



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

PLASMA A BAJA PRESIÓN DE UNA MEZCLA TERNARIA DE $Ar/N_2/CH_4$:
SIMULACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ATMOSFERA DE TITÁN

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
Leomar Salazar Flores

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Horacio Martínez Valencia
Instituto De Ciencias Físicas, UNAM

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dr. Enrique Camarillo García
Instituto De Física, UNAM

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dr. Jesús Flores Mijangos
Instituto De Ciencias Nucleares, UNAM

MÉXICO, D.F. Diciembre, 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Esta obra la dedico especialmente a mi mamá y hermana que siempre han estado presentes en mi vida, tanto académica como personal y profesional, ha sido difícil estar lejos de ustedes durante este tiempo, pero la vida seguirá y tendremos muchos días más por los cuales agradecer a la vida, muchas gracias.

Agradezco a mi familia por el apoyo brindado durante este tiempo que pase lejos de casa. Por estar pendiente de mí siempre y estar unidos siempre cuando se ha podido.

Al Doc. Pedro Reyes por haberme brindado confianza y una amistad muy buena durante mucho tiempo, le agradezco por todas las oportunidades que me ha dado. Le prometo que nunca lo voy a defraudar y seguiré trabajando para poder corresponder todo lo que ha hecho por mí.

Al Dr. Horacio Martínez “El oso” gracias por ser un guía y dirigente de un grupo tan grande, y personalmente le agradezco en todo en lo que me ha brindado en este paso académico, he aprendido muchas cosas de usted, es un ejemplo a seguir en todos los sentidos, mil gracias.

A todas las personas con las que he convivido en este tiempo y a continuación menciono, el orden no tiene que ver con lo importante que ha sido para mí. Muchas gracias.

A mi cuate Aarón, gracias por estos 2 años y cacho que estuvimos juntos conviviendo, jugando y trabajando arduamente.

A Diego Espita que viniendo de tan lejos uno del otro, nos encontramos para una convivencia divertida y padre, aunque la distancia nos separe de nuevo se que estaremos siempre para cualquier cosa.

A mis amigos que hemos estado juntos a pesar de la distancia que ahora nos separa, al “grupo de los 5”, César, Chucho, Beto, Alex, tantos momentos inolvidables nuevamente recordando viejos tiempos.

Un agradecimiento especial al Dr. Fermin Castillo Mejia y al Dr. Osvaldo Flores, por su apoyo incondicional en la realizacion de este trabajo.

A Leticia y Nayeli, aunque estuvimos lejos, siempre recordando los buenos tiempos en la Fac.

A todas las personas con las que he convivido y faltaría papel y memoria para enlistarlas a todos ustedes muchas gracias

Agradezco los recursos económicos que han sido otorgados para la realizacion del posgrado, los siguientes apoyos:

Al Programa de Becas para Estudios de Posgrado CONACyT, NO. BECA: 47473

Al proyecto DGAPA IN101613.

Al proyecto CONACyT 128714.

Índice general

1. Marco teórico	4
1.1. Plasmas	4
1.2. Procesos Colisionales	6
1.2.1. Tipos de Colisión	6
1.2.2. Fenómenos colisionales fundamentales	6
1.2.3. Camino libre medio	10
1.2.4. Dispersión Elástica	12
1.2.5. Pérdida de energía	13
1.3. Espectroscopia	14
1.4. Resumen de trabajos previos	18
2. Sistema Experimental	21
2.1. Reactor	22
2.2. Electroodos	23
2.3. Sistema de detección	24
2.3.1. Espectrómetro	24
2.3.2. Calibración	27
2.4. Sonda de Langmuir	31
2.5. Sistema de vacío	32
2.5.1. Bomba utilizada	32
2.5.2. Medidor de Presión	33
2.6. Medidor Pirani	34
2.7. Fuente de poder	35
2.8. Cantidades directamente medibles	36
2.9. Errores Experimentales	37
2.9.1. Error asociado a la línea o banda de emisión observada (λ)	37
2.9.2. Error asociado a la intensidad de la señal (I)	38
2.9.3. Error asociado a la sonda de Langmuir	39
2.10. Procedimiento para la realización de los experimentos	39

3. Resultados y Discusión	42
3.1. Resultados Experimentales	42
3.2. Identificación de transiciones y especies en el plasma	49
3.3. Efectos de la presión en las especies relativas observadas	56
3.4. Caracterización eléctrica	59
4. Conclusiones	62
4.1. Investigaciones futuras	63
5. Artículos producidos de este trabajo	68
6. Presentación en Congresos	80

Introducción

El término “plasma” fue introducido por primera vez en la historia por Irving Langmuir en 1926, para describir a los gases ionizados. El plasma es definido como un estado de la materia en el cual un número característico de átomos y/o moléculas se encuentran eléctricamente cargados o ionizados y están en un estado eléctricamente neutro, figura 1. En general, el plasma es un gas cuasineutro compuesto de iones, electrones libres y especies neutras, que exhibe un comportamiento colectivo, y en algunos sentidos se comporta como un gas, sin embargo si se somete a un campo magnético se encuentran nuevas propiedades. Este estado es difícil distinguirlo en nuestro planeta por las condiciones de presión y temperatura que se tienen, pero fuera de él, más del 98 % de toda la materia existente en el universo se encuentra en el estado de plasma.

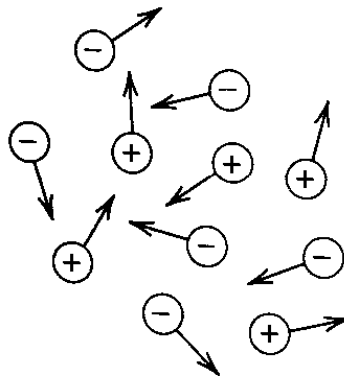


Figura 1: Vista esquemática de un plasma.

Las primeras observaciones relacionadas con los plasmas se remontan a los experimentos de Georg Christoph Lichtenberg, quien al colocar un material aislante entre un electrodo de punta y una placa metálica, observó unos patrones radiantes. Tales patrones obedecían a la ruptura dieléctrica del material. Las descargas eléctricas a través de gases habían sido observadas en el laboratorio por Francis Hauskbee quien, en 1709, reportó la aparición de una luz extraña cuando electrificaba un recipiente de vidrio que contenía aire a baja presión.

Otros estudiosos del fenómeno fueron William Watson, quien en 1748 notó la aparición de flamas en la zona de vacío de sus barómetros de mercurio, y Michael Faraday, quien en 1838 realizó experimentos con descargas eléctricas a través de gases nobles. La conducción eléctrica a través de gases intrigó a Faraday, ya que incluso los gases que eran considerados como aislantes, propiciaban fácilmente ese tipo de descargas.

Con los estudios que realizó Michael Faraday en descargas eléctricas en 1830's, se descubrió lo que ahora es llamada una descarga luminiscente a baja presión de gas; una descarga luminiscente consiste de una serie alternada de zonas luminosas y oscuras que varían en longitud y color, y que pueden estar estacionarias o también en movimiento en forma de estrías. Poco tiempo después William Crookes, al experimentar con descargas eléctricas en gases, se dio cuenta de que el gas en donde se establecía la descarga se comportaba sustancialmente diferente a dicha fase y sugirió la existencia de un nuevo estado al cual llamó *el cuarto estado de la materia*.

Los estudios de descargas eléctricas en gases o plasmas, han evolucionado a través de los años, siendo los primeros experimentos de gases atómicos inertes, moleculares y en la actualidad mezclas de distintos gases, permitiendo que algunas de estas mezclas sean un punto de partida para la comparación con atmósferas de planetas y satélites. De este modo, el trabajo que se presenta consiste en el estudio experimental de un plasma a bajas presiones de una mezcla ternaria de gases $Ar/N_2/CH_4$, que representan la simulación de la atmósfera de Titan.

La espectroscopia es un método excelente de análisis para el plasma ya que no lo perturba y permite estudiarlo a la vez en espacio y tiempo. La radiación emitida por el plasma se mide en forma de espectro y así las líneas y bandas emitidas por el plasma, son una fuente importante de información en los que concierne a su estado, y de esta manera los átomos y moléculas emisoras de la radiación pueden ser considerados como sondas sensibles a los diferentes efectos. La mayor parte de la información que se desea obtener de un plasma, está contenida en la luz que él emite o absorbe. Así, de las líneas y bandas espectrales emitidas se puede extraer información de las especies presentes en el plasma.

El trabajo de esta tesis, se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, utilizando un reactor para producir las descargas luminiscentes a baja presión de una mezcla ternaria de gases, a 3 distintas concentraciones que fueron $C1 = (85.0\%N_2 - 12.0\%Ar - 3.0\%CH_4)$, $C2 = (82.3\%N_2 - 13.7\%Ar - 4.0\%CH_4)$ y $C3 = (79.6\%N_2 - 15.4\%Ar - 5.0\%CH_4)$, en un intervalo de presiones de 1.0 a 10.0 Torr dentro del reactor, tratando de mantener una descarga luminiscente normal. Los experimentos que se realizaron se mantuvieron a una potencia de 7W, para cada presión de gas con un flujo constante.

El contenido del presente trabajo se estructura de la siguiente manera:

El primer capítulo constituye el fundamento teórico y las bases necesarias para la comprensión del experimento, de tal manera que se desarrolla desde el concepto básico de lo que es un plasma, las principales reacciones y procesos, se detalla una visión general del método utilizado para la caracterización de este experimento, como es la espectroscopia de emisión óptica, y se desarrolla una discusión sobre trabajos previos de descargas binarias y ternarias.

El sistema experimental se describe en el segundo capítulo: El reactor, el sistema de vacío utilizado para la puesta en marcha del sistema, los medidores con los que se cuenta, así como los diferentes dispositivos utilizados durante todo el experimento, se describen y se menciona el funcionamiento y las características que tiene cada aparato. Finalmente se menciona como es el procedimiento para la realización de los experimentos con el equipo ya descrito.

Los resultados obtenidos de los experimentos realizados son mostrados en el tercer capítulo, mencionado las condiciones con las que se llevó a cabo el experimento y mostrando los espectros con las especies que se identificaron. Finalmente en el último capítulo se desarrollan las conclusiones a las que se llegaron con los resultados obtenidos.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Plasmas

Como se mencionó anteriormente, el plasma es un conjunto de partículas cargadas que se mueven libremente en direcciones al azar, es decir, en promedio es eléctricamente neutro. Este trabajo de tesis trata de descargas de gases débilmente ionizadas o también llamados plasmas fríos, que tienen principalmente las siguientes características:

- * Se producen colisiones de partículas cargadas con los átomos o moléculas de gases neutros.
- * Los electrones no están en equilibrio térmico con los iones.
- * La temperatura electrónica de las descargas luminiscentes comprende un intervalo de $T_e \approx 1$ a 10 eV y un intervalo de densidades electrónicas de $N_e \approx 10^9$ a $10^{12}/\text{cm}^{-3}$.

El término “descarga gaseosa” se le llamó al efecto que se produjo en un capacitor en un circuito en el cual existe una separación entre dos electrodos inmersos en un medio gaseoso. Si el voltaje es lo suficientemente alto, se produce la ruptura dieléctrica del gas, formándose un estado ionizado o plasma. Posteriormente, el término “descarga” fue aplicado a cualquier flujo de corriente eléctrica en un gas ionizado, y a cualquier proceso de ionización del gas por el campo eléctrico aplicado.

Una descarga sencilla se muestra esquemáticamente en la figura 1.1. Ésta se compone de una fuente de voltaje que conduce corriente a través de un gas a baja presión entre dos placas conductoras paralelas o también llamados electrodos. Se dice que el gas “rompe” para formar un plasma débilmente ionizado, cuando la densidad del plasma es sólo una pequeña fracción de la densidad del gas.

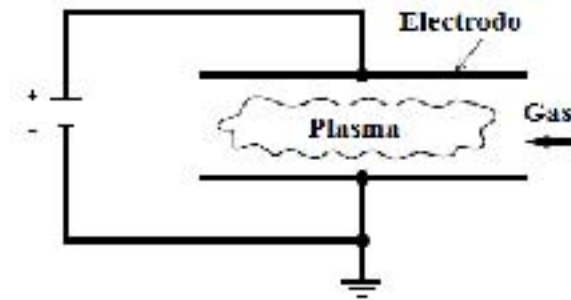


Figura 1.1: Esquema de una descarga eléctrica en un gas.

Los plasmas pueden ser clasificados generalmente por dos parámetros; n la densidad de partículas ionizadas y su energía kT , los plasmas de baja energía son los conocidos plasmas fríos, los cuales incluyen el espacio interestelar e interplanetario, la ionosfera de la tierra, el fuego, las descargas luminosas, entre algunos otros. En la figura 1.2 se muestran la variedad y el amplio intervalo de sistemas ionizados catalogados como plasmas, así como el intervalo de las descargas a baja presión, las cuales se realizan en este trabajo.

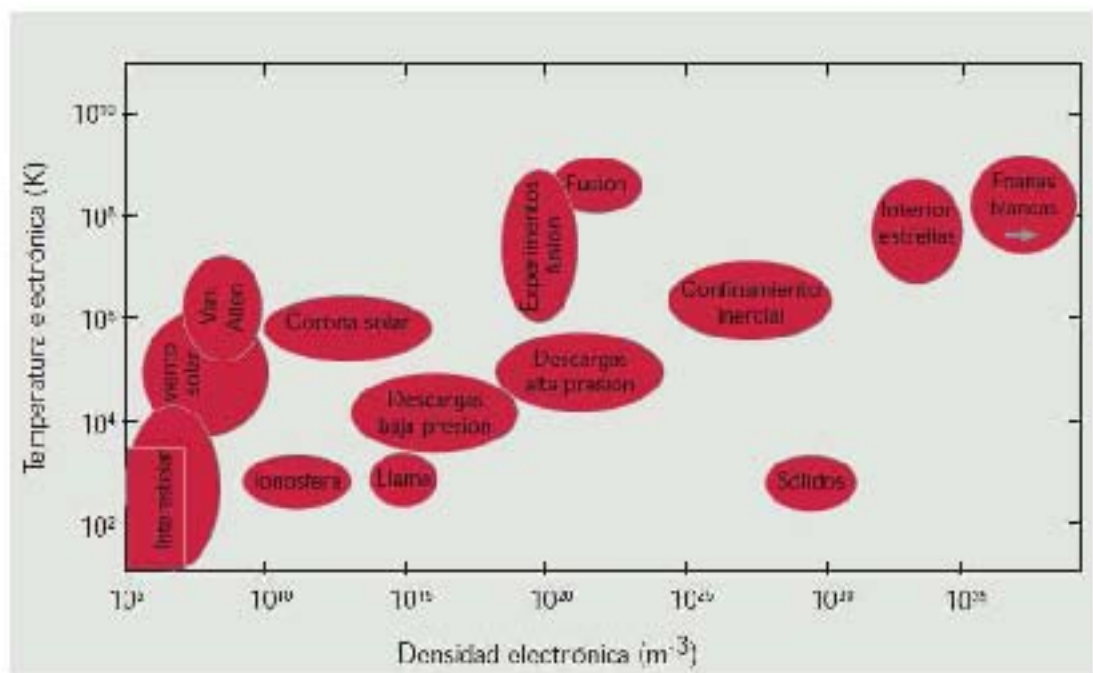


Figura 1.2: Clasificación de los plasmas, según su densidad y temperatura.

En un plasma, las colisiones elásticas e inelásticas se producen entre las partículas presentes, por ejemplo, hay colisiones electrón-electrón, electrón-ion, electrón-neutro, entre algunas otras. Estos procesos de colisión son descritos a continuación junto con el concepto de sección transversal, que tiene un papel importante en el desarrollo de las colisiones involucradas[1].

1.2. Procesos Colisionales

Cuando dos partículas colisionan, varios fenómenos pueden ocurrir. Por ejemplo, una o ambas partículas pueden cambiar su momento o su energía, las partículas neutras pueden ionizarse y las partículas ionizadas pueden convertirse en neutras. El proceso de impacto electrónico con átomos da lugar a la dispersión, y procesos inelásticos tales como excitación e ionización.

Cuando iones colisionan con átomos, los procesos principales son la dispersión elástica, y la transferencia de carga resonante. Otros procesos importantes ocurren en gases moleculares. Estos incluyen disociación, recombinación disociativa, procesos que implican iones negativos, captura electrónica, pérdida electrónica y los procesos que implican la excitación vibracional y rotacional [2].

1.2.1. Tipos de Colisión

El intercambio incesante de energía entre las partículas de un gas tiene lugar principalmente por colisiones. Las colisiones conservan momento y energía: el momento total y la energía de las partículas que chocan después de la colisión es igual que antes de la colisión. Los electrones y los iones totalmente aislados de su átomo inicial, sólo poseen energía cinética. Los iones y átomos parcialmente ionizados tienen estructuras internas de niveles de energía y puede ser excitados, des-excitados, o ionizados, produciendo cambios en su energía potencial. La energía total, que es la suma de la energía cinética y potencial, es la que se conserva en una colisión. De estas colisiones se pueden distinguir dos diferentes tipos:

La primera es una colisión elástica. En la cual la energía intercambiada es únicamente energía cinética de traslación, esto quiere decir que la estructura atómica o molecular no se altera. En los gases en condiciones normales y en muchas descargas gaseosas, la mayoría de las colisiones son elásticas. Aunque la energía cinética total se conserva, en general, la energía cinética se intercambia entre partículas. La siguiente se trata de una colisión inelástica, en la que se implica el intercambio de la energía interna de excitación o ionización, o bien, en un gas molecular la energía de disociación, y la energía cinética de traslación. Muchas colisiones inelásticas implican excitación o ionización, tal que la suma de las energías cinéticas después de la colisión es menor que antes de la colisión.

1.2.2. Fenómenos colisionales fundamentales

En un plasma estable, los electrones energéticos colisionan con átomos neutros para generar átomos neutros excitados, radicales libres, iones, y electrones adicionales. Estos procesos de colisión de electrones hacen que la física de plasmas sea compleja e interesante. Debido a la gran diferencia de masa, la colisión de electrón-partícula, se puede ver como un proceso de choque elástico, como se muestra en la figura 1.3.

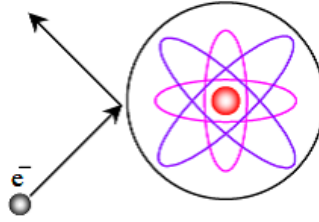


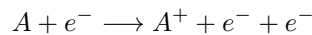
Figura 1.3: Colisión elástica electrón-átomo

A continuación se describen en breve otros procesos de colisión electrón-átomo [3].

PROCESOS DE EXCITACIÓN

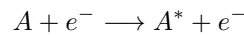
a) Ionización por impacto electrónico:

La ionización de átomos y moléculas por impacto electrónico es el mecanismo más importante de generación de cargas en una descarga gaseosa. Lo que sucede es que los electrones con suficiente energía pueden desprender un electrón de un átomo neutro y producir un electrón extra y un ion. Este electrón extra puede ser acelerado una vez más hasta ganar suficiente energía para ionizar a otro átomo. Este proceso se multiplica y lleva a la generación continua de especies ionizadas y a que la descarga sea auto-sostenida. El proceso de ionización generalmente tiene barreras de energía altas, del orden de 10 eV. La reacción sigue el esquema:



b) Excitación por impacto electrónico:

Este proceso sucede cuando electrones con suficiente energía pueden excitar a electrones de un átomo con un nivel de energía inferior a un nivel de energía superior. El proceso sigue la reacción:



El umbral de energía necesaria para producir especies excitadas puede variar mucho, dependiendo del átomo y del tipo de excitación.

Algunos átomos excitados tienen tiempos de vida bastante largos ($\approx 1 - 10$ mseg) debido a que las reglas de selección prohíben su relajación a su estado base. Estos átomos excitados son también llamados estados metaestables. Todos los gases nobles tienen estados metaestables.

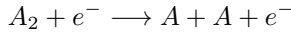
c) Disociación de moléculas diatómicas por impacto electrónico:

Los electrones con suficiente energía también puede romper los enlaces químicos de una molécula y producir especies atómicas. Estas especies atómicas pueden obtener energía suficiente y

estar a un nivel de energía más alto que los átomos del estado fundamental.

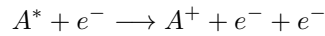
Los procesos disociativos suelen tener menor energía de umbral que los procesos de ionización. Las energías de umbral disociativas varían de 0 a 10 eV. Este proceso es principalmente responsable de la producción de radicales químicamente activos en la mayoría de los plasmas.

Sigue la reacción:



d) **Ionización de átomos metaestables:**

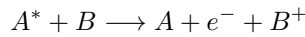
Los electrones con suficiente energía también pueden quitar un electrón de un átomo metaestable y producir un electrón extra y un ion. Dado que el átomo metaestable ya está excitado, se requiere menos energía para ionizar el átomo. Siguiendo el esquema:



e) **Ionización átomo metaestable-neutro :**

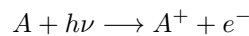
Los átomos en el estado metaestable pueden colisionar con un átomo neutro y ionizarlo si la energía de ionización del átomo neutro (B) es menor que la energía de excitación del átomo metaestable (A^*).

Esto también se conoce como proceso de *ionización de Penning*.



f) **Fotoionización:**

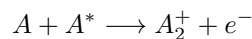
Sigue el esquema:



En una descarga, este mecanismo de ionización no compite con los electrones. Bajo ciertas condiciones, puede proporcionar electrones “semilla” para iniciar una avalancha

g) **Ionización asociativa:**

Fue descubierta en 1951, y sigue el esquema:

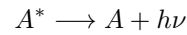


Es importante en gases inertes. Ocurre en *He* y en *Hg*.

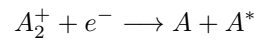
PROCESOS DE RELAJACIÓN Y RECOMBINACIÓNa) **Des-excitación:**

Los átomos que tienen estados excitados usualmente son inestables y puede volver rápidamente a su estado base, acompañada por la emisión de un fotón con una energía específica que es igual a la diferencia de energías entre dos niveles cuánticos.

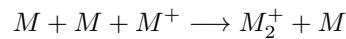
Obedece la siguiente reacción:

b) **Recombinación disociativa:**

Es el mecanismo más rápido de recombinación en un plasma débilmente ionizado (por ejemplo, en una descarga luminiscente). En este caso el gas está bastante frío, e incluye usualmente iones moleculares, la energía liberada es transformada principalmente en excitación atómica. Sigue el esquema:



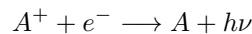
Esta es la forma usual en que ocurre la recombinación, incluso en gases inertes. Esto es debido a que en este caso se forman iones moleculares a partir de los atómicos, a través de la reacción de conversión:



La reacción de conversión “*repobla*” la densidad de iones moleculares en forma prácticamente instantánea, sin impedir la recombinación disociativa. La conversión puede producir además complicados complejos iónicos como O_4^+ , N_4^+ , etc.

c) **Recombinación radiativa:**

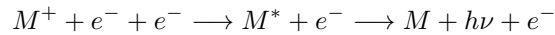
Los electrones tienden a ser capturados en el nivel fundamental del átomo, emitiendo un fotón en el ultravioleta lejano. Sin embargo, la captura por estados excitados con emisión en el visible es también posible. El proceso de recombinación radiativa en una descarga puede ser importante, no como canal para la remoción de electrones, sino como mecanismo para la emisión de luz. Sigue el esquema:

d) **Recombinación por colisiones a tres cuerpos:**

Es el proceso principal de recombinación en plasmas en equilibrio de alta densidad y baja temperatura ($T \approx T_e \approx 10^4 K$), porque la concentración de iones moleculares es lo suficientemente baja como para hacer poco significativa la recombinación disociativa. El átomo formado en este proceso por lo general está excitado (con una energía de ligadura $\sim kT$), y decae al estado fundamental emitiendo un fotón.

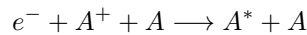
La recombinación de 3 cuerpos con un átomo como tercera partícula es poco probable, y su tasa es $\sim 10^{-7}$.

Sigue el esquema:



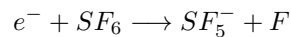
e) **Recombinación electrón - ion:**

Para la recombinación electrón - ion, tres cuerpos son involucrados para conservar la energía y el momento. Especies neutras abundan en las paredes del reactor. Este proceso de recombinación resulta típicamente en neutros excitados y satisface el siguiente esquema:



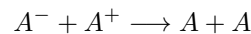
f) **Captura de electrones:**

Un electrón puede ser capturado por átomos electronegativos para formar un ion negativo, por ejemplo, los halógenos o átomos como el oxígeno. Algunos gases moleculares complejos como el SF_6 pueden formar mediante una captura disociativa el SF_5^- . Obedece la siguiente reacción:

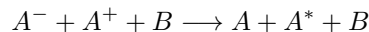


g) **Recombinación ion - ion:**

Los iones positivos pueden colisionar con estos iones negativos. En esta recombinación ion - ion, un electrón se transfiere y dos átomos neutros se forman. A bajas presiones, es similar al intercambio de carga y obedece la siguiente reacción:



Este es el principal mecanismo de neutralización de carga en gases donde la captura para formar átomos negativos es importante. La energía sobrante se va en excitación atómica, la cual termina disipándose por colisiones. A presiones moderadas, sigue el esquema:



1.2.3. Camino libre medio

El camino libre medio λ de las partículas de un gas es la distancia promedio que recorre una partícula de gas entre dos colisiones sucesivas, y obviamente disminuye a altas presiones. A 1 mTorr y temperatura ambiente el camino libre medio del argón es aproximadamente de 8 cm y otros gases tienen un factor de 3 veces esto [4]. Las moléculas están distribuidas al azar y se mueven con diferentes velocidades, este valor implica que cada una viaja una distancia en línea recta antes de sufrir una colisión, esto se conoce como *camino libre*. Como se ilustra en la figura 1.4, no todos los caminos libres son de la misma longitud.

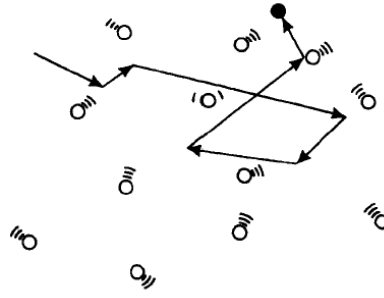


Figura 1.4: Recorridos individuales de partículas de un gas.

En el caso más sencillo de un gas de partículas idénticas λ puede calcularse aproximadamente del modo siguiente. Si las partículas tienen un diámetro real d , una partícula cualquiera chocará con otra cuyo centro se encuentre dentro de un cilindro de diámetro $2d$, cuyo eje sea el camino de la primera. Este volumen es πd^2 por unidad de longitud de recorrido y, si la densidad del gas es n , entonces contiene $n\pi d^2$ partículas por unidad de distancia recorrida. De aquí se deduce que la distancia media entre dos colisiones sucesivas es:

$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 n} \tag{1.1}$$

El resultado anterior no tiene en cuenta el movimiento incesante de todas las partículas del gas, un estudio correcto se basa en la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann en equilibrio, dando como resultado

$$\lambda = \frac{1}{2^{1/2} \pi d^2 n} \tag{1.2}$$

donde d es el diámetro molecular en metros, y n es la densidad del gas en moléculas por metro cúbico. El camino libre medio es claramente dependiente de la densidad del gas. Si la temperatura es constante, también es dependiente de la presión [5]. Para el aire a temperatura ambiente el recorrido libre medio es más fácil de recordar mediante una de las siguientes expresiones.

$$\lambda(cm) = \frac{0.67}{P(Pa)} \qquad \lambda(cm) = \frac{0.005}{P(Torr)}$$

En la siguiente tabla se muestran algunos valores para moléculas de aire a diferentes presiones a 273 K [6].

Presión (Torr)	Camino libre medio (cm)
760	5.1×10^{-6}
10^{-3}	5.1
10^{-6}	5100
10^{-9}	5.1×10^6
10^{-12}	5.1×10^9

Tabla 2. Camino libre medio.

1.2.4. Dispersión Elástica

Al proceso de dispersión elástica entre partículas cargadas se le denomina dispersión Coulombiana, por ser la fuerza de Coulomb la que produce el efecto. Cuando se trata de un proyectil puntual positivo chocando con un núcleo atómico, se le llama dispersión de Rutherford, ya que él al analizar un experimento de dispersión de partículas α descubrió la existencia del núcleo atómico. El que la dispersión se denomine elástica implica que tanto el proyectil como el blanco conservan sus mismos estados (generalmente son los estados base) antes y después de la dispersión. Aunque puede haber transferencia de energía cinética y cantidad de movimiento, no hay cambio de estado de las partículas participantes. Dicho de otra forma, en el proceso no hay excitación ni del proyectil ni del blanco. En general las colisiones entre ion - ion, ion - electrón, y electrón - electrón, son todas estas colisiones Coulombianas. Supóngase que el proyectil tiene carga Z_1e y masa m_1 y el blanco Z_2e y m_2 . Entonces el potencial Coulombiano es:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1.3)$$

Siendo r la separación entre ellos. Es repulsivo para partículas con carga del mismo signo, y atractivo si los signos son distintos. El tratamiento clásico de dispersión elástica se efectúa en el sistema relativo, en el cual el origen de coordenadas se coloca fijo en la partícula blanco; entonces el problema se reduce al de una sola partícula de masa reducida μ en un campo central, siendo:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.4)$$

En este sistema la trayectoria del proyectil es una hipérbola como se muestra en la figura 1.5, para el caso repulsivo. El proyectil entra de la izquierda con una velocidad v , en dirección z . El parámetro de impacto h se define como la distancia entre la trayectoria recta inicial del proyectil y el eje z . En cualquier instante la posición del proyectil está definida por su distancia r al origen y al ángulo polar ϕ .

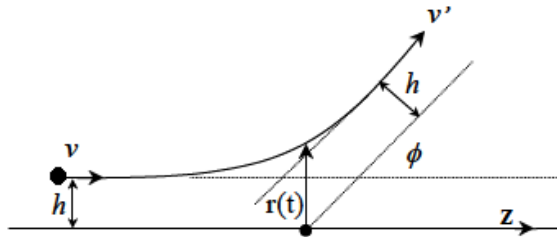


Figura 1.5: Trayectoria típica de dispersión repulsiva.

En este proceso se conserva la energía relativa E_r , que está relacionada con la energía de bombardeo por la siguiente expresión

$$E_r = E_1 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.5)$$

También se conserva el momento angular, así que la trayectoria se encuentra toda en un plano [7].

1.2.5. Pérdida de energía

Considérese ahora la dispersión de dos esferas como una representación de la dispersión partícula-partícula. Al escoger un marco de referencia que es fijo con respecto a la esfera más masiva, m_2 . La esfera más ligera, m_1 , se mueve con velocidad v_1 hacia m_2 . Como se muestra en la figura 1.6, θ es el ángulo entre la esfera incidente y la línea entre los centros de las esferas que chocan [8]. Después de la colisión de las esferas, estas llevan velocidades v_1' y v_2' .

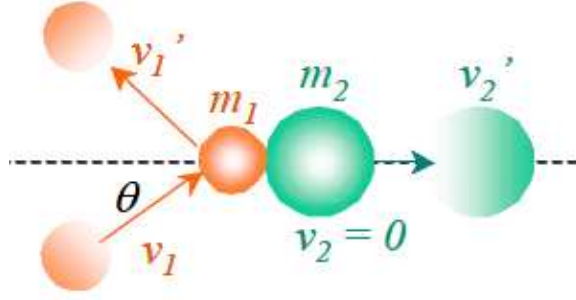


Figura 1.6: Proceso de colisión de partículas

Durante el proceso de colisión, tanto energía como el momento se conservan. La conservación del momento se puede dividir en dos componentes, uno paralelo con la línea central de colisión y otro perpendicular a la línea central y cae en el plano definido por las dos líneas. El momento también se conserva en la dirección perpendicular a la línea central y al plano, pero puesto que los componentes de la velocidad en esta dirección siempre son cero, entonces se ignoran. Se tiene entonces:

Momento paralelo:

$$m_1 v_1 \cos \theta = m_1 v_{1||}' + m_2 v_2' \quad (1.6)$$

Momento perpendicular:

$$m_1 v_1 \sin \theta = m_1 v_{1\perp}' \quad (1.7)$$

Energía:

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2 \quad (1.8)$$

Debido a la elección de la línea central como una coordenada, la partícula incidente no cambia su velocidad en la dirección perpendicular. Si E_t es la energía transferida de la esfera incidente a la esfera fija, y E_i es la energía inicial de la esfera incidente, la energía transferida está dada por:

$$\zeta = \frac{E_t}{E_i} = \frac{\frac{1}{2} m_2 v_2'^2}{\frac{1}{2} m_1 v_1^2} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \theta_2 \longrightarrow \zeta = \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} (1 - \cos \phi) \quad (1.9)$$

Si la masa de las esferas es la misma, la energía transferida a ángulos pequeños de dispersión es:

$$m_1 = m_2 \longrightarrow \zeta = \frac{1}{2} (1 - \cos \phi) \approx \frac{1}{2} \quad (1.10)$$

Esta expresión se aplicaría a la dispersión de las moléculas de un gas ideal. En la dispersión de electrones-neutro, las masas son muy diferentes y la transferencia de energía se aproxima a cero en colisiones elásticas como:

$$m_1 \gg m_2 \longrightarrow \zeta \approx \frac{2m}{M} \approx 10^{-4} \quad (1.11)$$

Algunos de estos procesos conducen a la producción de especies excitadas, las cuales decaen a su estado base por lo que la medida de la radiación permite determinar este aumento de procesos que ocurren por transmisión de energía, esto se puede estudiar por espectroscopia óptica de emisión.

1.3. Espectroscopia

La espectroscopia es una de las herramientas de diagnóstico más antigua y usada en la astrofísica y en la física de plasmas. El primer antecedente de esta técnica se dio en el siglo XVII cuando Newton descubrió que la luz blanca al pasar por un prisma de vidrio se descompone en luz con los colores del arcoiris. La secuencia es violeta, azul, verde, amarilla, anaranjada y roja. La combinación de luz de estos colores da como resultado luz blanca.

En 1814 Joseph Fraunhofer notó que el espectro solar está lleno de un gran número de rayas oscuras, como si faltaran algunos colores. Por otro lado se sabía que la luz de algunos tipos de lámparas produce algunas líneas brillantes, en particular las lámparas de vapor de sodio producen un tipo de luz amarillo cuyo espectro está formado por dos líneas delgadas que se encuentran en la región del espectro correspondiente al color amarillo. Fraunhofer notó que las líneas oscuras del espectro del sol coinciden con las líneas brillantes de los espectros de algunos tipos de lámparas, como las de sodio.

En 1860 Bunsen y Kirchhoff habían mostrado que distintas sustancias producen distintas líneas en el espectro. Bunsen identificó dos nuevos elementos químicos, el cesio y el rubidio, a partir de observar sus espectros característicos. Y por otro lado, Kirchhoff descubrió que así como el gas caliente da lugar a líneas brillantes en el espectro, el gas frío enfrente de una fuente de luz da líneas oscuras. Con esto surgió la idea de utilizar los espectros como una etiqueta de identificación de los elementos [9]. El estudio de los espectros nos aporta información importante acerca del plasma, como es: la identificación de los distintos elementos presentes en el plasma; también se puede identificar de los cuantos de luz que llega en distintas líneas y en distintas regiones del espectro, y con esto es posible determinar algunas propiedades como puede ser su temperatura y su densidad; y por último, la radiación de átomos, moléculas e iones, da un indicio de lo que está ocurriendo dentro de plasma, los procesos que se están llevando a cabo, y la posibilidad de observación en tiempo real.

La espectroscopia atómica se puede subdividir en dos tipos de procesos: la absorción y emisión de radiación electromagnética de las especies atómicas o moleculares. El proceso de absorción ocurre cuando existe una fuente de alguna longitud de onda fija o un láser que permita modular la longitud de onda y esta fuente esté dirigida hacia el plasma, la radiación dirigida directamente del plasma y la modificación del espectro de la radiación transmitida por absorción o por dispersión contiene la información del plasma y de sus constituyentes.

Por otro lado, la espectroscopia de emisión óptica de plasmas se produce principalmente a través de la excitación por impacto de electrones de los átomos o moléculas a un estado excitado, seguido de una relajación a un estado de energía menor, liberando un fotón que contiene una energía igual a la diferencia entre estos dos estados de energía (figura 1.7). Con el análisis de la energía del fotón (longitud de onda de la luz emitida) y la información de emisión espectral de las especies se puede utilizar para deducir la composición de las especies que lo producen.

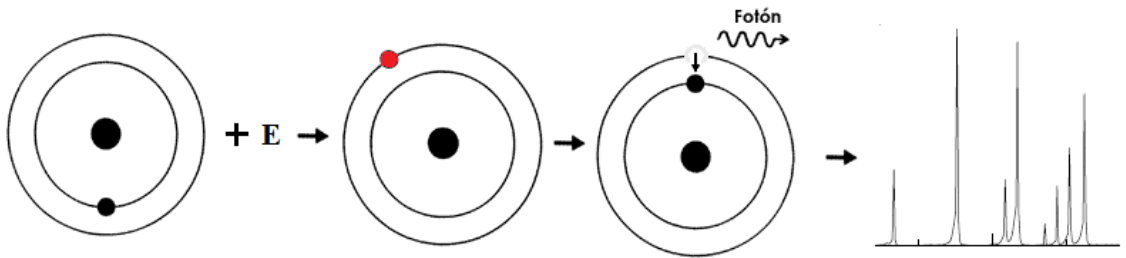


Figura 1.7: Espectro resultado de la excitación de un átomo

La espectroscopia de emisión óptica (OES) es un método ampliamente utilizado para la caracterización de las descargas de plasma. Consiste en el análisis de la longitud de onda de la luz emitida, en este caso, por la descarga luminiscente. Este es un método no invasivo de análisis que se utiliza regularmente para obtener información sobre la física del plasma [10]. El principio de la espectroscopia de emisión óptica se basa en el cambio en la energía electrónica de un átomo o molécula. Un átomo o molécula en un estado electrónico excitado i , con energía E_i puede caer en un estado de menor energía j con energía E_j con la emisión espontánea de un fotón de energía $h\nu_{ij}$ igual a la diferencia entre los dos niveles implicados por:

$$h\nu_{ij} = E_j - E_i \quad (1.12)$$

Con h la constante de Planck y ν_{ij} la frecuencia del fotón.

La figura 1.8 muestra este proceso en el caso de una transición electrónica de un átomo. Los niveles electrónicos están separados por unos pocos eV que induce la emisión de fotones. En el caso de una molécula, el cambio de energía electrónica puede estar acompañado por un cambio en la energía vibracional y rotacional.

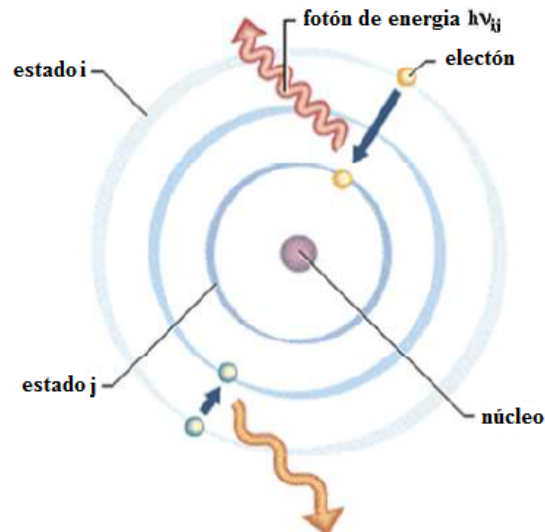


Figura 1.8: Esquema de la emisión de un fotón por un átomo en un estado excitado

La emisión óptica de los átomos es relativamente sencilla, ya que sólo involucra estados excitados. Por lo tanto, los espectros atómicos tienen líneas casi monoenergéticas ó bien picos definidos correspondientes a las transiciones entre diferentes estados electrónicos. Sin embargo, las moléculas tienen un mayor número de estados electrónicos, y también tienen estados vibracionales y rotacionales superpuestos sobre sus estados electrónicos. La pequeña diferencia de energía entre los estados de vibración y de rotación, la ampliación de energías de emisión causados por colisiones, y el movimiento de las moléculas emitidas, produce que la emisión se superponga y forme bandas de emisión en longitudes de onda fácilmente identificables.

Un factor que tiene importancia en la emisión óptica de plasmas es la presión, ya que a presiones altas, las colisiones amplían la energía de emisión, pero esta ampliación no se observa generalmente en las descargas de baja presión. Otros mecanismos para la emisión óptica son quimioluminiscencia en la que el exceso de energía de una reacción química exotérmica emite luz. Por ejemplo, el color azul en la base de una llama es producida por quimioluminiscencia. La emisión también pueden ser producida por colisiones ion-neutros, por productos de pulverización catódica que se liberan en un estado excitado "sputtering", por productos excitados de la disociación por impacto de electrones, por la absorción de fotones y fluorescencia subsecuente o fosforescencia, relajación de átomos metaestables, entre algunos otros.

Se habla de espectroscopia de emisión en plasma si la radiación electromagnética emitida por el plasma es detectada y resuelta espectralmente, esto es, analizada e interpretada en términos de los parámetros del plasma o parámetros característicos de la radiación de átomos, iones o moléculas. Cuando la temperatura se incrementa, las líneas de emisión se reducen a longitudes de onda cada vez más cortas, y la espectroscopia de esos plasmas se reduce a espectroscopia del infrarrojo o rayos X.

La emisión de la radiación tiene más o menos los mismos principios físicos en todo el intervalo del espectro electromagnético que hasta ahora se han explicado, pero dependiendo de la técnica experimental que se utilice, pueden resultar varias interpretaciones de algunos intervalos del espectro que a continuación se describen.

De 380 - 750 se encuentra el visible, este intervalo del espectro está bien definido por la curva de sensibilidad del ojo humano. La radiación emitida de alguna fuente se transmite a través del aire casi sin pérdida, al igual que hacia las longitudes de onda más largas y más cortas. El infrarrojo IR se extiende desde el infrarrojo cercano al infrarrojo lejano, que se encuentra junto al intervalo de las microondas, la cual empieza cerca de longitudes de onda de 1mm, pero la transmisión a través del aire puede ser influenciada por la absorción con las bandas moleculares del vapor de agua, dióxido de carbono y otros constituyentes moleculares o contaminantes. Además, la absorción por ventanas se debe tener en cuenta, con longitudes de onda que provienen por debajo del visible. El intervalo del espectro que se encuentra entre 200 - 380 se conoce como ultravioleta. Debajo de los 200 nm la radiación electromagnética es absorbida por el aire, primero por el oxígeno empezando a los 195 nm y después por el nitrógeno a los 145 nm. Y la transmisión a través del aire ocurre solo por debajo de los 0.15nm [11].

Uno de los propósitos de la espectroscopia de emisión en plasmas, consiste en obtener información acerca de los átomos, moléculas, iones y su interacción mutua, para determinar, de las intensidades de las líneas y bandas espectrales obtenidas, las probabilidades de transición así como los niveles de energía. La comprensión de las longitudes de onda junto con las intensidades de un espectro, permite construir un modelo de la formación de las especies involucradas en el plasma.

En este sentido se debe considerar un instrumento adecuado para los resultados experimentales obtenidos de los espectros de emisión que se quieran obtener. En la sección 3.3 del capítulo 3, se menciona cuáles son los diferentes instrumentos que se utilizan para medir estos espectros de emisión, algunas de las características de estos instrumentos de medida y cual instrumento se utilizó, en este trabajo.

1.4. Resumen de trabajos previos

Algunas de las descargas que se consideran para este propósito son: descarga eléctrica de corriente continua en gases (DC), descarga de corona, descarga luminiscente, plasma de acoplamiento inductivo (ICP), plasma acoplado capacitivamente (PCC), o descarga silenciosa (dependiendo de la fuente de energía), estas técnicas producen plasmas autosostenidos y originan especies excitadas y reactivas en un gas.

Las fuentes de energía capaces de formar una descarga (plasma frío) incluyen una fuente de corriente continua, radiofrecuencia (normalmente 13.56 MHz), y radiación de microondas. Estas descargas se producen normalmente a baja presión (< 10 Torr) y baja corriente (< 100 mA), de tal manera que la densidad de electrones es baja comparada con la densidad de gas neutro. A pesar del nombre, la temperatura de los electrones de los plasmas “fríos” normalmente puede llegar a varios miles de grados centígrados. Sin embargo, sólo una pequeña fracción del gas es ionizado, por lo general limitado alrededor del electrodo positivo, por lo que la temperatura de gas neutro es baja y por lo tanto la temperatura total de gas es a menudo sólo ligeramente superior a la temperatura ambiente. Las ventajas de los plasmas fríos incluyen el hecho de que los procesos químicos son impulsados por la energía de la descarga o la temperatura de los electrones en lugar de la temperatura de la mezcla de gas neutro, y las reacciones se producen a temperaturas que son mucho más bajas que las reacciones térmicas en el equilibrio termodinámico. Por lo tanto, la química que ocurre en plasmas fríos no está limitada por restricciones térmicas o de equilibrio, y por lo tanto las especies reactivas se puede generar de manera eficiente en estas condiciones.

En la actualidad, se han llevado a cabo algunos estudios de descargas de mezclas de gases de interés atmosférico y astrofísico. Por ejemplo, Coll et al.[12,13], realizó experimentos de mezcla de CH_4/N_2 (2%/98%), con un reactor de plasma de arco mostrando resultados de las diferentes concentraciones estudiando la formación de películas delgadas (Tolinas) y la composición de ellas. Thomson W. R. et al. y Sagan C. et al.[14-17], también han desarrollado experimentos de plasmas a baja presión de la mezcla (90%) N_2 – (10%) CH_4 , han reportado la formación de especies presentes en estos plasmas y han estudiado la química de la atmosfera de Titán.

Alcouffe et al [18], estudiaron un plasma de radiofrecuencia de una mezcla de $CH_4 - N_2$ en un intervalo de presión de 0.2 a 10 mBar. Encontraron que la densidad electrónica decrece con el aumento de la presión, a presiones mayores de 0.5 mBar. También, la densidad electrónica decrece cuando CH_4 está presente en la descarga, aun a pequeñas concentraciones. Del análisis de espectroscopia de emisión óptica, encontraron que a presiones donde la banda de N_2 tiene intensidad máxima, esta es fuertemente modificada cuando se introduce CH_4 . Sugiriendo que el decaimiento del estado metaestable $N_2(A)$ es mayor cuando CH_4 está presente en la descarga.

Ramirez et al [19], estudiaron la descarga corona positiva y negativa de la mezcla $CH_4 - N_2$ a temperatura ambiente y en un intervalo de presión de 100-1000 mBar. Encontraron que la síntesis de moléculas conteniendo 2 o 3 átomos de carbón es ligeramente favorecido para una presión de gas de 1000 mBar. El etano y metano-nitrilos tienen la más alta producción de energía. Estas moléculas pueden ser precursores de hidrocarburos más pesados y de nitrilos.

Britun et al [20], estudiaron la descarga por microondas de las mezclas $Ar - H_2$ y $Ar - N_2 - H_2$ por medio de espectroscopia de emisión óptica. Las medidas sugieren que la disociación de la molécula N_2 en la descarga depende principalmente de la presencia del ion de nitrógeno (recombinación disociativa). Encontraron que la temperatura vibracional es principalmente determinada por el contenido de nitrógeno y por la presencia de H_2 en la mezcla. También, sus resultados muestran que la adición despreciable de H_2 (0.2%) cambia dramáticamente el mecanismo de disociación del N_2 . Estos efectos son explicados por la desaparición de la generación de N_2^+ , debido al decaimiento del nivel metaestable $N_2(A)$ por el hidrogeno molecular.

Horvath et al [21], estudiaron la descarga de barrera dieléctrica producida en una mezcla de $CH_4 - N_2$ a presión atmosférica y temperatura ambiente. Ellos analizaron los productos formados en la descarga por espectroscopia en el infrarrojo, encontrando que los productos químicos principales fueron C_2H_2 , HCN, y C_2H_6 y con pequeñas pero significativas trazas de NH_3 .

Ndiaye et al [22] estudiaron un jet de plasma de una mezcla de $N_2 - CH_4$ mediante espectroscopia de emisión óptica. Estudiaron la emisión de las bandas CH(A-X), CN (B-X) y CH(A-X). Encontraron que la temperatura vibracional de la banda CH es aproximadamente de 3800K, mientras que la de las bandas moleculares CN y NH es de 9500 K y 7900 K, respectivamente.

Horvath et al [23] estudiaron la formación de iones negativos producidos en una descarga corona en una configuración punta-plano, en una mezcla de gases de $Ar/N_2/CH_4$, a temperatura ambiente y una presión de 460 mBar, usando espectrometría de masas. El ion negativo CN^- fue el más dominante en la descarga y se cree que es el precursor de iones negativos más pesados como C_3N^- y C_5N^- .

Horvath et al [24], estudiaron la descarga luminiscente anormal de la mezcla $N_2 - CH_4$ a presión atmosférica y temperatura ambiente. Ellos estudiaron la formación de productos químicos producidos en la descarga, usando la espectroscopia en el infrarrojo y espectroscopia de emisión óptica. Encontrando que las bandas más intensas fueron de las especies CN y N_2 , aunque también observaron la presencia de las líneas atómicas H_α , H_β y C. El análisis en el infrarrojo reveló la presencia de HCN y NH_3 como principales especies en el plasma con trazas de C_2H_2 .

Indato et al [25] estudiaron la conversión de metano mediante un plasma de arco. Analizaron las mezclas de $CH_4 - He$, $CH_4 - Ar$, $CH_4 - N_2$ y $CH_4 - CO_2$ a presión atmosférica. Encontraron que la conversión de metano se incrementa con el incremento en la concentración de He, Ar y N_2 , mientras que la conversión disminuyó con el aumento de CO_2 . Las especies H_2 y C_2H_2 fueron los principales productos producidos en la descarga.

Es-Sebbar et al [26] estudiaron un plasma de radiofrecuencia de una mezcla de $N_2 - CH_4$ a una presión de 30 Torr. Analizaron la evolución de la densidad de la especie $N(^4S)$, encontrando que la densidad de $N(^4S)$ no variaba significativamente hasta $\sim 15\%$ de metano en la mezcla, antes de decrecer drásticamente.

H. Imanaka et al [27], estudiaron la descarga acoplada inductivamente de una mezcla de $CH_4 - N_2$, en un intervalo de presión de 13 – 2300 Pa. Estudiaron la formación de películas sólidas en el plasma. Encontrando que estas partículas tienen compuestos de $-CH_3$, $-NH_2$ y $-C - N$ con pocas componentes aromáticas.

De esta manera, la motivación de este trabajo de tesis fue el realizar un estudio experimental, de plasmas a bajas presiones generados a partir de mezclas terciarias con gases como N_2 , CH_4 , y Ar, a diferentes concentraciones de la mezcla y presión total. Este trabajo se enfoca en explorar la espectroscopia de emisión óptica (OES), así como su caracterización eléctrica de una descarga de la mezcla $CH_4/N_2/Ar$, observando la dependencia de las principales especies generadas en el plasma.

Capítulo 2

Sistema Experimental

El trabajo experimental se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia del Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México. El equipo utilizado para la realización de este experimento consiste de un reactor, el cual contiene un par de electrodos cuya configuración se encuentra especificada en la figura 2.1, estos electrodos son planos, circulares de acero inoxidable, están separados a una distancia de 5mm, tienen 3mm de espesor, un diámetro de 30mm, y se encuentran colocados en el centro del reactor.

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica, la cual está adaptada al aparato y se utiliza también para la evacuación de gases del experimento. Asimismo, se utiliza un par de flujómetros por los cuales pasan las salidas de los tanques contenedores de los gases CH_4 , N_2 y Ar, los cuales son de ultra alta pureza (Praxair 99.99%), hasta llegar a una entrada del reactor que se encuentra en la parte de abajo y así ser introducidos en el sistema.

Para la medición de la presión (de vacío y la presión de los gases que se introducen en el experimento) se utiliza un sensor Pirani MKS 947 que se encuentra conectado en la misma entrada de los gases. Se usa también una fuente de descarga de alto voltaje (Bertran serie 105, 1KW) con la que se realizan las descargas luminiscentes de las mezclas estudiadas en este trabajo, además se usa un espectrómetro Ocean Optics modelo HR2000CG-UV-NIR el cual tiene conectado una fibra óptica (diámetro de $400\mu m$ y resistente a la solarización UV) que está posicionada en frente del plano lateral de los electrodos, para la obtención de los espectros ópticos de emisión, por medio de una interfaz en una computadora. Para la caracterización eléctrica, se introduce una sonda doble de Langmuir por una conexión lateral del reactor.

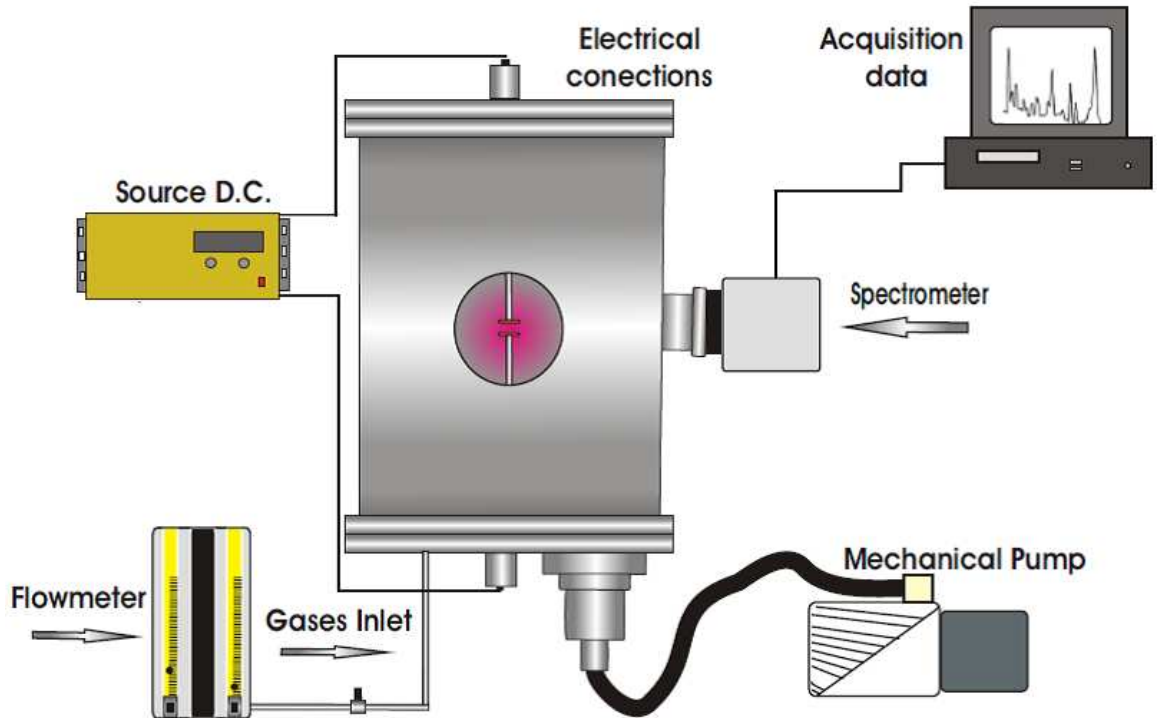


Figura 2.1: Vista general del sistema experimental utilizado

2.1. Reactor

En general un reactor es un dispositivo cerrado de paredes rígidas el cual por medio de una o varias bombas de vacío es posible evacuar los gases del interior, y con esto alcanzar una presión por debajo de la presión atmosférica. Las unidades más utilizadas para medir la presión son: Torr (mmHg), mbar y Pascales entre algunas otras, donde $1\text{Torr} = 1,33\text{mbar} = 133\text{Pa}$. La característica principal que debe tener el material del reactor es su resistencia a la fuerza ejercida sobre ella por la presión atmosférica. Esto es claro si se considera que la presión atmosférica ejerce una fuerza de un $1\text{kg}/\text{cm}^2$ en el área superficial de la cámara. Las cámaras en los sistemas de vacío se construyen por lo general de vidrio o acero inoxidable.

Los reactores de metal y de vidrio son hechos, por lo general, en secciones de forma cilíndrica, porque así el reactor puede resistir la presión externa. La capacidad de un cilindro para no colapsarse por la presión externa depende de su diámetro, espesor de las paredes, y la resistencia del material.

[28]

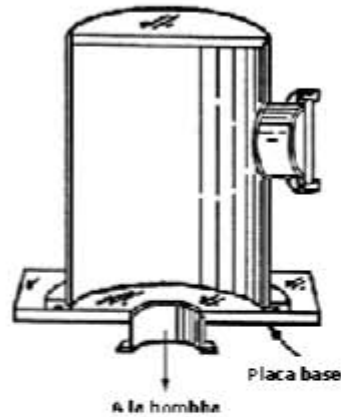


Figura 2.2: En la imagen podemos observar un reactor, con una extensión o flange en la parte lateral.

Un reactor puede tener diferentes extensiones, que también son llamadas conexiones, bridas o flange, en éstos se pueden colocar medidores de presión, conexiones eléctricas, ventanas, las diferentes bombas para hacer vacío, espectrómetros, o algunos otros dispositivos que puedan ayudar a medir lo que se desee en el experimento. Estos flange o bridas son llamados de distintas formas y pueden ser fabricados en forma de te o cruz, y diversos tamaños dependiendo del uso que se le quiera dar, según los fabricantes, de esta manera se pueden encontrar flange tipo conflat, klain, iso, entre algunos otros. Para unir estas extensiones al reactor se usan sellos o también llamados "o-ring" o juntas tóricas, que son elaborados de materiales de vitón, neopreno o metálicos.

El reactor que se utilizó para realizar el experimento es un cilindro de vidrio, el cual tiene las tapas superior e inferior adaptados con un par de discos de acero inoxidable en el cual se introducen las conexiones eléctricas, aislada mediante una resina no conductora. Estas conexiones eléctricas son los que se utilizan para colocar los electrodos dentro del reactor. Los sellos que se usan para cerrar el reactor en este experimento son sellos de neopreno.

2.2. Electrodo

Los electrodos son una parte importante en el sistema para realizar descargas en gases ya que son el medio en el que se realiza la descarga y muchas veces la geometría de estos juega un papel muy importante en los resultados de la formación de una descarga en gases. Un factor importante que se toma en consideración es el material del que están construidos, ya que dependiendo de la descarga que se realice y la energía que se produzca durante el proceso de ionización de gases, se puede producir "sputtering" o deposición del material en los electrodos.

Los materiales más comunes que se usan para electrodos son: acero inoxidable, latón, cobre. Estos materiales son adecuados por su conductividad eléctrica y por su alto grado de resistencia al calor. Los electrodos utilizados en el sistema experimental en el que se realizaron los experimentos de este trabajo, son planos de acero inoxidable.



Figura 2.3: La imagen muestra la foto de la cámara donde se puede observar los atravesadores eléctricos en los que están colocados los electrodos.

2.3. Sistema de detección

2.3.1. Espectrómetro

La elección del sistema para la adquisición de espectros, incluye al detector del instrumento de medición, y además se tiene que tomar en cuenta distintos aspectos que a continuación se mencionan:

Empezando por la elección del intervalo de la longitud de onda de interés. La resolución que se requiera, o sea, la intensidad solo de las líneas de emisión o los perfiles detallados de cada línea. La emisión del sistema, que para el caso de la espectroscopia de plasmas usualmente es equivalente a tener un plasma de baja o alta densidad. El tiempo de resolución, el cual está determinado por el detector y en un grado menor por el rendimiento del sistema. Y por último hay que tener en cuenta si la imagen en el plano de salida del plasma se deforma, esto es, si tiene alguna aberración óptica o se encuentra desenfocada, que significa que la imagen sea astigmática, o que la imagen esté bien definida y sea una imagen perfecta, a esto se le conoce como una imagen estigmática.

En general, los espectrómetros, con excepción de los instrumentos para rayos-X, consisten de ciertas partes para la operación de estos aparatos que a continuación se describen:

Una rendija de entrada, la cual tienen un ancho (ω_{en}) y un área (A_{en}). Un elemento dispersivo, que pueden ser prismas, rejillas, interferómetros, o cristales. Un sistema óptico, el cual forma una imagen espectralmente dispersa de la rendija de entrada en el plano de salida. Y por último un detector en el plano de salida.

El sistema de formación de la imagen se compone por lo general de una lente L_1 , que es un colimador de la radiación procedente de la rendija de entrada, y una lente L_2 , que centra o enfoca la radiación en el plano de salida (imagen 2.4).

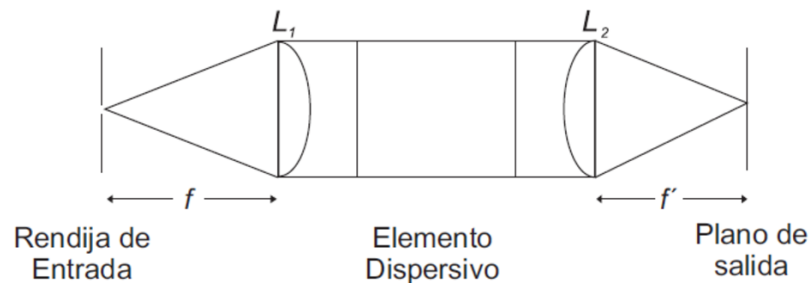


Figura 2.4: Esquema general de un espectrómetro.

Además cuenta con un detector en el plano de salida del sistema de detección que permite grabar y guardar el intervalo espectral seleccionado. Por otro lado, si la rendija en el plano de salida, selecciona solamente una línea espectral o una región espectral estrecha el instrumento se convierte en un monocromador. Existe una gran variedad de monocromadores y espectrómetros dependiendo de la forma en que se estructura el elemento dispersivo junto con las lentes. En el caso ideal, la imagen debe de ser estigmática, es decir, cada punto en la rendija de entrada se encuentra enfocado en el plano de salida.

Algunos espectrómetros usan distintos elementos como medio de transmisión de la fuente de luz. La fibra óptica es un instrumento que desde su invención ha servido en una gama muy amplia de aplicaciones tecnológicas e industriales. Una de estas aplicaciones es en el uso de espectrómetros. El espectrómetro utilizado en el experimento es Ocean Optics de alta resolución modelo HR2000CG-UV-NIR. Estos dispositivos usan una fibra óptica que se conecta al espectrómetro, el cual es una caja que en su interior tienen el elemento dispersivo, para este modelo es una rejilla de difracción holográfica, así como las lentes o espejos que coliman y enfocan el haz procedente de la fuente de luz. La fibra óptica que es conectada al espectrómetro, es una fibra resistente a la solarización UV, con un diámetro de $400\mu m$.

En la imagen 2.5 se muestra un diagrama del espectrómetro HR2000. El sistema óptico no tiene partes móviles que pueden desgastarse o romperse, y todos los componentes están fijos en su lugar en el momento de la fabricación. Algunos elementos pueden especificarse por el usuario.

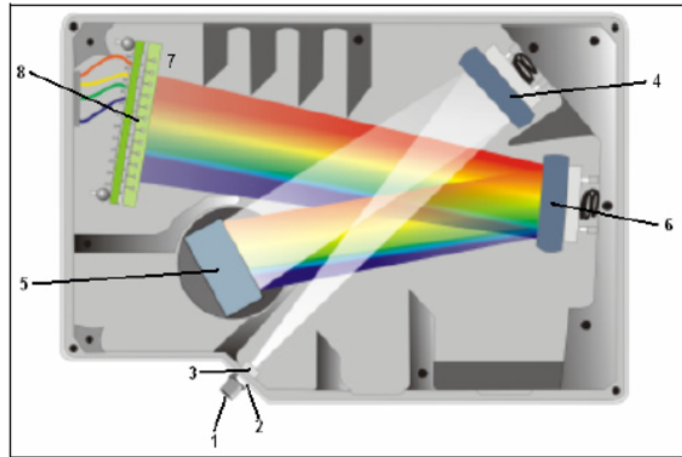


Figura 2.5: Espectrómetro Ocean Optics HR2000 con sus componentes.

Algunos elementos contenidos en la imagen anterior se enlistan a continuación:

1. **Conector:** En esta parte se encuentra un conector que sostiene la fibra al espectrómetro. La luz de la fibra entra en el sistema óptico a través de este conector.
2. **Rendija de entrada:** Es una pieza de material oscuro que contiene una abertura rectangular, que está montado directamente detrás del conector de la fibra. El tamaño de la abertura regula la cantidad de luz que entra en el sistema óptico y controla la resolución espectral. En algunos casos, se puede utilizar la HR2000 sin esta rendija. Si esto ocurre, el diámetro de la fibra conectada a la HR2000 determina el tamaño de la abertura de entrada.
3. **Filtro:** Para algunos experimentos es opcional utilizar un filtro, el cual es un dispositivo que restringe la radiación óptica a las regiones de longitud de onda predeterminadas por este elemento. La luz pasa a través del filtro antes de entrar en el sistema óptico.
4. **Espejo colimador:** Este elemento enfoca la luz que entra en el sistema óptico hacia la rejilla del espectrómetro. La luz entra en el espectrómetro, pasa a través del conector, la rendija de entrada, el filtro, y luego se refleja del espejo colimador a la rejilla.
5. **Rejilla de difracción:** Esta rejilla difracta la luz del espejo colimador y dirige la luz difractada en el espejo de enfocamiento. Las rejillas están disponibles en diferentes densidades de líneas o surcos por milímetro, que le permite especificar el intervalo de la longitud de onda y la resolución en el espectrómetro.

6. **Espejo de enfocamiento:** El espejo de enfocamiento recibe la luz reflejada de la rejilla de difracción y enfoca la luz hacia el detector CCD o la lente detectora.
7. **Lente detectora colectora:** Este elemento es opcional y se une al detector CCD. Se encarga de enfocar la luz de una rendija alta sobre los elementos del detector CCD más cortos. La lente detectora colectora debe utilizarse con ranuras de gran diámetro o en aplicaciones con niveles de luz bajos. También mejora la eficiencia al reducir los efectos de la luz externa.
8. **Detector CCD:** El detector CCD recoge la luz recibida desde el espejo de enfocamiento o la lente detectora colectora y convierte la señal óptica en una señal digital. Cada píxel en el detector CCD responde a la longitud de onda de la luz que incide sobre ella, la creación de una respuesta digital. El espectrómetro a continuación, transmite la señal digital al software en una pc.

El espectrómetro que se tiene en el laboratorio tiene una rejilla de 1200 líneas/mm, y la fibra óptica que está conectada en él, ésta posicionada en el plano lateral en frente de los electrodos en el sistema experimental, haciendo uso del software del espectrómetro es posible ver los espectros ópticos de emisión de la descarga luminiscente en una computadora para después hacer el análisis correspondiente a cada espectro de emisión. El intervalo de longitudes de onda que despliega este dispositivo es de 200 - 1100nm, es decir, las longitudes de onda que comprende en el espectro electromagnético van desde el ultravioleta cercano $< 380nm$ pasando por el visible que está en un intervalo entre 380 - 780nm aproximadamente, y el infrarrojo cercano $< 2.5\mu m$. Este dispositivo tiene una resolución de 0.14nm. [29]

2.3.2. Calibración

Los Sistemas espectrográficos comerciales se suministran normalmente con cierta longitud de onda de calibración, pero es esencial que en los experimentos, se realice la calibración de todas las presentes medidas. Algunas fuentes de luz tienen líneas de emisión bien conocidas, con los más confiables valores de sus longitudes de onda, que pueden ser tomados de los bancos de datos accesibles en internet, como la base de datos NIST.

Para la calibración del espectrómetro se consideraron los gases con los que se trabajaría en la mezcla del trabajo. De esta manera se realizaron descargas luminiscentes de Ar y N_2 , por separado a una presión de 1 Torr, para obtener el espectro de emisión correspondiente a cada gas, como se muestra en las figuras siguientes.

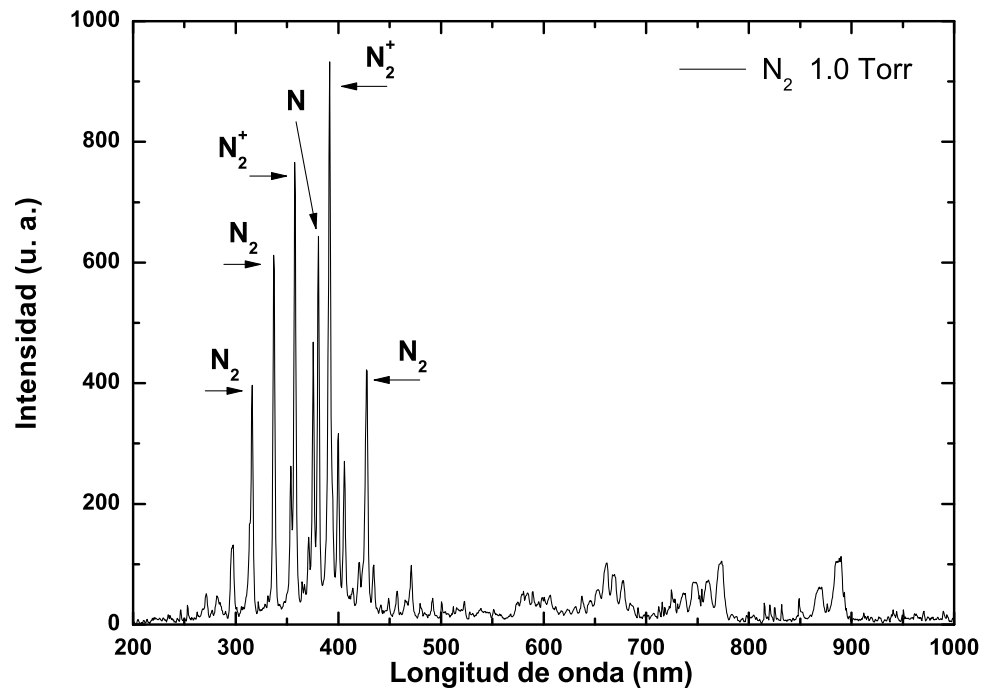
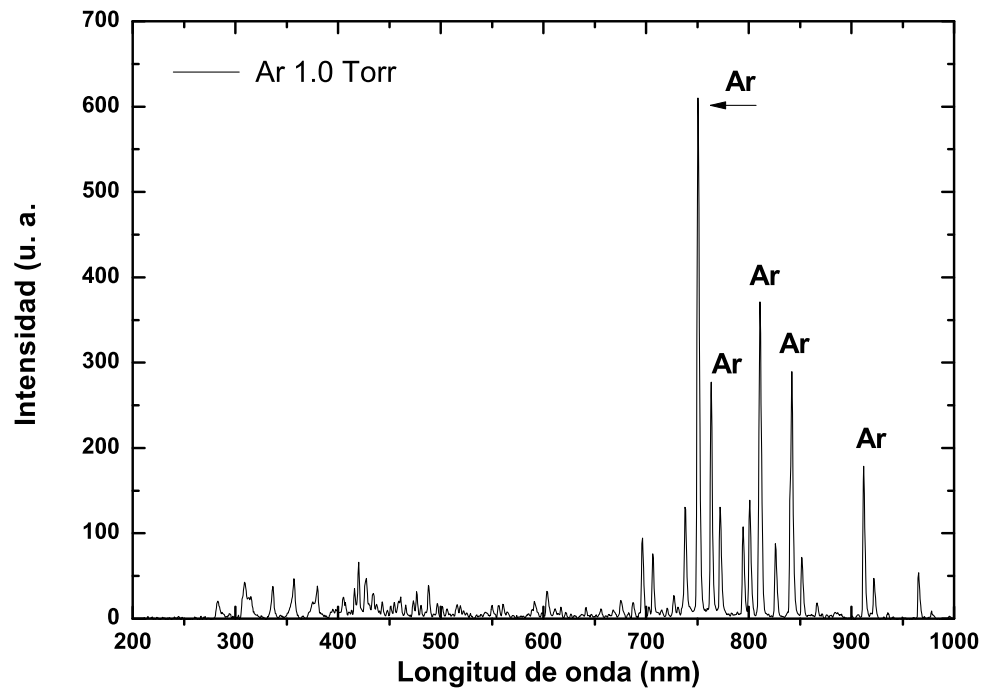
Figura 2.6: Espectro de emisión de N_2 .

Figura 2.7: Espectro de emisión de Ar.

Después se realizó el análisis para cada espectro comparando las longitudes obtenidas con las reportadas en las bases de datos atómicas del NIST en el caso del Ar y para el caso del N_2 se usó la bibliografía [30].

Como resultado de este análisis se obtuvo la siguiente tabla donde se muestra las longitudes de onda medidas y las longitudes de onda reportadas en las referencias citadas, de las principales especies identificadas en los espectros.

N_2			Ar		
Longitud de onda medida (nm)	Longitud de onda reportada (nm)	Especie	Longitud de onda medida (nm)	Longitud de onda reportada (nm)	Especie
316.69	315.93	N_2	739.23	739.29	Ar I
338.07	337.13	N_2	751.87	751.46	Ar I
358.48	358.21	N_2^+	763.51	763.51	Ar I
376.53	375.54	N_2	772.42	772.42	Ar I
392.23	391.44	N_2^+	794.82	794.81	Ar I
427.68	427.81	N_2	811.53	811.53	Ar I

Para obtener una mejor medida de las longitudes asociadas a cada uno de los especies observadas, se ajustó a cada perfil del espectro de emisión, un perfil gaussiano como se puede apreciar en la figura 2.8.

Solamente se ejemplifica con una de las líneas de emisión del espectro de Ar. Sin embargo, este procedimiento se realizó a la mayoría de las líneas y bandas representadas.

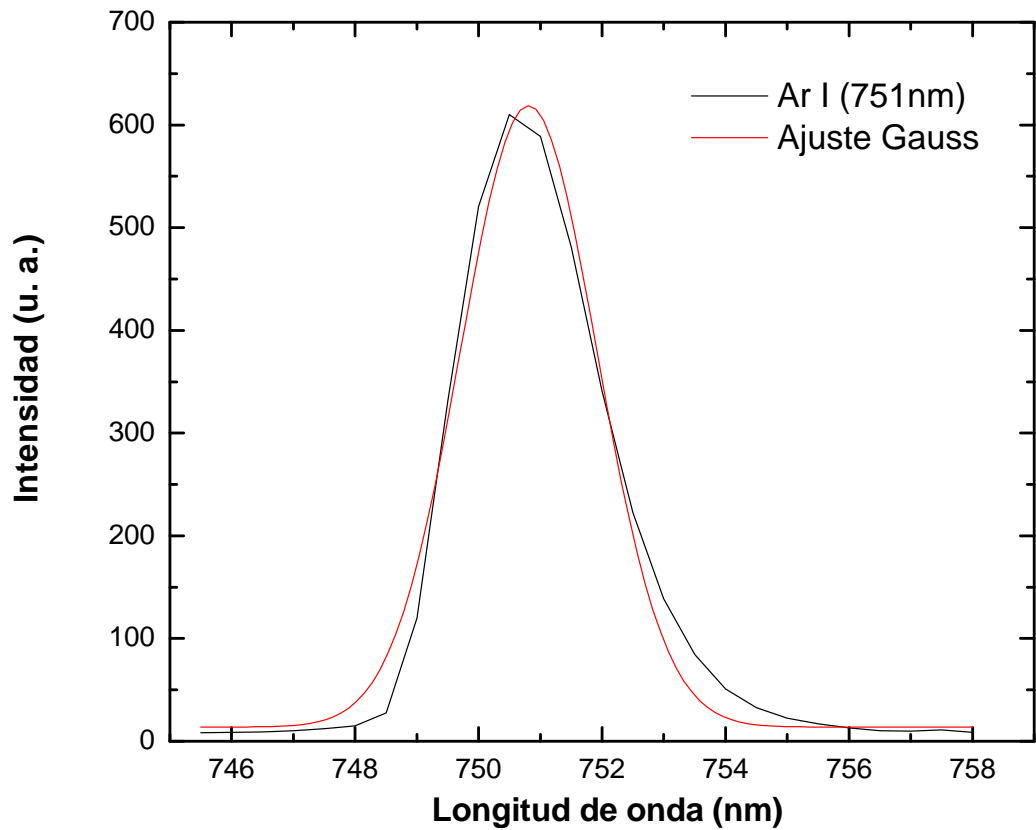


Figura 2.8: Ajuste realizado a una de las líneas de emisión del Ar, mostrando un perfil gaussiano.

Además de este análisis se realizó una comparación de los resultados de los espectros de emisión obtenidos con algunos reportados. A continuación se muestra la imagen donde se aprecia dicha comparación de resultados.

En la figura 2.9(b) que pertenece a los resultados obtenidos por Hiroshi Imanaka, et al. [31], la técnica experimental bajo la cual se llevó a cabo el trabajo fue un experimento de plasma usando radiofrecuencias a distintas presiones, mostrando solamente los resultados pertenecientes a una presión de 2300 Pa = 17.25 Torr, mientras que en la imagen 2.9(a) es uno de los espectros obtenidos en este trabajo a una presión de 10 Torr.

Se puede apreciar una buena concordancia entre las bandas y líneas de emisión de ambos espectros. Esto da seguridad en que los resultados experimentales obtenidos en este trabajo son confiables.

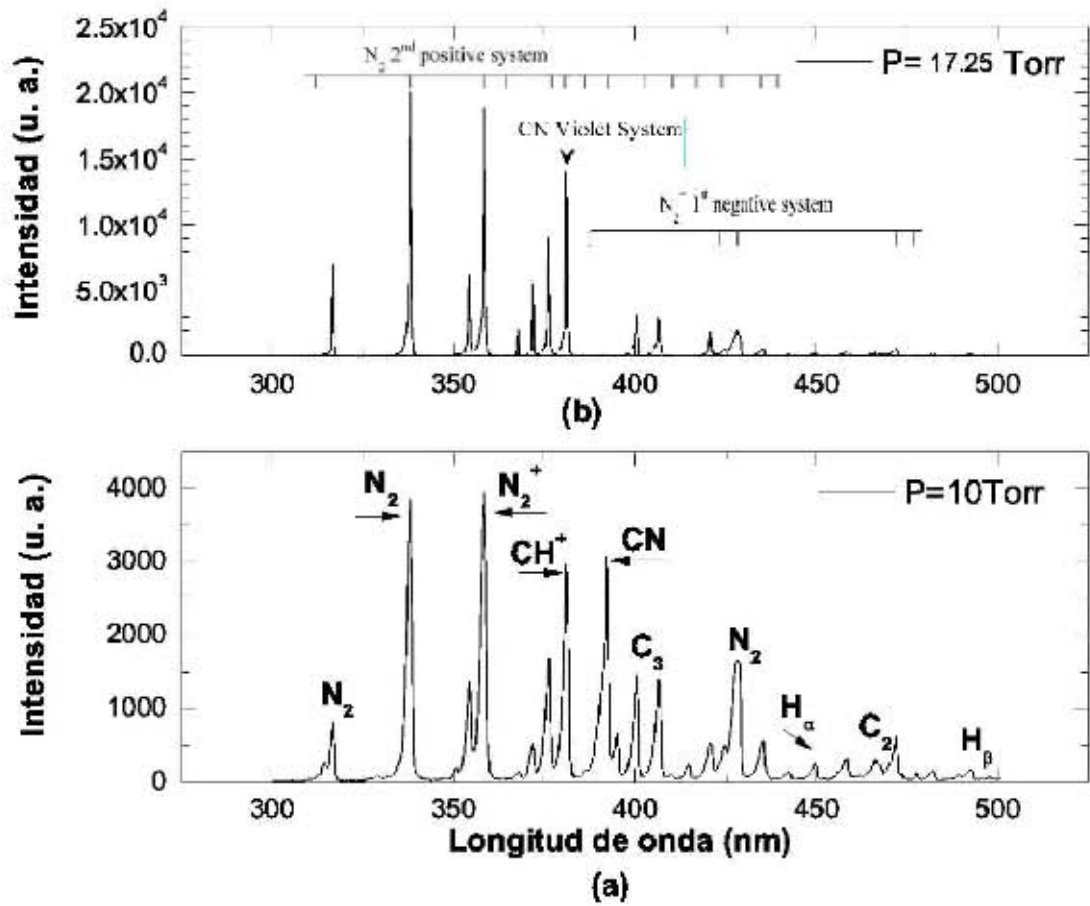


Figura 2.9: En la figura se muestra la comparación de espectros, arriba, (a) se encuentra el espectro reportado en la referencia [31] y en la parte inferior (b) un espectro obtenido en el experimento realizado en este trabajo.

2.4. Sonda de Langmuir

Otra de las herramientas de gran importancia en este trabajo es la sonda doble de Langmuir, la cual consiste básicamente en un tubo de vidrio dentro del cual se colocan 2 filamentos de tungsteno de 0.5 cm de diámetro recubiertos con un aislante llamado “termofit” y es sellado en los extremos con epoxy para alto vacío (2.10). La sonda fue totalmente manufacturada en el Laboratorio.

La sonda es introducida a la cámara de vacío por uno de sus extremos de tal forma que las puntas de la sonda queden entre los electrodos lo más paralelamente posible. Y está conectada a los multímetros y a una fuente de alimentación de voltaje directo.

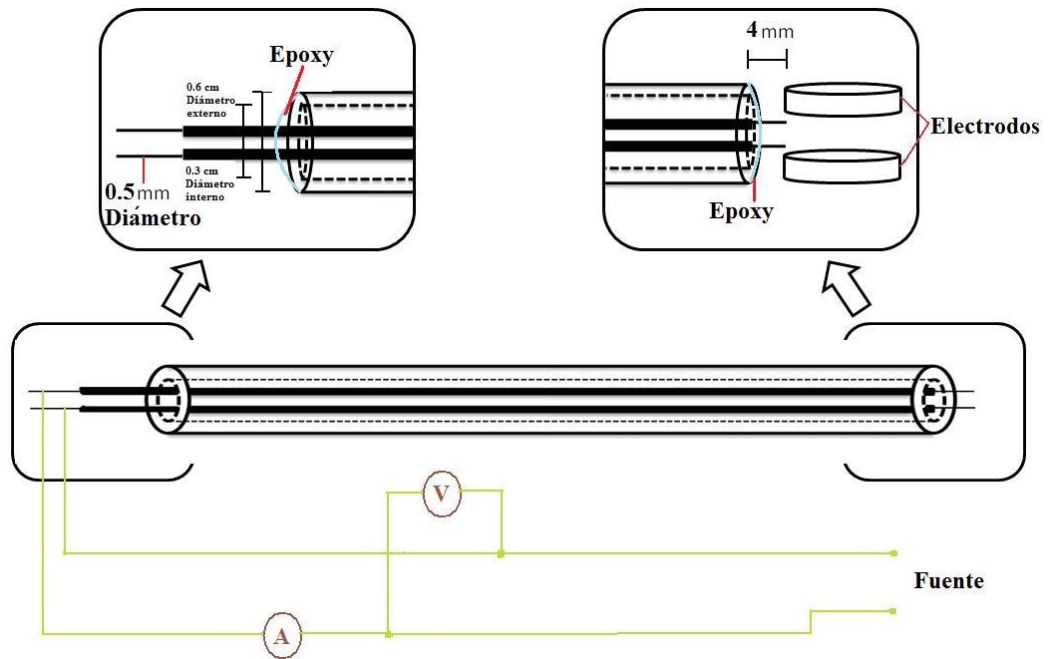


Figura 2.10: Se muestra la sonda doble de Langmuir, su diseño en ambos costados de esta y el circuito eléctrico con el cual se llevan a cabo las mediciones.

2.5. Sistema de vacío

Entre los muchos inventos que se realizaron en la historia de la generación de vacío el más resaltable fue el del inventor de la primera bomba de aire, Otto von Guericke en el siglo XVII, y a partir de esta fecha se fueron haciendo modificaciones en los dispositivos para hacer vacío pasando por las bombas mecánicas, bombas turbo-moleculares, y las bombas de sublimación de Titanio. En la actualidad es posible alcanzar un vacío del orden de 10^{-13} Torr, haciendo uso de estos sistemas de bombeo. En la figura 2.11 se muestra un esquema representativo de los intervalos de operación para las diferentes bombas para hacer vacío.

2.5.1. Bomba utilizada

En algunos sectores de la industria, las bombas mecánicas también son llamadas bombas de desplazamiento positivo, existen varios tipos de estos dispositivos, como las bombas de pistón, bombas de anillo de agua, bombas de paleta rotatoria, bomba tipo Roots, entre otras. El sistema experimental cuenta con una bomba de paletas rotatorias o también conocida como bomba mecánica, que es capaz de alcanzar valores de presión del orden de 10^{-3} Torr.

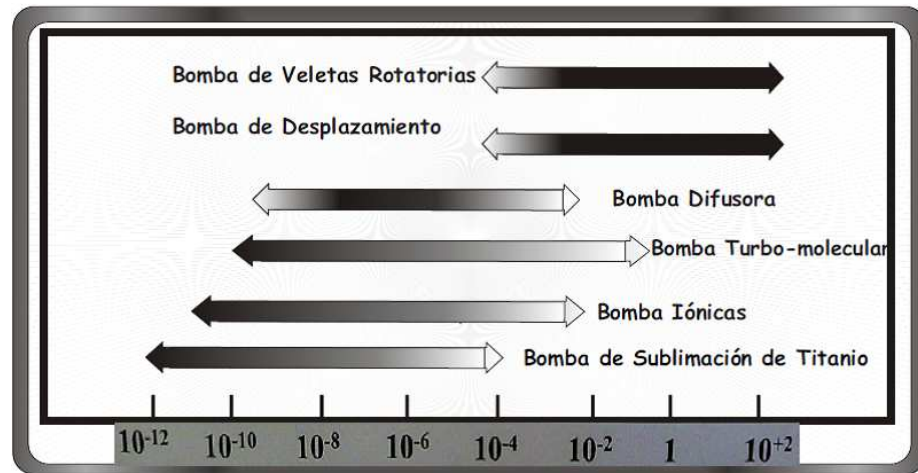


Figura 2.11: Intervalos de operación de las bombas de vacío

El funcionamiento básico de la bomba de paletas rotatorias se basa en el desplazamiento del aire con ayuda de un aceite de alta viscosidad. Este tipo de bombas consisten de un espacio cilíndrico que se le da el nombre de estator en el cual se encuentra un cilindro de menor tamaño que gira, a este se le conoce como rotor, en el que se encuentran paletas sujetas a él mediante un resorte. También tiene dos ductos, uno más pequeño que otro, los cuales, uno que es la entrada del estator y es el más grande, se conecta a la parte donde se va hacer vacío y otro es la salida del estator (el ducto pequeño) que conduce a un recipiente parcialmente lleno con aceite, y su vez tiene una válvula de regulación para la salida del gas.

2.5.2. Medidor de Presión

En términos generales los medidores de vacío se clasifican en dos tipos de medidores: unos son los que conocemos como directos, que son los que miden directamente la fuerza que ejerce el gas en una superficie y los indirectos los cuales miden la presión del gas por los efectos que esta pueda tener en otra magnitud física. Existe una gran variedad de estos medidores conforme a los diferentes intervalos de presión en que trabajan, en la figura 2.12 se puede observar una distribución de los medidores de presión según los intervalos en los que miden.

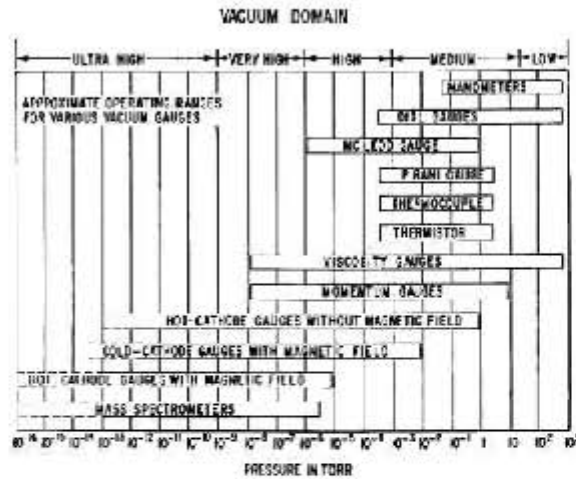


Figura 2.12: En la imagen se muestran los diferentes intervalos de presión y los diferentes tipos de medidores de vacío

En general, se acostumbra llamar barómetros a los instrumentos que sirven para medir la presión atmosférica, y manómetros a los que miden la presión de cualquier gas o vapor. Entre las técnicas de medición indirectas destacan la térmica y la ionización de gases. De esta manera la medición de la presión de un gas en función de su conducción se basa en la capacidad de conducción calorífica de este en función de la presión.

La técnica más habitual para medir el vacío con este tipo de técnicas consiste en calentar por medio de una corriente eléctrica un fino hilo de platino, wolframio u otro metal y entonces la temperatura que alcanzara este hilo depende de la presión a que se encuentre el gas que lo rodea. Cuando este hilo está inmerso en gas a alta presión la mayor parte del calor generado en el filamento se disipa por conducción en el gas. Sin embargo a bajas presiones la conducción del gas será casi nula y la disipación se realizara casi exclusivamente por radiación. A continuación se describe el dispositivo que se encuentra colocado en uno de los flange de la cámara de vacío.

2.6. Medidor Pirani

El medidor de Pirani, diseñado en 1906, da una medida de la presión a través de la variación de la conductividad térmica del gas. El sensor consiste, por lo general, de un fino filamento de platino suspendido dentro de un tubo, por el cual se hace pasar una corriente eléctrica. La temperatura de este filamento es inversamente proporcional a la presión del gas en el interior del tubo. Generalmente el medidor Pirani se compone de dos tubos idénticos, los cuales uno de ellos está abierto para conectarse a la presión a medir mientras que el otro (que se considera como referencia) se encuentra sellada a un vacío muy bajo. Las dos ampollas con otras dos resistencias configuran un puente de Wheatstone. Como se muestra en la figura 2.13.

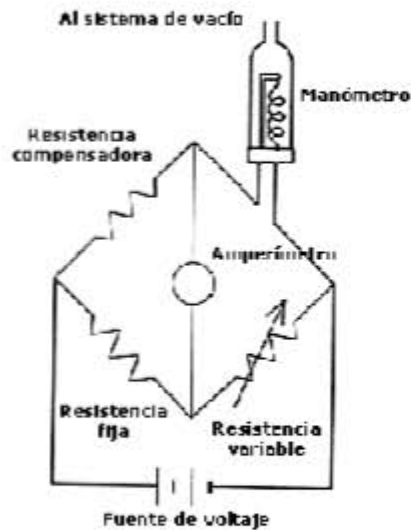


Figura 2.13: Puente de wheatstone usado en un Pirani

El medidor usado en el experimento es un MKS, HPS serie 947, Pirani de Convección mejorada (CEP, por sus siglas en ingles), Algunas especificaciones técnicas del medidor se muestran a continuación:

- * Intervalo de medida: 1.0×10^{-3} a $1.0 \times 10^{+3}$
- * Gas de Calibración:aire/nitrógeno
- * Resolución:1 % de la medida en Torr
- * Repetitividad:5 % de la medida en Torr

2.7. Fuente de poder

Para la realización de una descarga luminiscente en un gas, se debe aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos, es decir, suministrarle energía a un medio para así excitar a los átomos y moléculas de dicho gas y lograr producir una descarga. Existen diversas formas de suministrar esta energía, ya sea por radiofrecuencia, corriente alterna, corriente directa, o algunas muchas otras fuentes de energía. La que se utiliza para el trabajo es una fuente de alimentación directa Bertan serie 105, mostrada en la figura 2.14 . Algunos modelos de esta fuente tiene voltajes de salida que van a partir de 500 volts hasta 50 kilovolts (kV), con intervalos de corriente que van desde 20A hasta 20mA. La que se tiene en el laboratorio alcanza una potencia de 1 kW, con un voltaje de 0 - 50 kV y una corriente de 0 - 20mA.

Es una fuente con alta eficiencia (85 %) de voltaje constante y corriente constante, tiene la característica que se puede operar con una corriente fija, variando el voltaje o invertir estos parámetros.



Figura 2.14: Fuente de alimentación que se utiliza en el experimento

Para la seguridad de este aparato, incluye un circuito de inter-traba de seguridad, corto circuito y circuito abierto de protección [32]. En la figura 2.15 se muestra el diagrama de conexiones eléctricas en el dispositivo experimental. En el panel frontal de la fuente se localizan los controles de variación de voltaje y corriente, así como un interruptor on/off de encendido para la fuente y un interruptor e indicador para activar el alto voltaje.

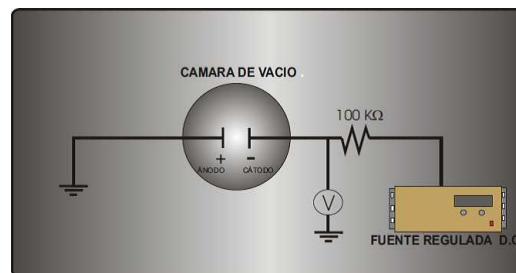


Figura 2.15: Circuito Eléctrico de la fuente de alimentación que se utiliza en el experimento

2.8. Cantidades directamente medibles

Todas las mediciones tienen asociado un error que puede deberse a los siguientes factores: La naturaleza de la magnitud que se mide, el instrumento de medición, el observador y las condiciones externas. Cada uno de estos factores constituye por separado una fuente de incertidumbre y contribuye en mayor o menor grado a la incertidumbre total de la medida. Si a pesar de la influencia de los errores mencionados, no se detecta variación de una medición a otra, no se puede concluir que la incertidumbre sea cero; lo que sucede es que los errores quedan ocultos ya que son menores que la incertidumbre asociada al aparato de medición.

En este caso, puede establecerse el siguiente criterio: cuando las medidas son reproducibles, se asigna una incertidumbre igual a la mitad de la división más pequeña del instrumento, la cual se conoce como resolución.

De esta manera, las mediciones de los instrumentos tomados en cuenta para el experimento son reproducibles, con lo que las incertidumbres asociada a los parámetros que se midieron, quedan de la siguiente manera:

- Presión: $\pm 5 \times 10^{-4}$ Torr
- Voltaje: $\pm 0.05V$
- Corriente: ± 0.05 mA.
- Longitud de onda: ± 0.14 nm.

2.9. Errores Experimentales

Durante el desarrollo del experimento no se puede tener un control absoluto sobre las cantidades que son directamente medibles en el laboratorio. Debido a esto, se tiene que la reproducibilidad del experimento está en función de los errores experimentales que dependen directamente de las cantidades físicas siguientes: línea de emisión (λ) y número de partículas detectadas a una longitud de onda. A cada una de estas cantidades se le asocia un error experimental.

2.9.1. Error asociado a la línea o banda de emisión observada (λ)

Usualmente cuando se miden las líneas de emisión, estas presentan un ensanchamiento por efecto Doppler. Esto es, de la teoría cinética de los gases, la temperatura de un gas es una consecuencia de la energía cinética de las partículas que lo conforman. La velocidad a la que las partículas se mueven depende de la temperatura que dicho gas tenga [33]. Sin embargo, las partículas tendrán diferentes velocidades de las cuales producen el ensanchamiento de la línea. Este perfil de la línea es una función de Gauss, la cual decae más rápidamente que una función de Lorentz.

Como la distribución gaussiana, en su forma general, está definida por

$$I(\lambda) = I_0 \exp\left(-\frac{\lambda - \lambda_0}{2\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

Con λ_0 la posición del centro de la distribución y σ , la desviación estándar de la distribución. El ancho de media altura se encuentra buscando en qué posición $\lambda_{1/2}$ la función tienen un valor igual a la mitad de la altura máxima que alcanza la misma. Es decir, se iguala y se despeja para $\lambda_{1/2}$. Al hacer esto el ancho resulta

$$\delta\lambda_D = 2\lambda_{1/2} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \quad (2.2)$$

Este es el error asociado a la longitud de onda y es del orden del 1 %.

2.9.2. Error asociado a la intensidad de la señal (I)

Dado que es un concepto clave en el tratamiento de datos de cualquier experimento que trate sobre medidas de radiación, se introducirá en esta sección una breve introducción de la distribución estadística de Poisson.

El proceso de emisión es un fenómeno estadístico: se puede calcular el número de emisiones que se producen en un tiempo dado. Asimismo, si se miden varias veces el número de emisiones en un tiempo dado, o la intensidad de una población formada por un amplio número de emisiones, se obtiene resultados diferentes, fluctuando, dentro de un cierto margen de error, alrededor de un valor central.

Las distribuciones así obtenidas se ajustan bien a la distribución de Poisson, que tiende a una gaussiana para un amplio número de valores. Siguiendo esta distribución y asumiendo que la distribución física presenta un valor verdadero, la posibilidad de obtener un valor x al medir es:

$$P_N(x) = \frac{N^x}{x!} e^{-N} \quad (2.3)$$

donde

* x es el número de ocurrencias del evento o fenómeno (la función nos da la probabilidad de que el evento suceda precisamente x veces).

* N es un parámetro positivo que representa el número de veces que se espera que ocurra el fenómeno durante un intervalo dado. Por ejemplo, si el suceso estudiado tiene lugar en promedio 4 veces por minuto y estamos interesados en la probabilidad de que ocurra x veces dentro de un intervalo de 10 minutos, usaremos un modelo de distribución de Poisson con $N = 10 \times 4 = 40$.

Es una distribución asimétrica con respecto al valor más probable. Tanto el valor esperado como la varianza de una variable aleatoria con distribución de Poisson son iguales a N . Si hacemos el desarrollo en serie de la exponencial, llegaremos al valor medio de x .

$$\langle x \rangle = N \quad \sigma^2 = N \quad (2.4)$$

Se puede decir, por lo tanto, que si en un intervalo de tiempo se obtiene una intensidad de emisión N , el valor más probable de la distribución es precisamente N , siendo la desviación típica

$$\sigma = s = \sqrt{N} \quad (2.5)$$

Por lo tanto, se puede asignar a la medida realizada el valor central de la distribución y asignarle el error anteriormente indicando. Si uno se centra en los errores relativos, se obtiene:

$$\varepsilon_R = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.6)$$

Encontrándose que el error relativo de cualquier medida será menor cuanto mayor sea el número de emisiones. Por tanto, se procurará hacer cada medición durante el tiempo necesario para llegar a un número muy grande de cuentas.

El error relativo asociado al número de partículas detectadas en el espectrómetro es: Para $N > 16$ esta cantidad se hace despreciable. Tomando en cuenta la incertidumbre asociada a la variables ya mencionada, se encuentra que el error porcentual correspondiente a la línea o banda de emisión es del 1 % y el error asociado a la intensidad de las líneas o bandas de emisión del 0.1 %. La reproducibilidad de los espectros de emisión fue mayor al 95 %.

2.9.3. Error asociado a la sonda de Langmuir

En este experimento, se realizaron 6 mediciones para cada presión a cada concentración, de las cuales se determino la desviación estándar. Por lo que el error asociado a la temperatura electrónica y la densidad iónica fue del 12 % y 13 % respectivamente.

2.10. Procedimiento para la realización de los experimentos

Para la realización de los experimentos existen parámetros importantes que dentro del sistema experimental se pueden variar, como son: la presión con la que se admiten los gases para hacer la descarga, la concentración de cada mezcla, el voltaje al que se realizara la descarga y la separación de los electrodos. Este último parámetro se utilizo con una separación constante de 5mm, en la figura 2.16 se muestra un diagrama en general que ejemplifica como se realizaron de los experimentos.

Para la admisión de los gases se hicieron en tres concentraciones las cuales consistieron en $C1 = (85.0\%N_2 - 12.0\%Ar - 3.0\%CH_4)$, $C2 = (82.3\%N_2 - 13.7\%Ar - 4.0\%CH_4)$ y $C3 = (79.6\%N_2 - 15.4\%Ar - 5.0\%CH_4)$, de las mezclas ternarias las cuales se hicieron a presiones entre 0.5 y 10.0 Torr.

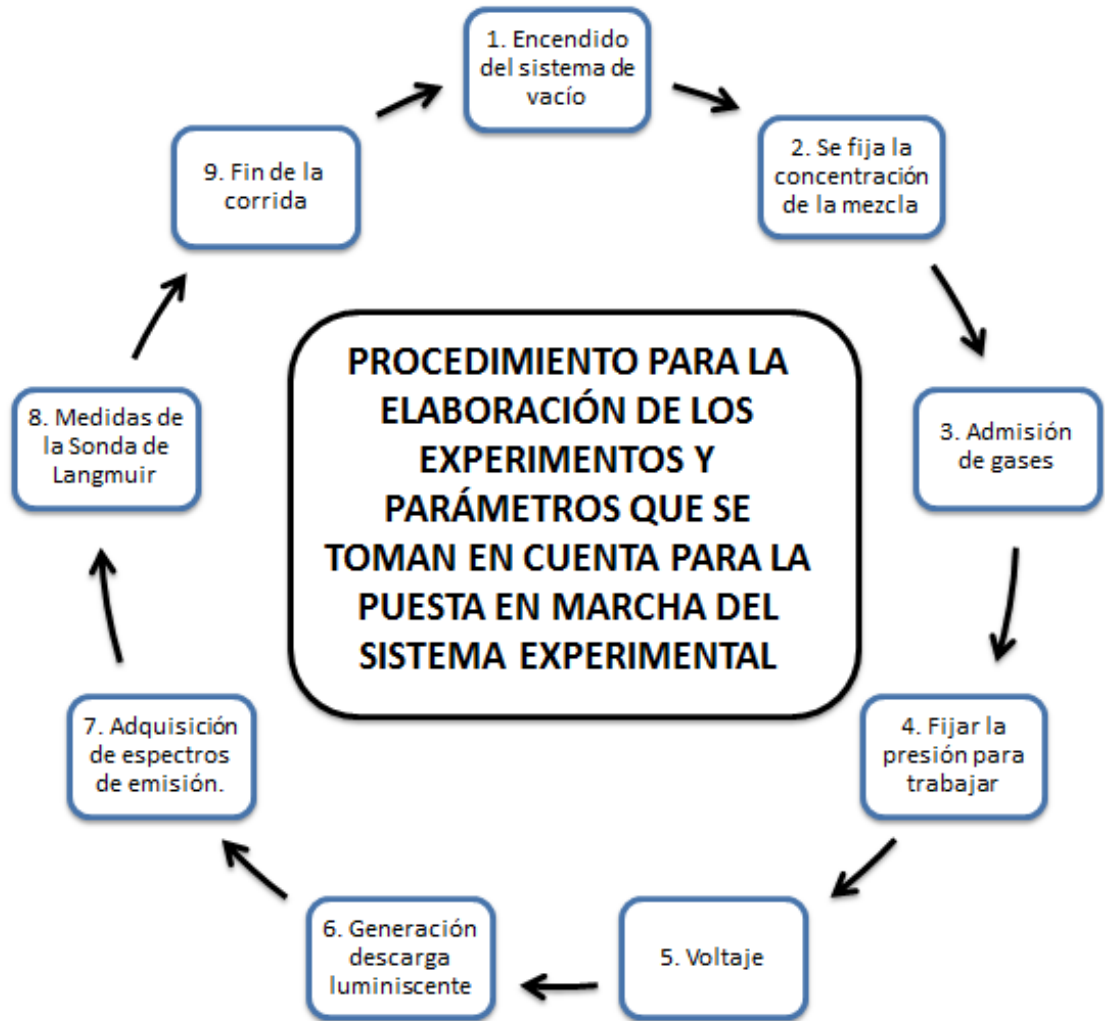


Figura 2.16: Procedimiento general de la realización de los experimentos.

La manera en que se realizaba el experimento, en forma general es, la siguiente:

- Se hace una limpieza a la cámara para asegurar que las descargas que se hagan sean del gas y de las mezclas que se deseen, y no tener el sistema contaminado con impurezas que pudieran ser de aire o agua, entre otras.
- Poner en marcha el sistema de vacío, primero se enciende la bomba mecánica, con la cual alcanza un vacío del orden de 10^{-3} Torr aproximadamente. Esto se puede hacer por un tiempo indefinido, es decir, el tiempo que sea necesario hacer limpieza, por ejemplo, si se abrió la cámara porque se movieron los electrodos o están sucios y hay que acomodarlos y limpiarlos, entonces al cerrar el sistema y poner en funcionamiento el sistema de vacío, las bombas se pueden dejar trabajando un día completo, por dar un ejemplo. Una vez que hizo vacío, la bomba mecánica sigue encendida y se continúa con la admisión de los gases.

- Posteriormente, se realiza la admisión de los gases, está se inicia abriendo la válvula de regulación que se encuentra en los tanques, una vez abiertas estas válvulas, se procede a meter la mezcla de los gases en el reactor con ayuda de los flujómetros los cuales tienen dos entradas y una salida de gas, la cual ya va con la mezcla con la que se desea realizar el experimento, hasta llegar a una presión dada para realizar la descarga.
Este procedimiento se hace a flujo de gas constante, esto significa que la bomba mecánica está en funcionamiento todo el tiempo que se hace el experimento y esta evacuando el gas introducido en el reactor.
- Una vez que las condiciones de presión y de la concentración que se desee realizar estén bien establecidas, el paso que sigue es aplicarle voltaje a los electrodos para obtener la descarga luminiscente, esto se logra con ayuda de la fuente de alimentación Bertan. Al encender la fuente se tiene que cerciorar que las perillas de control de voltaje y corriente estén en las medidas mínimas, para no causar algún daño a este aparato. Después de esto, se enciende el botón de alto voltaje, y fijando primero la corriente, se controla el voltaje que se desee suministrar a los electrodos. Así poco a poco se puede observar, como empieza la ionización de los gases y se observa un resplandor entre los electrodos, y en los medidores se observa la variación del voltaje y la corriente que consume la descarga.
- Ya teniendo estas variables bien establecidas, se procede a tomar los espectros ópticos de emisión. Para la obtención de los espectros ópticos de emisión, se hace uso de una fibra óptica, que como ya se menciona está colocada en el plano lateral en frente de los electrodos. Una vez que se tiene el plasma de la mezcla terciaria, se procede a inicializar el software del espectrómetro para obtener los espectros ópticos de emisión. Este programa despliega los datos en tablas, proporcionando la longitud de onda del espectro tomado y la intensidad expresada en número de cuentas. El análisis del espectro que se obtiene en cada descarga tiene un barrido cada 0.14 nm y un intervalo de longitud de onda de 200 – 1100nm.
- Este procedimiento se realiza a cada presión total dada, variando está de 1 Torr hasta 10.0 Torr.
- Durante el experimento se hacen varias mediciones de los espectros ópticos de emisión a las diferentes concentraciones y presiones establecidas. Esto se hace con el propósito de tener una buena estadística a la hora del análisis de los resultados.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

En esta sección se muestran los resultados experimentales obtenidos con el sistema y el procedimiento descrito en la sección anterior, primero se presentan los espectros ópticos de emisión que fueron adquiridos de las diferentes concentraciones que se realizaron una vez que se tenía la descarga luminiscente, seguidos de una grafica que muestra el comportamiento de algunas especies respecto a la presión introducida de las diferentes concentraciones. Después se presenta un análisis de los espectros ópticos obtenidos mostrando las líneas de emisión características de estos, y también se hace un análisis de las posibles transiciones que se dan en el plasma, por ultimo se realiza la discusión de los datos obtenidos de cada espectro de emisión.

3.1. Resultados Experimentales

El interés de realizar una simulación experimental en plasma de la atmósfera de Titán radica en estudiar la influencia de la actividad eléctrica en su atmósfera rica en metano y nitrógeno, de esta manera este trabajo se enfoca en examinar los espectros de emisión óptica (OES) provenientes de una descarga luminiscente de la mezcla de $N_2/Ar/CH_4$. Además de relacionar las reacciones atómicas y moleculares que se llevan a cabo dentro del plasma.

Una de las formas de obtener un OES, es con un espectrometro que se colocó en el sistema experimental descrito también con anterioridad. De este modo se tomaron varios espectros para cada concentración y para cada cambio de presión. A estos espectros que fueron tomados durante todo el experimento en cada medición se realizó un promedio y se graficaron obteniendo las figuras 3.1 a la 3.6 que se muestran a continuación.

La figura 3.1 muestra los espectros de emisión óptica de la concentración 1 para presiones entre 1 y 5 Torr, se puede observar de esta gráfica que las intensidades de las especies identificadas cambia en función de la presión. Estos cambios se analizarán más adelante.

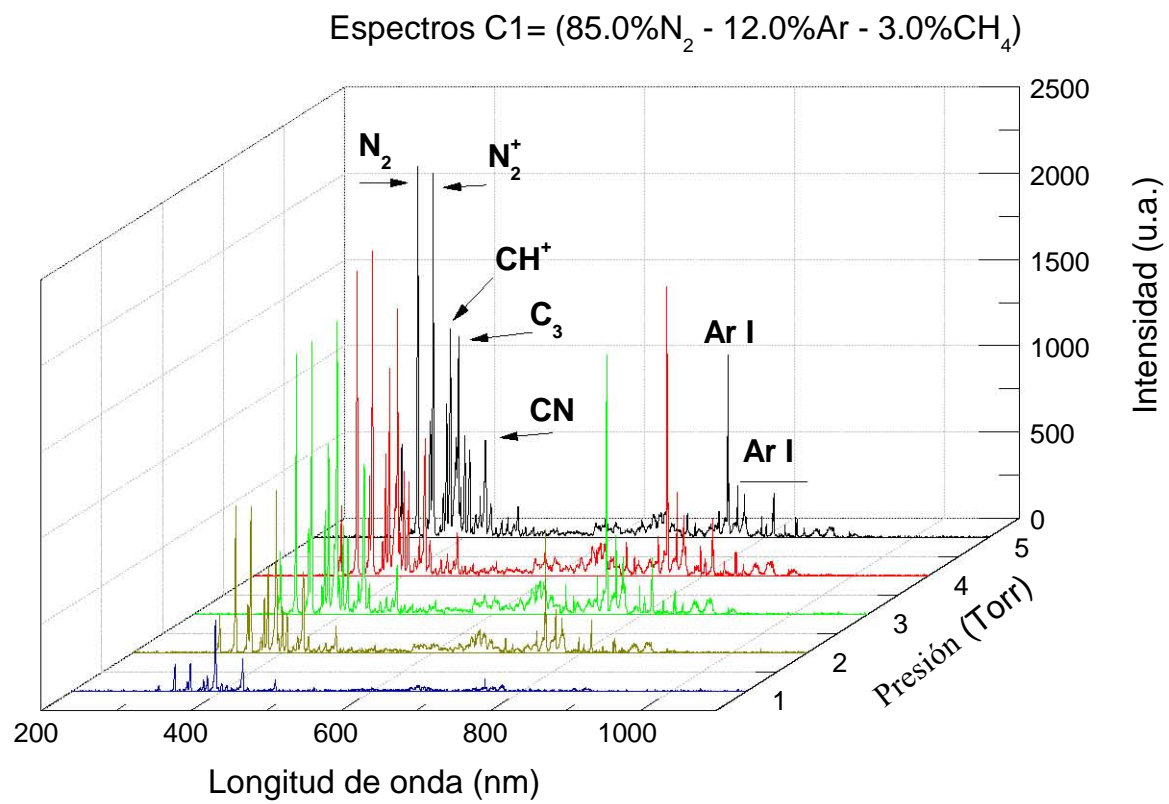


Figura 3.1: Espectros ópticos de emisión de la concentración 1 de 1 a 5 Torr

La figura 3.2 muestra los espectros de emisión óptica de la concentración 1 para presiones entre 6 y 10 Torr, se puede observar de esta gráfica que las intensidades de las especies identificadas cambia en función de la presión. Estos cambios se analizarán más adelante.

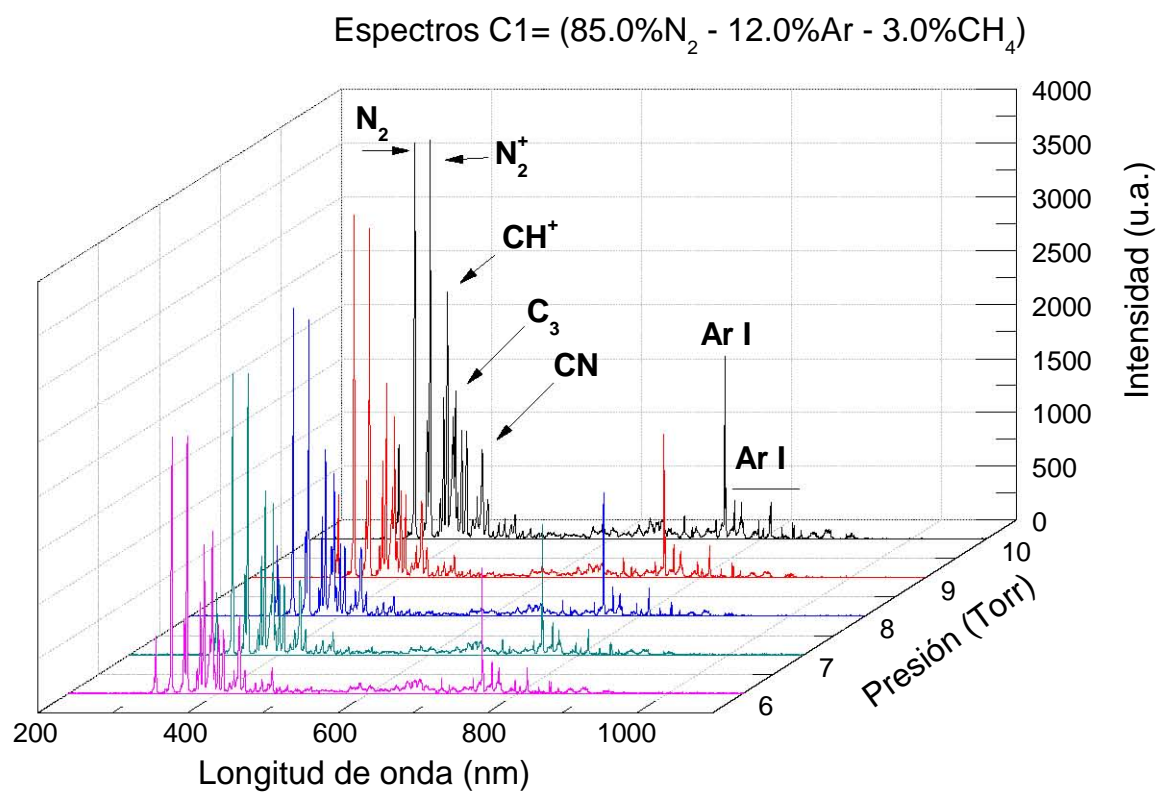


Figura 3.2: Espectros ópticos de emisión de la concentración 1 de 6 a 10 Torr

La figura 3.3 muestra los espectros de emisión óptica de la concentración 2 para presiones entre 1 y 5 Torr, se puede observar de esta gráfica que las intensidades de las especies identificadas cambia en función de la presión. Estos cambios se analizarán más adelante.

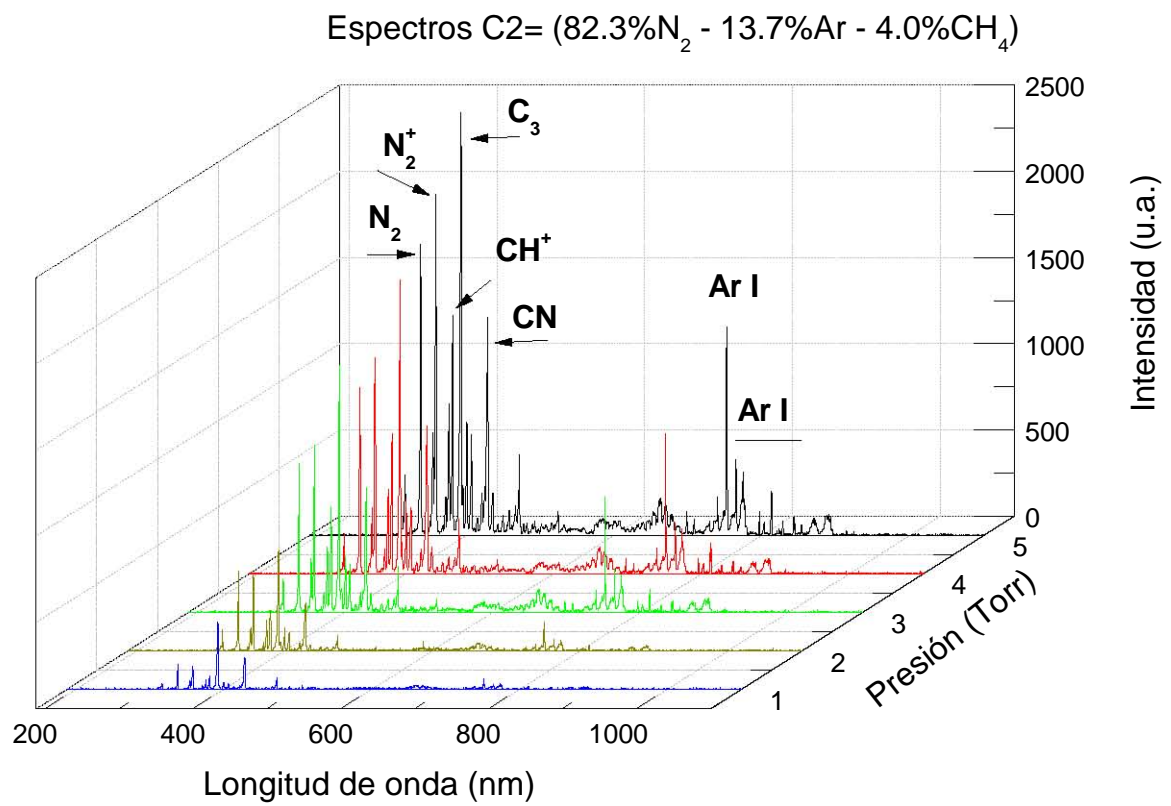


Figura 3.3: Espectros ópticos de emisión de la concentración 2 de 1 a 5 Torr

La figura 3.4 muestra los espectros de emisión óptica de la concentración 2 para presiones entre 6 y 10 Torr, se puede observar de esta gráfica que las intensidades de las especies identificadas cambia en función de la presión. Estos cambios se analizarán más adelante.

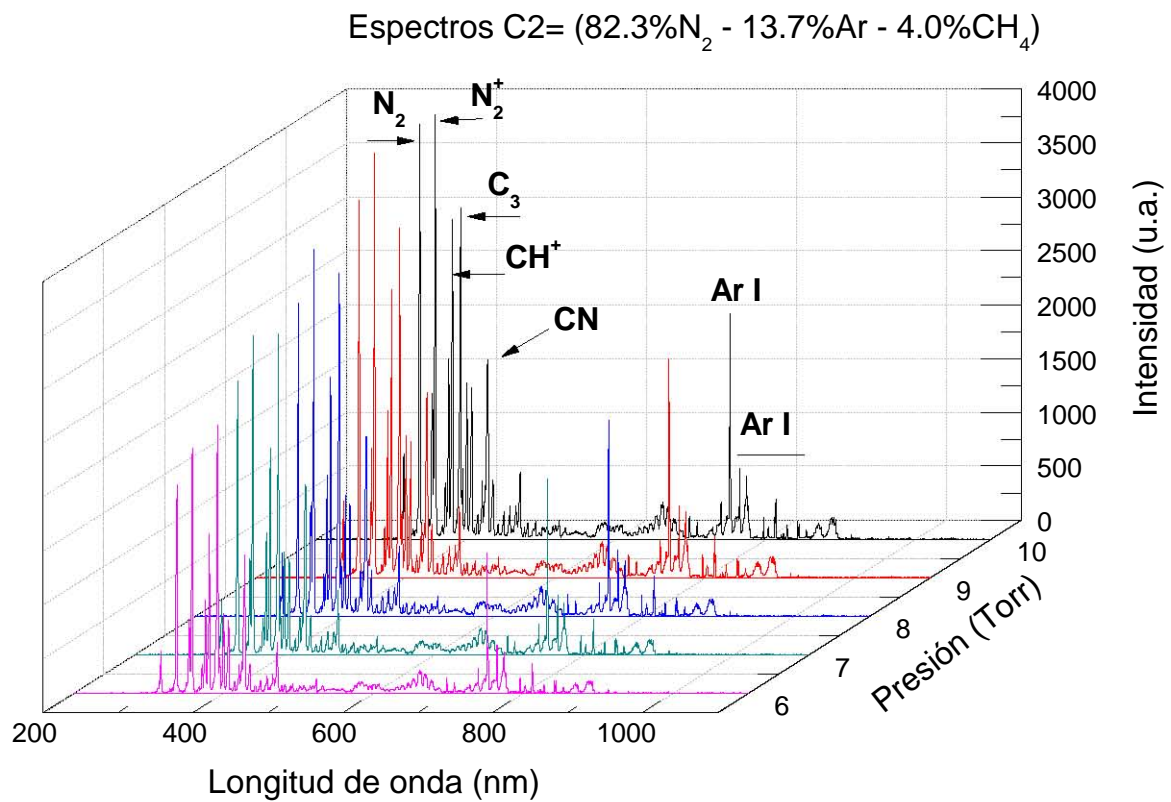


Figura 3.4: Espectros ópticos de emisión de la concentración 2 de 6 a 10 Torr

La figura 3.5 muestra los espectros de emisión óptica de la concentración 3 para presiones entre 1 y 5 Torr, se puede observar de esta gráfica que las intensidades de las especies identificadas cambia en función de la presión. Estos cambios se analizarán más adelante.

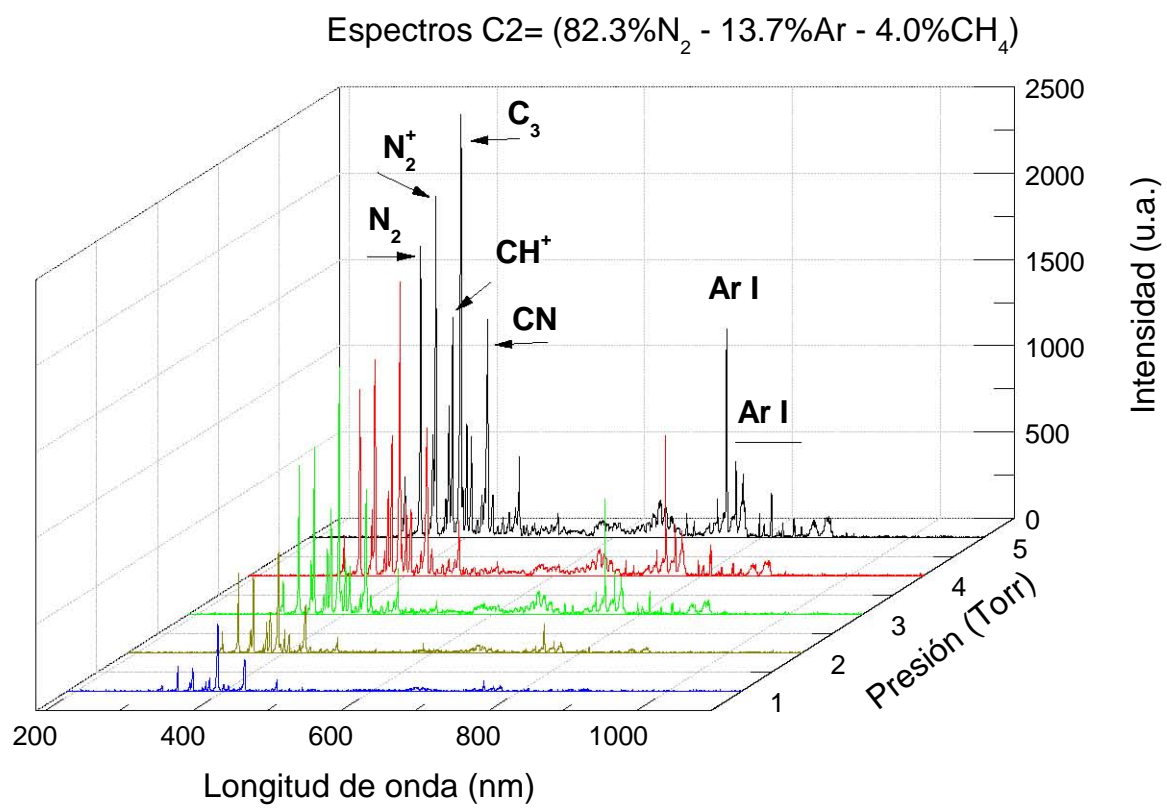


Figura 3.5: Espectros ópticos de emisión de la concentración 3 de 1 a 5 Torr

La figura 3.6 muestra los espectros de emisión óptica de la concentración 3 para presiones entre 6 y 10 Torr, se puede observar de esta gráfica que las intensidades de las especies identificadas cambia en función de la presión. Estos cambios se analizarán más adelante.

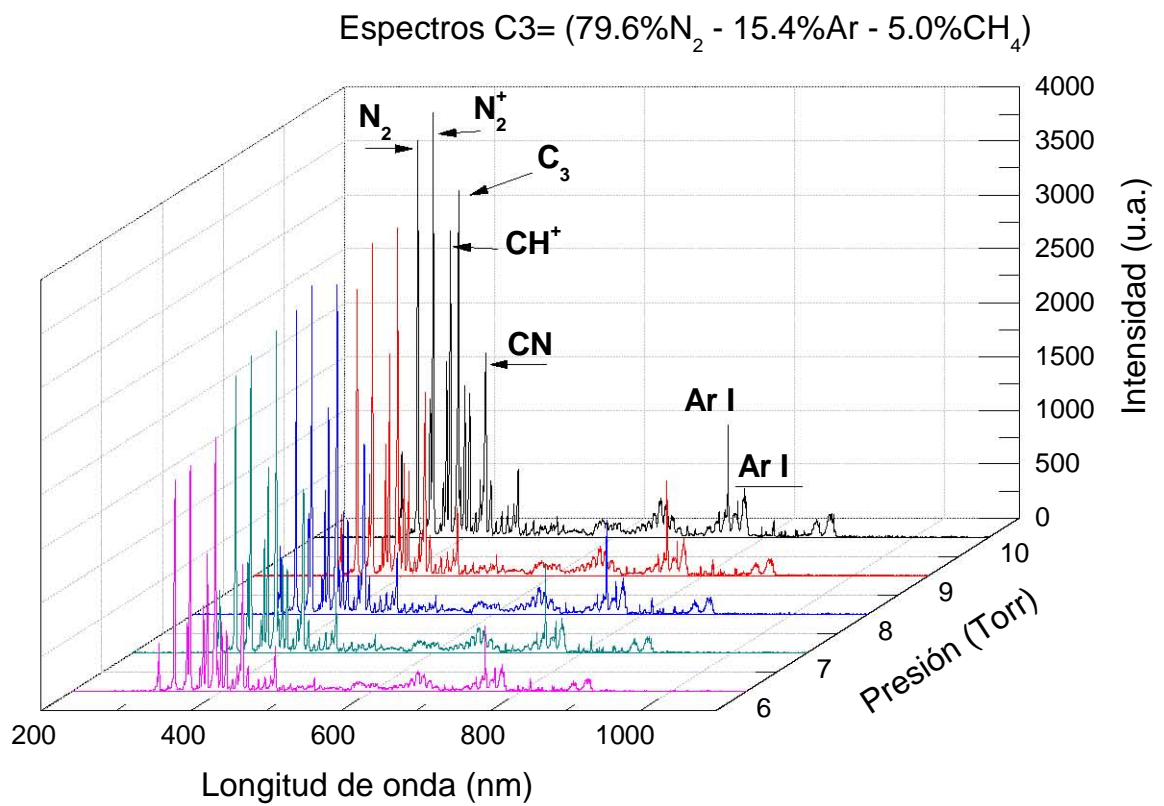


Figura 3.6: Espectros ópticos de emisión de la concentración 3 de 6 a 10 Torr

3.2. Identificación de transiciones y especies en el plasma

Como se mencionó en el capítulo anterior, para investigar las propiedades del plasma se hace uso de una fibra óptica que se conecta a un espectrómetro (Ocean Optics HR2000CG-UV-NIR) y el cual se coloca en un plano lateral frente a los electrodos, con este dispositivo se realizaron las medidas de los espectros mostrados. Esto permite el análisis del área más luminosa de la descarga, que corresponde al resplandor negativo cerca del espacio oscuro del cátodo. En la figura 3.7 se muestra un espectro típico de emisión de la descarga luminosa para la concentración 2 (la concentración 1 y 3 tienen un comportamiento similar) mostrando las principales bandas y líneas de emisión. Sólo se citan las líneas y bandas espectrales más intensas del plasma dentro de un intervalo de 200 - 1000 nm [30].

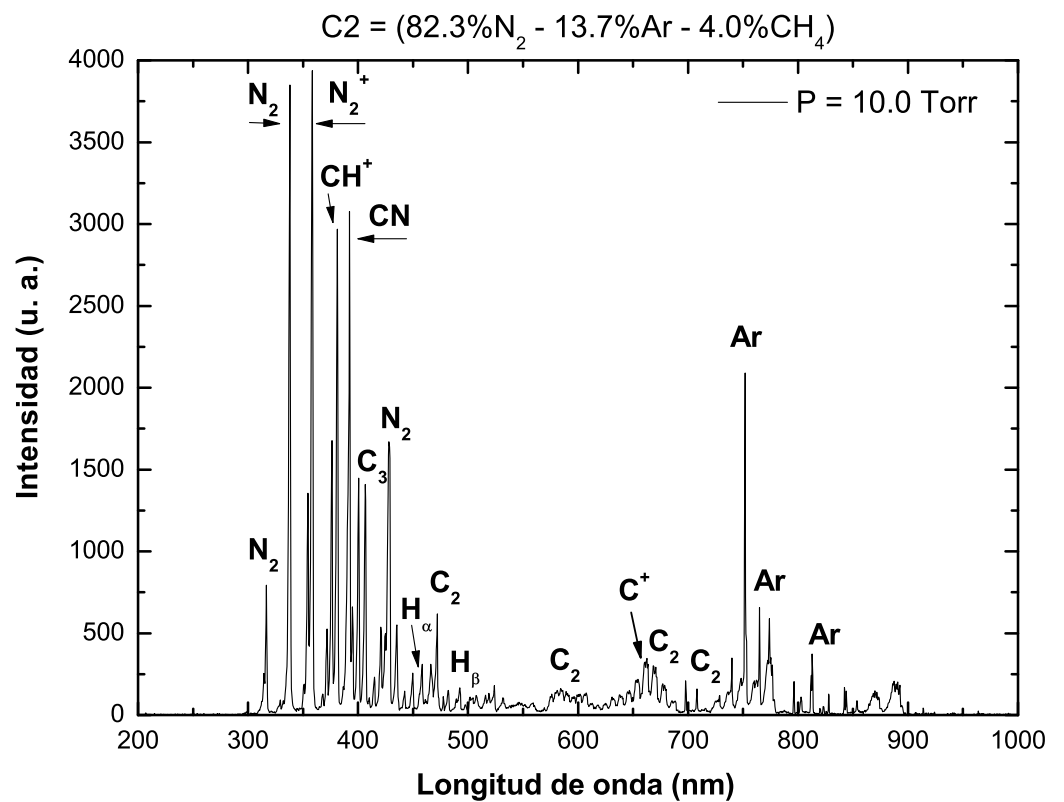


Figura 3.7: Espectro óptico de emisión de $N_2/Ar/CH_4$ de la concentración 2, a 10 Torr

A continuación se presenta una tabla con las principales especies encontradas en las diferentes concentraciones de las diferentes mezclas realizadas.

Tabla 3. Principales longitudes de onda y especies producidas en el plasma de la mezcla $N_2/CH_4/Ar$.

Longitud de onda medida (nm)	Longitud de onda reportada[48] (nm)	Especie	Transición
316.69	315.93	N_2	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
338.07	337.13	N_2	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
354.31	354.89	N_2^+	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$
358.48	358.21	N_2^+	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$
376.53	375.54	N_2	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
	376.16	N_2^+	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$
381.15	381.06	CH^+	$A^1\Pi - X^1\Sigma$
392.23	391.44	N_2^+	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$
	392.59	C_3	4050Å comet-head group
400	399.84	N_2	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
406.52	405.94	N_2	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
427.68	428.15	CN	$B^2\Sigma - A^2\Pi$
	427.81	N_2^+	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$
435.49	436.52	C_2	$A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$
657.8	656.30	H_α	-----
708.08	708.32	C_2	$A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$
	708.87	CN	$A^2\Pi - X^2\Sigma$
739.23	739.29	Ar I	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 4p^2 [3/2] 2 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 6s^2 [3/2]^\circ 1$
751.87	751.46	Ar I	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 4s^2 [3/2]^\circ 1 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 4p^2 [1/2] 0$
763.51	763.51	Ar I	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 4s^2 [3/2]^\circ 2 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 4p^2 [3/2] 2$
772.42	772.42	Ar I	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^o) 4s^2 [1/2]^\circ 0 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^o) 4p^2 [1/2] 1$
794.82	794.81	Ar I	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^o) 4s^2 [1/2]^\circ 0 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^o) 4p^2 [3/2] 1$
811.53	811.53	Ar I	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 4s^2 [3/2]^\circ 2 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 4p^2 [5/2] 3$

Existen algunos modelos que explican la naturaleza de las reacciones que se llevan a cabo en una descarga, los cuales pueden predecir las posibles especies que resultan de las colisiones atómicas y moleculares de un plasma. Como se dijo anteriormente la ionización de átomos y moléculas por impacto electrónico es el mecanismo más importante de generación de especies en una descarga gaseosa, sin embargo no es el único fenómeno que se debe tomar en cuenta cuando se estudian los procesos para la generación de partículas cargadas, también existe la disociación, recombinación disociativa, captura electrónica, entre muchas otras.

Para observar, la dependencia de la presión de varias bandas de emisión y las líneas se muestran en la figuras 3.8, para la concentración 1. Todas las bandas y las líneas tienen un comportamiento creciente entre 1 y 5.0 Torr, seguido por un comportamiento de saturación dentro de un intervalo de presión de 5.0 a 10.0 Torr.

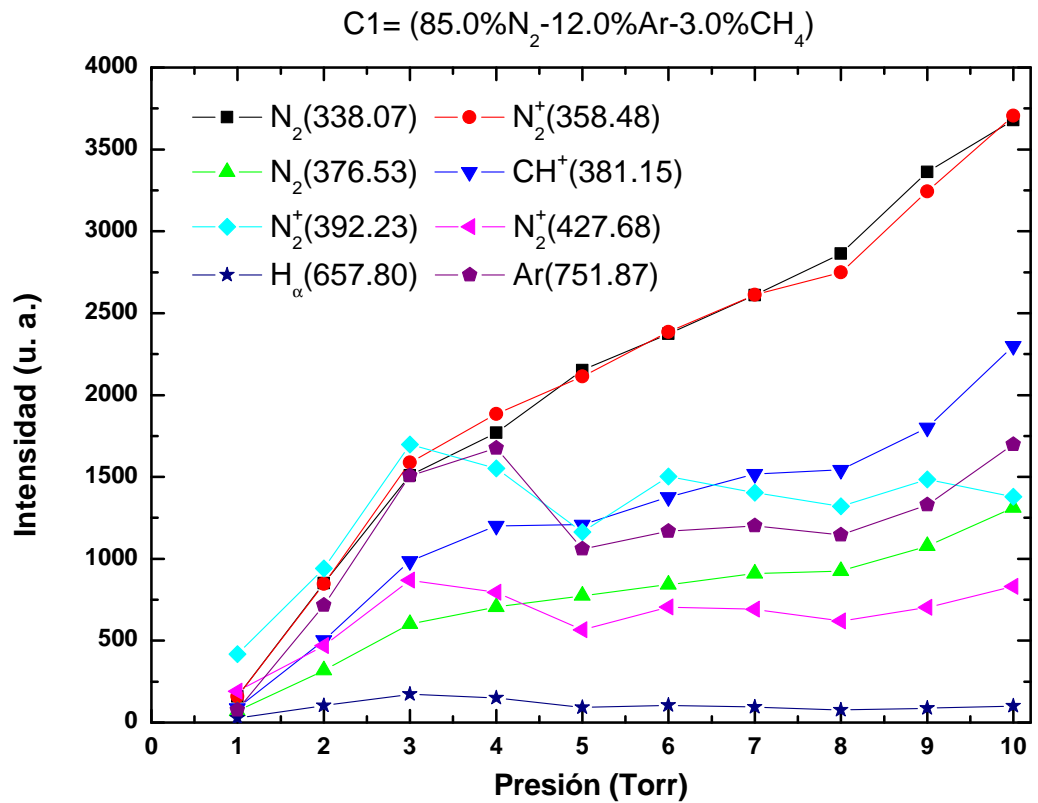


Figura 3.8: Comportamiento de la intensidad de algunas líneas y bandas de emisión de la concentración 1 en función de la presión.

En la figura 3.9 se muestra el efecto de la presión sobre las mediciones OES, donde se ve la dependencia de la presión de varias bandas y líneas de emisión, para la concentración 2. Todas las bandas y las líneas tienen un comportamiento creciente entre 1 y 5.0 Torr, seguido por un comportamiento de saturación dentro de un intervalo de presión de 5.0 a 10.0 Torr.

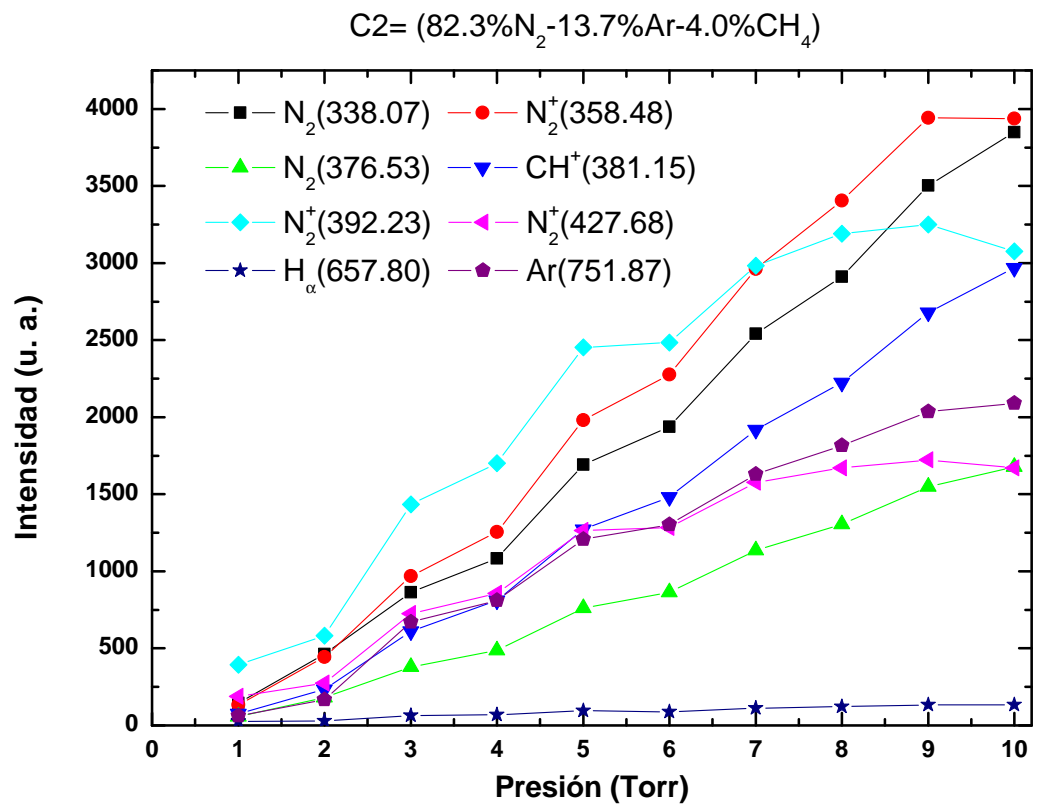


Figura 3.9: Comportamiento de la intensidad de algunas líneas y bandas de emisión de la concentración 2 en función de la presión.

En la figura 3.10 se muestra el efecto de la presión sobre las mediciones OES, donde se ve la dependencia de la presión de varias bandas y líneas de emisión, para la concentración 3. Todas las bandas y las líneas tienen un comportamiento creciente entre 1 y 5.0 Torr, seguido por un comportamiento de saturación dentro de un intervalo de presión de 5.0 a 10.0 Torr.

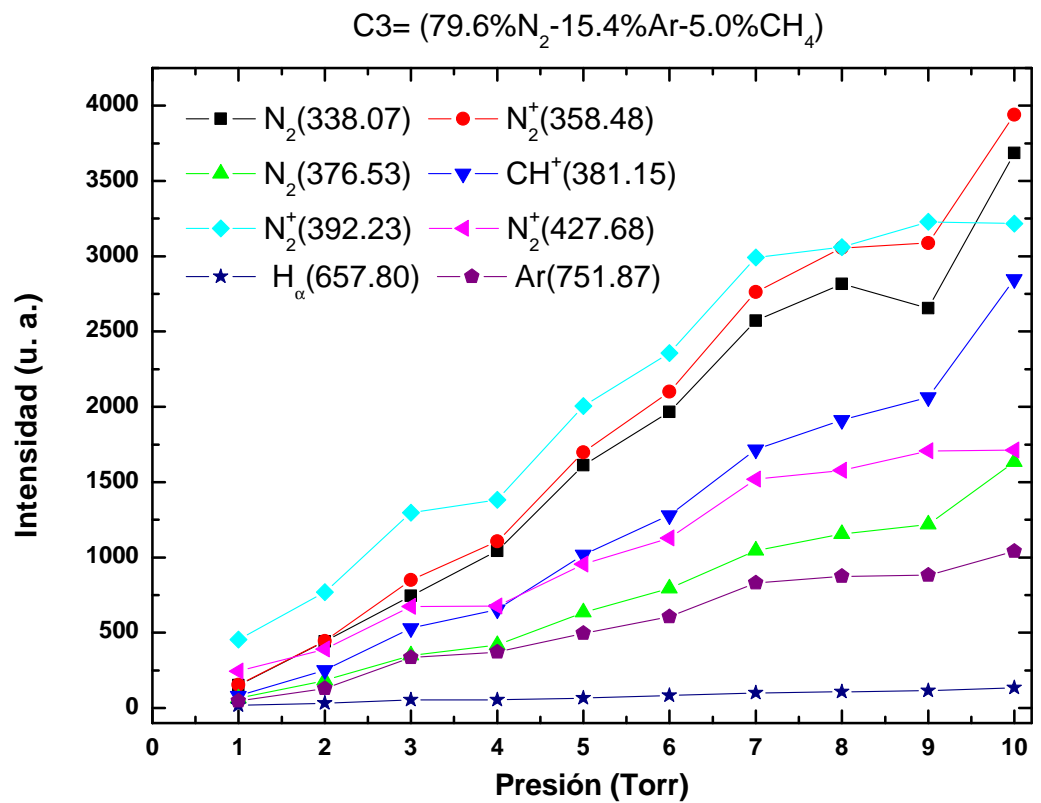


Figura 3.10: Comportamiento de la intensidad de algunas líneas y bandas de emisión de la concentración 3 en función de la presión.

De las figuras anteriores se puede observar que las especies N_2 tiene intensidad máxima, concordando con los resultados de Alcouffe et al, [18]. Las especies CH y CN observadas en este trabajo fueron encontradas anteriormente por A.A.Ndiaye et al, en un estudio realizado con un jet de plasma en una mezcla de $N_2 - CH_4$. Las bandas de CN y N_2 también fueron observadas por Horvath et al [24] en la descarga luminiscente de la mezcla $N_2 - CH_4$ que en su caso las bandas de CN y N_2 fueron las más intensas. También encontraron la presencia de H_α en sus espectros de emisión que en este trabajo de igual manera se identifica.

A continuación se muestra una lista de las principales reacciones en la generación de las especies producidas en el plasma.

Reacción	Proceso	Referencia
Ar		
Ionización	$e^- + Ar \longrightarrow Ar^+ + 2e^-$	[36],[37]
Excitación	$e^- + Ar \longrightarrow Ar^* + e^-$	[36],[37]
Ionización de estados metaestables	$e^- + Ar^* \longrightarrow Ar^+ + e^-$	[37]
Excitación de estados metaestables	$e^- + Ar^* \longrightarrow Ar^* + e^-$	[37]
Dispersión elastica	$e^- + Ar \longrightarrow Ar + e^-$	[36],[37]
Dispersión elastica	$Ar + Ar^+ \longrightarrow Ar + Ar^+$	[36],[37]
Transferencia simétrica de carga	$Ar + Ar^+ \longrightarrow Ar^+ + Ar$	[36],[37]
N_2		
Attachment (1)	$e^- + N_2 \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g) + e^-$	[34]
Attachment (2)	$e^- + N_2 \longrightarrow N_2(C^3\Pi_u) + e^-$	[34]
Des-excitación radiativa de (1) y (2)	$e^- + N_2 \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + e^-$	[34]
Disociación	$e^- + N_2 \longrightarrow N + N + e^-$	[34]
Ionización	$e^- + N_2 \longrightarrow N_2^+ + 2e^-$	[34]
	$e^- + N_2(X) \longrightarrow e^- + N_2(C)$	[38]
	$N_2(A) + N_2(A) \longrightarrow N_2(C) + N_2(X)$	[38]
CH_4		
Vibr. exc.	$e^- + CH_4 \longrightarrow CH_4^* + e^-$	[35]
Ionización	$e^- + CH_4 \longrightarrow CH_4^+ + 2e^-$	[35]
Ionización	$e^- + CH_4 \longrightarrow CH_3^+ + H + 2e^-$	[35]
Disociación	$e^- + CH_4 \longrightarrow CH_3 + H + e^-$	[35]
Disociación	$e^- + CH_4 \longrightarrow CH_2 + 2H + e^-$	[35]

Varias	
$CH_3 + H \longrightarrow CH_4$	[35]
$N + CH_2 \longrightarrow CN + H_2$	[38]
$N + CH_2 \longrightarrow CN + H + H$	[38]
$N_2(A) + CH_4 \longrightarrow N_2(X) + CH_4$	[38]
$N + N + XCN \longrightarrow CN(B_2\Sigma) + N_2(X) + X$	[38]
$N + N + CN(X) \longrightarrow CN(B_2\Sigma) + N_2(X)$	
X puede ser CN o CH_3	

Tabla 4. Reacciones que se sugiere son las que se llevan a cabo para producir las especies observadas en este trabajo.

Los resultados muestran que las intensidades ópticas dependen de la presión a la que se realizan las descargas. Este comportamiento se puede explicar físicamente ya que al aumentar la presión, se aumenta la frecuencia de colisión de las partículas del plasma, produciendo con esto más especies excitadas y por ende mayor intensidad en las líneas y bandas de emisión.

Un factor de limitación importante fue que en las mediciones a mayor tiempo en las descargas luminiscentes se formaba la deposición de una capa de color amarillo-naranja sobre los electrodos, la cual causaba la formación de chispas en la descarga e inhabilitaba el proceso de adquisición de espectros de emisión, y por lo cual requería una limpieza de dichas piezas. La influencia y la eliminación de este tipo de Tolas requieren de futuras investigaciones.

3.3. Efectos de la presión en las especies relativas observadas

Las proporciones relativas de especies excitadas también dependen considerablemente de las presiones. La figura 3.11 muestra más cuantitativamente los cocientes de las intensidades de N_2^+ (391.44nm), CN (392.08 nm), y H (486.13 nm) a la del N_2 (337.13nm) como función de la presión.

ó

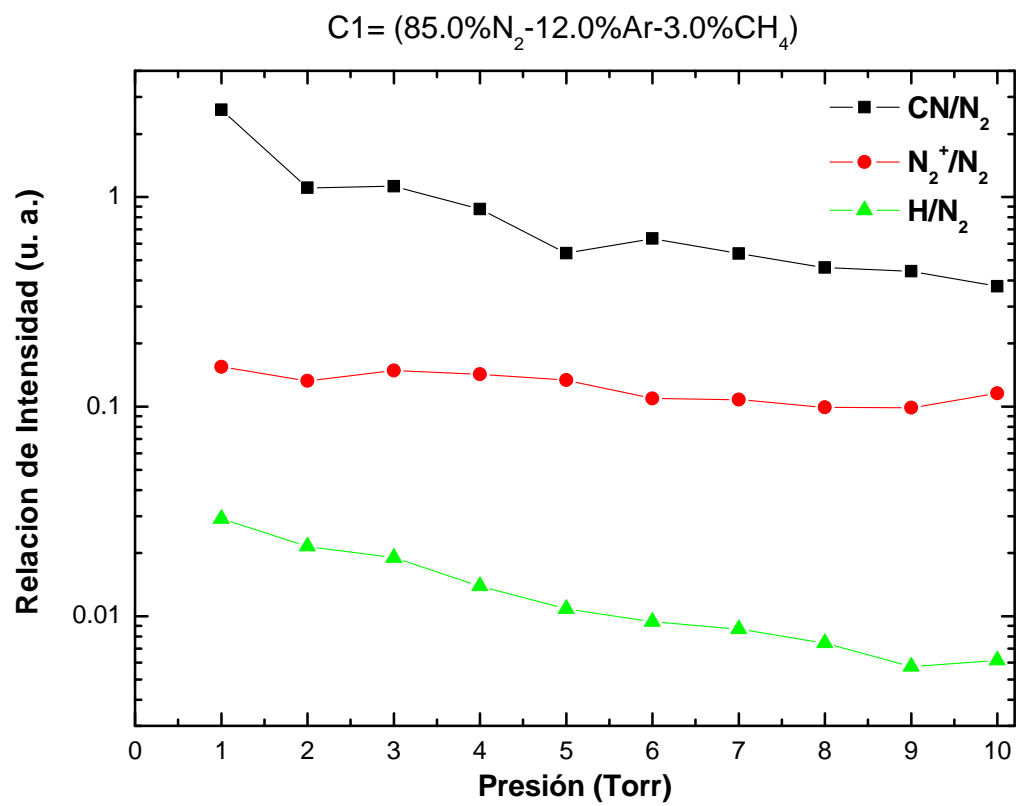


Figura 3.11: Relación de las intensidades en función de la presión para la Concentración 1.

La figura 3.12 muestra más cuantitativamente los cocientes de las intensidades de N_2^+ (391.44nm), CN (392.08 nm), y H (486.13 nm) a la del N_2 (337.13nm) como función de la presión.

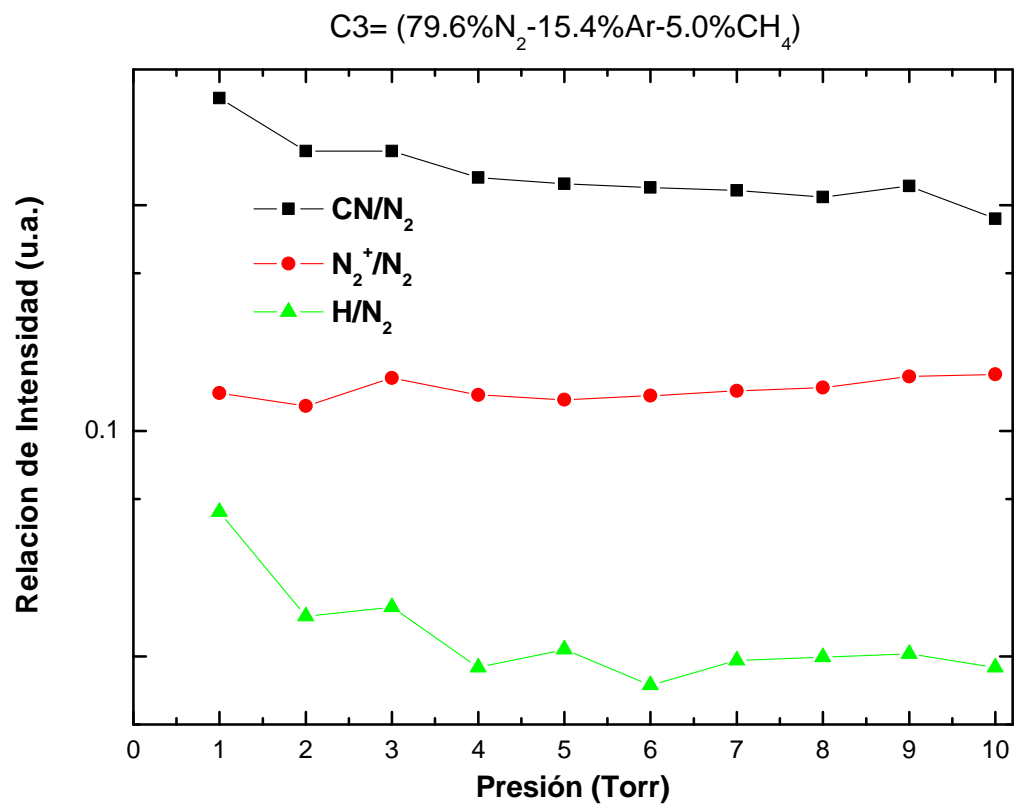


Figura 3.12: Relación de las intensidades en función de la presión para la Concentración 2.

La figura 3.13 muestra más cuantitativamente los cocientes de las intensidades de N_2^+ (391.44nm), CN (392.08 nm), y H (486.13 nm) a la del N_2 (337.13nm) como función de la presión.

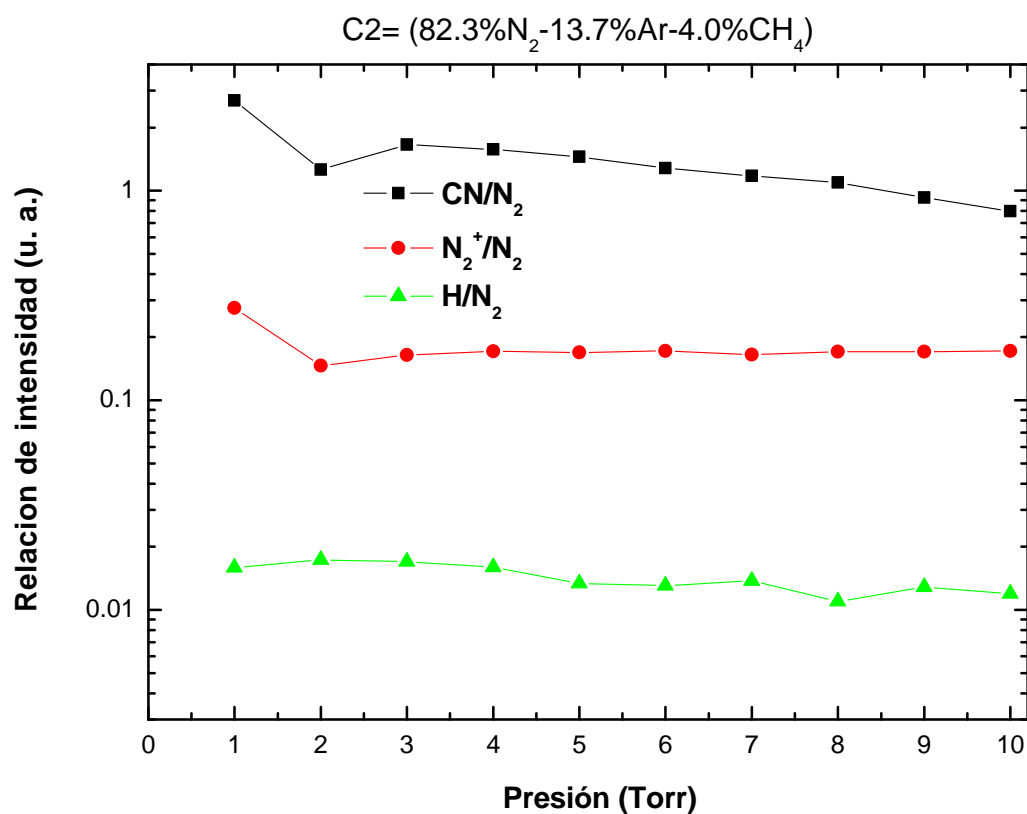


Figura 3.13: Relación de las intensidades en función de la presión para la Concentración 3.

Las relaciones muestran un comportamiento lento decreciente en función de la presión. Siendo CN/N_2 la relación más alta y H/N_2 la relación menor. La presencia del ion N_2^+ en el plasma sugiere que las reacciones ion-molécula y molécula-molécula son probablemente las que desempeñen un papel dominante en estas presiones.

Además a bajas presiones la ionización se produce predominantemente por impacto electrónico y es de esperarse que el sostenimiento del plasma reduzca el campo eléctrico y la densidad de electrones se mantenga. Por otra parte, en el límite opuesto a presiones mayores la ionización por colisiones entre las especies metaestables y la velocidad de ionización por impacto electrónico puede disminuir para mantener el plasma. Por lo tanto esto produce la excitación de las especies, $N_2, N_2^+, CH^+, CN, C_2$ y C_3 observadas en este experimento.

3.4. Caracterización eléctrica

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la sonda de Langmuir.

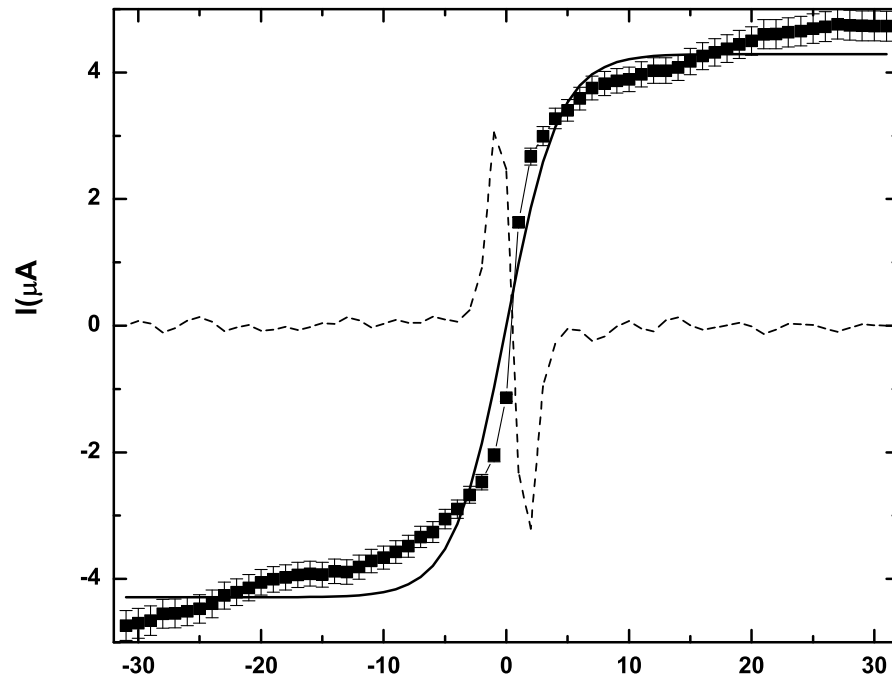


Figura 3.14: Curva Característica de la Sonda de Langmuir

La figura 3.14 muestra la curva característica I-V, junto con la curva teórica correspondiente (línea sólida). La evaluación de temperatura electrónica (T_e) y densidad iónica (n_i) se lleva a cabo de la siguiente manera. En primer lugar la curva característica de la sonda se diferencia dos veces (línea raya-raya). La temperatura de los electrones se calcula a través de la posición de los extremos de la curva característica de la segunda derivada. A continuación, una curva teórica se ajusta a la medida experimental de toda la curva característica de corriente-voltaje mediante el ajuste de sólo la densidad de iones. Este procedimiento de evaluación dio una temperatura de los electrones de $T_e = (0.82 \pm 0.10)$ eV y una densidad de iones de $n_i = (2.53 \pm 0.30) \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ (usando $n_e = n_i$), a una presión de 5,0 Torr . En este caso , la longitud de Debye de $\lambda_D = 0.13 \text{mm}$ es pequeño en comparación con el radio de la sonda de 0.50mm .

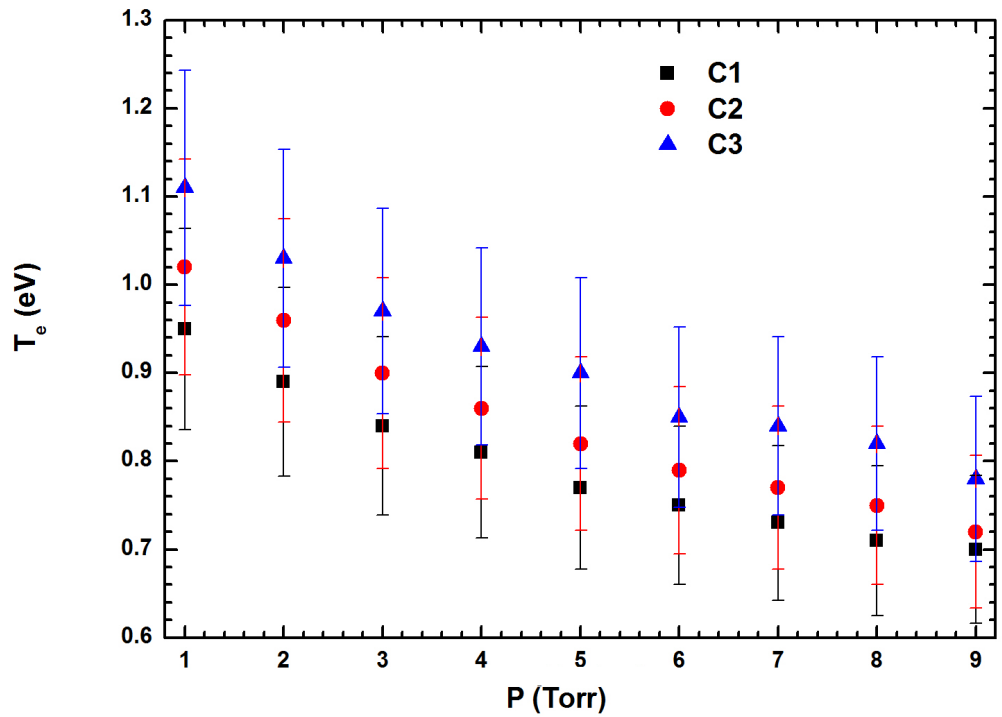


Figura 3.15: Comportamiento de la temperatura electrónica en función de la presión, para las tres concentraciones estudiadas en este trabajo.

En la figura 3.15 muestra la temperatura electrónica para las tres concentraciones medido a diferentes valores de presión . La temperatura de los electrones muestra un comportamiento decreciente. Esto se puede atribuir al hecho de que a baja presión de gas (E/N y el coeficiente de tasa alta), la frecuencia de colisión por impacto electrónico es pequeña y el recorrido libre medio es alto. A alta presión, la frecuencia de colisión aumenta y, por tanto, la pérdida de energía de electrones es alta, por lo tanto T_e disminuye.

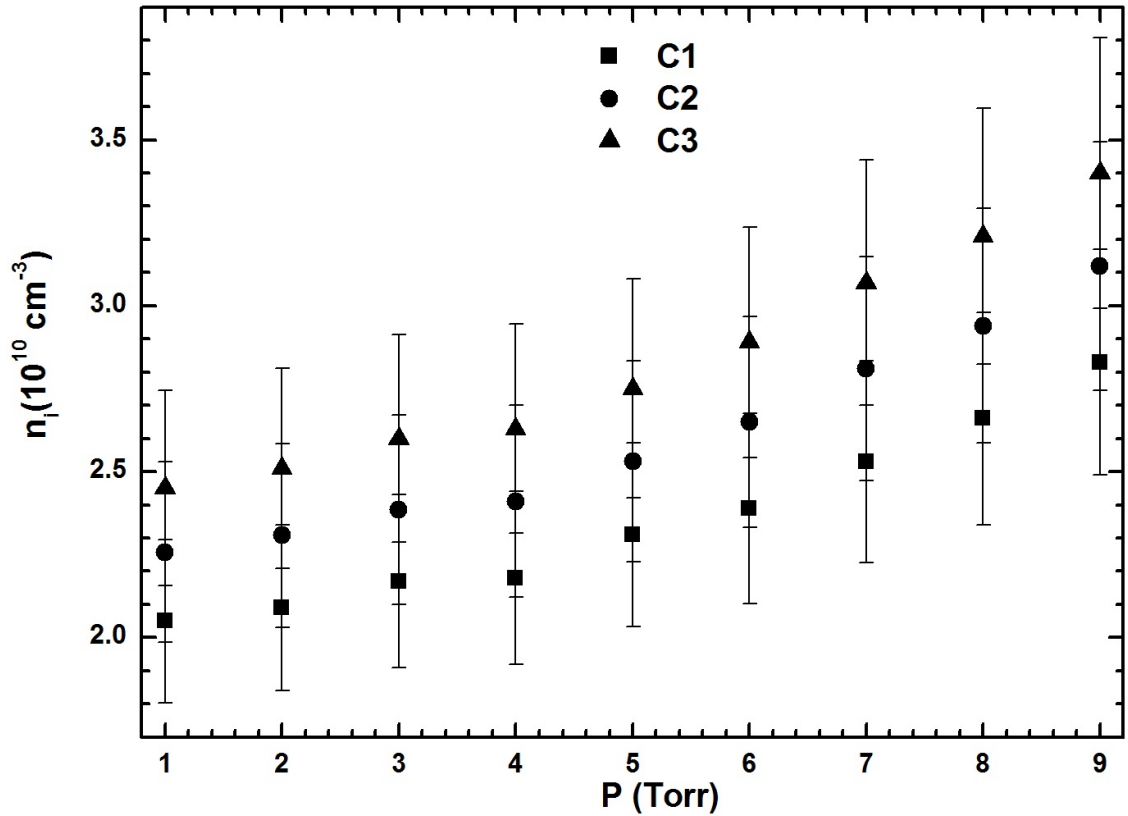


Figura 3.16: Comportamiento de la densidad iónica en función de la presión, para las tres concentraciones estudiadas en este trabajo.

En la figura 3.16 muestra la densidad iónica medida a las tres concentraciones utilizadas en este trabajo y a diferentes valores de presión. La densidad iónica muestra un comportamiento creciente. Esto se puede atribuir como se mencionó anteriormente al hecho de que a baja presión de gas, la frecuencia de colisión por impacto electrónico es pequeña y el recorrido libre medio es alto. A alta presión, la frecuencia de colisión aumenta y por tanto, la pérdida de energía de electrones es alta, por lo tanto T_e disminuye. Esto significa que el aumento en las densidades iónicas con mayor presión de gas da como resultado una mayor probabilidad de colisiones por impacto de electrones y una menor probabilidad de difusión de iones a la pared de la cámara.

Capítulo 4

Conclusiones

Se realizó un estudio experimental en un plasma DC a bajas presiones de una mezcla ternaria de gases $N_2/Ar/CH_4$, la descarga luminiscente se estableció a 3 distintas concentraciones que fueron $C1 = (85.0\%N_2 - 12.0\%Ar - 3.0\%CH_4)$, $C2 = (82.3\%N_2 - 13.7\%Ar - 4.0\%CH_4)$ y $C3 = (79.6\%N_2 - 15.4\%Ar - 5.0\%CH_4)$, el plasma se generó en un intervalo de presiones de 1.0 y 10 Torr, tratando de mantener una descarga luminiscente normal. Los experimentos que se realizaron se mantuvieron a una potencia de 7W, para cada presión de gas, con flujo constante de gas dentro del reactor de 10 l/s.

Del estudio de la espectroscopia de emisión óptica (OES) se encontró que las principales especies observadas fueron de las bandas moleculares de N_2 , N_2^+ , CH^+ , CN, C_2 y C_3 , y las líneas atómicas de H_α , H_β , C^+ y Ar. Todas las bandas y las líneas tienen un comportamiento creciente entre 1.0 y 5.0 Torr, seguido por un comportamiento de saturación dentro de un rango de presión de 5.0 a 10.0 Torr.

Las relaciones muestran un comportamiento lento decreciente en función de la presión. Siendo CN/N_2 la relación más alta y H/N_2 la relación menor. Los resultados muestran que las intensidades ópticas dependen de la presión a la que se realizan las descargas.

Este comportamiento se puede explicar físicamente ya que al aumentar la presión, se aumenta la frecuencia de colisión de las partículas del plasma, produciendo con esto más especies excitadas y por ende mayor intensidad en las líneas y bandas de emisión.

Las variaciones de especies excitadas a diferentes presiones pueden cambiar las reacciones de manera significativa. Los resultados sugieren que las reacciones ión-molécula y molécula-molécula probablemente desempeñen un papel dominante en las presiones utilizadas en el presente trabajo.

Una conclusión de este estudio es que el metano se descompone muy eficientemente en una descarga luminiscente a bajas presiones en una mezcla de $N_2/Ar/CH_4$. Un fenómeno que cabe resaltar de este hecho, es la formación de una capa de color amarillo-naranja, que no se ha analizado en este trabajo, pero que puede atribuirse principalmente a la descomposición del metano y las formaciones de compuestos de carbono.

Se ha encontrado en la literatura la formación de compuestos similares en simulaciones experimentales de la atmósfera de Titán, por ejemplo, G. Alcouffe et al [53], realiza una simulación de la atmósfera de Titán en una descarga de radio-frecuencia (RF) a mezclas de $N_2 - CH_4$ (de 0% a 10% de CH_4) lo cual lleva a la formación de aerosoles sólidos orgánicos. Otro ejemplo, Coll et al. [38], realizó experimentos de mezclas de CH_4/N_2 (2%:98%), con un reactor de arco de plasma, mostrando resultados de las diferentes concentraciones de la producción de Tolinas. También existen modelos de la atmósfera de Titán donde se encuentran estos compuestos y resultados de la sonda Cassini - Huygens que muestran estos compuestos en la parte superior de la atmósfera de este planeta. La influencia y la eliminación de este tipo de Tolinas requieren de futuras investigaciones.

La aplicación de los resultados experimentales a Titán, propone que las tolina que se forman a bajas presiones pueden ser representaciones de la bruma de la atmosfera de Titán, esto comprado con otros trabajos como en las referencias [37-39]. Además de que la presión en este trabajo se encuentra en un intervalo de 1 a 10 Torr, lo cual indica que, tomando en cuenta la figura 2.3, podría ser una representación de la estratosfera del satélite.

Y también el efecto de la presión en las tolina sugiere que las capas de neblina a distintas alturas pueden tener diferentes propiedades tanto químicas, hablando de la deposición de estas capas y ópticas. Los resultados experimentales indican que las propiedades de las Tolinas resultantes dependen de la presión de deposición en el plasma.

Se midió las densidades iónicas para las tres concentraciones estudiadas en este trabajo. Se encontró que ellas son del orden de $10^{10} cm^{-3}$ en un intervalo de presión de 1 a 9 Torr. Estos resultados concuerdan y complementan los resultados obtenidos por los espectros de emisión óptica.

4.1. Investigaciones futuras

Para una mejor comprensión acerca de la formación de la capa amarillo-naranja debida a la descomposición del metano, Tolinas, se requiere un estudio detallado acerca de este tipo de depósito. Una interpretación adicional puede ser proporcionada por un estudio de microscopia.

Además para tener una mejor aproximación experimental de la atmosfera de Titán se requeriría un estudio más detallado a mayor presión para la obtención de las descargas luminiscentes de la mezcla de los gases considerados en este trabajo $N_2/Ar/CH_4$.

Bibliografía

- [1] Nicholas A. Krall, Alvin W. Trivelpiece, Principles Of Plasma Physics, Mcgraw Hill, 1973.
- [2] Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley, New York, 2005.
- [3] B Chapman, Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching, John Wiley & Sons, NY 1980.
- [4] Chen F. F., Chang J. P. - Lecture Notes on Principles of Plasma Processing, Kluwer, 2002.
- [5] John F. O'hanlon, A User's Guide To Vacuum Technology, Third Edition, John Wiley Sons, 2003.
- [6] Descripción disponible en internet, Varian Inc., Vacuum Technologies, <http://www.varianinc.com/products/vacuum/training/> [fecha de acceso: Sep/2011]
- [7] Jorge Rickards Campbell, La Física De Las Radiaciones En Material, Instituto de Física, UNAM.
- [8] A. M. Howatson, Descargas eléctricas en gases, Urmo, 1970.
- [9] Descripción. Disponible en internet. URL: <http://centeotl.inaoep.mx/rincon/principal.html>, Telescopios, Instrumentos Y Tecnología, Espectroscopia. [Fecha de acceso: 03/06/2011]
- [10] Simon Bolou, Synthèse de couches minces de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange N₂/Ar/CH₄/H₂/hexaméthylsilazane, PhD Thèse. Université Henri Poincaré Nancy I.
- [11] Hans-Joachim Kunze, Introduction to Plasma Spectroscopy, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, 2009.
- [12] Coll P., Coscia D., Gazeau M.C., Vanssay E.d., Guillemin J.C., Raulin F., Organic chemistry in Titan's atmosphere: new data from laboratory simulations at low temperature. Adv. Space Res 16 (2), 93 - 103, 1995.
- [13] P. Coll, D. Coscia, N. Smith, M. C. Gazeau, S. I. Ramirez, G. Cernogora, G. Israël and F. Raulin, Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase, Planet. Space Science, 47, 1331 (1999).

- [14] Thompson, W. R. Phase equilibria in N₂-hydrocarbon systems: Applications to Titan. In *The Atmospheres of Saturn and Titan*, 109-119, ESA SP-241, 1985.
- [15] Thompson, W.R., Henry, T.J., Schwartz, J.M., Khare, B.N., Sagan, C., Plasma discharge in N₂ + CH₄ at low pressures: experimental results and applications to Titan. *Icarus* 90, 57-73, 1991.
- [16] Sagan C., Thompson W.R., Khare B.N., Titan: a laboratory for prebiological organic chemistry. *Acc. Chem. Res* 25 (7), 286-292, 1992.
- [17] Sagan, C., Khare, B. N., Thompson, W. R., McDonald, G. D., Wing, M. R., Bada, J. L., Vo-Dinh, T. and Arakawa, E. T., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Astrophys. J.* 414, 399405, 1993.
- [18] G. Alcouffe, M. Cavarroc, G. Lernugora, F. Ouni, A. Jolly, L. Boufendi, and C. Szopa, *Plasma Source Science and Technology* 19 (2010) 015008.
- [19] S.I. Ramirez, R. Navarro-Gonzalez, P. Coll, F. Raulin, *Advances in Space Research* 36 (2005) 274.
- [20] N. Britun, T. Godfroid, and R. Snyders., *Plasma Source Science and Technology* 21 (2012) 035007.
- [21] G. Horvath, W.J. Mason, L. Polachova, M. zahoran, L. Moravsky, S. Matejcik, *Plasma Chem. Plasma Process* 30 (2010) 565.
- [22] A.A.Ndiaye and V. Iago *Plasma Source Science and Technology* 20 (2011)015015.
- [23] G. Horvath, Y. Aranda-Gonzalvo, N.J. Mason, M. Zahoran and S. Matejcik, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 13105.
- [24] G. Horvath, F. Kcama, L. Polachova, K. Klohova, N.J. Mason, M. Zahoran and S. Matejcik, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 53 (2011) 11001.
- [25] A. Indarto, J. W.Choi, H. Lee, H.K. Song, *Energy* 31 (2006) 2986.
- [26] Et Es-sebbar, M.C-Gazeau, Y. Benilan, A. Jolly and C.D. Pintassilgo, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43(2010) 335203.
- [27] H. Imanaka, B.N. Khane, J.E. Elsila, E.L.D. Barca, C.P. McKay, D.P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui and R.N. Zare, *ICARUS* 168(2004)344.
- [28] L. Talavera, M. Frías, *El vacío y sus aplicaciones*, FCE, 1990.
- [29] Descripción disponible en internet, [http:// www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com). [Fecha de acceso:10/2011]
- [30] Pearse R W B, Gaydon A G, *The identification of molecular spectra*, University Printing. House Cambridge, 1976.

- [31] Hiroshi Imanaka, et al., Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze, *Icarus* 168 (2004).
- [32] Descripción disponible en internet Precision high voltage power solution, <http://www.bertan.com>.
- [33] Serway, Raymond A.; Jerry S. y Moses, Clement J., *Física*, Cengage Learning Editores, p. 324, (2005)
- [34] F Valk, M Aints, P Paris, T Plank, J Maksimov and A Tamm, Measurement of collisional quenching rate of nitrogen states $N_2(C^3\Pi_u, \nu = 0)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_g^+, \nu = 0)$, 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 385202.
- [35] Casper V. Budtz-Jørgensen, *Studies of Electrical Plasma Discharges*, PhD. Thesis, 2001
- [36] C. D. Pintassilgo et al., Methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressures, *Plasma Sources Sci. Technol.* 8 (1999) 463-478.
- [37] D. Herrebout, A. Bogaerts, M. Yan, R. Gijbels, W. Goedheer et al., One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers, *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 2, 15 July 2001.
- [38] Annemie Bogaerts, Hydrogen addition to an argon glow discharge: a numerical simulation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 768-779.

Capítulo 5

Artículos producidos de este trabajo

Ar/N₂/CH₄ Glow Discharge at Low Pressures

Leomar Salazar-Flores¹, Horacio Martínez-Valencia², Alfonso Guerrero-Tapia^{2,3} and Pedro Guillermo Reyes-Romero⁴

1. *Posgrado en Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 1000, 05000, México D.F., México*

2. *Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado postal 48-3, 62251, Cuernavaca, Morelos, México*

3. *Estudiante del Posgrado de la Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario 100, Centro, 50000, Toluca, Estado de México, México*

4. *Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario 100, Centro, 50000, Toluca, Estado de México, México*

Received: May 25, 2012 / Accepted: July 09, 2012 / Published: August 15, 2012.

Abstract: Ar/N₂/CH₄ glow discharge at low-pressure are studied in a closed system. The plasma was produced in 79.6% N₂-15.4% Ar-5.0% CH₄ ternary mixture at pressures between 0.5 and 10.0 Torr. The diagnostic has been made by optical emission spectroscopy (OES). The principal species observed were: N₂, N₂⁺, CH⁺, CN, C₂, C₃, H_β, H_α, C⁺ and Ar. It presents the behaviour of the bands and lines intensities as a function of the pressure. Also, it displays the ratios of intensities of N₂⁺ (391.44 nm), CN (392.08 nm), and H (486.13 nm) to that of the N₂ (337.13 nm) as function of pressure. The ratios show a slow decreasing behavior as a function of the pressure. Being the CH/N₂ ratio more highest and H/N₂ ratio the lowest one. The variations of excited species at different pressures may change the subsequent chemical reactions in the gas phase significantly. The present results suggest that the ion-molecule and molecule-molecule reactions in the gas phase are likely to play a dominant role in the present pressures.

Key words: Glow discharge, optical emission spectroscopy, low pressure discharge, titan's atmosphere.

1. Introduction

In closed systems it is frequently difficult to distinguish between the “pure” volume discharge chemistry and the interaction of the gas with the envelope and electrodes. Qualitative analysis of reaction mechanisms in gas discharge necessitates a detailed knowledge of the ionic and neutral constituents. This is particularly important for closed gas discharges in molecular gases, where complex electrochemical processes take place. Recently, we have been able to see the emergence of papers devoted

to the formation of particles in various gas discharges such as hydrocarbon plasmas [1-6], also to the study of methane decomposition in a nitrogen plasma due to a large number of applications in various domains such as the simulation of Titan's atmosphere [7-10], in deposition of diamond-like carbon layers [11, 12], in optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet [13, 14], in the conversion of natural gas to C₂ hydrocarbons [1, 15], in the properties and reactions of the CN radical [3, 18] and in metal nitriding [17]. In Titan's atmosphere the CH₄ abundance is 4.9% at the surface falling to 1.62% at an altitude of 60 km above which lies Titan's stratosphere where the methane is uniformly mixed with nitrogen [3, 7-10]. Moreover, Titan is a test of our

Corresponding author: Horacio Martínez-Valencia, full professor, research fields: basic plasma phenomena, low temperature plasma, plasma surface interactions, spectroscopy of cold plasma, plasma diagnostics, atomic and molecular and optical physics. E-mail: hm@fis.unam.mx.

understanding of the organic chemistry of planetary atmospheres, since its atmospheric bulk composition is (N₂:CH₄:Ar).

One of the most interesting questions about titan's atmosphere is the influence of electrical activity on the organic chemistry of its nitrogen and methane rich atmosphere. So, the goal of this work is to explore the optical emission spectroscopy (OES) in a low-pressure plasma discharge of Ar/N₂/CH₄ ternary mixture in a closed system. The dependence of the principal species observed on gas pressure are presented and discussed.

2. Experiments

The experimental apparatus and technique to measure the DC plasma emission spectrum is identical to that described in previous work [18, 19]. A brief description is reported here. The system consists of two stainless steel circular plane electrodes, 3 mm thick and 30 mm in diameter. The electrodes are positioned at the center of the reaction chamber with 5 mm gap spacing. The gas was injected into the reaction chamber through the bottom flange. The same gas connection was used for the pressure sensor (MKS, Type 947 convection enhanced Pirani). The DC plasma was produced in 79.6%N₂-15.4%Ar-5.0%CH₄ ternary mixtures at pressures between 0.5 and 10.0 Torr in a closed system. An ultra pure C₂H₄, N₂ and Ar gases (Praxair 99.99%) were used in the course of the measurements. The discharge power supply (Bertran serie 105, 1 KW) was maintained at an output of 280 Volts and a current of 25 mA (7 W). The base pressure of the plasma chamber of $3.39 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ volume was 2.0×10^{-2} Torr, achieved using a mechanical pump (SD-301 Varian Pump). The vacuum chamber was purged with the working gas several times at a pressure of 1.0 Torr in order to remove the background gas. In order to monitor the plasma discharge, in front of the lateral plane of the electrodes was located an optical fiber (Solarization-resistant UV and fiber diameter size of 400 μm) that was connected to the entrance aperture of a high-resolution Ocean Optics Inc. Spectrometer

Model HR2000CG-UV-NIR (101.6 mm focal length, 5 μm inlet and outlet slits, and 300 lines-mm⁻¹) in the spectral range 200-1,100 nm at a resolution of ~ 0.35 nm (an OFLV-200-1100 order-sorting filter was installed to eliminate second- and third-order effects) with a Sony ILX511B linear silicon CCD array (2048 individual pixels with 14 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ of pixel size and sensitivity of 75 photons/count at 400 nm). The low noise level (with 250:1 signal-to-noise ratio at full signal) of the CCD allows long integration times (resolution times between 1 ms to 20 s) and therefore the detection of very low emission intensities. The wavelength accuracy of the spectrometer was calibrated using an Ar Source (Ocean Optics Inc.). The spectra data were obtained with a 9 s integration time. Spectral response of the CCD spectrometer has been measured using a reference light source (deuterium lamp for UV, and Ocean Optics LS-1-CAL for visible and IR). All spectra as well as particular line intensities are corrected to the spectral response of the CCD spectrometer.

3. Results and Discussion

The chemical and optical properties depend on the gas pressure. However, the variation in gas pressure may change not only the collision frequencies of molecules/atoms but also the plasma properties, such as the intensity of UV emission and the charged particles flux. To investigate the plasma properties, the plasma emission was measured with a CCD-array spectrometer (Ocean Optics) with an optical fiber through the Pyrex glass chamber. At the present plasma condition ($V = 280$ Volts, $d = 5$ mm, $P = 1$ -10 Torr) and $T_g = 300$ K, the ion gas density (N) is between 0.32×10^{17} and $3.21 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, which with $n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [12], we obtained an ionization degree of 10^{-7} . As the ionization degree is $< 10^{-4}$, it may neglect electron-electron interaction [20]. Also, in this case the average reduced electric field E/N (E is the field strength) is between 174.45 Td (at $P = 10$ Torr) and 1744.55 Td (at $P = 1.0$ Torr). The measurement conditions, such as the integration time of the

spectrometer and the position of the optical fiber, were fixed for every measurement. The limitation factor on long-time measurements was the deposition of yellow-orange layer on the electrodes causing sparks in the discharge. The influence and elimination of this kind of tholins requires further investigations. The plasma-ions flux reaching the cathode can be evaluated from $J = I_D/S$, where I_D is the current discharge (25 mA) and S is the electrode area (7.07 cm²). So, the plasma-ions flux is $\sim 1.32 \times 10^{18}$ cm⁻² min⁻¹.

A typical OES measurement of glow discharge plasma at a pressure of 5.0 Torr is displayed in Fig. 1. This allowed analysis of the most luminous area, which corresponds to the negative glow near the cathode dark space. Only the most intense spectral lines and bands of the plasma within the 200-1,000 range are quoted [21]. The principal species observed were: at 315.93, 337.13, 375.54, 399.84 and 405.94 nm for N₂ (C³Π_u – B³Π_g); at 354.89, 358.21, 376.16, 391.44 and 427.81 nm for N₂⁺(B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺); at 381.06 nm for CH⁺(A¹Π – X¹Σ) at 392.08 nm for CN(B²Σ – X²Σ) at 428.15 nm for CN(B²Σ – A²Π) and at 708.87 nm for CN(A²Π – X²Σ) at 436.52, 592.34, 653.40, 667.73 and 708.32 nm for C₂(A³Π_g – X³Π_u); at 392.59 nm for C₃(¹Π_u – ¹Σ_g⁺); at 486.14 nm for H; at 486.13 and 656.27 nm for H_α; at 657.80 nm for C⁺; at 739.23, 751.47, 763.51, 772.42, 794.82 and 811.53 nm for Ar.

In order to observe more carefully the effect of the

intensity variation of species as a function of the pressure. It is necessary, study the evolution of each component, normalizing their intensities ($I_x/\sum I_x$) as a function of the total pressure. The line intensity is the peak value. So, the pressure dependence of 381.06 nm CH⁺ (381.06 nm), N₂ (337.13 nm), N₂⁺ (391.44 nm), CN (392.08 nm), C⁺ (657.80 nm), C₂ (436.52 nm), C₃ (392.59 nm), Ar (751.47 nm), H_α (456.27 nm), H_β (486.14 nm) emission bands and lines are displayed in Fig. 2. It observed that: (a) The N₂⁺, C⁺, C₂, C₃ and H intensities present a decreasing behavior, followed by a constant behavior at pressures higher than 5.0 Torr; (b) the N₂, CH⁺ and CN intensities exhibit an increasing behavior, followed by a saturation behavior within a pressure range of 5.0 to 10.0 Torr. The presence of the N₂⁺ ion in the pressure plasma suggests that the ion-molecule and molecule-molecule reactions in the gas phase are likely to play a dominant role at the present pressures. The variations of excited species at different pressures, such as N₂⁺ ions and CN radicals, may change the subsequent chemical reactions in the gas phase significantly. At lower pressures the ionization occurs predominantly by electron impact and it is expectable that the sustaining reduced electric field and the electron density keep their values. On the other hand, in the opposite limit of a higher pressure part of the ionization results from collisions between metaestable species and the ionization rate by electron

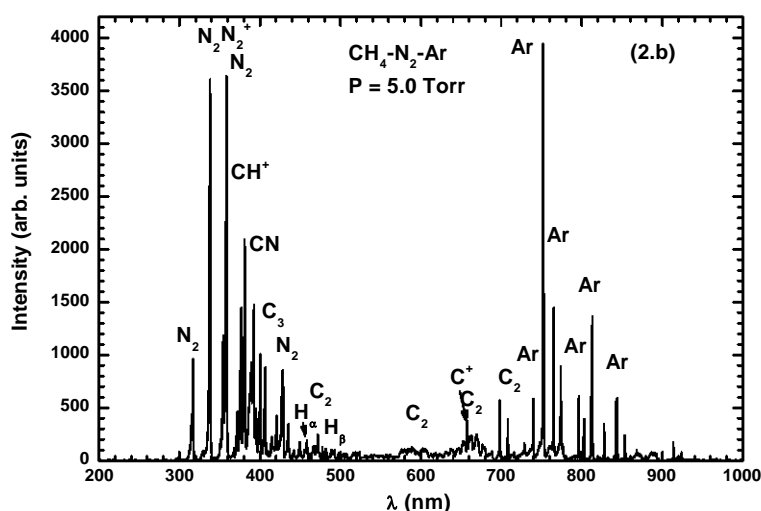


Fig. 1 Emission spectra of N₂-CH₄-Ar plasma at 5.0 Torr. For concentration C₂.

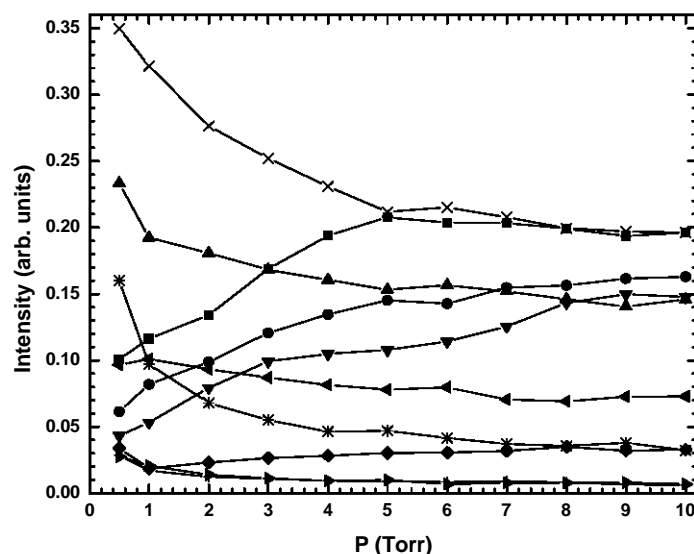
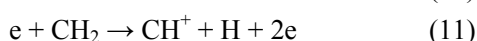
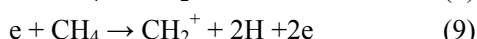
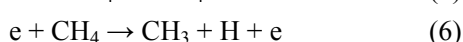
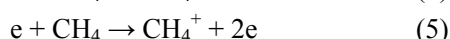
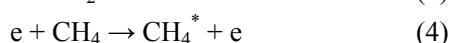
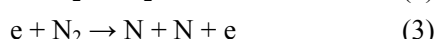
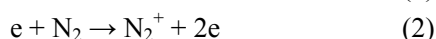


Fig. 2 Intensity of the some emission bands and lines as a function of pressure. ●: CH⁺, ■: N₂, ▲: N₂⁺, ▼: CN, *: C⁺, ◀: C₂, ◆: C₃, ×: Ar, +: H_α, ►: H_β.

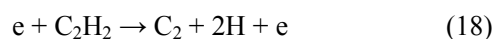
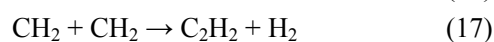
impact may decrease to maintain the plasma. Thus, the reduced electric field is lower (174.45 Td), as well the excitation of the upper electronic states responsible for the emission of the bands N₂, N₂⁺, CH⁺, CN, C₂ and C₃. Also, The N₂⁺, C⁺, C₂, C₃ and H intensities loss can be correlated with the intensity increasing behavior of the N₂, CH⁺ and CN species.

Considering that the most important reaction for plasma chemistry and for the generation of electrical discharges in Ar-N₂-CH₄ mixture are primary by electron impact excitation, ionization and dissociation ([22-25] for N₂; [26-28] for Ar; [10, 12, 29] for CH₄):



Also, numerous series and parallel reactions among

active species and stable species are possible following the reactions [10]:



The relative ratios of excited chemical species also depended considerably on pressures. Fig. 3 shows more quantitatively the ratios of intensities of N₂⁺ (391.44 nm), CN (392.08 nm), and H (486.13 nm) to that of the N₂ (337.13 nm) as function of pressure. The ratios show a slow decreasing behavior as a function of the pressure. Being the CN/N₂ ratio more highest and H/N₂ ratio the lowest one. The constant ratios of excited species at different pressures, may suggest that the different rate coefficients and cross sections of elastic collision, excitation and de-excitation of electronic or vibrational levels, inelastic and superelastic collisions of electrons with the gas phase and products, neutral-neutral interactions, resonant charged transfer processes, recombination, to mention some, to produce these species change in the same proportion, as a function of the pressure to keep the relative ratios of the species almost constant.

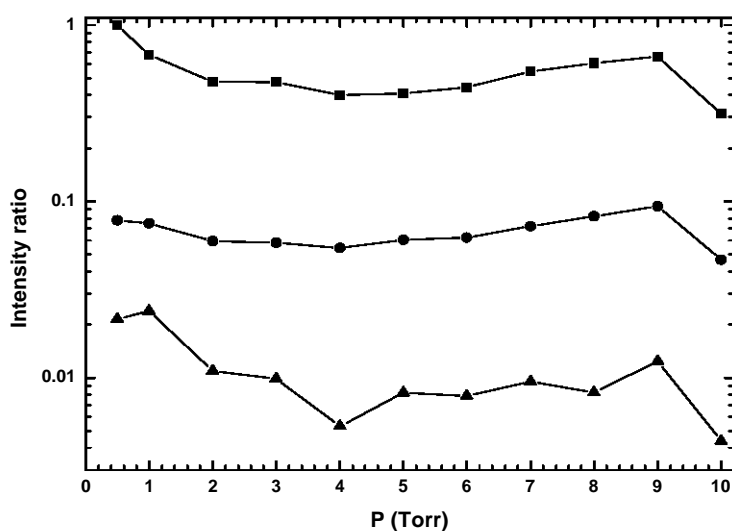


Fig. 3 Ratio of intensities as a function of pressure. ■: CN/N₂, ●: N₂⁺/N₂, ▲: H/N₂.

4. Conclusions

An experimental study of optical emission spectroscopy of a low-pressure DC plasma discharge sustained in a 79.6% N₂-15.4% Ar-5.0% CH₄ ternary mixture was studied in a closed system. These plasmas were generated in the total pressure range of 0.5 to 10.0 Torr. The principal species observed were from the molecular bands of N₂, N₂⁺, CH⁺, CN, C₂ and C₃, and atomic lines of H_β, H_α, C⁺ and Ar. It was observed that: a) The N₂⁺, C⁺, C₂, C₃ and H intensities present a decreasing behavior, followed by a constant behavior at pressures higher than 5.0 Torr; b) the N₂, CH⁺ and CN intensities exhibit an increasing behavior, followed by a saturation behavior within a pressure range of 5.0 to 10.0 Torr. The ratios show a slow decreasing behavior as a function of the pressure. Being the CH/N₂ ratio the highest and H/N₂ ratio the lowest one. The variations of excited species at different pressures may change the subsequent chemical reactions in the gas phase significantly. The present results suggest that the ion-molecule and molecule-molecule reactions in the gas phase are likely to play a dominant role in the present pressures.

Acknowledgments

The authors are grateful to A. González, O. Flores,

and José Rangel for technical assistance. The authors are grateful to B.E. Fuentes for helpful suggestion and comments. This research was partially sponsored by DGAPA IN-105010 and CONACyT 128714.

References

- [1] C.D. Bie, B. Verheyde, T. Martens, D. Jan van, S. Paulussen, A. Bogaerts, Fluid modeling of the conversion of methane into higher hydrocarbons in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Plasma Processes and Polymers* 8 (2011) 1033-1058.
- [2] H. Tawidian, M. Mikikian, L. Couédel, T. Lecas, Plasma inhomogeneities near the electrodes of a capacitively-coupled radio-frequency discharge containing dust particles, *European Physical Journal: Applied Physics* 56 (2011) 24018.
- [3] C.D. Pintassilgo, J. Loureiro, Kinetic study of a N₂-CH₄ afterglow plasma for production of N-containing hydrocarbon species of Titan's atmosphere, *Advances in Space Research* 46 (2010) 657-671.
- [4] I.G. Grenier, V.M. Guilbaud, A. Plain, Particulate growth in a 13.56 MHz radiofrequency methane plasma: Influence of the flow rate and the incident RF power, *European Physics Journal: Appl. Phys.* 14 (2001) 187-192.
- [5] J. Berndt, S. Hong, E. Kovačević, I. Stefanović, J. Winter, Dust particle formation in low pressure Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ discharges used for thin film deposition, *Vacuum* 71 (2003) 377-390.
- [6] G.Y. Chen, V. Stolojan, S.R.P. Silva, H. Herman, S. Haq, Carbon spheres generated in dusty plasmas, *Carbon* 43 (2005) 704-708.
- [7] L.C. Morgan, S.M. Hoerst, R. Hodyss, P.M. Beauchamp,

- M.A. Smith, P.A. Willis, Titan tholins: Simulating titan organic chemistry in the cassini-huygens era, *Chemical Reviews* 112 (2012) 1882-1909.
- [8] A.A. Ndiaye, V. Lago, Optical spectroscopy investigations of N₂-CH₄ plasma jets simulating Titan atmospheric entry conditions, *Plasma Source Science and Technology* 20 (2011) 015012.
- [9] H.B. Niemann, S.K. Atreya, S.J. Bauer, G.R. Carignan, J.E. Demick, R.L. Frost, et al., The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe, *Nature* 438 (2005) 779-784.
- [10] G. Horvath, J.D. Skalny, N.J. Mason, M. Klas, M. Zahoran, R. Vladoiu, et al., Corona discharge experiments in admixtures of N₂ and CH₄: a laboratory simulation of Titan's atmosphere, *Plasma Source Science and Technology* 18 (2009) 034016-034017.
- [11] C.W. Chang, M. Davoudabadi, F. Mashayek, One-dimensional fluid model of methane plasma for diamond-like coating, *IEEE Transactions on Plasma Science* 38 (2010) 1603-1614.
- [12] D. Herrebout, A. Bogaerts, M. Yan, R. Gijbels, W. Goedheer, E. Dekempeneer, One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers, *J. of Appl. Phys.* 90 (2001) 570-579.
- [13] T. Frentiu, M. Ponta, M.I.T. Alin, E. Datvasi, M. Frentiu, E. Cordos, Spectroscopy study of atmospheric pressure argon/methane capacitively coupled plasma, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* 56 (2011) 7-16.
- [14] A. Y.-Gil, K. Focke, J. Benedikt, A. von Keudell, Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet for Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 103307-103308.
- [15] A. Oumghar, J.C. Legrand, A.M. Diamy, N. Turillon, Methane conversion by an air microwave plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.* 15 (1995) 87-107.
- [16] J. Janča, A. Tálský, F. Kréma, L. Hochard, A. Ricard, CN chemiluminescence in N₂ + CH₄ flowing afterglow at low temperatures, *Plasma Chem. Plasma Process* 14 (1994) 197-208.
- [17] A. Ricard, J.E.O. Pena, L. Falk, H. Michel, M. Gantois, Active species in microwave postdischarge for steel-surface nitriding, *IEEE Transactions on Plasma Science* 18 (1990) 940-944.
- [18] H. Martínez, F.B. Yousif, Electrical and optical characterization of pulsed plasma of N₂-H₂, *European Physics Journal D* 46 (2008) 493-498.
- [19] G.G. Cosio, H. Martinez, M.C. Rodriguez, A. Gomez, DC discharge experiment in an Ar/N₂/CO₂ ternary mixture: a laboratory simulation of the Martian ionosphere's plasma environment, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112 (2011) 2787-2793.
- [20] M. Janda, V. Martišoviš, M. Morová, Z. Machala, K. Hensel, Monte Carlo simulations of electron dynamics in N₂/CO₂ mixtures, *Eur. Phys. J. D.* 45 (2007) 309.
- [21] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, University Printing House Cambridge, 1976.
- [22] V. Guerra, E. Galiaskarov, J. Loureiro, Dissociation mechanisms in nitrogen discharges, *Chem. Phys. Lett.* 371 (2003) 576-581.
- [23] V. Guerra, P.A. S'a, J. Loureiro, Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28 (2004) 125.
- [24] X.M. Zhu, Y.K. Pu, A molecular kinetic model for the optical emission spectroscopy technique in inductively coupled nitrogen plasma, *Phys. Plasmas* 13 (2006) 63507.
- [25] E.F.M. Martínez, P.G. Reyes, D.O. Gonzalez, F. Castillo, H. Martínez, Langmuir probe and optical emission spectroscopy studies of low-pressure gas mixture of CO₂ and N₂, *Plasma Science and Technology* 12 (2010) 314-319.
- [26] A.Y. Gil, J. Cotrino, A.R.G. Elipe, Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: A critical approach, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 33104.
- [27] X.M. Zhu, Y.K. Pu, Using OES to determine electron temperature and density in low-pressure nitrogen and argon plasmas, *Plasma Source Sci. Technol.* 17 (2008) 024002.
- [28] A. Bultel, B. van Ootegem, A. Bourdon, P. Vervisch, Influence of Ar₂⁺ in an argon collisional-radiative model, *Phys. Rev. E* 65 (2002) 46406.
- [29] D.A. Alman, D.N. Ruzic, J.N. Brooks, A hydrocarbon reaction model for low temperature hydrogen plasmas and an application to the Joint European Torus, *Phys. Plasmas* 7 (2000) 1421-1432.

Diagnostics of parameters by optical emission spectroscopy and Langmuir probe in a discharge of Ar/N₂/CH₄ ternary mixture

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2012 J. Phys.: Conf. Ser. 370 012047

(<http://iopscience.iop.org/1742-6596/370/1/012047>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 132.248.33.47

The article was downloaded on 19/06/2012 at 13:34

Please note that [terms and conditions apply](#).

Diagnostics of parameters by optical emission spectroscopy and Langmuir probe in a discharge of Ar/N₂/CH₄ ternary mixture

A Guerrero^{1,2}, L Salazar-Flores¹, C Torres-Segundo², H Martínez¹, P G Reyes² and F Castillo³

¹Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado postal 48-3, 62251, Cuernavaca, Morelos, México

²Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México Instituto Literario 100, Centro, 50000, Toluca, Estado de México, México

³Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria 1000, Coyoacan, D.F., México

E-mail: hm@fis.unam.mx

Abstract. A low-pressure DC plasma discharge sustained in a 85.0%N₂-12.0%Ar- 3.0%CH₄, 82.3%N₂-13.7%Ar- 4.0%CH₄ and 79.6%N₂-15.4%Ar- 5%CH₄ ternary mixtures is studied. These plasmas were generated in the total pressure range of 1.0 to 10.0 Torr, power of 7 W and 50 l/min flow rate gas. The diagnostic has been made by optical emission spectroscopy (OES) using a spectrometer. The species observed were: N₂; N₂⁺; CH⁺; CN; C₂; H and Ar. We present the behavior of the bands and lines intensities as a function of the pressure and concentration of Ar, N₂ and CH₄ gases. Also, we display more quantitatively the ratios of intensities of N₂⁺ (391.44 nm), CN (392.08 nm), and H (486.13 nm) to that of the N₂ (337.13 nm) as function of pressure. The ratios show an almost constant behavior as a function of the pressure. Being the CH/N₂ ratio more highest and H/N₂ ratio the lowest one.

1. Introduction

The CH₄/N₂/Ar mixtures represent a model atmosphere of Titan, the largest satellite of Saturn. Unlike other moons in the solar system, Titan has a substantial atmosphere and offers an interesting comparison with Earth and other planets. Experimental studies of electrical discharges [1] has been using methane and nitrogen (the two major constituents of the Titan atmosphere) for decades since such discharges appear to be a good methodology for simulating the chemistry of Titan's atmosphere. Moreover, Titan is a test of our understanding of the organic chemistry of planetary atmospheres, since its atmospheric bulk composition is (N₂:CH₄:Ar). Recently, we have been able to see the emergence of papers devoted to the formation of particles in various gas discharges such as hydrocarbon plasmas [2], also to the study of methane decomposition in a nitrogen plasma due to a large number of applications in various domains such as the simulation of Titan's atmosphere [3], in deposition of diamond-like carbon layers [4], in optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet [5], in the conversion of natural gas to C₂ hydrocarbons [6], in the properties and reactions of the CN radical [7] and in metal nitriding [8]. One of the most interesting questions about Titan's atmosphere is the influence of electrical activity on the organic

chemistry of its nitrogen and methane rich atmosphere. On the other hand, cold plasma offer a milder environment because it is only the reactive species, ions and electrons located in the ionization zone, which are subjected to high temperatures while the neutral molecules remain far from the ionization zone, but ready to interact with those species anyway. So, the goal of this work, it is to explore the optical emission spectroscopy (OES) in a low-pressure plasma discharge of Ar/N₂/CH₄ ternary mixture. Also, the dependence of the principal species observed on gas pressure are presented and discussed.

2. Experimental setup

The experimental apparatus and technique to measure the DC plasma emission spectrum is identical to that described in previous work [9]. A brief description is reported here. The system consists of two stainless steel circular plane electrodes, 3 mm thick and 30 mm in diameter. The electrodes are positioned at the center of the reaction chamber with 5 mm gap spacing. The gas was injected into the reaction chamber through the bottom flange. The same gas connection was used for the pressure sensor (MKS, Type 947 convection enhanced Pirani). The DC plasma was produced in a concentration of 82.3%N₂-13.7%Ar- 4.0%CH₄ ternary mixture at pressures between 1.0 and 10.0 Torr. Ultra pure CH₄, N₂ and Ar gases (Praxair 99.99%) were used in the course of the measurements. A continuous dynamic flow of N₂-Ar-CH₄ mixtures were let in the system through Matheson flowmeter model FM1000. The flow rate of gases was 50 l/min. The discharge power supply was maintained at an output of 280 Volts and a current of 25 mA (7 W). The base pressure of the plasma chamber of 3.39×10⁻³ m³ volume was 2.0×10⁻² Torr, achieved using a mechanical pump. The vacuum chamber was purged with the working gas several times at a pressure of 1.0 Torr in order to remove the background gas. In order to monitor the plasma discharge, in front of the lateral plane of the electrodes was located an optical fiber (Solarization-resistant UV and fiber diameter size of 400 μm) that was connected to the entrance aperture of a high-resolution Ocean Optics Inc. Spectrometer Model HR2000CG-UV-NIR (101.6 mm focal length, 5 μm inlet and outlet slits, and 300 lines-mm⁻¹) in the spectral range 200-1100 nm at a resolution of ~0.35 nm (an OFLV-200-1100 order-sorting filter was installed to eliminate second- and third-order effects) with a Sony ILX511B linear silicon CCD array (2048 individual pixels with 14 μm × 200 μm of pixel size and sensitivity of 75 photons/count at 400 nm). The wavelength accuracy of the spectrometer was calibrated using an Ar Source (Ocean Optics Inc.). The spectra data were obtained with a 9 s integration time. Spectral response of the CCD spectrometer has been measured using a reference light source (deuterium lamp for UV, and Ocean Optics LS-1-CAL for visible and IR). All spectra as well as particular line intensities are corrected to the spectral response of the CCD spectrometer.

3. Results and discussion

To investigate the plasma properties, the plasma emission was measured with a CCD-array spectrometer (Ocean Optics) with an optical fiber through the Pyrex glass chamber. The plasma-ions flux reaching the cathode can be evaluated from $J = I_D/S$, where I_D is the current discharge (25 mA) and S is the electrode area (7.07 cm²). So, the plasma- ions flux is ~1.32×10¹⁸ cm⁻² min⁻¹. A typical OES measurement of mixture glow discharge plasma at a pressure of 5.0 Torr is displayed in figure 1, at 7 W of power. This allowed analysis of the most luminous area, which corresponds to the negative glow near the cathode dark space. Only the most intense spectral lines and bands of the plasma within the 200-1000 nm range are quoted [10]. The principal species observed were: at 315.93, 337.13, 375.54, 399.84 and 405.94 nm for N₂ (C³ Π_u-B³Π_g); at 354.89, 358.21, 376.16, 391.44 and 427.81 nm for N₂⁺(B²Σ_u⁺-X²Σ_g⁺); at 381.06 nm for CH⁺(A¹Π-X¹Σ); at 392.08 nm for CN(B²Σ-X²Σ); at 428.15 nm and CN(B²Σ-A²Π); at 436.52, 592.34, 653.40, 667.73 and 708.32 nm for C₂(A³Π_g-X³Π_u); at 392.59 nm for C₂(A³Π_g-X³Π_u); at 486.14 nm for H_β; at 486.13 and 656.27 nm for H_α; at 739.23, 751.47, 763.51, 772.42, 794.82 and 811.53 nm for Ar.

Also, several species were observed with low intensity, those are: CN^+ , CN_2 , C_3H_3 , CH , H_2 , C , CH_2 , NH_2 , NH_3 , C_2H_2^+ and NH , which are not displayed in figure 2, in order to have a better picture of the principal species.

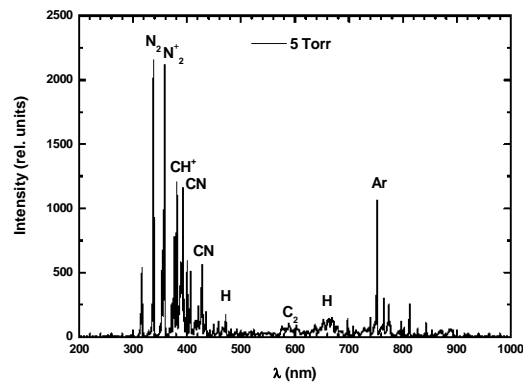


Figure 1. Emission spectra of $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-Ar}$ plasma at 5.0 Torr.

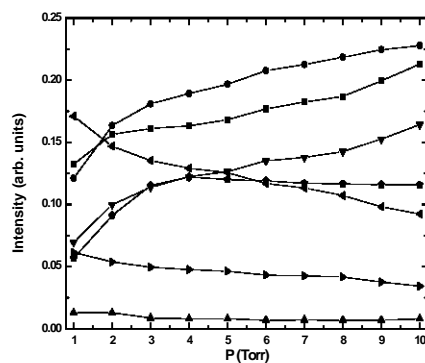


Figure 2. Intensity of the some emission bands and lines as a function of pressure. ●, N_2^+ ; ■, N_2 ; ◆, C_3 ; ▼, CH^+ ; ◆, Ar; ◀, C_2 ; ▶, H; ★, C^+ .

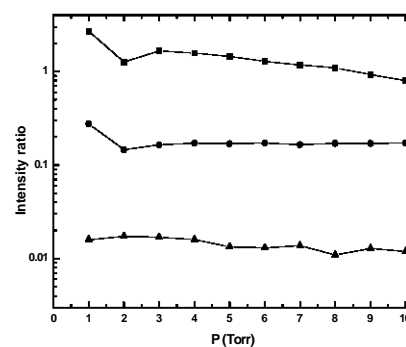


Figure 3. Ratio of intensities as a function of pressure. ■, CN/N_2 ; ●, N_2^+/N_2 ; ▲, H/N_2 .

At the present plasma condition ($V = 280$ Volts, $d = 5$ mm, $P = 1\text{-}10$ Torr) and $T_g = 300$ K, the gas density (N) is between 0.32×10^{17} and 3.21×10^{17} cm^{-3} , which with $n_e \sim 10^{10}$ cm^{-3} [9], we obtained an ionization degree of 10^{-7} . As the ionization degree is $< 10^{-4}$, it may neglect electron-electron interaction [11]. Also, in this case the reduced electric field E/N (E is the field strength) is 174.4 Td (at $P = 10.0$ Torr) and 1744.5 Td (at $P = 1.0$ Torr). The measurement conditions, such as the integration time of the spectrometer and the position of the optical fiber, were fixed for every measurement. The limitation factor on long-time measurements was the deposition of yellow-orange layer on the electrodes causing sparks in the discharge and that avoid measuring the electron temperature and ion density. The influence and elimination of this kind of deposition requires further investigations. Although the intensities are not calibrated, the relative intensity is still valid for discussions below. In order to observe more carefully the effect of the pressure on the OES measurements, the pressure dependence of several emission bands and lines are displayed in figure 2. All bands and lines have an increasing behavior within the present pressure range. This can be explained by the fact that at higher pressures ion-neutral reactions become more important [11].

Figure 3 shows more quantitatively the ratios of intensities of N_2^+ (391.44 nm), CN (392.08 nm), and H (486.13 nm) to that of the N_2 (337.13 nm) as function of pressure. As it can be seen, the CN/N_2 , N_2^+/N_2 and H/N_2 ratios show an almost constant behavior as a function of the pressure. Being the CN/N_2 ratio more highest and H/N_2 ratio the lowest one. The presence of the N_2^+ ion in the pressure plasma suggests that the ion–molecule and molecule–molecule reactions in the gas phase are likely to play a dominant role at the present pressures. The constant ratios of excited species at different pressures, may suggest that there is no change of the chemical reactions in the gas phase significantly. That means that the rate coefficients of the chemical reactions increase as a function of the pressure in the same proportion to keep the relative ratios of the excited chemical species almost constant.

4. Conclusions

An experimental study of optical emission spectroscopy of a low-pressure DC plasma discharge sustained in a 85.0% N_2 -12.0%Ar- 3.0% CH_4 , 82.3% N_2 -13.7%Ar- 4.0% CH_4 and 79.6% N_2 -15.4%Ar-5.0% CH_4 ternary mixtures were studied. These plasmas were generated in the total pressure range of 0.5 to 10.0 Torr, power of 7 W and 50 l/min flow rate of gases. The principal species observed were from the molecular bands of N_2 , N_2^+ , CH^+ , CN, C_2 and C_3 , and atomic lines of H_β , H_α and Ar. All bands and lines have an increasing behavior within the present pressure range, which can be explained by the fact that at higher pressures ion-neutral reactions become more important. The ratios show an almost constant behavior as a function of the pressure. Being the CH/N_2 ratio more highest and H/N_2 ratio the lowest one. The variations of excited species at different pressures may change the subsequent chemical reactions in the gas phase significantly. The present results suggest that the ion–molecule and molecule–molecule reactions in the gas phase are likely to play a dominant role in the present pressures.

Acknowledgments

The authors are grateful to A. González, O. Flores, and José Rangel for technical assistance. This research was partially sponsored by DGAPA IN-105010, CONACyT 128714.

References

- [1] Nascimento L F C, Mota R P, Valença G P, Teixeira J C, Algatti M A, Honda R Y and Bortoleto J R R 1998 *Planet. Space Sci.* **46** 969
- [2] Chen G Y, Stolojan V, Silva S R P, Herman H and Haq S 2005 *Carbon* **43** 704
- [3] Lara L M, Banaskiewicz M, Rodrigo R and Lopez-Moreno J J 2002 *Icarus* **158** 191
- [4] Herrebout D, Bogaerts A, Yan M and Gijbels R 2001 *J. of Appl. Phys.* **90** 570
- [5] Yanguas-Gil A, Focke K, Benedikt J and von Keudell A 2007 *J. of Appl. Phys.* **101** 103307
- [6] Oumghar A, Legrand J C, Diamy A M and Turillon N 1995 *Plasma Chem. Plasma Process.* **15** 87
- [7] Janča J, Tálský A, Krčma F, Hochard L and Ricard A 1994 *Plasma Chem. Plasma Process.* **14** 197
- [8] Ricard A, Oseguera-Pena J E, Falk L, Michel H and Gantois M 1990 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **18** 940
- [9] Garcia-Cosio G, Martinez H, Calixto-Rodriguez M and Gomez A 2011 *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **112** 2787
- [10] Pearse R W B and Gaydon A G 1976 *The identification of molecular spectra* (Great Britain: University Printing House Cambridge)
- [11] Janda M, Martišovits V, Morová M, Machala Z and Hensel K 2007 *Eur. Phys. J. D* **45** 309

Capítulo 6

Presentación en Congresos

1. “Low-pressure plasma discharge of $Ar/N_2/CH_4$ ternary mixture: experimental simulation of Titan’s atmosphere”, L. Salazar-Flores, C. Torres-Segundo, P. G. Reyes, F. Castillo and H. Martínez, ICPP-LAWPP, Journal of Physics: Conference Series, 2010.
2. “Diagnostics of parameters by optical emission spectroscopy and Langmuir probe in a discharge of $Ar/N_2/CH_4$ ternary mixture”. A Guerrero, L Salazar-Flores, C. Torres-Segundo, H. Martínez, P G Reyes and F Castillo, LAWPP 2011 Journal of Physics: Conference Series 370 (2012) 012047,