

2
0576 29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



“DISEÑO DE UN LABORATORIO DE
QUIMICA DE PLASMAS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
PRESENTA

GUADALUPE CISNEROS RAMIREZ

1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

| CONTENIDO. | PAG. |
|---|------|
| RESUMEN | I |
| SUMMARY | II |
| CAPITULO I.-INTRODUCCION. | |
| 1.1.- DEFINICION DE PLASMAS. | 1 |
| 1.2.- PLASMA Y EQUILIBRIO TERMODINAMICO. | 3 |
| 1.3.- OBTENCION DE PLASMAS. | 4 |
| 1.4 .- CLASIFICACION DE PLASMAS. | 8 |
| CAPITULO II.-QUIMICA Y TERMODINAMICA DE PLASMAS. | |
| 2.1.-DEFINICION DE QUIMICA DE PLASMAS. | 10 |
| 2.2- GENERACION DE PLASMAS. | 10 |
| 2.2.1.-DESCARGAS DE RESPLANDOR. | 12 |
| 2.2.2.- DESCARGAS DE CORONA. | 12 |
| 2.2.3.- PLASMAS DE ARCO. | 13 |
| 2.3.-EQUILIBRIO TERMODINAMICO. | 17 |
| 2.4.- REACCIONES QUIMICAS EN EL PLASMA. | 20 |
| 2.5.- ENFRIAMIENTO Y RECUPERACION DE LOS PRODUCTOS FORMADOS. | 21 |
| 2.6.-DIAGNOSTICO DE PLASMAS. | 22 |

CAPITULO III.- IMPORTANCIA DEL LABORATORIO.

| | |
|--|----|
| 3.1.- OBJETIVOS DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA U.N.A.M. EN EL AREA DE QUIMICA DE PLASMAS. | 26 |
| 3.2.-AREAS DE INTERES. | 27 |
| 3.3.-PROGRAMA DE TRABAJO PARA LA INTEGRACION DEL LABORATORIO DE QUIMICA DE PLASMAS. | 29 |

CAPITULO IV.-GENERALIDADES DE LOS TUBOS DE DESCARGAS.

| | |
|--|----|
| 4.1.-TUBOS DE DESCARGAS. | 31 |
| 4.2.-EMISION DE PARTICULAS CARGADAS. | 33 |
| 4.3.-IONIZACION ATOMICA. | 37 |
| 4.4.-REGION DE DISTRIBUCION DE CARGA ESPACIAL. | 45 |
| 4.5.-MECANISMOS DE REACCION POSIBLES. | 45 |

CAPITULO V.-MATERIALES , EQUIPO Y DISEÑO
DEL TUBO DE DESCARGAS.

| | |
|---|----|
| 5.1.-MATERIALES Y EQUIPOS REQUERIDOS. | 47 |
| 5.2.-DISEÑO DEL TUBO DE DESCARGAS. | 48 |
| 5.3.-CARACTERISTICAS DE LA BOMBA DE VACIO. | 50 |
| 5.4.-CARACTERISTICAS DE LA FUENTE DE PODER. | 51 |

| | PAG. |
|--|-----------|
| CAPITULO VI.-EXPERIMENTACION REALIZADA. | |
| 6.1.-OBTENCION DEL PLASMA. | 53 |
| 6.2.-MEDICION EXPERIMENTAL DE LA TEMPERATURA. | 56 |
| 6.2.1.-METODO PARA EVALUAR LA TEMPERATURA. | 58 |
| 6.2.2.-EVALUACION DE LA DENSIDAD DEL PLASMA. | 60 |
| CONCLUSIONES. | 63 |
| BIBLIOGRAFIA. | 65 |

RESUMEN.

En éste trabajo se presenta una descripción de las diferentes técnicas de producción y utilización del plasma. Al mismo tiempo, se destaca la importancia que en el área de la investigación representa el estudio de los sistemas plásmicos.

En la parte experimental se diseñó, se construyó y se operó un tubo de descargas gaseosas, así como también se hizo el diagnóstico del plasma con la determinación de la temperatura y la densidad de las partículas cargadas. Todo esto se realizó con el objeto de iniciar las actividades de investigación y docencia en la Facultad de Química de la U.N.A.M. en el área de Química de Plasmas.

En esta tesis se concluye que la Química de Plasmas representa una área de investigación muy importante y accesible con los medios disponibles en la Facultad ; en la medida en que se desarrolle, puede convertirse en una área de investigación relevante dentro de la Facultad de Química.

SUMMARY.

In this work we describe several techniques of plasma production and utilization, at the same time we emphasize the importance in the research area of these plasma systems.

The experimental part was to design build and operate a gaseous discharge tube. A description of the plasma's temperature and density determination is also given. This was done with the idea of starting some research and teaching activities in the plasma chemistry area at the faculty of chemistry.

In this thesis we conclude that the area of plasma represents an important research area, whose initial experimental facilities can be easily established in the faculty laboratories. As long as it develops, it may become an important subject at this faculty.

CAPITULO 1.-INTRODUCCION.

| | |
|---|----------|
| 1.1.- DEFINICION DE PLASMAS. | 1 |
| 1.2.- PLASMA Y EQUILIBRIO TERMODINAMICO. | 3 |
| 1.3.- OBTENCION DE PLASMAS. | 4 |
| 1.4 .- CLASIFICACION DE PLASMAS. | 8 |

CAPITULO 1.- INTRODUCCION.

En este capítulo se presentan los conceptos básicos para definir y clasificar el estado plásmico.

1.1.- DEFINICION DEL PLASMA.

El concepto de plasma se introduce en 1928 por LANGMUIR para designar a los gases ionizados, es decir, al estado gaseoso con alto contenido energético que se caracteriza por la coexistencia de especies, tales como iones positivos y negativos, electrones libres y átomos (ó moléculas) neutros que se mueven obedeciendo a determinadas distribuciones de velocidades [1].

Un plasma se define como un gas "cuasineutro" de partículas cargadas y neutras que presenta un comportamiento "colectivo". El plasma es cuasineutro en el sentido en que es lo suficientemente neutro para que se cumpla la relación :

$$n_i = n_e = n$$

en donde

n es la densidad del plasma (partículas/cm³).

i representa los iones.

e representa los electrones.

Por comportamiento colectivo se entiende que el movimiento de las partículas no solo depende de las condiciones locales sino también de las condiciones operantes en las regiones más alejadas.

El criterio principal para que un gas ionizado constituya un plasma es que este tenga una densidad suficientemente alta para que la distancia de apantallamiento o blindaje de DEBYE λ_D , sea muy pequeña comparada con otras dimensiones físicas L , de interés en el sistema. Ejemplos de estas dimensiones físicas son la longitud y el diámetro del tubo de descargas, la separación de los electrodos etc.[2].

La expresión para calcular la distancia de apantallamiento de Debye es:

$$\lambda_D = 740(T_s/n)^{1/2} \text{ (cm)} \dots\dots\dots(1.1)$$

en donde

T es la temperatura de la especie (eV).

s representa la especie en cuestión [3].

n es la densidad de la especie (cm^{-3}).

Otra condición para que un gas ionizado se comporte como un plasma es que

$$w\tau > 1 \dots\dots\dots(1.2)$$

siendo w (s^{-1}) la frecuencia del plasma y τ (s) el tiempo promedio entre colisiones con átomos neutros [2].

1.2.- PLASMA Y EQUILIBRIO TERMICO.

Un gas en equilibrio térmico (se entiende por equilibrio térmico la igualdad de temperatura de los iones y los electrones) tiene partículas con velocidades que se distribuyen de acuerdo a la estadística de MAXWELL , que en tres dimensiones es:

$$f(u,v,w) = A \exp[-(1/2)m(u^2+v^2+w^2)/(kT)] \dots \dots \dots (1.3)$$

donde

u, v y w son las componentes de velocidad según , los ejes x,y,z respectivamente.

A es una constante que es igual a:

$$A = [m/(2\pi kT)]^{3/2}$$

k es la constante de Boltzmann cuyo valor es

$$1.38 \times 10^{-16} \text{ erg} / ^\circ\text{K}.$$

m es la masa de las partículas (g).

T es la temperatura absoluta ($^\circ\text{K}$).

Si E_k es la energía cinética correspondiente a una partícula con velocidades (u, v y w) , la energía cinética promedio está dada por

$$E_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E_k f(u,v,w) du dv dw / \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u,v,w) du dv dw \dots \dots \dots (1.4)$$

y al efectuar la integración se obtiene

$$\bar{E}_k = (3/2) kT \dots \dots \dots (1.5)$$

Esta ecuación indica que la energía cinética promedio es únicamente función de la temperatura de las moléculas [2].

1.3.-OBTENCION DE PLASMAS.

La obtención de plasmas se encuentra estrechamente relacionada con los potenciales de ionización atómicos y los potenciales de ionización molecular. A continuación se presentan en las tablas 1.1 y 1.2 los valores de los potenciales de disociación molecular y potenciales de ionización para algunos gases.

TABLA 1.1.- POTENCIALES DE DISOCIACION MOLECULAR [4].

| | PRODUCTO DE LA DISOCIACION | POTENCIAL DE IONIZACION (eV). |
|-----------------|----------------------------|-------------------------------|
| H ₂ | H+H | 4.4 |
| N ₂ | N+N | 9.1 |
| O ₂ | O+O | 5.1 |
| CO | C+O | 10.0 |
| NO | N+O | 6.1 |
| CO ₂ | CO+O | 5.1 |
| | CO+O | 15.5 |
| NO ₂ | NO+O | 3.4 |
| | N+O+O | 4.7 |

TABLA 1.2.-POTENCIALES DE IONIZACION [5].

| ELEMENTO | POTENCIALES DE IONIZACION (eV) | |
|----------|--------------------------------|---------|
| | PRIMERO | SEGUNDO |
| H | 13.6 | ----- |
| He | 24.58 | 54.5 |
| Li | 5.39 | 75.62 |
| Ar | 15.76 | 27.62 |
| N | 14.54 | 29.60 |
| O | 13.62 | 18.65 |

El grado de ionización de un plasma se obtiene de la ecuación de SAHA cuya expresión es [4] :

$$x^2 p / (1-x^2) = 3.16 \times 10^{-7} T^{2.5} \exp[-eV_i / (kT)] \dots \dots \dots (1.6)$$

donde:

x es la fracción de átomos ionizados (n_i/n).

p es la presión total en atmósferas.

eV_i es el potencial de ionización de los átomos ó moléculas en el gas en erg.

T es la temperatura absoluta del gas en $^{\circ}K$.

k es la constante de Boltzmann.

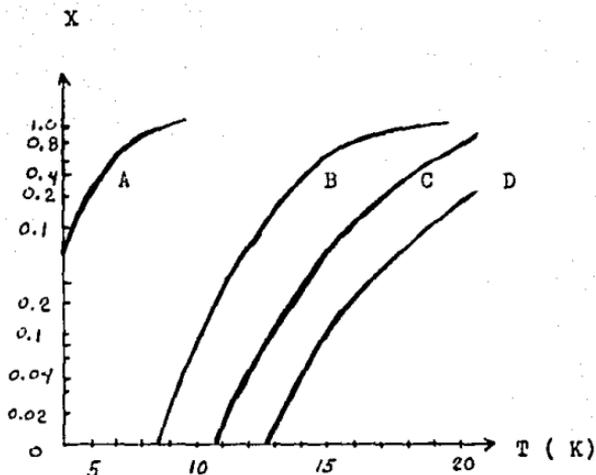
Para simplificar los cálculos la ecuación de SAHA se reduce

a:

$$\log(x^2 p / (1+x^2)) = -5050V_i / T + 2.5 \log T - 6.5 \dots \dots \dots (1.7)$$

Con esta expresión se determinó el grado de ionización de varios gases , lo cual se presenta en la figura 1.1 .

La ecuación de Saha se presenta en otra forma en el capítulo II sección 2.3 que corresponde al equilibrio termodinámico.



A Potasio (4.4 eV).

B Argón (15.76 eV)-Nitrogeno (14.54 eV).

C Sodio (21.6 eV).

D Helio (24.58 eV).

X Fracción de átomos ionizados.

FIGURA I.1.- GRADO DE IONIZACION DE ALGUNOS GASES, COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA A LA PRESION DE UNA ATMOSFERA.

1.4 CLASIFICACION DE PLASMAS.

En la figura 1.2 se muestran varios tipos de plasma caracterizados por su temperatura , densidad electrónica y longitud de Debye [6].

$n_e(\text{cm}^{-3})$

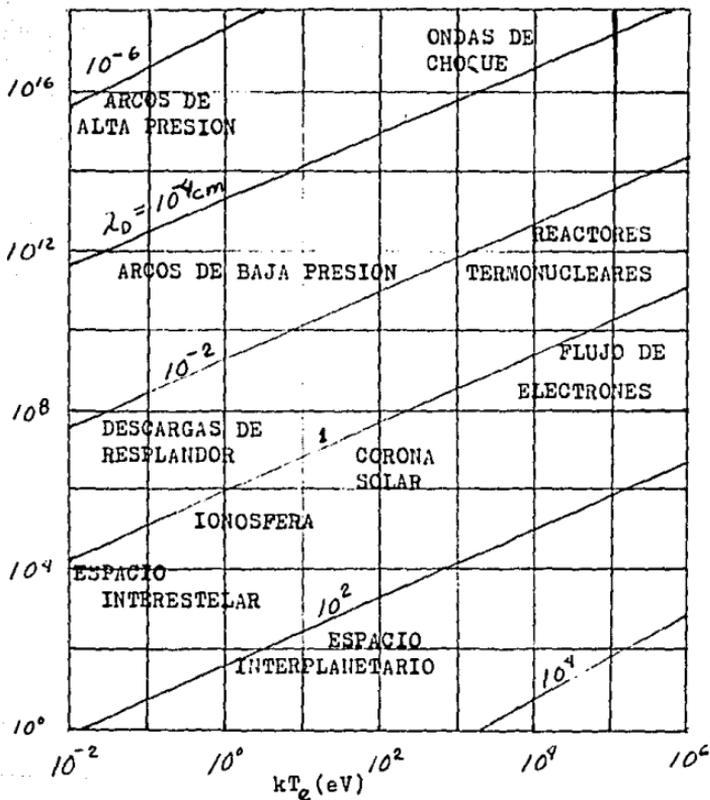


FIGURA I.2.-PLASMAS TÍPICOS REPRESENTADOS POR SU DENSIDAD ELECTRÓNICA, TEMPERATURA Y DISTANCIA DE DEBYE.

CAPITULO II.-QUIMICA Y TERMODINAMICA DE PLASMAS.

| | |
|---|-----------|
| 2.1.-DEFINICION DE QUIMICA DE PLASMAS. | 10 |
| 2.2- GENERACION DE PLASMAS. | 10 |
| 2.2.1.-DESCARGAS DE RESPLANDOR. | 12 |
| 2.2.2.- DESCARGAS DE CORONA. | 12 |
| 2.2.3.- PLASMAS DE ARCO. | 13 |
| 2.3.-EQUILIBRIO TERMODINAMICO. | 17 |
| 2.4.- REACCIONES QUIMICAS EN EL PLASMA. | 20 |
| 2.5.- ENFRIAMIENTO Y RECUPERACION DE LOS PRODUCTOS FORMADOS. | 21 |
| 2.6.-DIAGNOSTICO DE PLASMAS. | 22 |

CAPITULO II.-QUIMICA Y TERMODINAMICA DE PLASMAS.

En este capítulo se introducen los conceptos de química y termodinámica de plasmas. Se destacan las principales formas de obtención y las aplicaciones industriales más importantes y se presentan algunas técnicas de diagnóstico de plasmas.

2.1 DEFINICION DE QUIMICA DE PLASMAS.

Si en un plasma las especies presentes , es decir , los radicales libres , iones , electrones libres...., reaccionan con ellas mismas ó con otras moléculas en el estado líquido sólido ó gaseoso, se forma un sistema que constituye el estudio de una parte de la Química denominada QUIMICA DE PLASMAS. De acuerdo con consideraciones experimentales [7], los procesos que se estudian en la Química de Plasmas se dividen en tres partes:

- Generación del plasma.
- Reacciones en el plasma.
- Enfriamiento y recuperación de los productos formados.

2.2.-GENERACION DEL PLASMA.

En la tabla 2.1 se presentan las características más importantes de las formas en que un plasma puede ser obtenido.

2.2.1.-DESCARGA DE RESPLANDOR.

Cuando se aplica un potencial a través de dos electrodos dentro de un tubo de vidrio que contiene un gas a baja presión y el voltaje aplicado es bajo, la corriente generada resulta ser despreciable, pero al aumentar dicho voltaje se alcanza un valor crítico en el cual la resistencia cae repentinamente y se forma un resplandor no uniforme a lo largo del tubo. Debido a que los plasmas así generados presentan una densidad de energía baja y el calentamiento del tubo es también bajo, se conocen como PLASMAS FRIOS.

En forma general los plasmas fríos son utilizados en la producción de átomos de H, O, Cl, B, N, Br, I, para su empleo en reacciones químicas posteriores [7,8]

2.2.2.-DESCARGAS DE CORONA.

Para generar este tipo de plasma se hace uso del hecho de que el campo eléctrico cerca de un conductor es mucho más intenso cuando éste presenta un radio de curvatura pequeño que cuando presenta un radio de curvatura mayor ó es plano.

La descarga de corona se emplea para producir Ozono, Silanos, Siloxonas, Hidracina, etc. . En este tipo de descargas los líquidos orgánicos no saturados pueden promover sus reacciones de condensación y polimerización [1,8].

2.2.3.-PLASMAS DE ARCO.

En forma general los plasmas de arco se clasifican en:

-Chorro de plasma, con electrodos no consumibles enfriados con agua. Consiste en un cátodo de tungsteno y un ánodo de cobre que presenta un orificio para permitir la salida del plasma (figura 2.1).

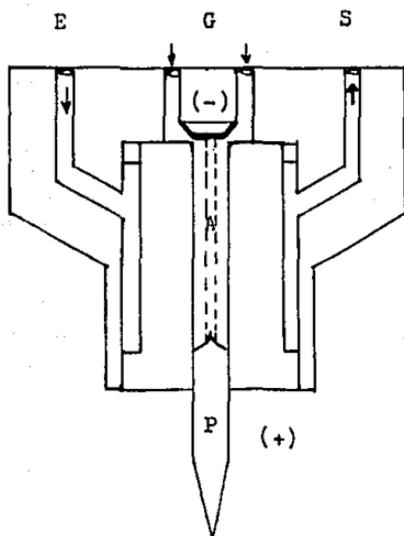
La tendencia general ha sido aplicarlo en reacciones homogéneas en fase gaseosa.

-Arco de alta intensidad que emplea electrodos consumibles. En la figura 2.2 se muestra la diferencia en la relación voltaje-corriente entre la formación de arcos de alta y baja intensidad. La razón de esta diferencia es que en el chorro de plasma la mayor resistencia eléctrica se encuentra en la región del gas, mientras que en el generador de alta intensidad se presenta en el ánodo.

La característica más importante de este reactor es la de activar una fase sólida a las condiciones de reacción.

-Plasmas de inducción. Las ondas de frecuencias de radio se acoplan inductivamente a un gas para proporcionarle la energía requerida para disociarlo e ionizarlo. En la figura 2.3 se muestra este tipo de generador.

Los gases comúnmente usados son : Ar , He, mezclas de argón(20%) y aire, H(50%) y oxígeno. Debido a que opera sin electrodos se considera un reactor limpio , característica que lo hace apropiado en el crecimiento de cristales y como una fuente de especies excitadas en espectroscopia [8,9].



E entrada de agua de enfriamiento.

G entradas de gas de trabajo.

A arco.

P plasma.

S salida de agua de enfriamiento.

FIGURA 2.I.-GENERADOR DE CHORRO DE PLASMA.

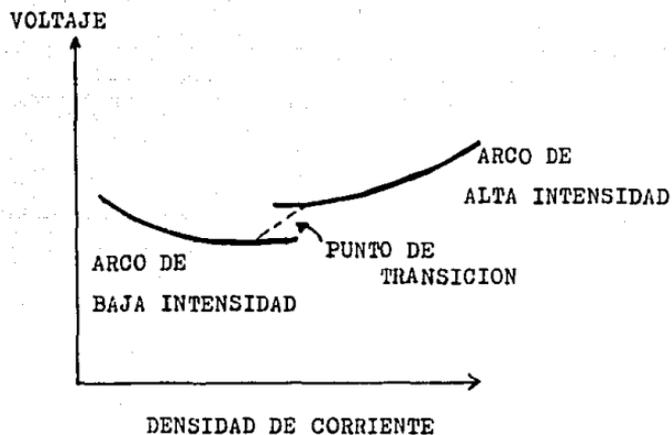


FIGURA 2.2.- RELACIONES DE VOLTAJE-DENSIDAD DE CORRIENTE EN PLASMAS DE ARCO.

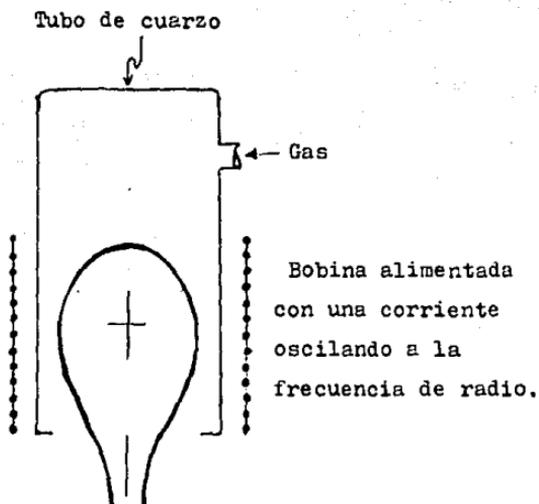


FIGURA 2.3.-GENERADOR DE PLASMAS
DE RADIOFRECUENCIAS.

2.3.-EQUILIBRIO TERMODINAMICO.

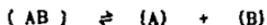
La cinética química es la herramienta importante en la investigación de los mecanismos de las reacciones para encontrar las condiciones óptimas de producción . Para las reacciones químicas en el estado plásmico el objetivo de la cinética química es predecir la formación de productos como una función de los parámetros químicos (presión, temperatura y velocidad de flujo) y de los parámetros de la descarga (voltaje, corriente, frecuencia y de las dimensiones del reactor).

Aunque los plasmas tienen densidades y temperaturas diferentes , tienen la propiedad común de presentar desviaciones del equilibrio termodinámico, propiedad que es importante para la interpretación de las medidas de diagnóstico . Desde este punto de vista el equilibrio en plasmas se divide en :

-EQUILIBRIO TERMODINAMICO COMPLETO. Sólo se puede alcanzar cuando el plasma se encierra en una cavidad con paredes aislantes para que lo mantenga a una temperatura constante. Una vez que se elimina la cavidad se pierde energía por difusión y radiación de calor, lo cual ocasiona gradientes en los parámetros del plasma.

Al conocer la temperatura, y empleando la Ley de Acción de Masas (la velocidad de una reacción química es proporcional al producto algebraico de las masas reactivas , cada una de ellas elevadas a la potencia de sus coeficientes en una ecuación balanceada) es posible conocer la composición química del plasma.

Para una reacción del tipo disociación-recombinación :



la ecuación de equilibrio (GULDBERG - WAAGE) es de la forma

$$\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{p_A(T) p_B(T)}{p_{AB}(T)} \left(\frac{M_A M_B}{M_{AB}} \right)^{3/2} \frac{1}{(2\pi kT)^{3/2} / h^3} \exp(-\mu_{AB}/kT) \dots \dots \dots (2.1)$$

en donde

N es la densidad de la especie.

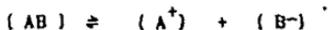
$p(T)$ es la función de partición dependiente de la temperatura.

M es la masa de la especie.

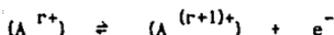
μ_{AB} es la energía de la reacción.

h y k son las constantes de planck y de Boltzmann respectivamente.

Esta expresión también es válida para la reacción de disociación :



Para las reacciones del tipo de ionización-recombinación



la Ley de Acción de Masas se conoce como Ecuación de Saha:

$$N_{r+1} N_e / N_r = [p_{r+1}(T) p_e(T) / p_r(T)] [2\pi m_e kT / h]^3 \exp[(-E_{r,r+1} - \Delta E_{r,r+1}) / kT] \dots\dots(2.2)$$

en donde

$E_{r,r+1}$ es la energía de ionización para pasar de la etapa de ionización $(r)^+$ a la etapa $(r+1)^+$.

$\Delta E_{r,r+1}$ es la disminución de la energía de ionización debido a la interacción coulombiana de las partículas .

Esta expresión también es válida para la reacción :



-EQUILIBRIO TERMODINAMICO LOCAL. Si los gradientes y desviaciones temporales no son muy grandes, y si las densidades son lo suficientemente altas (10^{16} cm^{-3}) las ecuaciones de equilibrio que describen la distribución de los constituyentes se puede verificar localmente. Esto significa que todas las especies tienen una distribución de velocidades maxwelliana y que la distribución sobre el estado de la energía de enlace es boltzmanniano, relativa a la temperatura local [10,11,12,13,21].

2.4.-REACCIONES QUIMICAS EN EL PLASMA.

Las reacciones químicas que se desarrollan en un plasma pueden ocurrir en cualesquiera de los estados de agregación de la materia, es decir, en el estado líquido, sólido o gaseoso [6,7,8,13]. Como ejemplo baste citar algunas aplicaciones actuales de los procesos que se han desarrollado con plasma en la industria química :

-En la obtención de materiales cerámicos . Están llamando fuertemente la atención industrial por su gran demanda y su alto valor agregado. De los cuales destacan por su importancia los siguientes :

Nitruros: $TiN, ZrN, TaN, AlN, Si_3N_4, W_2N, HfN, BN, MoN, HfN, BN, \dots$ Son de interés para obtener materiales y lubricantes resistentes a temperaturas altas .

Carburos : $ZnC, TaC, TiC, SiC, NbC, MoC, WC, B_4C, \dots$ Por su alto grado de dureza son excelentes para el recubrimiento de superficies metálicas para protegerlas contra el desgaste.

-Oxidos: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3Mejoran las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales metálicos. El TiO_2 aumenta la resistencia a la corrosión . El ZrO_2 protege a las superficies metálicas contra la corrosión y la oxidación. El Cr_2O_3 aumenta la resistencia al desgaste.

-En la extracción de metales con un alto grado de pureza : Ti , Si , Ta , Mo , W ,..... .

-En la producción de sustancias químicas : Acetileno C_2H_2 , Ozono O_3 , Peróxido de Hidrogeno H_2O_2 , Hidracina N_2H_4 , Acido Cianhidrico HCN

-En la fusión termonuclear, que se efectua en un tipo especial de plasma . Además de ser una fuente energética que será capaz de satisfacer los requerimientos de energía en el futuro con costos relativamente bajos, en cuanto a reactivos se refiere.

2.5.-ENFRIAMIENTO Y RECUPERACION DE LOS PRODUCTOS FORMADOS.

La obtención de los productos depende de la forma en que los átomos se recombinan y de la razón de enfriamiento aplicada. Si los átomos se enfrían lentamente, la reacción sera gobernada por las leyes termodinámicas , pero si se enfrían a una velocidad

mayor que $10^6 \text{ } ^\circ\text{Ks}^{-1}$, los productos químicos resultantes serán controlados por la cinética de las reacciones de recombinación [7].

2.6.-DIAGNOSTICO DE PLASMAS.

El trabajo de diagnóstico en un laboratorio de plasmas consiste en obtener información sobre el estado en que se encuentra el plasma. Entre las técnicas de laboratorio empleadas en diagnóstico se destacan :

-La espectroscopia de emisión. La emisión y absorción local determinan la radiación emitida por el plasma y la espectroscopia de emisión es una técnica para determinar la temperatura. En el caso del espectro atómico de emisión el plasma hace las veces de una fuente de radiación (que consiste en una descarga eléctrica en una región gaseosa). En este plasma se tiene que , debido a los choques de los electrones con otros átomos, estos quedan en un estado en donde su energía total es mayor que la del estado base. Al regresar a su estado base los átomos liberan el exceso de energía mediante la emisión de radiación electromagnética , la cual se colima mediante una rendija y se hace pasar a través de un prisma donde se descompone en su espectro de longitudes de onda, que se registra posteriormente. la investigación de los espectros emitidos muestra que cada especie atómica presenta un espectro

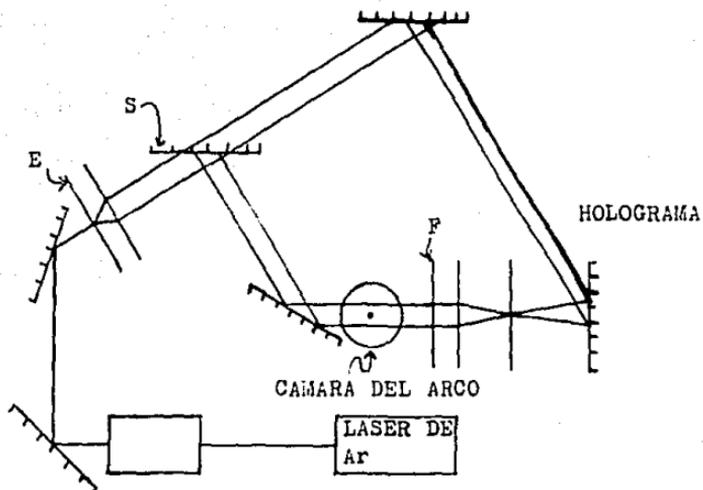
característico, o sea un espectro para cada especie. En el caso del espectro atómico de absorción, se utiliza una fuente de radiación, que permite obtener un espectro continuo y una celda que contiene un gas por investigar y que se coloca entre la fuente y el prisma . Al revelar la placa fotográfica, se observa que se encuentra totalmente oscurecida excepto en cierto número de líneas que representan un conjunto de longitudes de onda, componentes del espectro continuo que incide sobre el prisma , que se han perdido y que debieron haber sido absorbidas por los átomos del gas que se encuentran en la celda [14] .

-Interferometría. En forma experimental se puede emplear radiación láser para medir el cambio de refractividad del plasma empleando el principio del interferómetro de Michelson (figura 2.4).

Para una concentración de electrones $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ se emplea un láser de He-Ne que oscila a las longitudes de onda de $0.63\mu\text{m}$, $1.15\mu\text{m}$ y $3.3\mu\text{m}$. Para una concentración menor que 10^{17} cm^{-3} se utiliza un láser de CO_2 que oscila a $10.6\mu\text{m}$.

La interferometría resulta ser un método importante en la determinación de la concentración electrónica en descargas a presiones bajas.

-Sondas electrostáticas. Este método fué propuesto por Langmuir en



- E expansor del haz.
- S separador del haz.
- F filtro.

FIGURA 2.4.-INTERFEROMETRIA HOLOGRAFICA.

1923 y consiste en colocar un alambre metálico (W,Mo....) aislado en toda su longitud excepto en sus extremos , en una región determinada del plasma. En el circuito de este se mide la intensidad de corriente y el potencial aplicado a la sonda y , del gráfico que resulta , se obtiene la temperatura electrónica aplicando los resultados obtenidos en la teoría de las sondas electrostáticas. Se han desarrollado dos métodos basados en esta teoría el de la sonda sencilla y el de la sonda doble. De los resultados experimentales se desprende que el segundo método ofrece una influencia o perturbación despreciable y que , además, se obtienen mediciones en la temperatura más exactas sin importar el tipo de descarga empleado (11,12).

CAPITULO III.- IMPORTANCIA DEL LABORATORIO.

| | |
|---|-----------|
| 3.1.- OBJETIVOS DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA U.N.A.M. EN EL AREA DE QUIMICA DE PLASMAS. | 26 |
| 3.2.-AREAS DE INTERES. | 27 |
| 3.3.-PROGRAMA DE TRABAJO PARA LA INTEGRACION DEL LABORATORIO DE QUIMICA DE PLASMAS. | 29 |

CAPITULO III.-IMPORTANCIA DEL LABORATORIO.

La importancia de un Laboratorio de Química de Plasmas dentro de la Facultad de Química de la U.N.A.M. se encuentra estrechamente relacionada con sus objetivos para la creación de nuevas áreas de investigación.

3.1.-OBJETIVOS DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA U.N.A.M. EN EL AREA DE QUIMICA DE PLASMAS

El compromiso universitario consiste en formar profesionales mejor preparados y difundir de manera más eficaz los avances de la ciencia y la tecnología . En base a este compromiso, la Facultad de Química se ha visto obligada a reevaluar la enseñanza experimental para lograr un mayor conocimiento de nuestros recursos naturales por medio de la investigación, para lo cual se ha decidido dar un impulso mayor a los programas de investigación, revisando y actualizando las líneas prioritarias e integrando la actividad de investigación con el proceso enseñanza-aprendizaje [15,16,17].

La Química de Plasmas se debe incluir dentro de los planes de estudio de licenciatura y posgrado en la Facultad de Química ya que ha tenido un papel destacado en las aportaciones tecnológicas que se han desarrollado en los últimos 30 años y al amplio

panorama que se presenta para el desarrollo de investigación en las reacciones químicas en plasmas. Con tal criterio, se ha iniciado la formación de recursos humanos y el proyecto para diseñar un Laboratorio de Química de plasmas en la División de Estudios de Posgrado en el área de Ciencias nucleares.

3.2.-AREAS DE INTERES.

Un plasma, llamado también el cuarto estado de la materia, presenta una característica importante que permite pensar en el desarrollo de nuevos productos químicos y en el procesado de nuevos materiales por "su alto contenido energético". Esta característica de los plasmas resulta importante en la química para inducir reacciones que son difíciles de obtener por los medios comunes. Ejemplos de estas reacciones son:

-Reacciones altamente endotérmicas. Un ejemplo característico es la formación de acetileno a partir del carbón y de la pirólisis de metano.

-Reacciones que dependen de las especies excitadas. En este caso el plasma puede funcionar como catalizador. A altas temperaturas (17.28 eV) los estados excitados de la molécula de O_2 dan origen a la formación de iones O^+ y O^- .

-Reacciones que requieren alta energía específica en presencia de un volumen grande de gases de combustión. Por ejemplo, la pirólisis del metano.

-Reacciones o cambios de fase para modificar las propiedades físicas de los materiales. La vaporización o descomposición de partículas con energía de superficie extremadamente alta es un ejemplo de este tipo de reacciones.

En el área de procesamiento de materiales se emplea para obtener materiales con propiedades específicas (para mejorar la resistencia a los esfuerzos de tensión y compresión y la resistencia a los esfuerzos producidos por la temperatura). Entre los procesos que se han desarrollado a escala industrial se tienen los siguientes:

-Corte y soldadura de materiales metálicos.

-Recubrimientos protectores para metales contra el calor, el desgaste y la corrosión.

En el capítulo 2 , secciones 2.2 y 2.4 , se tratan , también, las aplicaciones industriales actuales de cada uno de los métodos empleados para la generación del plasma [6,8,9,13,18].

3.3.-PROGRAMA DE TRABAJO PARA LA INTEGRACION DEL LABORATORIO DE QUIMICA DE PLASMAS.

Con el objeto de integrar un Laboratorio de Química de Plasmas dentro de la facultad, se proponen las etapas siguientes:

ACTIVIDADES PREVIAS

- Selección de las áreas específicas de interés .
- Formación de recursos humanos:
 - .Cursos en la facultad y en otras instituciones con el objeto de promover e impulsar esta materia.
 - .Establecer relaciones con otras instituciones nacionales e internacionales para intercambios científicos en esta disciplina.
- Definir las necesidades de materiales y equipos.
- Construir o comprar el equipo básico.
- Instalación del equipo.
- Pruebas de generación y diagnóstico.

SEGUNDA ETAPA

- Elaboración de proyectos permanentes y de servicios e investigación en áreas de interés.
- Desarrollar investigación básica.
- Desarrollar investigación aplicada.

Hasta aquí sólo se han mencionado algunos aspectos relacionados con las actividades previas y a continuación serán tratados los temas relacionados con la primera etapa del programa de trabajo.

Como se puede apreciar en los capítulos anteriores, las descargas eléctricas en gases son de vital importancia en la generación del plasma, y si a esto adicionamos que se requiere para su construcción y operación de un costo relativamente bajo, tenemos que la forma más sencilla para generar un plasma de resplandor es un tubo de descargas gaseosas. Luego entonces se ha decidido que el primer equipo, en el Laboratorio de Química de Plasmas, sea un tubo de descargas que será la materia de estudio en el capítulo siguiente.

CAPITULO IV.-GENERALIDADES DE LOS TUBOS DE DESCARGAS.

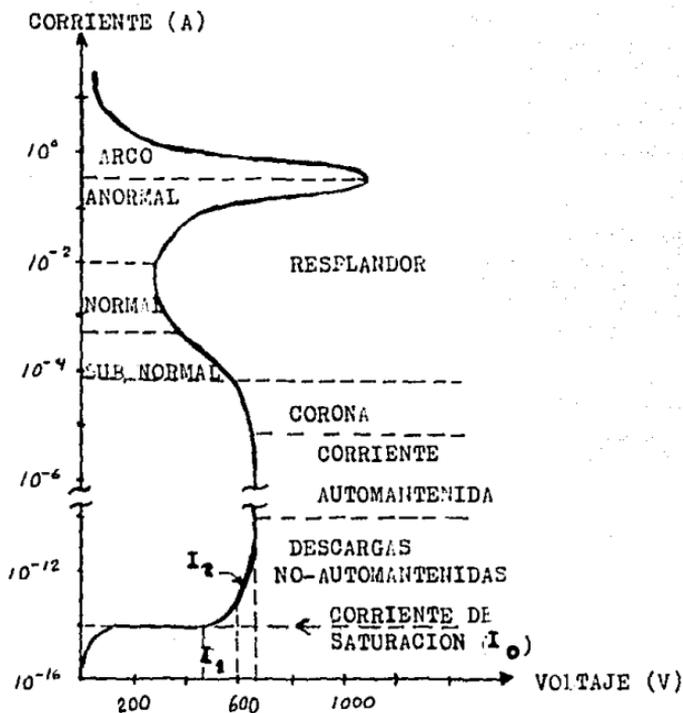
| | |
|---|-----------|
| 4.1.-TUBOS DE DESCARGAS. | 31 |
| 4.2.-EMISION DE PARTICULAS CARGADAS. | 33 |
| 4.3.-IONIZACION ATOMICA. | 37 |
| 4.4.-REGION DE DISTRIBUCION DE CARGA ESPACIAL. | 45 |
| 4.5.-MECANISMOS DE REACCION POSIBLES. | 45 |

CAPITULO IV.-GENERALIDADES DE LOS TUBOS DE DESCARGAS.

Como se ha decidido que el primer equipo en el Laboratorio de Química de Plasmas sea un tubo de descargas, en este capítulo se tratan en forma general la emisión de partículas cargadas y los fenómenos relacionados con la ionización atómica que se producen en su interior.

4.1.-TUBOS DE DESCARGAS.

Se entiende por tubo de descargas un aparato que consta básicamente de un par de electrodos (uno de los cuales es un emisor de electrones) y un gas, encerrados en un tubo de vidrio. En este tubo se establece una descarga eléctrica y se detecta el paso de la corriente a través del gas. Cuando al tubo de descargas se le aplica una diferencia de potencial, uno de los electrodos emitirá electrones hacia el ánodo hasta alcanzar un valor en donde la corriente permanezca constante I_0 . A este valor se le conoce como valor de la corriente en la saturación (figura 4.1). Cuando el voltaje se eleva por encima de I_0 se presentan dos regiones en las cuales la corriente varía ligeramente en la región I_1 y rápidamente en la región I_2 , lo cual se debe a que los electrones emitidos por el cátodo han ganado la energía suficiente para producir ionización por choques



- I_1 región de ionización por los electrones emitidos.
- I_2 región de ionización por los iones originados por choques de electrones.

FIGURA 4.1.-RELACION VOLTAJE -CORRIENTE EN LAS DESCARGAS GASEOSAS.

y, en la segunda región los iones positivos originados por los choques han ganado la energía suficiente para producir ionización adicional. A este tipo de descargas se les conoce como NO-AUTOMANTENIDAS por el hecho de que la corriente cesa tan pronto como la fuente de ionización se elimina. Cuando la diferencia de potencial alcanza un valor crítico, la corriente aumenta rápidamente dando como resultado una "chispa" y el establecimiento de una descarga AUTOMANTENIDA que puede ser de resplandor, de corona o de arco.

La ionización de un gas en descargas no-automantenidas se puede lograr, ya sea por alta temperatura o por medio de radiación electromagnética, mientras que en las descargas automantenidas los electrones emitidos por el cátodo se producen por los choques de los iones contra el cátodo y por el efecto de las radiaciones emitidas. Una característica importante de las descargas automantenidas consiste en que la conductividad eléctrica se mantiene por la descarga misma sin ninguna fuente de calor o radiación externa.

4.2.-EMISION DE PARTICULAS CARGADAS.

La emisión de partículas cargadas, asociadas a las descargas eléctricas en gases, puede ocurrir a causa de los fenómenos siguientes :

-Emisión termoiónica. El método más común de provocar la liberación de electrones es el calentamiento del material emisor. Para evaluar la densidad de corriente en la saturación se recurre a la ecuación de Dushman cuya derivación se basa en consideraciones termodinámicas :

$$J = A T^2 \exp[-b_0/T] \dots\dots\dots(4.1)$$

en donde

J es la densidad de corriente en la saturación (Amp/cm²).

A es una constante (tabla 4.1).

T es la temperatura absoluta del material emisor.

b₀ es una constante de la superficie emisora:

$$b_0 k = \phi e$$

en donde

k es la constante de Boltzmann.

φ es la función de trabajo termoiónica.

TABLA 4.1 CONSTANTES DE EMISION ELECTRONICA.

| MATERIAL | A (Amp/(cm ² °K)) | φ(volts) | | b ₀ (°K) |
|----------|----------------------------------|----------|-------|------------------------|
| | | termo. | foto. | |
| Ag | 60.2 | 4.8 | 4.73 | ---- |
| C | 5.9 | 3.9 | 4.84 | 46500 |
| Fe | ---- | --- | 4.7 | ---- |
| Mo | 60.2 | 4.4 | 4.3 | 51300 |
| Pt | 1.7x10 | 6.3 | 6.3 | 72500 |
| W | 60.2 | 4.5 | 4.5 | 52400 |

-Emisión Fotoeléctrica. La frecuencia umbral para un material sólido se define por la relación:

$$h\nu_0 = e\phi \dots \dots \dots (4.2)$$

en donde

h es la constante de Planck.

ν_0 es la frecuencia umbral del material emisor.

e es la carga del electrón.

ϕ es la función trabajo del efecto fotoeléctrico (tabla 4.1)

y está dada por la ecuación :

$$\phi = h\nu_0 / e = 12336 / \lambda_0 \text{ (Volts)} \dots \dots (4.3)$$

Los electrones emitidos tendrán una distribución de velocidades entre cero y un valor máximo determinado por:

$$E_k = mv^2 / 2 = h\nu - e\phi \dots \dots \dots (4.4)$$

-Bombardeo de electrones. Cuando los electrones chocan contra una superficie metálica se emiten electrones secundarios cuyo número aumenta al incrementar la energía de los electrones primarios hasta alcanzar un máximo en varios cientos de volts (220-700) y después decrecer con el incremento de la energía.

-Bombardeo con iones positivos. Cuando las superficies metálicas se bombardean con iones de una carga positiva, se emiten dos electrones de los cuales uno neutralizará a la partícula positiva, por lo cual la energía de esta deberá ser al menos el doble de la

función trabajo de la superficie. Además de este fenómeno se produce un efecto secundario conocido como "chisporroteo" en donde parte del metal se expulsa originando la desintegración gradual de la superficie metálica.

-Emisión por campos electrostáticos. Cuando el voltaje v , entre un cátodo termoiónico y un ánodo se aumenta, la densidad de corriente electrónica se incrementa de acuerdo a la ley de Child o Ecuación de carga espacial :

$$J = \frac{1}{9\pi} (2e/m)^{1/2} \{v^{3/2}/x^2\}, \dots \dots (4.5)$$

al sustituir los valores de las constantes se tiene :

$$J = 2.336 \times 10^{-6} v^{3/2}/x^2, \dots \dots (4.6)$$

en donde

J es la densidad de corriente electrónica.

e es la carga del electrón.

m es la masa del electrón.

Para los iones la ecuación de carga espacial es :

$$J = [2.336 \times 10^{-6} / (1823.3M)]^{1/2} \{v^{3/2}/x^2\}, \dots \dots (4.7)$$

donde

J es la densidad de corriente iónica.

M es el peso molecular de los iones.

v es el voltaje aplicado.

x es la separación entre los electrodos.

Estas dos ecuaciones son válidas para cualquier configuración de los electrodos que se encuentren en un vacío.

4.3.-IONIZACION ATOMICA.

La energía requerida para ionizar o excitar un átomo se puede obtener por medio de los procesos siguientes :

-Colisiones con electrones. Es usual graficar el número de pares iónicos S , producidos por un electrón al viajar 1 cm a través de un gas a una presión de 1 mmHg ,como una función de su energía. Esta cantidad S , se conoce como coeficiente de ionización diferencial por electrón y esta dado por :

$$S=a(v-v_1).....(4.8)$$

en donde

S es el coeficiente de ionización diferencial.

(pares iónicos/cm mmHg).

a es una constante (tabla 4.2).

v_1 es el potencial de ionización.

v es la energía del electrón.

TABLA 4.2.-CONSTANTES DE IONIZACION DIFERENCIAL
PARA ELECTRONES.

| GAS | ION FORMADO | a | INTERVALO DE VOLTAJE |
|----------------|--|------|-------------------------|
| Aire | ----- | 0.26 | 16-30 |
| Ar | Ar ⁺ | 0.71 | 15-25 |
| | Ar ⁺⁺ | 0.03 | 45-85 |
| He | He ⁺ | 0.05 | 24-35 |
| H ₂ | H ₂ ⁺ , H ⁺ | 0.21 | 16-35 |
| N ₂ | N ₂ ⁺ , N ⁺ | 0.30 | 16-30 |
| O ₂ | O ₂ ⁺ , O ⁺ | 0.24 | 13-40 |

El alcance de los electrones de energía E, es la distancia promedio en la cual viajan antes de alcanzar los niveles de energía menores que los requeridos para ionizar y esta dada por :

$$R = 1.4 \times 10^{-7} TE / PM \dots \dots (4.9)$$

en donde

R es el alcance de los electrones (cm).

T es la temperatura del gas (°K).

M es el peso molecular.

p es la presión del gas (mmHg).

E es la energía de los electrones ionizantes y es válida para

$$E > 2 \times 10^3 \text{ eV}$$

-Colisiones de iones positivos . El alcance de los iones positivos con energía E, esta dado por:

$$R = bE^{3/2} \dots\dots\dots(4.10)$$

en donde

b es una constante (tabla 4.3).

E es la energía del ión (eV).

El coeficiente de ionización diferencial S, para iones es:

$$S = 2/(3cb E^{1/2}) \dots\dots\dots(4.11)$$

en donde

c es el potencial de ionización efectivo del gas.

TABLA 4.3 FACTOR b PARA IONES POSITIVOS A ALTA VELOCIDAD.

(Para una presión de 1mmHg y una temperatura de 0 °C)

| GAS | b(H ⁺) | b(He ⁺⁺) |
|----------------|-----------------------|----------------------|
| aire | 1.89x10 ⁻⁶ | 2.4x10 ⁻⁷ |
| Ar | 2.03 | 2.54 |
| H ₂ | 8.6 | 10.8 |
| He | 10.9 | 13.6 |
| N ₂ | 1.9 | 42.4 |
| O ₂ | 1.7 | 82.2 |

-ionización por radiación. Ya que la radiación es una forma de energía, un fotón puede excitar o ionizar si tiene la energía suficiente para ello. El número de iones primarios producidos por unidad de tiempo en la distancia x , está dada por la expresión siguiente:

$$N_p = 5.1 \times 10^7 W_0 \lambda [1 - \exp(-\mu x)] \dots \dots (4.12)$$

en donde

N_p es el número de iones primarios producidos por segundo en la distancia x .

W_0 es la potencia de la radiación (erg.s^{-1}).

λ es la longitud de onda del fotón (\AA).

μ es el coeficiente de absorción lineal del gas (cm^{-1}).

x es el espesor de la capa gaseosa (cm).

-ionización térmica. Es un término que se aplica a la acción ionizante por choques moleculares, por radiación y por choques de electrones que se presenta en los gases a altas temperaturas. El análisis de este fenómeno fué desarrollado por Saha en base a razonamientos termodinámicos (capítulo II).

Con el objeto de tener un panorama general del estudio de los movimientos de las partículas cargadas se trata a continuación el concepto de MOVILIDAD y los efectos del campo eléctrico en la ionización.

-Movilidad de iones y electrones. La velocidad promedio de los iones por unidad de campo eléctrico se conoce como movilidad K , cuya expresión es la siguiente :

$$K=v/E.....(4.13)$$

en donde

K es la movilidad de los iones (cm^2/sV).

v es la velocidad promedio de los iones (cm/s)

E es el campo eléctrico por unidad de longitud (V/cm).

En 1930 Compton y Langmuir obtuvieron la expresión para evaluar la movilidad de los iones:

$$K_i = (0.85eL_{12}/M_i C_i) \{1 + (U_2 M_1 / U_1 M_2)^{1/2}\}(4.14)$$

en donde

K_i es la movilidad de los iones.

e es la carga del electrón.

M_i es la masa de los iones.

M_2 es la masa de las moléculas.

U_1 es la energía cinética de promedio de los iones:

$$U_1 = M_i C_i^2 / 2$$

en donde

C_i es la velocidad media cuadrática de los iones.

y se define como :

$$C_i = (1/N) \int_0^\infty c^2 dN_c$$

la cual se reduce en la distribución maxwelliana a:

$$C_1^2 = (3/2) C_0^2$$

$$C_1 = 1.224 C_0$$

U_2 es la energía cinética promedio de las moléculas.

L_{12} es la trayectoria libre media de los iones en el gas:

$$L_{12} = 1/[\pi N(r_1+r_2)^2]$$

siendo

N el número de partículas por unidad de volumen.

r_1 el radio de los iones.

r_2 el radio de las partículas del gas.

\bar{C}_1 es la velocidad promedio de los iones:

$$\bar{C}_1 = \int_0^{\infty} c dn_c / \int dM$$

que en la distribución Maxwelliana tiene un valor de :

$$\bar{C}_1 = 1.128 C_0$$

en donde C_0 es la velocidad más probable de las

moléculas alrededor de la cual se agrupan las

velocidades del mayor número de moléculas de un gas y

se evalúa con la expresión siguiente:

$$C_0 = (2kT/m)^{1/2}$$

en donde

k es la constante de Boltzmann.

T es la temperatura absoluta.

m es la masa de la molécula.

La movilidad de los electrones se obtiene considerando en la expresión anterior que la masa del electrón es muy pequeña con respecto a las moléculas o átomos del gas:

$$K_e = 0.85 eL_{12}/(m_1 C_1).....(4.15)$$

para la nomenclatura y unidades de esta expresión ver las expresiones 4.12 y 4.13.

-Efecto del campo eléctrico en la ionización. Si designamos con α el primer coeficiente de Townsend (que es proporcional al campo eléctrico y a la distancia en la cual el electrón es acelerado por el campo entre colisiones) que es el número de choques ionizantes por unidad de trayectoria en la dirección del campo eléctrico, se tiene que el número de electrones que alcanzan el ánodo por unidad de área y por unidad de tiempo J , es:

$$J = J_0 \exp(\alpha d).....(4.16)$$

en donde

J_0 es la corriente de saturación fotoeléctrica.

d es la distancia de separación entre dos placas paralelas.

De esta expresión se tiene que , de un electrón, se producen $\exp(\alpha d - 1)$ electrones nuevos, fenómeno que se conoce como "avalancha" de electrones.

El primer coeficiente de Townsend se encuentra relacionado con el campo eléctrico aplicado y con la presión en la siguiente forma:

$$\alpha/p = A \exp[-Bp/E] \dots \dots (4.17)$$

en donde

A y B son constantes dadas en la tabla 4.4 .

TABLA 4.4 CONSTANTES DE LA ECUACION 4.17.

| gas | A | B | Intervalo de E/p (volts/cm mmHg) |
|----------------|------|-----|-------------------------------------|
| aire | 14.6 | 365 | 150-600 |
| Ar | 13.6 | 235 | 100-600 |
| H ₂ | 5.0 | 130 | 150-400 |
| He | 2.8 | 34 | 20-50 |

El segundo coeficiente de Townsend β , presenta la misma forma que el primero.

El análisis combinado de la ionización por iones y electrones conduce a la siguiente expresión:

$$J = J_0 (\alpha - \beta) \exp(-(\alpha - \beta)x) / [\alpha - \beta \exp(\alpha - \beta)x] \dots \dots \dots (4.18)$$

Townsend interpretó el denominador de la expresión anterior como la condición de "iniciación eléctrica" o "chispa de la descarga".

4.4.-REGION DE DISTRIBUCION DE CARGA ESPACIAL.

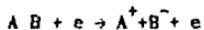
Al obtener un plasma en resplandor se observan regiones luminosas y regiones relativamente oscuras a lo largo del tubo de descargas y alrededor de los electrodos. Las dimensiones de ambas regiones son función de la presión del gas, el voltaje aplicado, la distancia de separación de electrodos y del tipo de gas empleado durante la descarga eléctrica. A la región que comprende tanto a las regiones luminosas como a las regiones oscuras se le conoce como región de distribución de carga espacial.

4.5.-MECANISMOS DE REACCIONES PROBABLES.

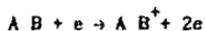
Hasta este momento se ha hablado únicamente de los mecanismos de emisión de partículas cargadas y de ionización atómica sin atender a los mecanismos con que se producen las reacciones químicas en un medio plásmico. El proceso que se presenta cuando los electrones emitidos son de baja energía es el de adición de electrones al átomo o molécula por captura resonante para formar un ión negativo, que a su vez se disocia en la forma siguiente:



Cuando los electrones emitidos son de alta energía puede ocurrir la producción de iones en la forma siguiente:



Y cuando la energía de los electrones es más alta se pueden formar iones moleculares positivos que a su vez se disocian en la forma siguiente:



**CAPITULO V.-MATERIALES , EQUIPO Y DISEÑO
DEL TUBO DE DESCARGAS.**

| | |
|--|-----------|
| 5.1.-MATERIALES Y EQUIPOS REQUERIDOS. | 47 |
| 5.2.-DISEÑO DEL TUBO DE DESCARGAS. | 48 |
| 5.3.-CARACTERISTICAS DE LA BOMBA DE VACIO. | 50 |
| 5.4.-CARACTERISTICAS DE LA FUENTE DE PODER. | 51 |

CAPITULO V.-MATERIALES,EQUIPO Y DISEÑO DEL TUBO DE DESCARGAS.

En el capítulo anterior se analizaron en forma general, algunos fenómenos que se presentan en los tubos de descargas gaseosas. En este capítulo se especifican los materiales y equipos así como las dimensiones para construir un tubo de descargas gaseosas que se requieren en el Laboratorio de Química de Plasmas.

5.1.-MATERIALES Y EQUIPOS REQUERIDOS.

Los materiales y equipos que se necesitan para la integración del Laboratorio de Química de plasmas son los siguientes:

- Mesa de trabajo.
- Tubo de descargas.
- Bomba de vacío.
- Medidor de vacío.
- Accesorios para vacío.
- Válvula para inyección de gas.
- Tanque de gas de trabajo.
- Accesorios de inyección de gas.
- Fuente de poder(0-1000 VDC).
- Fuente de poder(0-500 VDC).

- Resistencias eléctricas.
- Multímetro.
- Multímetro digital.
- Accesorios eléctricos.

5.2.-DISEÑO DEL TUBO DE DESCARGAS.

En el diseño del tubo de descargas gaseosas se tiene un compromiso entre el voltaje aplicado, la separación entre los electrodos, la corriente generada, la presión del gas, y el tipo de gas. Sin embargo al fijar la presión del gas, el tipo de gas, y la separación entre los electrodos, la obtención del plasma en resplandor depende unicamente de la diferencia de potencial aplicada.

Los materiales que se requieren para la construcción del tubo de descargas son los siguientes:

- Tubo de vidrio pyrex.
- Electrodos de cobre. Los electrodos pueden ser de metales o aleaciones de metales.
- Tubos de acero inoxidable en las conexiones metal-vidrio para vacío, inyección de gas y sondas electrostáticas.
- Tungsteno para los electrodos de la sonda electrostática.

A continuación se especifican las dimensiones posibles para la construcción de los tubos de descargas y las dimensiones para el tubo de descargas que se construyó en el Laboratorio de Física de Plasmas del Instituto de Investigaciones Nucleares (I.N.I.N.).

DIMENSIONES PARA EL TUBO DE VIDRIO.

| | POSIBLES | CONSTRUIDO |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------|
| Longitud (cm) | 4-50 | 38.4 |
| Díámetro (cm) | 2-10 | 4.8 |
| Espesor (cm) | 0.2 | 0.2 |
| Separación entre electrodos (cm) | 1-40 | 34.0 |

DIMENSIONES PARA LOS ELECTRODOS Y SONDAS.

| | ELECTRODOS | SONDAS |
|--|-------------------|---------------|
| Longitud (cm) | 2.5 | 20 |
| Díámetro(cm) | 4.6 | 0.1 |
| Area (cm ²) | 16.2 | 0.25 |
| Separación entre electrodos (cm) | 34.0 | 0.4 |
| Longitud de contacto con el plasma (cm) | ---- | 0.8 |

Ver las fotografías que se tomaron en la etapa de construcción.

5.3.-CARACTERISTICAS DE LA BOMBA DE VACIO.

El propósito de una bomba de vacío consiste en reducir la presión dentro de un recipiente específico y su selección está determinada por el tiempo requerido para la evacuación de un volumen determinado para obtener una presión particular.

ESPECIFICACIONES DE LA BOMBA DE VACIO.

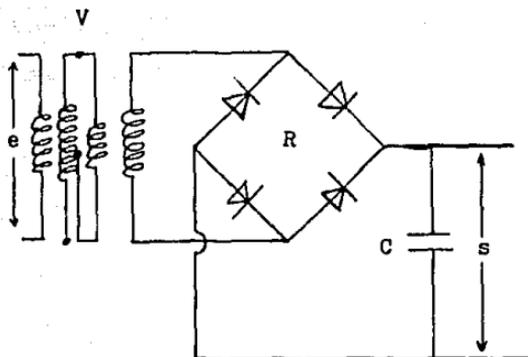
| | |
|--------------------------|---------------|
| Marca | Sargent Welch |
| Modelo | 1397 |
| Desplazamiento de aire | 500 l/m |
| Velocidad de rotación | 400 rpm |
| Número de etapas | 2 |
| Capacidad del aceite | 1 1/4 qt |
| Peso de la bomba | 138 lb |
| Peso de la bomba montada | 206 lb |

Para medir la presión de vacío se utilizó un medidor con las especificaciones siguientes:

| | |
|--------|--------------------|
| Marca | Multipirani Balzer |
| Modelo | TPG100 |

5.4.-CARACTERISTICAS DE LA FUENTE DE PODER.

Un diodo es un sistema que presenta alta resistencia a la corriente en una dirección y baja resistencia en el sentido opuesto y posee la habilidad de convertir la corriente alterna en corriente directa [19]. En la figura 5.1 se presenta un diagrama típico de una fuente de corriente directa.



e es el voltaje de entrada.

V es el variac .

R es el puente de rectificación.

C es el condensador.

s es el voltaje de salida.

FIGURA 5.1.-DIAGRAMA DE LA FUENTE DE PODER.

CAPITULO VI.-EXPERIMENTACION REALIZADA.

| | |
|--|-----------|
| 6.1.-OBTENCION DEL PLASMA. | 53 |
| 6.2.-MEDICION EXPERIMENTAL DE LA TEMPERATURA. | 56 |
| 6.2.1.-METODO PARA EVALUAR LA TEMPERATURA. | 58 |
| 6.2.2.-EVALUACION DE LA DENSIDAD DEL PLASMA. | 60 |

CAPITULO VI EXPERIMENTACION REALIZADA.

La parte experimental de este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Física de Plasmas del I.N.I.N. que consistió fundamentalmente en la obtención de un plasma de resplandor y la determinación de la temperatura en el plasma de resplandor generado.

6.1.-OBTENCION DEL PLASMA.

Uno de los objetivos de este trabajo es la obtención de un plasma de resplandor dentro de un tubo de descargas, para lo cual sirvió de base el circuito eléctrico que se muestra en la figura 6.1 , con las siguientes características:

Fuente de poder de 0-900 VCD

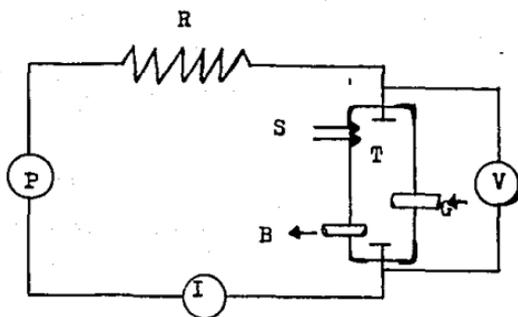
Resistencias de 50 K Ω

Medidor de voltaje marca Simpson.

Medidor de corriente marca Simpson.

A continuación se muestra, en la tabla siguiente, las condiciones típicas de operación para obtener un plasma de resplandor utilizando varios gases:

| gas | V(volts) | I(mA) | P(mbars) |
|-------|----------|-------|----------|
| Aire | 750 | 4.3 | 0.48 |
| Argón | 666 | 3.6 | 0.36 |
| Helio | 730 | 4.4 | 1.90 |



P es la fuente de poder.

R son dos resistencias en serie.

T es el tubo de descargas.

S es una sonda electrostatica doble.

B es la conexión hacia la bomba de vacío.

G es la conexión de inyección de gas.

V es un medidor de voltaje.

I es el medidor de corriente.

FIGURA 6.1.-CIRCUITO ELECTRICO PARA OBTENER
UN PLASMA DE RESPLANDOR.

Ver. fotografías correspondientes a la operación del tubo de descargas.

Las características del resplandor están relacionados con el tipo de gas empleado, es decir, la coloración y las dimensiones de las secciones brillantes y oscuras dependen del gas usado. A continuación se describe el resplandor obtenido al usar aire como gas de trabajo cuando se varían las condiciones de operación del tubo utilizado:

| V(volts) | I(mA) | P(mbars) | CARACTERISTICAS |
|----------|-------|----------|---|
| 720 | 4.3 | 0.48 | En la región del cátodo (próxima al electrodo) se observa una zona oscura de ~3 mm , y una zona brillante de ~4 cm de color rosa-azulado seguida por una oscura de ~6 cm y a continuación una región uniforme de ~24 cm de color rojo-rosado hasta alcanzar el ánodo. |
| 730 | 3.9 | 0.28 | La zona uniforme se convierte en estriada ocupando la mitad del tubo con 7 estrias muy bien definidas. |
| 740 | 3.6 | 0.26 | La zona brillante en el cátodo es mas clara y definida. Se tienen 6 estrias cuya separación varía de ~0.5 cm cerca del ánodo, y ~2 cm las que se encuentran mas alejadas del ánodo. |

6.2.-MEDICION EXPERIMENTAL DE LA TEMPERATURA.

Para determinar la temperatura se hace uso del método de sonda doble de acuerdo con el circuito eléctrico que se muestra en la figura 6.2 con las características siguientes:

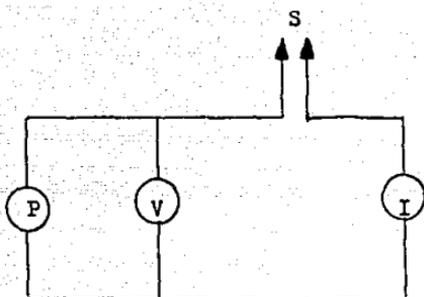
Fuente de poder de 0-500 VCD.

Medidor de voltaje de la marca Simpson.

Medidor digital de la marca Keithley,
modelo 171.

Los resultados experimentales obtenidos en la generación de un plasma de resplandor se presentan en la siguiente tabla:

| | Aire | | Helio | Argón | |
|---------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| | ánodo | cátodo | cátodo | ánodo | cátodo |
| V(volts) | 720 | 760 | 730 | 720 | 750 |
| I(mbars) | 1.8 | 2.2 | 4.4 | 8 | 7 |
| P(mbars) | 0.4 | 0.4 | 1.9 | 2.1 | 1.7 |
| I ₁ (μ A) | 4.3 | 2.8 | 26 | 11.1 | 4.0 |
| I ₂ (μ A) | 3.2 | 2.6 | 18 | 10.4 | 4.0 |
| T _e (⁰ K) | 100,435 | 19,019 | 59,241 | 49,504 | 38,487 |
| T _e (eV) | 8.66 | 1.64 | 5.11 | 4.27 | 3.3 |
| (dI/dV) | 0.2119 | 0.81 | 2.08 | 1.29 | 0.6 |
| n(x10 ⁹ cm ⁻³) | 6.03 | 3.86 | 19.2 | 25.84 | 9.8 |



P es la fuente de poder.

S es la sonda electrostática doble.

V es el medidor de voltaje en la sonda.

I es el medidor de corriente en la sonda doble.

**FIGURA 6.2.-CIRCUITO ELECTRICO PARA LA
SONDA ELECTROSTATICA DOBLE.**

6.2.1.-METODO PARA EVALUAR LA TEMPERATURA.

Una vez obtenido el gráfico del comportamiento característico (voltaje-corriente) con el método de la sonda electrostática doble se procede a la evaluación de la temperatura electrónica de acuerdo con la información reportada en la literatura [12,20]. Como un ejemplo para ilustrar el método seleccionamos el comportamiento característico del argón que corresponde a la región cercana al ánodo, cuyo gráfico se presenta en la figura 6.3.

Para la deducción de de la expresión utilizada para evaluar la temperatura electrónica consultar la referencia 12, en donde la relación para ello es:

$$T_e = [e/(kd/dV)] [I_1 I_2 / (I_1 + I_2)] \dots \dots \dots (6.1)$$

en donde

T_e es la temperatura de los electrones ($^{\circ}K$).

e es la carga del electrón.

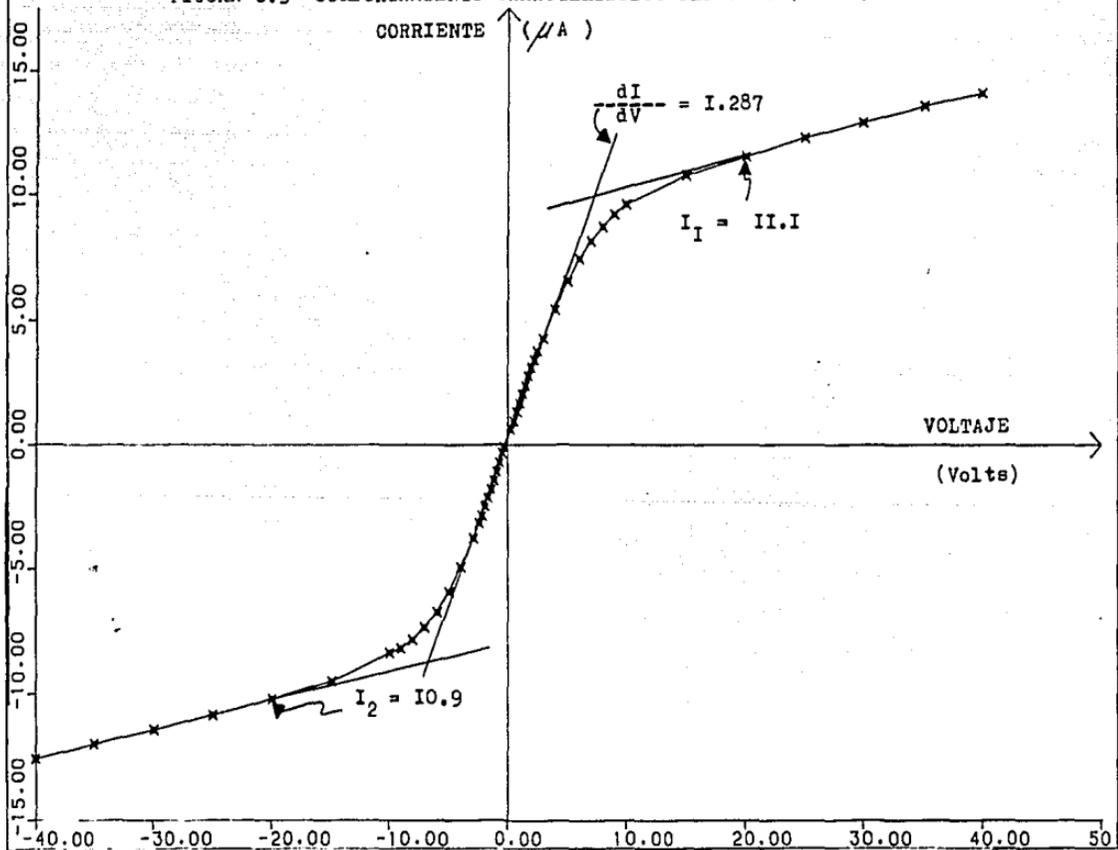
k es la constante de Boltzmann.

I_1 e I_2 son las corrientes de los iones hacia la sonda 1 y 2 respectivamente en cualquier voltaje determinado. Se obtiene de la extrapolación de las porciones rectas de la línea de saturación de la curva característica. Para el argón se tiene :

$$I_1 = 11.1 \mu A$$

$$I_2 = 10.9 \mu A$$

FIGURA 6.3 COMPORTAMIENTO CARACTERISTICO DEL ARGON (ANODO)



dI/dV es la pendiente de la carga característica en el origen. Para el argón se tiene:

$$dI/dV=1.287$$

Sustituyendo se tiene:

$$T_e = [1.6 \times 10^{-19} / (1.381 \times 10^{-23} \times 1.287)] [(1.1 \times 10.9 / (1.1 + 10.9))]$$

$$T_e = 11,585(4.2732)$$

$$T_e = 49,504 \text{ } ^\circ\text{K}$$

6.2.2.-EVALUACION DE LA DENSIDAD DEL PLASMA.

De acuerdo con la información reportada en la literatura [20] la expresión para evaluar la densidad de las partículas es la siguiente :

$$n_p = 4i_p / (eV_p S) \dots \dots \dots (6.2)$$

en donde

n_p es el número de partículas positivas por unidad de volumen.

i_p es la corriente de partículas positivas hacia la sonda I.

e es la carga del electrón.

S es la superficie de la sonda electrostática en contacto con el plasma.

V_p es la velocidad promedio de los iones que de acuerdo con la distribución de Maxwell es:

$$V_p = (8kT/\pi M)^{1/2}$$

en donde

k es la constante de Boltzmann (1.381×10^{-16} erg/ $^{\circ}$ K).

T es la temperatura absoluta ($^{\circ}$ K)

M es la masa del ión (g).

sustituyendo se obtiene :

$$V_p = 1.875 \times 10^{-8} (T/M)^{1/2}$$

Sustituyendo V_p en la expresión de la densidad se tiene:

$$n_p = 1.33 \times 10^{27} (M/T)^{1/2} (i_p/S) \dots \dots \dots (6.3)$$

Para nuestro caso particular se tiene :

$$S = 0.25 \text{ cm}^2 \text{ (ver capítulo V).}$$

M es la masa del argón (6.6326×10^{-23} g)

$$i_1 = 11.1 \times 10^{-6} \text{ A (fig. 6.3).}$$

T es la temperatura de los iones positivos. Se supone que la temperatura de los iones es igual a la temperatura del gas, lo cual nos permite considerar que la temperatura de los iones es muy pequeña respecto a la de los electrones.

Considerando los cambios observados en

la pared del tubo de descargas podemos suponer que:

$$T = 350 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

Lo que se puede justificar al observar que la variación de la densidad con respecto a la temperatura es prácticamente despreciable.

Sustituyendo valores en la expresión 6.3 se tiene :

$$n_p = 2.584 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

CONCLUSIONES.

En el capítulo III de esta tesis se establece un plan de trabajo para la integración de un Laboratorio de Química de Plasmas, así como también el inicio de las actividades para lograr su realización dentro de la División de Estudios de Posgrado, en el área de Química Nuclear en la Facultad de Química de la U.N.A.M... En el capítulo V se presenta el diseño del sistema generador de plasma que se construyó en el Laboratorio de Física de Plasmas del I.N.I.N.. En el capítulo VI se presentan los resultados de los experimentos realizados en la generación y diagnóstico del plasma. Es en el área del diagnóstico donde este trabajo contribuye con la implementación de métodos de diagnóstico de plasmas, que serán de vital importancia en las actividades de investigación en el Laboratorio de Química de Plasmas, que es el proyecto que se expone en este trabajo. Con esto se demuestra que con pocos recursos económicos es posible construir y operar una primera instalación para la generación y diagnóstico de plasma de baja temperatura. Se estima un costo aproximado, en noviembre de 1989, de \$6,000,000 M/N considerando el equipo existente en esta Facultad.

La gran cantidad de fenómenos que ocurren en el interior de un plasma lo hacen ser un tema de estudio de gran versatilidad, ya sea en el área de docencia, por la secuencia teórica que se

desarrolla durante su estudio (teoría cinética de los gases, Termodinámica, Fenómenos de transporte , Física Nuclear , Química de Radiaciones, etc.) o bién en el área de investigación, por la gran cantidad de aplicaciones que se pueden generar (espectroscopia de plasmas, recubrimiento de metales, soldadura y corte de metales....). Por lo tanto, en la medida en que se desarrolle, la Química de Plasmas, podrá convertirse en una de las materias importantes dentro de los planes de estudio tanto a nivel de licenciatura como a nivel de posgrado dentro de ésta facultad.

BIBLIOGRAFIA.

1.-PLASMA CHEMISTRY IN ELECTRICAL DISCHARGES.

F.K.McTAGGART

ELSEVIER PUBLISHING CO., 1967.

2.-INTRODUCTION TO PLASMA PHYSICS.

F.F.CHEN.

PLENUM PRESS NEW YORK, 1974

3.-INTRODUCTION TO PLASMA THEORY.

D.W.NICHOLSON

JOHN WILEY & SONS., 1983

4.-GASEOUS CONDUCTORS:THEORY & ENGINEERING APPLICATION.

J.D.COBINE

DOVER PUBLICATIONS INC. NEW YORK, 1957

5.-QUIMICA INORGANICA AVANZADA.

F,A,COTTON & WILKINSON

ED.LIMUSA , 1974

6.-HIGH PRESSURE PLASMAS AND THEIR APPLICATONS

TO CERAMIC TECHNOLOGY

VOL. 107 , 1983

7.-STATE OF THE ART OF PLASMA CHEMICAL SYNTESIS OF HOMOGENEOUS

AND HETEROGENEOUS PRODUCTS.

PURE & APPL.CHEM.,VOL.52,1980 pp. 1669-1705.

8.-ECONOMICS AND TECHNOLOGY OF CHEMICAL PROCESSING WITH
ELECTRIC-FIELD PLASMAS.

P.H.DUNDAS & M.L.THORPE.

CHEMICAL ENGINEERING/JUNE 30,1969 pp.123-128.

9.-TRENDS IN HIGH-TEMPERATURE CHEMICAL PROCESSING.

W.M.GOLDBERG.

CHEMICAL ENGINEERING/MARCH 14,1966 pp.173-178.

10.-CHEMICAL AND CATALYTIC REACTION ENGINEERING.

J.J. CARBERRY.

Mc.GRAW HILL,1976.

11.-PLASMA DIAGNOSTICS.

Ed.by W.LOCHTE /HOLTGREVEN.

NORTH HOLLAND PUBLISHING Co. , 1968.

12.-PLASMA DIAGNOSTICS TECHNIQUES.

R.H.HUDDLESTONE & S.L.LEONARD

ACADEMIC PRESS,1965.

13.-PLASMA APPLICATION IN METAL PROCESSING.

C.W.CHANG & J.SZEKELY.

JOURNAL OF METAL/FEB.,1982 pp.57-64.

14.-FISICA CUANTICA DE ATOMOS, MOLECULAS, SOLIDOS, NUCLEOS
Y PARTICULAS.

R.EISBERG & R.RESNICK.

Ed.LIMUSA,1986.

15.-PROYECTO DEL PLAN DE DESARROLLO A CINCO AÑOS (1989-1993).

FACULTAD DE QUIMICA/ENERO 1989 U.N.A.M.

16.-INFORME DE ACTIVIDADES (1986-1987).

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

17.-INFORME DE ACTIVIDADES 1988.

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

18.-LA QUIMICA DE PLASMAS.

J.LARTIGUE G.

GACETA U.N.A.M., 18 DIC.1988.

19.-ELECTRON-TUBE CIRCUITS.

S.SEALLY.

Mc.GRAW HILL Co.Inc. ,1950.

20.-PROBE METHODS IN PLASMA RESEARCH.

Y.M.KAGAN & V.I.PEREL.

SOVIET PHYSICS USPEKHI/MAY-JUNE 1964 pp.767-793.

21.-ELEMENTARY REACTIONS AND THE INTERPRETATION OF

MEASUREMENTS OF CHEMICALLY REACTIN NON L.T.E.

PLASMAS.

H.W.DRAWING.

PURE & APPL. CHEM. Vol. 48, 1976 pp. 133-153 .