



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
ETEP Faculdades 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

Julho de 2006

*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 o projeto de um novo canhão para a tocha de plasma utilizada na sintetização de filmes super duros. Para isto é necessário encontrar a região ótima de operação do sistema, através da caracterização do plasma, via sondas eletrostáticas, curvas de “breakdown” e características de descarga, para diferentes configurações de eletrodos.

Numa primeira fase do trabalho, foi remontado o sistema de vácuo que estava desativado, com a inclusão de uma bomba “roots” e medidores de pressão deste a faixa de 2atm até 10^{-3} mbar. O sistema de vácuo foi caracterizado através das curvas de pressão em função do tempo e apresentadas no relatório anterior. Na segunda fase do trabalho, o sistema elétrico da tocha de plasma foi modificado, com a alteração do filtro RLC. Com o sistema de vácuo funcionando e o novo circuito elétrico instalado, iniciou-se os disparos da tocha de plasma, considerando três configurações diferentes de catodos para um mesmo anodo.

A aquisição de dados foi feita conectando o experimento a um osciloscópio Textronics TDS3014B e este ao microcomputador onde as informações ficam armazenadas para posteriormente serem analisadas. Foram coletados três canais no osciloscópio, um representa a queda de tensão entre os eletrodos, e os outros dois representam a queda de tensão em resistências padrão, que serem utilizados na determinação da corrente da descarga. Esses dados são importados diretamente em programas gráficos para a construção das curvas características. Utilizando um programa em “Fortran”, escrito para esta finalidade, foi determinado a média e o desvio padrão dos dados coletados para cada uma das configurações dos eletrodos. Também, foram determinadas as curvas de “Breakdown” (ruptura da descarga) para os diferentes catodos e verificou-se que tensão mínima necessária para iniciar a descarga com o catodo de 1/4” de tungstênio é de $617,5 \pm 18,6$ V, enquanto que para o catodo de 1/8” de tungstênio esta tensão cai para $345,4 \pm 17,2$ V, e a curva característica da descarga ($V \times I$ - tensão versus corrente) nestes dois casos é na faixa de $50V \times 20 - 70A$. A tensão de ruptura para o catodo de 10mm de molibdênio é de $328,5 \pm 81,1$ V e mesma condição de $V \times I$. A partir destas curvas será possível escolher algumas condições para a determinação dos parâmetros de plasma.

Numa terceira etapa do trabalho, iniciaram-se os estudos de equilíbrio termodinâmico da descarga, considerando a descarga de N_2 e NF_3 , de interesse no crescimento de filmes superduros. Neste estudo foi considerada a reação $\alpha N_2 + \beta NF_3 =$ Produtos, e as frações molares dos produtos foram determinadas utilizando o programa STANAJN para diferentes valores de α e β e condições de pressão e temperaturas típicas do experimento. Depois utilizando-se de um código cinético, ChemKin, foi determinada a composição da fase gasosa e comparada com os dados de equilíbrio.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1Objetivos do trabalho.....	2
CAPÍTULO 2 – TRABALHO REALIZADO	3
2.1Circuito elétrico	3
2.2Curvas características	4
CAPÍTULO 3 – MODELO TEÓRICO	9
3.1 Equilíbrio termodinâmico da descarga	12
3.2 Cinética de reação	13
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO	17
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA	18
LISTA DE FIGURAS	
Figura 1: Desenho esquemático	1
Figura 2: Vista geral do experimento.....	1
Figura 3: geometrias combinadas anodo/catodo	2
Figura 4: circuito elétrico de alimentação da descarga com o filtro RLC.....	3
Figura 5: Tocha de plasma em funcionamento	5
Figura 6: sistema de aquisição de dados: tocha de plasma → osciloscópio com um endereço de IP → microcomputador	5
Figura 7: (a) tela do osciloscópio conforme aparece no explore do microcomputador, (b) tela do osciloscópio para salvar os canais de interesse.....	6
Figura 8: tensão em cada canal do osciloscópio	7
Figura 9: curvas de “Breakdown”	8
Figura 10: (a) curva característica da descarga, (b) zoom da região de alta corrente com barras de erro típica.	10
Figura 11: velocidade e temperatura da tocha de plasma em função da corrente elétrica	11
Figura 12: dissociação do NF_3	12
Figura 13: frações molares de equilíbrio em função da razão de fluxo de gás	13
Figura 14: Fração molar obtidas do código cinético em função do tempo de residência	15
Figura 15: Fração molar em função da razão do fluxo de gás para o tempo de residência de $25\mu\text{s}$	15

Figura 16: Razão entre as frações molares obtidas pelo código cinético e de equilíbrio em função das razões do fluxo de gás 16

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: geometria dos eletrodos 1

Tabela 2: valores das resistências utilizadas 4

Tabela 3: condições experimentais 4

Tabela 4: Mecanismo cinético para o sistema N/F 14

Capítulo 1

Introdução

Existem várias formas de se caracterizar uma descarga elétrica, tais como, determinando a curva característica da descarga ($V \times C$) ou determinando os parâmetros de plasma via sondas eletrostáticas, já descritas nos relatórios anteriores. Estas duas técnicas acopladas visam determinar a região ótima de operação da tocha de plasma do LAP.

A figura 1 mostra o desenho esquemático do experimento de tocha de plasma, a figura 2 mostra a fotografia com vista geral do aparato.

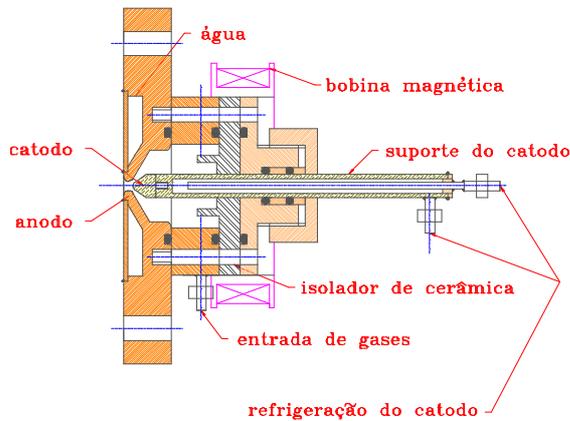


Figura 1: Desenho esquemático

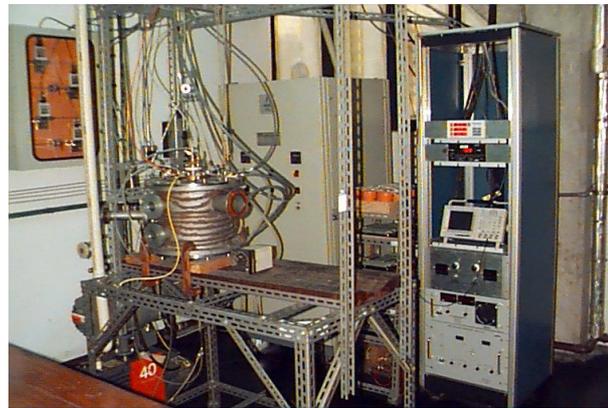


Figura 2: Vista geral do experimento

Várias geometrias de anodo/catodo foram utilizadas nesta etapa do trabalho, conforme tabela 1. A figura 3 ilustra seis das nove combinações anodo/catodo possíveis.

Tabela 1: geometria dos eletrodos

Catodo	Anodo
1. W/Th de 1/8"	1. $\phi = 4\text{mm}$, $A_1 = 120^\circ$, $L = 4\text{mm}$
2. W/Th de 1/4"	2. $\phi_1 = 0,76\text{mm}$, $A_1 = 120^\circ$, $A_2 = 60^\circ$, $L = 0,25\text{mm}$, $\phi_2 = 12\text{mm}$
3. Mo de 10mm	3. $\phi_1 = 0,76\text{mm}$, $A_1 = 60^\circ$, $A_2 = 40^\circ$, $L = 0,25\text{mm}$, $\phi_2 = 12\text{mm}$

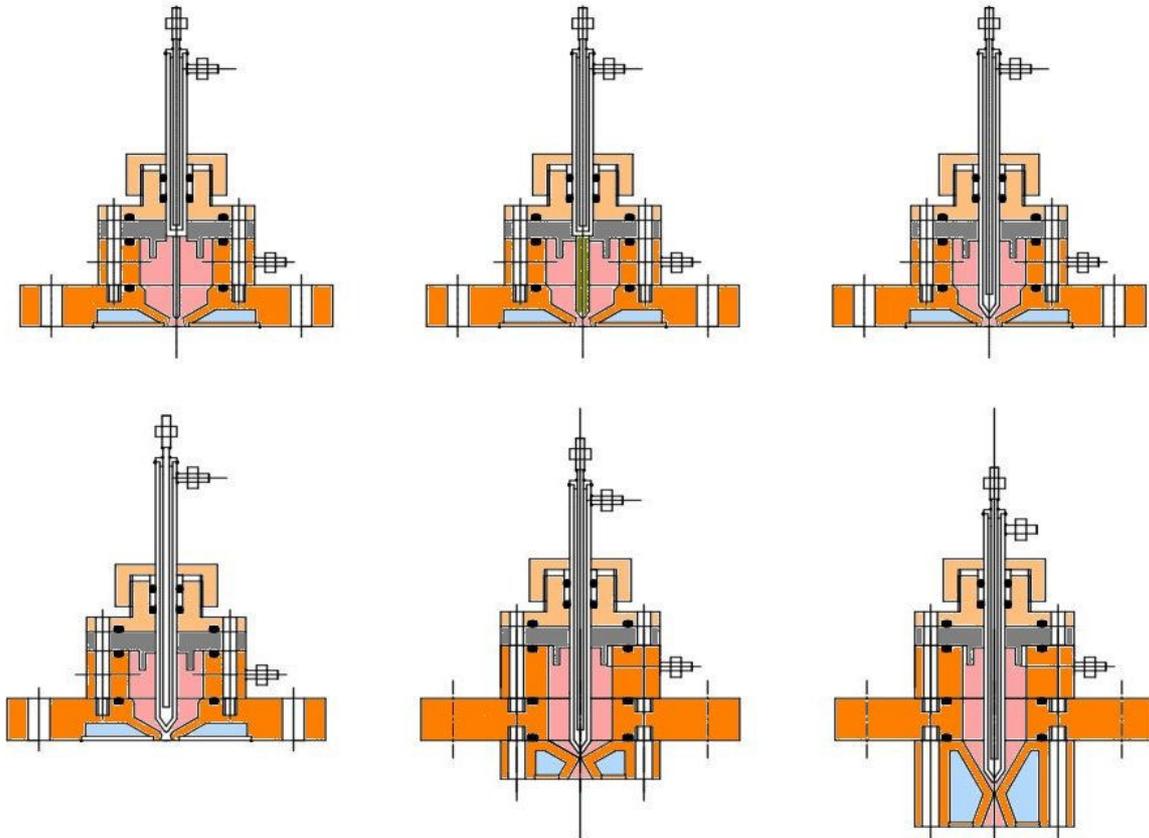


Figura 3: geometrias combinadas anodo/catodo

1.1 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é automatizar o sistema de diagnóstico de plasma para o experimento tocha de plasma do LAP, no que se refere à construção das curvas características da descarga e medidas de sondas eletrostáticas.

Capítulo 2

Trabalho realizado

2.1 Circuito Elétrico

Durante a segunda etapa do trabalho de iniciação científica iniciado em agosto de 2005, concluiu-se a montagem do equipamento da tocha de plasma (figuras 1 e 2), com a instalação de um novo circuito elétrico, figura 4.

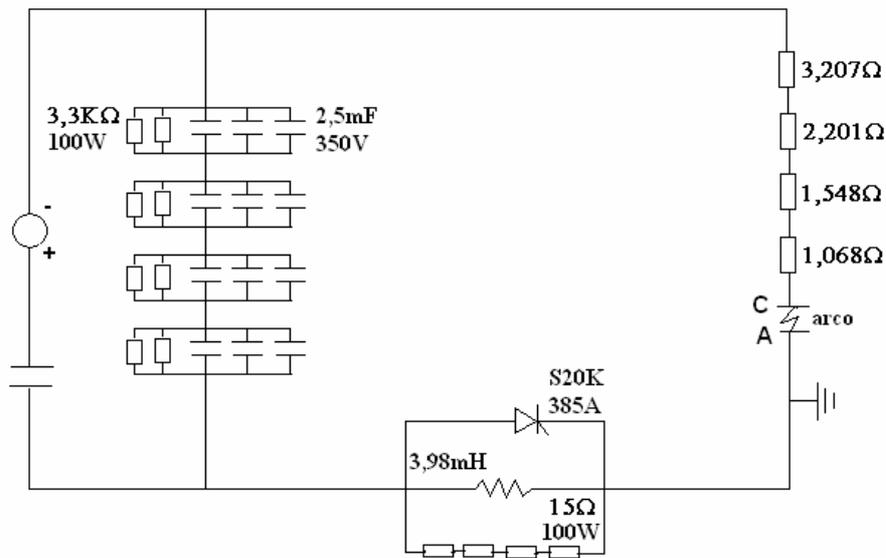


Figura 4: circuito elétrico de alimentação da descarga com o filtro RLC

Para a montagem do banco de resistores foi construídos um “rack” com quatro bandejas de resistores (resistências equivalentes de 3,207; 2,201; 1,548 e 1,068Ω) ligadas em séries e cada bandeja contendo dez resistores ligados em paralelo, além destas, existem mais duas bandejas uma com o banco de capacitores de 2,5mF/350V e resistências de 3,3kΩ/100W e a outra com o indutor de 3,98mH, resistências de 15Ω/100W e o varistor S20K/385A. Os capacitores e indutor fazem parte do filtro RLC que tem por finalidade diminuir o “ripple” da fonte que passa de 5% para 0,25%, enquanto que as resistências ($R_{eq} = 8,024\Omega$) auxiliam a estabilizar a descarga e principalmente de limitar a corrente de entrada. A tabela 2 especifica os valores das resistências utilizadas, bem como das equivalentes, de acordo com as bandejas, e indicadas na figura 4. Infelizmente estas resistências não são suficientes e ocorre um superaquecimento nas mesmas, para sanar este problema está sendo comprada uma carga resistiva de 10Ω e 25kW para substituir as mesmas.

Tabela 2: valores das resistências utilizadas

Resistores	Bandeja 1	Bandeja 2	Bandeja 3	Bandeja 4
1	11,1	15,3	22,4	32,2
2	10,7	15,4	22,3	32,2
3	10,5	15	22,6	32,1
4	10,6	15,3	21,6	31,7
5	10,7	16,1	22	32,2
6	10,5	15,4	22	32,5
7	10,7	15,2	22	31,9
8	10,4	15,2	22	31,6
9	11,1	16,3	21,6	32,4
10	10,6	15,7	21,7	32
R_{eq}	1,068 Ω	1,548 Ω	2,201 Ω	3,207 Ω
R_{eq} total	8,024 Ω			

2.2 Curvas Características

Foram realizados vários disparos com a tocha de plasma (figura 5), utilizando-se as três configurações de catodos e o anodo 1 (tabela 1). As pressões na câmara de vácuo (medidor 2), na câmara de descarga (medidor 1) e fluxo de nitrogênio são apresentadas na tabela 3 e na figura 3 de acordo com as diferentes configurações anodo/catodo.

Tabela 3: condições experimentais

Catodo	Pressão [mbar]			Fluxo de N ₂ [slm]
	Medidor 1		Medidor 2	
	antes	depois		
1/8" W/Th	118.4	167.0	7.82	4.84
1/4" W/Th	116.4	173.0	7.81	4.86
10mm Mo	112.2	210.0	7.77	4.82

Da tabela 3 pode-se observar que ocorre um aumento da pressão quando existe a descarga elétrica, e este aumento é maior para o catodo de maior diâmetro, este fato é previsto teóricamente¹.



Figura 5: Tocha de plasma em funcionamento

A aquisição de dados é feita conectando o experimento a um osciloscópio Textronics TDS3014B e este ao microcomputador (figura 6) onde as informações ficam armazenada. O osciloscópio tem um endereço de IP e “conversa” com o PC através da rede. A aquisição de dados é feita via o explore do PC, conforme ilustra a figura 7.

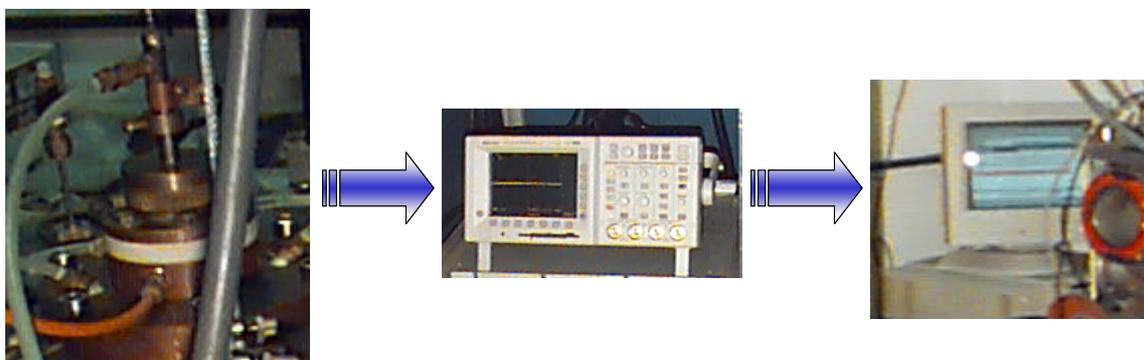


Figura 6: sistema de aquisição de dados: tocha de plasma → osciloscópio com um endereço de IP → microcomputador

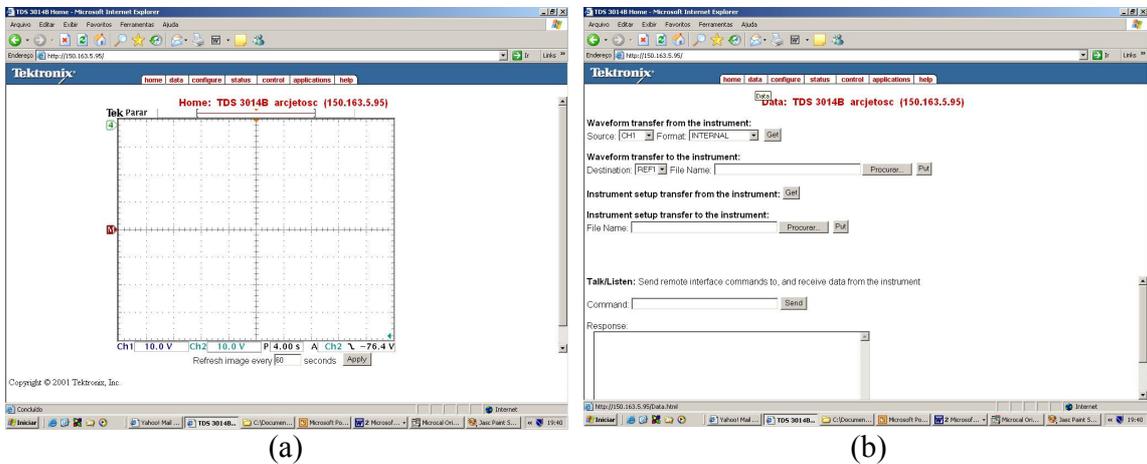


Figura 7: (a) tela do osciloscópio conforme aparece no explore do microcomputador, (b) tela do osciloscópio para salvar os canais de interesse.

A queda de tensão entre os eletrodos é coletada num dos canais do osciloscópio enquanto que a corrente é calculada através da diferença de tensão nas extremidades das resistências padrão e dividindo isto pelo valor da resistência. Coletando, portanto, três canais no osciloscópio, conforme figura 8. Esses dados são importados diretamente em programas gráficos para a construção das curvas características. Foi escrito um programa em “Fortran” para calcular a média e o desvio padrão dos dados coletados. Foram necessários de quatro a seis disparos para a construção de uma curva característica para cada configuração anodo/catodo.

Inicialmente, foram determinadas as curvas de “Breakdown” (ruptura da descarga) para as três configurações e são mostradas na figura 9. A tensão mínima necessária para iniciar a descarga é maior para o catodo de 1/4” de tungstênio/tório, porém a tensão diminui para o catodo de 10mm de molibdênio.

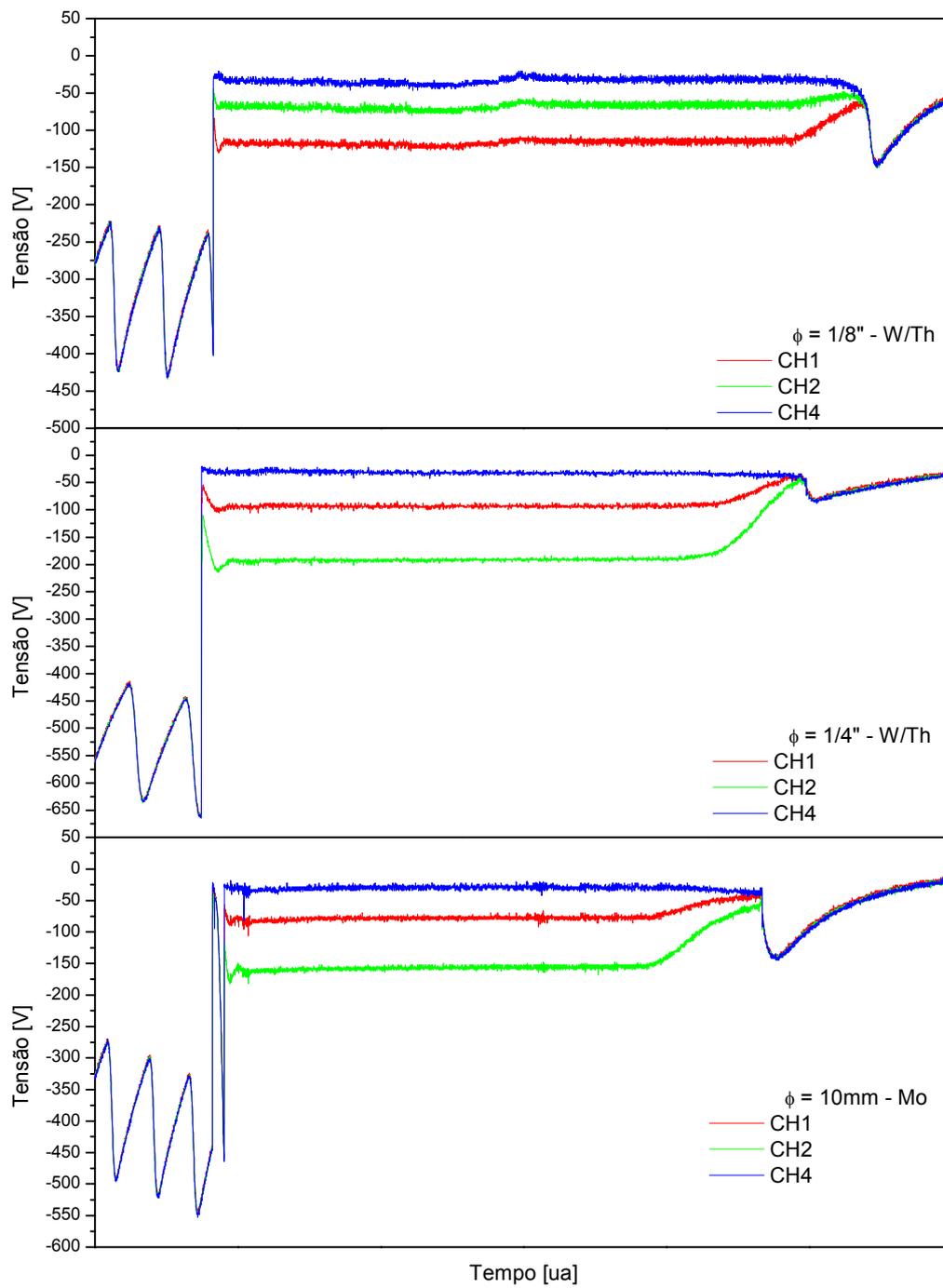


Figura 8: tensão em cada canal do osciloscópio

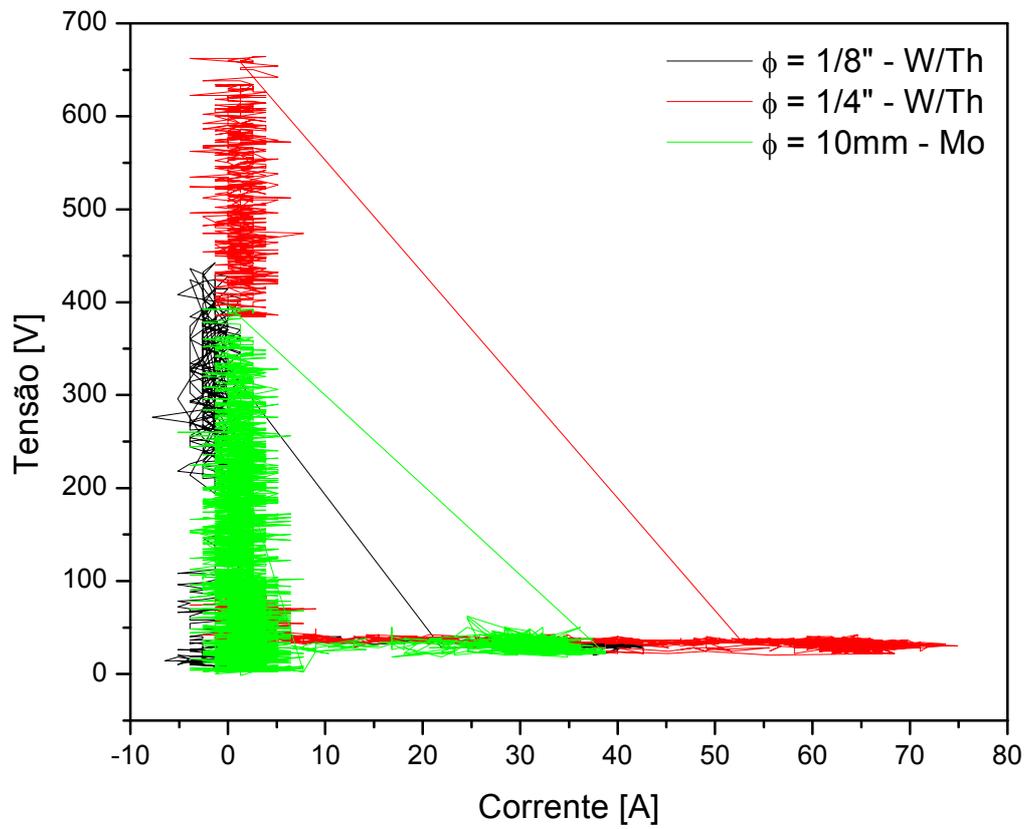


Figura 9: curvas de “Breakdown”

Capítulo 3

Modelo Teórico

Foi desenvolvido um modelo teórico simples de arco para a tocha de plasma, principalmente para determinar a curva característica teórica da descarga. O modelo é baseado na teoria da dinâmica de gases unidimensional e tem como dados de entrada as propriedades termodinâmicas e de transporte da mistura, fluxo de gases e material dos eletrodos, como dados de saída: tensão; corrente; diâmetro do arco; pressão de estagnação; temperatura do arco e do gás e número de Mach¹.

A figura 10 compara as curvas características obtidas para os três catodos com a curva do modelo teórico. Na região de baixa corrente, $I < 10A$, a tensão é alta, caracterizando o modo “glow” de operação¹, porém na região de alta corrente, $I > 15A$, a tensão é baixa, caracterizando o modo de arco¹. Para correntes de até 10A a tensão varia de 500V a 100V, a partir de 15A a tensão varia de 50V a 30V. Comparando uma curva teórica padrão com os dados experimentais é possível observar que o modelo esta adequado aos dados experimentais, na figura 10(b) somente as barras de erro típica foram mostradas. O catodo de 1/4" apresenta tensões em media 5V maiores que os demais catodos. A figura 11 mostra a velocidade e a temperatura da tocha de plasma em função da corrente elétrica, obtidas a partir do modelo teóricos e na ausência de dados experimentais de temperatura e velocidade estes dados são boas estimativas para serem utilizadas nos cálculos via códigos cinéticos e de equilíbrio.

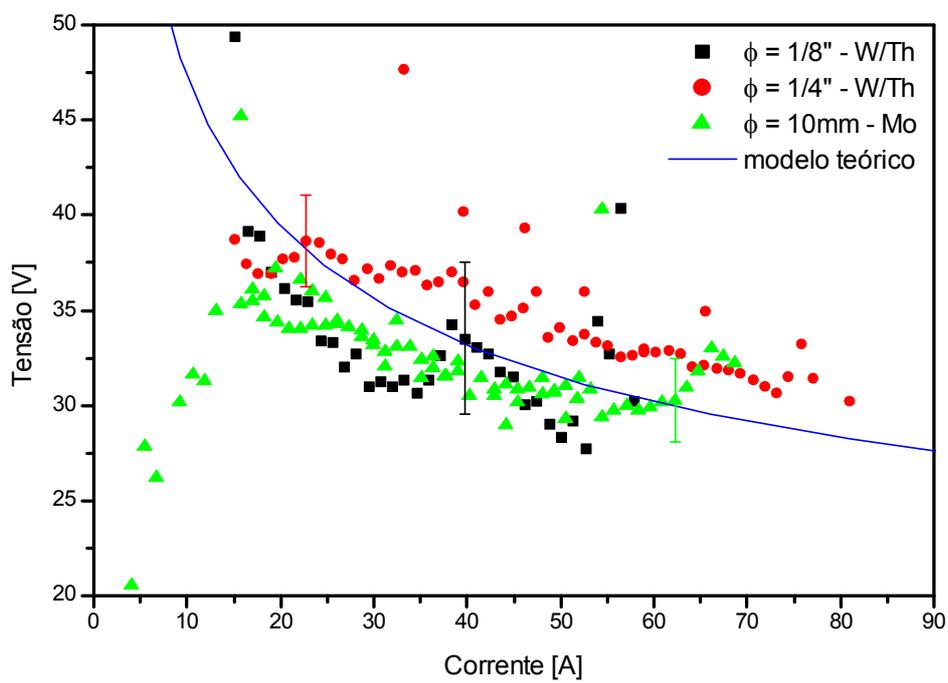
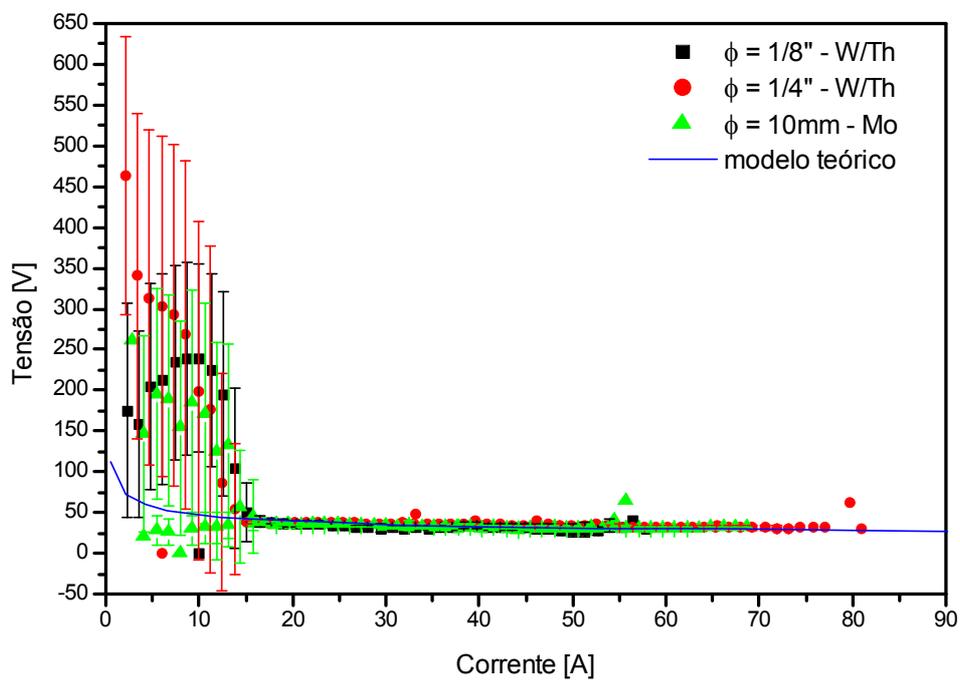


Figura 10: (a) curva característica da descarga, (b) zoom da região de alta corrente com barras de erro típica.

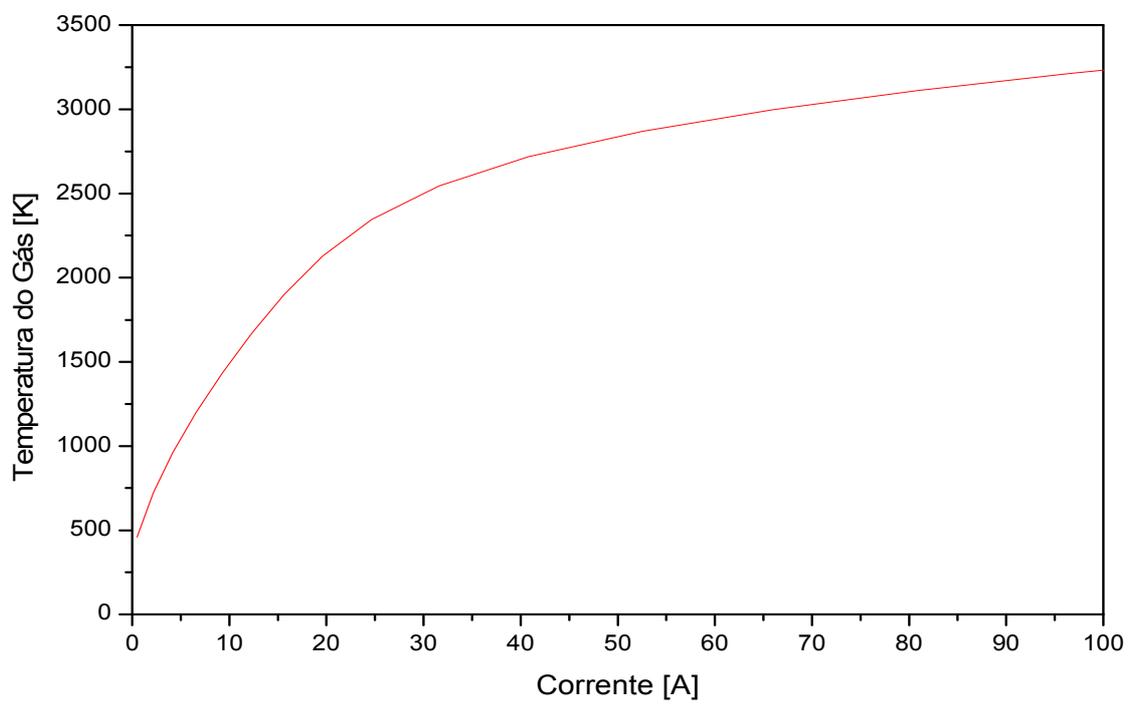
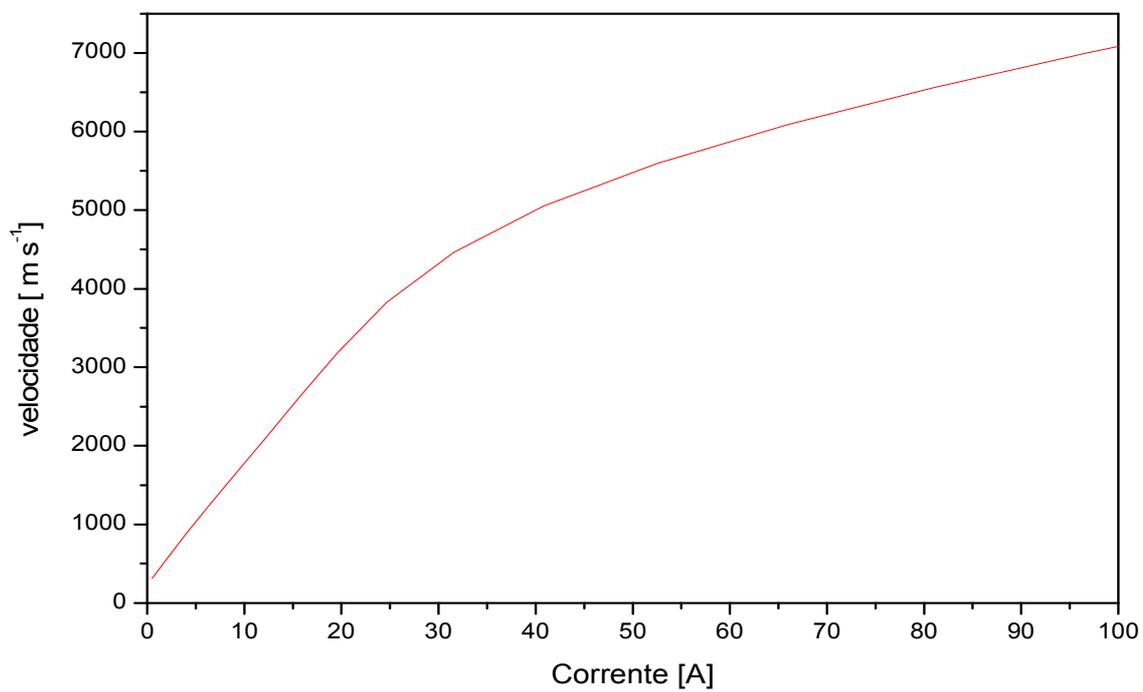


Figura 11: velocidade e temperatura da tocha de plasma em função da corrente elétrica

3.1 Equilíbrio Termodinâmico da Descarga

Numa terceira etapa do trabalho, iniciaram-se os estudos de equilíbrio termodinâmico da descarga, considerando a descarga de N_2 e NF_3 (com o N_2 sendo admitido no canhão e o NF_3 injetado na tocha) de interesse no crescimento de filmes superduros. Neste estudo foi considerada a reação $\alpha(N+N_2) + \beta NF_3 = \text{Produtos}$. Um possível esquema para a dissociação do NF_3 é apresentado na figura 12.

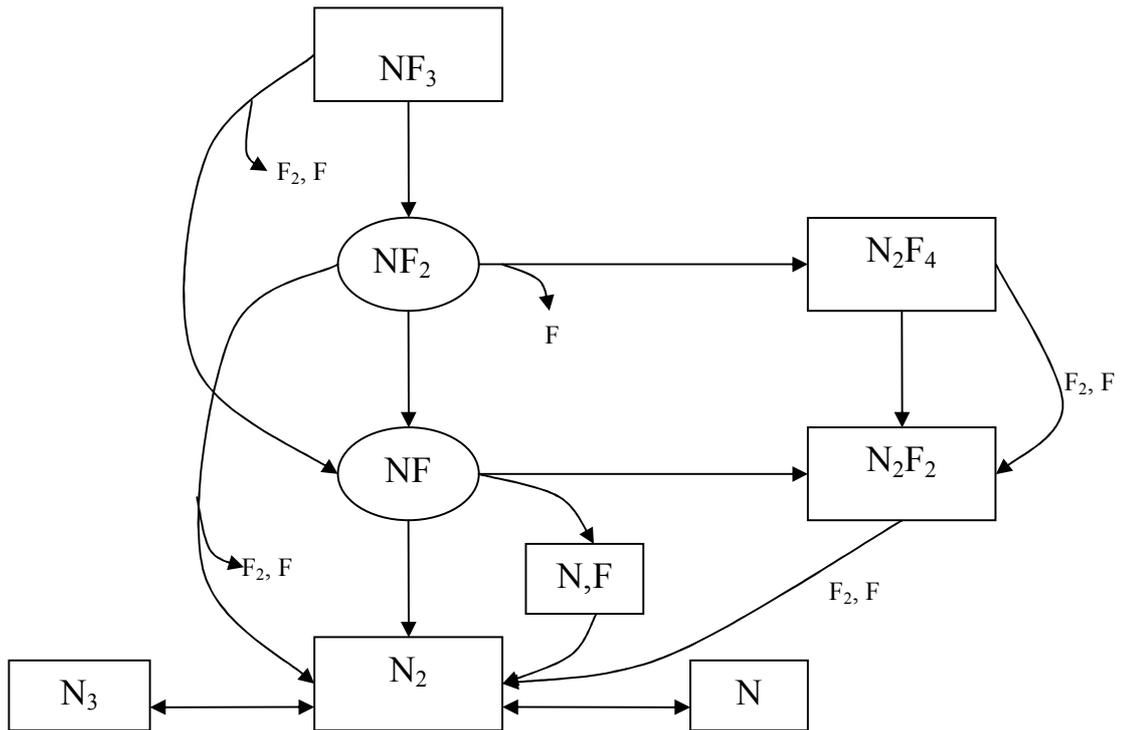


Figura 12: dissociação do NF_3

Foram consideradas 14 espécies químicas diferentes para o sistema N/F e para cada uma destas espécies é necessário conhecer as propriedades termodinâmicas, calor de formação, entalpia e entropia em função da pressão.

Para obter as frações molares de equilíbrio utilizamos o programa *Stanjan*⁴, desenvolvido pelo Prof. Dr. Wn. C. Reynolds da Universidade de Stanford e que utiliza o método do potencial do elemento para a minimização da energia livre de Gibbs. Este programa calcula:

- Condições de equilíbrio para processos adiabáticos a pressão e volume constante.
- Temperatura de combustão e
- Condições de detonação de Chapman-Jouquet.

Considerando uma temperatura do gás de 2000K e pressão de 50mbar e diferentes fluxos de N₂ e NF₃, valores de α e β , foram determinadas as frações molares de equilíbrio e apresentadas na figura 13.

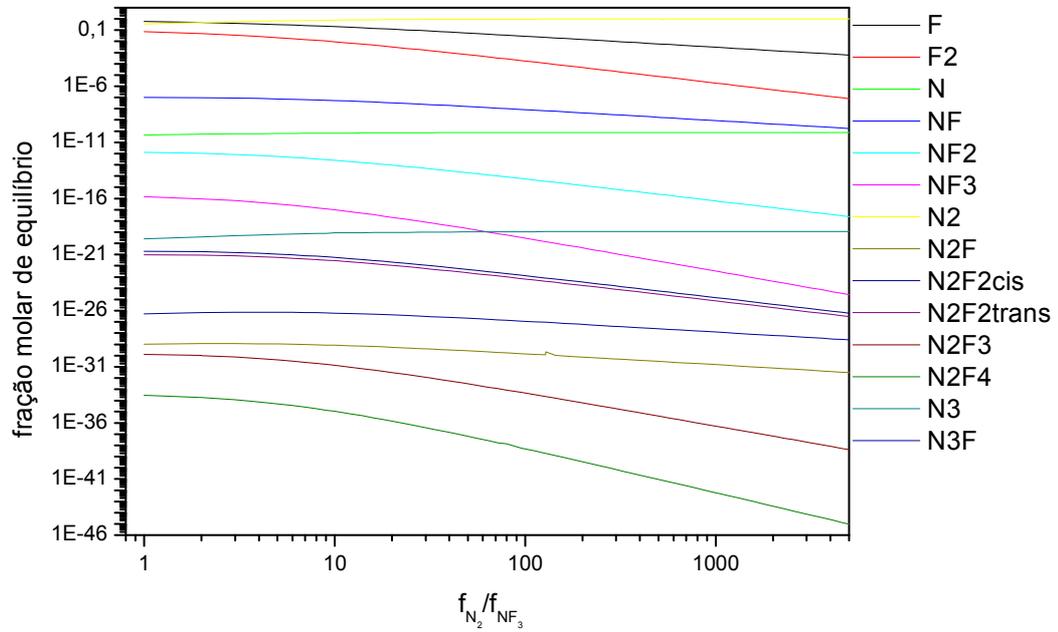


Figura13: frações molares de equilíbrio em função da razão de fluxo de gás.

3.2 Cinética de Reação

Para deposição de filmes finos por meio de deposição a partir da fase de vapor, o entendimento do processo químico é essencial³. Isto requer o conhecimento das reações químicas entre as diversas espécies presentes na fase gasosa e as taxas nas quais as reações ocorrem. Isto pode ser obtido de duas formas: experimentalmente ou através de cálculos teóricos, e estas taxas são normalmente expressas na forma de Arrhenius, $k = AT^n \exp(-E_a / RT)$. O conjunto de reações compõe o mecanismo cinético.

Foi desenvolvido um mecanismo cinético composto por 10 espécies e 21 reações para o sistema N/F. A tabela 4 ilustra as espécies e reações consideradas.

Tabela 4: Mecanismo cinético para o sistema N/F

Espécies consideradas				
F2	N	N2	N3	NF
NF2	NF3	N2F2	N2F4	
	Reações consideradas	A	n	E _a
1	F+F=F2	3.25E+08	1.0	-6339.2
2	F+N3=NF+N2	1.21E+12	0.0	0.0
3	N+N=N2	5.01E+14	0.0	-1000.0
4	N+NF2=NF+NF	2.77E+12	0.0	0.0
5	N2F4=NF2+NF2	1.39E+15	0.0	19852.0
6	NF+NF=F+F+N2	2.50E+13	0.0	0.0
7	NF2+NF2=NF3+NF	1.00E+12	0.0	36950.0
8	N+N3=N2+N2	8.43E+13	0.0	0.0
9	N3+N3=N2+N2+N2	8.43E+11	0.0	0.0
10	NF+N2F2=NF2+N2+F	1.21E+12	0.0	0.0
11	NF+NF2=N2F2+F	1.45E+12	0.0	0.0
12	NF3+F=NF3+F	1.48E+02	3.0	21713.0
13	NF3+F=NF2+F2	3.60E+11	1.8	37903.0
14	NF3+N=NF2+NF	1.71E+07	2.0	30043.0
15	NF3=NF2+F	4.01E+14	0.3	7200.6
16	NF2+F=NF+F2	5.16E+07	1.9	54598.0
17	NF2+F=NF2+F	9.19E+09	0.8	36471.0
18	NF2=NF+F	1.75E+14	0.3	23432.0
19	NF+F=N+F2	4.28E+08	-0.2	42054.0
20	NF+F=NF+F	2.89E-03	2.8	26154.0
21	NF=N+F	3.68E+13	0.2	171450.0

O código cinético utilizado foi o ChemKin⁵, versão 2, e foram obtidas as fração molares da mistura em função do tempo de residência considerando a mesma pressão e temperatura utilizadas no código de equilíbrio. A figura 14 ilustra um caso típico para o sistema, considerando o fluxo de N₂ de 7.5slm e de NF₃ de 50scm.

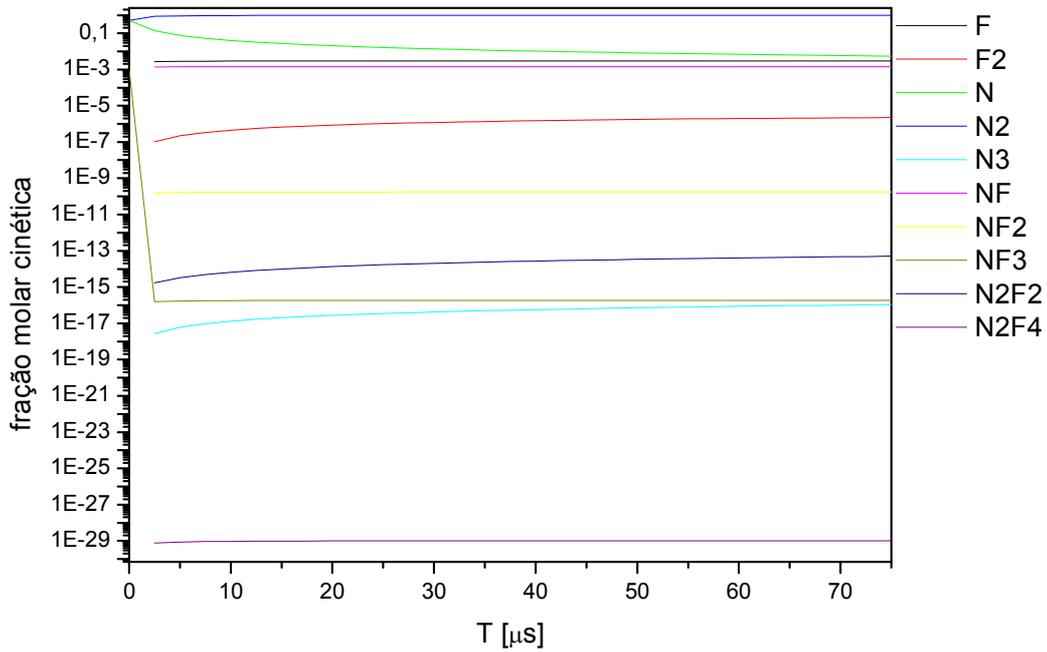


Figura 14: Frações molares obtidas do código cinético em função do tempo de residência.

Para condições típicas da tocha de plasma o tempo de residência é de $25\mu\text{s}$, que não é suficiente para atingir a condição de equilíbrio. A figura 15 mostra as frações molares em função da razão do fluxo de gás para o tempo de $25\mu\text{s}$.

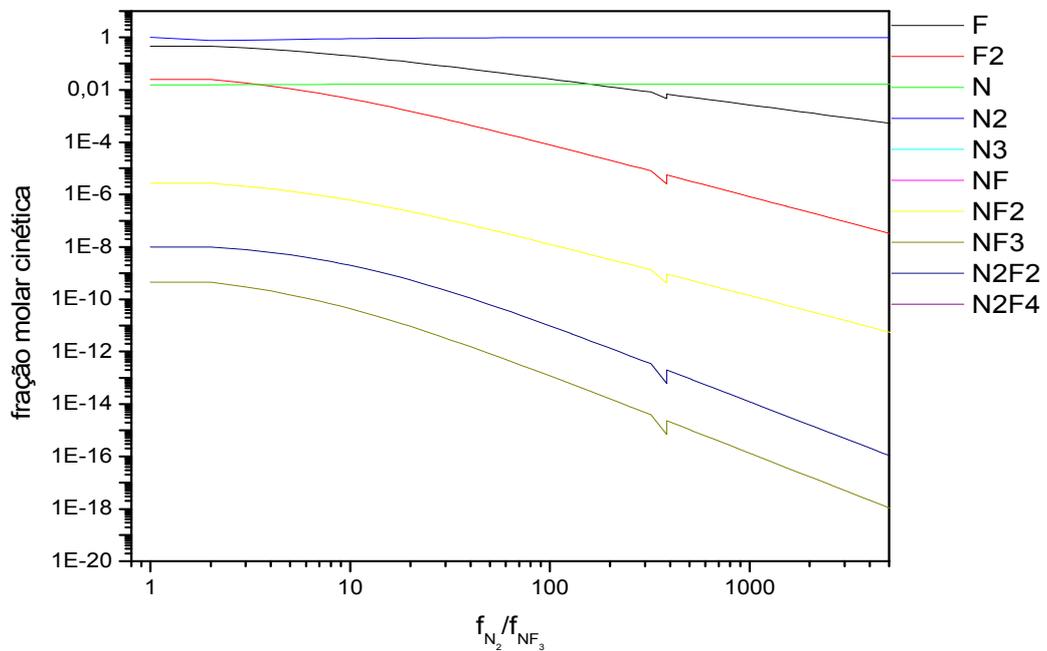


Figura 15: Fração molar em função da razão do fluxo de gás para o tempo de residência de $25\mu\text{s}$.

As frações molares obtidas pelo código cinético foram comparadas com as obtidas pelo código de equilíbrio e são apresentadas na figura 16. Nesta figura é possível observar que espécies como o nitrogênio molecular (N_2) e os átomos de flúor e moléculas de flúor (F_2) estão numa condição de equilíbrio, sugerindo que a reação global para a dissociação do NF_3 deva ser: $NF_3 = \frac{1}{2}N_2 + F + F_2$

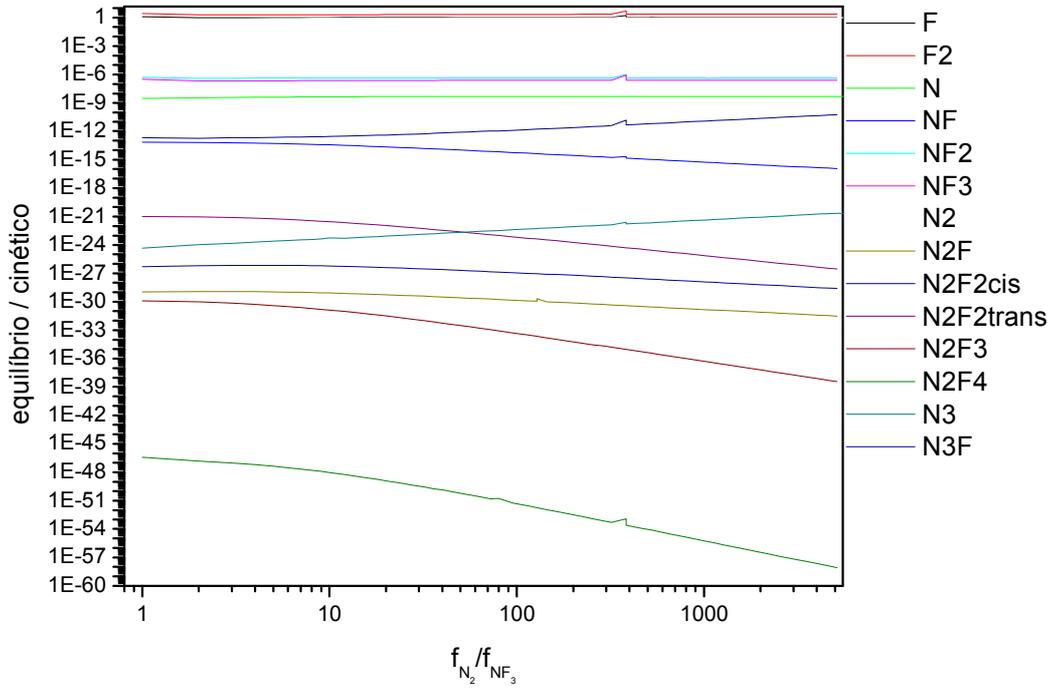


Figura 16: Razão entre as frações molares obtidas pelo código cinético e de equilíbrio em função das razões do fluxo de gás.

Conclusão

Durante o primeiro ano do trabalho iniciado em agosto de 2004 foi remontado o sistema de vácuo que estava desativado, com a inclusão de uma bomba “roots” e medidores de pressão deste a faixa de 2atm até 10^{-3} mbar. O sistema de vácuo foi caracterizado através das curvas de pressão em função do tempo e apresentadas no relatório anterior. Na segunda fase do trabalho iniciado em agosto de 2005, o sistema elétrico da tocha de plasma foi modificado, com a alteração do filtro RLC. Com o sistema de vácuo funcionando e o novo circuito elétrico instalado, iniciou-se os disparos da tocha de plasma, considerando três configurações diferentes de catodos para um mesmo anodo.

Após os disparos pode-se observar que ocorre um aumento de pressão quando existe a descarga elétrica, e este aumento é maior para o catodo de maior diâmetro, este fato foi previsto teoricamente.

Um modelo teórico baseado na teoria da dinâmica de gases unidimensional foi desenvolvido para determinar a curva característica teórica da descarga tendo como dados de entrada as propriedades termodinâmicas e de transporte da mistura, fluxo de gases e material dos eletrodos e como dados de saída: tensão; corrente; diâmetro do arco; pressão de estagnação; temperatura do arco e do gás e número de Mach.

Comparando uma curva teórica padrão com os dados experimentais foi possível observar que o modelo esta adequado aos dados experimentais. Outros dados obtidos foram a velocidade e a temperatura da tocha de plasma em função da corrente elétrica e na ausência de dados experimentais de temperatura e velocidade estes dados são boas estimativas para serem utilizadas nos cálculos via códigos cinéticos e de equilíbrio.

Numa terceira etapa do trabalho, iniciaram-se os estudos de equilíbrio termodinâmico da descarga, considerando a descarga de N_2 e NF_3 (com o N_2 sendo admitido no canhão e o NF_3 injetado na tocha) de interesse no crescimento de filmes superduros. Neste estudo foi considerada a reação $\alpha(N+N_2) + \beta NF_3 = \text{Produtos}$, considerando 14 espécies químicas diferentes para o sistema N/F e para obter as frações molares de equilíbrio utilizamos o programa *Stanjan*. Em seguida foram determinadas as frações molares de equilíbrio em função da razão de fluxo de gás.

Foi desenvolvido um mecanismo cinético composto por 10 espécies e 21 reações para o sistema N/F e utilizado o código cinético ChemKin, versão 2, foram obtidas as fração molares da mistura em função do tempo de residência considerando a mesma pressão e temperatura utilizadas no código de equilíbrio. As frações molares obtidas pelo código cinético foram comparadas com as obtidas pelo código de equilíbrio, permitindo observar que espécies como o nitrogênio molecular (N_2) e os átomos de flúor e moléculas de flúor (F_2) estão numa condição de equilíbrio, sugerindo que a reação global para a dissociação do NF_3 deva ser: $NF_3 = \frac{1}{2}N_2 + F + F_2$.

Para a continuação do trabalho está sendo comprada uma carga resistiva de 10Ω e 25kW para diminuir o superaquecimento e aumentar o tempo de funcionamento da tocha de plasma.

Referências Bibliográficas

1. 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.
2. Barreto P.R.P., Hinckel J.N., Termodinâmica de Gases a Altas Temperaturas e Misturas Quimicamente Reagentes.
3. Barreto P.R.P., Sintetização de Materiais Super Duros. Universidade de Stanford, Stanford, CA, EUA.
4. Wn. C. Reynolds, comunicação particular, 2000.
5. R. J. Kee and F. M. Rupley and J. A. Miller, *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*, Sandia National Laboratories, 1990, SAND89-8009.