



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-13029-PRE/8306**

**CARACTERIZAÇÃO DE TOCHAS DE PLASMA UTILIZADA  
PARA CRESCIMENTO DE FILMES SUPERDUROS**

Ubirajara Oliveira de Sá\*

\*Bolsista EEI

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE), orientado pela  
Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

## CARACTERIZAÇÃO DE TOCHAS DE PLASMA UTILIZADA PARA CRESCIMENTO DE FILMES SUPERDUROS

### RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Ubirajara Oliveira de Sá  
Escola de Engenharia Industrial de São Jose dos Campos,  
(Bolsista PIBIC/CNPq).  
E-mail: ubirajaradesa@yahoo.com.br

Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto  
LAP/CTE/INPE  
(Orientadora)  
E-mail: patricia@palsma.inpe.br

Junho de 2005

*A minha família  
E a todos os meus amigos*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas pessoas que me apoiaram neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento científico e tecnológico – CNPq, pela oportunidade de participar como bolsista do projeto de iniciação científica.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

À orientadora Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto por compartilhar conhecimentos, pela orientação e apoio na realização do trabalho.

A minha família por acreditarem na minha decisão.

## RESUMO

Este trabalho iniciado em agosto de 2004 tem como objetivo montar um equipamento de tocha de plasma para sintetização de filmes super duros. Para isto foi necessário o estudo de aplicações a vácuo e propriedades de plasmas, tais como: temperatura de elétrons e íons, densidade, características elétricas, curva tensão em função de corrente e os métodos de caracterização por meio de sondas eletrostáticas.

Durante o trabalho foi feita a montagem de um sistema de vácuo que estava desativado há vários anos e em seguida as bombas de vácuo foram acionadas para se obter a curva de variação da pressão em função do tempo para este sistema. Hoje o aparato experimental está montado e pronto para operar.

Para o próximo período serão realizadas caracterizações elétricas da tocha de plasma, bem como a determinação dos parâmetros de plasma, com isso será possível determinar a configuração ótima para os eletrodos, e projeto de um novo canhão.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos do trabalho .....	1
CAPÍTULO 2 – VÁCUO .....	3
2.1 Medidas de pressão .....	4
2.2 Caracterização do vácuo .....	4
CAPÍTULO 3 – APARATO EXPERIMENTAL .....	7
3.1 Sistema de vácuo.....	7
3.2 Sistema elétrico.....	9
CAPÍTULO 4 – PLASMA.....	11
4.1 Plasma .....	11
4.2 Caracterização do plasma .....	14
CAPÍTULO 5 – FILMES FINOS .....	17
5.1 Filmes finos.....	17
5.2 Técnicas de fabricação .....	17
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	19
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	21
LISTA DE FIGURAS	
Figura 2.1: Barômetro de Torricelli.....	3
Figura 3.1: (a) câmara de vácuo, (b) bombas mecânica e roots, (c) cilindros de gases.....	7
Figura 3.2: Curva da pressão em função do tempo de bombeamento .....	8
Figura 3.3: (a) quadro dos controladores de fluxo, (b) rack com os mostradores e fontes.....	9
Figura 3.4: Fonte principal.....	10
Figura 3.5: Circuito elétrico para teste da fonte principal .....	10
Figura 4.1: curva característica da sonda dupla .....	14
Figura 4.2: circuito elétrico da sonda dupla.....	15
LISTA DE TABELAS	
Tabela 2.1: Conversão de unidades de pressão.....	4
Tabela 2.2- Parâmetros comparativos para diferentes qualidades de vácuo.....	5

## Capítulo 1

### INTRODUÇÃO

Desde o século passado, tem sido feito pesquisas sobre descargas elétricas em gases. Nas últimas décadas essas pesquisas se intensificaram e ultimamente o interesse maior prende-se as descobertas de inúmeras aplicações tecnológicas dos plasmas, parcialmente ionizados, os quais, são produzidos por descargas em gases atômicos, moleculares ou misturas gasosas<sup>6</sup>.

Os plasmas podem ser utilizados na fabricação de filmes finos, semicondutores, sintetização de materiais, soldas, cortes, iluminação, polimerização, revestimentos anticorrosivos por plasma “spray”, endurecimento de ferramentas de corte, produção de aços e ligas especiais, “etching” para fabricação de dispositivos eletrônicos, secadores industriais, queima de lixo, reciclagem de metais, separação de isótopos, motores iônicos, comunicação usando plasma geofísico, produção de materiais bio-compatíveis para aplicações médicas e farmacêuticas e outras.

A propriedade importante dos plasmas é a alta densidade de energia, podendo ativar e promover reações químicas, assim como produzir espécies ativas energéticas como: partículas carregadas (elétrons, íons, radicais livres); espécies neutras de altas energias; átomos excitados; átomos reativos (oxigênio, flúor, nitrogênio, etc); fragmentos moleculares (monômeros) e fótons: ultravioletas e visíveis.

Na área de materiais um outro exemplo seria a implantação iônica, onde íons podem penetrar, neutralizar e ser incorporados na superfície de um material alvo. A implantação iônica tem sido aplicadas a metais, ligas, semicondutores, isolantes, cerâmicas e polímeros, como conseqüência altera a estrutura cristalográfica das superfícies alterando as propriedades do material, tais como: dureza, resistividade, propriedades dielétricas, resistência à: corrosão, fadiga, fricção, oxidação e outras.

#### 1.1 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é montar um equipamento de tocha de plasma para sintetização de filmes super duros. Para isto foi necessário o estudo de aplicações a vácuo e propriedades de plasmas, tais como: temperatura de elétrons e íons, densidade, características elétricas, curva tensão em função de corrente e os métodos de caracterização por meio de sondas eletrostáticas.





## Capítulo 2

### VÁCUO

O termo vácuo significa teoricamente o espaço totalmente desprovido de matéria<sup>5,9</sup>, já o dicionário<sup>1</sup> define vácuo como um lugar onde não contem nada. Vácuo seria o perfeito vazio. A pergunta é: seria possível o vazio absoluto? Um lugar completamente desprovido de matéria? Vamos supor uma garrafa cheia de água. À medida que a água sai o espaço dentro da garrafa é ocupado pelo ar. Poderíamos pensar em retirar o ar e podemos fazê-lo, mas nunca de modo completo. Não há equipamento capaz de reduzir a matéria, de certo volume, até zero. Ou seja, não é possível obter vácuo perfeito: vácuo absoluto. A idéia de um vácuo (perfeito), produzido por técnicas existentes é, aparentemente, uma idealização.

Foi somente no século XVII com a intensificação da pesquisa experimental como auxiliar do raciocínio científico que dois problemas começaram a serem devidamente equacionados: a natureza do ar e a possibilidade de se produzir uma região do espaço sem ar ou, pelo menos, com uma quantidade muito pequena de ar. Podemos identificar aí o real início da tecnologia do vácuo<sup>7</sup>.

Na Itália por volta de 1640, Galileu teria sido convidado a considerar um fato muito interessante: as bombas, que eram utilizadas para elevar a água em reservatórios, não eram capazes de elevar essa água a alturas maiores do que 10,3m. Para melhor compreender esse fato Galileu pesou dois balões de vidro: um com ar e outro que fora aquecido reduzindo a quantidade de ar no seu interior e notou que seus pesos eram diferentes: ar tinha peso. Galileu não chegou a desenvolver um trabalho mais amplo nesse terreno e a sua conclusão era de que a coluna de água acabava por romper-se por seu próprio peso.

Essas pesquisas foram concluídas de modo brilhante por um aluno de Galileu, Evangelista Torricelli, que interpretou o fenômeno como relacionado com o “peso do ar” ou mais especificamente com a pressão atmosférica capaz de equilibrar uma coluna de 10,3m de água. Os trabalhos de Torricelli levaram-no a estabelecer uma técnica metrológica para a medição da pressão atmosférica, construindo o primeiro barômetro, figura 2.1. Mais tarde verificou-se que utilizando mercúrio no lugar da água a coluna era de 76 cm. Observou-se que a razão entre as alturas da coluna de água e de mercúrio era justamente a razão entre a densidade destes dois materiais. O mercúrio tem uma densidade relativa à água de 13,6 e, realmente,  $10,3\text{m} \div 0,76\text{m} = 13,6$ .

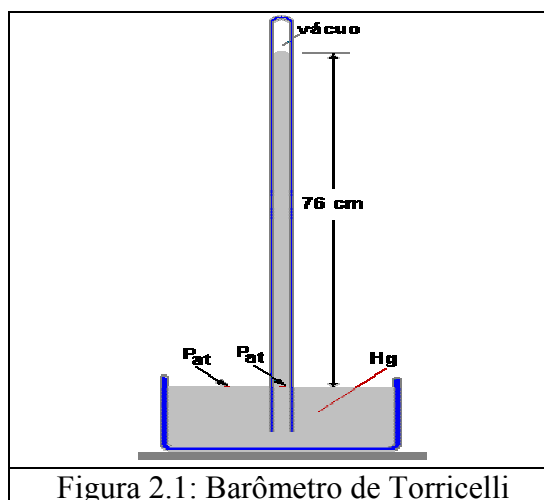


Figura 2.1: Barômetro de Torricelli

É interessante perceber que a experiência de Torricelli, com o seu barômetro foi uma das primeiras técnicas para produzir vácuo artificialmente. Nesse ponto podemos

salientar que a tecnologia de vácuo não se trata de produzir um vácuo absoluto, mas sim de reduzir à pressão a um valor menor que o da pressão atmosférica.

## 2.1 Medidas de Pressão

A pressão é definida como sendo a força exercida por unidade de área. No caso de um gás a pressão é produzida pelo choque das moléculas do ar com as paredes do recipiente. A pressão depende do número de moléculas por unidade de volume e da agitação térmica dessas moléculas. Quanto maior a temperatura, maior é a agitação das moléculas e maior é o número de choques das moléculas com as paredes do recipiente. A unidade SI de pressão é o Pascal, definido como sendo a pressão correspondente a um Newton por metro quadrado que é denominada Pascal (1 Pa) em homenagem ao físico Pascal. Historicamente, os físicos e engenheiros se acostumaram com outras unidades, e que ainda, são muito utilizadas. Uma delas é a altura de coluna de mercúrio em um barômetro cuja origem remota ao tempo de Torricelli. Mais tarde com o advento do Sistema Métrico Decimal a unidade foi definida como: um milímetro de mercúrio (mmHG) que às vezes é denominado um Torricelli (1 Torr) em homenagem a Torricelli. Outras unidades em uso são a atmosfera e o bar.

Tabela 2.1: Conversão de unidades de pressão

1 Torr	1/760 atmosfera (atm) 133 pascal (Pa) 1 mm Hg 1,33 mbar
--------	--

## 2.2 Caracterização do Vácuo

Um dos problemas enfrentados por quem deseja fazer vácuo é a vedação que deve ser muito boa. Por mais eficiente que seja o sistema de juntas e solda sempre há pequenos vazamentos que comprometem o vácuo final, ou seja, a pressão atinge a um valor mínimo que não pode ser mais reduzida. A tecnologia do vácuo progrediu muito nos últimos anos com novos tipos de bombas e novos materiais a serem utilizados como vedantes, hoje é possível atingir pressões da ordem de  $10^{-12}$  Torr nos melhores sistemas. Nem sempre, porém é necessário produzir o melhor vácuo possível, e cada processo exige um vácuo diferente.

Para se especificar adequadamente o sistema de vácuo é necessário o estudo das propriedades dos gases a baixa pressão, cujos fundamentos foram estabelecidos nos meados do século XIX, por James Clerk Maxwell, na teoria Cinética dos Gases. Essa teoria se baseia na aplicação das leis da mecânica às moléculas em seu movimento e na sua interação com as paredes do recipiente do gás<sup>7</sup>.

Na Teoria Cinética dos Gases os parâmetros mais importantes são: a quantidade de moléculas por unidade de volume, a temperatura, a velocidade média e a distância média que as moléculas percorrem sem colidir umas com as outras (caminho livre médio). A equação que relaciona os vários parâmetros depende da lei geral dos gases ideais:

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

Onde P é a pressão, V o volume, n o número de mols, R a constante universal dos gases que vale 8,3144 J/Kmol e T a temperatura absoluta.

Outra equação importante é a equação de distribuição de velocidades da estatística de Maxwell-Boltzmann:

$$N(v) = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.2)$$

Onde  $N(v) dv$  representa o número de moléculas cujas velocidades estão entre  $v$  e  $v+dv$ ,  $m$  a massa de cada molécula,  $v$  a velocidade e  $k_B$  a constante de Boltzmann que vale  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K. Dessas relações obtém-se que a energia cinética média das moléculas<sup>8</sup> vale  $3/2 k_B T$ . As equações apresentadas correspondem aos chamados gases perfeitos e valem muito bem no caso dos sistemas de vácuo onde a pressão e a massa específica são reduzidas.

Por mais eficiente que seja o sistema, sempre existem moléculas de gás no recipiente. A quantidade de moléculas restantes, por unidade de volume, pode ser utilizada para caracterizar o vácuo. À medida que o vácuo se torna mais perfeito, isto é, quanto menor a pressão, menor o número de moléculas por unidade de volume. As colisões entre duas moléculas são caracterizadas pela distância média que as moléculas percorrem entre duas colisões sucessivas, e que é denominada como “caminho livre médio”,  $\lambda$ .

Na pressão atmosférica normal existem cerca de  $2 \times 10^{19}$  moléculas/cm<sup>3</sup>, porem se a pressão for aproximadamente um milionésimo da pressão atmosférica o número de moléculas será  $3 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>3</sup>, que ainda é grande.

O caminho livre médio é a principal referência para os pesquisadores que precisam utilizar o vácuo em seus trabalhos porque, muitas vezes, a presença do ar pode representar um empecilho para o movimento de outras partículas em que o cientista esta interessado. É o caso, por exemplo, de um tubo de televisão (“tubo de raios catódicos”) onde elétrons emitidos da parte de trás do tubo devem chegar até a tela. Se a pressão não for muito baixa, os elétrons não conseguem atingir diretamente a tela para formar a imagem devido à alta probabilidade de colisões com as moléculas presentes. Por isso é preciso reduzir a pressão de modo que o caminho livre médio seja muito maior do que o tamanho do tubo de imagens do televisor e assim os elétrons possam chegar sem problemas à tela. A tabela 2.2 mostra a relação entre a pressão e os parâmetros mencionados.

Tabela 2.2- Parâmetros comparativos para diferentes qualidades de vácuo

	Pressão atmosférica	Baixo vácuo	Médio vácuo	Alto vácuo	Ultra-alto vácuo
Pressão (Torr)	760	$10^{-3}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$
Número de moléculas/cm <sup>3</sup>	$2 \times 10^{19}$	$3 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^8$	$3 \times 10^7$
Número de moléculas por segundo que bombardeiam as paredes	$3 \times 10^{23}$	$4 \times 10^{17}$	$4 \times 10^{14}$	$4 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{11}$
Caminho livre médio entre as colisões (cm)	$6,5 \times 10^{-6}$	5	500	$5 \times 10^5$	$5 \times 10^6$

É necessário conhecer o funcionamento das bombas utilizadas para atingir a pressão exigida, saber medir a pressão com bastante segurança e conhecer os materiais necessários para suportar os efeitos externos e os materiais necessários para vedar os recipientes a fim de que o ar externo não penetre. Os medidores de alto vácuo são altamente sofisticados, com sistemas que tornam o gás residual condutor de

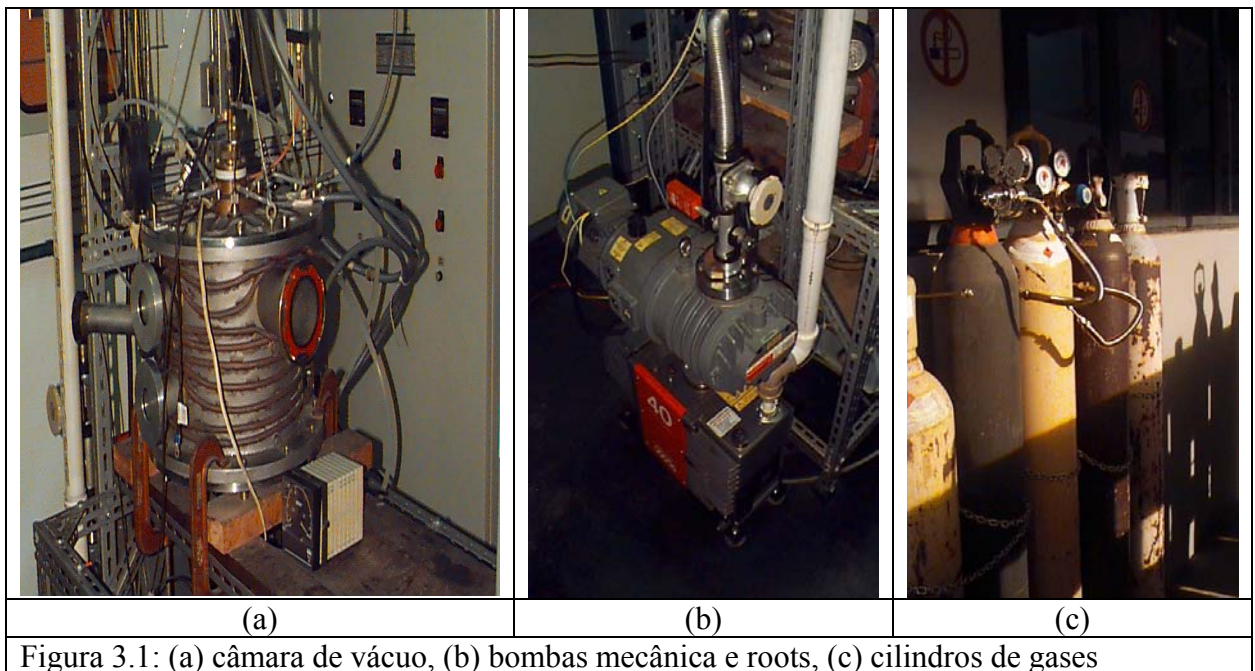
eletricidade, e assim, a pressão pode ser medida pelas pequenas corrente elétrica entre os dois eletrodos colocados dentro do volume que se quer estudar.

## Capítulo 3

### APARATO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é composto de uma câmara, de aço inoxidável e envolvidas com serpentinas para refrigeração a água, contendo vários flanges para instalação de visores e diagnósticos, como, por exemplo, sondas eletrostáticas, conforme mostra a figura 3.1(a), de diâmetro 0,32m e altura 0,45m, uma bomba mecânica, modelo E2M40 da Edwards, com velocidade de bombeamento  $50\text{m}^3/\text{h}$ , uma bomba “roots”, modelo EH250 da Edwards, com velocidade de bombeamento  $240\text{m}^3/\text{h}$ , figura 3.1(b), três medidores de vácuo, um painel controlador de fluxo de gás e cilindros de gases localizados na parte externa do laboratório por medida de segurança, figura 3.1(c). A linha de entrada de gases no sistema, também, é de aço inoxidável, enquanto que a linha de exaustão das bombas é de PVC, para fora do laboratório e com saída a cima do telhado do prédio, medidas estas de segurança devido a natureza dos gases utilizados para o crescimento de filmes superduros. Na figura 3.1(b) é possível ver a linha de exaustão das bombas. As linhas de entrada de gases e de exaustão das bombas foram finalizadas durante o período de vigência desta bolsa.



Equipamentos para crescimento de filmes precisam ser limpos periodicamente para garantir o vácuo mínimo necessário, bem como eliminar fontes de impurezas. A limpeza da câmara de vácuo, canhão e na tubulação de gás foi feita utilizando álcool etílico. Sua vedação é feita por meio de “O’ring” de borracha lubrificada com graxa de silicone.

As bombas são ligadas em série, sendo que no início do funcionamento a válvula (figura 3.1(b)) entre a bomba “roots” e a câmara de vácuo permanece fechada e apenas a bomba mecânica é ligada. Assim que o vácuo estabiliza a válvula é aberta e também é feito vácuo dentro da câmara, após atingir uma pressão inferior a  $10^{-1}$  mbar, a bomba “roots” é acionada para aumentar a velocidade de bombeamento, pois durante a operação da tocha de plasma deve-se remover altos fluxos de gases, aproximadamente

20 l/min. A figura 3.2 mostra a variação da pressão na linha de vácuo (■), dentro da câmara (◆) e no canhão (▲) em função do tempo, mostrando inclusive o instante de abertura da válvula e o momento em que a bomba “roots” entrou em operação. Nesta figura é possível observar que a pressão lida pelo “strain gauge” rapidamente atinge o fundo de escala do medidor, e que 12 minutos após a abertura da válvula de comunicação entre as bombas e a câmara, o medidor de membrana capacitiva também atinge o seu fundo de escala, e que o tempo para se obter o vácuo é de aproximadamente 30 minutos. Durante os testes com o sistema de vácuo, vários pontos de vazamento foram observados e alguns deles de difícil solução, sendo que a figura 3.2 representa a condição ótima de vácuo obtido durante os testes.

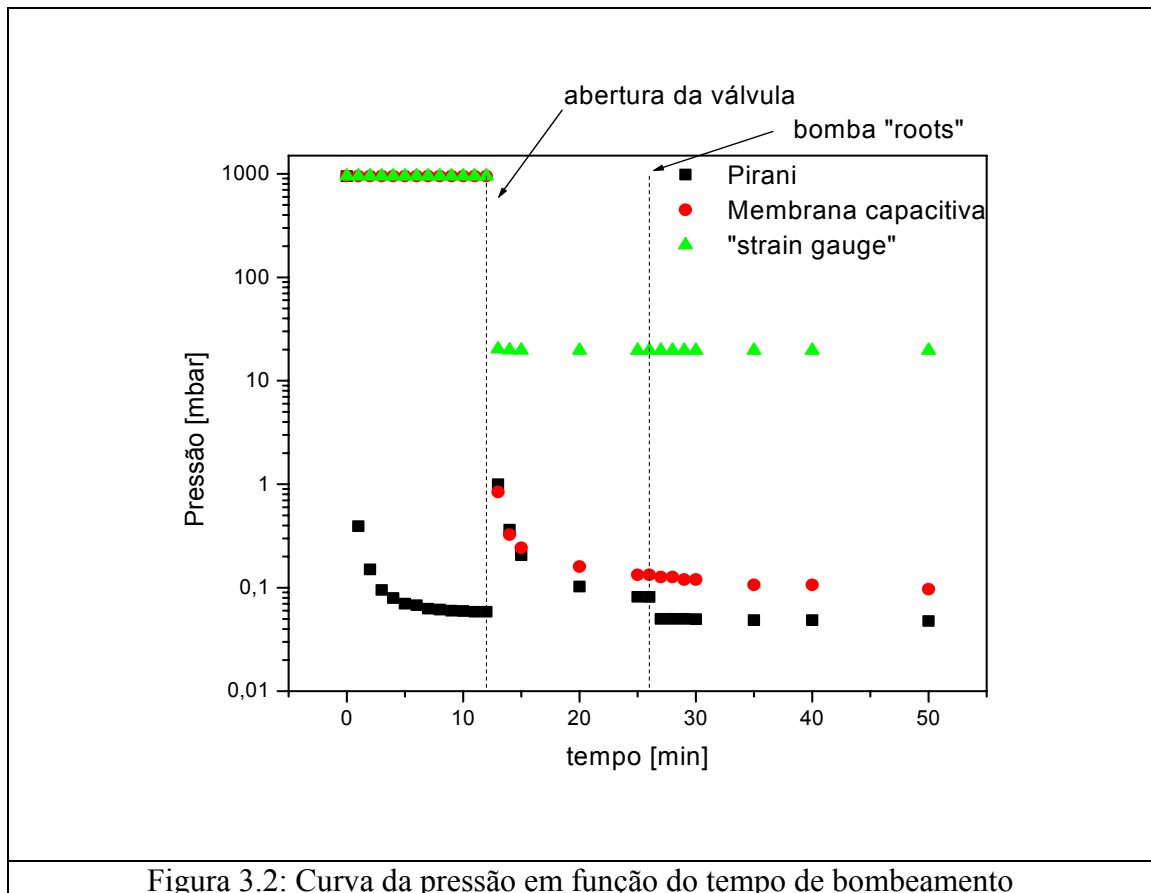


Figura 3.2: Curva da pressão em função do tempo de bombeamento

A monitoramento da pressão do sistema é realizada por meio de três medidores de vácuo da Edwards, instalados em posições diferentes. Um medidor do tipo Pirani, modelo 501 para faixa de pressão entre a *atmosférica* até  $10^{-3}$  mbar está localizado na linha de vácuo, um medidor tipo membrana capacitiva, modelo 600, para faixa de pressão entre 200 até 0,1mbar localizado na câmara de vácuo e um medidor tipo “strain gauge”, para faixa de pressão entre 2000 até 1 mbar instalado diretamente na câmara de descarga, ou canhão. Os medidores de vácuo estão conectados ao mostrador, modelo AGC com capacidade de até seis cabeças censorsas. Devido a importância na medida precisa da pressão na câmara de vácuo e câmara de descarga, região de alta pressão, tornou-se necessário a utilização de diferentes medidores de vácuo para faixas de pressão diferentes. Durante o crescimento de filmes a pressão dentro da câmara de vácuo é mantida na faixa de 50-150mbar, enquanto que a pressão na câmara de descarga pode ser superior a 1atm.

O controle de fluxo de gás admitido no canhão (câmara de descarga) e/ou câmara de vácuo é composto por quatro controladores de fluxo de massa da Edwards,



modelo 825 com um mostrador para até cinco canais. Os controladores estão instalados dentro de um painel conforme figura 3.3(a). Os medidores de fluxos de massa estão calibrados para funcionamento em argônio e para diferentes faixas de fluxos, uma vez que cada tipo de gás utilizado para o crescimento de filmes superduros são completamente diferentes, variando desde 50sccm até 20slm. A correta medida de fluxo é obtida empregando valores de correção entre os gases de interesse e o argônio.

Os mostradores de vácuo e de fluxo de gás, bem como, osciloscópio, sistema de segurança para ligar as bombas mecânicas e “roots” e fontes de potencia para medidas de sondas e descargas auxiliares estão instaladas num rack próximo ao experimento, conforme figura 3.3(b).

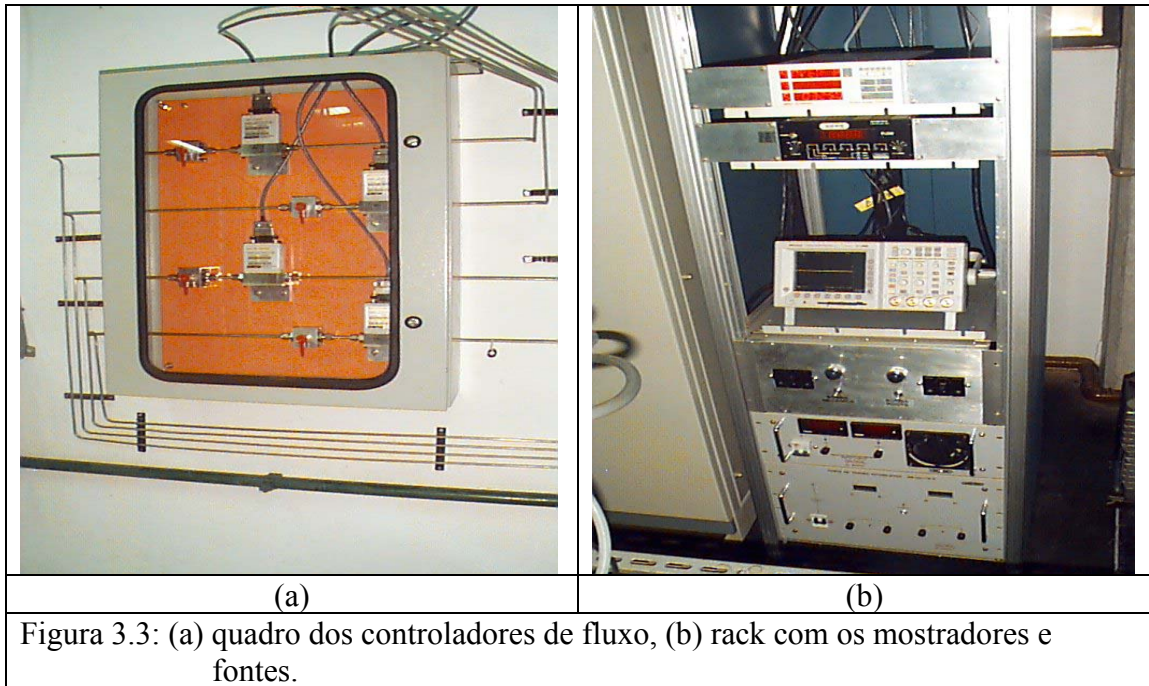


Figura 3.3: (a) quadro dos controladores de fluxo, (b) rack com os mostradores e fontes.

### 3.2 Sistema Elétrico

Para a operação da tocha de plasma existem três fontes de potencia, a principal delas, é uma fonte de corrente continua da Faraday, construída especialmente para esta finalidade que admite tensão variável até 1000V e correntes até 100A, mostrada na figura 3.4, Além desta fonte principal existem outras duas, da Tectrol, que podem ser utilizadas para a caracterização do plasma via sondas eletrostáticas e para produção de descargas auxiliares. (figura 3.3(b)).

A fonte da Faraday consiste de um retificador de corrente, que pode ter um fator de “ripple” muito grande, sendo este critico para a operação e estabilidade da descarga.

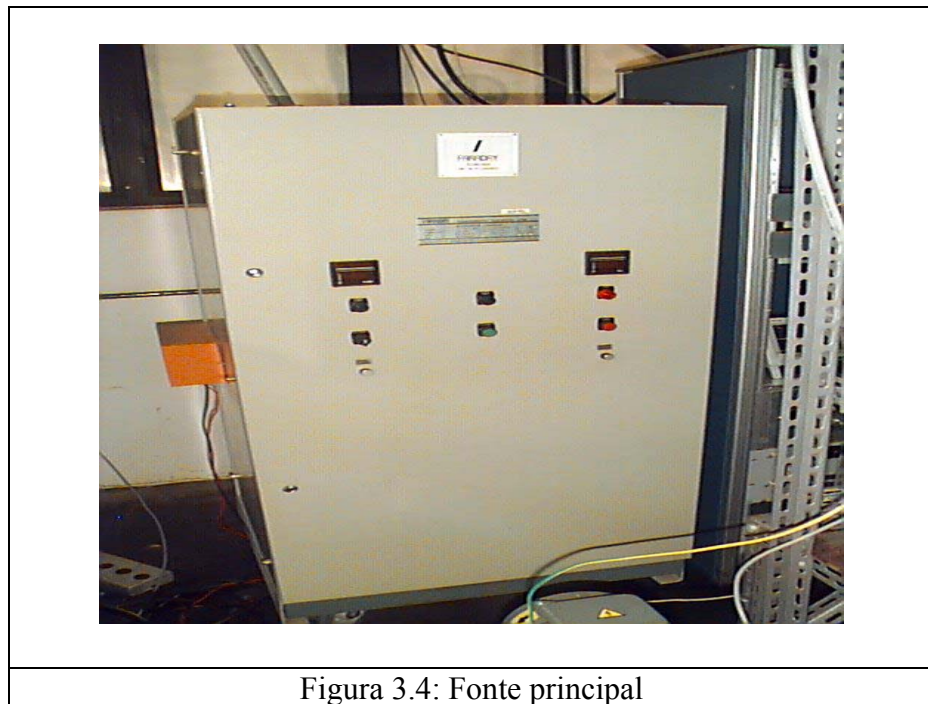


Figura 3.4: Fonte principal

Devido a este fato a fonte foi testada de duas formas: em primeiro lugar ligou-se a fonte diretamente a uma carga de resistência de potencia, tipo resistência de chuveiro de  $32\Omega$  imersa em água, e a tensão sobre a resistência foi coletada pelo osciloscópio, onde foi medido um fator de ripple de 5%. Como este fator de “ripple” é considerado elevado para esta aplicação, foi montado um filtro RLC, conforme figura 3.5, e a tensão sobre a resistência foi novamente coletada pelo osciloscópio e o fator de ripple medido foi inferior a 0,25%, portanto ficou decidida a utilização do filtro na linha da descarga. Nestes testes também foi verificada, a leitura de tensão e corrente, via osciloscópio, para confirmar a precisão na leitura dos mostradores da fonte.

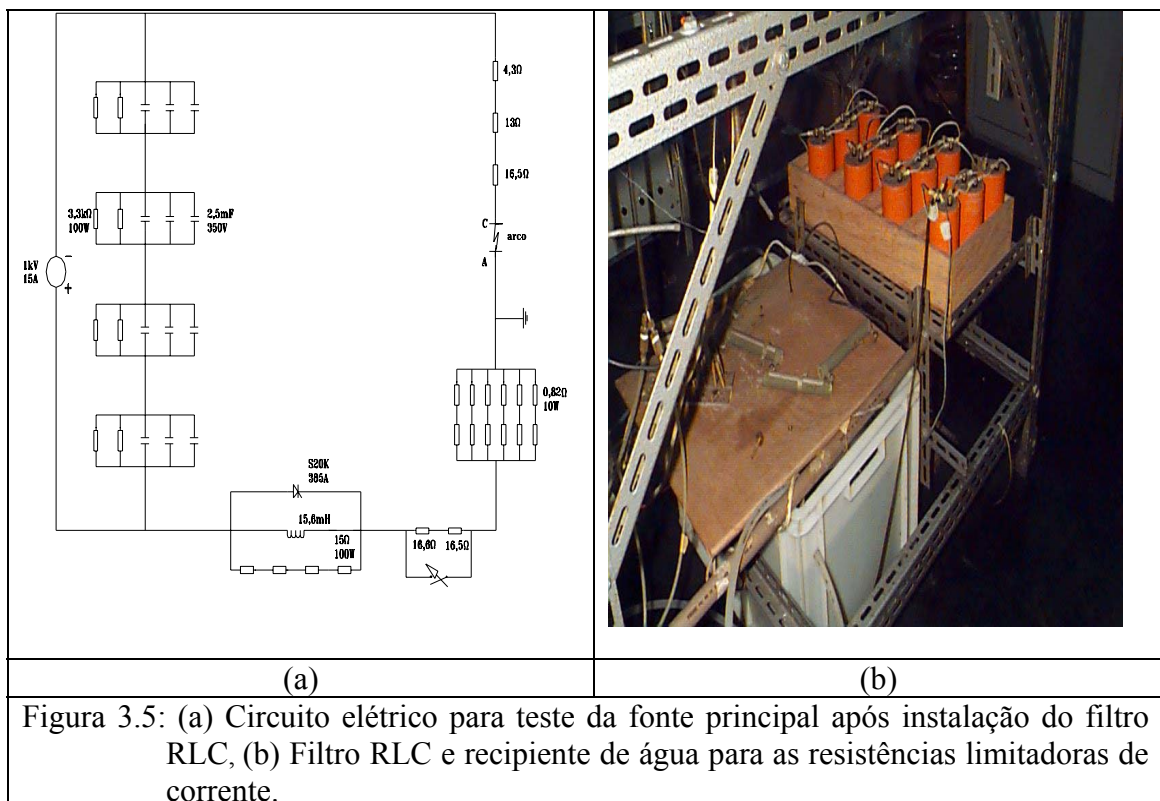


Figura 3.5: (a) Circuito elétrico para teste da fonte principal após instalação do filtro RLC, (b) Filtro RLC e recipiente de água para as resistências limitadoras de corrente.



As fontes da Tectrol também foram testadas para confirma a precisão na leitura dos mostradores e principalmente porque estas fontes são novas e nunca foram utilizadas.



## Capítulo 4

### Plasma

O termo “plasma” foi usado pela primeira vez por Irving Langmuir em (1926) para descrever a região interna de uma descarga elétrica. Mais tarde, a definição foi estendida para definir o estado da matéria onde átomos e/ou moléculas estão parcialmente ou totalmente ionizados, sendo que as cargas apresentam um comportamento coletivo devido às interações coulumbianas. O grau de ionização do plasma pode variar muito, dependendo da forma de obtenção bem como de sua aplicabilidade<sup>6</sup>.

Na ausência de perturbações externas a quase neutralidade macroscópica é característica fundamental do conceito plasma. Isto significa que num volume grande para conter muitas partículas, e, pequeno comparado com o comprimento característico do plasma, a carga elétrica líquida é nula, ou seja:

$$n_e + \sum_i n_i = 0 \quad (4.1)$$

onde  $n_e$  é a densidade de elétrons e  $n_i$  a densidade de íons positivos

Os plasmas podem diferir em muitos aspectos, e com base neles é que os classificamos, como por exemplo: temperatura de elétrons e íons, densidade de elétrons e íons, comprimento de Debye, etc. Um outro fato importante na descrição de um plasma é a presença de campos elétricos e/ou magnéticos.

Atualmente, consideram-se também os plasmas no estado sólido, onde os íons são fixos e os elétrons têm certa mobilidade, ou então no estado líquido, a exemplo de uma solução salina, na qual os íons positivos e negativos movem-se separadamente. Entretanto, a maioria dos plasmas estudados é do tipo gás ionizado produzidos por descargas elétricas em gases a baixa pressão.

O plasma blindava externa e internamente os campos eletrostáticos gerados. Considerando-se uma partícula do plasma, por exemplo, um íon positivo, o campo elétrico radial induz uma separação de cargas na vizinhança do mesmo, o que conduz à atração dos elétrons e a repulsão dos íons positivos. Esta separação de cargas gera um potencial  $V$  simétrico em torno do íon positivo, cujo valor é função da distância medida a partir do íon.

A concentração de íons positivos,  $n^+$ , e elétrons,  $n^-$ , é obtida pela função distribuição de Boltzmann:

$$n^+ = n_p e^{\frac{-eV}{k_B T}} \quad (4.2)$$

$$n^- = n_p e^{\frac{eV}{k_B T}} \quad (4.3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura, suposta como sendo a mesma para elétrons e íons,  $V$  o potencial elétrico,  $n_p$  é a concentração de partículas carregadas no plasma, que deve ser a mesma para partículas positivas e negativas do gás, para satisfazer a condição de neutralidade macroscópica,  $e$  a carga do elétron.

Supondo-se que a energia potencial de separação de cargas é muito menor que a energia térmica, isto é:

$$eV \ll k_B T \quad (4.4)$$

Então pode-se escrever (4.2) e (4.3) da seguinte forma:

$$n^+ = n_p \left( 1 - \frac{eV}{k_B T} \right) \quad (4.5)$$

$$n^- = n_p \left( 1 + \frac{eV}{k_B T} \right) \quad (4.6)$$

Um parâmetro físico importante para a descrição do plasma é o comprimento de Debye. Da equação de Poisson, tem-se:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (4.7)$$

onde  $\rho$  é a densidade de carga e  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do meio.

Como tem-se simetria esférica a partir do centro do íon positivo, pode-se usar coordenadas esféricas. Portanto, a equação (4.7) é reescrita como:

$$\frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} + \frac{2\partial V(r)}{r\partial r} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (4.8)$$

Considerando-se somente uma espécie de íons, tem-se:

$$\rho = e(n^+ - n^-) \quad (4.9)$$

Substituindo as equações (4.5) e (4.6) na equação (4.9):

$$\rho = 2n_p \frac{eV}{kT} \quad (4.10)$$

Substituindo (4.10) em (4.8) tem-se:

$$\frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} + \frac{2\partial V(r)}{r\partial r} = 2n_p \frac{eV}{\epsilon_0 kT} \quad (4.11)$$

Resolvendo a equação (4.11) tem-se:

$$V = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \exp \left[ -r \left( \frac{n_p e^2}{\epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.12)$$

Com a condição de  $V = 0$  para  $r \rightarrow \infty$ , e que quando  $r \rightarrow 0$  o potencial se aproxima de  $e/4\pi\epsilon_0 r$ , que é o potencial de uma carga puntiforme não blindada. Define-se o comprimento de Debye  $\lambda_d$ , como:

$$\lambda_d = \left( \frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

Tem-se:

$$V = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_d}\right) \quad (4.14)$$

O comprimento de Debye estabelece a distância abaixo da qual, a influência do campo elétrico de uma partícula carregada, é sentida pelas outras partículas do plasma. Na distância acima do valor do comprimento de Debye, ocorre uma blindagem de campos eletrostáticos de uma partícula carregada em relação as demais. O comprimento de Debye, além de ser uma escala de distância, na qual, ocorre blindagem de campos eletrostáticos, também define uma distância acima da qual, as flutuações do potencial elétrico podem aparecer em um plasma. Este potencial é devido a conversão de energia cinética térmica das partículas em energia potencial eletrostática e vice-versa.

Define-se uma esfera de raio  $\lambda_d$ , ou esfera de Debye, onde os campos eletrostáticos originados fora dela, não contribuem significativamente para o campo elétrico existente no seu interior. Conseqüentemente, cada carga do plasma interage somente com cargas que permanecem dentro de sua esfera de Debye.

O número de elétrons  $n_d$ , dentro da esfera de Debye é dado por:

$$n_d = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\varepsilon_0 k T}{n_e^{\frac{1}{3}} e^2} \right) \quad (4.15)$$

Uma das condições para existência do plasma, é que a dimensão física do sistema, L, seja grande comparada com comprimento de Debye, ou:

$$L \gg \lambda_d \quad (4.16)$$

Uma outra condição resulta do efeito de blindagem dentro da esfera de Debye. O número de elétrons no interior da esfera da esfera de Debye é muito grande:

$$n_e \lambda_d^3 \gg 1 \quad (4.17)$$

Existem vários processos de obtenção de um plasma dependendo das características exigidas em cada aplicação, como por exemplo, os plasmas produzidos por descargas elétricas.

Dentro dos tipos de descargas o mais usual é a descarga luminescente ou descarga “glow”. Esta é obtida pela aplicação ao gás de tensões de corrente contínuas, CC, ou correntes alternadas, CA, ou ainda de radio-freqüência, RF, ou microondas, dependendo do material a ser depositado, propriedades desejadas do filme e características do reator. A tensão pode ser aplicada entre eletrodos internos, externos ou em uma bobina colocada ao redor do reator.

## 4.2 Caracterização do Plasma

Em 1926, H. M. Mott-Smith e I. Langmuir desenvolveram um método para caracterização do plasma, e que é um dos mais usado até hoje, a técnica de sonda eletrostática<sup>4</sup>. Com ela é possível a obtenção de medidas de resolução espacial das propriedades de um plasma como a densidade eletrônica, a temperatura eletrônica, o potencial do plasma, o comprimento de Debye, etc.

O método de diagnóstico com sondas eletrostáticas<sup>3</sup>, ou de Langmuir, permite medir as propriedades de um plasma localmente, sendo possível utilizá-las para caracterizar plasma deste o da borda de tokamaks até os plasmas utilizados na indústria em processos de corrosão e deposição.

A sonda eletrostática consiste de um pequeno eletrodo imerso num plasma<sup>10</sup> com a função de coletar fluxos de partículas ionizadas que é conduzido a um circuito externo. A maior parte da corrente coletada pela sonda será de elétrons, pois eles têm massa muito menor que dos íons e, portanto uma mobilidade maior.

Os dados de interesse são obtidos através da curva característica, figura 4.1, corrente coletada em função do potencial da sonda. Para obtenção da curva característica da sonda, faz-se variar, por meio de uma fonte externa, o potencial da sonda em relação ao potencial do eletrodo de referência.

Em muitos casos existem eletrodos em contato com o plasma, os quais podem ser usados como ponto de referência para o potencial aplicado à sonda. Em outros casos este ponto de referência (ânodo, cátodo, ou câmara metálica) não é adequado, então uma sonda dupla deve ser usada. A vantagem da sonda dupla é que a corrente coletada é menor que a corrente coletada por uma sonda simples ocasionando uma menor perturbação do plasma<sup>2</sup>.

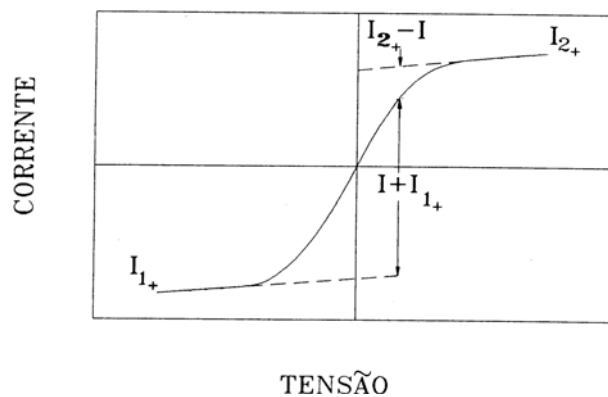


Figura 4.1: curva característica da sonda dupla

A figura 4.2 ilustra esquematicamente o circuito da sonda dupla. Para o caso da sonda dupla, as sondas 1 e 2 com áreas  $A_1$  e  $A_2$ , respectivamente, estão localizadas num plasma com propriedades uniformes. Uma diferença de potencial  $V$  é aplicada entre as sondas, dado por:  $V = V_1 - V_2 > 0$ . Por definição, o fluxo de corrente  $I(V)$  entre 2 e 1 é positivo se  $V$  é positivo.

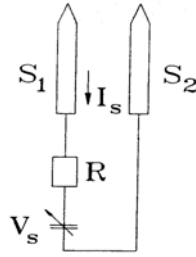


Figura 4.2: circuito elétrico da sonda dupla

A temperatura eletrônica é obtida da relação:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{e}{k_B T} \frac{i_{1+} i_{2+}}{i_{1+} + i_{2+}} \quad (4.18)$$

Os valores de  $i_{1+}$ ,  $i_{2+}$ ,  $V_1$  e  $V_2$  são obtidos diretamente da curva característica da sonda eletrostática dupla (figura 4.1). Uma vez conhecida a temperatura eletrônica, a densidade pode ser determinada usando a seguinte equação:

$$I = \frac{1}{2} n_0 e A_s \sqrt{\frac{KT_e}{m_i}} \quad (4.19)$$

onde  $m_i$  é a massa dos íons e  $A_s$  a área da sonda.





## Capítulo 5

### Filmes Finos

Um filme fino é um material de pequena espessura, que pode estar depositado sobre um substrato<sup>6</sup>, e a definição de “fino” depende da sua aplicação, por exemplo: filmes para aplicações ópticas devem ter a espessura da ordem do comprimento de onda, já filmes para aplicações como camadas protetoras ou decorativas é definida “fina” em relação à espessura do substrato onde esta depositada. Desde a antiguidade estes tipo de filmes vem sendo usado com finalidades decorativas, porem a partir da década de 30 devido ao desenvolvimento de equipamento e materiais de vácuo estes filmes finos começaram a ser produzidos comercialmente para revestimentos ópticos como camadas anti-refletoras e espelhos.

Hoje é possível obter filmes finos de qualquer material (metais, óxidos, sais, materiais orgânicos etc), com espessuras que vão desde camadas atômicas (2 - 4Å) até a faixa de alguns micrômetros e, também, com pureza e outras propriedades de interesse controladas.

As aplicações de filmes finos são bem diversificadas e entre elas podemos citar: películas decorativas como bijuterias, relógios, canetas etc; tratamento de superfícies com a deposição de materiais, por exemplo, de alta dureza em superfícies de ferramentas de corte para aumentar a resistência ao desgaste, ou, então, a deposição de materiais orgânicos para aumentar a resistência ao ataque químico; filmes com finalidades ópticas para preparação de superfície de alta refletividade ou alta transmitância, filtros “passa faixa”, superfície com alto grau de seletividade para células solares, dispositivos para óptica integrada etc. e outras finalidades, como por exemplo, sensores de infra-vermelho, circuitos integrados, etc.

#### 5.1 Técnicas de fabricação

A formação de um filme fino sobre um substrato pode ocorrer por métodos subtrativos ou aditivos baseados em processos físicos e químicos<sup>6</sup>.

Nos processos subtrativos o substrato perde alguns dos constituintes na região próxima a superfície através de ação física ou química. O filme obtido tem uma ótima adesão ao substrato, e muitas vezes tem a composição diferente da do substrato original e tem aplicações em camadas anti-refletoras. Neste processo ocorre a remoção do material por ataque da superfície por uma solução ácida (processo químico), ou pelo bombardeamento de partículas de alta energia (processo físico), modificando assim algumas propriedades dos materiais, como por exemplo, o índice de refração.

Nos métodos aditivos o filme é depositado sobre um substrato de várias formas, e neste caso o número de técnicas existentes é muito grande. As maiorias das técnicas são complexas e necessitam de um equipamento a vácuo.



## Capítulo 6

### Conclusão

A partir destes estudos foi feito o aprendizado teórico sobre os vários assuntos, entre eles tecnologia de vácuo, tecnologia de plasma, técnicas de caracterização de plasma usando sondas eletrostáticas e filmes finos.

O aparato experimental ficou desativado por vários anos e foi remontado durante este último ano, com a conclusão da montagem da linha de entrada de gases de aço inoxidável, linha de exaustão de PVC, montagem das bombas mecânicas e “roots” e teste do sistema de vácuo. Diversos equipamentos foram adquiridos nos últimos dois anos, como medidores de vácuo, controladores de fluxo de massa, osciloscópio e fontes de tensão, e que foram instalados e testados neste período. Devido a estes fatos a parte experimental ficou prejudicada, porém o aprendizado teórico foi enorme.

Hoje o aparato experimental está montado e pronto para operar. Este será acoplado a um microcomputador, já existente, e um programa computacional será criado de modo a fazer a aquisição e análise de dados, possibilitando um controle maior dos parâmetros experimentais durante o crescimento de filmes superduros no equipamento arcjet do LAP.

O programa, a ser desenvolvido, determinará os parâmetros do plasma como temperatura, densidade eletrônica e a curva característica da descarga, utilizando diferentes configurações geométricas de anodo/catodo, de forma rápida e precisa, possibilitando definir a configuração geométrica ótima para crescer os filmes superduros. Paralelamente serão feitos estudos de erosão dos eletrodos, para aumentar a vida média dos mesmos. Este estudo resultará no projeto de um novo canhão, que será confeccionado em materiais nobres, tais como tungstênio toriado para o catodo/anodo e nitreto de boro para isolantes.

A prorrogação da bolsa possibilitará dar continuidade a este trabalho, que se mostrou muito interessante devido à diversidade de assuntos estudados.



## Referências Bibliográficas

1. Aurelho.B.H.F. Novo Dicionário Aurélio, ed. Nova Freitas, 1º Ed, 14ª Impressão, Rio de Janeiro.
2. Barreto P.R.P., Desenvolvimento De Uma Tocha De Plasma De Baixa Potência Para Sintetização De Filmes De Diamantes. Tese de doutorado, ITA, São José dos Campos.
3. E.O. Johnson and L. Malter, A Floating Double Probe For Measurements in Gas Discharges. RCA Laboratories Division, Radio Corporation of America, Princeton, New Jersey (Received March 14, 1950).
4. F.S.S. Milton, Automação De Um Sistema De Sonda de Langmuir Para Caracterização De Plasmas, ITA, São Paulo.
5. The Vacuum and Surrounding Space.
6. Barreto PRP, Produção e Caracterização de Filmes Finos de Materiais Orgânicos por Polimerização a Plasma, Tese de mestrado, ITA, São José dos Campos.
7. Stempniak R.A., A Ciência e a Tecnologia do Vácuo, Resumo histórico e algumas aplicações, Sociedade Brasileira de Vácuo.
8. Nasser E., Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics.
9. Pulker H.K., Thin Films Science and Technology, 6
10. Huddleston R.H. and Leonard S.L., Plasma Diagnostic Techniques, Chapter 4.