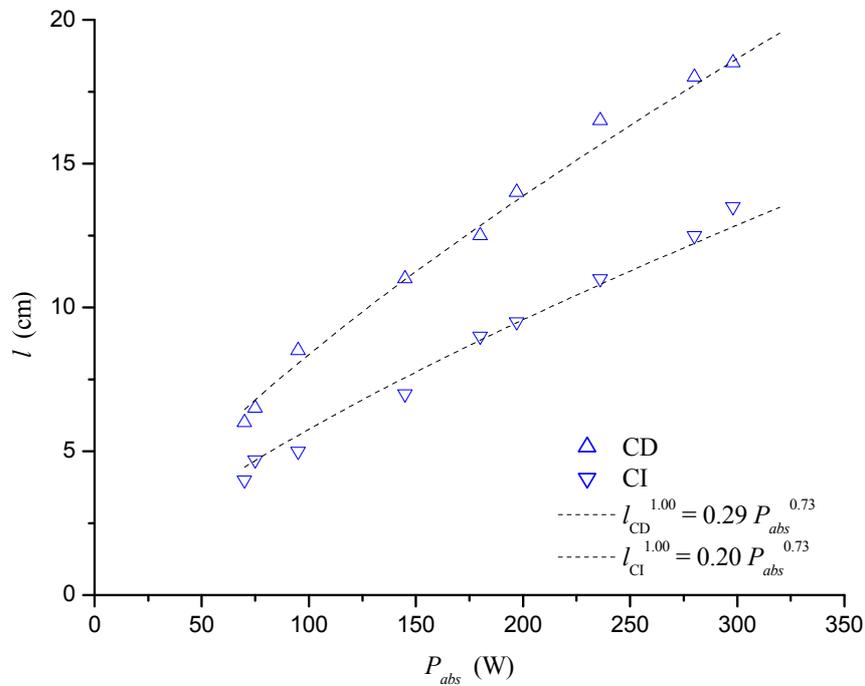


Figura 2.17 Función de ajuste para las columnas directa e inversa y flujo de 1.00 L/min.

Si tenemos en cuenta que la longitud total de la columna de plasma es igual a la suma de las columnas directa e inversa, la suma de las expresiones encontradas para 0.25 y 1.00 L/min da como resultado $l = 0.49 P_{abs}^{0.73}$. Ambas expresiones pueden considerarse coincidentes con la obtenida para la longitud total de la columna de plasma (ec. 2.5), la cual se obtuvo independientemente del flujo de gas utilizado en la creación de las columnas de plasma.

2.4 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el dispositivo experimental utilizado para la creación del plasma mediante un dispositivo *surfaguía*; dispositivo que da lugar a que el plasma se distribuya a un lado y otro del mismo, obteniéndose dos columnas de plasma que reciben el nombre de columna directa y columna inversa. Experimentalmente, se ha puesto de manifiesto la influencia del flujo en la longitud de dichas columnas, obteniendo que un aumento del mismo produce, siempre, un acortamiento de la columna inversa, lo que se adscribe al efecto de convección, de forma que la propagación del flujo de potencia de la onda, en esta columna, no se ve favorecido por la circulación del flujo en sentido opuesto al de la onda. Por otra parte, para la columna

directa su acortamiento comienza a producirse cuando el flujo de gas deja de circular en régimen laminar y lo hace en una situación de transición entre laminar y turbulento. La longitud de la columna directa permanece constante a partir de la salida de dicha situación de transición y cuando el régimen es totalmente turbulento. Para este estudio se ha calculado el número de Reynolds obteniendo que para flujos entre 5.00 y 9.00 L/min es cuando tiene lugar la transición entre los regímenes laminar y turbulento.

Por otra parte, se ha estudiado también la longitud de la columna de plasma con la potencia absorbida, obteniendo funciones matemáticas que permiten predecir la longitud de la columna del plasma con sólo introducir el valor de potencia utilizada para crear el plasma.

Bibliografía

- [1] Y. Kabouzi, M.D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran and C. Trassy, *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*, J. Appl. Phys. 91 (2202) 1008-1019
- [2] M. Moisan, E. Etemadi and J.C. Rostaing, French Patent No.762748, European Patent No. EP 0 874 537 A1
- [3] D. Czyilkowsky, M. Jasiński, J. Mizeraczyk and Z. Zakrzewski, *Argon and Neon plasma columns continuous surface wave microwave discharge at atmospheric pressure*, Czechoslovak Journal of Physics 56 Suppl. B (2006) B684-B689
- [4] Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castañós Martínez and M. Moisan, *Modelling of atmospheric- pressure plasma columns sustained by surface waves*, Phys. Rev. E (2006) No. 010402 (pp.15)
- [5] J. Martínez-Aguilar, E. Castañós-Martínez, M.C. García and M.D. Calzada, *Influence of the gas flow rate on the column length and the electron density in an argon surface wave sustained discharge at atmospheric pressure*, XXVIII International Conference on Phenomena on ionized gases (ICPIG), Praga (República Checa) 2007
- [6] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel and P. Leprince, *A waveguide-based launcher to sustain long plasma columns through the propagation of an electromagnetic surface wave*, IEEE Trans. Plasma Sci., Ps-12 (1984) 203-214
- [7] H.S. Uhm and S. H. Hong, *Simple model of the plasma torch developed for application to an arc-plasma waste-treatment system*, Combust. Sci. Technol. 152 (2000) 147-165
- [8] S.Y. Moon, W. Choe, Y.S. Hwang and J.J. Choi, *Characteristics of an atmospheric microwave-induced plasma generated in ambient air by an argon discharge excited in an open-ended dielectric discharge tube*, Phys. Plasmas 9 (2002) 4045-4051
- [9] G. Arnoult, R.P. Cardoso, T. Belmonte and G. Henrion, *Flow transition in a small scale microwave plasma jet at atmospheric pressure*, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) No. 191507 (pp.3)
- [10] Y. Kabouzi, M. Moisan, J.C. Rostaing, C. Trassy, D. Guérin, D. Kéroack and Z. Zakrzewski, *Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure*, J. Appl. Phys. 93 (2003) 9483-9496

- [11] M. Nantel- Valiquette, Y. kabouzi, E. Castaños-Martinez, K. Makasheva, M. Moisan and J.C. Rostaing, *Reduction of perfluorinated compounds emissions using atmospheric pressure microwave plasmas: Mechanisms and energy efficiency*, Pure Appl. Chem. 78 (2006) 1173-1185
- [12] M. Moisan, C. Beaudry, and P. Leprince, *A new HF device for the production of long plasma columns at a high electron density*, Phys. Letters A 50 (1974) 125-126
- [13] M. Moisan, C. Beaudry, and P. Leprince, *A small microwave plasma source for long column production without magnetic field*, IEEE Trans. Plasma Sci. PS-3 (1975) 55-59
- [14] M.D. Calzada, *Contribución al estudio de plasmas producidos por microondas (MIP) en el régimen de alta presión*, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, 1994
- [15] S. Lévesque, *Influence de la fréquence sur un plasma d'onde de surface*, Mémoire de Maîtrise (M. Sc.), Université de Montréal, 1991
- [16] E. Castaños Martínez, *Influence de la fréquence d'excitation sur les phénomènes de contraction et filamentation dans les décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique*, Mémoire de Maîtrise (M. Sc.), Université de Montréal, 2004

Capítulo 3

Diagnóstico espectroscópico del plasma: Dispositivo experimental y métodos de medida

Las técnicas de diagnóstico basadas en Espectroscopia de emisión presentan la ventaja, frente a otros métodos, de tener un carácter no perturbativo, es decir, siguen un proceso de medida que no altera las condiciones del plasma, debido a que la información sobre el mismo se obtiene a partir del análisis directo de la radiación emitida por la descarga.

En el espectro de emisión característico de un plasma pueden distinguirse una serie de líneas de longitud de onda determinada sobre un fondo continuo de radiación. Las líneas corresponden a transiciones entre distintos estados excitados de los átomos del plasma que van acompañadas de la emisión de un fotón. Por otro lado, el continuo de radiación corresponde a la emisión de los electrones libres por recombinación radiativa con un ión (*free-bound*) o la interacción con un ión o un átomo (*free-free*). La intensidad de cada línea (área bajo su perfil espectral) está directamente relacionada con la población del estado superior de la transición, mientras que su perfil (forma y ensanchamiento) depende fundamentalmente de la densidad electrónica y temperaturas electrónica y del gas. Como consecuencia de todo ello, el análisis de las líneas espectrales emitidas por el plasma proporciona valiosa información acerca de la densidad electrónica (n_e), la temperatura electrónica (T_e), la temperatura del gas (T_g) y la población de estados excitados existentes en la descarga (n_p). Por otro lado, el continuo de radiación dependerá, también, de la densidad y temperaturas electrónicas. En algunos casos pueden aparecer en el espectro de emisión agrupaciones de líneas espectrales (bandas de líneas) correspondientes a la existencia de especies moleculares en el plasma, cuyo análisis permite obtener información de la energía de las partículas pesadas, denominada también temperatura del gas (T_{gas}).

En este capítulo se hace una descripción tanto del dispositivo óptico utilizado en el registro de la radiación emitida por el plasma como de los métodos de análisis de dicha radiación; métodos mediante los cuales pueden llegar a conocerse los valores de los parámetros característicos del plasma: densidades y temperaturas.

3.1 Diagnósis espectroscópica

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

Cabe destacar que la espectroscopía de emisión presenta una gran ventaja respecto a otros métodos de estudio, y es que al realizarse la medida a partir de la radiación que de forma natural escapa del plasma, no se perturba el sistema como sucede con otros métodos de estudio como la diagnósis mediante sondas.

Otra de las múltiples ventajas que presenta la espectroscopía de emisión es que no se requiere la realización de estudios *in situ*, es decir, se pueden analizar sistemas a grandes distancias como sucede con los plasmas astronómicos, en los que la espectroscopía de emisión es el único método aplicable.

En particular, cuando estudiamos descargas generadas en gases nobles, donde prácticamente no se establecen enlaces interatómicos salvo en el caso de sus impurezas, (por ejemplo, radicales OH) o estados excitados particulares (iones moleculares como Ar_2^+ , He_2^+ , He_2^m o ArHe^+) nos podemos restringir a la *espectroscopia de emisión atómica* (AES en inglés), en la que se estudian los espectros emitidos como consecuencia de las diferentes transiciones que los átomos realizan entre sus diversos estados de energía.

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

Las transiciones entre niveles excitados en los átomos dan lugar a los denominados *espectros de emisión de líneas*. La Figura 3.1 es un ejemplo, en el que se muestra el espectro característico de un plasma de Ar generado a presión atmosférica. Cada una de las líneas que aparece en el espectro corresponde a una transición particular entre estados excitados, además de la línea H_β del hidrógeno y las bandas de las especies moleculares OH y N_2^+ ; especies estas últimas que se encuentran a nivel de trazas de impurezas en el gas plasmógeno.

En el caso de especies moleculares, la emisión de radiación es algo más compleja que en el caso de los átomos. Si tomamos como ejemplo el caso más sencillo, como es el de una molécula diatómica, los núcleos de los átomos que la componen pueden

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

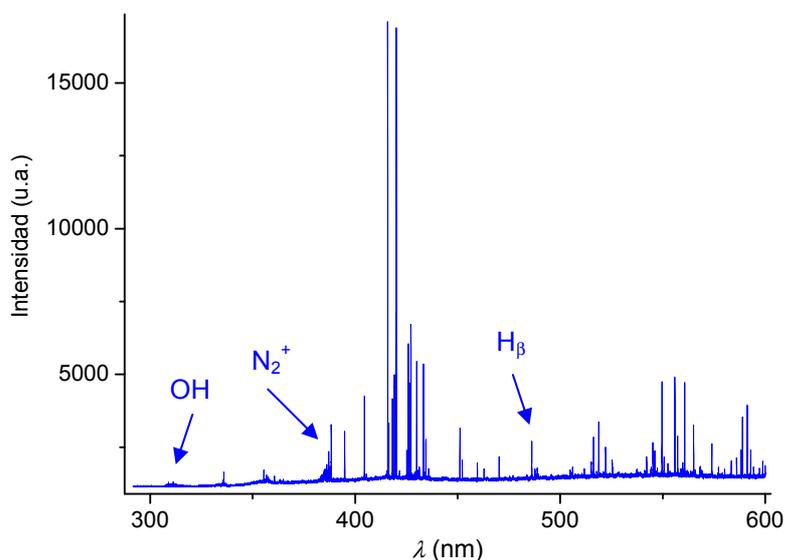


Figura 3.1 Espectro de emisión de un plasma POS de argón a presión atmosférica en el intervalo de 300 a 600 nm.

Cada una de las energías anteriormente mencionadas se encuentra cuantizada, de tal forma que se pueden producir transiciones de unos estados de energía a otros, dando origen a espectros moleculares. La forma de estos espectros dependerá, entre otras cosas, del tipo de transición observada, según sea esta rotacional, vibracional, electrónica o una combinación de ellas. En el caso de plasmas tanto a presión reducida como presión atmosférica, la molécula realizará una transición electrónica a la que se superpondrá una transición vibracional y otra rotacional. Esto origina el espectro molecular que podemos registrar en estos casos.

En la Figura 3.2 se puede observar el espectro de emisión del radical OH, correspondiente a la transición electrónica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0-0, $\Delta v = 0$). Esta especie en

particular será utilizada como especie termométrica en la diagnosis de la temperatura del gas (ver Capítulo 4).

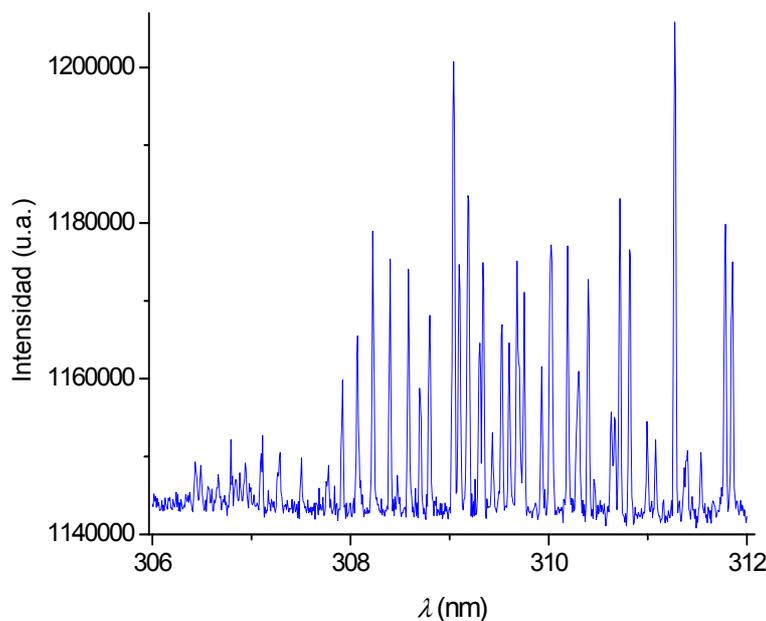


Figura 3.2 Espectro de emisión de la banda rotacional OH en un plasma de argón a presión atmosférica.

3.2 Parámetros característicos de una línea espectral

Una línea espectral observada experimentalmente no aparece nunca perfectamente monocromática en longitud de onda o frecuencia, sino que presenta siempre un reparto de intensidad alrededor de una longitud de onda (λ_0) o frecuencia central (ν_0). Esto se debe a varios efectos que, combinados entre sí, dan como resultado la línea observada. De esta forma, para una línea espectral, su intensidad (I) vendrá dada por el área bajo su perfil (curva) y la forma de su perfil por su anchura total a mitad de altura (full width at half maximum, FWHM) que suele expresarse como $\Delta\lambda$.

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

3.2.1 Ensanchamiento natural

La existencia del *ensanchamiento natural* está ligada al hecho de que a cada estado cuántico de un átomo no le corresponde un valor de energía perfectamente definido sino que, por el contrario, está formado por un conjunto de subniveles energéticos próximos entre sí. Esta dispersión en la energía cuántica de un estado se debe a las perturbaciones que los campos electromagnéticos de los fotones ejercen sobre el átomo, siendo ésta una consecuencia directa del principio de incertidumbre para la energía, $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. Este hecho también puede explicarse teniendo en cuenta que el tiempo de vida media de un átomo en un estado superior de energía es finito debido a las transiciones espontáneas hacia niveles de energías inferiores [1]. Así, la energía de la transición no está perfectamente definida (no es una delta de Dirac) sino que tiene una dispersión energética. Esta dispersión se debe a las perturbaciones que ejerce el campo electromagnético sobre los estados atómicos, relación que fija el producto mínimo de las incertidumbres en una medida. De esta forma, en el caso de una transición radiativa habrá un tiempo máximo para efectuar la medida de la energía de un nivel, que es denominado tiempo de vida media del átomo en dicho estado, τ .

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

$$\Delta E_{pq} = \Delta E_p + \Delta E_q = \hbar \left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_q} \right) \quad (3.1)$$

Como la frecuencia del fotón emitido viene dada por la relación

$$h\nu = E_{pq} \quad (3.2)$$

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

$$h(\nu \pm \Delta\nu) = E_{pq} + \Delta E_{pq} \quad (3.3)$$

Se obtiene pues para la línea una distribución estática de energía cuya intensidad tendrá la forma de una curva de resonancia que se ajustará al perfil tipo Lorentziano [2-3] dado por la expresión

$$I_\nu(\nu - \nu_o) = C_1 \left\{ \frac{C_2}{1 + \left[\frac{2(\nu - \nu_o)}{\Delta\nu_N} \right]^2} \right\} \quad (3.4)$$

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

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_q} \right) \quad (3.5)$$

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

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda_o}{2\pi\nu_o} \left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_q} \right) \quad (3.6)$$

3.2.2 Ensanchamiento Doppler

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

En primer lugar, consideramos el caso de la radiación emitida por un solo átomo excitado en movimiento, que se desplaza con una velocidad v . Esta velocidad conduce a un aumento o a una disminución de la frecuencia de la radiación en el sistema de referencia del laboratorio, respecto de aquella que presenta en el sistema de referencia del átomo, ν_0 , variación que viene dada por

$$\Delta\nu = \pm \left(\frac{v}{c} \right) \nu_0 \quad (3.7)$$

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

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

$$dN = \frac{N}{\bar{v}\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{v}{\bar{v}}\right)^2\right] dv \quad (3.8)$$

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

$$\Delta\bar{v} = \pm \left(\frac{\bar{v}}{c}\right) v_0 \quad (3.9)$$

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

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\bar{v}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta v}{\Delta\bar{v}}\right)^2\right] d(\Delta v) \quad (3.10)$$

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

$$I(v) = (N_p A_{pq}) h\nu \quad (3.11)$$

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

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

$$\frac{dI(v)}{I(v_0)} = \frac{dN_p A_{pq} h\nu}{N_p A_{pq} h\nu_0} \cong \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{v_0}{c\Delta\bar{v}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta v}{\Delta\bar{v}}\right)^2\right] \frac{c}{v_0} dv \quad (3.12)$$

donde hemos supuesto $v \approx v_0$ y, considerando que $\Delta v = v - v_0$ implica que $d(\Delta v) = dv$, tendremos finalmente

$$\frac{dI(v)}{I(v_0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\bar{v}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta v}{\Delta\bar{v}}\right)^2\right] dv \quad (3.13)$$

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

$$\Delta v_D = 2(\ln 2)^{1/2} \Delta\bar{v} \quad (3.14)$$

se podrá expresar (3.14) de la siguiente manera

$$I(v-v_0) = \left(\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta v_D}\right) c_3 \exp\left\{-\left[\frac{(v-v_0)2\sqrt{\ln 2}}{\Delta v_D}\right]^2\right\} \quad (3.15)$$

Numéricamente la anchura Doppler en función de la longitud de onda, $\Delta\lambda_D$ viene dada por [4]

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 7.17 \times 10^{-7} \sqrt{T_g / M} \quad (3.16)$$

donde λ_0 es la longitud de onda (en nm) correspondiente al máximo de la línea, T_g es la temperatura del gas plasmógeno (en K) y M es la masa del átomo emisor (en u.m.a.).

3.2.3 Ensanchamientos colisionales

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

Ensanchamiento Stark

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

Atendiendo al orden de aproximación que se fije en el cálculo del efecto Stark, se puede hablar de efecto Stark lineal (corrección de campo eléctrico lineal que sólo aparece para átomos hidrogenoides) y de efecto Stark cuadrático (corrección de campo eléctrico cuadrático). No obstante, cuando aparecen simultáneamente ambos efectos, el efecto cuadrático es despreciable frente al lineal. La teoría del ensanchamiento Stark fue desarrollada inicialmente bajo dos puntos de vista diferentes conocidos como *aproximación de impacto* y *aproximación cuasi-estática* [5].

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

Ambas teorías son acertadas para dos situaciones extremas. La *aproximación de impacto* es válida para los electrones que se mueven y colisionan rápidamente, mientras que la *aproximación cuasi-estática* lo es para los iones, pesados y lentos. En los tratamientos teóricos del ensanchamiento Stark [6], ambos mecanismos de ensanchamiento se tienen en cuenta simultáneamente. Basadas en estas dos aproximaciones han ido surgiendo, a lo largo de los años, diferentes teorías tanto para líneas hidrogenoides como para líneas no hidrogenoides. De ahí, dependiendo del tipo de línea, la relación entre el ensanchamiento Stark y la densidad electrónica será diferente.

La primera teoría que modeló este tipo de ensanchamiento, para las líneas hidrogenoides, tomó como punto de partida la aproximación cuasi-estática sin considerar efectos de correlación entre partículas (los cuales se suponen pequeños), y la corrigió añadiendo términos asintóticos relevantes. Es la denominada *Teoría de Kepple-Griem* (KG) [7-8].

En el margen de densidades y temperaturas existentes en los POS de argón a presión atmosférica, las líneas de la serie Balmer del Hidrógeno (H_α , H_β , H_γ , H_δ ,...) presentan un ensanchamiento Stark dominante frente al exhibido por otras líneas. Por esta razón las líneas de esta serie son comúnmente utilizadas para calcular la densidad electrónica.

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

$$n_e = C_H(n_e, T_e)\Delta\lambda_S^{3/2} \quad (3.17)$$

donde C_H es una constante que depende muy poco de la densidad y temperatura electrónicas. Los valores de esta constante pueden encontrarse en distintos trabajos publicados sobre este tema, con una precisión de aproximadamente un 5% [9-10].

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

$$\Delta\lambda_S = 2.50 \times 10^{-19} \alpha(n_e, T_e) n_e^{2/3} \quad (3.18)$$

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

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

Vidal, Cooper y Smith propusieron una teoría unificada, Teoría VCS para las líneas hidrogenoides que abarca todo el perfil de la línea, desde el centro hasta las colas pasando por la zona intermedia [11]. En esta teoría se tienen en cuenta las colisiones fuertes para todos los órdenes, aunque sólo en el límite binario. A partir de esta teoría, tales autores obtuvieron una serie de tablas [12] que permiten obtener el perfil de una línea espectral hidrogenoide en función de la temperatura electrónica y de la densidad electrónica.

Para el cálculo de n_e , a partir del ensanchamiento Stark de la línea H_β , Czernikowski y Chapelle [13] han propuesto una expresión simplificada, obtenida a partir de las tablas VCS mediante un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados en la que la densidad aparece, también, como una función de la temperatura electrónica del plasma

$$n_e = 10^{16.578} (\Delta\lambda_s)^{1.478-0.144\log(\Delta\lambda_s)} T_e^{-0.1265} \quad (3.19)$$

Las dos teorías hasta ahora analizadas, KG y VCS, consideran que los iones no tienen movilidad, hipótesis justificada en base a la elevada masa de éstos. Sin embargo, se sabe que la parte central del perfil se altera por el efecto de la dinámica iónica sobre el átomo emisor (hidrógeno). Este efecto era conocido cuando la teoría KG fue desarrollada y, sin embargo, fue despreciado, hecho que explica la discrepancia existente entre los perfiles teóricos obtenidos a partir de ella y los perfiles experimentales observados, sobre todo en condiciones de baja densidad electrónica. Años más tarde, fueron publicados dos nuevos modelos que tenían en cuenta los efectos de la dinámica iónica: el *modelo del micro-campo* (MMM) [14] y el *modelo del μ -ion* [15].

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

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

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{emisor}} + \frac{1}{m_{ión}} \quad (3.20)$$

El emisor se considera en reposo dentro de un gas de iones, para los cuales la distribución de velocidades se corresponde con la que resulta de la masa reducida de los pares emisor-ión (velocidad relativa). El problema de interacción a muchos cuerpos queda así reducido a un conjunto de interacciones de dos cuerpos, resolubles mediante el concepto de masa reducida. Así, para un sistema de muchos emisores e iones, se tienen dos distribuciones de velocidad independientes cada una de ellas generando su

propio perfil: una distribución de velocidades maxweliana (perfil Doppler) y otra distribución de velocidades relativas (perfil de dinámica iónica). Ello permite realizar la convolución entre los perfiles Doppler y la componente por dinámica de iones del perfil Stark. No obstante, el modelo μ -ion sobreestima los efectos de la dinámica iónica sobre todo en los perfiles de línea de átomos lentos con pequeño ensanchamiento Doppler (bajas temperaturas de gas).

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

Entre los modelos analíticos aproximados se encuentra el desarrollado por Gigos y Cardeñoso (*modelo GC*) [16]. Este es un modelo computacional basado en el modelo μ -ion en el cual se ha incluido el efecto de la dinámica iónica sobre el emisor. El *modelo GC* proporciona una serie de tablas a partir de las cuales se obtiene la anchura a altura-mitad del perfil en función de la densidad electrónica, temperatura electrónica y la masa reducida μ del sistema emisor-perturbador (ión).

Las tablas que aparecen en [16] han sido utilizadas, en otros trabajos, para calcular el valor de la densidad electrónica a partir de las líneas H_α , H_β y H_γ del hidrógeno en plasmas de Ar generados a presión atmosférica [17-18].

Ensanchamiento de van der Waals

Este se genera como consecuencia de la interacción bipolar entre un átomo excitado (emisor) con el dipolo inducido por él mismo sobre un átomo neutro perturbador en el estado fundamental. Las colisiones entre un átomo excitado y las partículas neutras disminuyen la duración de la vida media del nivel excitado. Si se considera la teoría del impacto, el perfil de emisión es de tipo lorentziano y la anchura a altura mitad es proporcional a la densidad N de partículas perturbadores y viene dada por [19]

$$\Delta\lambda_w = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 \left(\alpha < \bar{R}^2 > \right)^{2/5} \left(\frac{T_g}{\mu} \right)^{3/10} N \quad (3.21)$$

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

$$N = \frac{P}{kT_g} \quad (3.22)$$

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

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

$$\langle R_X^2 \rangle = \frac{1}{2} n^{*2} \left[5n^{*2} + 1 - 3l(l+1) \right] \quad (3.23)$$

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

$$n^{*2} = \frac{E_H}{E_{IP} - E_j} \quad (3.24)$$

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

La expresión (3.21) puede ser particularizada tanto para las líneas hidrogenoides como para las no hidrogenoides, dando así una expresión más simplificada y fácil de utilizar [20].

3.2.4 Ensanchamiento instrumental

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

3.2.5 Otros fenómenos que afectan al perfil de una línea espectral

El proceso de *autoabsorción* tiene lugar en el plasma cuando la radiación emitida por un átomo es absorbida por otro de la misma especie. Este átomo causante de la absorción efectuará pues la misma transición correspondiente a la emisión pero en sentido inverso. Esta reabsorción es más probable a medida que el número de átomos receptores, que son los átomos en el estado inferior de energía de la transición, sea más importante. El proceso de autoabsorción tiene el efecto de disminuir la intensidad fundamentalmente en la parte central del perfil de la línea, lo que conduce a un ensanchamiento efectivo de la misma, de tal forma que la anchura a altura-mitad de la línea autoabsorbida será mayor que en el caso en el que no exista autoabsorción. De ahí, que para la densidad electrónica puedan obtenerse valores erróneos si no se estudia la existencia o no de autoabsorción en las condiciones en las que se analiza el plasma. Los plasmas objeto de estudio en esta Tesis son ópticamente delgados en la dirección de observación (transversal al eje longitudinal del tubo de descarga) por lo que el efecto del fenómeno de autoabsorción sobre los perfiles de las líneas espectrales se considera despreciable [21].

Además de todos los fenómenos descritos anteriormente que provocan ensanchamientos (Doppler, van der Waals, Stark y Natural) y deformaciones (autoabsorción) en los perfiles de las líneas atómicas emitidas por el plasma, existen otros fenómenos que producen el desdoblamiento de líneas como son el efecto de la estructura fina (en particular sobre las líneas del hidrógeno) y el efecto Zeeman. En el caso de la estructura fina, trabajos como los de Olchawa *et al.* [22], Sthelé *et al.* [23] y Pastor *et al.* [24] ponen de manifiesto que este efecto cobra importancia a densidades inferiores a 10^{14} cm^{-3} , puesto que a estos valores el desdoblamiento en las líneas del hidrógeno es superior al ensanchamiento Stark (Figura 3.3). Debido a que en nuestro plasma, las condiciones de densidad electrónica no son inferiores a 10^{14} cm^{-3} , el efecto provocado por la estructura fina puede ser despreciado en este caso. El efecto Zeeman aparece cuando se somete al plasma a un campo magnético externo intenso, produciendo también un desdoblamiento en la energía de los niveles. Este fenómeno no tiene lugar en plasmas mantenidos por una onda de superficie generados sin la aplicación de un campo magnético externo, razón por la que este efecto tampoco es tenido en cuenta en nuestros plasmas [25].

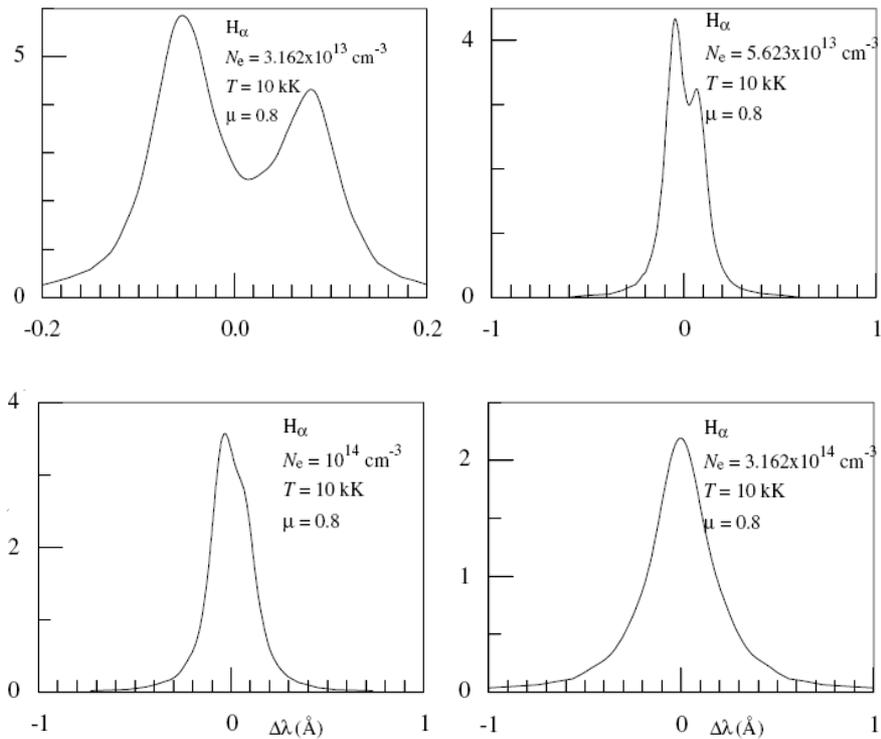


Figura 3.3 Efecto de la estructura fina sobre la línea H α [24].

3.3 Descripción del dispositivo óptico y su calibración en intensidad

La Figura 3.4 muestra el dispositivo óptico utilizado en la detección de la radiación luminosa emitida por el plasma. Este dispositivo óptico está compuesto de un monocromador, un fotomultiplicador como detector, una fuente de alta tensión para la alimentación del fotomultiplicador y un software diseñado para el control global del dispositivo óptico. Para medir y resolver la banda molecular OH, que nos permite obtener la temperatura del gas, y registrar el espectro de la línea H β , a partir de la cual obtenemos la densidad electrónica del plasma, se ha utilizado un monocromador Jobin-Yvon Horiba 1000M (JYH) tipo Czerny-Turner, de distancia focal 1 m, con una red de difracción holográfica de 2400 líneas/mm, con rendijas de entrada y salida de anchura variable y dispersión focal típica en el visible de 0.80 nm/mm en el plano focal de salida del monocromador. Para las medidas para las que no es necesaria la precisión suministrada por este monocromador, tales como las intensidades de las líneas del Ar, utilizamos un monocromador Jarnell-Ash (JA), de 0.5 m de distancia focal, una red de difracción de 1180 líneas/mm y rendijas de entrada y salida fijas a 50 μm . En la Tabla 3.1 aparecen recogidas las características de los componentes descritos anteriormente.

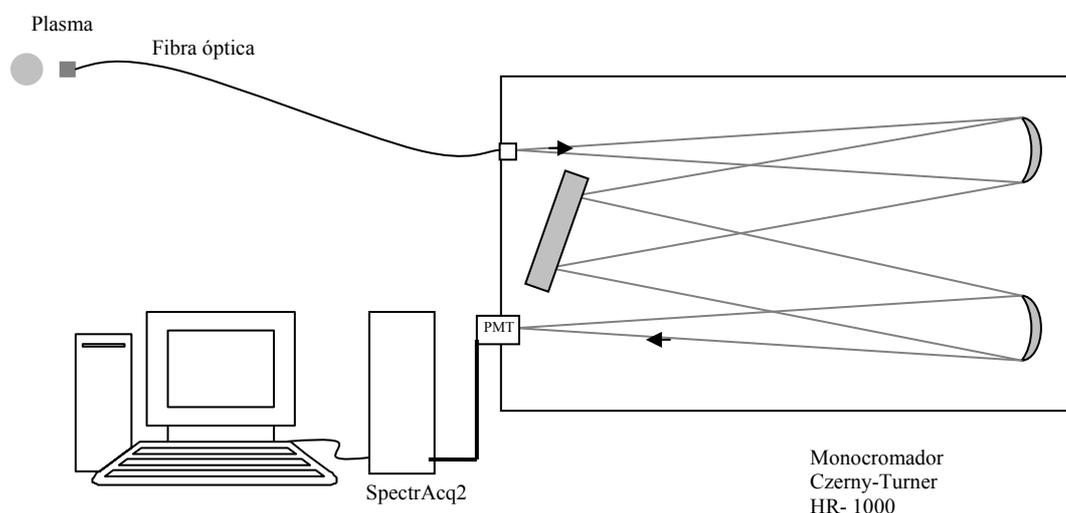


Figura 3.4 Esquema del dispositivo óptico utilizado en la detección de la radiación luminosa emitida por el plasma.

Tabla 3.1 Características del dispositivo óptico.

| Componente | Descripción |
|--|---|
| <u>Monocromador tipo Czerny-Turner</u> | SPEX-1000M (Jobin-Yvon) Red de difracción de 2400 líneas/mm Resolución espectral de 8 pm Sistema controlado mediante Spectralink |
| Fotomultiplicador | R928P (Hamamatsu) Respuesta 180-900 nm |
| Software de control | SynerJY (Jobin-Yvon) |
| <u>Monocromador Jarnell-Ash</u> | SPEX-500M (Jarnell-Ash) Red de difracción de 1180 líneas/mm |
| Fotomultiplicador | R636-10 (Hamamatsu) Respuesta 200-900 nm |
| Rendija fija | 50 μm |
| Software de control | Universidad de Montreal |

Nuestro sistema óptico responde de forma diferente para las distintas longitudes de onda por lo que, con el fin de poder comparar las intensidades de las líneas registradas pertenecientes a distintas partes del espectro luminoso, los valores de estas deben ser corregidos mediante la curva de respuesta espectral del sistema $R(\lambda)$. Para determinar tanto esta respuesta como para obtener las medidas de intensidades calibradas se ha hecho uso de una fuente patrón (lámpara calibrada). En el caso del monocromador Jarrell-Ash, el valor de $R(\lambda)$ se obtuvo utilizando una lámpara clásica de tungsteno (Ribbon-lamp) y en el caso del monocromador Jobin-Yvon Horiba, la fuente patrón fue una lámpara halógena comercial GY6.35 (LAES) [26-27].

La respuesta para cada longitud de onda, $R(\lambda)$, se obtiene por la comparación entre la señal teórica emitida por la fuente patrón I_{emi}^{lamp} con la registrada experimentalmente por el dispositivo óptico del laboratorio I_{med}^{lamp} ; ambas intensidades son función no sólo de la longitud de onda sino también de la temperatura T de la fuente patrón. La relación entre ambas intensidades viene dada por la expresión

$$I_{med}^{lamp}(\lambda, T) = G \cdot R(\lambda) I_{emi}^{lamp}(\lambda, T) \quad (3.25)$$

La constante de proporcionalidad G da cuenta de la geometría de medida del sistema, es decir, de la disposición relativa fuente de luz-fibra. De forma similar, la intensidad de luz procedente del plasma para cada valor de λ y de T estará dada por

$$I_{med}^{plas}(\lambda, T) = G \cdot R(\lambda) I_{emi}^{plas}(\lambda, T) \quad (3.26)$$

La determinación de este factor G para cada geometría sería lo ideal ya que así podríamos conocer $R(\lambda)$, sin embargo, esto resulta difícil de hacer en la práctica. Por ello, se utiliza la misma geometría en la detección de la radiación emitida por la lámpara y por el plasma en estudio, de manera que el producto $G \cdot R(\lambda)$ sea en ambos casos el mismo. De esta forma, combinando las ecuaciones (3.25) y (3.26) se podrá escribir

$$I_{emi}^{plas}(\lambda, T) = I_{med}^{plas}(\lambda, T) \frac{I_{emi}^{lamp}(\lambda, T)}{I_{med}^{lamp}(\lambda, T)} \quad (3.27)$$

Así, las intensidades I_{med}^{plas} y I_{med}^{lamp} son determinadas experimentalmente, mientras que I_{emi}^{lamp} está tabulada para la fuente patrón para cada valor de λ y de T . La intensidad

I_{emi}^{plas} para cada λ está relacionada con la población absoluta del nivel asociado a dicha transición mediante la expresión (3.28).

3.4 Métodos de medida de los parámetros del plasma

Los parámetros del plasma, cuyos métodos de medida van a ser descritos a continuación, son la densidad de población de los estados excitados no metatestables (n_p), la población del nivel fundamental (n_1), las temperaturas de excitación (T_{exc}), electrónica (T_e) y del gas (T_g), así como la densidad electrónica (n_e).

3.4.1 Densidad de población de estados excitados no metaestables y población del estado fundamental

La función de distribución de estados atómicos (FDEA) de un plasma se obtiene mediante la representación de la densidad de población del estado fundamental de los átomos de la descarga y de sus estados excitados frente a la energía de excitación de cada uno de ellos. Esto es lo que se denomina *Diagrama de Boltzmann*. La población de un determinado nivel excitado no metatestable se determina a partir de la medida de la intensidad de una línea espectral de emisión correspondiente a una transición que parte de dicho nivel, intensidad que viene dada por el área bajo el perfil de la línea y que puede expresarse como

$$I = \frac{hc}{4\pi} \frac{A_{pq}}{\lambda} n_p \quad (3.28)$$

donde λ es la longitud de onda de la línea considerada, n_p es la densidad de población del estado superior y A_{pq} la probabilidad de transición entre los niveles p y q , siendo $p > q$. Así, a partir de las intensidades de las líneas medidas experimentalmente y tras la aplicación de la respuesta del sistema óptico (calibración) se pueden obtener las poblaciones de estos niveles para la representación del diagrama de Boltzmann. El error en la determinación de estas poblaciones ($\sim 10\%$) se debe, por una parte a la incertidumbre en la calibración de intensidad absoluta y a la indeterminación en los valores del parámetro A_{pq} de cada transición.

Por otra parte, para el caso de los niveles metaestables no es posible determinar su población directamente de la intensidad emitida por su desexcitación debido a que las longitudes de onda correspondientes a sus transiciones quedan fuera del rango en el cual trabaja el dispositivo óptico del que disponemos. En este caso es necesario la utilización de técnicas de absorción [28-31] en las cuales se utiliza una fuente de luz externa cuya radiación es absorbida por los átomos en estados metaestables y resonantes del plasma, siendo dicha radiación absorbida proporcional a la densidad de población de dichos

estados. Una alternativa a estos métodos de absorción son los basados en técnicas de autoabsorción que utilizan la propia descarga como fuente de radiación y medio absorbente [32-33]. De esta forma, la luz emitida en una parte del plasma atraviesa el interior del mismo antes de salir al exterior. Durante este proceso, parte de la radiación es absorbida por átomos y moléculas del mismo tipo que causan la emisión de radiación [34]. En este trabajo de Tesis, sólo se ha realizado la medida de las poblaciones de los estados excitados no metaestables de la descarga.

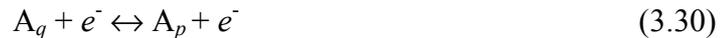
Al ser los átomos en el estado fundamental la especie más abundante en nuestro plasma, la población del estado fundamental atómico, n_1 , está dada por la ecuación del gas ideal

$$P = n_1 k T_g \quad (3.29)$$

En nuestro caso, la presión es la atmosférica y la temperatura del gas T_g , es la determinada a partir de los espectros moleculares tal y como será descrito posteriormente (ver Sección 3.4.4). La dispersión experimental en la determinación de n_1 es $\sim 10\%$.

3.4.2 Temperatura de excitación

En plasmas generados a presión atmosférica, son los electrones (e) las partículas que controlan la cinética interna de la descarga [34]. El equilibrio de excitación y desexcitación de un átomo en un nivel energético p puede expresarse mediante la reacción



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

La relación entre la densidad del estado p (n_p) y el nivel fundamental (n_1) viene dada por la expresión de Boltzmann

$$n_p = \frac{n_1}{Q(T_{exc})} g_p e^{-E_{exc}/kT_{exc}} \quad (3.31)$$

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

Sustituyendo el valor de n_p en la expresión (3.28), la intensidad de una línea espectral puede escribirse en función de la longitud de onda como

$$I = \frac{g_p}{Q(T_{exc})} \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{pq} e^{-E_{exc}/kT_{exc}} \quad (3.32)$$

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

$$I = C \frac{g_p A_{pq}}{\lambda} e^{-E_{exc}/kT_{exc}} \quad (3.33)$$

Tomando logaritmo en la expresión anterior, tendremos

$$\log\left(\frac{I\lambda}{g_p A_{pq}}\right) = -\frac{\log e}{kT_{exc}} E_{exc} + \log C \quad (3.34)$$

De esta forma, la representación de $\log(I\lambda/g_p A_{pq})$ frente a E_{exc} para las distintas líneas del espectro registradas se conoce con el nombre de *Diagrama de Boltzmann*. Dado que I está relacionada directamente con la población del nivel superior de la transición, mediante este diagrama se obtiene información sobre la forma de la función de distribución de estados atómicos (FDEA). En el diagrama de Boltzmann, los valores de $\log(I\lambda/g_p A_{pq})$ para un mismo grupo de niveles se ajustarán a una recta, de cuya pendiente se obtendrá el valor de su energía de excitación y, así, la energía puesta en juego durante el proceso de excitación-desexcitación de dichos niveles. Si varios grupos de niveles pueden ajustarse a una misma recta en el *Diagrama de Boltzmann* la temperatura de excitación obtenida a partir de ellos es la misma, lo que indica que también lo es la energía puesta en juego en su proceso de excitación-desexcitación.

En la Tabla 3.2 se presentan las líneas del ArI, así como sus parámetros característicos, utilizados en este trabajo.

Tabla 3.2 Líneas del ArI utilizadas en el cálculo de la T_{exc} y sus parámetros característicos [36].

| λ (nm) | g_p | A_{pq} (10^8 s^{-1}) | Transición | E_{exc} (cm^{-1}) |
|----------------|-------|------------------------------------|------------|--------------------------------|
| 425.1 | 3 | 0.00113 | 5p – 4s | 116660 |
| 425.9 | 1 | 0.04150 | 5p – 4s | 118871 |
| 426.6 | 5 | 0.00333 | 5p – 4s | 117184 |
| 427.2 | 3 | 0.00840 | 5p – 4s | 117151 |
| 430.0 | 5 | 0.00394 | 5p – 4s | 116999 |
| 433.4 | 5 | 0.00600 | 5p – 4s | 118469 |
| 434.5 | 3 | 0.00313 | 5p – 4s | 118407 |
| 518.8 | 5 | 0.01380 | 5d – 4p | 123373 |
| 522.1 | 9 | 0.00920 | 7d – 4p | 124610 |
| 549.6 | 9 | 0.01760 | 6d – 4p | 123653 |
| 555.9 | 5 | 0.01480 | 5d – 4p | 122087 |
| 560.7 | 3 | 0.02290 | 5d – 4p | 121933 |
| 591.2 | 3 | 0.01050 | 4d – 4p | 121012 |
| 603.2 | 9 | 0.02460 | 5d – 4p | 122036 |
| 604.3 | 7 | 0.01530 | 5d – 4p | 122160 |
| 641.6 | 5 | 0.01210 | 6s – 4p | 119683 |
| 696.5 | 3 | 0.06700 | 4p – 4s | 107496 |
| 706.7 | 5 | 0.03950 | 4p – 4s | 107290 |
| 750.4 | 1 | 0.47200 | 4p – 4s | 108723 |
| 751.5 | 1 | 0.43000 | 4p – 4s | 107054 |
| 763.5 | 5 | 0.27400 | 4p – 4s | 106238 |
| 794.8 | 3 | 0.19600 | 4p – 4s | 107132 |
| 800.6 | 5 | 0.04680 | 4p – 4s | 106238 |
| 801.5 | 5 | 0.09600 | 4p – 4s | 105617 |
| 810.4 | 3 | 0.27700 | 4p – 4s | 106087 |
| 811.5 | 7 | 0.36600 | 4p – 4s | 105463 |
| 826.5 | 3 | 0.16800 | 4p – 4s | 107496 |
| 840.8 | 5 | 0.24400 | 4p – 4s | 107290 |
| 842.5 | 5 | 0.23300 | 4p – 4s | 105617 |
| 852.1 | 3 | 0.14700 | 4p – 4s | 107132 |

La Figura 3.5 muestra un ejemplo de un *Diagrama de Boltzmann* para un plasma de Ar a presión atmosférica generado con una potencia de 150 W y un flujo de 0.25 L/min, siendo el valor de T_{exc} , considerado en este trabajo, el extraído de la pendiente a

la que se ajustan los niveles superiores del Ar ($E_{exc} > 110000 \text{ cm}^{-1}$). El error encontrado se adscribe al error de la pendiente de la recta, no superando el 10% para la temperatura.

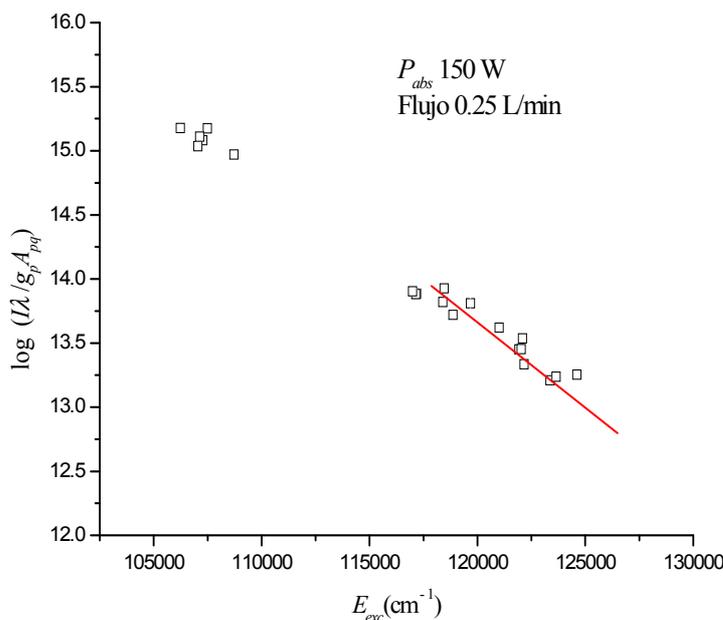


Figura 3.5 Diagrama de Boltzmann para un plasma de Ar a presión atmosférica.

3.4.3 Temperatura electrónica

La *temperatura electrónica* es una medida de la energía de los electrones y corresponde a una parte de la energía disponible en el plasma. En descargas de laboratorio, los electrones controlan la cinética microscópica interna de los mismos, utilizando su energía en los procesos de ionización-recombinación y de excitación-desexcitación. Es el parámetro más difícil de determinar en plasmas fuera de equilibrio termodinámico. Existen diversos métodos espectroscópicos para la medida de la temperatura electrónica, entre ellos citaremos los siguientes:

a) *Métodos indirectos*, basados en la cinética del plasma en los que, mediante un modelo, se puede obtener la temperatura electrónica conocida la población de los estados excitados. Sin embargo, la descripción completa de la cinética interna no es simple, por lo que se pueden utilizar modelos cinéticos sencillos como los de Fujimoto [37-38]. Cabe citar el Modelo Corona [39] en el que se asume que la excitación colisional por impacto electrónico desde el fundamental a los estados excitados energéticamente más bajos es balanceado por el decaimiento radiativo de dichos niveles,

pudiéndose obtener de este balance expresiones que relacionan las intensidades de las líneas de emisión con la temperatura electrónica [39]; este modelo está limitado a situaciones de bajas densidades electrónica y presiones. Por otra parte, para situaciones muy fuera del equilibrio termodinámico se puede deducir una sencilla relación entre la temperatura electrónica y la temperatura de excitación a partir del Balance de Saturación [40].

b) *Métodos directos*, permiten determinar la temperatura electrónica a partir de la intensidad de la radiación emitida por el plasma. La emisión del continuo de radiación está directamente relacionada con la densidad y temperatura electrónicas. Es bien conocido el uso de la emisión del continuo para la medida de la densidad electrónica, pues su magnitud depende fuertemente de este parámetro. A fin de eliminar esta dependencia, Bastiaans y Mangold [41] propusieron el *Método del Cociente Línea-Continuo*. De este modo, se obtiene una sencilla expresión que relaciona dicho cociente con la temperatura electrónica. Este método fue adaptado a un POS de Ar generado a presión atmosférica por Sola *et al.* [42]. Otro método es el denominado *scattering Thomson* [43-45] que permite la determinación simultánea de la temperatura y densidad electrónicas. Asumiendo una distribución Maxwelliana para los electrones libres en el plasma, la luz procedente de una fuente externa, como un láser pulsado de alta frecuencia, es dispersada por el plasma debido al efecto Thomson y presenta un perfil de tipo gaussiano originado por un efecto Doppler doble, cuyo ensanchamiento a altura-mitad está directamente relacionado con la temperatura electrónica. La densidad electrónica puede obtenerse integrando la intensidad del perfil total, una vez realizada la calibración del dispositivo óptico. Sin embargo, este método exige instrumentación de elevado precio y difícil implementación en el laboratorio.

En este trabajo de Tesis, la temperatura electrónica se ha estimado a partir de la temperatura de excitación para los niveles superiores del sistema atómico del Ar [35], considerando que estos se encuentran en *Equilibrio Termodinámico Local parcial* (ETLp) [35,46].

3.4.4 Temperatura del gas

La temperatura del gas es una medida de la energía cinética de las partículas pesadas de la descarga como son los átomos y los iones. Para su diagnosis es frecuente utilizar los espectros de rotación-vibración de las especies moleculares, tales como OH, N₂ y N₂⁺, las cuales se encuentran como trazas de impurezas en el gas plasmógeno. Debido al rápido y eficaz intercambio, mediante colisiones, entre la energía cinética de los átomos del gas plasmógeno y los estados vibro-rotacionales de las especies moleculares, la temperatura rotacional (T_{rot}) se asocia a la temperatura del gas (T_g), ya que las transiciones rotacionales de dichas especies se encuentran dominadas por las colisiones con los átomos del gas plasmógeno. La temperatura cinética de las partículas

pesadas del plasma se va a imponer en el equilibrio entre los estados vibro-rotacionales de las especies moleculares, lo que permite considerar la temperatura rotacional como una medida de la temperatura del gas ($T_{rot} \approx T_g$) [47].

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

$$M_{J', \nu'=1} \leftrightarrow M_{J, \nu=0} + h\nu \quad (3.35)$$

tal que se verifique la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Estas transiciones rotacionales están asociadas, a su vez, a una transición vibracional determinada, también caracterizada por un número cuántico vibracional ν . Por ejemplo, la transición esquematizada en (3.35) hace referencia a las posibles transiciones que tienen lugar entre el primer estado vibracional excitado ($\nu' = 1$) y el fundamental ($\nu = 0$), y que se ajustan a las reglas de selección $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ para el número cuántico J de la molécula correspondiente. Dichas reglas de selección para las posibles transiciones rotacionales son muy variadas y dependen del tipo de molécula de que se trate.

De las especies moleculares citadas anteriormente, en nuestro caso, sólo las líneas de la banda molecular de la especie OH son suficientemente intensas para ser utilizadas con este propósito. Así, la intensidad de cada una de las líneas emitidas en tales transiciones será proporcional a la población del estado excitado superior emisor, $n_{J'}$, y en el caso en el que se verifique que dichos estados se encuentran en equilibrio de Boltzmann entre ellos vendrá expresada como

$$I = \frac{Dc^4}{\lambda} S e^{-\frac{E_{J'}}{kT_{rot}}} \quad (3.36)$$

donde D es un coeficiente que incluye la función de partición rotacional, el peso estadístico del nivel emisor y otras constantes, S es la fuerza de oscilador de la transición y $E_{J'}$ la energía del nivel rotacional superior. Tomando logaritmo en la ecuación anterior (3.36) y reagrupando las constantes en una sola se puede escribir

$$\log\left(\frac{I\lambda}{A}\right) = C - \frac{\log e}{kT_{rot}} E_{J'} \quad (3.37)$$

donde A es la probabilidad de transición espontánea desde un nivel vibro-rotacional (ν' , J') a otro (ν , J).

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

El espectro rotacional de la banda OH se presenta en el intervalo de 306 a 314 nm y, en particular, se pueden observar las bandas R_2 y Q_1 del mismo (Figura 3.6). Teóricamente ambas ramas pueden ser empleadas indistintamente para la diagnosis de la temperatura, pero dado que las líneas pertenecientes a la rama Q_1 son más intensas serán estas líneas las utilizadas en la diagnosis de la temperatura del gas. Además, como el espectro rotacional de la especie OH se presenta en un intervalo pequeño del espectro total, no será necesario realizar correcciones adicionales debidas a la respuesta del sistema óptico.

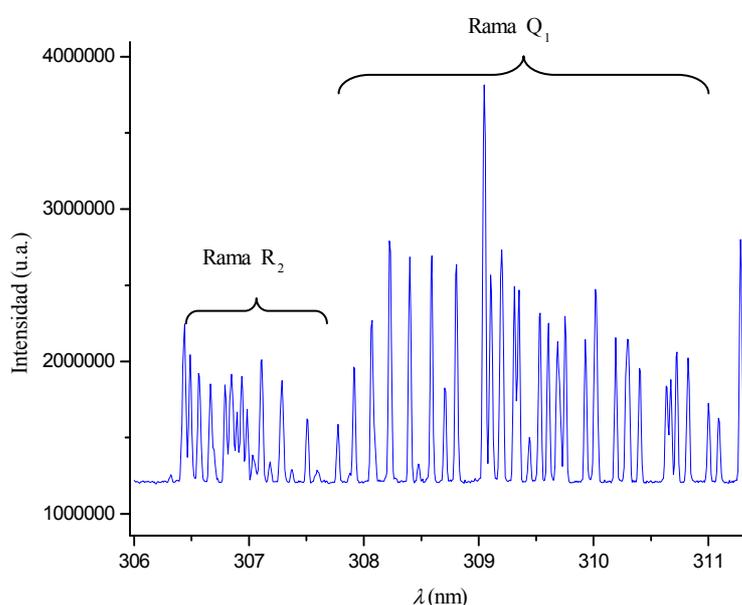


Figura 3.6 Banda molecular (0-0) de OH. Transición $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$.

Las líneas de la rama Q_1 del espectro rotacional de la especie OH utilizadas en este trabajo de Tesis para la medida de la temperatura del gas aparecen detalladas, junto a sus parámetros correspondientes, en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Transiciones de la banda OH empleadas para la diagnosis de T_g .

| J | λ (nm) | $E_{J'}$ (cm^{-1}) | A (10^9 s^{-1}) |
|-----|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 4 | 308.3 | 32779 | 3.37 |
| 5 | 308.5 | 32948 | 4.22 |
| 6 | 308.7 | 33150 | 5.06 |
| 8 | 309.2 | 33652 | 6.75 |
| 9 | 309.5 | 33952 | 7.58 |
| 10 | 309.9 | 34283 | 8.41 |
| 12 | 310.6 | 35039 | 1.01 |
| 13 | 311.0 | 35462 | 1.09 |

En la Figura 3.7 se puede observar un ejemplo de un *Diagrama de Boltzmann* para el cálculo de la temperatura del gas. El error en la determinación de esta temperatura es de aproximadamente el 10%.

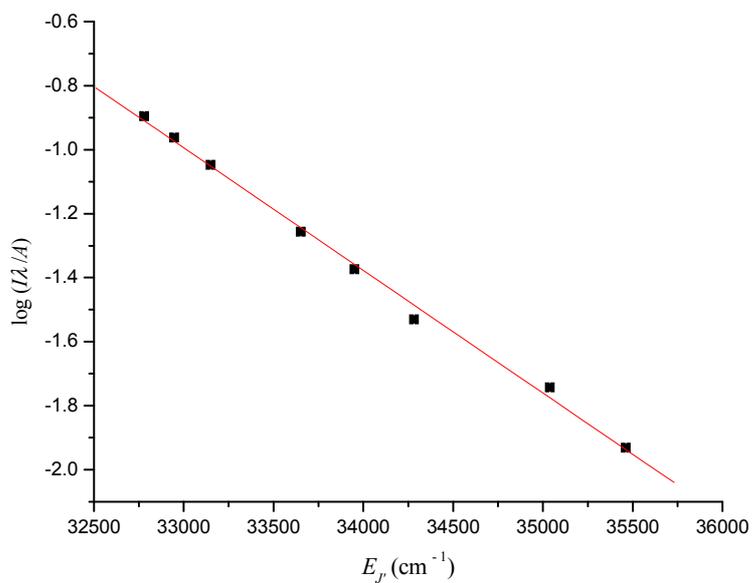


Figura 3.7 Diagrama de Boltzmann a partir de un espectro de rotación-vibración de la especie molecular OH para el cálculo de la temperatura del gas.

En la medida de la temperatura del gas también es posible utilizar el ensanchamiento de van der Waals de las líneas espectrales emitidas por los átomos que constituyen el gas de la descarga a partir de la expresión (3.21). Este procedimiento suele emplearse cuando la concentración de impurezas en el gas plasmógeno es muy pequeña y, como consecuencia, las intensidades de las bandas moleculares de las mismas son muy débiles, lo que induciría un elevado error en la medida de la temperatura del gas.

En el caso de un plasma de Ar generado a presión atmosférica, Christova *et al.* [48] realizaron un estudio sobre el ensanchamiento van der Waals de las líneas de ArI, con el objetivo de encontrar las más adecuadas para este propósito. De su estudio se dedujo que la línea espectral 603.2 nm presenta una anchura lorentziana debida, en su mayor parte, al ensanchamiento van der Waals. Por ello, dicha línea puede considerarse como útil para la medida de la temperatura del gas en plasmas en los que el Ar forma parte del gas plasmógeno.

3.4.5 Densidad electrónica

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

El método de diagnóstico de la densidad electrónica en un plasma se basa en la relación existente entre su valor y el ensanchamiento Stark de las líneas emitidas por la descarga. Con este objetivo, las líneas más habitualmente utilizadas son las correspondientes a la serie Balmer del hidrógeno (H_α , H_β , H_γ y H_δ) debido a que presentan un ensanchamiento Stark dominante frente a otros ensanchamientos. En plasmas que no son de hidrógeno, éste se considera existente en forma de trazas, ya sea como hidrógeno gaseoso o a partir de la ruptura de moléculas de agua.

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

En este trabajo de Tesis, el valor de la densidad electrónica del plasma se ha obtenido a partir del ensanchamiento Stark de la línea H_β (486.1 nm). En plasmas generados a presión atmosférica, el perfil experimental de una línea espectral puede aproximarse a una función Voigt; función que es convolución de una función gaussiana y una función lorentziana. Así, la anchura gaussiana del perfil se debe a la contribución de los ensanchamientos instrumental ($\Delta\lambda_I$) y Doppler ($\Delta\lambda_D$) y la anchura lorentziana a la contribución de los ensanchamiento Stark ($\Delta\lambda_S$) y de van der Waals ($\Delta\lambda_W$). Estas anchuras y ensanchamientos se encuentran relacionados entre sí a partir de las siguientes expresiones

$$\begin{aligned}\Delta\lambda_G^2 &= \Delta\lambda_I^2 + \Delta\lambda_D^2 \\ \Delta\lambda_L &= \Delta\lambda_S + \Delta\lambda_W\end{aligned}\tag{3.38}$$

Los valores de las anchuras lorentziana y gaussiana se obtuvieron por deconvolución del perfil experimental de la línea H_β , utilizando un software comercial basado en el algoritmo no lineal de Levenberg-Marquardt (mínimos cuadrados). Una vez obtenida la anchura lorentziana, se sustrajo de la misma utilizando la expresión (3.38) el ensanchamiento de van der Waals, calculado previamente a partir de la temperatura del gas (ecuación 3.21) y obteniéndose, así, el valor del ensanchamiento Stark de la línea. El valor de la densidad electrónica se dedujo a partir de las tablas que aparecen en la referencia [16], en las que se establece una relación entre n_e y $\Delta\lambda_S$ teniendo en cuenta la influencia de la dinámica iónica sobre el perfil espectral. El error estimado en la determinación de la densidad electrónica es de aproximadamente un 15%.

3.5 Conclusiones

En este capítulo se han presentado todos los aspectos relacionados con la utilización de la Espectroscopía de Emisión en la diagnosis del plasma, con el objetivo de obtener los valores de los parámetros característicos del plasma. De esta forma, se ha descrito el dispositivo óptico utilizado en el registro de la radiación emitida por el plasma y la calibración en intensidad del mismo, así como las diferentes causas de ensanchamiento de las líneas espectrales (natural, Doppler, Stark, van der Waals e instrumental), concluyendo que para la condición de presión considerada (presión atmosférica), el perfil experimental para cualquier línea puede aproximarse a una función Voigt, lo cual es la convolución de un perfil gaussiano (Doppler e instrumental) y un perfil lorentziano (Stark y van der Waals). Por último se han presentado los métodos experimentales utilizados en la determinación de las temperaturas y las densidades del plasma.

Bibliografía

- [1] B.H. Bransden and C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific and Technical, New York (1983)
- [2] P. Thorne, *Spectrophysics*, Cahpam and Hall (1998)
- [3] A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge (1971)
- [4] C. Pecker-Wimel, *Introduction à la spectroscopie des Plasmas*, Gordon and Breach, Paris (1967)
- [5] W.L. Wiese, *Plasma Diagnostics Techniques*, Ed. H. Huddlestone, S.L. Leonard, Academic Press, New York (1965)
- [6] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, MC Graw-Hill, New York (1964)
- [7] P. Kepple and H. R. Griem, *Improved Stark profile calculations for hydrogen lines halpha, hbeta, hgamma and hdelta*, Phys. Rev. 173 (1968) 317-325
- [8] H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York, (1974)
- [9] A. Scheeline and M. J. Zoellner, *Thomson scattering as a diagnostic of atmospheric-pressure discharges*, Appl. Spectrosc. 38 (1984) 245-258
- [10] M. Huang and G. M. Hieftje, *Thomson scattering from an ICP*, Spectrochim. Acta B 40 (1985) 1387-1400
- [11] C. R. Vidal, J. Cooper and E. W. Smith, *Hydrogen Stark broadening calculations with unified classical path theory*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 10 (1970) 1011-1063
- [12] C.R. Vidal, J. Cooper and E. W. Smith, *Hydrogen Stark-broadening tables*, Astrophysc. J. Suppl. Ser. 25 (1973) 37-135
- [13] A. Czernikowski and J. Chapelle, *Experimental-study of Stark-broadening of the Argon-I 430.01 nm line*, Acta Phyc. Pol. A 63 (1983) 67-75
- [14] U. Frisch and A. Brissaud, *Theory of Stark broadening .1. Soluble scalar model as a test*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 11 (1971) 1753-1766

- [15] J. Seidel, *Spectral line shape*, Vol. 3 (Berlin: Walter and de Gruyter) p.69
- [16] M. A. Gigoso and V. Cardeñoso, *New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 29 (1996) 4795-4838
- [17] J. M. Luque, M.C. Calzada and M. Sáez, *Experimental research into the influence of ion dynamics when measuring the electron density from the Stark broadening of the H-alpha and H-beta lines*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 36 (2003) 1573-1584
- [18] C. Yubero, M. D. Calzada and M. C. Garcia, *Using the Stark broadening of the H alpha, H beta and H gamma lines for the measurement of electron density and temperature in a plasma at atmospheric pressure*, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2004) 2249-2254
- [19] N. Konjevic, *Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines; Present status and applications*, Phys. Report 316 (1999) 339-401
- [20] C. Yubero, M.S. Dimitrijević, M.C. García and M.D. Calzada, *Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure*, Spectrochim. Acta B 62 (2007) 169-176
- [21] I. Santiago, *Caracterización espectroscópica de la configuración 3p54s en un plasma de argón generado por microondas a presión atmosférica*, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, 2004
- [22] W. Olchawa, R. Olchawa and B. Grabowski, *Stark broadening of hydrogen spectral lines with fine structure effects* European Physical Journal D 28 (2004) 119-124
- [23] C. Stehlé and N. Feautrier, *Stark broadening of the hydrogen H_α line at low densities: fine structure and spontaneous emission effects*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 18 (1985) 1297-1306
- [24] R. Pastor, M. Gigoso and M. González (2000) 6^a Reunión Nacional de Óptica, Medina del Campo (España) p.567
- [25] S. Günter and K. Könies, *Diagnostics of dense plasmas from the profile of hydrogen spectral lines in the presence of a magnetic field*, J. Quant. Radiat. Transfer. 62 (1999) 425-431

- [26] C. Yubero, *Calibración del sistema óptico de detección de radiación utilizado en espectroscopía de emisión*, Tesis de Licenciatura. Universidad de Córdoba, 2005
- [27] C. Yubero, M.C. García and M.D. Calzada, *Using halogen lamp to calibrate and optical system form UV-VIS radiation detection*, *Optica Applicata* 38 (2008) 353-363
- [28] J.L. Delcroix and A. Bers, *Physique des Plasmas*, Vol.1, Inter Editions and CNRS Editions (1994)
- [29] C.M. Ferreira, J. Loureiro and A. Ricard, *Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low-pressure argon positive column*, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 82-90
- [30] J. Berndt, U. Kotshage and H. Schlüter, *On the influence of metastable atoms on surface-wave produced helium plasmas*, *J. Phys.D: Appl.Phys.* 27 (1994) 1470-1479
- [31] P.S. Moussounda, P. Ranson and J. Mermet, *Spatially resolved spectroscopic diagnostics of an argon MIP produced by surface wave propagation (Surfatron)* *Spectrochim. Acta B* 40 (1985) 641-651
- [32] J. Jolly and M. Touzeau, *Measurement of metastable-state densities by self-absorption technique*, *J. Quant. Radiat. Transfer.* 15 (1975) 863-872
- [33] I. Santiago and M.D. Calzada, *Population measurement of the 3p(5)4s configuration levels in an argon microwave plasma at atmospheric pressure*, *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 725-733
- [34] R.D. Cowan and G.H. Dieke, *Self-absorption of spectrum lines*, *Rev. Mod. Phys.* 20 (1946) 418-455
- [35] M.D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero and A. Sola, *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 46-55
- [36] W.L. Wiese, M.W. Smith and M. Miles, *Atomic transitions probabilities*, (NSRDS, Washington DC, 1969) Vol. II
- [37] T. Fujimoto, *Kinetics of ionization-recombination of a plasma and population density of excited ions.II. Ionizing plasma*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 47 (1979) 273-281

- [38] T. Fujimoto and R.W. McWhirter, *Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy*, Phys. Rev. A 42 (1990) 6588-6601
- [39] J.B. Boffard, C.C. Lin and C.A. de Joseph, *Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics*, J. Phys. D: Appl.Phys. 37 (2004) R143-R161
- [40] J. Jonkers and J.A.M. van der Mullen, *The excitation temperature in (helium) plasmas*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 61 (1999) 703-709
- [41] G.J. Bastiaans and R.A. Mangold, *The calculation of electron density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra*, Spectrochim. Acta B 40 (1985) 885-892
- [42] A. Sola, M.D. Calzada and A. Gamero, *On the use of the nine-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge*, J. Phys.D: Appl. Phys. 28 (1995) 1099-1110
- [42] K. Muaroka, K. Uchino and M.D. Bowden, *Diagnostics of low-density glow discharge plasmas using Thomson scattering*, Plasma Phys. Contro. Fusion 40 (1998) 121-1239
- [44] H. Kempkens and J. Uhlenbush, *Scattering diagnostics of low-temperature plasmas (Rayleigh scattering, Thomson scattering, CARS)*, Plasma Sources Sci. Technol. 9 (2000) 492-506
- [45] M.J. van der Sande and J. M. van der Mullen, *Thomson scattering on a low pressure, inductively-coupled gas discharge lamp*, J. Phys.D: Appl. Phys. 35 (2002) 1381-1391
- [46] M.D. Calzada, A. Rodero, A. Sola and A. Gomero, *Excitation kinetics in an argon plasma column produced by a surface wave at atmospheric pressure*, J. Phys. Soc. Jpn 65 (1996) 948-954
- [47] T. Hasegawa and J.D. Winefordner, *Spatially resolved rotational and vibrational temperatures of a neutral nitrogen molecule in ICP*, Spectrochim. Acta B 42 (1987) 637-649
- [48] M. Christova, E. Castaños-Martinez, M.D. Calzada, Y. Kabouzi, J.M. Luque and M. Moisan, *Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, Appl. Spectrosc. 58 (2004) 1032-1037

Capítulo 4

Influencia del flujo de gas en la distribución axial de los parámetros característicos del plasma: temperaturas y densidades. Densidad lineal de potencia

En la primera parte de este capítulo se presentan los valores de los parámetros característicos del plasma en estudio y que han sido obtenidos mediante el uso de los métodos espectroscópicos descritos en el Capítulo 3. Dichos parámetros son la temperatura de excitación (T_{exc}), la temperatura del gas (T_g), la densidad electrónica (n_e), la densidad de población del estado fundamental (n_1) y la densidad de población de los estados excitados no metaestables (n_p). Posteriormente se introduce el concepto de densidad lineal de potencia (L), se obtienen experimentalmente sus valores y se relacionan éstos con los obtenidos para los diferentes parámetros del plasma

La medida de los parámetros mencionados se ha realizado a diferentes posiciones a lo largo de la columna de plasma (columna directa y columna inversa) lo que ha permitido obtener los perfiles axiales de los mismos. En la representación de estos perfiles se ha tenido en consideración una de las propiedades que caracteriza a los plasmas de onda de superficie: la equivalencia de las columnas de plasma cuando se observan desde su final, es decir, cuando el origen de la columna se sitúa en su final [1]. De esta forma, el origen $z = 0$ se localiza en este punto. Esta propiedad se basa en el hecho de que para un POS, la longitud de la columna de plasma se incrementa con la potencia aplicada. Si consideramos que para un valor de potencia aplicada el plasma alcanza una longitud l , cuando la potencia se incrementa de P_1 hasta $P_1 + \Delta P$, un nuevo segmento de plasma de longitud Δl es creado cerca de la *surfaguía*, de tal forma que la columna de plasma adquiere una longitud total de $l + \Delta l$. La columna de longitud l se traslada desde el gap del excitador sin ninguna modificación, dejando espacio a la creación de la columna adicional. De esta forma, los parámetros del plasma (temperaturas y densidades) mantienen su valor a una posición axial dada medida desde el final de las diferentes columnas [1]. Esta equivalencia fue experimentalmente observada por Calzada *et al.* [2] y Jasiňsky *et al.* [3] para este tipo de plasma a presión atmosférica utilizando Ar como gas plasmógeno y por Sainz [4] para plasmas de Ne.

Como consecuencia de ello, la toma de espectros a diferentes posiciones a lo largo de la columna de plasma no se hizo desplazando la fibra óptica a lo largo de la

misma, sino que se utilizó la propiedad especial del POS, descrita en el párrafo anterior. De esta forma, la fibra se colocó en una posición fija a 2 cm del gap de la *surfaguía* y las diferentes posiciones se lograron al modificar la longitud del plasma con la potencia aplicada. Los resultados que se presentan corresponden a dos flujos de gas, 0.25 y 1.00 L/min, por las razones ya expuestas en el Capítulo 2.

4.1 Temperatura de excitación

Tal y como se expuso en el Capítulo 3, la representación de $\log(I\lambda/g_p A_{pq})$ frente a la energía de excitación (E_{exc}) del nivel superior de la transición correspondiente, para las distintas líneas espectrales registradas, se conoce con el nombre de *Diagrama de Boltzmann* (ec. 3.34).

En nuestro caso, para el plasma de Ar, se utilizó un gran número de líneas espectrales cuyos datos figuran en la Tabla 3.2, abarcando un dominio de aproximadamente 400 nm, lo que equivale a un amplio intervalo de energía de excitación. A partir de la pendiente a la que da lugar la dependencia lineal de $\log(I\lambda/g_p A_{pq})$ con E_{exc} para los niveles superiores del Ar ($E_{exc} > 110000 \text{ cm}^{-1}$) se obtiene un valor de temperatura de excitación. Para plasmas de este tipo y a presión atmosférica, esta temperatura de excitación se identifica con el valor de la temperatura electrónica [2,5].

La intensidad introducida en la ecuación (3.34) es igual al valor medio de la intensidad obtenida a partir de tres espectros registrados de forma consecutiva; intensidades que corresponden al área bajo el perfil de la línea y corregida mediante la aplicación de la respuesta del sistema óptico utilizado. En la Figura 3.5 se muestra un ejemplo de *Diagrama de Boltzmann*.

La indeterminación experimental de T_{exc} se ha calculado a partir del error de la pendiente de la cual se extrajo su valor y se sitúa en torno al 10 %. El error de cada punto debido a la aproximación al ajuste no excede en ningún caso de 0.23, mostrándonos que dichos puntos están todos comprendidos dentro de la recta cuya pendiente hemos utilizado para el cálculo de T_{exc} .

En la Figura 4.1 aparecen representados los valores de T_{exc} obtenidos a diferentes posiciones z a lo largo de la columna directa para los dos flujos considerados y en la Figura 4.2 los valores de T_{exc} pero para el caso de la columna inversa. En dichas figuras se observa como la variación de T_{exc} a lo largo de la columna de plasma es lineal con la posición y como la temperatura aumenta su valor en dirección hacia el dispositivo acoplador de energía (*surfaguía*) independientemente del valor del flujo, lo que es característico de un plasma de onda de superficie a presión atmosférica. También se

observa como tanto en la CD como en la CI el valor de la temperatura decrece cuando el flujo se incrementa, aunque el gradiente del perfil axial puede considerarse prácticamente el mismo para ambos flujos.

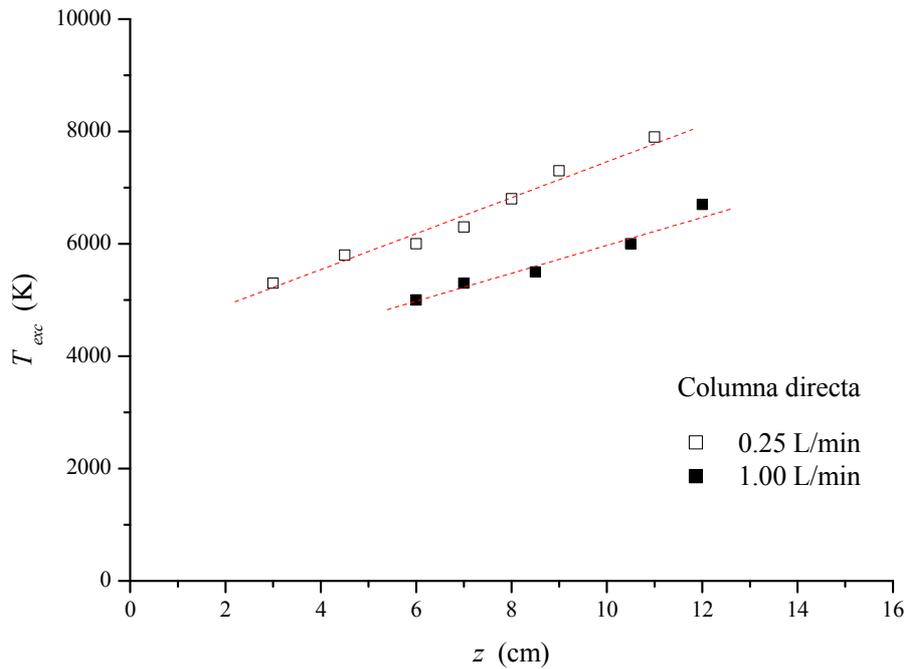


Figura 4.1 Variación axial de T_{exc} en *columna directa* en función del flujo.

Una comparación entre los perfiles axiales de T_{exc} encontrados para ambas columnas directa e inversa a un mismo flujo nos puede mostrar la influencia del sentido de éste respecto del sentido de propagación de la onda de superficie sobre el valor de dicha temperatura. En las Figuras 4.3 y 4.4 se realizan dichas comparaciones, observándose en ambas que el gradiente es el mismo independientemente del sentido del flujo. Además, dentro del margen de error considerado (10%), aunque la diferencia entre el valor de la temperatura de excitación para la columna directa e inversa es muy pequeño para ambos flujos, la tendencia es a disminuir su valor con el aumento del flujo.

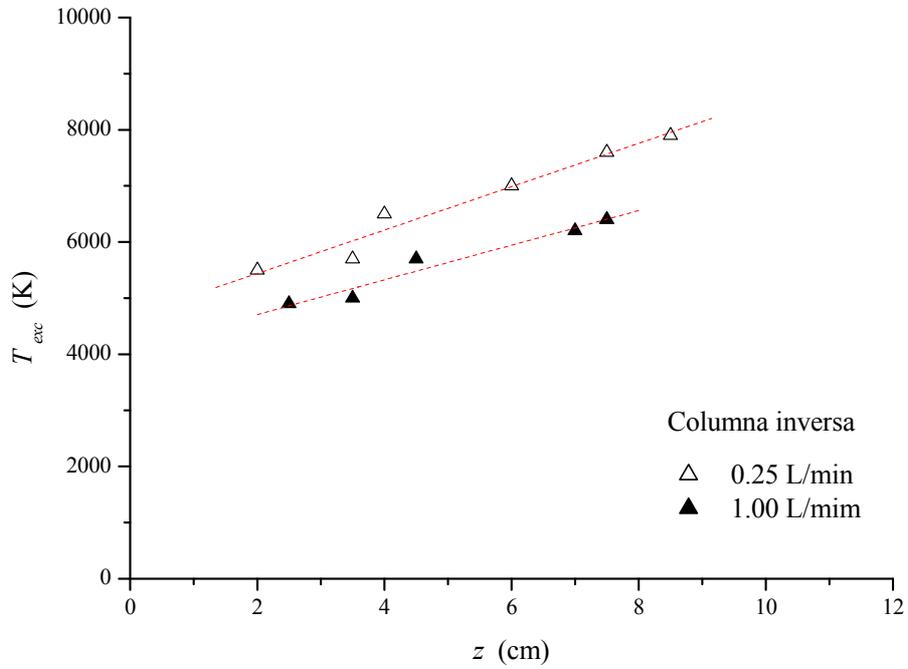


Figura 4.2 Variación axial de T_{exc} en *columna inversa* en función del flujo.

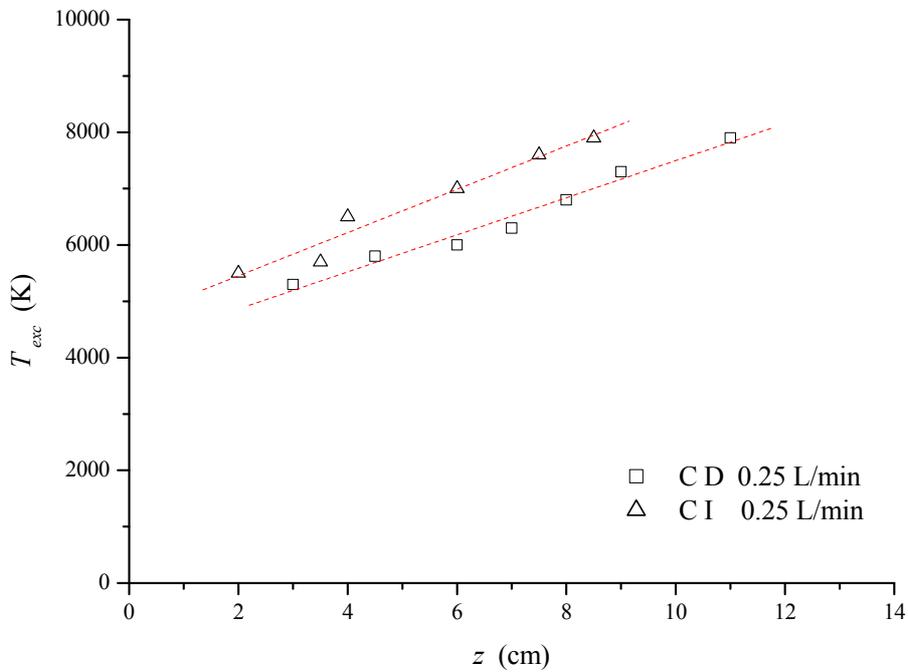


Figura 4.3 Variación axial de T_{exc} . Comparación de las *columnas directa e inversa* para un flujo de 0.25 L/min.

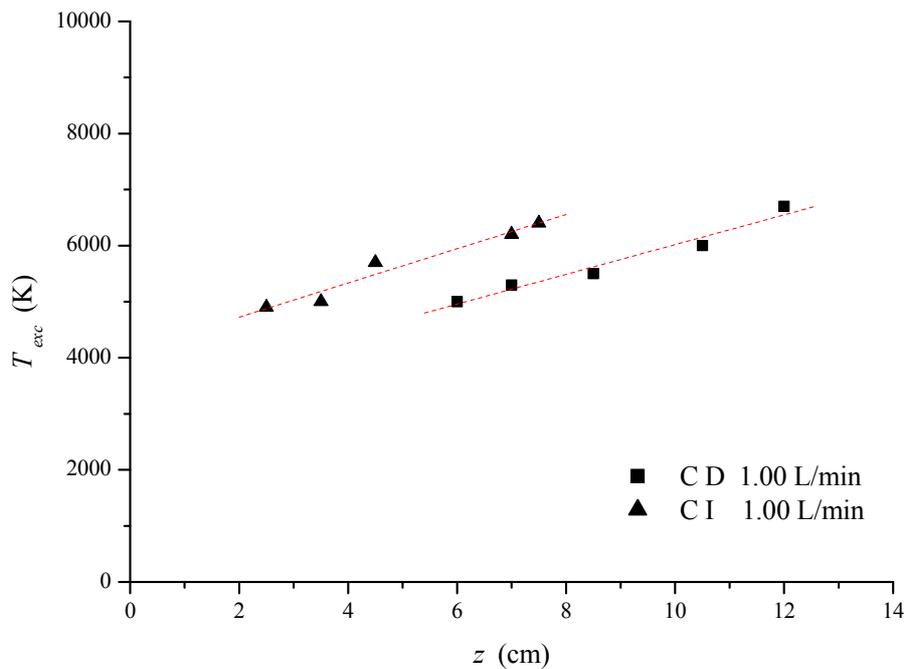


Figura 4.4 Variación axial de T_{exc} . Comparación de las *columnas directa e inversa* para un flujo de 1.00 L/min

Para observar la variación de la temperatura de excitación a lo largo de toda la columna de plasma se ha considerado una representación en la que el eje de abscisas corresponde al valor $l-z$, donde l es la longitud total de la columna de plasma y z la posición medida desde el final de la columna, la cual es considerado como $z = 0$. En este caso, $l-z = 0$ corresponde a la posición de la *surfaguía*, los valores positivos de $l-z$ a posiciones a lo largo de la columna directa y los valores negativos de $l-z$ a posiciones a lo largo de la columna inversa. En la Figura 4.5 aparecen representados los perfiles de T_{exc} para la columna completa de plasma a flujos de 0.25 y 1.00 L/min. Puede observarse como el perfil de la variación de T_{exc} a lo largo de la columna de plasma es independiente del flujo utilizado para la creación de la descarga; si bien se observa que al aumentar el flujo, la temperatura de excitación disminuye ligeramente su valor tanto en la columna directa como en la columna inversa.

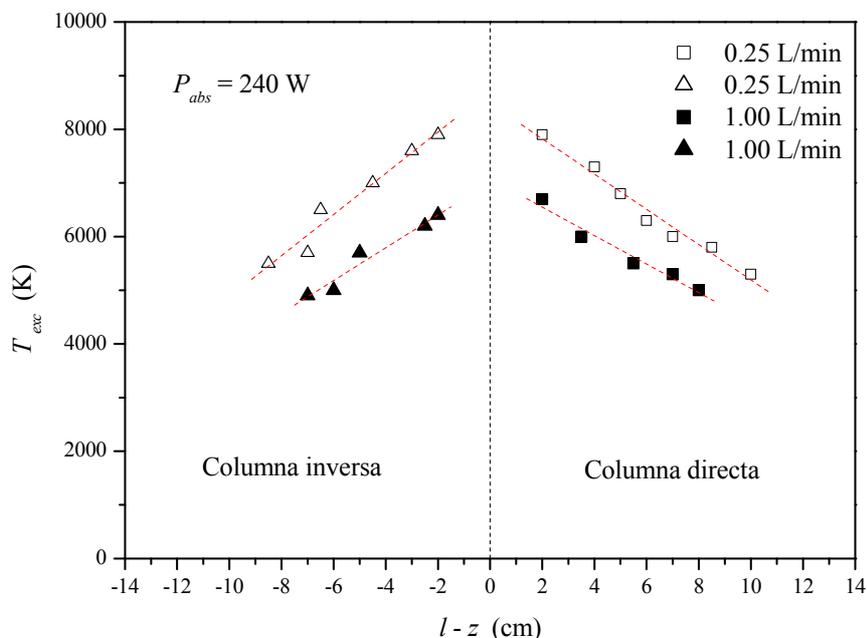


Figura 4.5 Variación axial de la temperatura de excitación en función del flujo.

4.2 Temperatura del gas

El método para la medida de la temperatura del gas aparece descrito en el Capítulo 3. La Figura 4.6 es un ejemplo de la representación obtenida a partir de la ecuación (3.37) para las líneas espectrales de la banda correspondiente a la especie molecular OH detectada en las columnas de plasma estudiadas.

La Figura 4.7 muestra los perfiles axiales de la temperatura del gas para la columna directa en plasmas generados a 0.25 y 1.00 L/min, observando que un incremento del flujo tiende a hacer que la temperatura disminuya ligeramente su valor. Además, la dependencia de T_g con la posición (z) no es lineal como en el caso de la temperatura de excitación ajustándose a una función matemática de expresión

$$T_g(z) = a_T - b_T \ln(z+1) \quad (4.1)$$

donde a_T y b_T son constantes que toman valores diferentes dependiendo del flujo. De esta forma, para 0.25 L/min dichos valores corresponde a 1320 y 130, respectivamente; siendo estos valores 900 y 200 para el flujo de 1.00 L/min.

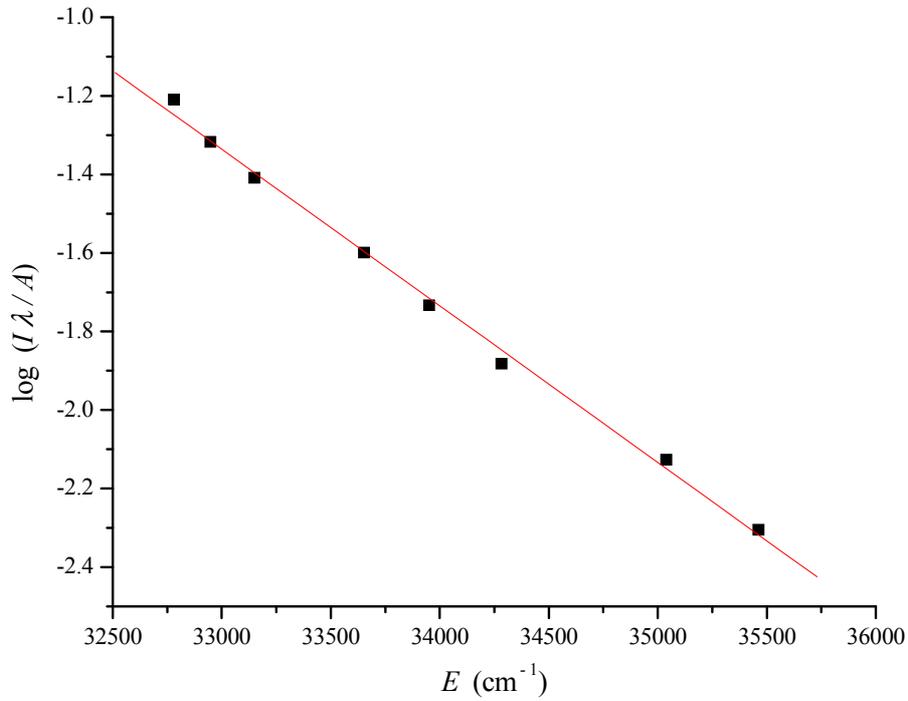


Figura 4.6 Boltzmann Plot en *columna directa* para un flujo de 1.00 L/min, $P_{abs} = 300$ W y posición axial $z = 15.5$ cm respecto del final de la columna de plasma.

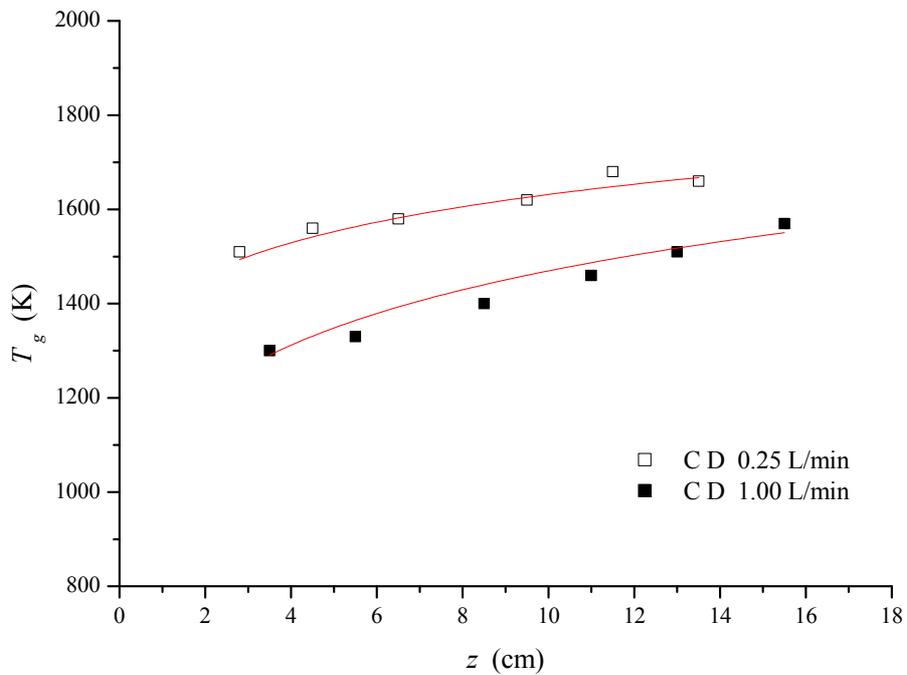


Figura 4.7 Variación axial de T_g en la *columna directa* en función del flujo. Comparación con las funciones analíticas elegidas.

Un estudio similar fue realizado por Daviaud [6] para un plasma de He generado mediante una *surfaguía* a presión reducida. El resultado de este estudio mostró que la variación axial de la temperatura del gas se ajustaba al mismo tipo de función analítica que el encontrado en nuestro estudio. De ahí que se deduzca que la temperatura del gas presenta el mismo comportamiento en la columna directa independientemente de la presión a la que se genera el plasma.

Para la columna inversa, la Figura 4.8 nos muestra la variación axial de la temperatura del gas para los dos flujos de gas considerados. En dicha figura se observa un mayor gradiente en comparación con el encontrado en la columna directa. Si además, comparamos estos gradientes para los dos flujos, observamos que para el caso de 1.00 L/min la diferencia de temperatura entre las posiciones extremas de la columna es superior para este flujo que para 0.25 L/min, lo que se traduce en un mayor gradiente. Ajustando los valores experimentales a una función matemática se obtiene el mismo tipo de expresión que el encontrado para la columna directa con valores de 1100 y 230 para a_T y b_T , respectivamente, y para un flujo de 0.25 L/min, siendo estos 550 y 360 para el flujo de 1.00 L/min. Este resultado nos indica que el comportamiento de T_g a lo largo de la columna de plasma (directa e inversa) es el mismo, independientemente del flujo.

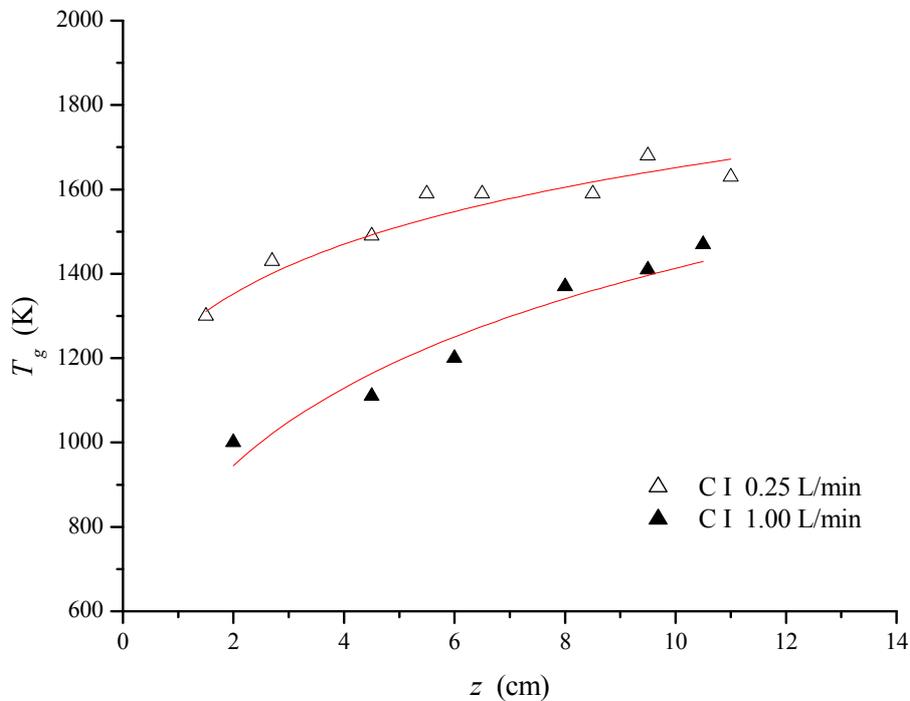


Figura 4.8 Variación axial de T_g en la *columna directa* en función del flujo. Comparación con las funciones analíticas elegidas.

Una comparación entre los perfiles axiales de la temperatura del gas para las columnas directa e inversa a un mismo flujo se presenta en la Figura 4.9 para 0.25 L/min y Figura 4.10 para 1.00 L/min. Para el menor flujo no se aprecia una diferencia del valor de la temperatura del gas para las columnas directa e inversa dentro del margen de error encontrado (10%). Sin embargo, para 1.00 L/min el gradiente de T_g es mayor en la columna inversa, lo que da lugar a una caída más rápida de la temperatura hacia el final de la columna.

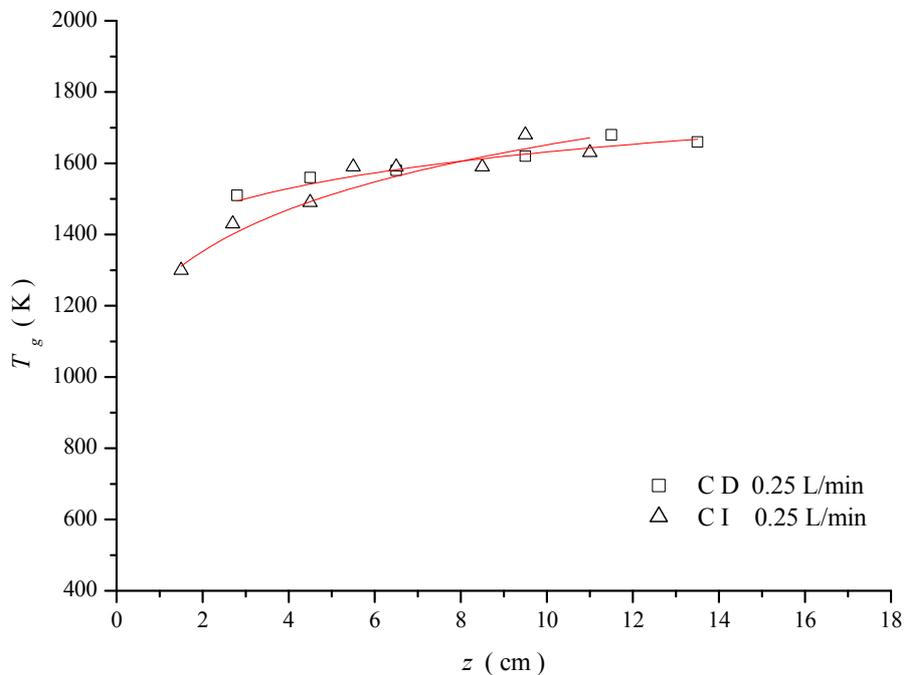


Figura 4.9 Variación axial de la temperatura del gas. Comparación de las *columnas directa e inversa* para un flujo de 0.25 L/min.

En la Figura 4.11 aparece representada la distribución axial de la temperatura del gas a lo largo de toda la columna de plasma a los flujos de gas considerados. Se observa como la T_g presenta un mismo gradiente para las columnas directa e inversa en el caso de 0.25 L/min, siendo dicho gradiente de aproximadamente un 10%. Para el flujo de 1.00 L/min, este gradiente del 10% se mantiene constante para la columna directa, siendo de aproximadamente de un 30% para la columna inversa. Podemos concluir que para un flujo de 0.25 L/min, dentro del margen de error, la temperatura del gas a lo largo de la columna directa y de la columna inversa son casi coincidentes. Un aumento del flujo, sin embargo, supone una disminución más rápida de T_g hacia el final de la columna, marcando una diferencia para el valor de esta temperatura entre la columna directa y la columna inversa.

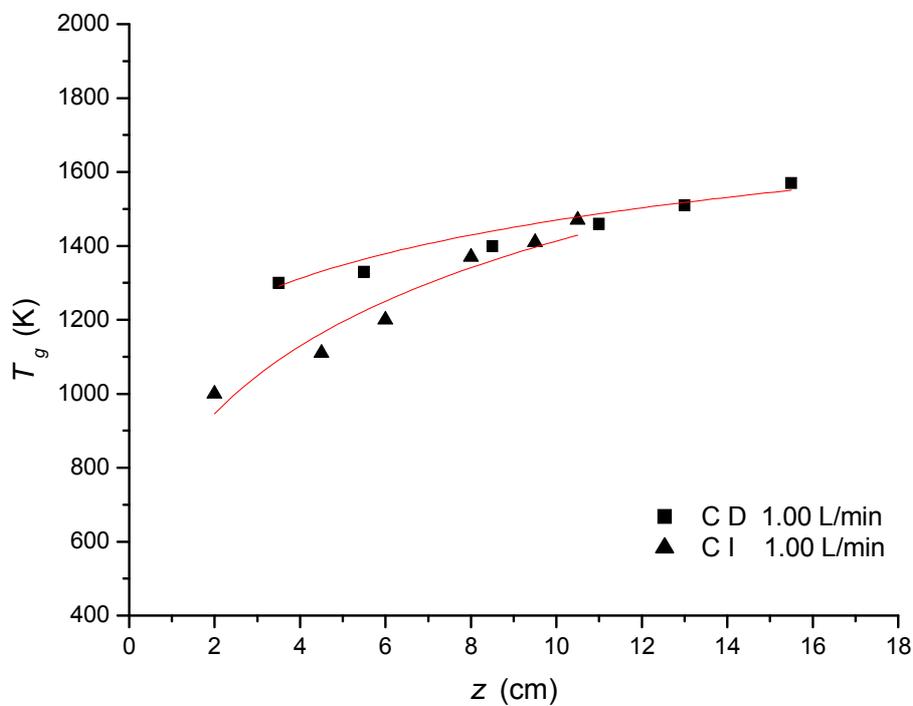


Figura 4.10 Variación axial de la temperatura del gas. Comparación de las *columnas directa e inversa* para un flujo de 1.00 L/min.

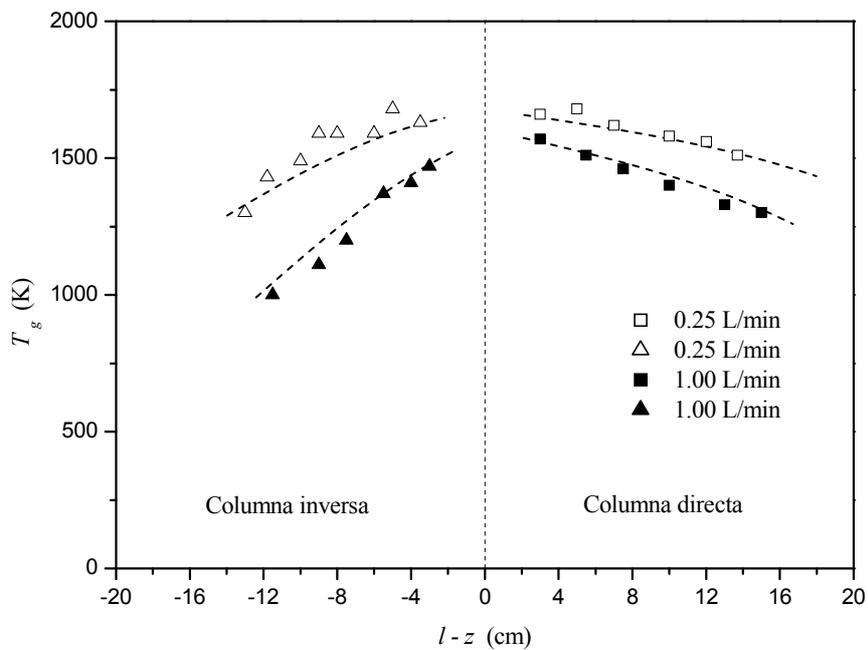


Figura 4.11 Distribución axial de la temperatura del gas a lo largo de la columna de plasma para distintos flujos.

Temperatura del gas a flujos superiores a 1.00 L/min

La temperatura del gas se ha determinado también para flujos superiores a 1.00 L/min en el caso de la columna directa. Dicha determinación se ha realizado a partir del ensanchamiento de van der Waals ($\Delta\lambda_w$) de la línea 603.2 nm del ArI, utilizando la expresión (3.21) que relaciona ambos parámetros. La elección de esta línea se debió a que el estudio realizado por Christova *et al.* [7] mostró que, para un plasma de este tipo, el ensanchamiento Lorentziano de la línea mencionada a lo largo de la columna de plasma se debía, fundamentalmente, al ensanchamiento de van der Waals.

Para la medida de T_g el plasma se creó utilizando una potencia de 150 W y colocando la fibra óptica a 2 cm del gap en la columna directa. Los resultados se presentan en la Figura 4.12. Si observamos esta figura, el comportamiento de T_g con con el flujo recuerda al de la longitud de la columna de plasma con éste (Figura 2.4). Situando en una misma gráfica los valores de T_g y l en función del flujo de gas (Figura 4.13) observamos que, exceptuando en la Región I en la que la columna de plasma experimenta un desplazamiento en la dirección de salida del gas, la longitud del plasma y la temperatura del gas presentan un mismo comportamiento.

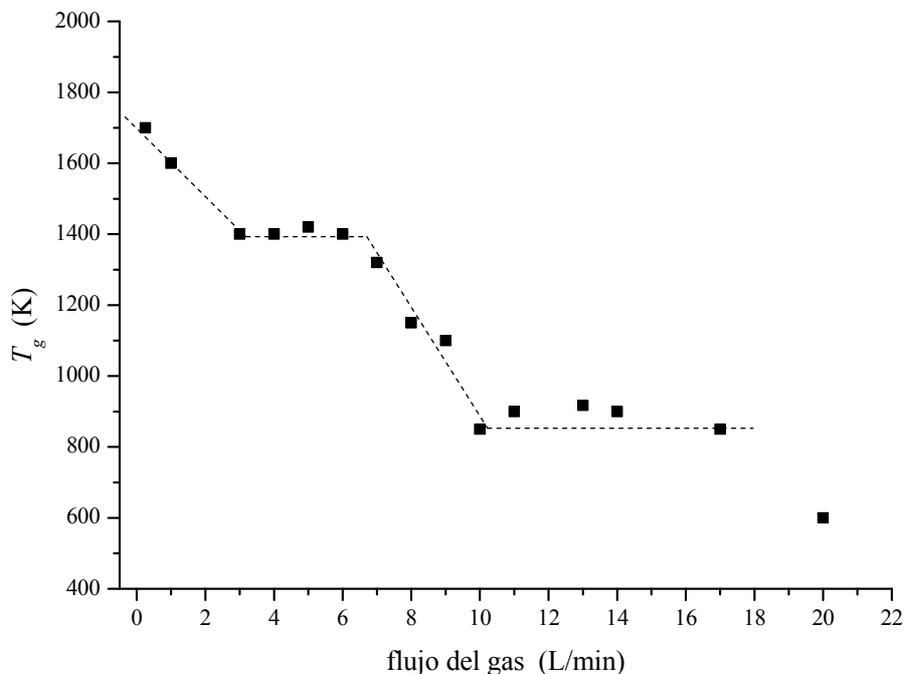


Figura 4.12 T_g en función del flujo del gas en la *columna directa*.

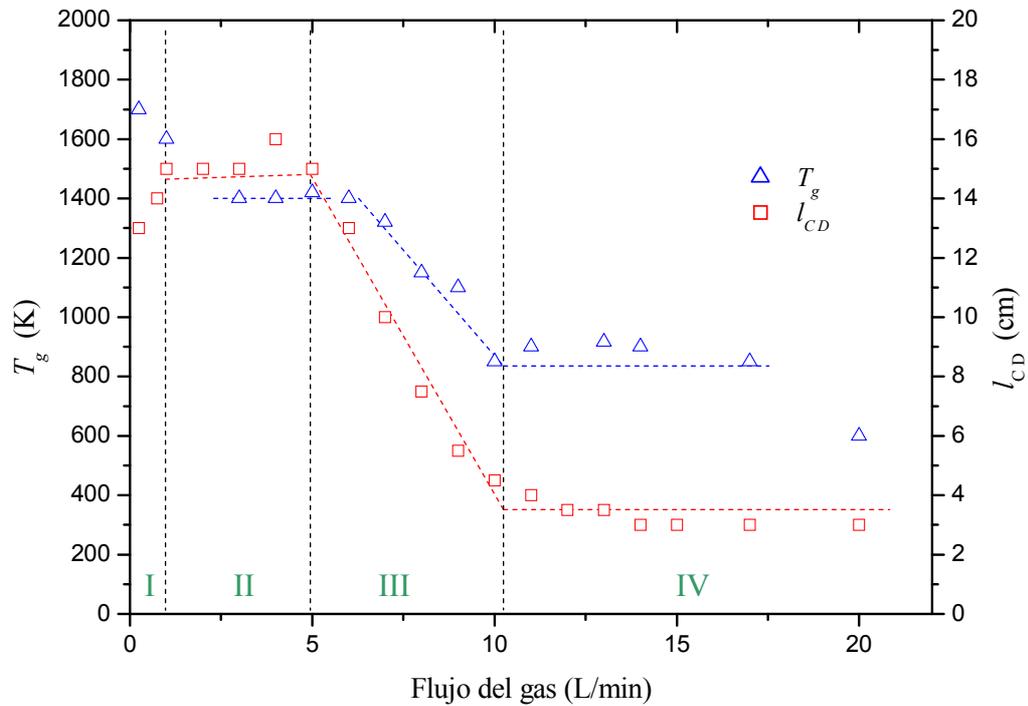


Figura 4.13 Representación de la longitud y la T_g de la CD para distintos flujos.

La temperatura del gas es una medida de la energía de las partículas pesadas de la descarga y estas obtienen su energía, fundamentalmente, a partir de las colisiones con los electrones de la descarga. Debido a la diferencia de masa entre los electrones y las partículas pesadas, dichas colisiones no son muy efectivas por lo que la energía que adquieren las partículas pesadas es pequeña, existiendo una importante diferencia entre la temperatura de los electrones (temperatura electrónica) y la temperatura del gas [2]. Por otra parte, tal y como ya expusimos en el Capítulo 2, los procesos colisionales también vienen regidos por sus tasas de reacción, de forma que la influencia del tiempo de residencia de las partículas, así como el régimen (laminar o turbulento) de circulación del flujo en la efectividad de dichos procesos no puede despreciarse.

Observando la Figura 4.13 podemos ver como en la Región II, la temperatura del gas y la longitud de la columna directa permanecen constantes. En dicha región, el régimen de circulación del gas es laminar y un aumento del flujo (disminución del tiempo de residencia) no parece alterar los procesos colisionales de intercambio de energía entre los electrones y las partículas pesadas de la descarga. En la Región III, el aumento de las turbulencias del flujo influye de manera significativa lo que da lugar a

una disminución importante de la temperatura del gas. Para la Región IV, la longitud de la columna directa es prácticamente constante, así como la temperatura del gas. Estos resultados parecen indicar un cambio en la cinética interna de la descarga en cuanto al intercambio de energía entre los electrones y las partículas pesadas de la descarga disminuyendo su efectividad en aquella zona en la que existe una transición entre el régimen laminar y turbulento del gas plasmógeno.

4.3 Densidad electrónica

La densidad electrónica se ha determinado a partir del ensanchamiento Stark de la línea H_{β} del hidrógeno (486.1 nm) tal y como se describe en el Capítulo 3. Para la medida del ensanchamiento Stark de la línea se registraron tres espectros de forma consecutiva, siendo la dispersión asociada al valor de la densidad electrónica de aproximadamente un 10%.

En la Figura 4.14 aparecen representados los valores de la densidad electrónica a lo largo de la columna directa para 0.25 y 1.00 L/min y en la Figura 4.15 para la columna inversa. Para ambas columnas y flujos se obtiene un crecimiento de la densidad electrónica en dirección al excitador, mostrando un perfil lineal con la posición. También puede observarse como el valor de la densidad electrónica es ligeramente superior en el caso del flujo de 0.25 L/min; resultados similares a los existentes en la literatura para plasmas del mismo tipo y en condiciones experimentales similares a las utilizadas en esta investigación [2,8-9].

Si comparamos los perfiles axiales de la densidad electrónica para las columnas directa e inversa y los flujos considerados, observamos que para el caso de 0.25 L/min (Figura 4.16) y siendo el error de un 10%, los valores de n_e en ambas columnas pueden considerarse iguales, así como también el gradiente de los perfiles. Pero para un flujo de 1.00 L/min no sucede lo mismo, siendo superior el valor de la densidad electrónica en la columna inversa (Figura 4.17).

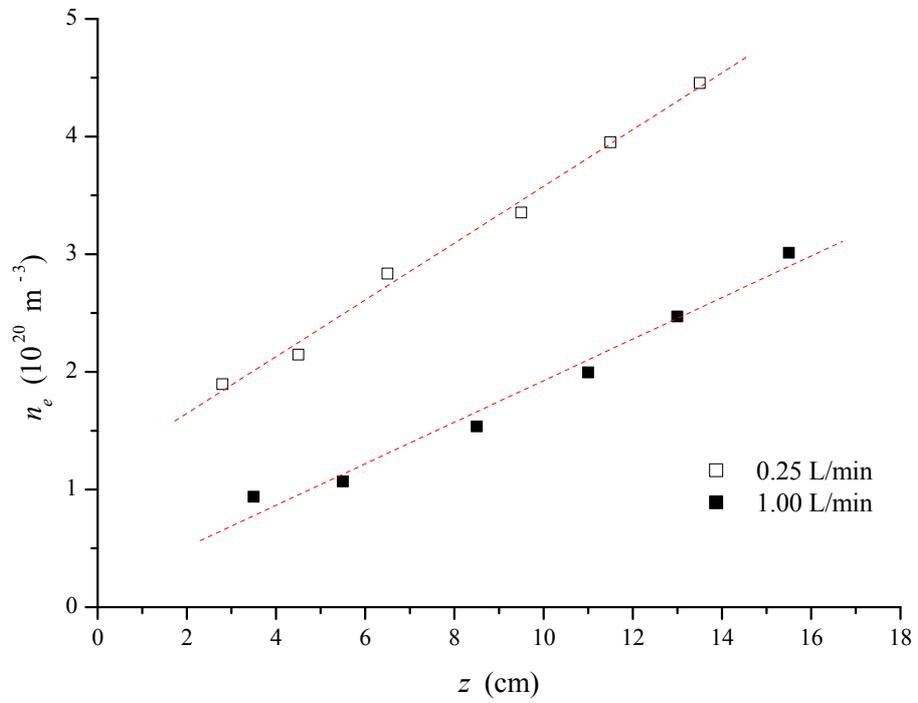


Figura 4.14 Variación axial de n_e en la *columna directa* en función del flujo.

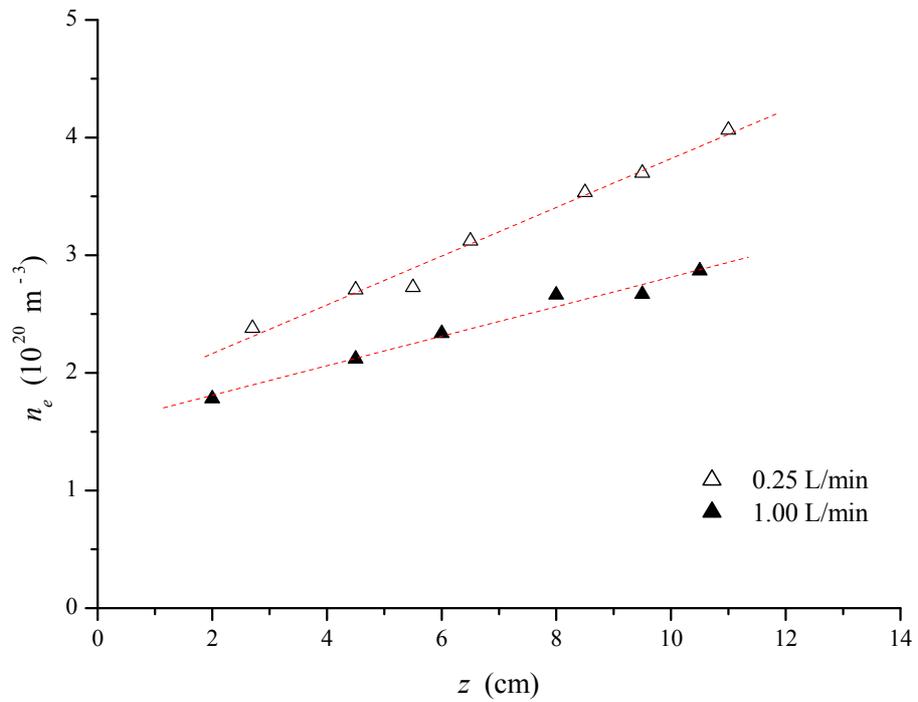


Figura 4.15 Variación axial de n_e en la *columna inversa* en función del flujo.

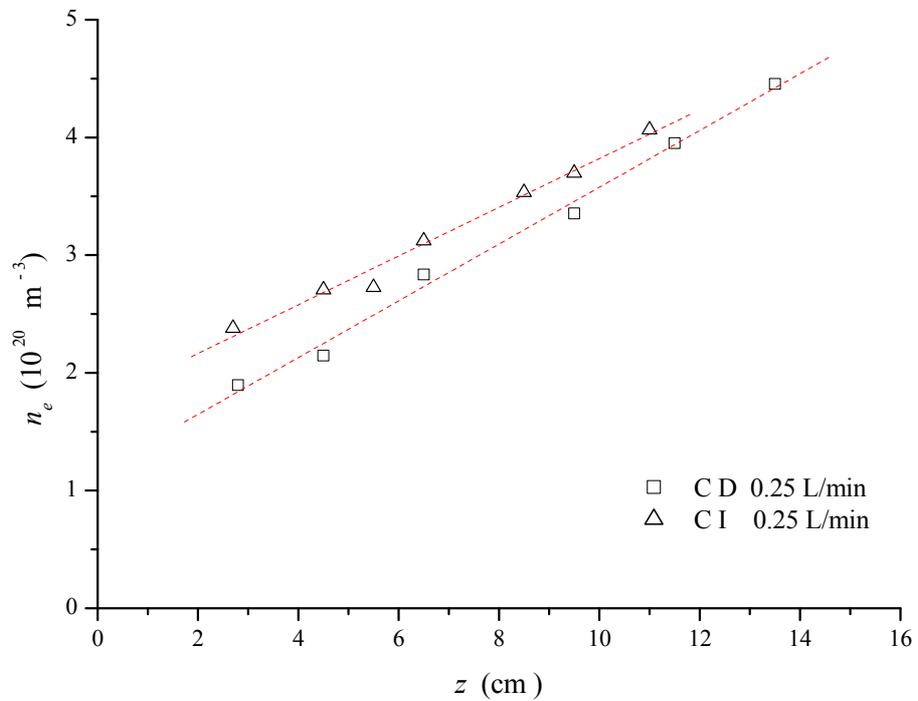


Figura 4.16 Variación axial de n_e . Comparación de las *columnas directa e inversa* a 0.25 L/min.

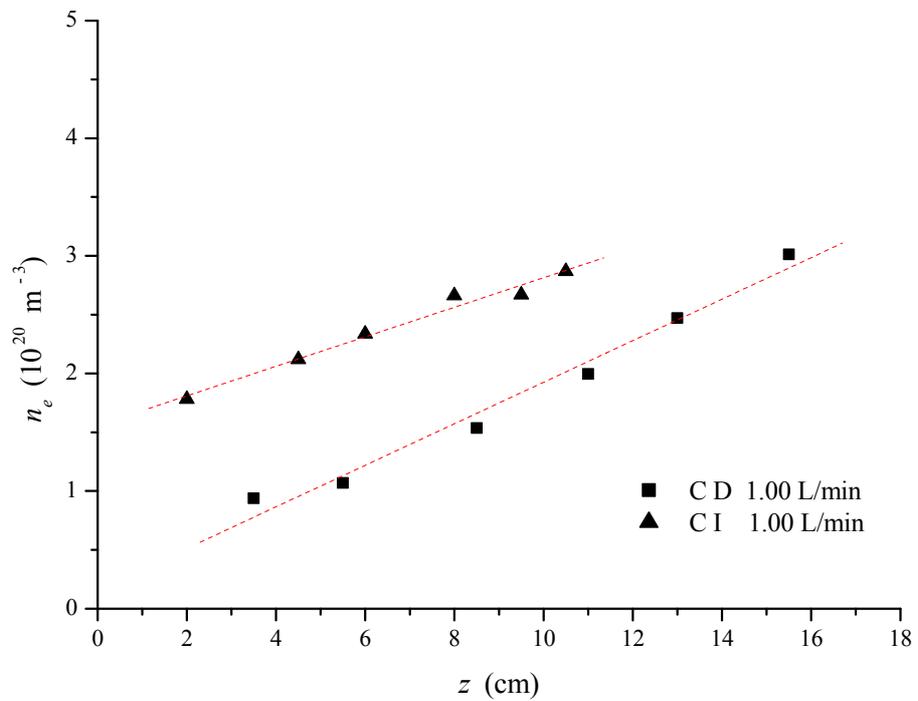


Figura 4.17 Variación axial de n_e . Comparación de las *columnas directa e inversa* a 1.00 L/min.

Para analizar la variación axial de la densidad electrónica a lo largo de toda la columna de plasma, los resultados presentados hasta el momento se sitúan en una misma gráfica (Figura 4.18). Para 0.25 L/min, el perfil de n_e puede considerarse prácticamente simétrico a un lado y otro del gap del excitador, lo que no sucede para el flujo de 1.00 L/min; en este caso existe un desplazamiento de la columna total hacia la salida del gas lo que da lugar a que la columna inversa presente una longitud menor a la de la columna directa (Capítulo 2).

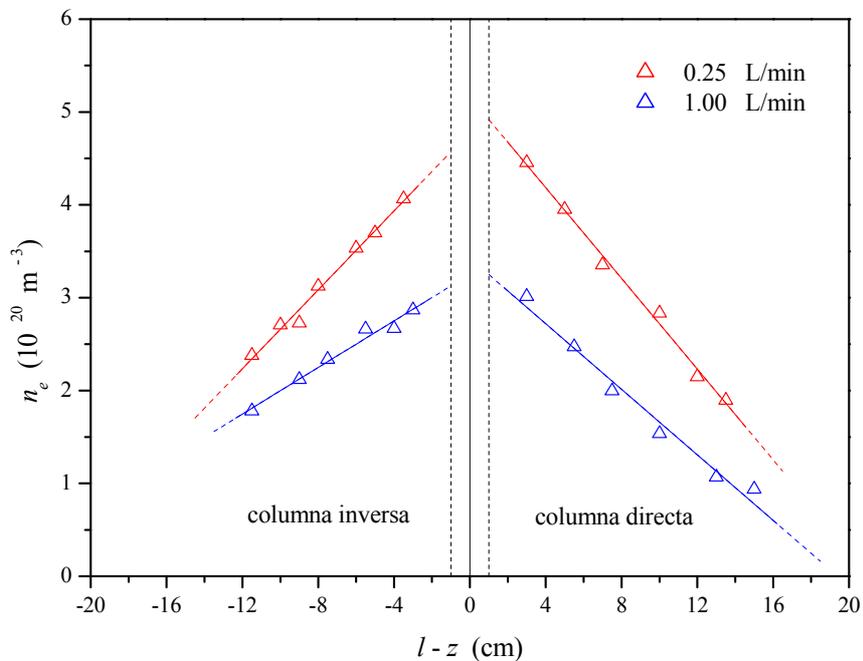


Figura 4.18 Distribución axial de n_e a lo largo de la columna de plasma a distintos flujos.

En este tipo de plasmas, en el que la columna se extiende a ambos lados del excitador, es importante no sólo conocer los perfiles axiales de la densidad electrónica, sino también cual es el número de electrones creados, debido a que el diseño del excitador fue realizado de tal forma que la mitad de la potencia total aplicada se reparte por igual a ambos lados del mismo para crear las columnas directa e inversa. En plasmas a presión reducida y en aquellos generados a presión atmosférica a flujos inferiores a 0.50 L/min, las longitudes de ambas columnas son iguales y los perfiles de densidad electrónica también, por lo que puede asegurarse que, en este caso, el número de electrones creados es el mismo en las columnas directa e inversa.

Como hemos visto en el Capítulo 2, para flujos iguales o superiores a 0.50 L/min, las longitudes de las columnas directa e inversa son diferentes y a medida que aumenta el flujo, esta diferencia se incrementa. Por otra parte, el número de electrones a un lado y otro del excitador está directamente relacionado con la potencia absorbida en cada columna.

En este trabajo, se ha calculado el número de electrones (N_e) en las columnas directa e inversa para los flujos de gas considerados hasta ahora (0.25 y 1.00 L/min) y una potencia aplicada de 300 W. Las longitudes de la columna total, columna directa e inversa vienen dadas en las Figuras 2.12 y 2.13. El cálculo del número de electrones para cada columna se ha realizado a partir de los perfiles de la densidad electrónica dados en la Figura 4.18 integrando la densidad electrónica bajo su perfil axial, para lo cual se ha considerado que el plasma se extiende hasta la paredes del tubo de descarga y que la contracción radial de la descarga es despreciable. Esta consideración da lugar a una sobreestimación del número de electrones pero permite establecer una comparación entre los valores obtenidos para las columnas directa e inversa.

En la Tabla 4.1, se muestran los resultados obtenidos en el cálculo del número de electrones creados en las columnas directa e inversa, observando como dicho número es el mismo a un lado y otro del excitador, tanto a 0.25 L/min, lo que era de esperar, como a 1.00 L/min, en el que la columna inversa presenta una longitud inferior respecto de la columna directa.

Tabla 4.1 Número de electrones calculados, para la columna directa e inversa a distintos flujos, a partir de los perfiles axiales de la densidad electrónica (Figura 4.18).

| $N_e (10^{14})$ | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| Flujo | Columna directa | Columna inversa | Total |
| 0.25 L/min | 0.90 | 0.84 | 1.74 |
| 1.00 L/min | 0.58 | 0.57 | 1.16 |

De los resultados obtenidos se concluye, por una parte, que la potencia total suministrada al plasma se reparte por igual a ambos lados del excitador aunque se

observe una disminución de la longitud de la columna inversa. Por otra, el hecho de que el número de electrones sea algo inferior para 1.00 L/min nos indica que, también, al igual que en la temperatura del gas, la disminución del tiempo de residencia de los átomos de Ar con el aumento del flujo reduce el número de procesos de ionización, lo que se traduce en un número menor de electrones creados.

4.4 Densidad de población del estado fundamental y de estados excitados no metaestables del Ar

4.4.1 Densidad de población del estado fundamental

La densidad de población del estado fundamental (n_1) se ha calculado a partir de la ley de los gases (ec. 3.29), utilizando la temperatura del gas obtenida experimentalmente (Sección 4.2) y siendo la presión igual a la presión atmosférica. Los flujos considerados han sido 0.25 y 1.00 L/min y el error estimado en la medida de dicha densidad es de aproximadamente un 10%.

Para la columna directa a 0.25 l/min, los perfiles axiales de n_1 aparecen recogidos en la Figura 4.19. Puede observarse, como la distribución axial de la densidad de población del estado fundamental en la columna directa es similar a la de la columna inversa, salvo una pequeña variación al final de la columna inversa, en la que el valor de n_1 es ligeramente superior. Al aumentar el flujo (Figura 4.20), para la columna inversa, se observa una tendencia más a cusada a aumentar el valor de n_1 hacia el final de la columna. La misma tendencia fue encontrada por Daviaud [6] en su estudio sobre una columna de He a presión reducida y a diferentes flujos de gas plasmógeno.

En la Figura 4.21 se representan, para su comparación, los valores de n_1 para toda la columna de plasma a los dos flujos considerados. Se observa claramente, como la mayor diferencia, tanto en el valor de n_1 como en el gradiente axial corresponde a la columna inversa, de forma que para 1.00 L/min, el valor es superior así como su gradiente respecto de la columna de 0.25 L/min. Podemos concluir que, dentro del margen de error, los valores de la densidad de población del nivel fundamental a lo largo de la columna inversa dependen del flujo, a consecuencia del mayor gradiente que presenta la temperatura del gas en dicha columna (Figura 4.11).

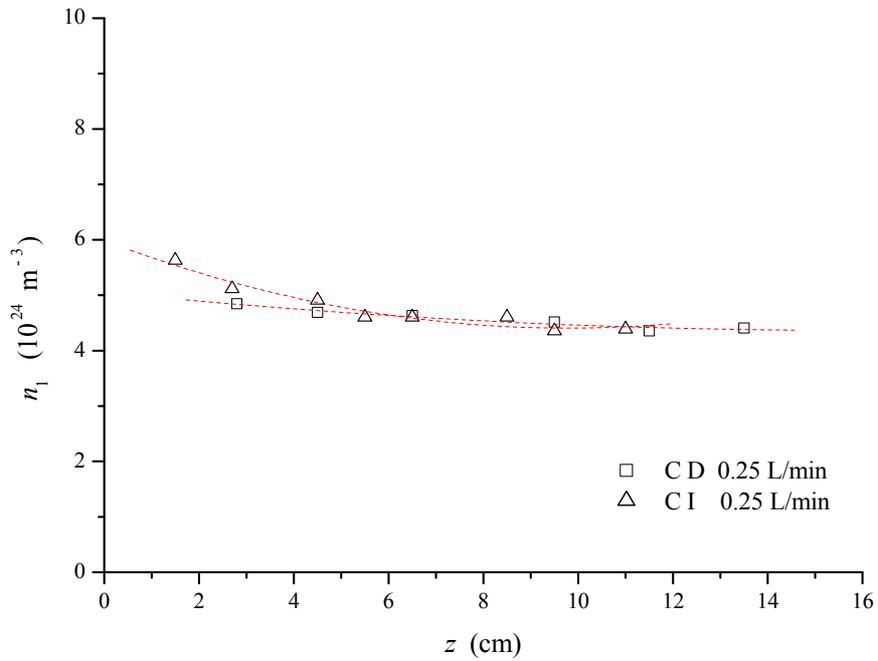


Figura 4.19 Variación axial de la densidad de población del estado fundamental, en *columnas directa e inversa*, para un flujo de 0.25 L/min.

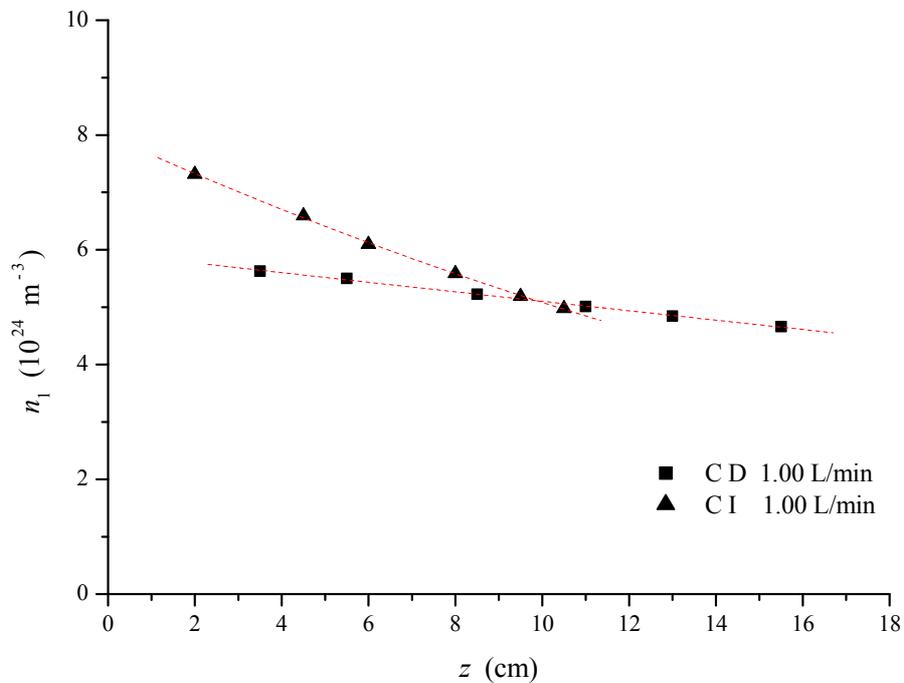


Figura 4.20 Variación axial de la densidad de población del estado fundamental, en *columnas directa e inversa*, para un flujo de 1.00 L/min.

En la Figura 4.21 se representan, para su comparación, los valores de n_1 para toda la columna de plasma a los dos flujos considerados. Se observa claramente, como la mayor diferencia, tanto en el valor de n_1 como en el gradiente axial corresponde a la columna inversa, de forma que para 1.00 L/min, el valor es superior así como su gradiente respecto de la columna de 0.25 L/min. Podemos concluir que, dentro del margen de error, los valores de la densidad de población del nivel fundamental a lo largo de la columna inversa dependen del flujo, a consecuencia del mayor gradiente que presenta la temperatura del gas en dicha columna (Figura 4.11).

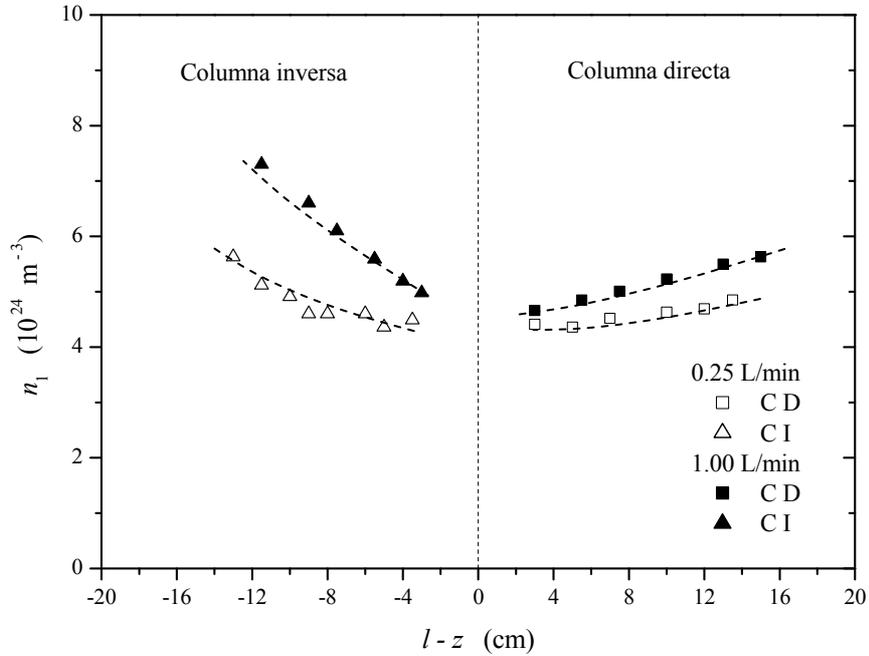


Figura 4.21 Variación de la densidad de población del estado fundamental a lo largo de la columna de plasma.

4.4.2 Densidad de población de estados excitados no metaestables

En este trabajo se han medido las densidades de población absoluta de los estados excitados del Ar a excepción de los estados metaestables. En la Tabla 3.2 aparecen recogidas las líneas espectrales correspondientes a los distintos niveles excitados del ArI y en la Figura 4.22, un diagrama en el que se pueden visualizar dichos niveles. La densidad de población no se ha medido para todas las líneas que aparecen en

la Tabla 3.2, solamente para determinados niveles, los cuales pertenecen a tres grupos dependiendo de su energía de excitación y que son los siguientes:

- a) grupo 1: transiciones 4p-4s ($E_{exc} < 110000 \text{ cm}^{-1}$)
- b) grupo 2: transiciones 5p-4s ($110000 < E_{exc} < 120000 \text{ cm}^{-1}$)
- c) grupo 3: transiciones nd-4p con $n = 4, 5, 6$ y 7 ($E_{exc} > 120000 \text{ cm}^{-1}$)

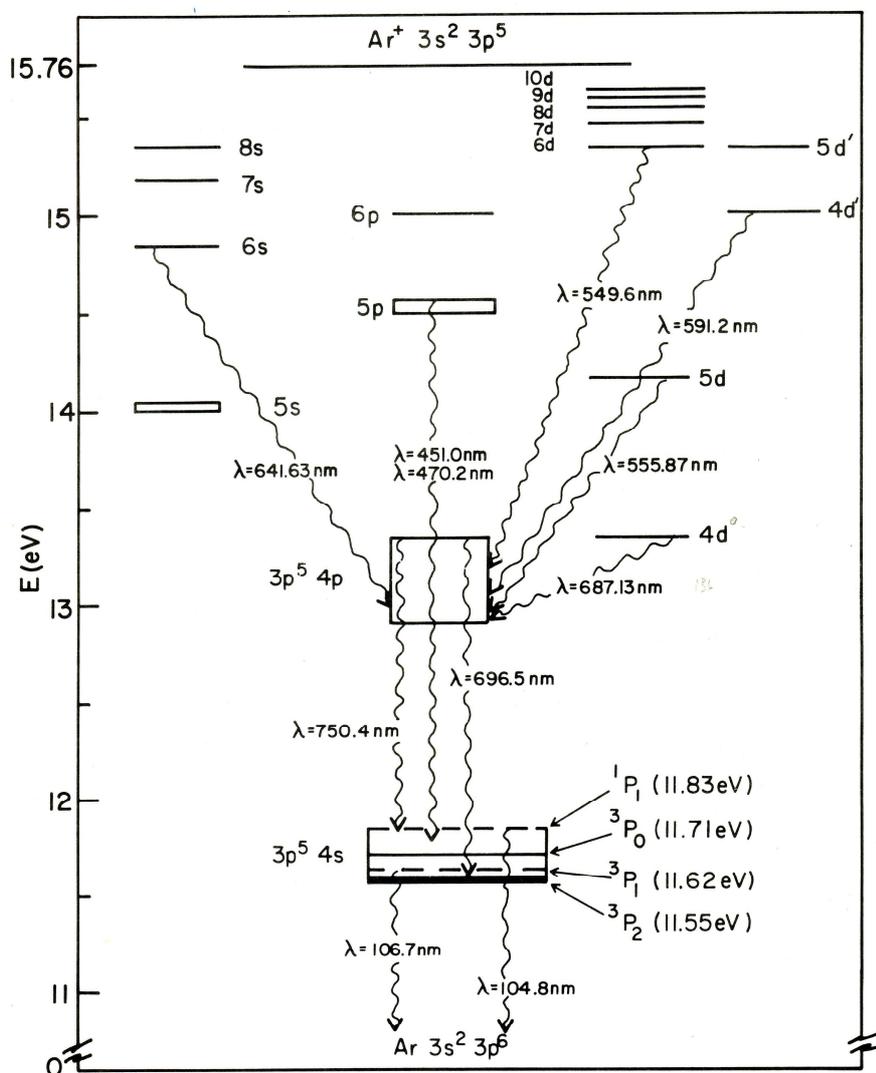


Figura 4.22 Esquema energético del sistema atómico del ArI.

En las Figuras 4.23-4.25 aparecen representadas las intensidades de las líneas correspondientes a los grupos 1,2 y 3, respectivamente, para un flujo de 0.25 L/min y en columna directa. Se observa como las transiciones 4p-4s presentan un perfil prácticamente plano a lo largo de la columna de plasma, a diferencia del resto de transiciones (5p-4s y nd-4p) que muestran una tendencia a aumentar su intensidad hacia el excitador. También puede verse, como en cada uno de los grupos 5p-4s y nd-4p, el gradiente del perfil axial aumenta conforme lo hace la energía del nivel al que corresponde la línea emitida. Este mismo comportamiento puede observarse para el caso de un flujo de 1.00 L/min (Figuras 4.26-4.28).

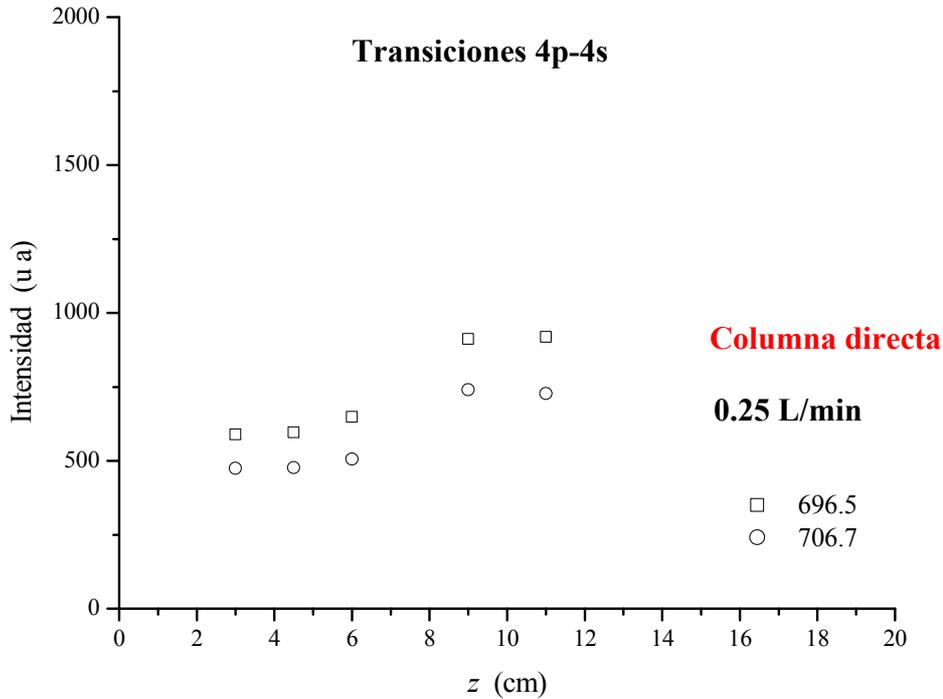


Figura 4.23 Variación axial de la intensidad de las transición 4p – 4s: *columna directa* y 0.25 L/min.

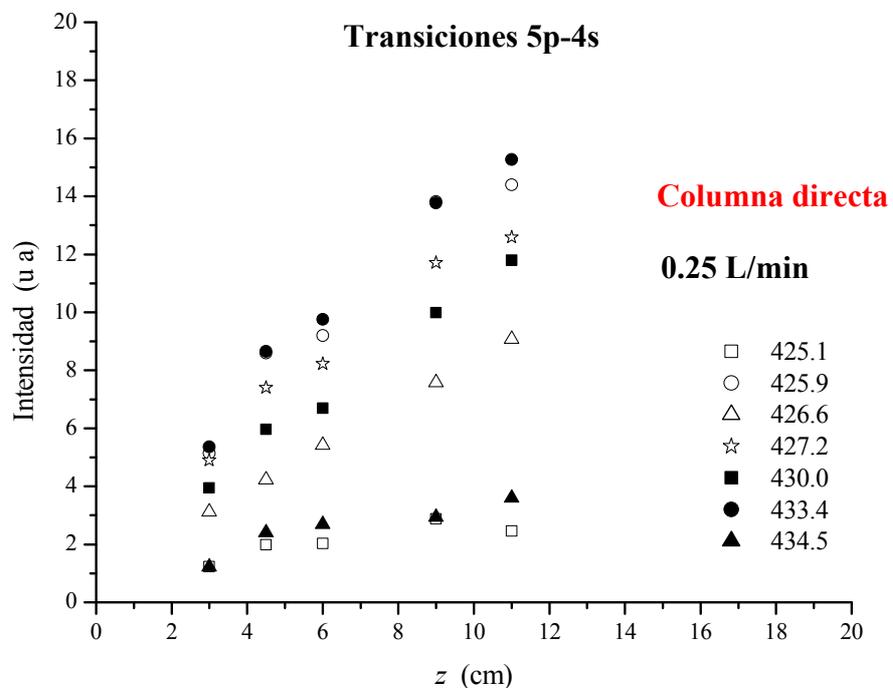


Figura 4.24 Variación axial de la intensidad de las transiciones 5p - 4s: *columna directa* y 0.25 L/min.

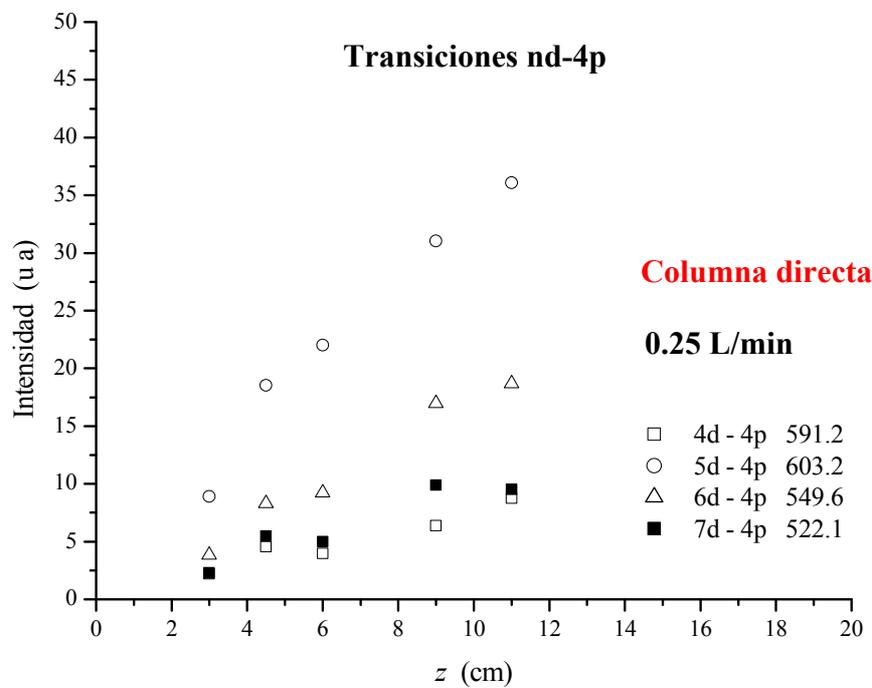


Figura 4.25 Variación axial de la intensidad de las transición nd - 4p: *columna directa* y 0.25 L/min.

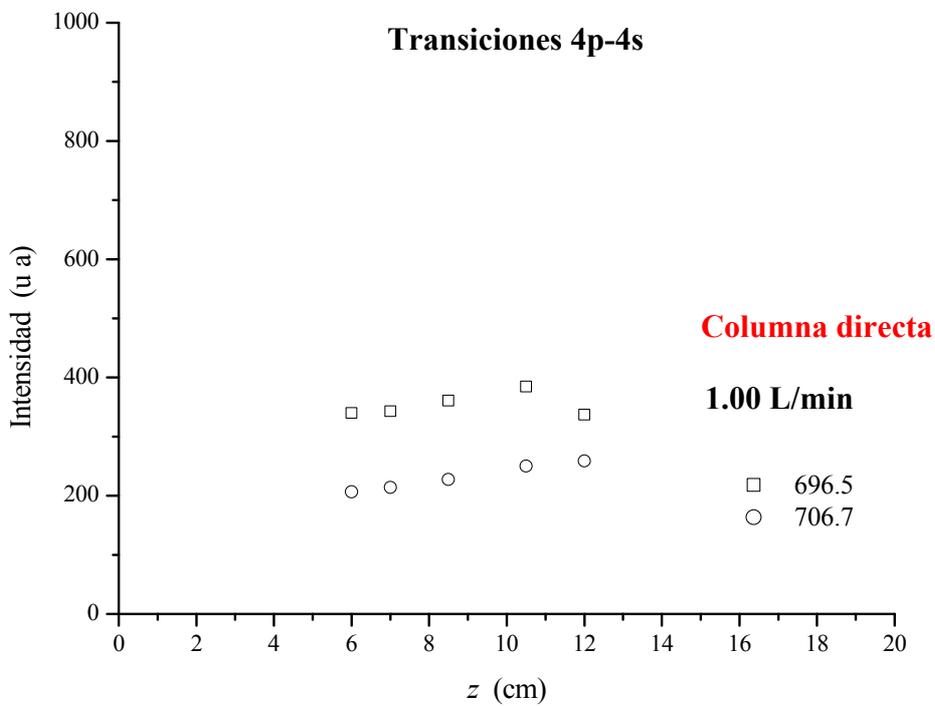


Figura 4.26 Variación axial de la intensidad de las transiciones 4p – 4s: columna directa y 1.00 L/min.

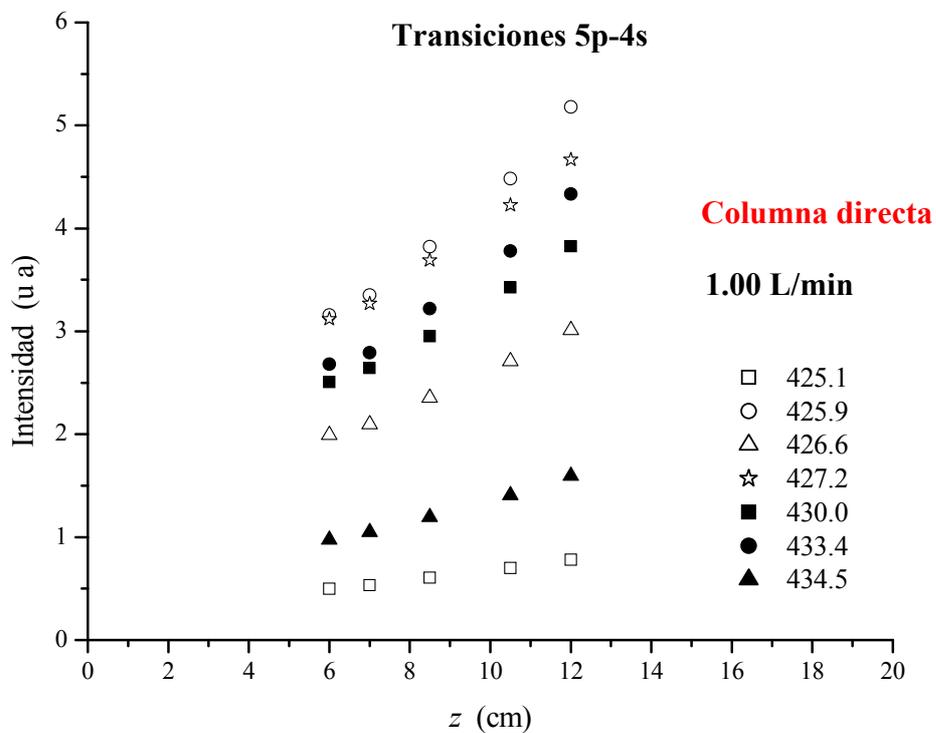


Figura 4.27 Variación axial de la intensidad de las transiciones 5p - 4s: columna directa y 1.00 L/min.

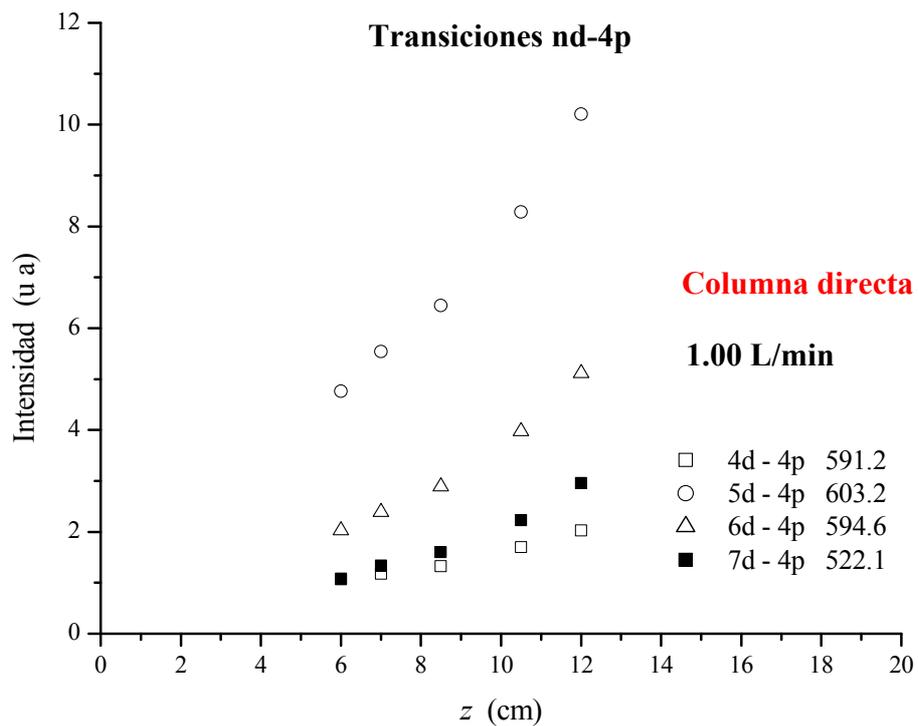


Figura 4.28 Variación axial de la intensidad de las transiciones nd – 4p: *columna directa* y 1.00 L/min.

Para la columna inversa, las Figuras 4.29-4.31 corresponden al flujo de 0.25 L/min y las Figuras 4.32-4.34 para el flujo de 1.00 L/min, observándose el mismo comportamiento que para el caso de 0.25 L/min.

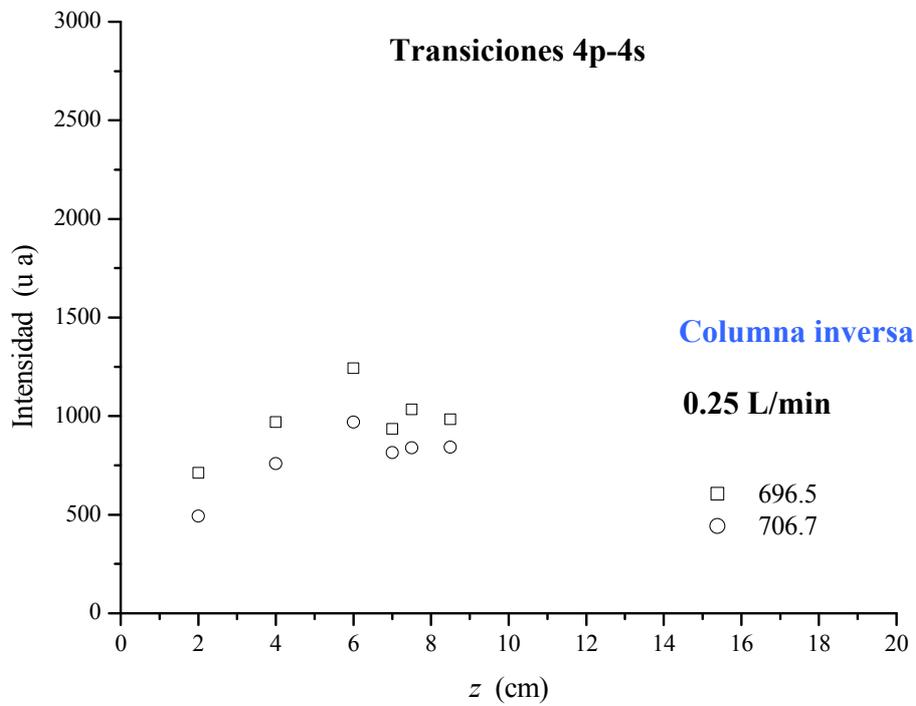


Figura 4.29 Variación axial de la intensidad de las transiciones 4p – 4s: *columna inversa* y 0.25 L/min.

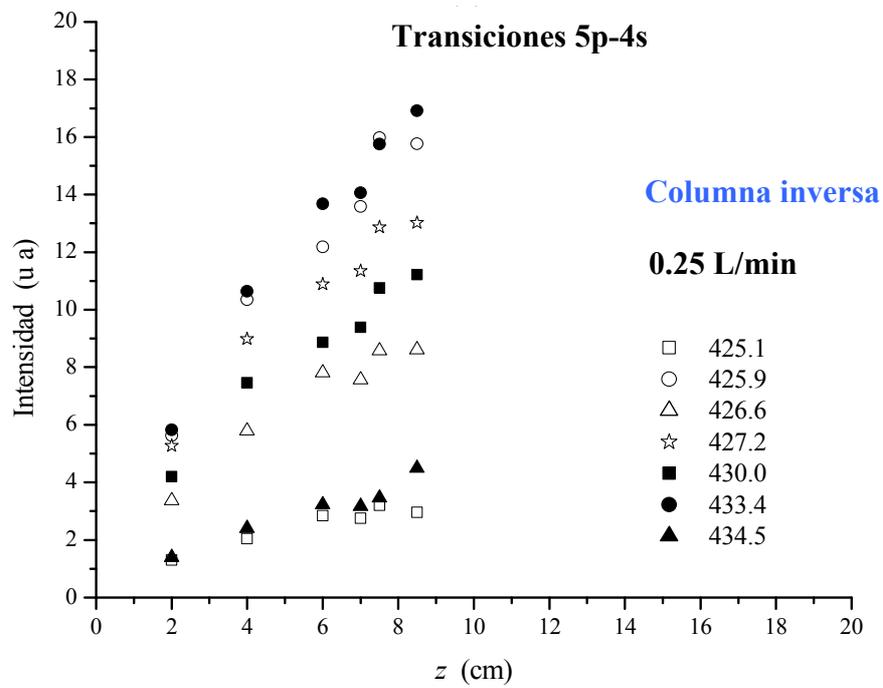


Figura 4.30 Variación axial de la intensidad de las transiciones 5p - 4s: *columna inversa* y 0.25 L/min.

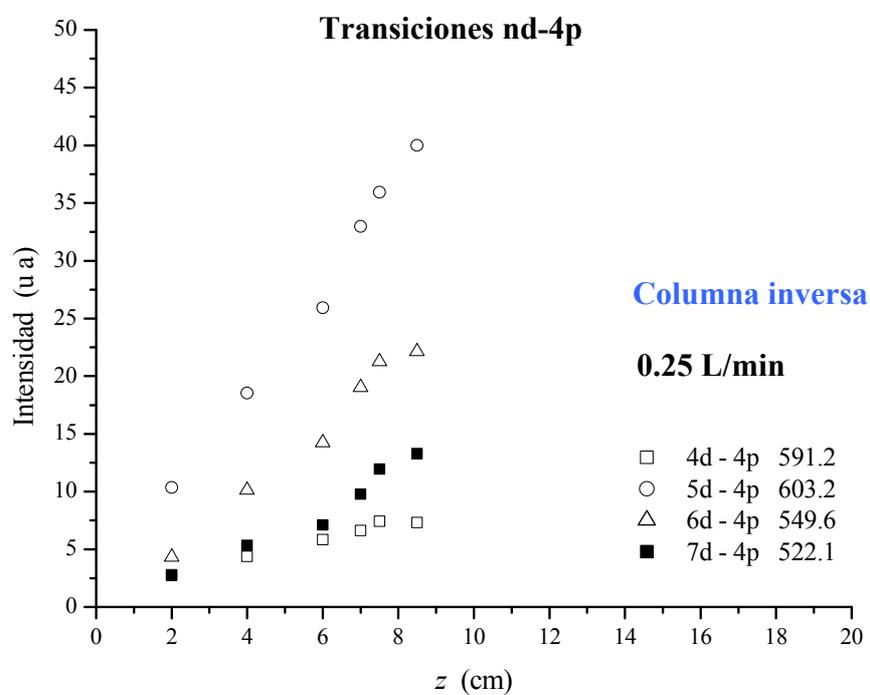


Figura 4.31 Variación axial de la intensidad de las transiciones nd - 4p: *columna inversa* y 0.25 L/min.

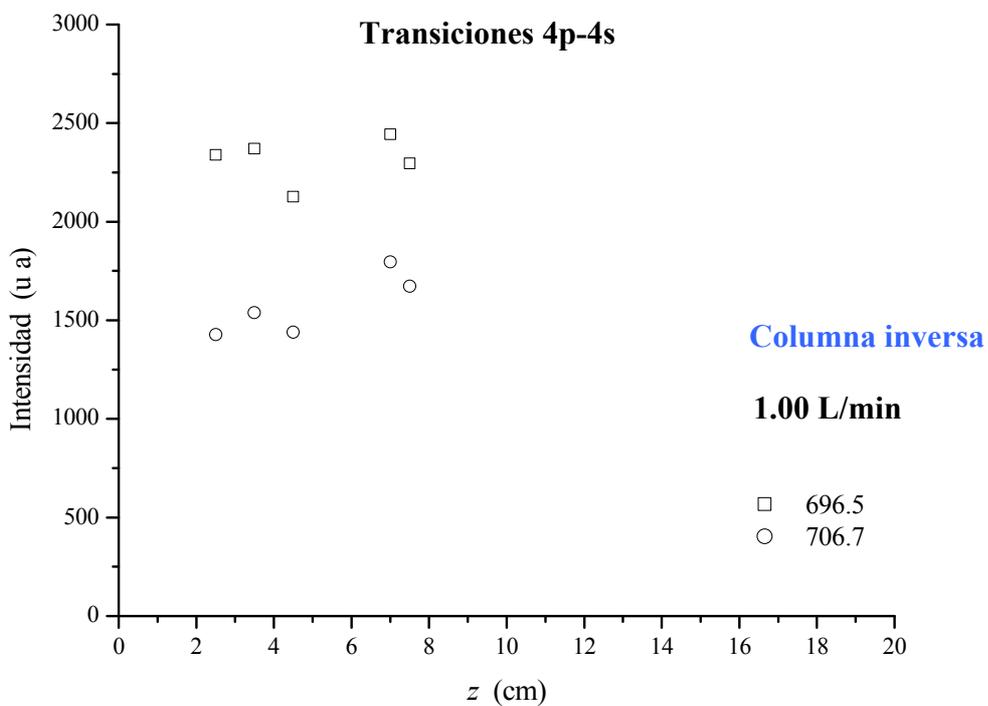


Figura 4.32 Variación axial de la intensidad de las transiciones 4p - 4s: *columna inversa* y 1.00 L/min.

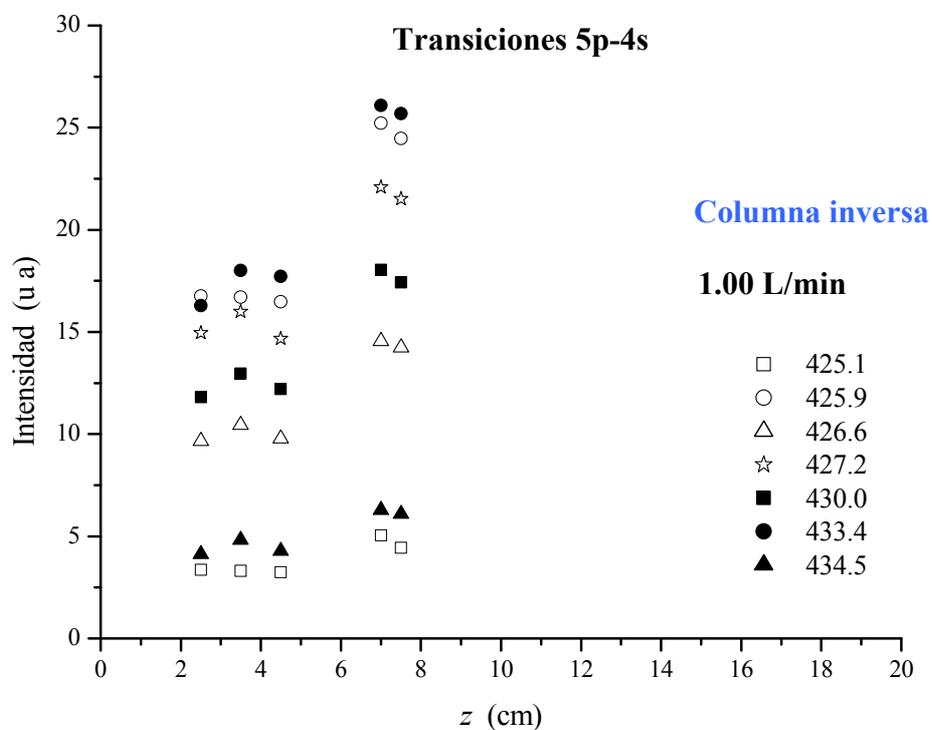


Figura 4.33 Variación axial de la intensidad de las transiciones 5p - 4s: *columna inversa* y 1.00 L/min.

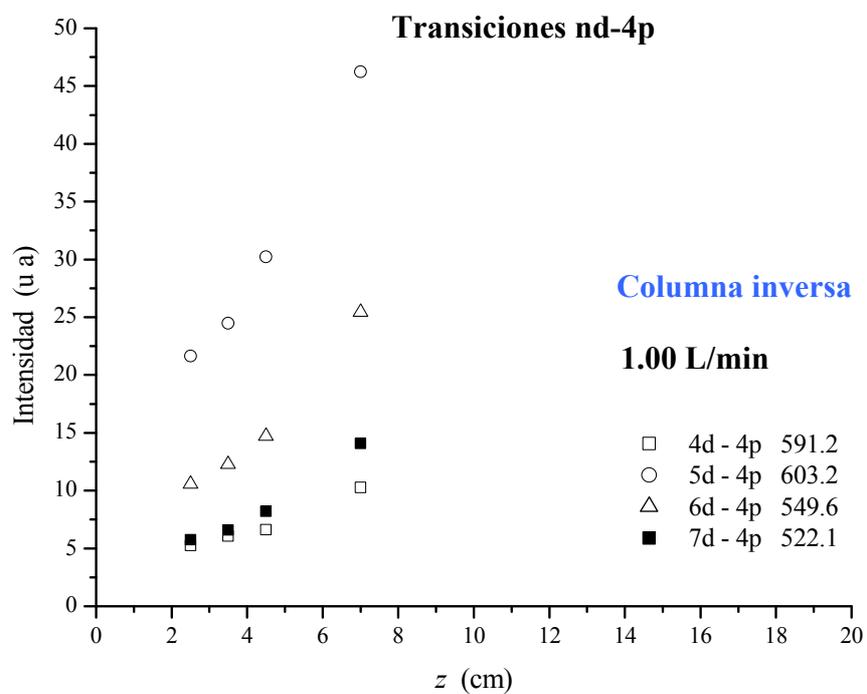


Figura 4.34 Variación axial de la intensidad de las transiciones nd - 4p: *columna inversa* y 1.00 L/min.

Dado que la intensidad de una línea espectral está relacionada con la densidad de población del nivel superior de la transición (ec. 3.28), más que de la intensidad interesa conocer el comportamiento de las densidades de población absoluta de los niveles considerados. Para el cálculo de las poblaciones absolutas se ha aplicado la respuesta espectral del sistema óptico a la ecuación (3.28), siendo el error en el cálculo de las diferentes poblaciones absolutas de un 15%.

En el cálculo de las densidades absolutas se han considerado las líneas 706.7 y 430.0 nm como líneas representativas de los grupos 1 y 2, respectivamente. Para las transiciones nd-4p se han elegido las siguientes: 591.2 nm (4d-4p), 603.2 nm (5d-4p), 549.6 nm (6d-4p) y 522.1 nm (7d-4p).

De forma similar a como se hizo en el estudio de las temperaturas del plasma, la densidad electrónica y la densidad de población del nivel fundamental, los perfiles de las densidades de población de los estados excitados para toda la columna de plasma se presentan en las Figuras 4.35-4.40.

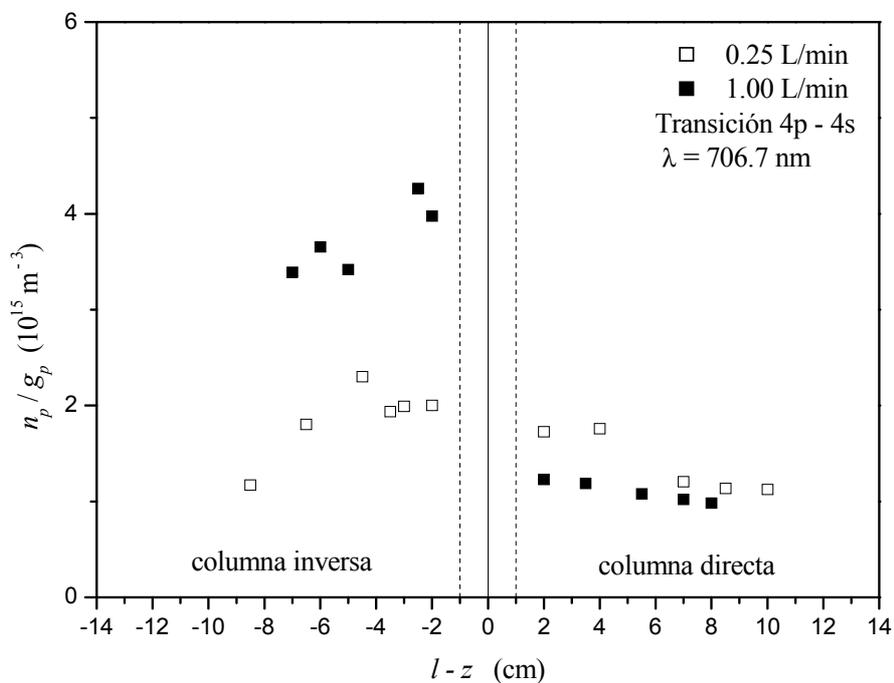


Figura 4.35 Perfiles axiales de la densidad de población del nivel asociado a la línea 706.7 nm.

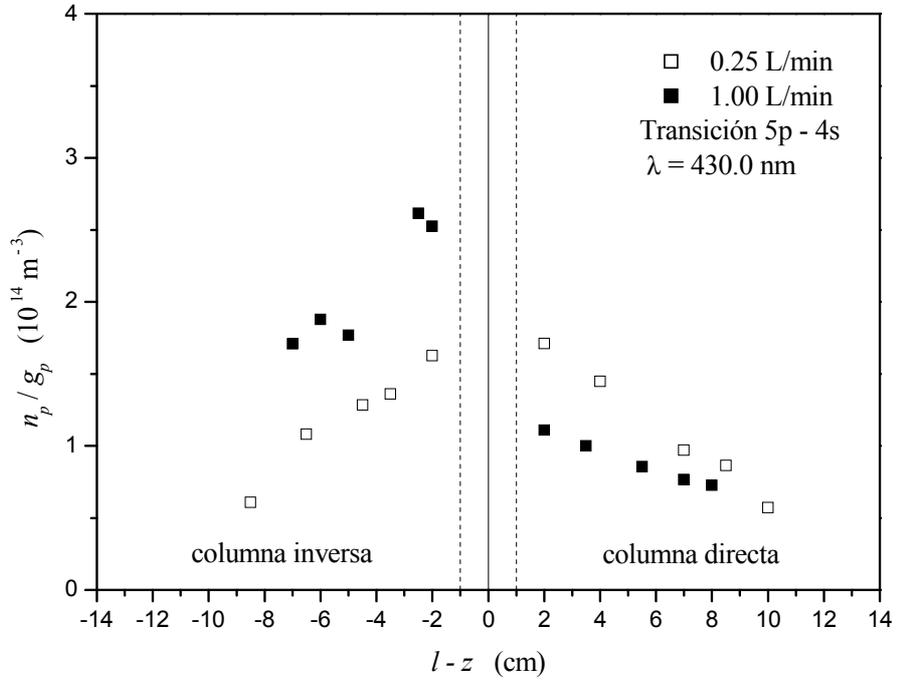


Figura 4.36 Perfiles axiales de la densidad de población del nivel asociado a la línea 430.0 nm.

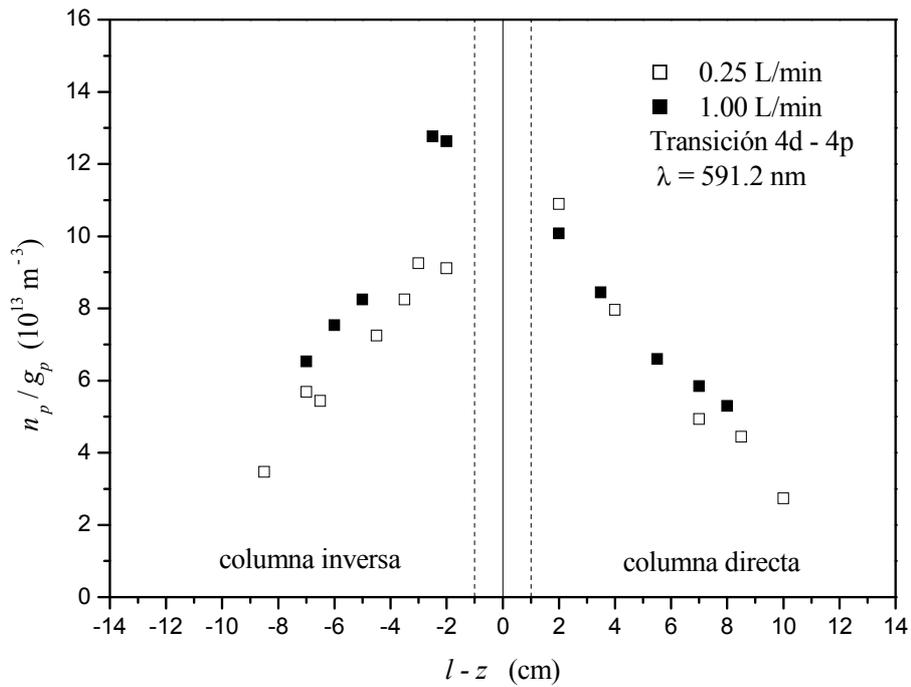


Figura 4.37 Perfiles axiales de la densidad de población del nivel asociado a la línea 591.2 nm.

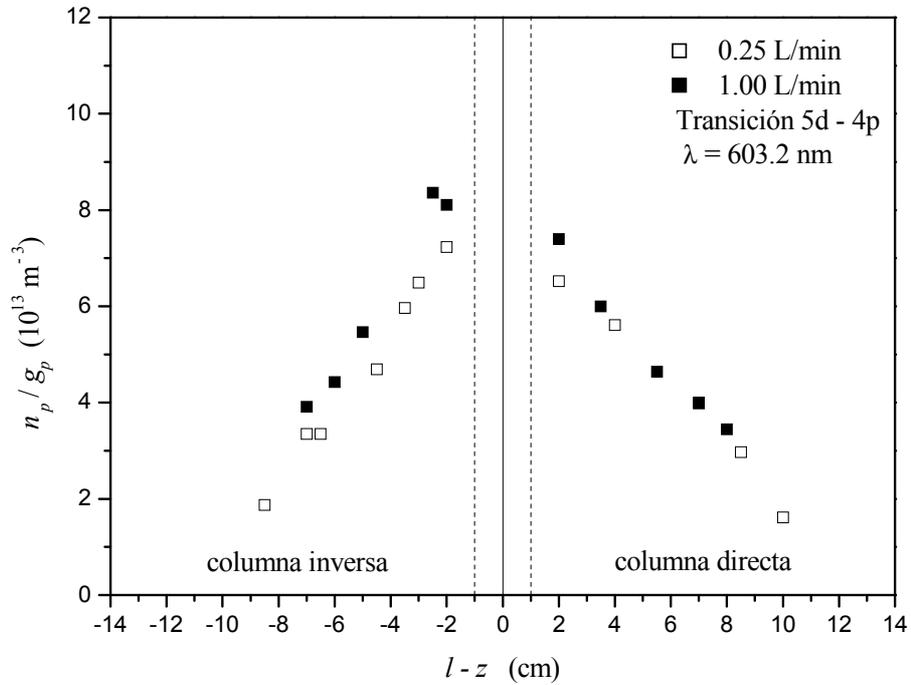


Figura 4.38 Perfiles axiales de la densidad de población del nivel asociado a la línea 603.2 nm.

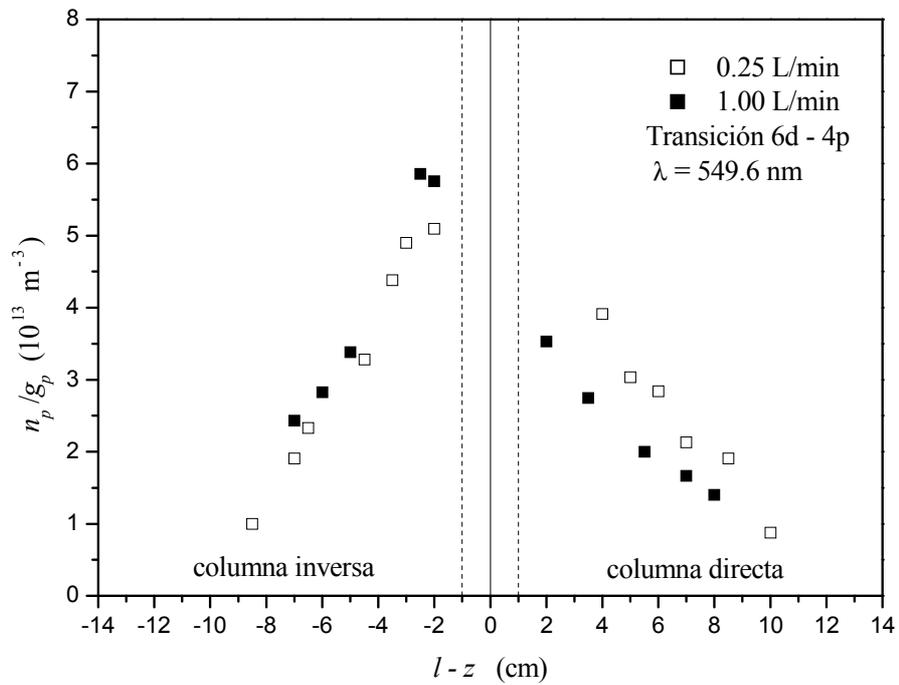


Figura 4.39 Perfiles axiales de la densidad de población del nivel asociado a la línea 549.6 nm.

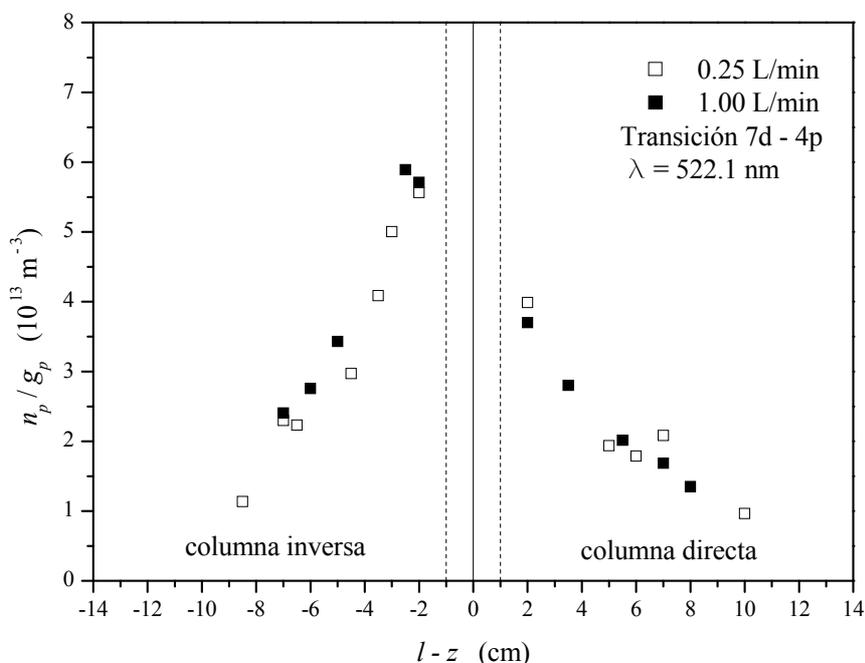


Figura 4.40 Perfiles axiales de la densidad de población del nivel asociado a la línea 522.1 nm.

En estas figuras se observan comportamientos diferentes de las densidades de población con el flujo dependiendo para las columnas directa e inversa del plasma:

a) Columna directa: para todas las líneas consideradas, la densidad de población a lo largo de la columna de plasma toma el mismo valor independientemente del flujo dentro del error del 15% atribuido al cálculo de dichas poblaciones. Se observa, sin embargo, un gradiente diferente dependiendo del nivel superior de la transición, así el perfil es prácticamente plano para la línea 706.7 nm, la cual es la de menor energía de las líneas estudiadas y pertenece al grupo 1 ($E_{exc} < 110000 \text{ cm}^{-1}$). Pero el perfil de la población tiende a incrementar su gradiente conforme la energía del nivel superior de la transición considerada va aumentando, alcanzando su valor máximo para la línea 522.1 nm; línea que corresponde al nivel más elevado en el sistema atómico del Ar observado experimentalmente ($E_{exc} > 120000 \text{ cm}^{-1}$).

b) Columna inversa: el comportamiento en este caso es diferente, existiendo una notable diferencia entre el valor de las poblaciones para los distintos flujos, y a favor del menor de ellos, fundamentalmente, para la línea 706.7 nm, que corresponde a la línea de menor energía. El valor de las poblaciones se hace independiente con el flujo para las líneas que corresponden a los niveles superiores.

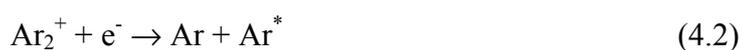
El comportamiento de las densidades de población observado en las figuras anteriores es un reflejo de la cinética que tiene lugar en el plasma y un análisis de la misma puede hacerse a partir de la comparación entre los perfiles axiales de la densidad electrónica y las densidades de población de los niveles excitados que son objeto de estudio.

En este tipo de plasma y a presión atmosférica, la cinética de excitación-ionización en la descarga se realiza por etapas a través de colisiones con los electrones, considerando los metaestables como niveles de partida, a diferencia de plasmas a presión reducida, en la que dichos procesos se llevan a cabo a partir del nivel fundamental por impacto electrónico. Así, los electrones pueden considerarse como partículas fundamentales dado que controlan la cinética interna de los plasmas.

La comparación entre los perfiles axiales de T_{exc} , n_e y n_p para los distintos niveles debe hacerse para la columna directa y la columna inversa de forma independiente, ya que se observan comportamientos diferentes.

1) Columna directa: Los perfiles axiales de las poblaciones del nivel 5p-4s considerado (Figura 4.36) y niveles nd-4p (Figuras 4.37-4.40) presentan un crecimiento de sus poblaciones desde el final de la columna hacia el gap del excitador, al igual que sucede con la temperatura de excitación (Figura 4.5) y la densidad electrónica (Figura 4.18). Este resultado indica que la población de dichos niveles está controlada por colisiones con los electrones desde niveles inferiores. Sin embargo, para los niveles correspondientes a los estados más bajos del sistema atómico, su comportamiento es diferente con respecto a la densidad y temperatura, presentando un perfil prácticamente plano lo que parece mostrar que en su población interviene algún otro proceso.

Sà [10] desarrolló un modelo teórico para comprender las modificaciones que experimentaba la cinética de un plasma de onda de superficie con el incremento de la presión, encontrando que la población de los iones moleculares a presión atmosférica no puede despreciarse, jugando un papel importante en la cinética de estas descargas. La reacción en la que intervienen los iones moleculares es la denominada *recombinación disociativa*



dando lugar a un átomo en estado fundamental y otro en estado excitado, de manera que dicho proceso participa en la población de estados excitados. Algunos autores consideran que los átomos excitados obtenidos a partir de dicha reacción corresponden a niveles 4p [11-13]. Sin embargo un modelo colisional-radiativo desarrollado en nuestro grupo de investigación para este tipo de plasma puso de manifiesto que la

recombinación disociativa también contribuye a la población de los niveles 4p aunque en un porcentaje mucho menor que a la de los niveles metaestables [4-5]. A esto hay que añadir los resultados encontrados por Castaños-Martínez *et al.* [14] tras su estudio de la influencia de los iones moleculares en los procesos de recombinación en volumen en plasmas de onda de superficie a presión atmosférica (Figura 4.41). Dichos resultados muestran que a temperatura de gas inferiores a 1500 K, la población de iones moleculares supera a la de iones atómicos, de ahí, que una baja temperatura de gas en la descarga favorezca la formación de iones moleculares y, consecuentemente, los procesos de recombinación disociativa y una contribución no despreciable de dicho proceso a la población de los niveles 4p.

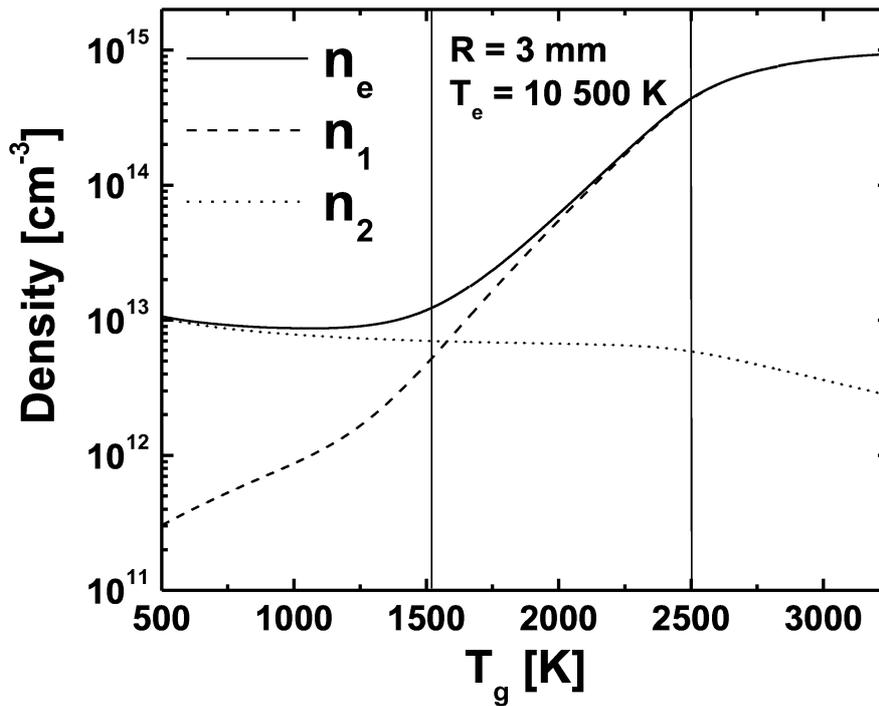


Figura 4.41 Variación de la densidad calculada para tres tipos de partículas cargadas en función de la temperatura del gas, para $T_e = 10\,500 \text{ K}$ en Ar a presión atmosférica [14]. (n_e densidad electrónica, n_1 densidad iones atómicos, n_2 densidad iones moleculares)

Si observamos el perfil de la temperatura del gas (Figura 4.11), el valor de la misma decrece hacia el final de la columna de plasma, tomando valores inferiores a 1500 K. Consecuentemente con ello, la población de iones moleculares se incrementa hacia el final de la columna, lo que el proceso de recombinación disociativa contribuye

a poblar los estados 4p y, de esta forma a compensar la menor población por colisiones con los electrones en posiciones lejos del excitador, dando lugar a que la población de estos niveles presente un perfil axial prácticamente plano.

2) Columna inversa: el mismo comportamiento que presentan los niveles nd-4p en la columna directa para ambos flujos de 0.25 y 1.00 L/min es observado en la columna inversa. Sin embargo, para las líneas 706.7 nm (4p-4s) y 430.0 nm (5p-4s) el comportamiento es diferente. Así, para el nivel 4p (706.7 nm) su población es significativamente superior a 1.00 L/min, lo que no sucede con la densidad electrónica y las temperaturas de excitación y del gas. Esta diferencia de población es menor para la línea 430.0 nm. En la columna inversa, la temperatura del gas es inferior en toda posición a lo largo de la columna de plasma para 1.00 L/min, mientras que para 0.25 L/min sólo sucede al final de la columna. Por ello, se puede suponer un aumento de la concentración de iones moleculares (Ar_2^+) para el flujo de 1.00 L/min respecto de 0.25 L/min, favoreciéndose, en mayor grado, el proceso de recombinación disociativa; contribuyendo, dicho proceso, de forma significativa a la población del nivel 4p (706.7 nm). Para el nivel 5p (430.0 nm) esta contribución es menor, por lo que la diferencia entre las poblaciones a 0.25 y 1.00 L/min es mucho menor que para la línea 706.7 nm.

4.5 Densidad lineal de potencia. Resultados experimentales

Cuando la descarga está contenida en una cavidad electromagnética o entre dos electrodos, el valor de la potencia absorbida por unidad de longitud, denominada *densidad lineal de potencia* y representada por L (Wcm^{-1}), puede controlarse modificando la estructura de la cavidad o la distancia entre electrodos, manteniendo constantes el resto de condiciones operativas como el flujo del gas y la potencia aplicada. En plasmas de onda de superficie, esta densidad de potencia depende fundamentalmente de la potencia absorbida por la descarga.

En el caso de un plasma generado por onda de superficie, la potencia absorbida por el plasma es igual a la potencia transferida desde la onda electromagnética al plasma y se expresa también como L [15]. Por ello, L es considerada como una estimación de la energía disponible en la descarga y los procesos que tienen lugar en la misma (cinética) dependen de este valor. Tal y como ya se ha expuesto a lo largo de este capítulo, en plasmas de onda de superficie a presión atmosférica, son los electrones los que controlan los procesos de excitación-ionización [2,16], lo cual establece una relación entre el valor de L y la densidad electrónica. De esta forma, de acuerdo con los estudios teóricos sobre plasmas de onda de superficie [15], la densidad lineal de potencia (L) puede considerarse como un parámetro fundamental en la modelización teórica de la distribución axial de los parámetros del plasma (temperaturas y densidades).

Una columna de plasma producida por una onda de superficie adquiere una longitud l para un valor de potencia absorbida P_{abs} , de manera que para dicha columna puede definirse un valor de densidad lineal de potencia media que se representa por \bar{L} y que puede escribirse como

$$\bar{L} = \frac{P_{abs}}{l} \quad (4.3)$$

con P_{abs} en W y l en cm.

En un plasma de este tipo, un aumento de la potencia suministrada da lugar a un incremento de la longitud de la columna (Δl) y un nuevo segmento de plasma es creado cerca del excitador mientras que la columna ya existente es simplemente desplazada en dirección a la salida del gas (Figura 4.42). Este nuevo segmento de longitud Δl absorbe una determinada potencia dada por

$$P_{abs}(\Delta l) = P_{abs}(l + \Delta l) - P_{abs}(l) \quad (4.4)$$

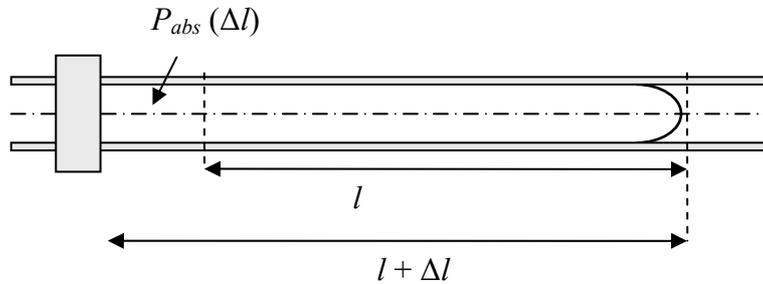


Figura 4.42 Esquema en el que se observa la porción de columna de plasma (Δl) que absorbe una potencia $P_{abs}(\Delta l)$.

De esta forma, se puede obtener un valor de \bar{L} para la columna de plasma de longitud Δl , teniendo por expresión

$$\bar{L}(\Delta l) = \frac{P_{abs}(\Delta l)}{\Delta l} \quad (4.5)$$

Si para una columna determinada dividimos su longitud en segmentos $\Delta l_1, \Delta l_2, \Delta l_3, \dots$, todos ellos iguales, podemos considerar $\Delta l = \Delta z$ y obtener, así, el valor de la densidad lineal de potencia media para cada segmento de plasma desde el gap hasta el final de la columna (Figura 4.43).

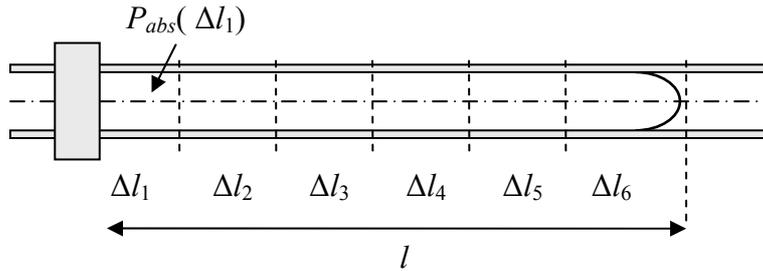


Figura 4.43 División de la columna de plasma en intervalos de longitud $\Delta l_1 = \Delta l_2 = \Delta l_3 = \dots = \Delta l$.

Cuando $\Delta l = \Delta z$ tiende a cero, en el límite, se obtiene el valor de L para cada posición z a lo largo de la columna de plasma, pudiendo escribir

$$L(z) = \frac{dP_{abs}}{dz} \quad (4.6)$$

Mediante este procedimiento de dividir la columna en intervalos Δl , todos ellos iguales, y calculando la potencia absorbida para cada uno de ellos, podemos obtener, de forma aproximada, el perfil axial de L a lo largo de la columna de plasma. En la Figura 4.44 aparecen representados los valores de \bar{L} tomando intervalos de 0.5 cm a lo largo de la columna de plasma. El plasma considerado corresponde a la columna directa obtenida para un flujo de 0.25 L/min y una potencia incidente de 300W, por lo que la potencia absorbida, en dicha columna, fue de 150 W, alcanzado el plasma una longitud de 16.5 cm. Dichos valores se ajustaron a una curva, la cual corresponde al perfil axial de $L(z)$.

Observando la Figura 4.44 puede apreciarse que el valor de L no es constante a lo largo de la columna de plasma, sino que su valor tiende a disminuir hacia el final de la columna, tal y como acontece en plasmas mantenidos por una onda de superficie [17-19]. La función analítica que se ajusta al perfil axial de la densidad lineal de potencia encontrada experimentalmente para la columna descrita viene dada por la expresión

$$L(z) = 12.5 \left(1 - \frac{z}{16.5} \right)^{0.37} \quad (4.7)$$

con z en cm y L en Wcm^{-1} . Esta función tiene la misma forma que la encontrada por Nowakoska *et al.* [15] a partir del modelo teórico desarrollado para una columna de

plasma generada por una onda de superficie y en la que la temperatura electrónica y la temperatura del gas son diferentes, lo cual también sucede en nuestro caso.

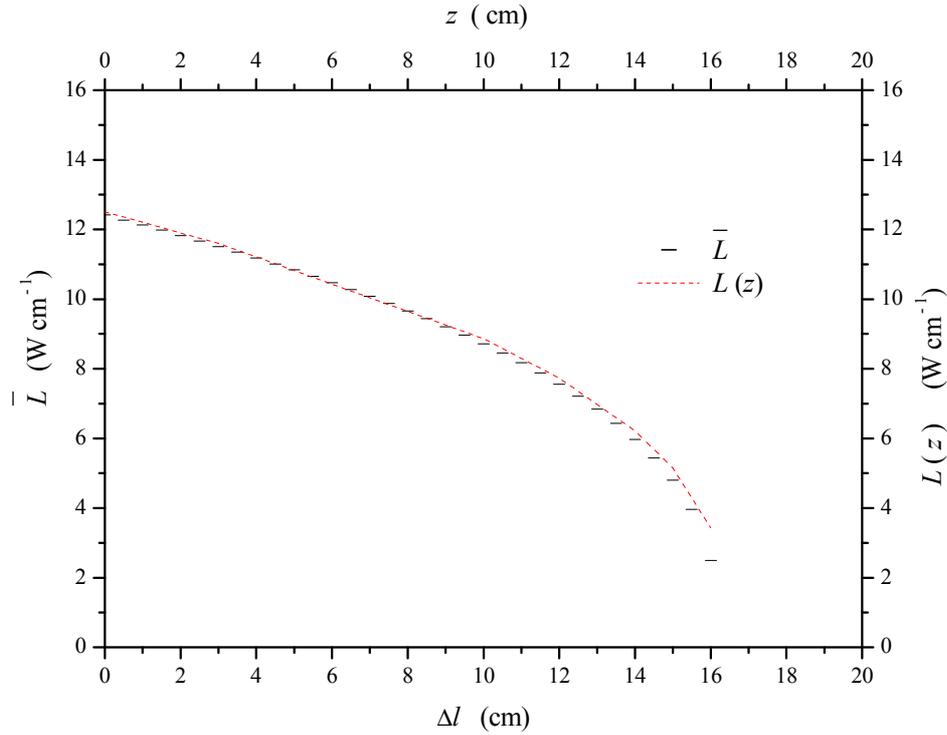


Figura 4.44 Representación de valores de \bar{L} a intervalos Δl y función de ajuste $L(z)$.

La expresión (4.7), obtenida para la columna creada en las condiciones anteriormente mencionadas, puede generalizarse para cualquier columna de plasma generada por una onda de superficie, escribiendo

$$L(z) = \frac{\left(\frac{1}{t}\right) P_{abs}^*}{l} \left(1 - \frac{z}{l}\right)^{\left(\frac{1}{t}-1\right)} \quad (4.8)$$

donde P_{abs}^* , en W, es la potencia absorbida por una columna de longitud l , siendo t el exponente que relaciona l con P_{abs} (ec. 2.4); expresión que es independiente del flujo (ver Anexo 3). Para plasmas generados utilizando una *surfaguía* como dispositivo excitador, la potencia absorbida por el plasma se divide por igual a un lado y otro del dispositivo, y en este caso $P_{abs}^* = P_{abs}/2$. De esta forma, los valores de L para las columnas directa e inversa a flujos de 0.25 y 1.00 L/min, vienen dados en las Figuras 4.45 y 4.46. Se observa como para la columna directa, el valor de L es superior para el caso de 0.25 L/min, pero en la columna inversa lo es para el flujo de 1.00 L/min.

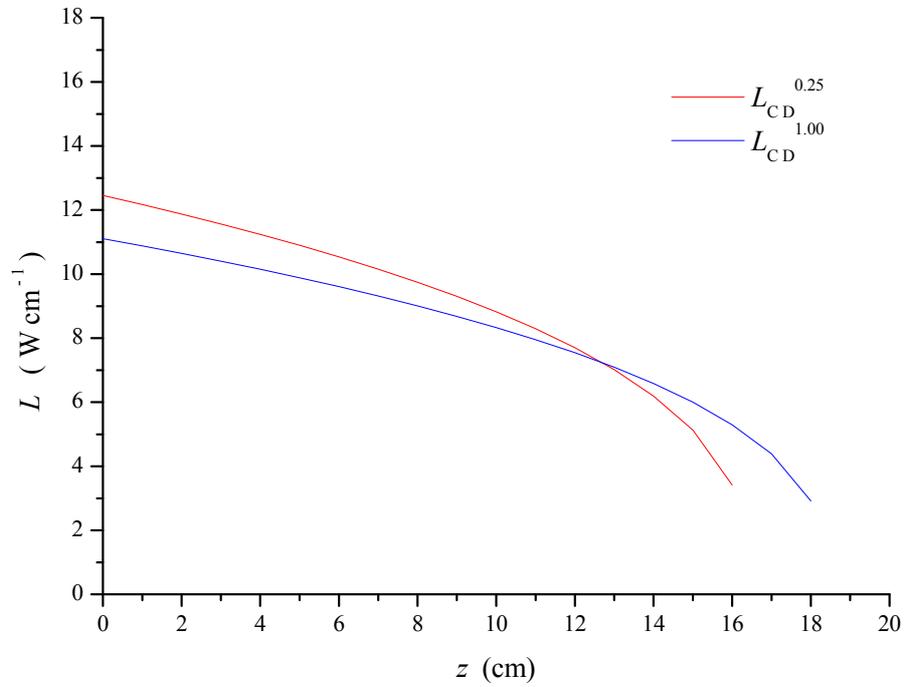


Figura 4.45 Perfiles axiales del valor de L para las columnas directas a flujos de 0.25 y 1.00 L/min.

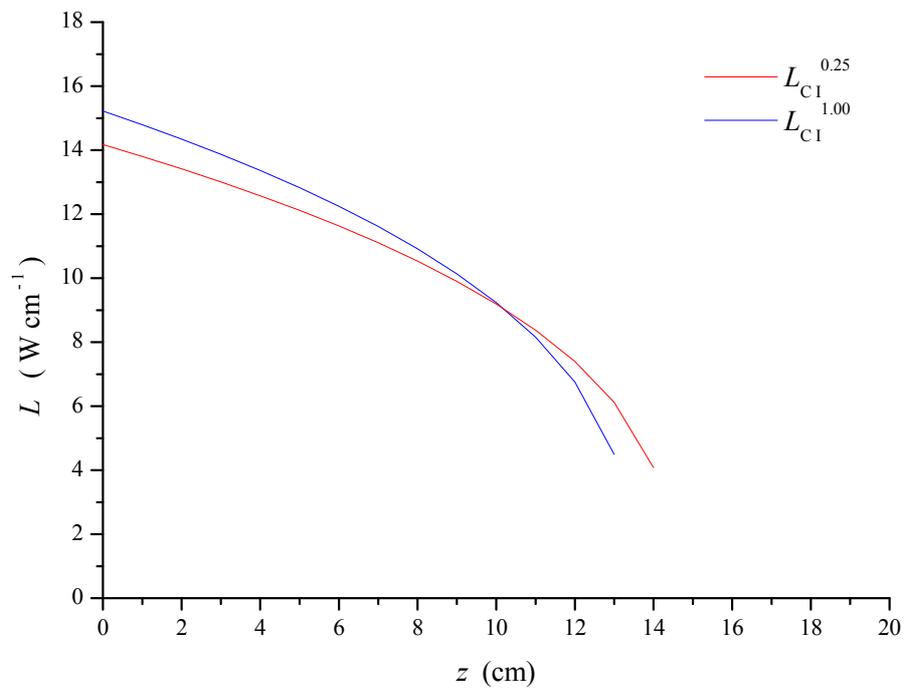


Figura 4.46 Perfiles axiales del valor de L para las columnas inversas a flujos de 0.25 y 1.00 L/min.

Calzada *et al.* [20] calcularon el valor de la densidad lineal de potencia media (\bar{L}) para una columna de plasma de onda de superficie de Ar generada a presión atmosférica, utilizando una *guía-surfatrón* como dispositivo excitador. Dicho dispositivo lanza la onda en un solo sentido que corresponde con el mismo de circulación del gas plasmógeno, creándose una pequeña columna de plasma dentro del dispositivo excitador y cuya longitud no fue medida dada la imposibilidad de acceder al interior de dicho acoplador. Por ello, los valores de \bar{L} calculados por dichos autores deben considerarse sobreestimados, dado que la potencia absorbida fue dividida entre la longitud de la columna de plasma que solamente era observable. En la Tabla 4.2 aparecen los valores calculados en [20] y los calculados para las columnas directas de plasmas generados con un flujo de 0.25 L/min y potencias acopladas por la *surfaguía* de 50, 100 y 150 W. Si observamos dicha tabla y teniendo en cuenta la sobreestimación en [20], los valores que aparecen en ella son del mismo orden. Este resultado es una evidencia más de que las columnas de plasma de onda de superficie son iguales, independientemente del dispositivo acoplador utilizado, siempre y cuando se generen en las mismas condiciones experimentales de flujo de gas, diámetro del tubo de descarga y potencia aplicada.

Tabla 4.2 Valores de \bar{L} obtenidos para una columna de plasma generada por un dispositivo tipo *guía-surfatrón* y los obtenidos en este trabajo para una columna directa, en iguales condiciones operativas de potencia de microondas y flujo de gas. \bar{L}^* tomados de [20].

| Potencia (W) | \bar{L}^* (Wcm ⁻¹) | \bar{L} (Wcm ⁻¹) |
|--------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 50 | 11.8 | 6.8 |
| 100 | 12.9 | 8.2 |
| 150 | 13.5 | 9.1 |

Dado que L es una medida de la energía disponible en la descarga y en plasmas a presión atmosférica los electrones son las partículas que fundamentalmente controlan la cinética interna global de la descarga, es lógico suponer que el comportamiento de n_e y n_p (densidad de estados excitados) debe ser el mismo que el de L [20].

Si comparamos el valor de L para las columnas directa e inversa a diferentes flujos (Figuras 4.45 y 4.46) observamos como su valor y perfil es prácticamente el mismo cuando el flujo utilizado para generar el plasma es de 0.25 L/min. Sin embargo, para 1.00 L/min, el valor de L para la columna inversa es superior al de la columna directa, además de serlo también respecto de la columna inversa a un flujo de 0.25 L/min. Dado que L es una medida de la energía disponible en la descarga, estos

resultados nos dicen que dicha energía es superior en la columna inversa para un flujo de 1.00 L/min que para la misma columna a un flujo inferior de 0.25 L/min.

De esta densidad lineal de potencia dependen los procesos de excitación e ionización en la descarga, de ahí que de la comparación entre los perfiles de las poblaciones de los estados excitados (excitación) y la densidad electrónica (ionización) con el de L se puede extraer información de la cinética en el plasma.

Si comparamos el perfil de L con el de la densidad electrónica (Figuras 4.47 y 4.48), observamos que en todos los casos n_e y L presentan un perfil axial creciente hacia posiciones cercanas al excitador. Para el flujo de 0.25 L/min, los valores de L para las columna directa e inversa son prácticamente iguales, lo que también sucede con los valores de la densidad electrónica. Sin embargo, para el flujo de 1.00 L/min, un incremento de L para la columna inversa no se traduce en un incremento de la densidad electrónica para la misma, de ahí, que la cinética del plasma en la columna inversa pueda considerarse diferente a la cinética en la columna directa, tal y como ya hemos discutido en la sección (4.42).

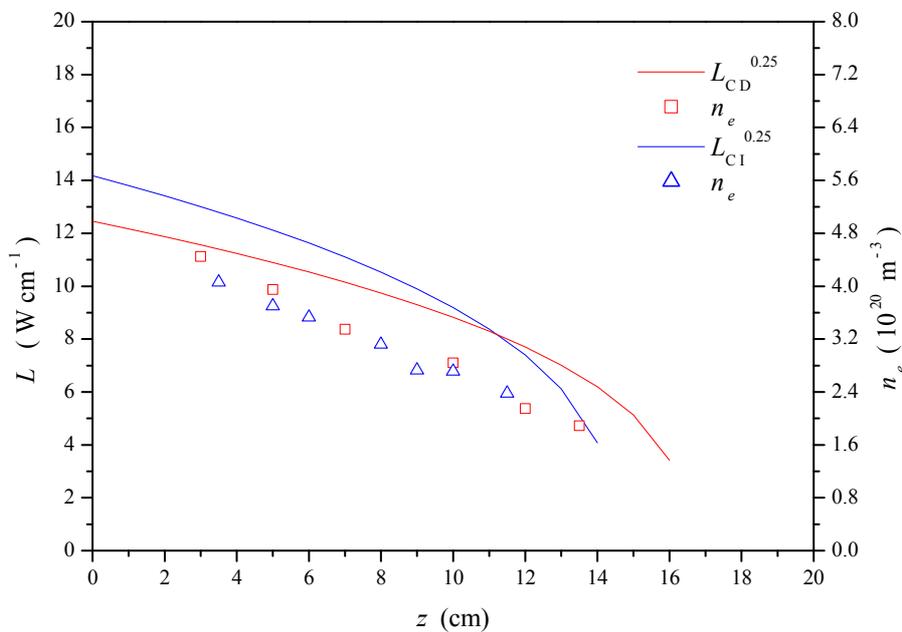


Figura 4.47 Perfiles axiales de L para las columnas directa e inversa a un flujo de 0.25 L/min para su comparación con los perfiles de n_e en iguales condiciones.

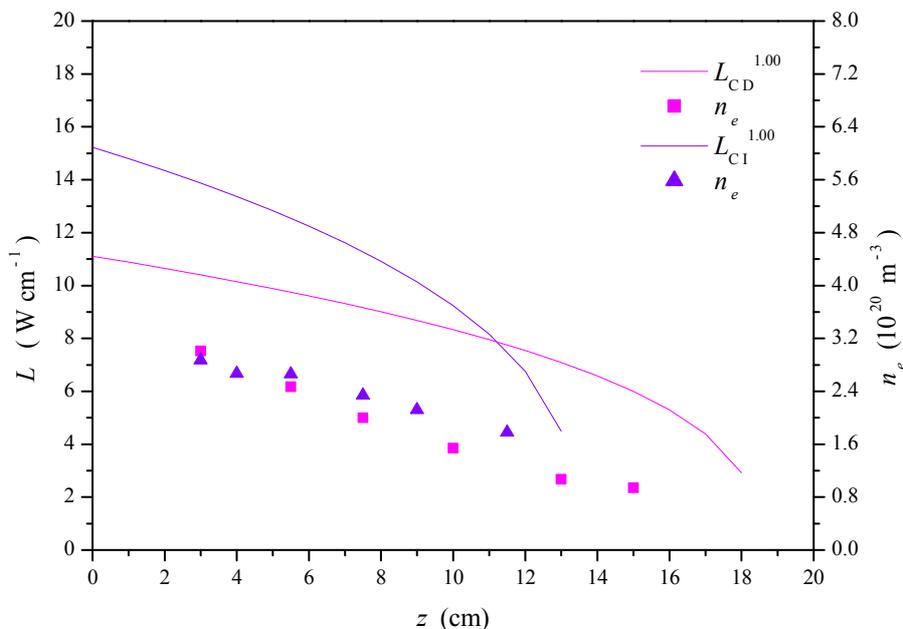


Figura 4.48 Perfiles axiales de L para las columnas directa e inversa a un flujo de 1.00 L/min para su comparación con los perfiles de n_e en iguales condiciones.

Si comparamos los perfiles de L con los de las poblaciones de los niveles excitados 5p-4s (Figura 4.36) y nd-4p (Figuras 4.37-4.40), observamos que el comportamiento con L es el mismo. De esta forma, se puede concluir que para la columna directa, la energía disponible en la descarga se utiliza tanto para proceso de ionización (creación de electrones) como para procesos de excitación (población de niveles). Sin embargo, en la columna inversa, los procesos de excitación se ven favorecidos frente a los procesos de ionización.

4.6 Conclusiones

En este capítulo se han presentado los perfiles axiales de los parámetros del plasma como la temperatura de excitación, temperatura del gas y densidad electrónica. Los resultados muestran que para el flujo de 0.25 L/min, los valores de T_{exc} , T_g y n_e pueden considerarse iguales para las dos columnas, a diferencia de lo que sucede para el flujo de 1.00 L/min, en el que el valor de dichos parámetros difiere ligeramente entre la columna directa que en la inversa.

Para la densidad del estado fundamental, éste muestra un valor independiente del flujo para la columna directa, mientras que en la columna inversa la población es

superior para 1.00 L/min que para 0.25 L/min, lo cual está en acuerdo con el comportamiento de la temperatura del gas para ese mismo flujo y en la columna inversa.

La densidad de población de los estados excitados se ha medido para niveles representativos de las transiciones 4p-4s, 5p-4s y nd-4p (con $n = 4, 5, 6$ y 7), obteniendo, para todos ellos, el mismo valor de población y, por tanto, independencia con el flujo de gas de la columna directa. En el caso de la columna inversa, la densidad de población es significativamente superior en el caso de 1.00 L/min para el menor nivel de energía estudiado, perteneciente a las transiciones 4p-4s, de forma similar a como ocurre con la densidad de población del nivel fundamental. La independencia con el flujo se hace patente para los niveles energéticos más superiores.

Se ha medido por primera vez, de forma experimental, la denominada densidad lineal de potencia, la cual es una medida de la energía disponible en la descarga, destacando como resultado que su mayor valor para el flujo de 1.00 L/min y en la columna inversa no se traduce, en estas condiciones, en una mayor densidad electrónica, por lo que una parte de dicha energía tiende a favorecer los procesos de excitación frente a los de ionización.

Bibliografía

- [1] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *Microwave discharges: Fundamentals and applications*, edited by C.M. Ferreira and M. Moisan, NATO ASI, Series B vol. 301, chap. 5, Plenum New York, 1993
- [2] M.D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero and A. Sola, *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, J. Appl. Phys. 80 (1996) 46-55
- [3] M. Jasiński, Z. Zakrzewski and I. Mizeraczyk, *Spectroscopic measurements of electron density in atmospheric-pressure surface wave sustained discharge in argon*, Czech. J. Phys. 56 Suppl. B (2006) B787-B794
- [4] A. Sáinz, *Estudio teórico y experimental del grado de equilibrio termodinámico de plasmas de microondas generados a presión atmosférica con gases argón y neón*, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, 2006
- [5] A. Sáinz, J. Margot, M.C. García and M.D. Calzada, *Role of dissociative recombination in the excitation kinetics of an argon microwave plasma at atmospheric pressure*, J. Appl. Phys. 97 (2005) No. 113305 (pp. 11)
- [6] S. Daviaud, *Caractérisation énergétique et spectroscopique d'une décharge microonde d'hélium en flux*, Tesis Doctoral, Université Paris-Sud. Centre d'Orsay, 1989
- [7] M. Christova, E. Castaños-Martínez, M. D. Calzada, Y. Kabouzi, J. M. Luque and M. Moisan, *Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*, Appl. Spectrosc. 58 (2004) 1032-1037
- [8] A. Laye Granier, *Etude des décharges créés par onde de surface à moyenne et haute pression. Application à l'analyse chimique*, Tesis Doctoral, Université Paris-Sud. Centre d'Orsay. Francia (1986)
- [9] M.C. García, *Estudio de un plasma de argón mantenido por onda de superficie a presión atmosférica*, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, 1998
- [10] A. B. Sà, *Self-consistent modelling of surface wave produced discharges at low and intermediate pressure*, Tesis Doctoral, Universidade Tecnica de Lisboa, 1989

- [11] Y.J. Shiu and M. Biondi, *Dissociative recombination in an argon-dependence of total rate coefficient and excited-state production on electron-temperature*, Phys. Rev. A. Gen. Phys. 17 (1978) 868-872
- [12] J.S. Chang, Y. Ichikawa, R.M. Hobson, S. Matsumura and S. Teii, *The effect of molecular ions on the plasma parameters in a medium pressure rare-gas radio-frequency discharge positive-column*, J. Appl. Phys. 72 (1992) 2632-2637
- [13] A. Bultel and P. Vervisch, *The Horubeck- Molnar process in argon*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002) 111-124
- [14] E. Castaños Martínez, Y. Kabouzi, K.Makasheva and M. Moisan, *Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction*, Phys. Rev. E 70 (2004) No. 066405 (pp. 12)
- [15] H. Nowakoska, Z. Zakrzewski, M. Moisan and M. Lubański, *Propagation characteristics of surface wave sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes*, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1422-1432
- [16] M.D. Calzada, M.C. García, J.M. Luque and I. Santiago, *Influence of the thermodynamic equilibrium state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure*, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2269-2275
- [17] L. Lishev, H. Marinova, H. Schlüter and A. Shivarova, *Filamentation regime of travelling-wave-produced plasmas*, Vacuum 69 (2002) 153-158
- [18] M. Moisan, R. Pantel and J. Hubert, *Propagation of a surface-wave sustaining a plasma-column at atmospheric pressure*, Contr. Plasma Phys. 30 (1990) 293-314
- [19] E. Castaños Martínez, *Influence de la fréquence d'excitation sur les phénomènes de contraction et filamentation dans les décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique*, Mémoire de Maîtrise (M. Sc.), Université de Montreal, 2004
- [20] M.D. Calzada, M. Sáez and M.C. García, *Characterization and study on the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface sustained discharge*, J. Appl. Phys. 88 (2000) 34-39

Conclusiones

En este trabajo de Tesis nos propusimos como objetivo profundizar en el conocimiento de un plasma de onda de superficie creado mediante un dispositivo *surfaguía* a presión atmosférica y con un flujo continuo de argón, mostrando este plasmas la peculiaridad, frente a los POS generados con otros dispositivos, de su distribución a un lado y otro de la *surfaguía*, dando lugar a dos columnas de plasma. Entre estas dos columnas, la diferencia está en que en una de ellas el sentido de propagación de la onda de superficie y el gas es el mismo (columna directa) y en la otra, dichos sentidos, son opuestos (columna inversa).

La investigación de este tipo de descarga se ha dirigido al estudio de la influencia del flujo y de la potencia absorbida sobre la longitud de la descarga, la distribución axial de los parámetros característicos del plasma (T_{exc} , T_g , n_e , n_l y n_p) y el cálculo experimental del perfil axial de la densidad lineal de potencia y su relación con los valores encontrados con n_e .

Para cada uno de estos aspectos, los resultados encontrados han sido los siguientes:

1) Influencia del flujo y de la potencia absorbida sobre la longitud del plasma

La observación de la variación de la longitud de la columna de plasma con el flujo ha puesto de manifiesto que un aumento del flujo produce siempre una disminución de la longitud de la columna inversa, lo que se debe al efecto de la convección, de forma que la propagación del flujo de potencia de la onda no se ve favorecido por la circulación del flujo en sentido opuesto al de la onda. Por otra parte, para la columna directa, su acortamiento se inicia a flujos superiores a 5.00 L/min, para mantenerse constante a partir de los 10 L/min. El cálculo del número de Reynolds para flujos que han abarcado el intervalo de 0.25 hasta 20.00 L/min ha puesto de manifiesto que el comportamiento de la longitud con el flujo está relacionado con el régimen en el que circula el gas. Así, el acortamiento de la columna directa, observado a 5.00 L/min corresponde con el flujo a partir del cual el régimen de circulación del gas entra en un estado transitorio entre laminar y turbulento, hasta que a flujos superiores a 9.00 L/min el régimen pasa a ser totalmente turbulento manteniéndose constante la longitud de la columna directa. En cuanto a la influencia de la potencia absorbida sobre el flujo, se ha obtenido que la relación no es lineal sino que sigue la forma de una función analítica de expresión $l = B P_{abs}^t$, que permite conocer la longitud que adquirirá una descarga para un valor dado de potencia absorbida; en dicha expresión la constante “B” depende del flujo y del sentido de éste respecto del de la onda de superficie. Sin embargo el exponente “t” es independiente del valor del flujo y de su sentido.

2) Perfiles axiales de los parámetros característicos del plasma: temperaturas y densidades. Densidad lineal de potencia

La temperatura de excitación muestra en todos los casos un valor creciente desde el final de la columna hacia el gap del dispositivo excitador. Por otra parte, sus valores para la columna directa e inversa pueden considerarse iguales, independientemente del flujo, aunque para 1.00 L/min los valores de T_{exc} son ligeramente inferiores a los correspondientes a 0.25 L/min.

En el caso de la temperatura del gas, para 0.25 L/min, el comportamiento de sus perfiles axiales para las dos columnas es el mismo que el encontrado para la temperatura de excitación. Sin embargo, al aumentar el flujo a 1.00 L/min, en la columna inversa, el gradiente del perfil es superior respecto del de la columna directa. La comparación de los valores de T_g para ambos flujos muestra que para la columna directa, los valores encontrados son iguales (independientes del flujo) pero no para la columna inversa, en la que dichos valores son inferiores para el caso de un flujo de 1.00 L/min.

La densidad electrónica muestra un perfil simétrico respecto del gap de la *surfaguía* para un flujo de 0.25 L/min, lo que no ocurre para un flujo de 1.00 L/min, mostrando la densidad valores algo inferiores respecto del flujo 0.25 L/min a lo largo de toda la columna de plasma.

En cuanto a las densidades de población, hay que distinguir entre la población del estado fundamental y de los estados excitados no metaestables:

- a) Para el estado fundamental, la población de éste en ambas columnas es superior para el flujo de 1.00 L/min, lo que está de acuerdo con el valor de T_g encontrado. Por otra parte, a 0.25 L/min, el perfil puede considerarse simétrico respecto de la *surfaguía*, pero no así para 1.00 L/min, en el que el gradiente que presenta el perfil de T_g en la columna inversa es significativamente más elevado que para la columna directa.
- b) En el caso de las poblaciones de los estados excitados, los perfiles axiales dependen de la energía de excitación del nivel. Así, para los niveles superiores 5p-4s y nd-4p, las poblaciones toman el mismo valor independientemente del flujo, pero en la columna inversa, la población es más elevada para 1.00 L/min que para 0.25 L/min.

Una comparación entre las densidades de población y los valores de T_{exc} y n_e han mostrado que la población de los niveles superiores (5p-4s y nd-4p) se realiza por medio de colisiones con los electrones de la descarga desde niveles excitados inferiores. Sin embargo, en el caso de niveles inferiores (4p-4s), a la población de los mismos, también contribuye el proceso de recombinación disociativa ($Ar_2^+ + e \rightarrow Ar + Ar^*$).

Se ha calculado, por primera vez y de forma experimental, la densidad lineal de potencia (L) para las columnas directa e inversa; densidad de potencia que es una medida de la energía disponible en la descarga y de la que dependen los procesos de excitación-ionización que tienen lugar en la misma. Este cálculo ha dado lugar a la obtención de una función matemática que permite obtener el perfil de L con z a lo largo de una columna de plasma; expresión que es función, además de la posición z , de la

potencia absorbida por el plasma y de la longitud de éste. La comparación entre los valores de L en la columna inversa para 1.00 L/min no se traduce en un mayor valor de densidad electrónica, favoreciéndose, en este caso, los procesos de excitación frente a los de ionización.

Finalmente añadir, que estas conclusiones muestran que la investigación en esta dirección no ha finalizado, necesitando continuar en estudio del comportamiento de los POS generados mediante *surfaguía* para flujos superiores a los considerados en esta Tesis Doctoral.

Anexo 1

Surfaguía

La *surfaguía* es un dispositivo de microonda que lanza ondas electromagnéticas de superficie con simetría azimutal que se propaga en una barra de dieléctrico junto a la columna de plasma. En el caso en que la potencia de microondas sea suficientemente elevada, la onda de superficie puede mantener la columna de plasma. Esta columna de plasma junto con el dieléctrico envolvente, constituye el medio de propagación de la onda: el lanzador es un excitador localizado desde el que emerge la onda que se propaga a lo largo de la columna de plasma.

Como muestra la Figura A1.1, la *surfaguía* está constituida por una sección de guía de onda rectangular en la que la altura decrece simétricamente hacia el eje de la abertura del lanzamiento de onda. Esta abertura es un orificio circular practicado a los dos lados de la guía de onda, permitiendo al tubo de descarga atravesarla perpendicularmente a su eje principal. El sistema de adaptación de impedancias está formado de un solo elemento, un pistón de cortocircuito móvil, que permite optimizar la potencia transferida al plasma.

La orientación del campo eléctrico del modo fundamental en la *surfaguía* es tal que, próximo a la abertura del lanzador, está dirigido principalmente paralelo al eje del tubo de plasma. Otra característica del modo fundamental del campo eléctrico es que la intensidad, en la dirección perpendicular al eje de la guía de onda, varía como el coseno de la dirección transversal. Así en orden a asegurar una buena eficiencia del lanzador, para una onda de superficie con simetría azimutal, la variación de la intensidad del campo eléctrico en las proximidades de la abertura debe ser pequeña y constante. Esto implica que el cociente R/a sea pequeño, donde R es el radio exterior del tubo de descarga y a el diámetro de la abertura de la *surfaguía*. Fuera de las condiciones indicadas la eficiencia del lanzador disminuye. El límite práctico está cuando el diámetro de la abertura del lanzador es aproximadamente un cuarto del ancho de la guía de onda. En nuestras condiciones experimentales el diámetro exterior del tubo de plasma es de 4 mm y el de la abertura de 5 mm.

La *surfaguía* envía la potencia de la onda electromagnética hacia un lado y otro de la misma. Así, la columna de plasma se extiende fuera de la guía de ondas dando lugar a dos columnas de plasma simétricas.

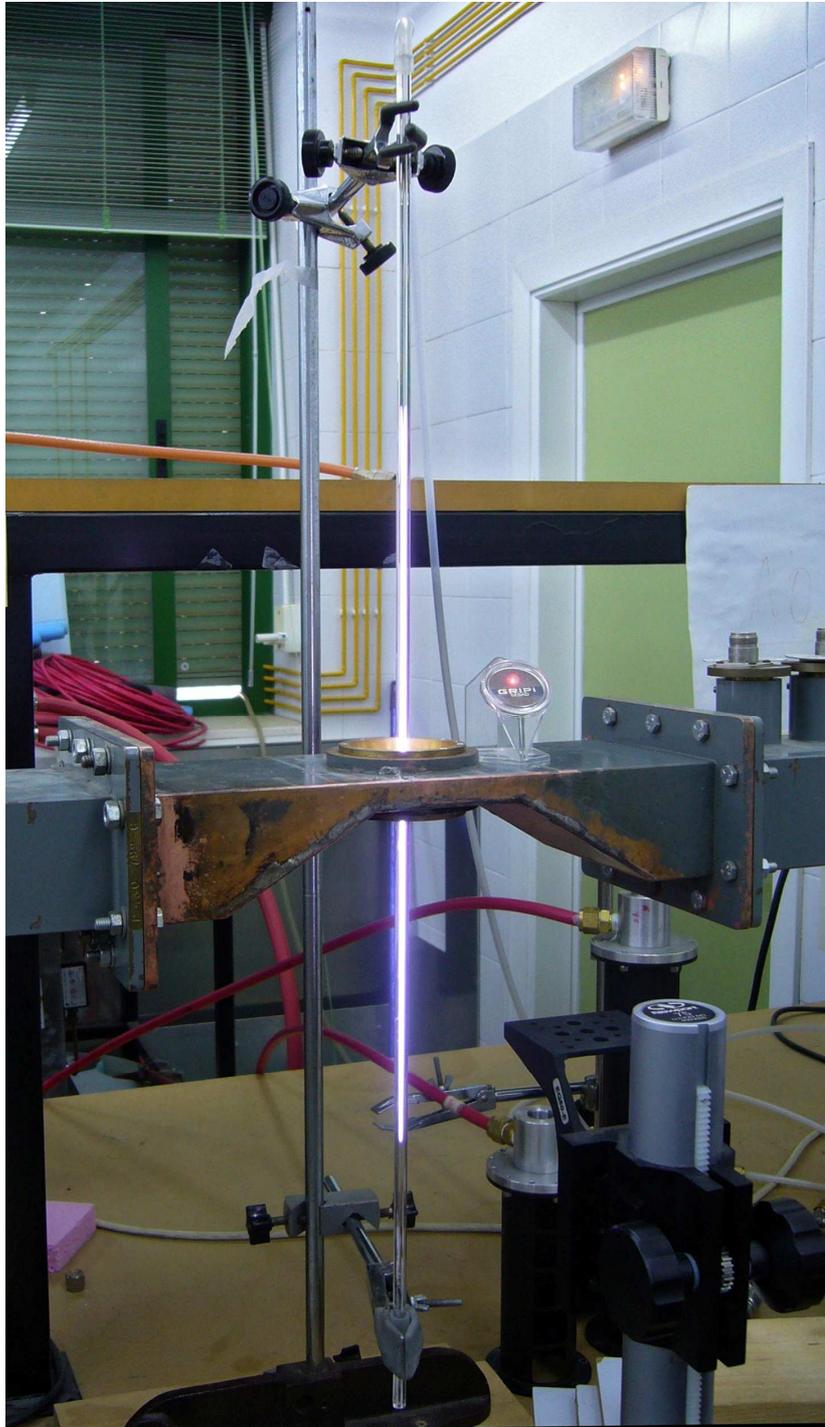


Figura A1.1 Fotografía de las dos columnas de plasma de Ar generadas por la *surfaguía*.

La longitud de una columna de plasma producido por ondas de superficie, para unas condiciones dadas, crece con la potencia transferida desde el lanzador [1]. También la densidad electrónica a lo largo de la columna de plasma, disminuye (aproximadamente de forma lineal) lejos del lanzador, hasta un valor mínimo que determina el final de la columna. Este valor mínimo de la densidad electrónica está relacionado con las condiciones de propagación de la onda de superficie

$$f \leq f_{pe} (1 + \epsilon_g)^{-1/2} \quad (\text{A1.1})$$

donde f es la frecuencia de la onda, f_{pe} es la frecuencia de los electrones del plasma y ϵ_g la permitividad relativa del tubo de descarga. Esta relación asume que el plasma es frío y poco colisional y el valor mínimo de la densidad electrónica se alcanza cuando el valor mínimo es cuando f_{pe} es $(1 + \epsilon_g)^{1/2}$. A medida que la presión del gas aumenta tal que la frecuencia de colisión electrón-neutrón (ν) no es mucho menor que $\omega = 2\pi f$, el valor mínimo de f_{pe} aumenta.

De forma cualitativa el funcionamiento de la *surfaguía* y del plasma se puede conocer a través de la consideración de su circuito equivalente [2].

Circuito equivalente

Para este propósito, se considera el plasma dividido en tres segmentos diferentes, en los que no se observa discontinuidad [3]:

- A) La parte de la columna de plasma localizada dentro de la guía de onda: si bien representa una pequeña porción de la columna de plasma, constituye un obstáculo en la surfaguía.
- B) Dos columnas de plasma extendiéndose fuera de la guía de onda, a ambos lados de ésta: estas columnas están de hecho mantenidas por la propagación de dos ondas de superficie separadas, una onda emergiendo a cada lado de la surfaguía.

A) Sección de plasma contenida en la guía de onda se considera como una barra de dieléctrico de permitividad compleja. Un circuito equivalente para una barra cilíndrica de dieléctrico alineada paralelamente al campo electromagnético de modo TE_{01} en una guía de onda rectangular, cuyo cálculo fue realizado por [4].

Se ha demostrado [5, 6] que, en el caso de una columna cilíndrica de plasma cuyo valor medio de densidad electrónica n_e no exceda más de un 5% del valor crítico de la densidad electrónica n_c este circuito puede reducirse a una impedancia Z_p en derivación a la guía de onda en el plano del eje de la descarga, que suponemos con una impedancia característica Z_0 .

El valor de esta impedancia, normalizada a Z_0 , es

$$z_p = Z_p / Z_0 \cong K / (n s + j n) \quad (\text{A1.2})$$

con $n = n_e / n_c$, $s = v_{eff} / \omega$, $n_e = m \epsilon_0 \omega^2 / e^2$ y donde j es el operador imaginario, v_{eff} la frecuencia efectiva de colisión electrón-neutro para la transferencia de la cantidad de movimiento, m y e la masa y la carga del electrón, respectivamente, y ϵ_0 la permitividad del vacío. El valor de K viene dado por

$$K = a \lambda^2 / \pi^2 d^2 \lambda_g \quad (\text{A1.3})$$

Siendo un coeficiente que depende del diámetro d de la columna de plasma, la longitud de la onda en el vacío λ , y la longitud de la onda en la guía de onda λ_g .

La presencia del tubo de dieléctrico equivale, en este caso, a una simple impedancia Z_D en derivación [6]. El valor normalizado de Z_D , en el caso de un dieléctrico de pérdida despreciable, es

$$z_D = Z_D / Z_0 \cong -j a^2 [4\pi^2 \delta d (\epsilon_g - 1)]^{-1} \quad (\text{A1.4})$$

donde δ representa el espesor de la pared del tubo.

B) El circuito equivalente de la onda de superficie lanzada por el dispositivo acoplador ha sido discutida en términos generales por Barlow y Brown [7]. La onda excitada transporta potencia lejos del lanzador y la energía es almacenada en el campo creado cercano al área de excitación. La potencia transportada por la onda puede representarse por una resistencia pura R_w y por una capacitancia C_w . En el caso de la *surfaguía*, una onda de superficie idéntica es simultáneamente lanzada a ambos lados del excitador, el circuito equivalente se muestra en la Figura A1.2. Las impedancias están transformadas al plano del eje del tubo tomando como plano de referencia el de la guía de onda. Z_s es la impedancia del cortocircuito móvil, en el plano de referencia. La impedancia total, en dicho plano, la representaremos por Z_{tp} . Las potencia de microondas incidente, reflejada y transmitida en el plano de referencia son P_i , P_r y P_t , respectivamente. La distribución del campo eléctrico en la vecindad de la abertura del lanzador justifica el hecho que R_w y Z_p se conecten en serie [8].

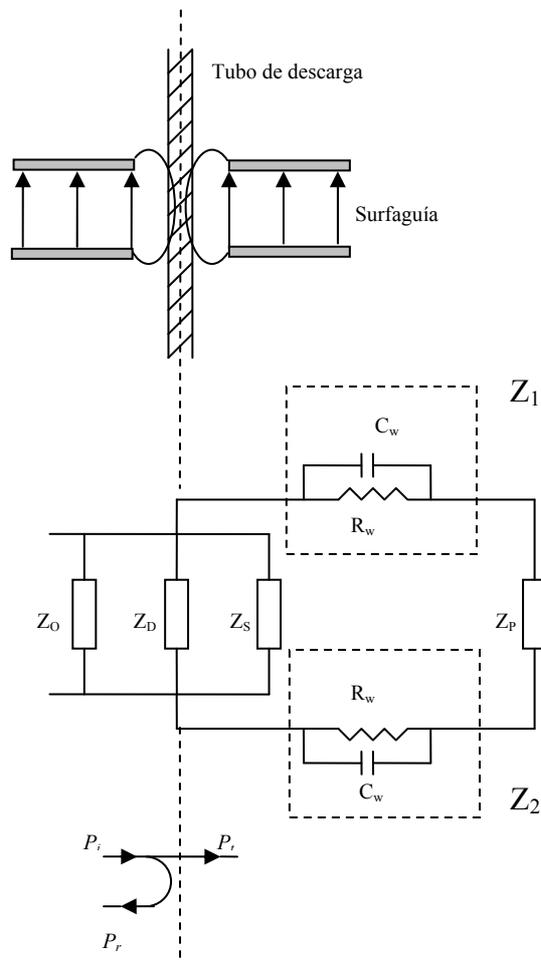


Figura A1.2 Esquema de la *surfagüía* y el circuito equivalente.

Las pérdidas en la estructura de la guía de onda y en la pared del tubo que contiene al plasma pueden, en casi todas las condiciones prácticas, despreciarse. Además, en el límite de gases a baja presión, cuando $v_{eff} < \omega$ la influencia del término “s” en la ecuación (A1.2) se hace despreciable. Esto implica que todos los elementos del circuito equivalente, excepto R_w y Z_0 , son imaginarios.

De esta forma se pueden escribir los siguientes valores normalizados

$$\begin{aligned} r_w &= R_w / Z_0 & z_s &= Z_s / Z_0 = j x_s \\ z_D &= Z_D / Z_0 = j x_D & z_P &= Z_P / Z_0 = j x_P \end{aligned} \quad (A1.5)$$

Cálculo de la impedancia equivalente z_{rp}

En primer lugar calculamos la impedancia equivalente de R_w y C_w que aparecen marcadas en la Figura A1.2 y que se representan por Z_1 y Z_2

$$\left. \begin{aligned} Z_1 &= \frac{R_w (1 - j \tau_w \omega)}{1 + \tau_w^2 \omega^2} \\ Z_2 &= \frac{R_w (1 - j \tau_w \omega)}{1 + \tau_w^2 \omega^2} \end{aligned} \right\} \text{ con } \tau_w = R_w C_w \quad (A1.6)$$

Calculando la impedancia total equivalente del circuito obtenemos

$$Z = \frac{2R_w}{1 + \tau_w^2 \omega^2} + j \left(X_p - \frac{2R_w \tau_w \omega}{1 + \tau_w^2 \omega^2} \right) \quad (A1.7)$$

y normalizando a Z_0

$$z = \frac{Z}{Z_0} = \frac{2r_w}{1 + \tau_w^2 \omega^2} + j \left(x_p - \frac{2r_w \tau_w \omega}{1 + \tau_w^2 \omega^2} \right) \quad (A1.8)$$

Finalmente, la impedancia normalizada se escribe como

$$\frac{1}{z_{rp}} = \frac{1}{z} + \frac{1}{z_D} + \frac{1}{z_s} \quad (A1.9)$$

Potencia de microondas transferida al plasma

La razón entre la potencia reflejada y la potencia incidente se expresa por

$$\frac{P_r}{P_i} = \left[\frac{1 - y_{rp}}{1 + y_{rp}} \right]^2 \quad (\text{A1.10})$$

siendo y_{rp} la admitancia normalizada de la *surfaguía*, de expresión

$$y_{rp} = \frac{1}{z_{rp}} = \frac{2r}{(2r)^2 + x^2} - j \left[\frac{x}{(2r)^2 + x^2} + \frac{1}{x_D} + \frac{1}{x_s} \right] \quad (\text{A1.11})$$

$$\text{donde } r = \frac{r_w}{1 + (\tau_w \omega)^2} \text{ y } x = x_p - \frac{2r_w \tau_w \omega}{1 + (\tau_w \omega)^2}$$

Los parámetros “ r ” y “ x ” son los únicos necesarios, que deben ser determinados, para caracterizar la potencia transferida por la onda al plasma.

En [2] se hace un estudio detallado de la dependencia de la columna del plasma con la frecuencia aplicada, así como con el hecho de que la guía de ondas que constituye el lanzador también es dispersivo. A consecuencia de esto, los valores normalizados de todas las impedancias que aparecen en el circuito equivalente de la surfaguía dependen de la frecuencia aplicada y, consecuentemente, también la potencia que la onda transfiere al plasma. Con el fin de salvar esta dificultad, para determinar r y x , se puede utilizar un método semiempírico que detallamos a continuación.

La impedancia característica de una onda de superficie puede definirse como

$$R_w = \frac{U^2}{2P} \quad \text{donde } U = \int_0^\infty E_r(r) dr \quad (\text{A1.12})$$

siendo $E_r(r)$ la componente radial de la intensidad del campo eléctrico y P el flujo de potencia axial. Moisan *et al.* [2], analizan la representación típica de la impedancia en función de la densidad media del electrón para una frecuencia dada de la onda. En ella se aprecia que para valores de la densidad electrónica iguales a 5 veces el valor del límite de propagación de la onda de superficie, la impedancia de la onda de superficie R_w no cambia mucho. Se han hecho cálculos que demuestran que el valor de la impedancia Z_p de la parte de la columna del plasma contenida en la guía de ondas es

pequeña comparada con R_w . Esto explica que, para $(f_{pe} / f) > 3$, el balance de potencia en la *surfaguía* no varíe significativamente con los cambios en los parámetros del plasma. De todo ello, se deduce que una buena aproximación para la impedancia de la onda de superficie es [9]

$$R_w = A_1 (f_{pe}^2 / f^2)^{-k} \quad (A1.13)$$

donde A_1 es una constante independiente de la frecuencia y potencia, con k comprendida entre los valores $0 \leq k \leq 1$. Si $n_e(0)$ es la densidad electrónica a la salida del lanzador, R_w es proporcional a $f^{2k} n_e(0)^{-k}$.

La potencia de la onda disipada en el plasma es proporcional al número total de electrones de la columna plasma N_e [10 – 13]

$$\left. \begin{aligned} P_{abs} &\propto N_e \\ N_e &= \int n_e(0) dV_p = n_e(0) V_p \\ P_{abs} &\propto N_e \propto n_e(0) V_p \propto n_e(0) l \end{aligned} \right\} \quad (A1.14)$$

y por tanto

$$n_e(0) \propto P_{abs} / l \quad (A1.15)$$

donde V_p y l son el volumen y la longitud de la columna de plasma, respectivamente.

La dependencia de l con la potencia absorbida, para varias frecuencias, se deduce experimentalmente [14], obteniéndose una ley empírica de la forma

$$l = A f^{-m} P_{abs}^t \quad (A1.16)$$

donde A es una constante independiente de la frecuencia. Además, se asume que la potencia de microondas que llega al lanzador se disipa en el plasma, representándose dicha potencia por P_{abs} ($P_{abs} = P_i - P_r$), siendo los valores de “ m ” y “ t ” los comprendidos en los siguientes intervalos: $1 \leq m \leq 2$ y $0.5 \leq t \leq 1$.

La impedancia de la onda de superficie, a partir de las ecuaciones (A1.15) y (A1.16) y normalizada a una potencia absorbida P_{abs}^0 , puede escribirse

$$R_w \propto f^{(2-m)k} (P_{abs} / P_{abs}^0)^{-k(1-t)} \quad (A1.17)$$

Para el modo fundamental TE₀₁ en una guía de ondas rectangular, tenemos

$$Z_0 = \eta \left[1 - \left(\frac{f_c}{f} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A1.18})$$

donde η es la constante de impedancia en el vacío $\frac{1}{\eta} = \frac{R_0}{f_c^{(2-m)k}}$.

Finalmente, normalizando

$$r_w = R_0 \left(\frac{f}{f_c} \right)^{(2-m)k} \left[1 - \left(\frac{f_c}{f} \right)^2 \right]^{1/2} \left(\frac{P_{abs}}{P_{abs}^0} \right)^{-k(1-t)} \quad (\text{A1.19})$$

De forma similar se obtienen relaciones para x_p y $\omega\tau_w$ en función de la frecuencia y la potencia absorbida, siendo sus expresiones

$$\left. \begin{aligned} x_p &= X_0 \left(\frac{f}{f_c} \right)^{(1-m)} \left[1 - \left(\frac{f_c}{f} \right)^2 \right]^{1/2} \left(\frac{P_{abs}}{P_{abs}^0} \right)^{(t-1)} \\ \omega\tau_w &= 2\pi f R_w C_w = T_0 \left(\frac{f}{f_c} \right)^{(2-m)k+1} \left(\frac{P_{abs}}{P_{abs}^0} \right)^{-k(1-t)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A1.20})$$

La frecuencia aplicada se ha normalizado a f_c , frecuencia diseñada para el modo fundamental de una guía de onda estándar. Los parámetros “m” y “t” se obtienen experimentalmente observando la dependencia de la longitud de la columna de plasma con la frecuencia y la potencia, mientras que k resulta del cálculo de la impedancia de R_w con la densidad del electrón. Los parámetros R_0 , X_0 y T_0 se obtienen por ajuste del sintonizador y frecuencia características a los datos experimentales.

Este modelo de circuito equivalente está en buen acuerdo con los resultados experimentales, pues se obtiene en efecto que r_w y x_p varían con la frecuencia y la potencia transferida al plasma [2].

Por la simetría del circuito equivalente propuesto, podemos concluir que ambas columnas de plasma reciben la misma potencia y ésta junto con la frecuencia de microondas son los factores que determinan la longitud de la columna de plasma.

Bibliografía

- [1] M. Moisan, C. M. Ferreira, Y. Hajlaoui, D. Henry, J. Hubert, R. Pantel, A. Ricard, and Z. Zakrzewski, *Properties and applications of surface wave produced plasmas*, Rev. Phys. Appl. 17 (1982) 707-727
- [2] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel, and P. Leprince, *A waveguide-based launcher to sustain long plasma columns through the propagation of an electromagnetic surface wave*, IEEE Transactions on Plasma Science PS-12 (3) (1984) 203-214
- [3] Z. Zakrzewski, *Simple theory of a waveguide plasma generator*, Polish Academy of Sciences (IMP PAN), Gdansk, Poland, Rep. 71/946/79, 1979
- [4] N. Marcuvitz, *Waveguide Handbook*, (M.I.T. Radiation Laboratory Series, vol. 10. New York, McGraw-Hill (1951)
- [5] Z. Zakrzewski, *A method of determination of plasma parameters based on measurements of the reflection coefficient*, Bull. de l'Acad. Polonaise des Sciences (Série des sciences techniques) 14 (1966) 51-67
- [6] Z. Zakrzewski, *Determination of plasma parameters from reflection measurements in a waveguide*, Rozprawy Elektrotechniczne 13 (1967) 403-421
- [7] H. M. Barlow and J. Brown, *Radio-Surface Waves*, Oxford, England: Clarendon (1962)
- [8] J. M. Mansfield, Jr., M. P. Bratzel, Jr., H. O. Norgordon, D. O. Knapp, K.E. Acha, and J. D. Winefordner, *Experimental investigation of electrodeless discharge lamps as excitation sources for atomic fluorescence flame spectroscopy*, Spectrochim. Acta B 23 (1968) 389-402
- [9] S. M. Levitsky and N. S. Barantchouk, *Investigation of properties of cylindrical plasma waveguide*, Radiofizika 4 (1961) 1078-1088
- [10] V. M. M. Glaude, M. Moisan, R. Pantel, P. Leprince, and J. Marec, *Axial electron density and wave power distribution along a plasma column sustained by the propagation of a surface microwave*, J. Appl. Phys. 51 (1980) 5693-5698
- [11] Yu. M. Aliev, A. G. Boev, A. P. Shivarova, *On the nonlinear theory of a long gas discharge produced by an ionizing electromagnetic wave*, Phys. Lett. 92 (1982) 235-237

- [12] E. Mateev, I. Zhelyazkov, and V. Anastassov, *Propagation of a large amplitude surface wave in a plasma column sustained by the wave*, J. Appl. Phys. 54 (1983) 3049-3052
- [13] Z. Zakrzewski, *Conditions of existence and axial structure of long microwave discharges sustained by travelling waves*, J. Phys. D: Appl. Phys. 16 (1983) 171-180
- [14] M. Moisan, C. Beaudry, and P. Leprince, *A small microwave plasma source for long column production without magnetic field*, IEEE Trans. Plasma Sci. PS-3 (1975) 55-59

Anexo 2

Régimen de circulación del fluido: velocidad del gas en estado de plasma y número de Reynolds

La temperatura del gas, previa al encendido del plasma, es la temperatura ambiente y se calienta en estado de plasma, incrementándose su velocidad axial para mantener la conservación de la masa.

Velocidad del gas en estado de plasma

La velocidad media de un fluido que circula por una conducción se puede expresar como

$$\bar{v} = \frac{\Phi_v}{S} \quad (\text{A2.1})$$

donde Φ_v es el flujo por unidad de volumen y S la sección de la conducción (πr^2).

El flujo por unidad de volumen (Φ_v) depende de la temperatura y de la presión del fluido. Dicho flujo por unidad de volumen en condiciones estándar, es decir a presión (P_{cs}) de 101 325 Pa y temperatura (T_{cs}) igual a la temperatura exterior al plasma (T_{ext}), se representa por Φ y se expresa en L/min.

Para expresar la velocidad media en función de Φ , usamos el flujo por unidad de masa, Φ_m que permanece constante y, teniendo en cuenta que Φ_m está relacionado con Φ_v mediante la densidad, podemos escribir

$$\Phi_v = \frac{\rho_{cs}}{\rho} \Phi \quad (\text{A2.2})$$

Por otra parte, aplicando la ecuación de los gases perfectos $PV = n R T$, podemos expresar las densidades en función de P y T

$$\frac{\rho_{cs}}{\rho} = \frac{P_{cs} T}{P T_{ext}} \quad (\text{A2.3})$$

y de esta forma la ecuación (A2.2) quedaría como

$$\Phi_v = \frac{P_{cs} T}{P T_{ext}} \Phi \quad (A2.4)$$

Finalmente, sustituyendo Φ_v en (A2.1), se obtiene la velocidad media del fluido para una temperatura T y presión P en función del flujo medido en condiciones estándar

$$\bar{v} = \frac{\Phi}{\pi r^2} \frac{P_{cs} T}{P T_{ext}} \quad (A2.5)$$

Para un plasma a presión atmosférica $P = P_{cs}$ y temperatura $T = T_g$, la velocidad toma la expresión

$$\bar{v} = \frac{\Phi}{\pi r^2} \frac{T_g}{T_{ext}} \quad (A2.6)$$

que sería la velocidad del gas en estado de plasma y en función de la temperatura del gas. Esta expresión de la velocidad ha sido la utilizada en el Capítulo 2 de esta memoria a la hora de calcular el perfil axial de la velocidad del gas plasmógeno en función del flujo y ha sido también utilizada por diversos autores en el desarrollo de modelos teóricos para plasmas [1-4].

Régimen laminar y turbulento. Número de Reynolds.

El número de Reynolds, \mathcal{N}_{Re} , indica si el flujo de un fluido circula por la conducción en régimen laminar o en régimen turbulento. Dicho número de Reynolds tiene por expresión

$$\mathcal{N}_{Re} = \frac{2r \rho \bar{v}}{\eta} \quad (A2.7)$$

siendo \bar{v} la velocidad media en la sección de la conducción, “r” el radio de la misma y ρ y η la densidad y viscosidad del fluido, respectivamente.

El régimen laminar de un fluido se establece para un valor de \mathcal{N}_{Re} inferior a 2000. Para valores comprendidos entre 2000 y 3000 se corresponde con la región de transición entre un régimen laminar y un régimen turbulento y para valores de \mathcal{N}_{Re} superiores a 3000, el régimen es totalmente turbulento.

La expresión (A2.7) puede escribirse en función del flujo sin más que sustituir \bar{v} por la ecuación (A2.6), quedando de la forma

$$\mathcal{N}_{Re}(T_g) = \frac{2 M P_{cs} \Phi}{\pi r T_{ext} R \eta(T_g)} \quad (\text{A2.8})$$

que representa el número de Reynolds en función del flujo y de la temperatura del gas. Dicha expresión ha sido utilizada por Arnoult *et al.* [3] y en la que M es la masa atómica del Ar ($40 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) y R la constante de los gases. $\eta(T_g)$ es la viscosidad del Ar a la temperatura del gas expresado en Pa·s y cuyos valores se han tomado de [5].

Variación del número de Reynolds a lo largo de la columna de plasma.

Se ha calculado el número de Reynolds a lo largo de las columnas directa e inversa para los flujos 0.25 y 1.00 L/min. Los resultados se muestran en las Figuras A2.1 y A2.2.

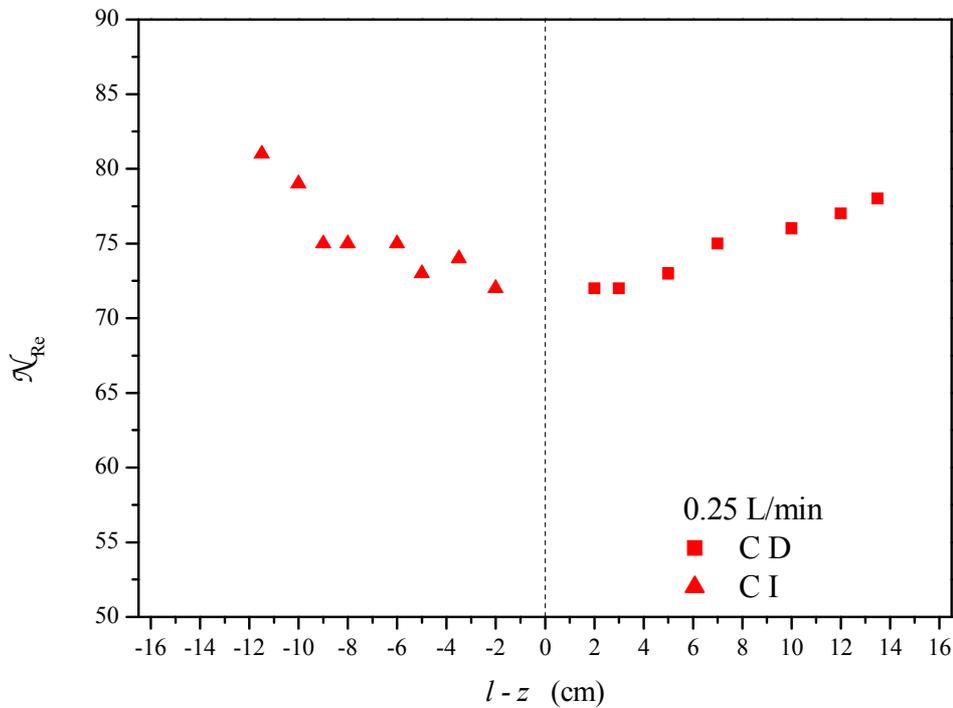


Figura A2.1 Distribución axial del número de Reynolds a lo largo de las columnas directa e inversa del plasma generado a un flujo de 0.25L/min.

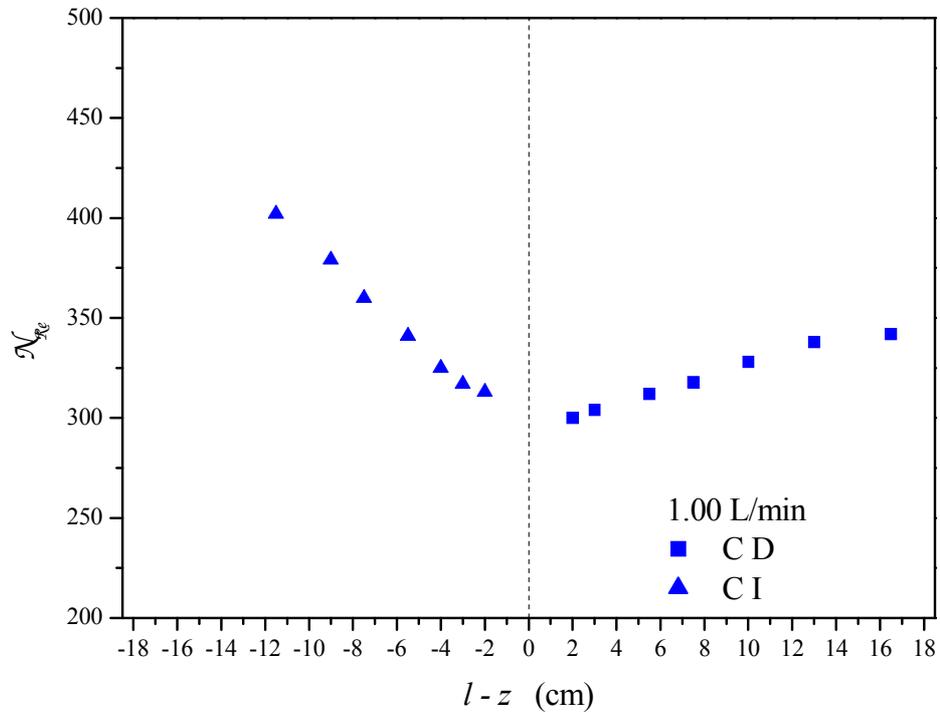


Figura A2.2 Distribución axial del número de Reynolds a lo largo de las columnas directa e inversa del plasma generado a un flujo de 1.00L/min.

En las figuras A2.1 y A2. 2 se observa que el valor del número de Reynolds no permanece constante a lo largo de las columnas pero sus valores son siempre inferiores a 2000 por lo que el régimen de circulación a los valores de flujos considerados es laminar y se mantiene constante por toda las columna de plasma ya sea la columna directa o la inversa.

Bibliografía

- [1] S.Y. Moon, W. Choe, Y.S. Hwang and J.J. Choi, *Characteristics of an atmospheric microwave-induced plasma generated in ambient air by an argon discharge excited in an open-ended dielectric discharge tube*, Phys. Plasmas 9 (2002) 4045-4051
- [2] H.S. Uhm and S.H. Hong, *Simple model of the plasma torch developed for application to an arc-plasma waste-treatment system*, Combust. Sci. Technol. 152 (2000) 147-165
- [3] G. Arnoult, R.P. Cardoso, T. Belmonte, and G. Henrion, *Flow transition in a small scale microwave plasma jet at atmospheric pressure*, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) No. 191507 (pp.3)
- [4] Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castaños Martínez and M. Moisan, *Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves*, Phys. Rev. E (2006) No. 010402 (pp.15)
- [5] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Termal Plasmas*, Plenum Press, New York (1994)

Anexo 3

Densidad lineal de potencia

Para un plasma generado por una onda de superficie, la densidad lineal de potencia se define como la cantidad de energía absorbida, por el plasma, por unidad de longitud y se representa por L . El balance local de potencia en el plasma considera que toda la potencia perdida por la onda en es absorbida por el plasma, de forma que se puede escribir

$$L(z) = -\frac{dP_{abs}(z)}{dz} \quad (A3.1)$$

donde $P_{abs}(z)$ es la potencia absorbida en z .

Teniendo en cuenta la ley de Lambert, el coeficiente de atenuación de la onda (α) se puede expresar como

$$\alpha = \frac{1}{2 P_{abs}(z)} L(z) \quad (A3.2)$$

operando sobre esta última ecuación llegamos a

$$\frac{dL(z)}{dz} = 2\alpha L(z) \left[1 - \frac{L(z)}{\alpha(L)} \frac{d\alpha(L)}{dL} \right]^{-1} \quad (A3.3)$$

Otra forma de expresar α es [1]

$$\alpha(L) = C L^c \quad (A3.4)$$

donde C y c son constantes a determinar. Si sustituimos la expresión (A3.4) en (A3.3) llegamos a

$$\frac{L(z)}{L_0} = \left[e^{\frac{2\alpha}{(c+1)z}} - 1 \right] \quad (A3.5)$$

que puede aproximarse a esta otra forma

$$\frac{L(z)}{L_0} \approx \left(1 - \frac{z}{l}\right)^{-1/c} \quad (\text{A3.6})$$

donde $l = (1 - c) (2 c \alpha_0)^{-1}$. El subíndice cero para α y L está referido a sus valores en la posición a la posición $z = 0$, considerad ésta como el gap del dispositivo acoplador.

Para conocer el valor de $L(z)$ se precisa medir la componente del campo eléctrico en dicho punto $E_r(z)$ (ecuación (1.13)). Nowakowska, *et al.* [1] comprueban, experimentalmente, que la variación axial de $E_r(z)/E_r(0)$ y la variación axial de $P_{abs}(z)/P_{abs}$, donde P_{abs} denota la potencia absorbida por una columna de longitud l , son semejantes y ambas distribuciones axiales están relacionadas mediante la ecuación

$$20 \log \left[\frac{E_r(z)}{E_r(0)} \right] = 10 \log \left[\frac{P_{abs}(z)}{P_{abs}} \right] = 4.34 \frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{z}{l} \right) \quad (\text{A3.7})$$

encontrando una expresión que relaciona la potencia absorbida por la columna de plasma en cualquier posición z con la potencia absorbida en el gap ($z = 0$)

$$\frac{P_{abs}(z)}{P_{abs}} = \left(1 - \frac{z}{l} \right)^{\frac{1}{t}} \quad (\text{A3.8})$$

siendo z una variable con $z = 0$ en el gap, P_{abs} potencia absorbida por una columna de longitud l y $1/t = (c - 1) / c$. A partir de esta relación y utilizando la ecuación (A3.1) se obtiene la expresión general del valor de L con z , que toma la forma

$$L(z) = \frac{1}{t} \frac{P_{abs}}{l} \left(1 - \frac{z}{l} \right)^{\frac{1}{t}-1} \quad (\text{A3.9})$$

En el Capítulo 2 se obtuvo la relación entre la longitud y la potencia absorbida de la forma

$$l = B P_{abs}^t \quad (\text{A3.9})$$

siendo B una constante que depende del flujo y de la columna (directa o inversa) y tomando t el valor de 0.73, independiente del flujo del gas plasmógeno.

Para la columna directa de una descarga a 300 W la longitud de la misma es de 16.5 cm y la ecuación (A3.8) toma, en este caso, la expresión

$$\frac{P_{abs}(\Delta l)}{P_{abs}} = \left(1 - \frac{\Delta l}{16.5}\right)^{1.37} \quad (\text{A3.10})$$

Tal y como se ha explicado en el Capítulo 4, aplicando la expresión (A3.1) a la (A3.10) cuando $\Delta l = \Delta z$ tiende a cero, en el límite, se obtiene el valor de L para cada posición z a lo largo de la columna de plasma, pudiendo escribir

$$L(z) = \frac{1.37 P_{abs}}{l} \left(1 - \frac{z}{l}\right)^{0.37} \quad (\text{A3.11})$$

que corresponde a la ecuación (4.8) donde 1.37 es igual $1/t$ y 0.37 a $(1/t - 1)$ en dicha ecuación.

Bibliografía

- [1] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, and M.Lubanski, *Propagation characteristic of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes*, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1422-1432