

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco

EDALMY OLIVEIRA DE ALMEIDA

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

Tese nº 63/PPGCEM

Junho de 2008 Natal-RN

Edalmy Oliveira de Almeida

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

CONSTRUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS PARA DESCARGA POR ARCO DE CÁTODO OCO

Tese apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Norte como preenchimento parcial dos requisitos à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Natal – RN Junho, 2008

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Almeida, Edalmy Oliveira. Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco / Edalmy Oliveira de Almeida. – Natal, RN, 2008. 247 f.
Orientador: Clodomiro Alves Júnior.
Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais.
1. Arco de cátodo oco - Tese. 2. Filmes finos - Tese. 3. Pulverização - Tese. 4. Coluna interna de plasma - Tese. 5. Cavidades esféricas - Tese. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.
RN/UF/BCZM



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS-PPGCEM

DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que EDALMY OLIVEIRA DE ALMEIDA, defendeu sua Tese de Doutorado intitulada "CONSTRUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS PARA DESCARGA POR ARCO DE CÁTODO OCO", em 27 de Junho de 2008, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido <u>APASUADS</u>, com conceito <u>A</u>

Natal, 27 de Junho de 2008.

Prof. Dr. Clodemiro Alves Júnior Orientador e Presidente - UFRN

Prof. Dr. Artur da Silva Carriço Examinador Interno – UFRN

Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza Examinador Interno – UFRN

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa Examinador Externo – UFCE

Prof. Dr. Jose de Anchieta Lima Examinador Externo – CEFET/RN

Prof. Dr. Jose Roberto Tavares Branco Examinador Externo – CETEC

VISTO Prof. Dr. Wilson Acchar

Coordenador do PPGCEM

DEDICATÓRIA

A Deus.

À minha Família.

À Alessandra.

À Elysa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr Clodomiro Alves Júnior, pela paciência e orientação neste trabalho.

Ao meu pai, o engenheiro mecânico David Vieira de Almeida, pelos conselhos e suporte técnico.

Ao chefe do departamento de física da UEPB, Lourivaldo Mota Lima, pela sua compreensão.

Ao proprietário da oficina USIMAQ, Severino do Ramo F. de Sousa, por permitir a construção de todos os equipamentos.

Ao laboratório de microscopia eletrônica por varredura (MEV).

A todos os funcionários da UFRN que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Casal Michelle e Thércio, por sua sinceridade e disposição em ajudar.

Ao aluno de iniciação científica, Igor Oliveira, no auxílio das tarefas com o reator, fotografia e análise dos dados estatísticos.

Ao aluno de iniciação científica voluntário, Herandy de Araújo Cabral, pela ajuda no lixamento, polimento nas peças e anotação nos dados da fonte.

Ao amigo Marcio, pela análise de raios-x das amostras produzidas com essa técnica.

Ao amigo Armando, pela ajuda com o computador e circuito eletrônico.

Ao amigo Kleber, pela ajuda nos desenhos técnicos e ajuste em algumas peças.

Ao mecânico Ademir Gomes de Souza, por cortar os eletrodos.

À irmã Alzira e Dilma Dantas, pelas orações nas horas mais difíceis.

Ao proprietário da oficina R.G. MECÂNICA, Roberto, pela construção de algumas peças.

Ao proprietário da oficina Mecânica Abadias, Everaldo Barbosa Lucena, pela confecção das últimas peças.

A todos os demais colegas que, por ventura, eu tenha esquecido.

À Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CNPq) parcialmente financiadora.

As palavras dos sábios são como aguilhões, e como pregos bem fixados pelos mestres das congregações, que nos foram dadas pelo único Pastor. E, de mais disto, filhos meu, atenta: não há limite para fazer livros, e o muito estudar enfado é da carne. De tudo o que se tem ouvido, o fim é: Teme a Deus, e guarda os seus mandamentos; porque este é o dever de todo o homem. Porque Deus há de trazer a juízo toda a obra, e até tudo o que está encoberto, que seja bom quer seja mau.

Ecles 12. 11 - 14

De modo que, tendo diferentes dons segundo a graça que nos foi dada, se é profecia, seja ela segundo a medida da fé; se é ministério, seja em ministrar; se é ensinar, haja dedicação ao ensino;

Rom 12 5,6

RESUMO

O sistema construído para caracterizar eletrodos e, conseqüentemente, filmes finos depositados é constituído por um cátodo oco que trabalha a altas e baixas pressões (aproximadamente 10^{-3} a 5 mbar), uma fonte DC (0 a 1200 V), uma câmara cilíndrica de borossilicato fechada por flanges de aço inox com uma associação de bombas de vácuo mecânica e difusora. No flange superior está conectado o sistema de cátodo oco, o qual possui uma entrada de gás e duas entradas para a sua refrigeração, o mesmo está eletricamente isolado do resto do equipamento e é polarizado negativamente. Em frente ao sistema de cátodo oco encontra-se um porta amostra em aço inox móvel com possibilidade de se mover na horizontal e vertical. Na vertical, o porta amostra pode variar a sua distância entre 0 e 70 mm e, na horizontal, pode sair completamente da frente do cátodo oco. Tanto o porta amostra como o cátodo oco são equipados com termopares de cromel-alumel com leitura simultânea das temperaturas durante o tempo de tratamento.

Neste trabalho foram utilizados eletrodos de cobre, bronze, titânio, ferro, aço inox, pó de titânio, pó de titânio e silício, vidro e cerâmica. Os eletrodos foram investigados com relação a sua mudança de geometria e comportamento do plasma dentro da cavidade de cátodo oco e canal do gás. Quanto a cavidade de cátodo oco, os aspectos analisados foram o diâmetro e sua profundidade. Com o canal do gás, verificamos o diâmetro. Nas duas situações, investigamos parâmetros como fluxo do gás, pressão, corrente e tensão aplicada no eletrodo, temperatura, perda de massa do eletrodo com relação ao tempo de uso.

O fluxo de gás investigado nos eletrodos foi fixado em uma faixa de trabalho de 15 a 6 sccm, a pressão constante de trabalho ficou entre 2.7 a 8 x 10^{-2} mbar. A corrente aplicada foi entre uma faixa de trabalho de 0,8 a 0,4 A, e as suas respectivas tensões ficaram em uma faixa de 400 a 220 V. Fixando o valor da corrente, foi possível levantar a curva do comportamento da tensão com o tempo de uso. Essa curva estima em que tempo de uso do eletrodo a sua

eficiência é máxima. As temperaturas dos eletrodos ficaram na dependência dessa curva mostrando uma temperatura máxima quando a tensão era máxima, já as temperaturas medidas nas amostras mostraram ser sensíveis a variação da temperatura no eletrodo. Um acompanhamento da perda de massa do eletrodo com relação ao seu tempo de uso mostrou que os eletrodos que apareceram as cavidades esféricas perderam mais massa em comparação aos eletrodos em que essas não apareceram. Esse fenômeno só é visto para pressões de 10⁻² mbar, nestas condições uma coluna de plasma se forma dentro do canal do gás e em determinados pontos fica concentrado em forma de esferas. Essas cavidades esféricas evoluem dentro do canal do gás se propagando durante toda a extensão do canal do gás.

Os eletros utilizados foram cortados depois que não puderam ser mais usados, no entanto entre esses eletrodos filmes que foram depositados em tempos alternados e os eletrodos que foram utilizados para depositar filmes em tempos iguais, esses filmes foram depositados nos substratos de vidro, alumina, aço inox 420, aço inox 316, silício e aço M2. Tanto os eletros usados para depositar filmes em tempo alternado como os que foram usados para depositar em tempos iguais, o comportamento da espessura do filme obedeceu a curva da tensão com relação ao tempo de uso do eletrodo, isto é, quando a tensão era máxima, a espessura do filme também foi máxima e quando a tensão era mínima, a espessura foi mínima e no caso onde o valor da tensão foi constante, a espessura do filme tende a ficar constante.

Os filmes finos que foram produzidos tiveram aplicações com nano bastão, biocompatibilidade, crescimento celular, inibição de bactérias, ferramenta de corte, ligas metálicas, brasagem, fibra de abacaxi e decorativos. Nesses filmes foi investigada a espessura, a aderência e a uniformidade caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura.

Outra técnica desenvolvida para atender a produção e caracterização dos filmes produzidos nesse trabalho foi o caloteste. Ele se utiliza de uma esfera e abrasivo para marcar a amostra com uma impressão de calota, com essa forma de calota é possível calcular a espessura do filme. Através do tempo de vida do cátodo, foi possível avaliar a taxa de desgaste do seu material para as diferentes condições de trabalho. Valores de taxa de desgaste até $3,2 \ge 10^{-6}$ g/s foram verificados.

Para uma distância do substrato de 11 mm, o filme depositado ficou limitado a uma área circular de 22 mm de diâmetro para pressões altas e uma área circular de 75 mm para faixa de pressão. Os filmes obtidos apresentaram espessura em torno de 2,1 µm, mostrando que a descarga de arco de cátodo oco em argônio obedece a uma curva característica da tensão com o tempo de vida do eletrodo. A taxa de deposição obtida neste sistema é de aproximadamente 0,18 µm/min.

Palavras-chave: Arco de cátodo oco, filmes finos, pulverização, coluna interna de Plasma e cavidades esféricas.

ABSTRACT

The system built to characterize electrodes and, consequently, deposited fine films are constituted by a hollow cathode that works to discharges and low pressures (approximately 10^{-3} to 5 mbar), a source DC (0 to 1200 V), a cylindrical camera of closed borossilicato for flanges of stainless steel with an association of vacuum bombs mechanical and spread. In the upper flange it is connected the system of hollow cathode, which possesses an entrance of gas and two entrances for its refrigeration, the same is electrically isolated of the rest of the equipment and it is polarized negatively. In front of the system of hollow cathode there is a movable sample in stainless steel with possibility of moving in the horizontal and vertical. In the vertical, the sample can vary its distance between 0 and 70 mm and, in the horizontal, can leave completely from the front of the hollow cathode. The sample and also the cathode hollow are equipped with cromel-alumel termopares with simultaneous reading of the temperatures during the time of treatment.

In this work copper electrodes, bronze, titanium, iron, stainless steel, powder of titanium, powder of titanium and silício, glass and ceramic were used. The electrodes were investigated relating their geometry change and behavior of the plasma of the cavity of hollow cathode and channel of the gas. As the cavity of hollow cathode, the analyzed aspects were the diameter and depth. With the channel of the gas, we verified the diameter. In the two situations, we investigated parameters as flow of the gas, pressure, current and applied tension in the electrode, temperature, loss of mass of the electrode with relationship at the time of use.

The flow of gas investigated in the electrodes it was fastened in a work strip from 15 to 6 sccm, the constant pressure of work was among 2.7 to 8 x 10^{-2} mbar. The applied current was among a strip of work from 0,8 to 0,4 A, and their respective tensions were in a strip from 400 to 220 V. Fixing the value of the current, it was possible to lift the curve of the behavior of the tension with the time of use. That curves esteem in that time of use of the

electrode to its efficiency is maximum. The temperatures of the electrodes were in the dependence of that curves showing a maximum temperature when the tension was maximum, yet the measured temperatures in the samples showed to be sensitive the variation of the temperature in the electrodes. An accompaniment of the loss of mass of the electrode relating to its time of use showed that the electrodes that appeared the spherical cavities lost more mass in comparison with the electrodes in that didn't appear. That phenomenon is only seen for pressures of 10^{-2} mbar, in these conditions a plasma column is formed inside of the channel of the gas and in certain points it is concentrated in form of spheres. Those spherical cavities develop inside of the channel of the gas.

The used electrodes were cut after they could not be more used, however among those electrodes, films that were deposited in alternate times and the electrodes that were used to deposit films in same times, those films were deposited in the glass substrata, alumina, stainless steel 420, stainless steel 316, silício and steel M2. As the eletros used to deposit films in alternate time as the ones that they were used to deposit in same times, the behavior of the thickness of the film obeyed the curve of the tension with relationship the time of use of the electrode, that is, when the tension was maximum, the thickness of the film was also maximum and when the tension was minimum, the thickness was minimum and in the case where the value of the tension was constant, the thickness of the film tends to be constant.

The fine films that were produced they had applications with nano stick, biocompatibility, cellular growth, inhibition of bacterias, cut tool, metallic leagues, brasagem, pineapple fiber and ornamental. In those films it was investigated the thickness, the adherence and the uniformity characterized by sweeping electronic microscopy.

Another technique developed to assist the production and characterization of the films produced in that work was the caloteste. It uses a sphere and abrasive to mark the sample with a cap impression, with that cap form it is possible to calculate the thickness of the film. Through the time of life of the cathode, it was possible to evaluate the rate of waste of its material for the different work conditions. Values of waste rate up to $3,2 \times 10^{-6}$ g/s were verified.

For a distance of the substratum of 11 mm, the deposited film was limited to a circular area of 22 mm diameter mm for high pressures and a circular area of 75 mm for pressure strip. The obtained films presented thickness around 2,1 μ m, showing that the discharge of arch of hollow cathode in argon obeys a curve characteristic of the tension with the time of life of the eletrodo. The deposition rate obtained in this system it is of approximately 0,18 μ m/min. Word-key: Arch of hollow cathode, fine films, spray, column interns of Plasma and spherical cavities.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Tensão da descarga em função da corrente, mostrando os diferentes tipos de descarga elétrica em gás. FONTE: Industrial Plasma Engineering. Pág. 353	031
Figura 2.2: Descarga luminescente a pressão constante, representando o perfil do plasma durante a descarga luminescente anômala, do potencial, do campo elétrico longitudinal, da densidade de carga espacial, densidade de corrente de íons e elétrons.	033
Figura 2.3: Característica da descarga de arco. FONTE: Descargas Elétricas em	036
Figura 2.4: A distribuição da descarga em uma descarga de arco. FONTE: Descargas Elétricas em Gases Pag 82	037
Figura 2.5: Desenho esquemático dos efeitos do bombardeamento do íon de argônio em uma superfície. FONTE: Silva, P., M., A. Dissertação de Mestrado. Pag. 16.	040
Figura 2.6: Curva do campo de pulverização S, em átomos arrancados / íon incidente, em função da energia do íon, em elétron volt.(MILTON OHRING, 1992, MASSEI & GLANG, 1983). O material do alvo é o cobre policristalino e os íons são de argônio. FONTE: Silva, P., M., A. Dissertação de Mestrado. Pag. 17	041
Figura 2.7: Dependência do rendimento em função do ângulo de incidência (K. B. CHENEY et al, 1968). FONTE: Magnetron Planar, Construção e aplicação dissertação de mestrado. Pag. 10	042
Figura 2.8: Esquema demonstrativo das etapas de formação de filme crescido por plasma.	046
Figura 2.9: Modelo de crescimento por zona de camada proposta por Movchan e Demchishin. (1969) FONTE: Ion Plating Technology. Pag. 114.	048
Figura 2.10: Modelo de estrutura de zona para crescimento de camada proposto por Thorton para camada de sputtered Thornton, 1974. FONTE: The Material Science of Thin Films, Pag. 224	049
Figura 2.11: Organograma de alguns métodos de deposição de filme por plasma através do método físico e químico.	050
Figura 2.12: Desenho esquemático de um sistema para Íon Plating de diodo planar. Figura 2.13 Gráfico da temperatura com o tempo pra filmes e substrato com um fluxo de potencia de 250 mw/cm ² e com uma razão de deposição de 1 μ m/min. FONTE:	051 057
The Materials Science fo Thin Films Pag. 117 Figura 2.14: Efeito de cátodo oco ocorrendo dentro de um cilindro oco	058
Figura 2.15: Distribuição da energia do fluxo calculada dos íons de Ar^+ , átomos de Ar^f rápidos e íons de Cu^+ que bombardeiam o superfície do cátodo a 0.3 Torr e 9 mA. Figura 2.16: Calcularam lancado ($J^{Cu}_{}$), parte de trás-difusão ($J^{Cu}_{}$) e rede	067
pulverização (J_{net}^{Cu}) átomo de Cu axial (a) e radial (b) fluxos ao cátodo assentam e paredes laterais, respectivamente, a 0.3 Torr e 9 mA. FONTE: Neyda Baguer tese de	070
doutorado Pg. 163 Figura 2.17: Perfil de profundidade calculado as paredes laterais de cátodo depois da pulverização durante 5 horas (a), comparou a distribuição de campo elétrico as paredes laterais (b), a 0.3 Torr e a quatro correntes. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 164	070
Figura. 2.18: Efeito da pulverização no cátodo de Cu-Ar em HCD a 1 Torr e a 200 mA depois de 15 horas de pulverização (P. J. SLEVIN et al, 1975)	071
Figura 2.19: Rede calculada do fluxo da pulverização do átomo de Cu, integrado em cima da superfície completa do cátodo, como uma função de corrente elétrica com quatro pressões diferentes. FONTE: Nevda Baguer tese de doutorado Pg. 166	072
Figura 2.20: Gráfico do calculado da distribuição do vetor velocidade do gás na HCD,	076

para diferentes valores da velocidade da entrada do gás, a 1 Torr. As linhas mais espessas no valor fronteiras denotam as paredes do cátodo, enquanto que as linhas finas representam a extremidade da aberta (em $z = 3,2$ cm) e na abertura no fundo catodo ($z = 0$). FONTE: Nevda Baguer tese de doutorado Pg. 190	
Figura 2.21: Mapa de contorno do cálculo da distribuição da pressão do gás (a) e (b) temperatura interior da HCD, para a velocidade de saída do gás de 250°m/s, e uma pressão de base de 1 Torr. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 192 Figura 2.22: Gráfico do vetor na coluna esquerda, do cálculo do fluxo de pulverização	078
do átomo de Cu na HCD em 1 Torr, (a) na ausência de um fluxo de gás e (b-f) para diferentes valores da entrada da velocidade do gás. (O tamanho das setas dá o valor total do fluxo, que é uma combinação dos valores axial e radial). Também são mostrados os mapas de contorno da distribuição axial do fluxo na coluna da direita, onde a escala logarítmica permite-nos ilustrar a grande diferença de valores em todo o fluxo da HCD	079
Figura 2.23: Mapa de contorno da densidade do perfil calculada da pulverização do átomo de Cu na HCD, para diferentes valores da velocidade de entrada do gás, incluindo qualquer velocidade, a uma pressão de 1 Torr.	081
Figura 2.24: Mapa de contorno do calculo do perfil da pulverização do átomo de Cu na HCD, no caso sem furo no fundo do catodo (e, consequentemente, sem fluxo de gás), para uma pressão de gás, de 1 Torr (a) e 0,3 Torr (b) e uma descarga de corrente	082
Figura 2.25: Gráfico do fluxo calculado dos átomos de Cu na extremidade aberta da HCD ($z = 3,2$ cm), em função da posição radial, para diferentes valores da velocidade de entrada do gás.	083
Figura 2.26: Gráfico dos fluxos calculados dos átomos de Cu na abertura final da HCD, em função da posição radial, sem velocidade do gás, a 1 Torr, em caso de ausência ou presença de um orifício no fundo do catodo (eixo esquerdo, linha finas e espessa sólida, respectivamente), bem como a 1 Torr (sem orifício no fundo do	084
Figura 2.27: Fluxo calculado dos átomos de Cu na extremidade aberta da HCD, tomada no máximo (ou seja, perto de 4 mm do centro), como uma função da velocidade da entrada do gás. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 199.	085
Figura 2.28: Típico arranjo experimental da HCA operando em regime normal. FONTE: Theory of hollow cathode arc, C. M. Ferreira and J. L. Delcroix 1977.	086
Figura 2.29: Variação teórica da pressão do gás dentro do IPC por dois valores de fluxo de gás (Q em cm ³ sec ⁻¹ , STP).	090
Figura 2.30: Distribuição da medida com a temperatura e distribuição calculada da densidade do gás na IPC para duas situações experimentais típicas: caso $1 - Q_M = 0.96 \text{ cm}^3 \text{sec}^{-1}$; $n_{G0} = 2.7 \text{ x } 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $T_W = 2250 \text{ K}$. Caso $2 - Q_M = 0.21 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$; $n_{G0} = 6.0 \text{ x } 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $T_W = 2300 \text{ K}$ (R = 0.18 cm e I = 15 A em ambos os casos).	091
Figura 2.31: Pressão do gás dentro do catodo com 10cm na saída contra a taxa de fluxo de gás ($R = 0.13$ cm). As curvas cheias foram calculadas da teoria para dois valores da temperatura de gás; $T_G = 300$ K (descarga desligada); $T_G = 2500$ K (descarga ligada). As curvas pontilhadas, com o parâmetro I, foram medidas por (H. MINOO, 1971)	092
Figura 2.32: A distribuição axial teórica e experimental da temperatura do canal do gás.	096
Figura 2.33: Fluxos de Partícula <i>F</i> perto da superfície do cátodo. Subscrições e i e n denotam elétrons íons e neutros respectivamente; os comprimentos das setas dão uma indicação esperada de tamanho relativo.	097
Figura 2.34: Energias levadas da superfície.	097

Figura 2.35: Energia levada pelo plasma.	098
Figura 2.36: Perda de energia por ionização de colisão $\varepsilon_{\rm C}$ e $\varepsilon_{\rm L}$ corrente por unidade de superfície para uma pressão de 9 kPa para o gás de argônio com um arco de raio de 0.475 cm.	101
Figura 2.37: Esquema do cátodo oco, (a) representa as zonas da coluna de plasma e (b) é a coluna de plasma do cátodo oco.	102
Figura 2.38: Uma fatia cilíndrica do arco adjacente do cátodo: (a) equilíbrio da corrente em estado fixo; (b) equilíbrio da potência.	103
Figura 2.39: A forma das equipotenciais enfileirada para o modelo de cátodo.	105
Figura. 2.40. HCD tensão, em função da separação catódicos Xc, mostrará dois ótimos valores para separação de catodo plana (D. J. STURGES, 1966). Figura 2.41: Efeito de íon de argônio na pulverização catódico sobre um cátodo de	107
cobre numa HCD em l Torr e 200 mA. (a) Catodo novo, (b) após 3 h, (c) após 71/2 h, e (d) após 15 h.	109
Figura 2.42: Razão das intensidades [Fe (II), 274,9 nm / Fe (I), 273,4 nm] pressão do gás de néon para diferentes diâmetros de catodos. Com o comprimento do catodo fixo em 1 5/8 polegadas, e corrente de HCD 160°m A (K. B. MITCHELL et al, 1962).	108
pressão para diferentes comprimentos de catodos. Com o diâmetro do orifício do catodo fixo em ¹ / ₄ de polegadas, e corrente da HCD de 160 mA (K. B. MITCHELL et al. 1962)	109
Figura. 2.44: Efeito do tempo de pulverização em uma HCD em uma superfície de cátodo de cobre: (a) 3 min, 200X; (b) 5 min, 2000X; (c) 10 min, 2000X e (d) 15 min, 2000X. Com uma pressão de argônio de l Torr e corrente de 200 mA.	109
Figura 2.45: Micrografia do SEM que mostra a topografia para as regiões indicada em (A), em (B) estão indicado as ampliações para cada parte da micrografia: (a) de 2000X: (b), (c), (d), (f), de 500X e (e) de 100X.	110
Figura 2.46: Seção longitudinal do cátodo oco cilíndrico após 200 h em uma descarga de corrente dc (H. Koch, 1982) Ambos quase simétricos no meio do cátodo, um foi projetado em cima do outro. x é a direção axial ($x = 0$ no centro do cátodo) Figura 2.47: Seção longitudinal do cátodo mostrada na Fig. 2.46, depois de	112
aproximadamente 200 horas adicionais na descarga, com uma pressão de neônio $P_{Ne} = 8$ mbar, Corrente de descarga I = 0,3 A e voltagem de descarga U = 300 V	113
Figura 2.48: Esquema iterativo da solução numérica do sistema de equações diferenciais da equação (2.65) a equação (2.70)	120
Figura 2.49: Taxa de erosão de um catodo oco cilindrico na dependencia da direção axial. O cálculo foi feito por um cátodo de diâmetro de $2R = 0.4$ cm, pressão de néon de P_{Ne} , = 8 mbar, uma corrente de descarga de I = 0.3 A e uma tensão de descarga U = 300 V. (a) O efeito cátodo oco em todo o catodo (até x = 2 cm); (b) efeito cátodo oco até x = 1.65 cm; (c) efeito cátodo oco até x = 0.75 cm	121
Figura 2.50a-c: Calculado longitudinal mostrando a secção do cátodo na Fig. 2.46. (a) erosão após 50 h segundo a Fig. 2.49a; (b) erosão depois de mais 50 h de acordo com a Fig. 2.49b; (c) erosão adicional de mais 50 h de acordo com Fig. 2.49c	122
Figura 2.51: Diagramas esquematicos da (a) estrutura da HF e do acoplador num dispositivo de superfície deslizante e (b) geometria da coluna de plasma. FONTE: C.M. Ferreira, Theory of plasma column sustained by a surface ware.	126
Figura 3.1: Sistema de deposição de filmes finos por jato a plasma.	135
Figura 3.2: Sistema de jato a plasma.	156
Figura 3.3: Corpo externo do sistema de revestimento com a blindagem.	137
Figura 3.4: Detalhes da fixação do termopar na blindagem para medida da temperatura do eletrodo.	137

Figura 3.5: Peça para conectar os termopares da parte interna para a externa do reator.	138
Figura 3.6: Fotografia dos dois termopares mais o conector que liga os termopares na	139
peça da interface do reator.	107
Figura 3.7: Porta amostra.	140
Figura 3.8: Representação esquemática do eletrodo de consumo mostrando detalhes	141
da passagem do gas para o catodo oco.	1.40
Figura 3.9: Imagem do eletrodo 6 com uma pressão de 6 mbar.	142
Figura 3.10: Foto do catodo que tem um desvio lateral de 0.4 mm na passagem do	140
gas, na foto a o plasma esta em todo o catodo oco, na figura o o plasma esta confinado	142
Tateramiente. Figure 2.11: Estagrafía da alatrada com a passagam da gás am tada a corpo da	
eletrodo e eletrodo isolante de cerâmica polienov e vidro capilar	143
Figura 3 12: Fotografia do nucleio de Cerâmica de polienos (a) vista externa (b) vista	
interna da cerâmica anós um corte longitudinal	144
Figura 3 13. Fotografia do vidro capilar de 1 5 mm (a) antes de ser usado no eletrodo	
de número 7 (b) usado no eletrodo de número 7 durante duas horas.	145
Figura 3.14: Fotografía expandida do núcleo de vidro e eletrodo de número 7	145
Figura 3.15: Fotografia do jato de plasma em um cátodo oco de vidro	146
Figura 3.16: Eletrodo de cobre com núcleo de vidro (a) núcleo de vidro sem uso. (b)	110
núcleo de vidro usado (c) corpo de cobre. (d) extensão da blindagem	147
Figura 3.17: Eletrodo com núcleo de vidro e Rasgos no eletrodo de cobre e	
blindagem.	148
Figura 3.18: Fotografia lateral do eletrodo mostrando o espaco entre a blindagem e	1.10
eletrodo.	148
Figura 3.19: Partes do conjunto da matriz com a ponta para a passagem do gás.	149
Figura 3.20: Parte do sistema para compactar pó.	149
Figura 3.21: Capa do eletrodo (a) sem o pó compactado e (b) com o pó compactado.	150
Figura 3.22: Circuito da fonte de tensão de corrente continua.	152
Figura 3.23: Circuito da placa retificadora da fonte DC.	153
Figura 3.24: Sistema de vácuo do equipamento de revestimento.	154
Figura 3.25: Sistema de controle e alimentação de gás do tipo MKS.	154
Figura 3.26: Montagem experimental mostrando equipamento e acessório para ensaio	150
de microabrasão.	130
Figura 3.27: Impressão de desgaste de microabrasão: (A) diâmetro da calota interna,	158
(B) diâmetro da calota externa.	150
Figura 3.28: Relação dos parâmetros geométricos de esfera, revestimento e substrato.	159
Figura 4.1: Série das geometrias utilizadas nos eletrodos.	163
Figura 4.2: Gráficos da pressão inicial do efeito cátodo oco (P _{HCD}) versus corrente dos	166
cátodos D3, D5 e D6 (série 1).	100
Figura 4.3: Gráfico da V x I máxima para os cátodos D3, D5 e D6.	166
Figura 4.4: Gráfico da pressão, corrente e corrente tensão para o cátodo oco D23	168
(série 2). $\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac$	170
Figura 4.5: Grafico da tensão com a corrente, para as series 1, 2 e 3.	170
Figura 4.6: Eletrodos da serie 1 e 2 cortados verticalmente.	1/1
Figura 4.7: Analise de EDX em amostras com filmes finos de cobre sobre vidro do	173
Electrodo D10.	175
Figura 4.0. Illiageill un ciculum D10 da selle 2. Figura 4.0: Gráfico dos eletrodos das sáries 1 (D2, D5, D6, D8 e D0), 2 (D10) e 2	1/3
(D7) do tempo de uso por tensão	178
Figura 4 10: Eletrodos D8 e D9 são todos de cobre com cavidade de cátodo oco com 5	
mm de diâmetro e 5 mm de profundidade o tempo de uso D8 foi de 6 575 min e D9	179

3.365 min.

Figura 4.11: Eletrodos da série 2 com uma peça de titânio com cavidade de cátodo oco de 5 mm de diâmetro por 5 mm de profundidade embutida no corpo de aço inox.	180
Figura 4.12: Eletrodos da série 2 com uma peça de titânio com cavidade de cátodo oco de 5 mm de diâmetro por 5 mm de profundidade embutida no corpo de aço inox.	181
Figura 4.13: Gráfico do tempo de uso total do eletrodo D25 usado por 475 min com a mistura de Ar + N_2 e 635 min só com Ar.	183
Figura 4.14: Eletrodos D12, D16, D18 e D24 da série 2 coma a peça de titânio embutida.	185
Figura 4.15: Gráfico da tensão com o tempo de uso da série 2.	185
Figura 4.16: Eletros em cobre com otimização do tempo do eletrodo D34 a D38 e eletrodo D11 utilizando para medir temperatura.	187
Figura 4.17: Eletrodos com ponta de inox, ferro, titanio e multiplos metals.	189
Figura 4.18: Gráfico da massa perdida nas cavidades esféricas com relação ao tempo de vida dos eletrodos de cobre.	189
Figura 4.19: Gráfico do comportamento da temperatura do eletrodo D1 e das amostras.	191
Figura 4.20: Gráfico do comportamento da temperatura do eletrodo D2 e das amostras.	192
Figura 4.21: Desenho esquemático do eletrodo D11 com dois termopares.	193
Figura 4.22: Gráfico da temperatura com o aumento da corrente no eletrodo D11.	194
Figura 4.23: Desenho esquemático do eletrodo, porta amostra, amostra e termopares.	195
Figura 4.24: Gráfico da potência com o aumento da temperatura do eletrodo.	196
Figura 4.25: Gráfico da potência com o aumento da temperatura do eletrodo.	196
Figura 4.26: Representação das principais características do escoamento do gás em	198
um eletrodo. Figura 4 27: Relação da pressão com o comprimento dos eletrodos D21 e D11	100
Figura 4.28: Relação da pressão com o comprimento do eletrodo das séries 1. 2 e 3	200
Figura 4.29: Variação da pressão com a da temperatura para os eletrodos com	200
diâmetro do canal do gás de 1,5 mm.	201
Figura 4.30: Aumento da pressão com o aumento da temperatura nos eletrodos de 3 mm de diâmetro no canal do gás.	201
Figura 4.31: Distribuição da temperatura na direção Z dos eletrodos.	202
Figura 4.32: Distribuição da velocidade das moléculas de argônio.	203
Figura 4.33: Freqüência de colisão e energia cinética molecular com o aumento da temperatura.	204
Figura 4.34: Imagem do jato de plasma para corrente I = 10 A, I = 0,40 A e I > 0,40 A.	204
Figura 4.35: Comportamento da espessura do filme nos eletrodos D3 a D6 com relação ao tempo de vida do eletrodo e a tensão elétrica.	205
Figura 4.36: Comportamento da espessura do filme de cobre no eletrodo D9 com relação ao tempo de uso do eletrodo e a tensão elétrica.	206
Figura 4.37: Comportamento da espessura do filme no eletrodo D10 com relação ao tempo de uso do eletrodo e a tensão elétrica.	207
Figura 4.38: Curva da tensão com a espessura do filme do eletrodo D20.	208
Figura 4.39: Filme de cobre sobre substrato de vidro do eletrodo D3 com pressão 2.7 mbar e temperatura no substrato de 40° C.	209
Figura 4.40: A - Filme de cobre em vidro ilustrando uma estrutura com crescimento colunar, do eletrodo D3 com pressão 2,7 mbar e temperatura de substrato de 46° C.	210
Figura 4.41: B - Filmes de cobre em vidro ilustrando uma estrutura com crescimento	211

colunar, do eletrodo D5 com pressão 3,1 mbar e temperatura no substrato de 60^{0} C.	
Figura 4.42: Filme de cobre em vidro com estrutura compacta do eletrodo D10 com uma temperatura no substrato de 180° C.	212
Figura 4.43: Filme de cobre em vidro com estrutura compacta do eletrodo D10.	212
Figura 4.44: Filme de titânio sobre substrato de vidro do eletrodo D18.	213
Figura 4.45: Filme de titânio em vidro com estrutura compacta do eletrodo D20.	214
Figura 4.46: Filme de TiN em substrato de aço M2.	214
Figura 4.47 (A): Perfil da impressão no aço M2 e (B) Impressão do filme de TiN.	215
Figura 4.48: Identificação das fases presentes na amostra de silício.	216
Figura 4.49: Identificação do pico em $69,25^0$ na amostra de silício.	216
Figura 4.50: Difatrogramas nas amostras de aço M2, 304 e 420.	217
Figura 4.51: Difratogramas nas amostras de aço M2, 304 e 420.	217
Figura 4.52: Difratograma de raios x dos filmes dos eletrodos D1 e D2 correspondente à fase Cu_2O .	219
Figura 4.53: Difração de raios-x do eletrodo D1 e ângulo de incidência de e 5^0 em relação às espessuras dos filmes.	219
Figura 4.54: Filmes de cobre do eletrodo D10 depositado em substrato de vidro.	220
Figura 4.55: Filme de cobre em substrato de silício e analise na ponta do eletrodo D10.	221
Figura 4.56: Filme de titânio em substrato de vidro e raios x na ponta do eletrodo D23.	221
Figura 4.57: Filmes de TiN em substrato de aço 304 e 420.com fluxo de 6 sccm de argônio e 0,1 sccm de nitrogênio.	222
Figura 4.58: Filmes de TiN em substrato de aço 420 e vidro.com fluxo de 6 sccm de argônio e 1 sccm de nitrogênio.	223
Figura 4.59: Filmes de TiN em substrato de aço M2.	224
Figura 4.60: Filme da mistura de titânio e silício.	225
Figura 4.61: Filmes de ferro do eletrodo D40 em substrato de vidro	225
Figura 4.62: Filmes de inox do eletrodo D39 em substrato de silício.	226

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Energia de pulverização	055
Tabela 2.2: Valores calculados para a velocidade do gás na extremidade aberta do	
catódico oco, para diferentes valores da velocidade na saída do gás. FONTE: Neyda	077
Baguer tese de doutorado Pg. 191	
Tabela 4.1: Tipos de geometria dos eletrodos, tempo de uso dos eletrodos e	164
aplicação.	104
Tabela 4.2: Condições de deposição dos filmes para eletrodos da série 1.	167
Tabela 4.3: Parâmetro dos eletrodos D3, D5, D6 D10, D8 e D7 com relação à perda	172
de massa, tempo de vida, diâmetro do canal do gás, pressão e corrente de trabalho.	1/2
Tabela 4.4: Relação do tempo de deposição, tempo de vida do eletrodo e espessura	172
do filme fino produzido.	175
Tabela 4.5: Parâmetro dos eletrodos D12, D15 D17, D19, D20, D23, D24 D25, D26	
D27, D28, D29, 30 e D31 com relação a perda de massa, tempo de vida, diâmetro do	184
canal do gás, pressão e corrente.	
Tabela 4.6: Parâmetro dos eletrodos D11 e D34 a D40 com relação à perda de	197
massa, tempo de vida, diâmetro do canal do gás, pressão e corrente.	107
Tabela 4.7: Temperatura de saturação dos eletrodos e amostras realizados com fluxo	107
de 6 sccm e pressão de 8×10^{-2} mbar.	197
Tabela 4.8: Espessuras das amostras produzidas para cada eletrodo com o tempo de	200
exposição.	200

LISTA DE SÍMBOLOS

n ⁺	Densidade de carga espacial positiva
n	Densidade de carga espacial negativa
eV	Eletro volts
J⁻	Densidade de corrente de eletros
J+	Densidade de corrente de íons
J	Densidade de corrente
Cu	Átomo de cobre
Cu ⁺	Íon de cobre
\mathbf{J}^{Cu}	Fluxo de pulverização
Ar ^m	Átomo de argônio metaestável
Ar ^f	Átomo de argônio rápido
fcat	Fluxo de energia das partículas
Y	Taxa de pulverização
Jz_{net}^{cu}	Pulverização líquido negativo da parede
D	Prassão interno do cótodo oco
I D	Pressão correspondente ao fluvo sônico
P_{r}	Pressão no regior
$\mathbf{P}_{\mathbf{D}}$	Pressão na saída do eletrodo
K I ()	Constante de Boltzmann
κ ε	Diâmetro do átomo de gás
ر م	Emissão de elétron secundário
$T_{\rm W}({\bf x})$	Temperatura ao longo do tubo
λp	Comprimento de Deby
V_1	Válvula de passagem com três estágios
V_1 V_2	Válvula borboleta da difusora
Φ	Diâmetro da esfera
s S	Espessura do filme fino
R	Raio da esfera
λ	Comprimento de onda
D	Dimensão do eletrodo
ø	Diâmetro de pequenos furos
Ø ₁	Diâmetro do canal do gás
\vec{Q}_2	Diâmetro do canal do gás na peca embutida
Ø ₃	Diâmetro do cátodo oco da peça embutida
Ø ₄	Diâmetro da peca embutida
L_1	Profundidade do cátodo oco
L ₂	Comprimento da parede do cátodo oco da peça embutida
L ₃	Comprimento da peça embutida
Hg	Mercúrio
Y	Taxa de pulverização
α	Constante de proporcionalidade
M_i	Massa do íon incidente
M _t	Massa do átomo do alvo
E	Energia do íon
U_0	Energia de ligação atômica
Z_1	Número atômico do íon incidente
Z_2	Número atômico do átomo do alvo

$S_n(E)$	Potencial de freamento
T _m	Máxima energia transferida
θ_{cm}	Ângulo de espalhamento
a _I	Raio de blindagem interatômica
a_0	Raio de Bohr
T _R	Taxa de erosão do alvo
P _M	Peso atômico do alvo
ρ	Densidade do material do alvo
Q	Quantidade de calor
QT	Calor total
Q _C	Calor de condução
Q _{CV}	Calor de convecção
Q _R	Calor de radiação
c	Calor sensível
ΔT	Variação da temperatura
η	Eficiência do aquecimento
Ŵ	Potencia fornecida pela descarga
σ	Capacidade de calor
ΔH_{c}	Calor de condensação dos átomos
Ēĸ	Energia cinética média dos átomos incidente
E _P	Essa energia do plasma
Ω	Vume atômico condensado
Т	Temperatura
TiN	Nitreto de titânio
Cu	Cobre
Ti	Titânio
N_2	Nitrogênio
C	Carbono
Fe	Ferro
Ar	Argônio
Ar ⁺	Átomo de argônio
Ar ^m	Átomo de argônio metaestável
Ar ^f	Átomo de argônio rápido
Cu ^f	Átomo de cobre rápido
Cu ⁺	Átomo de íon de cobre
\mathbf{J}^{Cu}	Fluxo de pulverização do cobre
f _{cat}	Fluxo de energia das partículas
λ^{Cu+}	Comprimento de onda do cobre
λ^{Ar+}	Comprimento de onda do argônio
Jz_{not}^{Cu}	Fluxo da coluna de difusão do cobre
CH	Metano
D	Coeficiente de difusão
D^{Cu}	Coeficientes difusão do cobre
D ^{Cu+}	Coeficientes difusão do íon de cobre
n ^{Cu}	Densidade do cobre
n ^{Cu+}	Densidade do íon de cobre
II U	Estados para a convecção da velocidade
C_{conv}	Mobilidade do íon
rr →	Campo elétrico
E O	Taxa da fluxo da massa
\mathcal{Q}_M	raxa de nuxo de massa
L	runçao tabulada do livre caminho médio

F_{v}	Condutância viscosa do tubo
F_t	Condutância molecular do tubo
p_0	Pressão na saída do tubo
p	Pressão para abscissa x
T_G	Temperatura do gás
\mathcal{D}_{F}	Pressão no reator
\mathbf{P}^2	Raio do canal do gás
κ _c	
$T_W(X)$	Temperatura reduzida na direção x do canal do gás
n_{ε}	Densidade do plasma
T_{ε}	Temperatura eletrônica do plasma
£0	Permissividade elétrica
ĸ	Constante de Boltzmann
Un	Energia inicial
VI	Primeiro potencial de ionização do alvo
	Energia fornecida por íons
φ	
Ψ	Função do metal de trabalho
a F	Raio do arco eletrico
	Campo electrico da função de trabalho
αJ _{em}	Densidade de corrente do ion
Eiz	Energia potencial da blindagem
ps	Fluxo de energia entrando no plasma
J_0	Corrente total do arco
\mathbf{v}_0	Voltagem em toda região da coluna
ε _e	Energia cinética por elétron no plasma
$\epsilon_{\rm L}$	Perda por unidade de corrente
ε _C	Perda de energia por colisão de ionizando
K _{iz}	Taxa da reação por colisão de ionização
K _{ex}	Taxa da reação por colisão de excitação
K _{el}	Taxa da reação por colisão de elétron
m _e	Massa do elétron
m _i	Massa do íon
VB	Velocidade de Boltzmann
k _B	Constante de Boltzmann
Ne ⁺	Íon de hélio
ξ _i	Coeficiente de pulverização catódico
k _{ct}	Taxa de transferência de carga constante
R _{Ne}	Taxa de ionização constante de néon
N _{Ne}	Densidade dos átomos de néon
E _F	Densidade de fluxo de partícula
Γi	Densidades de fluxo de partícula da superfície do catodo
A _i	Coeficientes aderidos nas paredes
۰ ۶*	Coeficiente da pulverização
S ₂	Taxa da aração
L'	I and ut tiosau Dormissividada dialátrica
Շր	Onde de elétren
ω ω	Citua do eletioni Eraciónaia angular
ω _{pe}	Frequencia angular
JV	riequencia de consao

LISTA DE ABREVIATURAS

PVD	Deposição de Vapor Física
CVD	Deposição de Vapor Química
PECVD	Deposição de Vapor Química Assistida por Plasma
HCD	Arco de Cátodo Oco
DC	Corrente contínua
Ι	Corrente
V	Tensão elétrica
IPC	Coluna interna de plasma
PVA	Poli álcool vinilico
MEV	Microscopia Eletrônica e Varredura
S	Campo de pulverização
M_1	Massa da partícula 1
M_2	Massa da partícula 2
E_1	Energia da partícula 1
E_2	Energia da partícula 2
Т	Temperatura da superfície
Tm	Ponto de fusão do material depositado
r.f	Radio Freqüência
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
AFS	Espectrometria de Florescência Atômica
AES	Espectrometria de Emissão Atômica
URSS	União das repúblicas socialista soviética
MC	Monte Carlo
ICP	Coluna Interna do Plasma
CFD	Acoplamento da coluna de plasma
LTE	Equilíbrio termodinâmico local
STP	Condições normais de pressão e temperatura
CDS	Colisão e Ionização das Partículas Pesadas
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
P _{Ne}	Pressão de neônio
Ν	Densidade de partícula
DB9	Conector de pinos
USIMAQ	Usinagem de Peças para Maquina Industriais
RPM	Rotação por minuto
DRX	Difração de raios x
HV	Unidade de dureza vickers

Sumário

Capítulo 1		
Introdução		
Capítulo 2		
Revisão Bibliográfica	030	
2.1 Geração de Plasma D.C.	031	
2.2 Região do Cátodo	038	
2.2.1 Emissão de Elétrons Secundários	038	
2.2.2 Pulverização da Superfície	039	
2.2.3 Deposição Superficial	045	
2.2.4 Dissipação de Calor	053	
2.3 Descarga de Cátodo Oco (HCD)	057	
2.3.1 Efeito da Temperatura	059	
2.3.1.1 Efeito da Temperatura no Catodo	059	
2.3.1.2 Efeito da Temperatura no Alvo	061	
2.3.2 Geometria do Cátodo		
2.3.3 Pulverização dos Átomos de Cu e Íons de Cu^+ em Descarga de Brilho de Cát	odo oco	
	064	
2.3.3.1 Fluxos de Pulverização de Espécies no Cátodo	066	
2.3.3.2 Fluxo de Pulverização do Átomo	069	
2.3.4 Influência do Fluxo de Gás na Pulverização e Taxa de Deposição	073	
2.3.4.1 Fluxo de Gás Dentro da HCD	075	
2.3.4.2 Efeito do Fluxo de Gás no Comportamento do Átomo de pulverização	078	
2.4 Arco de Cátodo Oco (HCA)	085	
2.4.1 Escoamento do Gás Dentro do Cátodo	087	

2.4.2 Excitação e Ionização da IPC	092	
2.4.3 Balanço Térmico da Parede do Cátodo	093	
2.4.4 Distribuição Axial da Temperatura na Parede	096	
2.4.5 Teoria do Arco de Cátodo Oco	096	
2.4.5.1 Balaço de Energia e Mecanismos de Perda	097	
2.5 O Efeito na Geometria do Cátodo Oco Cilíndrico	106	
2.6 Cálculo na Alteração da Geometria Cilíndrica do Cátodo Oco de Cobre	Devido a	a
Pulverização	110	
2.7 Teoria de uma Coluna de Plasma Sustentada por uma Superfície Ondulada	124	
2.7.1 Características da Dispersão e Equações do Campo	126	
2.7.2 Equações do plasma	128	
Capítulo 3		
Materiais e Método	134	
3 Equipamento de Deposição por Arco de Cátodo Oco	135	
3.1 Sistema de Jato a Plasma	135	
3.2 Porta Amostra	139	
3.3 A construção do Eletrodo	140	
4 Matriz de Compactação de pó Para os Eletrodos	148	
5 Fonte de Tensão	150	
6 Sistema de Vácuo e Alimentação de Gás	153	
7 Operação do Equipamento	154	
8 Determinação dos Parâmetros do Processo para a Deposição	156	
9 Medidas dos Filmes Finos com Microabrasão por Caloteste (calowear)	157	
10 Deposição dos Filmes	160	
Capítulo 4		
Resultados e Discussões	162	

4.1 Determinação do Uso do Eletrodo	163
4.2 Planejamento Seqüencial para o Uso do Cátodo Oco	164
4.3 Comportamento do Plasma no Canal do Gás	170
4.4 Medidas da Temperatura dos Eletrodos e Substrato	190
4.5 Escoamento do Gás Dentro do Canal do Eletrodo	197
4.6 Evolução da Espessura dos Filmes em Função do Tempo de Deposição	205
4.7 Taxa de Deposição	208
4.8 Difração de Raios-x	215
Capítulo 5	
Considerações Finais	227
5.1 Conclusões	228
5.2 Sugestões	232
Referências Bibliográficas	234

Capítulo 1 Introdução

1 - Introdução

A produção de filmes finos tem despertado o interesse de muitos grupos de pesquisadores devido à sua variedade de aplicações em dispositivos e circuitos integrados, comunicação entre dispositivos, barreira térmica ou elétrica e filmes metalúrgicos (MAISSEL; GLANG, 1970). Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, crescidos por várias técnicas como, por exemplo, sol-gel, eletrodeposição e outras que podem ser termicamente ou depositados a partir da fase vapor.

Uma baixa aderência no substrato acarreta um comportamento falho dos dispositivos que dependem bastante dos procedimentos de limpeza e da rugosidade do substrato. Uma determinada rugosidade pode aumentar a aderência de filmes sobre uma superfície (maior área de contato). Porém, rugosidade excessiva pode gerar defeitos na aderência, prejudicando a adesão (C. F. AI et al, 1993), levando ao desprendimento da camada e, conseqüentemente, a perda do filme depositado na superfície.

Dentre os processos de deposição de filmes existentes, dois grupos podem ser destacados: filmes crescidos através da reação da superfície do substrato com gases presentes no ambiente do processo e filmes crescidos por deposição sobre uma superfície do substrato (SHOHET, J. L, 1991). No primeiro caso, dizemos que houve uma deposição química de vapor (CVD) e no segundo, uma deposição física de vapor (PVD). Muitas vezes, o vapor utilizado nessas técnicas origina-se de substâncias sólidas as quais são evaporadas por diferentes processos. Dentre eles destaca-se a pulverização, ou seja, a pulverização de atômicas de uma superfície sólida por transferência de momentum de átomos ou íon incidente que nela colide. Uma das técnicas utilizadas para produzir vapor por pulverização é a técnica de cátodo oco, que faz uso de um eletrodo cilíndrico com cavidade de cátodo oco com um arco elétrico nessa cavidade de cátodo oco (Hollow Cathode Arc – HCA) (BILAC, S. A. B. et al, 1991).

Um cátodo oco consiste em duas placas catodicamente polarizadas, de modo que elétrons presentes entre elas sejam repelidos repetidamente entre as placas antes de sair sem direção do seu interior. Assim, conseguem-se concentrar entre essas placas altas densidades de íons, uma vez que cada elétron presente terá um maior número de colisões com as placas do que fora do cátodo oco. As altas densidades de íons possíveis (~ 10¹² cm⁻³) podem resultar em elevado grau de ativação de espécies, descargas de não equilíbrio, temperaturas elevadas, entre outras. (K. T. RIE et al, 1993). Dentre as diferentes formas de cátodo oco existente, escolhemos tubos que são submetidos a um potencial catódico (HOWATSON, A. M. et al, 1965).

As paredes internas do cátodo oco são intensamente bombardeadas pelos íons presentes no plasma gerado, causando a *pulverização* de átomos dessa superfície interna. A *pulverização* depende da temperatura e composição química de cada cátodo oco, da diferença entre massas do alvo, dos íons e da energia das suas espécies projetadas. A composição química do cátodo é escolhida com base no filme desejado. A vantagem de usar o cátodo oco em relação ao magnetron, por exemplo, está no baixo custo, na alta eficiência de deposição, na facilidade de aplicação, como também (L. BARDOS H. BARÁNKOVÁ et al, 2001) na facilidade de se trabalhar a pressões superiores a $1,3 \times 10^{-4}$ mbar. Neste trabalho, a faixa de pressão é de 10^{-3} a 3,5 mbar, sendo suficiente apenas o uso de uma bomba rotativa de baixo custo e uma difusora.

Em nosso trabalho propõe-se a construção de um equipamento capaz de depositar filmes finos com assistência de um jato de plasma utilizando a técnica de arco de cátodo oco. Depositou-se em superfície de vidro, silício, aço M2 e inox 304, 420 filmes de cobre, bronze, ferro, inox 304, titânio, nitreto de titânio e nitreto de titânio em matriz amorfa de silício, no qual é possível verificar uma área útil circular formada devido à geometria do cátodo oco.

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

2.1. Geração de Plasma DC

Uma descarga DC é iniciada pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, à baixa pressão, de um determinado gás. A Fig. 2.1 mostra o comportamento fortemente não linear desta descarga em um circuito elétrico, a qual será analisada em seguida.



Figura 2.1: Tensão da descarga em função da corrente, mostrando os diferentes tipos de descarga elétrica em gás. FONTE: Industrial Plasma Engineering. Pág. 353.

Ao aplicar-se um potencial entre dois eletrodos, os elétrons livres produzidos no gás por radiação de fundo (cósmica, nuclear, ultravioleta) são acelerados em direção ao anodo pelo campo elétrico criado entre os eletrodos, fazendo com que uma corrente elétrica circule pelo gás e pelo circuito externo representado na região entre A e B. Parte desses elétrons sofre recombinação ao colidirem com as paredes, não chegando ao anodo. Aplicando-se um campo elétrico com intensidade suficiente para que todos os elétrons produzidos por unidade de tempo cheguem ao anodo, atinge-se uma corrente de saturação que está representada na região entre B e C, a qual se mantém constante para uma ampla variação de tensão (ROTH, R. J., 1995).

Quando o campo elétrico torna-se suficientemente grande para acelerar um elétron e esse colidir com um átomo e ionizá-lo, a corrente começa a aumentar dando origem ao efeito avalanche. Esta região é chamada de região de Townsed 1 que se encontra entre C e D. A emissão de elétrons secundários aumenta com a elevação da tensão e, conseqüentemente, a corrente, e esses atuam de forma drástica, pois percorrem uma distância maior no interior da descarga. Esta região é conhecida como Townsed 2 e está representada entre D e E. A descarga nas regiões C, D e E é chamada não auto-sustentada ou escura. Quando a tensão atinge um certo valor crítico ocorre um aumento acentuado da corrente seguido do colapso da voltagem entre os eletrodos no ponto E. Essa transição é chamada ruptura (breakdown), que se caracteriza por um aumento de várias ordens de grandeza da corrente, com queda na voltagem entre os eletrodos. Esse aumento acentuado da corrente ocorre devido à intensificação do processo de ionização por impacto de elétrons. Além de ionização, as colisões inelásticas produzem também excitação de átomos e moléculas com consequente emissão de luz visível. Os elétrons não viajam estritamente ao longo do tubo, pois devido à grande mobilidade que possuem, escapam radialmente do centro da descarga em direção às paredes, gerando uma carga espacial, a qual dá origem a um campo elétrico radial que desacelera os elétrons e acelera os íons em direção às paredes do tubo de descarga.

A limitação do fluxo de elétrons na parede torna a descarga mais eficiente e o potencial necessário para manter a descarga diminui, e a constante aumenta. O resultado é uma descarga auto-sustentada. Após a região instável E, o potencial através da descarga novamente torna-se constante para uma ampla faixa de corrente na região entre F e G. Esta é a

região de descarga luminescente (glow); nesse regime, a queda de potencial ao longo do tubo não é uniforme e as regiões são distinguidas pelo brilho da luz emitida. Se a corrente for aumentada tipicamente para um valor de alguns ampéres, a tensão da descarga diminui rapidamente para algumas dezenas de volts do ponto H e uma descarga em regime de arco é formada. O colapso da voltagem ocorre devido ao processo de emissão termoiônico do cátodo que permite a produção de elétrons muito mais facilmente (ROTH, R. J., 1995).

Na Fig. 2.2 está ilustrado o esquema de um tubo de descarga com as suas respectivas regiões, onde o cátodo está à esquerda e o anodo à direita. Este esquema corresponde à descarga produzida num tubo a pressão constante (HOWATSON, A. M., 1965). Essas regiões são caracterizadas visualmente pelo seu brilho de luz e a cor dessa luz está diretamente ligada ao tipo de gás e à pressão de trabalho.



Figura 2.2: Descarga luminescente a pressão constante, representando o perfil do plasma durante a descarga luminescente anômala, do potencial, do campo elétrico longitudinal, da densidade de carga espacial, densidade de corrente de íons e elétrons.

Logo após o cátodo, existe uma região muito reduzida chamada região de Aston (escura), onde o campo elétrico é intenso e os elétrons são emitidos do cátodo por bombardeamento de íons positivos formando uma camada fina principalmente devido aos íons que se dirigem ao cátodo. Imediatamente em frente temos uma região catódica brilhante, cuja espessura depende do tipo do gás e da pressão de trabalho.

Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe uma bainha catódica que é uma região de baixa concentração de carga devido ao gradiente de potencial. Os íons nessa região catódica são acelerados contra o cátodo como uma das conseqüências à ejeção de elétrons secundários da superfície. Esses elétrons secundários são acelerados para a luminescência negativa pela ação da queda de potencial existente na bainha catódica. Nessa, em razão do forte campo elétrico, os elétrons secundários adquirem grande energia cinética, podendo chegar ao limite correspondente à máxima voltagem aplicada ao cátodo. Devido à grande energia, a seção de choque elétrons-molécula é pequena e ocorrem poucas colisões de ionização e excitação. É por isso que a bainha catódica é escura comparada com as regiões luminescentes.

Em seguida, existe a região escura de Crookes, que acaba quando os elétrons adquirem energia suficiente para excitar átomos para níveis de energia mais altos e esses emitem radiação visível por decaimento radioativo, originando a região brilhante negativa. Essa é a região mais brilhante de toda a descarga. Depois há a região escura de Faraday, onde existe uma pequena diferença de potencial e ocorrem perdas de partículas carregadas por recombinação e difusão. A próxima região, coluna positiva, é uma região uniforme com densidades quase iguais de íons positivos e elétrons. A coluna positiva tem todas as características de um plasma, ou seja, quase neutralidade de cargas, uniformidade e baixo gradiente de potencial axial. A energia média dos elétrons, nesse caso, está em torno de 1 a 2 eV. Entretanto, existem alguns com maiores energias que excitam átomos e garantem a
luminosidade da coluna positiva (CHAPMAN, 1980). Finalmente, dependendo do tipo de gás e, especialmente, do valor da corrente da descarga, pode ou não ocorrer a região brilhante anódica e a região escura anódica (CHAPMAN, 1980).

No gráfico da intensidade luminosa mostra-se que as regiões escuras não são totalmente escuras. Essas regiões são consideradas como tal, devido à intensidade de radiação ser menor que nas regiões brilhosas.

Na Fig. 2.1, o gráfico do potencial ao longo do eixo da descarga mostra que, em ambas, as polaridades não são totalmente lineares. Porém, a variação é bastante abrupta entre o cátodo e o início da região de brilho negativo, a qual alcança a tensão V. Após uma certa distância do cátodo, nota-se que a variação de potencial é suave e, na coluna positiva V, aumenta uniforme e vagarosamente. No gráfico da Fig. 2.1 pode ser visto o perfil do campo elétrico observando que a região de maior intensidade está próximo ao cátodo.

O gráfico da densidade de carga espacial de ordens positivas e negativas, ao longo do tubo, pode ser visto na coluna positiva $n^+ = n^-$ que constitui, dessa forma, o plasma.

Por fim, a densidade de corrente apresenta correntes de elétrons (j^-) e de íons (j^+), mostrando que a corrente de íons positivos prevalece somente na região do cátodo, enquanto a corrente de elétrons é maior nas demais regiões.

Temos visto que o efeito principal de um incremento de pressão em uma descarga luminosa normal é uma contração da longitude da região catódica, um aumento sensível na densidade de corrente, um aumento do gradiente de voltagem na coluna luminosa positiva. A densidade de corrente continua do espaço escuro catódico em uma descarga luminosa, a pressão atmosférica é pequena, quase invisível devido ao aquecimento do gás, o aumento da densidade de corrente j com a pressão obedece à relação j (densidade de corrente) proporcional a p^2 (pressão interna do cátodo) só até uma pressão de uns poucos cm de Hg, mas além do qual j aumenta mais lentamente com p. Se tem deduzido uma expressão teórica (C.F.AI., 1993) que tem como resultado j é proporcional a $p^{4/3}$, mas até mesmo isso indica um aumento bem maior do que é observado para pressões da ordem de 1 atm.

Embora seja possível manter uma descarga luminosa estável a pressões de até várias atmosferas, existe uma forte tendência à descarga em um arco para pressões por acima de uns poucos cm de Hg, se o circuito permitir. A característica da Fig. 2.3 é contínua para correntes mais altas implicando em uma fonte de menor resistência, mostrando que a descarga luminosa é convertida em arco.



Figura. 2.3: Característica da descarga de arco. FONTE: Descargas Elétrica em Gases Pag. 81

A região FG de transição da descarga luminosa a arco não pode variar de modo contínuo a voltagem e a resistência do circuito. O arco é caracterizado por uma corrente mais elevada e uma voltagem muito mais baixa que a descarga luminosa; a voltagem do arco é, tipicamente, menor de 50V, uma ordem de magnitude mais baixa que a da descarga luminosa. A densidade de corrente é bem maior que na descarga luminosa e a região catódica já não pode ser distinguida, sobretudo porque a alta densidade de corrente é intensamente luminosa a coluna positiva. A pressões altas, da ordem de 1 atm, o arco parece um núcleo intenso com uma estrutura imperceptível. É apresentada a transmissão do modo curvado de um arco entre eletrodos horizontais (de onde veio o nome) o aquecimento intenso do eletrodo superior de um arco vertical, independe da polaridade, é possível manter um arco a pressões baixas (como, por exemplo, no retificador de arco de mercúrio) até alguns micros de Hg; é observada uma grande densidade de corrente característica e uma baixa queda de tensão.



Figura. 2.4: Distribuição da tensão em uma descarga de arco. FONTE: Descargas Elétricas em Gases Pag. 82.

A variação do potencial ao longo de uma descarga de arco indicada na Fig. 2.4 é similar a da descarga luminosa, na qual existe uma região que podemos sempre chamar de coluna positiva e uma caída anódica (na chamada direção positiva). O valor da caída catódica é, às vezes, da ordem de 10 V somente e aparece através de uma distância muito pequena (uma fração de milímetro), enquanto que o gradiente na coluna é bem maior que para a descarga luminosa. A densidade em um arco é difícil de medir porque varia amplamente ao longo da longitude do arco. A medida da densidade da corrente pode chegar a 10⁶ A/cm² no catodo, enquanto que na coluna positiva tem valor de 100 A/cm².

2.2 Região do Cátodo

A região do cátodo é a mais importante no presente trabalho porque é nela que ocorrem todos os fenômenos termo-físicos-químicos do processo de deposição por plasma. Dentre eles, destacam-se a emissão de elétrons secundários, pulverização da superfície, deposição superficial e dissipação de calor.

2.2.1 Emissão de Elétrons Secundários

A emissão de elétrons se dá quando íons, elétrons, partículas neutras e fótons incidem sobre uma superfície sólida ocorrendo a ejeção de elétrons que se encontram ligados aos átomos. Essa ejeção de elétrons é chamada de elétrons secundários, o número de elétrons ejetados por partícula incidente é chamado de taxa de emissão de elétrons secundários e sua emissão dá-se por bombardeamento (CHAPMAN, 1980).

Para o bombardeamento por íons, a taxa de emissão de elétrons secundários é muito influenciada pelas condições da superfície. Fatores como orientação cristalográfica, camadas adsorvidas na superfície e os contaminantes são os que mais contribuem para esse efeito que pode aumentar ou diminuir o bombardeamento, como, por exemplo, a taxa de íons de argônio numa superfície limpa de tungstênio é maior que o dobro da taxa emitida em superfície de tungstênio que esteja coberta por uma monocamada de nitrogênio (CHAPMAN, 1980).

Uma partícula neutra, possuindo energia suficientemente alta devido a choques com íons energéticos, pode causar a emissão de elétrons secundários durante bombardeamento da superfície. No entanto, Medned (CHAPMAN, 1980) mostrou que a taxa de emissão de elétrons secundários, devido a átomos neutros de argônio, é significativa apenas para valores de energia superiores a 700 eV. A fotoemissão é a ejeção de elétrons devido ao bombardeamento com fótons. Para metais puros a taxa de emissão depende da função trabalho do metal, isto é, da energia de ligação dos elétrons livres com o metal. Essa taxa é da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} elétrons secundário por fóton, na freqüência do visível até o ultravioleta (CHAPMAN, 1980).

Como se vê, elétrons secundários podem ser emitidos de superfícies sólidas devido ao bombardeamento de elétrons primários, íons, partículas neutras e fótons. O somatório das diferentes taxas de emissão das partículas incidentes dará a taxa total de emissão de elétrons secundários.

2.2.2 Pulverização da Superfície

A pulverização é definida como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido à troca de "momentum" associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas (HUDIS, M., 1973). Quando íons colidem com uma superfície sólida, transferem sua energia para os átomos da rede situados na superfície. Átomos que adquirem energia suficientemente capaz de vencer a energia de ligação da rede e têm uma trajetória adequada serão ejetados da superfície por pulverização.

Os íons positivos produzidos pelo campo elétrico no gás rarefeito são acelerados em direção ao alvo negativo, arrancando átomos e moléculas (neutras) pela transferência de energia. As partículas ejetadas do alvo vagam através do gás e se depositam sobre o substrato. A energia dos íons ótima está entre 10 e 5 keV.

A Fig. 2.5 mostra alguns dos efeitos de íons de argônio bombardeando os átomos de uma superfície, com energia (K) 4 vezes maior que o calor de sublimação do material da superfície (H) (SILVA, P., M., 2002).



Figura. 2.5: Desenho esquemático dos efeitos do bombardeamento do íon de argônio em uma superfície. FONTE: Silva, P., M., A. Dissertação de Mestrado Pag. 16.

O campo de pulverização S é considerado o mais importante parâmetro de eficiência da pulverização. Ele inclui a função de transferência de energia da equação 2.1, resultante de colisões elásticas, onde 1 e 2 são duas partículas de massa M e energia E_i , M_2 é inicialmente estático e M_1 colide com M_2 num ângulo θ . O campo S é definido pela média de átomos arrancados por partícula incidente (átomos/íon).

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4M_1 + M_2}{(M_1 + M_2)} \cos^2\theta$$
(2.1)

A Fig. 2.6 mostra a variação do campo S em função da energia do íon incidente. Essa figura e a equação 2.1 levam às seguintes considerações:

O campo de pulverização S depende da massa da partícula incidente, como também de sua energia. S é muito sensível ao ângulo dos íons incidentes e decresce com íons incidentes de alta energia por causa da maior probabilidade de penetração desse íon abaixo da superfície.

Outro parâmetro importante é a energia limite (threshold) da pulverização, ou seja, a mínima energia que permite ao íon arrancar um átomo da superfície do alvo. Algumas energias de threshold foram listadas para alguns metais bombardeados com argônio, entre elas

temos: Al = 13 eV, T i = 20 eV, Cr = 22 eV, Fe = 20 eV, Co = 25 eV, Ni = 25 eV, Cu = 16 eV, Zr = 18 eV e Ag = 15eV.



Figura. 2.6: Curva do campo de pulverização S, em átomos arrancados / íon incidente, em função da energia do íon, em elétron volt.(OHRING, 1992, MASSEL E GLANG, 1983). O material do alvo é o cobre policristalino e os íons são de argônio. FONTE: Silva, P., M., A. Dissertação de Mestrado Pag. 17.

Algumas considerações podem ser feitas, tendo em conta os parâmetros anteriormente citados:

A energia de neutralização do íon incidente é transferida a rede sob a forma de uma transição sem emissão de radiação (tipo Auger) e pode causar a emissão de elétrons secundários γ. Esses elétrons secundários auxiliam a manutenção do plasma e alguns átomos arrancados do alvo podem ser espalhados de volta ao catodo.

Para incidências de íons não perpendiculares à superfície, a probabilidade de arrancamento por uma simples colisão é maior que para múltiplas colisões normais, já para energias muito baixas não há colisões independentes e não há pulverização. Para íons com massa maior que a massa dos átomos do alvo, considera-se mais de uma colisão por íon e, para íons com a massa menor que a dos átomos do alvo, considera-se colisões simples com reflexão ou espalhamento. Para energias maiores do que 100 eV, os íons entram na rede cristalina do alvo, essas altas energias provocam aumento de defeitos na rede do alvo e

penetração profunda dos íons, conseqüentemente, energias limite de até 5 keV são preferíveis para a deposição por pulverização, como 95 % da energia do íon é convertida em calor no alvo, logo há necessidade de refrigeração do alvo (e catodo) durante a pulverização.

A taxa de pulverização (Y) é definida como o número de átomos ejetados da superfície por íon incidente. O modelo de Sigmund (P. SIGMUND, 1969) é o mais apropriado para os processos de deposição em descargas gasosas (AHMED, N. A. G., 1987). De acordo com ele, a taxa de pulverização com energias menor ou igual a 1KeV é dada por:

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{\pi^2} \frac{M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \frac{E}{U_0}$$
(2.2)

Onde M_i é a massa do íon incidente; M_t é a massa do átomo do alvo; E, a energia do íon incidente; $U_{0,}$ a energia de ligação dos átomos da superfície e α é uma constante de proporcionalidade que depende da razão de M_2/M_1 . Para a razão de M_2/M_1 igual a 0.1 alfa é igual a 0.15, e para a razão M_2/M_1 igual a 10 alfa é igual a 1.5.

A taxa de pulverização, inicialmente, aumenta com o aumento do ângulo de incidência dos íons em relação à superfície do alvo, isso se dá devido à menor mudança direcional requerida no momento para que haja retirada do átomo do alvo, como mostrado na Fig. 2.7.



Figura. 2.7: Dependência do rendimento em função do ângulo de incidência (K. B. CHENEY et al, 1968). FONTE: Magnetron Planar, Construção e aplicação dissertação de mestrado Pag. 19.

A dependência angular do co-seno entre os íons incidente e a superfície da amostra apresenta uma curva de máxima eficiência que fica entre 45^{0} a 60^{0} . Para ângulos maiores, o rendimento começa a diminuir favorecendo a reflexão dos íons em detrimento ao arranque de material da superfície.

Para energia do íon incidente maior que 1KeV, o modelo de Sigmund (P. SIGMUND, 1969), a equação da taxa de pulverização depende do potencial de freamento, ou seja, da perda de energia do íon ao colidir com o alvo, dado por:

$$Y(E) = 3,56\alpha \frac{Z_1 Z_2}{Z_1^{2/3} Z_2^{2/3}} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right) \frac{S_n(E)}{U_0}$$
(2.3)

Onde Z_1 é o número atômico do íon incidente, Z_2 é o número atômico do átomo do alvo, S_n(E) é o potencial de freamento.

A partir da seção de choque diferencial, a seção de choque do freamento nuclear é dado por:

$$\mathbf{S}_{n} = \mathbf{T}_{m} \int \mathrm{sen}^{2} \left(\frac{\theta_{cm}}{2} \right) \mathrm{d}\sigma$$
 (2.4)

Onde T_m é a máxima energia transferida numa colisão e θ_{cm} é o ângulo de espalhamento durante a colisão com o átomo.

Na aproximação de Lindhard, a seção de choque diferencial do freamento nuclear equivalente a $d\sigma = 2\pi p dp$ é:

$$d\sigma = \frac{\pi a_{I}^{2} f(t^{1/2})}{2t^{3/2}} dt$$
 (2.5)

Onde a_I é o raio de blindagem interatômica. Utilizando o modelo de Thomas-Fermi, Lindhard (LINDHARD, J. et al, 1968) sugeriu a seguinte forma para o raio de blindagem interatômica:

$$a_{I} = \frac{0.8853a_{0}}{\left(Z_{1}^{2/3} + Z_{2}^{2/3}\right)^{1/2}}$$
(2.6)

Onde a_0 é o raio de Bohr. A função $f(t^{1/2})$ é determinada, por meio de método numérico, a partir do potencial interatômico a ser aplicado. Lindhard utilizou a teoria aplicada ao potencial de Thomas-Fermi, obtendo a $f(t^{1/2})$ correspondente. Para interesses computacionais, essa função pode ser aproximada pela função analítica (GLAZOV. L. G et al, 2003).

$$f(t^{1/2}) \equiv f(x) = \frac{1,309x^{1/3}}{\left[1 + (2,618x^{4/3})^{2/3}\right]^{3/2}}$$
(2.7)

A expressão para Y prediz que a taxa de pulverização aumenta linearmente com a energia do íon incidente. Em termos gerais, a taxa de pulverização depende da massa relativa dos átomos dos projéteis e do alvo (cátodo oco), da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, material do alvo, ângulo de incidência das partículas, morfologia da superfície e pressão do gás (ALVES Jr. et al, 1993). Vários processos podem contribuir para a pulverização preferencial. Em colisões elásticas em cascata, a energia não é distribuída igualmente entre as diferentes massas atômicas do sólido. Os átomos mais leves são preferencial é influenciada pelas diferenças nas energias de ligação dos diferentes átomos da superfície. Vários trabalhos enfatizam esse efeito, assim como os parâmetros que o influenciam para diferentes ligas e compostos (BETZ, G. et al, 1983, HARPER, J. M. E. et al, 1992) e também modelagens matemáticas já foram testadas na

tentativa de prever a concentração final das espécies na superfície do alvo (HAFF, P. K. et al, 1976, WINTERS, H. F. et al, 1969). O estudo da pulverização de alvos multielementares é de grande importância em todos os processos de deposições por plasma, uma vez que é através dele que se pode obter um filme uniforme, ou mesmo selecionar alguns materiais de interesse durante a deposição.

Para o caso de não-metais, a taxa de pulverização é normalmente diferente daquela esperada utilizando a teoria da colisão (KELLY, Y, R., 1989). Nesse caso, além da energia transferida para o alvo por colisões, também a energia é transferida para os elétrons produzindo excitação e ionização. Dependendo do material e de sua temperatura, estados de excitação podem ter uma vida média suficiente para transferir sua energia para o movimento atômico e causar a pulverização na superfície.

A taxa de erosão do alvo T_R é outro importante fator que depende da taxa de pulverização (CHAPMAN, 1980). Essa grandeza é usada para estimar a quantidade de material removido do alvo no processo de descarga gasosa. A taxa de erosão é dada por:

$$T_R = 0.62 \frac{J.Y.P_M}{\rho} [\text{\AA min}^{-1}]$$
 (2.8)

Onde J é a densidade de corrente em mA/m², Y é a taxa de pulverização em átomos por íon, P_M é o peso atômico do alvo em grama e ρ é a densidade em g/cm³ do material alvo.

2.2.3 Deposição Superficial

Os átomos são atraídos para a superfície por momentos de dipolos e quadrupolo elétrico de átomos superficiais e perdem sua energia em pouco tempo, se a energia cinética não for muito alta (AHMED, G., 1987). Esses átomos, ao chegarem à superfície, cedem

energia para outros da rede cristalina e ficam fracamente ligados à mesma. A adsorção de átomos sobre o substrato favorece a posterior difusão superficial desses, trocando energia e reagindo com outras espécies adsorvidas. Neste estágio da deposição, os átomos podem voltar ao plasma por pulverização ou serem aprisionados em sítios de baixa energia. Esse processo ocasiona a formação de "ilhas" de deposição, que crescem para formar um filme contínuo. Na Fig. 2.8 é ilustrado o mecanismo de formação do filme durante o período de deposição, sofrendo bombardeamento de espécies energéticas do plasma que transfere energia, momento e carga para a superfície (AHMED. G., 1987).



Figura 2.8: Esquema demonstrativo das etapas de formação de filme crescido por plasma.

Na etapa (1) tem-se o aumento da mobilidade na superfície, na etapa (2), a nucleação, o crescimento dos núcleos e aceleração na fase inicial de formação do filme, na etapa (3) criam ou ativam locais que estimulam locais de nucleação; na etapa (4) são desenvolvidas as orientações de núcleo em um único cristal aumentando a concentração de pequenos centros de condensação; na etapa (5) cria-se um efeito de recristalinização dos núcleos ativados pela energia de íons incidente, na etapa (6) tem-se o coalescimento do núcleo, dando origem a um filme uniforme.

O processo é, dessa forma, controlado por muitos parâmetros importantes como rugosidade da superfície, temperatura do substrato durante a deposição, taxa de deposição, ângulo de incidência do fluxo de evaporação e pressão do gás. Por exemplo, numa superfície lisa, o crescimento preferencial de uma área pode existir como resultado das diferenças de mobilidades resultantes da orientação de graus. Esse crescimento preferencial conduz a uma orientação de grão dominante, resultando na variação da rugosidade com a espessura do filme (DIRKS; LEAMY, 1977). Por outro lado, a temperatura do substrato afetará a morfologia através do aumento da difusão dos átomos adsorvidos, permitindo que ocorra recristalização (VINCETT et al., 1977; WIEDER, 1970). Esses efeitos conduziram Movchan e Demchishin (1969) a desenvolver um modelo de zona de estrutura de materiais depositados a diferentes temperaturas. O modelo que é mostrado na Fig. 2.9, envolve a formação de três zonas que são determinadas pela relação da temperatura de superfície do substrato (T) para o ponto de fusão do material depositado (Tm). Zona 1 acontece para T/Tm < 0.3, quando a difusão de átomos não é suficiente para preencher os espaços vazios, resultando numa estrutura de coluna com baixa densidade. As colunas individuais são policristalinas e, normalmente, com tamanho de grão pequeno. A superfície, geralmente, é arredondada. Zona 2 acontece na zona (0.3 < T/Tm < 0.5), na qual a difusão domina e a estrutura de coluna consiste em grãos maiores com limites de densidade mais altos entre as colunas. A morfologia de superfície do material da zona 2 é, geralmente, mais regular que o material da zona 1. A superfície tem uma aparência lisa. Zona 3 acontece na região (0.8 < T/Tm < 1) e consiste em grãos quebrados com uma superfície luminosa. A difusão da propriedade do material e recristalização domina nessa zona. Nela, a estrutura e propriedades correspondem a um metal completamente recozido.



Figura 2.9: Modelo de crescimento por zona de camada proposta por Movchan e Demchishin (1969) FONTE: Ion Plating Technology Pag. 114.

Por outro lado, Sanders (1971) sugeriu cinco regiões baseando-se na classificação dos processos físicos dominantes. As três mais baixas são semelhantes à Mavchan e Demchishin; na zona 1 (T/Tm < 0.1), a sombra domina; na zona 2 (0.1 < T/Tm < 0.3) a difusão domina a superfície; na região 3 (0.3 < T/Tm < 1) o comportamento da difusão é significativo. As regiões de T/Tm mais altas recorrem à condensação líquida.

Em mais um estudo, (THORNTON et al, 1977) adicionou um eixo para a pulverização do gás argônio (VINCETT et al., 1977), mostrando os efeitos de temperatura e pressão de argônio em um diagrama tridimensional ilustrado na Fig. 2.10 e introduziu uma nova zona T entre as zonas 1 e 2. Assim, na zona pronunciada 1, a estrutura é promovida por aspereza do substrato e pressão de argônio alta. A zona de transição T consiste em uma ordem densa de grãos fibrosos pobremente definidos sem limites de vácuo. A zona 2 consiste em grãos de coluna que têm superfícies altamente faceadas. A T/Tm é alta e a superfície é lisa, com

contorno granular de encaixe. A zona 3 consiste em estrutura de grão recristalizado e é caracterizada através de processos de difusão do substrato.



Figura 2.10: Modelo de estrutura de zona para crescimento de camada proposto por Thorton para camada de sputtered Thornton, 1974. FONTE: The Material Science of Thin Films Pag. 224.

Vários são os métodos para deposição por plasma. Eles são distribuídos em diferentes famílias que podem estar associadas com a energia das partículas, aplicação, semelhança de coeficiente, etc. O organograma apresentado na Fig. 2.11 já é bem aceito internacionalmente

(CHAPMAN, B., 1980, AHMED, N. A. G., 1987, ALVES Jr. et al, 1993), (VENTO, R. P., 1988)-(BHUSHAN, B. et al, 1991).



Figura 2.11: Organograma de alguns métodos de deposição de filme por plasma através do método físico e químico.

No processo de deposição físico de vapor (P.V.D.) tem-se o revestimento por Íon Plating e pulverização. Enquanto no primeiro ocorre uma deposição devido à evaporação do material, no segundo processo a deposição é feita pela remoção de átomos (pulverizado) de um alvo. Durante a deposição por íon plating, a superfície do substrato e/ou o material a ser depositado está sujeito a um fluxo de íons e de espécies neutras de alta energia para causar mudanças na região interfacial comparada com a região não bombardeada. Esse processo pode ser dividido em dois métodos: revestimento por descarga luminescente (glow discharge íon plating), processado em baixo vácuo (5 x 10^{-3} a 10^{-1} Torr), e deposição por feixe de íons (íon-beam plating), realizado em alto vácuo (10^{-7} a 10^{-4} Torr) (ALVES Jr. et al, 1995).

No primeiro caso, a evaporação do material a ser depositado é semelhante à evaporação comum, porém o material evaporado passa por uma descarga elétrica onde se ioniza e segue para o substrato que se encontra com uma diferença de polarização entre 2 e 5 kV; esses vapores são, então, condensados sobre a superfície do substrato que se encontra polarizada negativamente. No caso particular de TiN, os íons de titânio e nitrogênio são criados na região do plasma e recombinam-se para formar TiN. A evaporação do material pode ser feita também por feixe de íons ou feixe de elétrons; nesse segundo caso, a pressão na

câmara é de alto vácuo e muitos metais e ligas podem ser depositados. Dependendo do tipo de deposição a ser feita, uma grande variedade de fontes de vapor pode ser utilizada, como evaporação por aquecimento, aquecimento por indução rf, feixe de elétrons, cátodo oco, arco catódico e gases. Para os gases, a técnica que faz uso do gás como fonte de vapor na evaporação por feixe de elétrons, chamada de deposição química, permite depositar facilmente material refratário ou grande quantidade de materiais. Devido a essa grande quantidade de opções para evaporação dos diversos tipos de materiais, as configurações desse processo são as mais diversas (ALVES Jr. et al, 1995). Uma configuração bastante utilizada é a de diodo dc, apresentado na Fig. 2.12.



Figura 2.12: Desenho esquemático de um sistema para Íon Plating de diodo planar.

Além dessa, outras técnicas como diodo rf, triodo, descarga em cátodo oco e arco catódico, são disponíveis comercialmente.

No revestimento por pulverização, o material de deposição é removido e arrancado da superfície sólida devido à troca de momento associado com o bombardeamento superficial do alvo que está polarizado negativamente com relação ao substrato que se encontra aterrado. Quando o gás neutro é introduzido em um reator até uma pressão em torno de 2 x 10^{-2} mbar, aplica-se uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato (1 – 2 kV). Os íons positivos são acelerados para o cátodo, removendo átomos superficiais que são, então, depositados no substrato.

A técnica de pulverização não possui limites quanto ao material a ser utilizado, entretanto uma taxa de deposição muito baixa é característica dela. Uma alternativa para aumentar a taxa de deposição é o magnetron (ALVES Jr. et al, 1995). Ele consiste em colocar ímãs permanentes nas proximidades do alvo para atuarem como armadilhas de elétrons. Outra alternativa é o processo de pulverização catódica tipo triodo, isto é, um filamento quente e um anodo colocados a um potencial entre 50 e 100 V. Elétrons são emitidos do filamento por emissão termiônica que se soma aos elétrons do plasma, podendo trabalhar em pressões maiores e, com isso, aumentar a taxa de deposição.

No processo de deposição química de vapor (C.V.D.) tem-se o revestimento assistido por plasma (PECVD) e a polimerização. O revestimento por PECVD é basicamente o mesmo processo de pulverização, no qual muitos gases usados são moléculas poliatômicas e muitas possuem baixo potencial de ionização, ao contrário da pulverização que possui um alto potencial de ionização. Também nesse processo, a pressão de trabalho é superior, entre 0,1 e 1 torr, resultando em maior freqüência de colisões e menor caminho livre médio para os elétrons. A fonte para geração de plasma pode ser dc, rf ou microondas (gigahertz). Descargas rf são mais comuns porque a deposição de materiais isolantes inibe o campo elétrico necessário para descarga dc ou baixa freqüência (ALVES Jr. et al, 1993). Polimerização por plasma é um processo onde um vapor de monômero é injetado num plasma de gás inerte, tal como o argônio ou então de um vapor orgânico, para em seguida ser depositado na superfície. Esse processo é utilizado para ativar a polimerização de uma fase orgânica e o depósito polimérico. A descarga é criada numa faixa de pressão entre 0,01 e 5,0 torr (HAFF, P. K. et al, 1976), usando uma fonte dc ou, mais comumente, uma fonte rf. Nestas condições, o grau de ionização é da ordem de um íon para 10⁵ a 10⁶ moléculas, e o número de elétrons livres é igualmente de íons positivos. Tanto a taxa de deposição dos polímeros como as suas propriedades são altamente dependentes das condições da descarga, fluxo, pressão, potência da descarga e razão área por volume da descarga. A maior vantagem deste processo é a completa cobertura de revestimento sobre o substrato. Outras vantagens incluem a baixa temperatura do substrato, maior flexibilidade na escolha do material de partida, uma grande versatilidade nas propriedades químicas e físicas do revestimento e a excelente adesão (ALVES Jr. et al, 1995).

2.2.4 Dissipação de Calor

Quando partículas bombardeiam uma superfície, uma grande parte dessa energia, 70 a 90 %, é transformada em calor (AHMED, N. A. G., 1987, RUSET, C., 1991). Parte dela é absorvida para aquecer o cátodo, enquanto outra parte é dissipada por radiação, convecção ou condução para as paredes e o meio de reação. O calor total liberado pelas espécies neutras ou ionizadas para a superfície do cátodo Q_T é dado por (RUSET, C., 1991), representado na equação (2.9).

$$Q_T = mc\Delta T + Q_C + Q_{CV} + Q_R \tag{2.9}$$

onde mc Δ T é a quantidade de calor necessário para aquecer o substrato. As demais quantidades de calor, Q_C, Q_{CV} e Q_R, são dissipadas por condução e radiação para as paredes do reator e o meio de reação (RUSET, C., 1991). A maior quantidade da energia perdida pelo sistema é dissipada por radiação (SOUSA, R. S. 1995) e a eficiência do aquecimento do cátodo é dada pela equação (2.10) (PETITJEAN, L., 1982).

$$\eta = \frac{Q}{W} \tag{2.10}$$

onde Q é a quantidade de calor usada para o aquecimento do cátodo e W é a potência fornecida pela descarga. A potência fornecida é dada pelo produto da voltagem aplicada entre os eletrodos e a corrente que passa através dos mesmos, a qual dependerá da pressão total dos gases, da pressão parcial, do tipo de gás e do alvo (cátodo oco).

O aumento da temperatura no substrato durante a deposição do filme por pulverização colidindo no substrato é mais enérgico que átomos semelhantes produzidos por fonte de evaporação (OHRING, 1992). Durante a condensação, esta energia deve ser dissipada pelo substrato, ou então pode aquecer excessivamente, ocasionando a perda da qualidade do filme depositado. Para descrever o fenômeno do aquecimento no substrato, a equação (2.11) descreve o equilíbrio da potência do calor, isto é,

$$\sigma c d (dT/dt) = P - L \qquad (2.11)$$

O termo na esquerda é a energia térmica líquida por unidade de área por unidade de tempo (em unidades típicas de watts/cm²) absorvido pelo substrato, cuja densidade, capacidade de calor, densidades efetivas e de elevação de temperatura é determinado por σ , c, d e dT/dt, respectivamente.

A potência do fluxo incidente P tem três componentes importantes:

1. Calor de condensação dos átomos, ΔH_c (eV/átomos);

2. Energia cinética média dos átomos incidente, \bar{E}_{K} (eV/átomos);

3. O aquecimento do plasma devido ao bombardeio de elétrons e neutros. Essa energia do plasma é E_P (eV/átomos).

A tabela 2.1 contém valores para essas três energias durante a pulverização do magnetron a 1 kev (J. A. THORNTON, 1978).

Tabela 2.1 Energia da pulverização.					
Metal	Calor de condensação dos átomos ∆H _c	Energia cinética por átomos Ē _K	Energia do Plasma E _P (eV/átomo)	Fluxo estimado	Fluxo medido
	(eV/átomo)	(eV/átomo)	× /	(eV/átomo)	(eV/átomo)
Al	3.33	6	4	13	13
Ti	4.86	8	9	22	20
V	5.29	7	8	20	19
Cr	4.11	8	4	16	20
Fe	2.26	9	4	15	21
Ni	4.45	11	4	19	15
Cu	3.50	6	2	12	17
Zr	6.34	13	7	26	41
Nb	6.50	13	8	28	28
Mo	6.88	13	6	26	47
Rh	5.60	13	4	23	43
Cd	1.16	4	1	6	8
In	2.52	4	2	9	20
Hf	6.33	20	7	33	63
Та	8.10	21	9	38	68
W	8.80	22	9	40	73
Au	3.92	13	2	19	23

Para uma taxa de deposição d (Å/min),

$$P = \frac{2.67 \times 10^{-29} d\left(\Delta H_{c} + \overline{E}_{K} + E_{p}\right)}{\Omega} watts/cm^{2}$$
(2.12)

Onde Ω é o volume atômico condensado em cm³/átomo. O termo de L = $2\sigma\epsilon(T^4 - T_0^4)$ L representa a perda de calor nas propriedades do substrato através de condução ou na superfície das paredes do reator através da radiação. Neste momento, calcularemos L para a

elevação térmica da temperatura do substrato isolado. Substituindo a equação (2.11) na equação (2.12) e integrando, obtemos:

$$T(t) = \frac{2.67 \times 10^{-29} d \left(\Delta H_{\rm C} + \overline{E}_{\rm K} + E_{\rm P} \right) t}{\rho \, c \, d \, \Omega}$$
(2.13)

A temperatura não alcançará valores preditos pela equação (2.13) por causa de L. Para simplificar, consideramos somente a perda de calor através de radiação. Se as superfícies de substrato radiam com temperaturas idênticas a T₀ com emissividade igual ε , então L = $2\sigma\varepsilon(T^4 - T_0^4)$, onde, σ constante de Stefan-Boltzmann, igual 5.67 x 10⁻¹² w/cm² K⁴. Substituindo na equação (2.11) e integrando direto, depois de separação de variáveis, temos:

$$t = \frac{1}{2\alpha^{3/2}\beta^{1/2}} \left[\tan^{-1}\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}T} - \tan^{-1}\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}T_0 + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}T}{\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}T_0} \cdot \frac{\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}T_0}{\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}T}\right) \right]$$
(2.14)

Onde $\alpha = \sqrt{(2\sigma\varepsilon T_0^4 + P)/\rho\rho c} e \beta = \sqrt{2\sigma\varepsilon/\rho cd}$.

A equação (2.14) expressa o tempo que leva para um substrato alcançar a temperatura T a partir de T_0 , assumindo o esfriamento por radiação. Para um tempo curto na equação (2.13), considerando que durante tempos mais curtos o equilíbrio da temperatura depende do valor de radiação no fluxo poder incidir na emissividade do substrato. A deposição da pulverização para a maioria dos materiais mostra uma taxa relativa alta de 1 µm/min gerado por potência típica do fluxo no substrato de 250 mw/cm². A taxa predita para o filme aquecer é mostrada na Fig. 2.13. A aplicação de voltagem negativa também influencia no substrato, de forma que o aumento da temperatura pode ser bastante significativo. Em filmes de Al, temperaturas com mais de 200 0 C foram medidas. Isso corresponde parcialmente pela mobilidade de átomo, aumentando a espessura do filme durante a aplicação da voltagem negativa no substrato.



Figura 2.13: Gráfico da temperatura com o tempo para filmes e substrato com um fluxo de potência de 250 mw/cm² e com uma razão de deposição de ~ 1 μm/min. FONTE: The Materials Science fo Thin Films Pag. 117.

2.3 Descarga de Cátodo Oco (HCD)

Próximo ao cátodo há uma região escura denominada de bainha catódica, onde ocorrem os principais eventos da interação com a superfície. A espessura dessa região está associada com a distância mínima que um elétron deve percorrer, submetido a uma diferença de potencial para ionizar um átomo. Assim, se dois eletrodos são colocados a uma distância inferior a duas vezes a espessura da bainha catódica, será impossível a existência do plasma, uma vez que o elétron não poderá ionizar átomos. Entretanto, colocando-se duas superfícies catodicamente polarizadas, distanciadas a valores ligeiramente maiores que duas vezes a espessura da bainha catódica, haverá uma região estreita, luminosa, entre essas duas superfícies, com uma concentração de íons resultantes da colisão de elétrons oriundos dos dois cátodos. Além disso, os elétrons entre os dois cátodos serão continuamente repelidos, aumentando ainda mais a densidade de íons. Esses dois efeitos resultam no que se denomina de cátodo oco. A configuração do cátodo oco pode assumir diferentes geometrias como, por exemplo, lâminas paralelas, cilindros ocos, cilindros concêntricos, etc. (H. BARANKOVÁ et al, 2001). A elevada temperatura obtida por esse efeito amplia o uso do plasma em técnicas como a queima de resíduos sólidos, corte, solda, aspersão térmica e deposição de filmes finos (A. THORNTON, 1978, E. M., 1983, A. K. ANDERS, 1988).

O efeito de pulverização catódico consiste na liberação de átomos neutros do cátodo, normalmente no estado fundamental, quando íons positivos criados na descarga são acelerados pelo potencial da bainha e bombardeiam a superfície do cátodo conforme a Fig. 2.14. Esses átomos difundem-se das paredes do cátodo para a região da nuvem da descarga, onde podem ser excitados ou ionizados por impacto de elétrons ou colisões com átomos excitados.



Figura. 2.14: Efeito de cátodo oco ocorrendo dentro de um cilindro oco.

A pulverização é o resultado da transferência de momento da partícula incidente para o átomo do cátodo.

Na descarga em cátodo oco, ocorrem excitações e ionizações tanto do gás quanto dos átomos metálicos arrancados do cátodo. Os átomos do gás são excitados e ionizados por impacto de elétrons e constituem a nuvem negativa da descarga. Os átomos metálicos são excitados por colisões com átomos metaestáveis do gás e são ionizados principalmente por reações de troca de carga com os íons do gás.

2.3.1 Efeito da Temperatura

A temperatura no cátodo está diretamente ligada com a pressão do gás de trabalho e da voltagem aplicada.

Se a temperatura no cátodo é baixa ou a pressão no reator é alta, ou ambos, a faixa de densidade de corrente para a descarga é estreita e levará a um plasma instável e alto risco de abertura de arco.

Se a temperatura no cátodo é alta ou a pressão no reator é baixa, ou ambos, a faixa de densidade de corrente para a descarga anormal será alargada, o plasma será estável, sem risco de abertura de arco. Entretanto, em baixa pressão haverá uma baixa taxa de aquecimento, o que torna o processo inviável quando se quer trabalhar em altas temperaturas (com peças de geometria complexa). Para se aquecer a peça sem risco de instabilidade do plasma, é preciso elevar a pressão lentamente até que a peça atinja uma temperatura alta (~200 0 C), para, então, elevar a pressão até o valor de trabalho. Esse procedimento torna o aquecimento da peça extremamente lento (GRÜN, R. et al, 1991).

2.3.1.1 Efeito da Temperatura no Catodo

A temperatura no catodo influencia os mecanismos de entrada de espécimes e na saída de material na HCD e ainda afeta a largura das linhas espectrais emitidas. Também tem um efeito sobre os mecanismos fundamentais da HCD (D. J. STURGES, 1964; H. L. WITTING, 1971). A temperatura do gás e a temperatura da descarga são afetadas (C. F. BRUCE et al, 1971), e isso é determinante no alargamento e ampliação nas linhas espectrais emitidas.

Esfriando o cátodo reduz o alargamento, aumenta e amplia a nitidez das linhas (H. SCHÜLER, 1930). O resfriamento em descarga de cátodo oco tem sido realizado com água, ar líquido e nitrogênio líquido. Até mesmo em cátodos que não foram refrigerados a temperatura do gás, estão de acordo em ser baixo (< 1500 K) para correntes de descarga tão elevados como 250 mA (H. KREMPL et al, 1967 - V. P. GOFMEISTER et al, 1969). É dependente na função de trabalho de elétron do material do cátodo (A. N. SCHTEINBERG, 1965), a natureza e pressão do gás de trabalho, e a potência da descarga de corrente. A temperatura relativamente baixa e pressão causam pouco alargamento ou alargamento de Lorentz das excitadas linhas espectrais. Na HCD, ampliação e alargamento são considerados o principal fator na determinação da largura das linhas (S. TOLANSKY, 1947). A largura de linha emitida por catodos não refrigerados é tipicamente de comprimento entre 0,001 a 0,004 nm.

Essa característica de linha nítida tem encontrado aplicações em AAS (AAS -Espectrometria de Absorção Atômica), AFS (AFS – Espectrometria de Florescência Atômica), análise espectroscópica, e estudo espectral hiper-fina. Para AES (AES – Espectrometria de Emissão Atômica), as larguras da linha e os efeitos de auto-absorção são de menor importância do que em aplicações de AAS ou AFS. A temperatura do cátodo tem um papel significativo a desempenhar no mecanismo de entrada dos espécimes na HCD. Podemos destacar três casos: (a) quando o cátodo é esfriado eficazmente, o mecanismo de atomização é

a pulverização catódico; (b) em cátodos que não foram refrigerados onde são usadas correntes baixas, a pulverização catódico e a volatilização seletiva contribuem na atomização; (c) em catodos quentes quando a temperatura na região é de 2000 K (A. MONFILS et al, 1952), volatilização parece ser o principal mecanismo de atomização. Todos os três casos são achados em aplicações de AES, mas os casos (a) e (c) são de interesse particular. O caso (a), a pulverização, tem sido discutido. Processo (c), o uso de catodos quentes para AES, tem sido especialmente popular na URSS. No cátodo (normalmente feito de grafite), a temperatura é controlada pela corrente. Variando isso, pode ser obtida vaporização fracionária de componentes diferentes na descarga. Parece que esse é o principal mecanismo de atomização (N. K. RUDNEVSKII et al, 1967 - N. P. IVANOV et al, 1963), embora algumas pulverizações catódica também ocorram (G. V. TRISHIN et al, 1973, A. N. SHTEINBERG et al, 1966). A utilização de hélio na HCD, aparentemente, elimina qualquer efeito significativo da pulverização no catodo em elevadas temperaturas. No entanto, a 2000 K, emissões termiônicas de elétrons do cátodo também devem ocorrer. O relacionamento correntevoltagem pode não ser aquele da descarga de brilho anormal, mas sim representar uma região de transição entre uma descarga de brilho e um arco de baixa pressão.

2.3.1.2 Efeito da Temperatura no Alvo

Não está claro, em termos globais, qual é a temperatura destinada para ser usada na pulverização. Um aumento na temperatura causará desfocalização das cadeias de colisão necessárias para a saída de uma partícula (G. CARTER, 1968) e, conseqüentemente, seria esperado que a taxa de pulverização diminuísse com o aumento da temperatura. Porém, são criadas regiões de dano, durante o bombardeio, que reduz a eficiência de transferência no impulso ao longo de cadeias de colisão. Em temperaturas mais altas, essas regiões danificadas

podem recozer fora e causar um aumento no rendimento com a temperatura (G. CARTER, 1968). A importância relativa dessas duas tendências adversárias não é documentada completamente.

Além do rendimento da pulverização, a velocidade e distribuição angular são de interesse as partículas da pulverização. Energias típicas de partículas da pulverização que irradia energia do íon < 1 keV mentem na região 3 a 15 eV (M. KAMINSKY, 1963; G. CARTER, 1968, G.K. WEHNER, 1959 - G.K. WEHNER et al, 1962). Isso aumenta com energia de íon e com o bombardeando do ângulo oblíquo. Há pouca concordância na literatura na distribuição angular de material estalando, porém as partículas lançadas não são distribuídas fortuitamente, mas têm um ângulo ótimo de aparecimento pelo menos (G. CARTE et al, 1968).

Está claro das considerações anteriores que o processo de pulverização, até mesmo debaixo de circunstâncias idealizadas, não é ainda nitidamente definido. A aplicação dessas idéias para compreensão da pulverização catodo oca também não é simples. Para uma determinada utilização do cátodo com uma combinação de gás e fortes corrente: (1) os íons que golpeiam o cátodo não são de uma energia, mas têm uma expansão de energia, (2) os íons golpeiam a superfície de cátodo com muitos ângulos diferentes; (3) as partículas da pulverização são lançadas em diferentes ângulos com diferentes energias; (4) às densidades de gás altas e configuração geométrica empregadas em um HCD, uma fração grande dos átomos da pulverização pode difundir através do cátodo, espécies gasosas atraídas pelas re-deposição em locais preferenciais (A. D. WHITE, 1959) a superfície do cátodo (M. Kaminsky, 1965, G. CARTER et al, 1968, K. TAKATSU et al, 1966); (5) a história prévia do cátodo é de grande importância, um problema que não é sempre apreciado completamente.

Para a análise de um sólido, a descarga de pulverização do material deveria ser aumentada pelo o uso de um gás de trabalho mais pesado (por exemplo, uma pulverização mais eficazmente que o Ar). A pulverização também é aumentada pelo uso operacionais da descarga de corrente e voltagens mais altas. A história do material de cátodo é de grande importância, até que uma superfície limpa é obtida, enquanto a pulverização é normalmente bastante fortuita. Para a análise de um filme da superfície que é o resultado de uma solução evaporada, não é evidente que parte da pulverização do material base (por exemplo, Cu, Fe, C) é trazida no filme depositado na descarga. Pesquisas indicam que pode ser significante (E.H. DAUGHTREY et al, 1973, E.H. DAUGHTRE et al, 1974), e a superfície do material base (geometrias macro e microscópicas) terá um efeito grande aqui. Com Microscópio Eletrônica de Varredura (SEM), estudos têm mostrado em diferentes áreas efetivas da superfície do cátodo como uma função do material base e tempo de rede da pulverização (E. H. DAUGHTREY et al, 1974). Isso poderia resultar em espessura discrepante de camadas depositadas e irreprodutível subseqüente taxa de pulverização. Para a análise de solução de resíduos, uma reprodutibilidade da superfície do metal base e filme devem ser obtidos. Isso parece ser extremamente crítico e talvez a maior fonte de erro em emissão atômica estuda com o HCD.

2.3.2 Geometria do Cátodo

O efeito de geometria do cátodo cilíndrico está relacionado com o aumento da densidade de plasma em algumas regiões que possuem pequenos furos ou concavidades que levam a um aumento da concentração de elétrons na região, aumentando, dessa forma, a densidade de íons (DUGDALE, R. A., 1971). O aumento da densidade afetará a temperatura do cátodo e a taxa de pulverização na superfície próxima a essa região. Casos como peças que possuem geometria complexa e que se assemelhem ao cátodo oco sofrem o mesmo efeito onde elétrons secundários, que são gerados em uma das superfícies, dirigem-se para a

superfície frontal, na qual são repelidos. Esse efeito também aumentará a densidade do plasma e provocará resultado quase sempre indesejável porque leva a um maior aquecimento nas partes da peça que possuam geometrias complexas. Num tratamento de peças com pequenos furos ($\emptyset \sim 5$ mm), a diferença da temperatura entre as partes planas e o fundo do furo pode chegar a mais que 100^oC (ALVES Jr. et al, 1993).

2.3.3 Pulverização dos Átomos de Cu e Íons de Cu⁺ em Descarga de Brilho de Cátodo Oco

Quando os íons e átomos do gás neutro bombardeiam a superfície do cátodo, uma descarga de brilho acontece, processos diferentes podem acontecer: os átomos podem ser refletidos na colisão, íons implantados, provocar rearranjos estruturais nas camadas da superfície do cátodo, induzindo a emissão de elétron secundária e também pode gerar uma série de colisões entre os átomos do cátodo. Isso pode conduzir à expulsão de alguns átomos da superfície designada (i.e., denominado pulverização) ou a cascata pode se aprofundar no interior do catodo (G. K. WEHNER, 1956 B. CHAPMAN, 1980).

Devido a não homogeneidade da descarga, a distribuição de partículas no espaço da pulverização não é uniforme. Então, para melhorar o uso da HCD e para as mais diversas aplicações, é importante estudar os aspectos fundamentais da pulverização, como a distribuição de espaço das pulverizações das partículas, o transporte delas e interação com as outras espécies de protoplasma, como também as melhores condições para pulverização.

O processo de pulverização em HCD foi investigado por medidas de emissão atômica (P. J. SLEVIN et al, 1975, S. CAROLI, 1983, C. YANG W. W. HARRISON, 2001), absorção, (E. H. DAUGHTREY et al, 1975 - D. R. OLIVER et al, 1998), florescência (G. GERGELYI et al, 1999), e espectrometria de massa (W. HANG, 1997). Os trabalhos teóricos estão principalmente baseados em simulações numéricas. Através de modelos do processo de pulverização em HCD, a população de átomo do metal é calculada baseada na solução da continuidade e equações de fluxo. Em alguns trabalhos (B. E. WARNER et al, 1979 - A. J. LICHTENBERG et al, 2000), a taxa de criação para a pulverização é deduzida para átomos da corrente da descarga e do potencial aplicado. Esse termo de fonte também pode ser dado pelo perfil da temperatura, como, por exemplo, no trabalho de Oliver e Finlayson (D. R. OLIVER et al, 1998), no qual o fluxo inicial da pulverização do átomo do metal foi gerado por um modelo de MC (MC - modelo de Monte Carlo) em combinação com dados experimentais, o perfil da temperatura foi calculado baseado na "redução da velocidade contínua a baixa aproximação" (J. A. VALLES ABARCA et al, 1984). Porém, localizando a pulverização daquele modo, a solução calculada não é alta constantemente. Realmente, a distribuição de energia das partículas bombardeadas no cátodo, que é o parâmetro mais importante por determinar o fluxo de pulverização, não é calculada no modelo, mas é deduzida baseada em parâmetros experimentais (descarga da corrente e diminuição do potencial catódico). Conseqüentemente, não é possível obter o espaço da dependência do fluxo de pulverização. Um cálculo alto-consistente do átomo da pulverização pode ser calculado da função de distribuição de energia analítica (R. R. ARSLANBEKOV et al, 1997) de partículas enérgicas ou resolvendo a equação de transporte de Boltzman (G. J. FETZER et al, 1992) e, subseqüentemente, a equação de Poisson junto com as equações de continuidade, nessa ordem, para que seja possível obter as densidades de partículas e o campo elétrico.

Outro modo de calculo alto-constantemente da pulverização está na densidade de átomo que é determinada pela aproximação híbrida, baseado em uma combinação de (MC) e modelos de fluido. Como (MC) é uma aproximação (A. TRAN NGIC et al, 1977, A. BOGAERTS et al, 1995) da natureza microscópica das partículas e a interação delas pode ser considerada explicitamente. Por outro lado, o método (J. P BOEUF, 1988, D. PASCHIER et

al, 1993) fluido não considera nenhuma partícula individual, mas as trata como uma quantidade contínua. O transporte de cada quantidade de partículas é descrito resolvendo equações da continuidade de fluxo. Além disso, no caso de partículas carregadas, a equação de transporte é unida com a equação de Poisson para obter o campo elétrico. As condições iniciais para as equações de continuidade no modelo fluido são levadas da taxa de colisão que é calculada nos modelos de (MC) baseado na dependência da energia das seções atravessais, enquanto a energia de partícula é calculada do campo elétrico. A aproximação híbrida foi usada para descrever o comportamento do protoplasma e as espécies da pulverização na HCD, respectivamente para um segmento da HCD (G. BANO et al, 2002) e para uma HCD longitudinal (A. BOGAERTS et al, 2002). Esses modelos estavam preocupados com as configurações da HCD apresentadas para aplicações de laser, as quais operam com pressão e corrente altas (R. R. ARSLANBEKOV et al, 1998).

O modelo foi aplicado em um cátodo oco de cobre com argônio. As partículas consideradas estão presentes na descarga são os átomos de Ar, Ar⁺ carregado positivo e íons de Cu⁺, átomos de Ar^m metaestáveis, átomos de Cu, elétrons rápido e lentos, átomos de Ar^f rápido, átomos de Cu^f rápidos e Ar⁺ rápido e íons de Cu⁺.

2.3.3.1 Fluxos da Pulverização de Espécies no Cátodo

O fluxo de pulverização do cátodo é dado pela equação (2.15) e determinado pela distribuição da energia de fluxo das partículas pesadas que bombardeiem o cátodo i.e., íons do gás da descarga, como também íons do material de cátodo (denominado alto - pulverização), multiplicado com o rendimento da pulverização.

$$J^{Cu} = -\int \left[Y^{Ar^+, Cu}(\mathcal{E}) \left(f_{cat}^{Ar^+}(\mathcal{E}) \right) + Y^{Cu^+, Cu}(\mathcal{E}) f_{cat}^{Cu^+}(\mathcal{E}) \right] d\mathcal{E}$$
(2.15)

Onde o fluxo de pulverização J^{Cu} é calculado como o produto das taxas da pulverização como uma função da energia (ϵ), i.e., o número de átomos injetado por partícula incidente, e a distribuição do bombardeando do fluxo de energia das partícula (f_{cat}) (N. MATSUNAMI et al, 1984), integrado em cima da distribuição de energia completa.



Figura. 2.15: Distribuição da energia do fluxo calculada dos íons de Ar⁺, átomos de Ar^f rápidos e íons de Cu⁺ que bombardeiam o superfície do cátodo a 0.3 Torr e 9 mA.

A relativa importância dos íons Ar⁺, átomos rápido de Ar^f, e íons de Cu⁺ do processo de pulverização está mostrada na Fig. 2.15. Os átomos de Ar^f rápidos têm um papel dominante, mas só a baixas energias, porque a distribuição de energia diminui rapidamente com energia crescente. O mesmo é verdade, mas menos pronunciado para os íons de Ar⁺. A função da energia de distribuição da pulverização de íon de Cu⁺ tem comportamento oposto, porque aumenta com energia ascendente. Por outro lado, o fluxo Cu⁺ íon é sempre várias ordens de magnitude abaixo com relação ao íon de Ar⁺ e fluxos do átomos Ar^f rápidos. Conseqüentemente, o fluxo mais alto no cátodo corresponde aos íons de Ar⁺. Lembre-se que há uma energia limiar para que aconteça a pulverização, (N. MATSUNAMI et al, 1984) e que a taxa da pulverização é uma função crescente da energia bombardeada. Em uma energia até 1000 eV, (R. V. STUART et al, 1962), os fluxos de pulverização serão pequenos para baixo bombardeio de energias. Integrado em cima da gama de energia total, a contribuição dos íons de Ar^+ para a pulverização foi considerada significante, seguido pelos átomos de Ar^f rápidos. Por exemplo, a condição dos íons de Ar^+ e átomos de Ar^f rápidos contribuem para aproximadamente 85% e 15% para a pulverização total, respectivamente. O papel de alto-pulverizar foi considerado desprezível (menos que 0.1 %)

Com a elevação da pressão, o íon de Ar⁺ aumenta a taxa de colisão elástica e, conseqüentemente, a quantidade de átomos Ar^f aumenta rápido. Porém, a voltagem da descarga diminui, bem como a diminuição da energia dos íons de Ar⁺, e também a energia transferida aos átomos de Ar. Além disso, o comprimento de relaxamento da energia diminui e fica menor que o comprimento de CDS (CDS – Colisão e Ionização das Partículas Pesadas). Como conseqüência, a energia dos átomos rápidos, quando golpeiam o cátodo, diminui abaixo do limiar da pulverização.

É interessante notar que enquanto o íon de Ar⁺ e a energia do átomo de Ar^f rápida culmina na baixa energia de distribuição, a distribuição da energia do íon de Cu⁺ reflete em energia máxima atingível, i.e., à energia que corresponde à diminuição do potencial do cátodo. Isto se dá porque o comprimento de relaxamento da energia dos íons de Cu⁺ (λ^{Cu_+}) é semelhante a um comprimento (d) da CDS, o comprimento de relaxamento da energia dos íons de Ar⁺ foi aproximadamente 6 vezes menor que o comprimento d. Por exemplo, a 0.3 Torr e 9 mA, nossos cálculos predizem d = 0.18 cm e λ^{Cu_+} = 15 cm, enquanto λ^{Ar_+} = 0.03 cm. Além disso, devido à diferença em massa entre o Cu⁺ e íons de Ar⁺, a transferência de energia é máxima dos íons de Cu⁺ para o gás de descarga, serão menos átomos para os íons de Ar⁺. Conseqüentemente, os íons de Cu⁺ atravessam o CDS sem muitas colisões com os átomos do gás, enquanto a freqüência de colisão dos íons de Ar⁺ é mais alta e a energia transfere ao gás de descarga mais efetivamente. Experimentalmente, isso também foi sugerido por Declive e Harrison (W. HANG et al, 1997), baseado em perfis íon de metal de média intensidade (M. VAN STRAATEN et al, 1995, A. BOGAERTS at al, 1996).

2.3.3.2 Fluxo de Pulverização do Átomo

O fluxo líquido dos átomos da pulverização de Cu do cátodo consiste em duas contribuições, uma devido à injeção da energia dos átomos e a outra, devido ao transporte por difusão dos átomos de Cu termalisados atrás do cátodo oco cilíndrico de cobre com r = 0.5 cm fechado de um lado. Na Fig. 2.16, o fluxo de pulverização (injetado), o fluxo da difusão e o fluxo da pulverização do átomo de Cu no cátodo foram plotados para uma pressão de 0.3 Torr e uma corrente de 9 mA.

No fundo do cátodo, (Fig. 2.16a), o fluxo injetado é muito baixo na borda e aumenta para o centro onde fica quase constante. O fluxo, devido à difusão da parte da coluna dos átomos de Cu termalizado de pulverização máximo confinado no centro, diminui muito rapidamente com a distância radial. O fluxo de difusão sempre é dirigido para o cátodo (i.e., coluna de difusão), como a densidade de átomos termalizados diminui nessa direção, como é esperada por causa da energia relativamente alta (entre 5 eV e 15 eV) (R. V. STUART et al, 1964) dos átomos da pulverização do cátodo. Em cima da superfície do fundo interno, o fluxo da coluna de difusão predomina em cima do fluxo lançado. Isso resulta em um fluxo líquido de átomos que re-depositam ao fundo de cátodo (Jz_{net}^{Cu} de rede é negativo).

As paredes laterais de cátodo (Fig. 2.16b), o fluxo do átomo de Cu injetado é muito baixo no "canto do cátodo" (z = 0), alcançando um máximo aproximadamente em 0.7 cm do fundo do cátodo e diminui para o ânodo.

Nota-se que um fluxo negativo indica fluxo agora longe da superfície do cátodo, isto é, oposta a direção axial (pulverização do fundo de cátodo). O fluxo da difusão da parte da

coluna só predomina comparado ao fluxo lançado à região perto do fundo e na parte superior aberto do cátodo, onde só o fluxo de difusão está presente. Neste local, a pulverização líquida das paredes laterais do cátodo (Jz_{net}^{Cu} de rede é negativo), perto do lado aberto especialmente próximo ao fundo do cátodo, onde há re-deposição significativa (Jz_{net}^{Cu} de rede é grandemente positivo).



Figura. 2.16: Calcularam lançado (J^{Cu}_{sput}), parte de trás-difusão (J^{Cu}_{diff}) e rede pulverizada (J^{Cu}_{net}) átomo de Cu axial (a) e radial (b) fluxos ao cátodo assentam e paredes laterais, respectivamente, a 0.3 Torr e 9 mA. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 163.



Figura. 2.17: Perfil de profundidade calculado nas paredes laterais de cátodo depois da pulverização durante 5 horas (a), comparou a distribuição de campo elétrico nas paredes laterais (b), a 0.3 Torr e a quatro correntes. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 164.

Este comportamento de espaço do fluxo de pulverização é comum para todas as descargas estudadas ao longo do fundo e paredes laterais, o perfil dos fluxos do átomo de Cu não é uniforme. No fundo do cátodo, há um fluxo líquido de re-deposição em vez de pulverização. As paredes laterais do cátodo, e vários fluxos são maiores perto do lado fechado
do cátodo oco. Isso é uma conseqüência direta do campo elétrico axial e radial forte aqui, considerando que no resto do CDS (colisão e ionização de partículas pesadas) que pertence às paredes laterais do cátodo, só o componente radial do campo elétrico é forte.

Na comparação das Figs. 2.17a e 2.17b é que realmente podemos ver que o perfil da profundidade do cátodo (Fig. 2.17a), devido à rede do fluxo da pulverização as paredes laterais do cátodo reflete a distribuição do espaço da força de campo elétrico nas paredes laterais do cátodo. Um fraco campo radial elétrico corresponde a uma quantia grande de redeposição por causa do pequeno fluxo bombardeando.



Figura. 2.18: Efeito da pulverização no cátodo de Cu-Ar em HCD a 1 Torr e a 200 mA depois de 15 horas de pulverização (P. J. SLEVIN et al, 1975).

Nossos calculados do átomo de Cu com o perfil da profundidade é consistente com observações experimentais de cátodos ocos que foram cortados longitudinalmente. A primeira erosão deixada pela pulverização é observada na metade do catodo aberta pela HCD, i.e., a erosão pode ser vista mais perto do fundo do catodo. No fundo do catodo é possível observar um aumento na espessura comparada com a espessura anterior, isto se deve ao fato do fulo do

átomo de pulverização das paredes laterais ter sido re-depositado, como pode ser visto na Fig. 2.18.

Integrado em cima da superfície inteira do cátodo (i.e., fundo da parede lateral), o fluxo da pulverização de Cu corresponde à, aproximadamente, 20 % do fluxo total injetado a 0.3 Torr, devido à quantia grande da re-deposição. A rede do fluxo de pulverização da parede lateral do cátodo representa 23 % do fluxo total injetado. Isto significa que certa fração dos átomos injetados da parede lateral é re-depositada no fundo do cátodo. Essa relação de cerca de 20% foi constante em todos os valores da descarga de corrente. Realmente, com corrente decrescente (a pressão constante) há uma diminuição do fluxo do átomo de Cu (veja Figs. 2.17a e 2.19), porque uma baixa descarga de voltagem (a pressão constante) implica em mais baixos fluxos de partícula e, conseqüentemente, uma diminuição na distribuição do fluxo de energia. A relação da rede do fluxo de pulverização com o fluxo injetado quase fica constante.



Figura. 2.19: Rede calculada do fluxo da pulverização do átomo de Cu, integrado em cima da superfície completa do cátodo, como uma função, de corrente elétrica com quatro pressões diferentes. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 166.

Com pressão crescente, a corrente mantida constante e a diminuição na rede de injetado no fluxo dos átomos de Cu (veja Fig. 2.19), mais a relação da rede do fluxo de pulverização com o fluxo total injetado sobe ligeiramente. Por exemplo, a 1 Torr, a rede do fluxo de pulverização representa aproximadamente 26 % do fluxo injetado, enquanto a 0.3

Torr foi encontrado aproximadamente 20 %. Isto pode ser explicado da seguinte forma: quando a pressão aumentar a corrente constante, é preciso uma baixa voltagem para sustentar a descarga, enquanto uma troca da distribuição de energia de fluxo para uma energia mais baixa leva a menor pulverização, mas ao mesmo tempo, devido ao aumento na pressão, uma baixa difusão, conseqüentemente, a parte da coluna da difusão está ligeiramente reduzida.

2.3.4 Influência do Fluxo de Gás na Pulverização e Taxa de Deposição

Quando as descargas de cátodo oco são utilizadas para depositar filmes finos, um fluxo de gás pode ser aplicado através do cátodo para melhorar a taxa de deposição, facilitando o transporte do material para o substrato (T. JUNG et al, 1975 - Z. HUBICKA et al, 2002). O fluxo de gás força o plasma para fora da descarga de cátodo oco, criando um plasma, que pode interagir com o substrato (D. KORZEC et al, 2001 - Z. HUBICKA et al, 2002). Cabe ainda mencionar que no eixo do fluxo de gás há influência no alvo e substrato (T. JUNG et al, 1993). Para compreender melhor a influência de um fluxo de gás no plasma com descarga de cátodo oco, o efeito do fluxo de gás foi incorporado no modelo teórico do autor (A. BOGEARTS et al, 2005).

Existem alguns modelos que incorporam o efeito do fluxo de gás em descargas de plasma. A Eindhoven University of Technology utiliza uma ferramenta de simulação geral de plasma, chamada de "PLASIMO", desenvolvida e aplicada em vários tipos de plasmas com fluxo de gás em cascata de arco de plasma de argônio, plasmas de microondas, plasmas indutivamente acoplado (ICPs), entre outros (D. A. BENOY et al, 1993 e J VAN DIJK, 2001). Outra ferramenta foi desenvolvida pelo Von Karman Institut para fluidos dinâmicos para uma ICP (ICP – Coluna Interna de Plasma) com fluxo laminar (D. VAN DEN ABEELE et al, 2000; D. P. LYM BEROPOULOS et al, 1995; D. BOSE et al, 1999, Y. TANAKA et al,

2002). O Research Institute for Solid State Physics and Optics, desenvolveu alguns modelos que consideram o efeito do fluxo de gás através da inclusão de uma convecção em um termo da equação do fluxo, para descargas de e rf numa atmosfera de CH_4 (A. BOGAERTS et al, 2002), utilizados para plasma de aplicação na deposição de vapor químico, para estudar o efeito sobre a taxa de deposição e a uniformidade do fluxo na deposição (A. OKHRIMOVSKYY et al, 2004).

A fim de contabilizar a influência do fluxo de gás na pulverização, a densidade do átomo e fluxo, as equações do fluxo para os átomos de Cu e íons de Cu⁺ no modelo do fluido para espécies da pulverização foram alterados. Na verdade, um prazo na convecção foi adicionado para o íon Cu⁺ e nas equações do fluxo do átomo de Cu, o que é atribuído ao fato de que os átomos e íons movem-se juntamente com o fluxo de gás de argônio. Daí, a equação para o fluxo das espécies neutras (átomos de Cu) torna-se um somatório de difusão (primeiro termo) e convecção (segunda termo):

$$j^{Cu} = -D^{Cu} \nabla n^{Cu+} + n^{Cu} U_{conv}$$
(2.16)

Do mesmo modo, a equação do fluxo para os íons de Cu⁺ torna-se a soma de difusão (primeiro termo), a migração do campo elétrico (segundo termo) e convecção (terceiro termo):

$$j^{Cu+} = -D^{cu+} \nabla n^{Cu+} + n^{Cu+} \mu^{Cu+} E + n^{Cu+} U_{conv}$$
(2.17)

Onde $D^{Cu} D^{Cu+}$ são átomos de Cu e Cu⁺ coeficientes difusão de íon. O coeficiente de difusão do íon Cu⁺ foi tomado igual ao dos átomos Cu, sob a suposição, na primeira aproximação, a difusão não é determinada pela carga de prova das partículas. j^{Cu}, J^{Cu+} são átomos de Cu e Cu⁺ fluxos de íons, n^{Cu}, n^{Cu+} são respectivamente densidade e U_{conv} estados para a convecção da

velocidade, que é adaptada a partir dos cálculos do programa Fluente 6.1. μ^{Cu+} e \vec{E} simboliza a mobilidade do íon e a força do campo elétrico.

Também é possível fazer um acoplamento da coluna de plasma para o modelo do programa (CFD), por exemplo, quando há uma grande quantidade de calor na descarga, que depois terá de ser usada como termo fonte no balanço energético no modelo da equação do fluxo de gás. No entanto, para as condições sob investigação aqui (pressão variando de 0,3 a 1 Torr e corrente de descarga de 1 a 10 mA), o efeito do aquecimento do gás é muito pequeno, a fim de que os perfis de gás, pressão, temperatura e velocidade não sejam significativamente perturbados pelo plasma, e um acoplamento da coluna de plasma no programa (CFD) não foi necessário.

2.3.4.1 Fluxo de Gás Dentro da HCD

Para investigar o efeito de um fluxo de gás em descargas de cátodo oco (HCD), mais especificamente sobre o comportamento da pulverização das espécies - o que é extremamente relevante para efeitos na deposição - consideramos uma abertura com 2 mm de diâmetro na parte inferior do cátodo, através do qual o fluxo de gás atravessa até a abertura maior de 5 mm. Para aplicações na deposição, o substrato poderia, então, ser colocado na abertura maior para esse fim. Nesse modelo, não foi levado em consideração a distância do substrato. É evidente que, na realidade, o substrato irá sempre influenciar no comportamento do fluxo de gás. No entanto, o principal objetivo do presente cálculo é mostrar como o fluxo de gás irá comportar-se dentro da HCD, quando o substrato não é especificado.

Para um gás com velocidade na faixa entre 50 m/s e 250 m/s, correspondente a um fluxo de gás entre 12 e 60 cm⁻² s⁻¹, respectivamente. Uma comparação também foi feita sem fluxo de gás. Todos os resultados dos cálculos são mostrados para uma corrente elétrica de 6

mA e uma pressão de 1 Torr. Os efeitos observados são, na verdade, muito semelhantes para as demais condições estudadas (ou seja, a pressão variando entre 0,3 e 1 Torr, e corrente variando entre 1 e 9 mA). A Fig. 2.20 ilustra a velocidade de distribuição do gás dentro da HCD, com a velocidade na entrada variando de 50 a 250 m/s. As linhas mais espessas na fronteiras simbolizam as paredes da HCD, enquanto as linhas finas representam a extremidade aberta (em z = 3,2 cm) da abertura inferior na passagem do gás no cátodo (em z = 0).



Figura. 2.20: Gráfico do calculado da distribuição do vetor velocidade do gás na HCD, para diferentes valores da velocidade da entrada do gás a 1 Torr. As linhas mais espessas no valor fronteiras denotam as paredes do cátodo, enquanto que as linhas finas representam a extremidade da aberta (em z = 3,2 cm) e a abertura no fundo catodo (z = 0). FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 190.

A velocidade é mais elevada na saída do gás, e esse expande principalmente na direção axial. Note que o comprimento dos vetores é uma medida para a magnitude das velocidades, ou seja, a maior seta na Fig. 2.20a corresponde a 50 m/s e a maior seta na Fig. 2.20e corresponde a 250 m/s. Em geral, com exceção do local perto das paredes laterais nos primeiros centímetros da saída onde a influência do gás saindo é sentida, o gás move principalmente na direção axial em todo a HCD, ou seja, para abrir no final da HCD. O fluxo de distribuição mostra uma forma parabolóide, com velocidades máximas no eixo do cilindro e valores mínimos nas paredes laterais, como se espera da lei de Poiseuille. Trata-se evidentemente da forma parabolóide mais acentuada para a velocidade na saída do gás mais elevada. Perto da saída, a velocidade do gás diminui drasticamente após a expansão inicial, mais tarde, ele permanece mais ou menos constante, ou diminui ligeiramente na direção axial. Os valores calculados (no eixo do cilindro), a fim de abrir a HCD, são tabulados na tabela 2.2 para cada valor da velocidade de saída do gás.

Tabela 2.2: Valores calculados para a velocidade do gás na extremidade aberta do catódico oco, para diferentes valores da velocidade na saída do gás. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 191.

Velocidade do gás na entrada (m/s)	Velocidade do gás na extremidade da aberta da HCD (m/s)
50	4
100	8
150	13
200	17
250	21

Uma maior velocidade na saída leva também a uma maior velocidade na extremidade aberta, e o efeito é ligeiramente mais do que linear. A relação entre admissão e a velocidade de saída é perto de 12 para todas as condições, o que é esperado com base em leis e da conservação de diferentes diâmetros do furo e abertura na extremidade da saída.

Como resultado do fluxo de gás, a pressão do gás de argônio e temperatura não é completamente uniforme dentro da HCD. A variação, no entanto, não é muito pronunciada como é mostrado na Fig. 2.21, para a saída da velocidade do gás de 250 m/s.

A pressão do gás (Fig. 2.21a) é de 1Torr (ou seja, a base para todas as condições de pressão), na maioria da HCD, mas que atinge um máximo de 1,01 Torr na posição da saída do gás (ou seja, um aumento de apenas 5 %), e um mínimo de 0,9 Torr perto do local da abertura da saída do gás. Exceto perto da saída do gás, a pressão calculada é bastante uniforme na direção radial. A temperatura do gás (Fig. 2.21b) mostra um local mínimo de 295 K perto da saída do gás, como resultado da expansão do gás, e máxima perto de 320 K a uma distância de 1 cm da entrada. A temperatura do gás desce gradualmente na direção axial, cerca de 300 K perto da extremidade aberta da HCD. As variações de pressão da temperatura para a entrada inferior da velocidade do gás são calculadas e mostram resultados ainda menores.



Figura. 2.21: Mapa de contorno do cálculo da distribuição da pressão do gás (a) e (b) temperatura interior da HCD, para a velocidade de saída do gás de 250 m/s e uma pressão de base de 1 Torr. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 192.

2.3.4.2 Efeito do Fluxo de Gás no Comportamento do Átomo de Pulverização

Na Fig. 2.22, a coluna da esquerda mostra parcelas de vetor do cálculo do fluxo de pulverização dos átomos de Cu no interior da HCD, para as diferentes condições de admissão da velocidade do gás (Fig. 2.22b-f).

Nota-se que este é o fluxo de átomos de modo térmico de Cu, conforme calculado no modelo de fluido os átomos de Cu e íons Cu⁺, uma vez que os átomos de Cu tornam-se quase de modo térmico imediatamente após a pulverização catódica. O fluxo de distribuição na ausência de um fluxo de gás também é mostrado (Fig. 2.22a). Neste caso, o fluxo de átomos de modo térmico de Cu são principalmente na direção radial e direcionada para o eixo do cilindro, como resultado da pulverização catódica das paredes laterais da HCD e difusão radial. O fluxo radial é máximo na ordem de 10^{13} cm⁻² s⁻¹ (próximo das paredes laterais e entre 0,5 e 1 cm para o fundo do cátodo). Na principal região da HCD, é tipicamente na ordem de 10^{12} cm⁻² s⁻¹, reduzindo a zero no eixo do cilindro. Existe apenas uma pequena componente axial no fluxo (na ordem de 10^{10} cm⁻² s⁻¹), que é o resultado da difusão, devido à concentração do gradiente do átomo de Cu na direção axial, como mostrado na Fig. 2.23.



Figura. 2.22: Gráfico do vetor na coluna esquerda, do cálculo do fluxo da pulverização do átomo de Cu na HCD em 1 Torr, (a) na ausência de um fluxo de gás e (b-f) para diferentes valores da entrada da velocidade do gás. (O tamanho das setas dá o valor total do fluxo, que é uma combinação dos valores axial e radial). Também são mostrados os mapas de contorno da distribuição axial do fluxo na coluna da direita, onde a escala logarítmica permite-nos ilustrar a grande diferença de valores em todo o fluxo da HCD.

Quando um fluxo de gás é aplicado, os átomos de Cu são levados para longe da entrada do gás, em direção axial, abrindo no final da HCD. Assim, o fluxo resultante do átomo de Cu é uma sobreposição do fluxo axial (devido ao fluxo de gás), bem como o fluxo radial (como resultado da pulverização catódico e difusão). É claro que a componente axial torna-se cada vez mais importante para valores mais elevados da entrada da velocidade do gás. Para a entrada da velocidade de 250 m/s, a componente do fluxo axial atinge valores na ordem de 10¹⁴ cm⁻² s⁻¹ perto de 5 mm do fundo do catódico, diminuindo gradualmente para 10¹⁰-10¹¹ cm⁻² s⁻¹ e abrindo no final da HCD. A componente do fluxo radial permanece a mesma para todas as condições, obtendo os mesmos valores conforme mencionado acima.

O fluxo axial na extremidade aberta não é uniforme na direção radial, mas isso varia a partir de 3 x 10^9 cm⁻² s⁻¹ no eixo do cilindro, até 7.7 x 10^{10} cm⁻² s⁻¹ a 4 mm de distância do centro. Essa não é, no entanto, visível na Fig. 2.22, porque o tamanho das setas na figura corresponde a valores de fluxo que variam entre 10^9 cm⁻² s⁻¹ para 10^{14} cm⁻² s⁻¹. É relativamente pequena a diferença entre 3 x 10^9 cm⁻² s⁻¹ e 7.7 x 10^{10} cm⁻² s⁻¹, dessa forma, não é refletido numa nítida diferença de tamanhos das setas. Por essa razão, as parcelas de contorno do fluxo axial de distribuição também são mostradas na Fig. 2.22 (coluna da direita), porque nos permitem ilustrar grandes diferenças nos valores do fluxo devido à escala logarítmica. De fato, o fluxo axial na extremidade aberta da HCD não é uniforme na direção radial. Essa variação radial é apresentada de forma mais clara nas Figs. 2.24 e 2.25.

Além disso, o fluxo calculado na extremidade aberta da HCD também é maior para os mais elevados fluxos de gás, como também serão mostrados em mais detalhes nas Figs. 2.24 e 2.26. Essas setas também não são visíveis na Fig. 2.22 pela mesma razão, porque os valores variam perto de 2.6 x 10^{10} cm⁻² s⁻¹ sem fluxo de gás até 7.7 x 10^{10} cm⁻² s⁻¹ com o fluxo de gás

de 250 m/s. Deve ser mantido em mente aqui que o tamanho das setas dá o valor total do fluxo, que é uma combinação dos valores axial e radial.

O perfil da densidade calculada do átomo de Cu é ilustrado na Fig. 2.23, para diferentes valores de fluxo de gás. Quase não foi afetado pelo fluxo de gás. A densidade do átomo de Cu atinge um máximo de 2×10^{10} cm⁻³ perto dos flancos, a 3 mm da parte inferior catódicos. Essa é a posição na qual a maior parte da pulverização catódica ocorre. Não há tanta pulverização catódica no cátodo inferior, por causa da posição da entrada do gás (orifício). A densidade do átomo de Cu para o eixo do cilindro chega perto de 10^8 cm⁻³.

Está demonstrado na Fig. 2.23 que a densidade de Cu é aumentada para os flancos e para todas as condições. Isto é o resultado da geometria da HCD (com um furo no centro do fundo catódico) e em parte por causa das condições de descarga em estudo. Na Fig. 2.27 está ilustrado o perfil do cálculo da densidade do átomo de Cu na mesma HCD, mas sem qualquer orifício no fundo do cátodo para a pressão de 1 Torr (Fig. 2.27a), bem como por uma baixa pressão (0,3 Torr, Fig. 2.27b), a mesma descarga de corrente como na Fig. 2.23 de 6 mA.



Figura. 2.23: Mapa de contorno da densidade do perfil calculada da pulverização do átomo de Cu na HCD, para diferentes valores da velocidade de entrada do gás, incluindo qualquer velocidade, a uma pressão de 1 Torr.

Comparando a Fig. 2,24a com a Fig. 2.23a, o efeito do orifício no fundo catódico pode ser estudado. A densidade máxima do átomo de Cu $(2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3})$ ainda é encontrada perto dos flancos da HCD, onde a maior parte da pulverização catódico ocorre em 1 Torr, mas há também uma segunda densidade máxima (de 10^{10} cm^{-3}) perto do orifício e ao redor do eixo do cátodo cilíndrico. Evidentemente, no caso de uma erosão no orifício do catodo, não podemos tomar pulverização catódica no lugar do eixo do cilindro, o que conduz a uma menor densidade na frente do orifício do cátodo. No entanto, ao lado dessa segunda densidade máxima na frente do orifício do cátodo, o resto do perfil, na parte principal da HCD, é muito semelhante, e não é muito influenciada pelo orifício no fundo do catodo. Na verdade, a densidade do átomo de Cu é ainda menor no eixo do cilindro e os aumentos para os flancos.



Figura. 2.24: Mapa de contorno do cálculo do perfil da pulverização do átomo de Cu na HCD, no caso sem furo no fundo do catodo (e, consequentemente, sem fluxo de gás), para uma pressão de gás de 1 Torr (a) e 0,3 Torr (b) e uma descarga de corrente de 6 mA.

Este perfil muda quando se desloca a menor pressão, como é ilustrado na Fig. 2,24b. Efetivamente, a densidade máxima do átomo de Cu, sobre 7 x 10^{10} cm⁻³, agora é encontrada em frente ao fundo do catodo, no eixo do cilindro, e um segundo período máximo de cerca de 2 x 10^{10} cm⁻³ é localizada perto das paredes laterais. Além disso, por causa da menor pressão, o livre caminho médio é mais longo, e assim o coeficiente de difusão é maior, tanto na direção axial e radial, distante dos lados para o meio. Assim, a densidade do átomo de Cu não diminui de forma repentina para o eixo do cilindro como no caso de maior pressão, mas mesmo assim, há ainda uma densidade, embora menos pronunciada. Tal densidade no centro da pulverização do átomo de Cu é encontrada na característica da HCD, numa vasta gama de pressões e correntes. Devido à densidade no eixo do cilindro, predisse com o modelo de todas as condições e valores da velocidade na entrada do gás, espera-se que o fluxo de átomos de Cu na extremidade aberta da HCD, atingindo também um mínimo no centro. Isso já foi mencionado anteriormente, e é mostrado na Fig. 2,25, para os diferentes valores na entrada da velocidade do gás, a pressão de 1 Torr. Assim, se um substrato for colocado no final da HCD, a deposição do fluxo da pulverização dos átomos não seria altamente uniforme, de acordo com as presentes condições, com a menor taxa de deposição no centro e mais deposição perto de 4 mm de distância do centro. A presente variação entre os valores máximos e mínimos do fluxo encontra-se ligeiramente mais elevada para menores entrada nas velocidades. Com efeito, sem fluxo de gás, o valor mínimo (ou seja, 3×10^8 cm⁻² s⁻¹) foi cerca de 1 % do valor máximo (ou seja, 2.6 x 10¹⁰ cm⁻² s⁻¹), enquanto que para as mais altas velocidades na entrada do gás investigado, o valor mínimo (ou seja, $3.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) foi calculado a 4.8 % do valor máximo (i.e., $7.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).



Figura. 2.25: Gráfico do fluxo calculado dos átomos de Cu na extremidade aberta da HCD (z = 3,2 cm), em função da posição radial, para diferentes valores da velocidade de entrada do gás.

Para comparação, o fluxo calculado no final da HCD aberto, no caso de não ter orifício no fundo do catodo, é ilustrado na Fig. 2,26, para 1Torr (eixo esquerdo, linha sólida espessa). O valor absoluto do fluxo, no máximo, é um fator de 3.3 superiores ao de um orifício no fundo catódico (linha sólida fina), porque não pode haver mais pulverização catódica. No entanto, o fluxo ainda não é mais uniforme no caso de um orifício, ou seja, o valor mínimo (no centro) é calculado perto de 0,6 % do valor máximo. O fluxo calculado em 0,3 Torr também é mostrado na Fig. 2.26 (eixo direito, linha tracejada). É encontrando muito mais elevado, devido à maior densidade de átomo de Cu no corpo principal da HCD mostrado na Fig. 2.24b, e não é caracterizada por uma tão pronunciada densidade do átomo de Cu no centro (ou seja, o valor mínimo é de cerca de 16 % do valor máximo), como também é esperado a partir da densidade do perfil na Fig. 2.24b. Portanto, isso sugere que a uniformidade da taxa de deposição sobre um substrato que seria colocado perto da extremidade aberta da HCD pode ser melhorada quando a diminuição da pressão do gás.



Figura. 2.26: Gráfico dos fluxos calculados dos átomos de Cu na abertura final da HCD, em função da posição radial, sem velocidade do gás, a 1 Torr, em caso de ausência ou presença de um orifício no fundo do catodo (eixo esquerdo, linha finas e espessa sólida, respectivamente), bem como a 1 Torr (sem orifício no fundo do cátodo, à direita do eixo, linha tracejada).

Foi mostrado na Fig. 2.24 que o fluxo de gás não melhora a uniformidade da taxa no final da abertura da HCD em grande extensão. O valor absoluto da fluência aumenta

claramente na entrada da velocidade do gás, tal como é ilustrado na Fig. 2.27. Na verdade, os átomos de Cu são realizados fora, juntamente com o fluxo de gás de Ar. Convém referir-se que o montante total da pulverização catódico encontra-se praticamente o mesmo para todas as condições do fluxo de gás investigado. No entanto, sem fluxo de gás, a maioria (~ 80 %) dos átomos da pulverização foi encontrada e re-depositada para as paredes do cátodo, de forma que apenas 20 % dos átomos realmente entram na descarga. Esta é a chamada "rede de fluxo da pulverização", e este fenômeno foi também encontrado em descargas de brilho de corrente contínua em catodo planar (A. BOGAERTS et al, 1996). Quando uma parte significativa do fluxo de gás é aplicada, porém, os átomos da pulverização são ingressados com o fluxo de gás para a extremidade da aberta da HCD, eles estão impedidos de redepositar nas paredes do cátodo. Assim, o fluxo total da pulverização é então, aproximadamente, igual ao fluxo líquido da pulverização.



Figura. 2.27: Fluxo calculado dos átomos de Cu na extremidade aberta da HCD, tomada no máximo (ou seja, perto de 4 mm do centro), como uma função da velocidade da entrada do gás. FONTE: Neyda Baguer tese de doutorado Pg. 199.

2.4 Arco de Cátodo Oco (HCA)

Descargas em arco de cátodo oco são reconhecidas como uma das melhores fontes de plasma de alta corrente existentes após o pioneiro trabalho de (J. S. LUCE, 1958) e (L. M. LIDSKY et al, 1962).

Sob condições típicas de operação, um cátodo oco de poucos milímetros de diâmetro pode fornecer uma corrente de 10 A e produzir um plasma fortemente excitado, com densidade $n_e \sim 10^{13}$ a 10^{15} cm⁻³ altamente ionizadas. Devido a essas propriedades, arcos de cátodo oco (HCA) têm sido usados em aplicações tecnológicas como fontes de íons, estudos da física atômica e física de colisões moleculares (C. M. FERREIRA et al, 1977). Nestas condições de trabalho, a coluna interna de plasma (ICP) penetra no canal do gás deixando o canal do gás como sendo o cátodo oco. Essa penetração da coluna de plasma para dentro do canal do gás é chamada de "regime normal". Na Fig. 2.28 o gás de trabalho é injetado através do canal aberto na peça que se deseja consumir, como já foi mostrado na Fig. 2.14.



Figura. 2.28: Típico arranjo experimental da HCA operando em regime normal. FONTE: Theory of hollow cathode arc, C. M. Ferreira and J. L. Delcroix 1977.

Autores como (H. MINOO, 1969) e (A. R. TRINDADE, 1971), investigaram as características macroscópicas da tensão, corrente e taxa de fluxo do gás dentro do canal do gás e influência de parâmetros como diâmetro do canal do gás, pressão dentro do reator. Medidas da densidade de elétrons e temperatura da concentração do gás no canal do gás foram exploradas por (J. L. DELCROIX, 1974).

Krishnan executou medidas detalhadas do plasma e propriedades de superfície dentro da cavidade de cátodo (KRISHNAN M 1976 PhD; Thesis). Desde então, porém, trabalhos experimentais envolvendo HCA têm estado relacionados mais com aplicações em relação à teoria da descarga de cátodo oco.

Ferreira e Delcroix (FERREIRA C M et al, 1978) apresentaram um estudo teórico que leva em conta variações axiais e radiais das propriedades de plasma dentro da cavidade do cátodo. Embora muitos detalhes físicos estejam presentes, os autores não puderam resolver o sistema completo de equações e confiaram em uma temperatura medida na parede do catodo para obter a densidade da corrente superficial a uma determinada posição axial. Isto é uma aproximação desajeitada, já que a dependência da corrente superficial em temperatura de parede é excepcionalmente sensível. Desprezando os erros na temperatura da parede, conduzirão a erros grandes em corrente. O melhor modelo computacional disponível pode fazer uma solução mais ampla para a equação prática de Ferreira e Delcroix.

O trabalho mais recente de (ZHU P et al, 1992) em cátodo considera três regiões: região de arco em duas dimensões (2D); região da blindagem em (1D); e região de metal do cátodo em (2D). Eles assumem o equilíbrio termodinâmico local (LTE) na região de arco, mas conta com objeto de difusão que é apropriado e aproxima para arcos de alta-pressão, mas não para o caso de baixa pressão considerado aqui.

Lowke et al (LOWKE J J et al, 1997) simplificou a análise de (ZHU P. et al, 1992) de vários modos. A região da blindagem separada foi considerada, ou seja, umas mudanças no passo das propriedades estenderam o lugar da pulverização. Elétrons radiativos que aquecem eram negligenciados, como a ionização era devido ao campo elétrico.

2.4.1 Escoamento do Gás Dentro do Canal

As características do escoamento de gás em um tubo longo são bem conhecidas somente em alguns casos especiais. A teoria do escoamento é mais simples no caso de escoamentos adiabáticos laminares, mas se torna extremamente complicada quando a turbulência aparece ou fenômenos de troca de calor que devem ser considerados.

Quando a descarga é aberta, troca de calor do gás neutro com ambos, parede do cátodo e partículas carregadas na IPC se tornam muito importantes. O gás frio entrando no canal do cátodo é aquecido pela parede, por condução, na região precedente à IPC. (A. R. TRINDADE, 1971) tem mostrado que uma região de quase-equilíbrio é alcançada nesta região e a temperatura do gás acompanha de perto a variação longitudinal da temperatura da parede.

O fenômeno de transferência de calor por colisões ocorrendo na IPC é muito difícil de tratar teoricamente. Entretanto, cálculos aproximados mostram (A. R. TRINDADE, 1971) que a temperatura do gás difere da temperatura da parede somente de 10 a 20 % na região da IPC. Esse fato permite uma considerável simplificação, sendo introduzido na teoria do escoamento de gás dentro do cátodo. Assumimos que a temperatura do gás é idêntica a temperatura da parede, que é facilmente medida, e então evita a equação do transporte de calor. Com essa simplificação, a distribuição da pressão do gás ao longo do tubo pode ser determinada, de acordo com (S. DUSHMAN, 1962), através da relação semi-empírica:

$$Q_{\rm M} = (F_{\rm v} + ZF_{\rm t})(p - p_0) \tag{2.18}$$

Onde Q_M é a taxa de fluxo de massa, Z é uma função tabulada do livre caminho médio entre colisões e do raio do canal do gás, p_0 é a pressão na saída do tubo, p é a pressão para abscissa x medida da ponta, e F_v e F_t são as condutâncias do tubo de comprimento x correspondente, respectivamente, aos regimes viscoso e molecular. F_v são dados pelas expressões:

$$F_{v} = \frac{\pi R_{c}^{4} M}{16 \,\mu \, x \, K \, T_{G}} (P + P_{0})$$
(2.19)

e

$$F_{t} = \frac{2 \pi R_{c}^{3} M}{3 x K T_{G}} \sqrt{\frac{8 K T_{G}}{\pi M}}$$
(2.20)

Onde T_G é a temperatura do gás, M é a massa molecular do gás, e

$$\mathbf{v}_{\mathrm{a}} = \left(\frac{8\mathrm{k}\mathrm{T}_{\mathrm{G}}}{\pi\mathrm{M}}\right)^{1/2} \tag{2.21}$$

Agora, no sentido de determinar a pressão para qualquer abscissa x, para uma dada taxa de fluxo de massa, devemos previamente determinar o valor de p_0 . Pode ser facilmente mostrado que p_0 não pode ser idêntica à pressão no reator de descarga p_E , sob condições típicas de operação. A razão disto é que, para baixos valores usados de p_E , a igualdade de p_0 e p_E poderia insinuar que o fluxo seria supersônico na saída do cátodo, o que é impossível. Quando p_E é progressivamente diminuída, o fluxo de massa torna-se limitado quando a velocidade é sônica na saída do canal. A diminuição adicional de p_E já não tem influência no escoamento no canal do gás e as duas regiões tornam-se desacopladas.

Para conferir se a velocidade é sônica na saída do canal do gás se faz necessário calcular a pressão p_c que corresponde ao fluxo sônico, para uma dada taxa de fluxo de massa, e comparar este valor com o valor de p_E . da equação:

$$Q_{\rm M} = \pi R_{\rm C}^2 M(p_{\rm c}/KT_{\rm G})C \qquad (2.22)$$

Onde

$$\mathbf{C} = \left(\gamma \mathbf{K} \mathbf{T}_{\mathrm{G}} / \mathbf{M}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.23}$$

É a velocidade do som adiabática. Então, p_c é dada por:

$$p_{c} = \frac{Q_{M}}{\pi R^{2}} \sqrt{\frac{MKT_{G}}{\gamma M}}$$
(2.24)

Com p₀ igual a p_c, dado pela equação (2.24), a variação da pressão do gás ao longo do canal do cátodo pode ser facilmente determinada usando as equações (2.22) a (2.24), como declarado acima e assumindo que a temperatura do gás é da ordem das paredes do cátodo. Aplicando valores típicos nesta fórmula para as variáveis de p_c = 0,478 Torr para uma taxa de fluxo de 1,79 x 10⁻³ g/s de Ar para um canal de gás de 0,26 cm de diâmetro, a 300 K, que corresponde aproximadamente a 1 cm³/s de Ar em condições normais (STP), os resultados obtidos para as duas situações experimentais são mostrados na Fig. 2.29.



Figura. 2.29: Variação teórica da pressão do gás dentro do IPC por dois valores de fluxo de gás (Q em cm³ sec⁻¹, STP).

Como em geral $p_c \gg p_E$, a velocidade é sônica na saída do canal do cátodo. O aumento na temperatura do gás, que ocorre quando a descarga é aberta, não modifica essa conclusão porque p_c também aumenta, de acordo com a equação (2.24).

Em ambos os casos, o catodo foi um tubo de tântalo de R = 0,18 cm e o valor da corrente de descarga foi I = 15 A; a medida da distribuição da temperatura da parede

correspondente aos dois valores de taxa de fluxo de massa apresentados, respectivamente, $Q_M = 1,72 \times 10^{-3}$ g/sec e $Q_M = 3,76 \times 10^{-4}$ g/sec. Na Fig. 2.30, junto com as curvas $T_W(X)$, é dada a distribuição da densidade do gás calculada ao longo do tubo. Esses resultados indicam que ambas, pressão e densidade, são funções variantes rapidamente na abscissa. Valores típicos são da ordem de uns poucos Torr para a pressão e uns poucos valores, 10^{15} cm⁻³, para a densidade.



Figura. 2.30: Distribuição da medida com a temperatura e distribuição calculada da densidade do gás na IPC para duas situações experimentais típicas: caso $1 - Q_M = 0.96 \text{ cm}^3 \text{sec}^{-1}$; $n_{G0} = 2.7 \text{ x } 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $T_W = 2250 \text{ K}$. Caso $2 - Q_M = 0.21 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$; $n_{G0} = 6.0 \text{ x } 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $T_W = 2300 \text{ K}$ (R = 0.18 cm e I = 15 A em ambos os casos).

Uma comparação similar para a entrada do canal é particularmente importante. De fato, tem sido observado por vários autores (H. MINOO, 1971) que a pressão do gás na entrada do cátodo aumenta fortemente quando a descarga é aberta, além disso, a pressão aumenta com a corrente de descarga. Este fenômeno é mostrado pelas curvas pontilhadas da Fig. 2.31, representando um gráfico da pressão do gás versus a taxa do fluxo de gás, para diferentes valores da corrente, como obtido experimentalmente por (H. MINOO, 1971) para a entrada de um cátodo de 0,26 cm de diâmetro com 10 cm de comprimento. As curvas cheias são obtidas teoricamente, pelo uso das equações (2.22) a (2.24) para dois valores constantes de temperatura do gás, $T_G = 300$ K e $T_G = 2500$ K, respectivamente. A curva que corresponde

a $T_G = 300$ K é praticamente a mesma de uma medida na ausência de descarga (I = 0). Do ajuste obtido com a curva correspondente ao valor $T_G = 2500$ K, pode-se inferir que a teoria usada é bastante precisa e é útil para explicar o fenômeno observado. Isto é, que o aumento da pressão é largamente devido ao aumento da temperatura produzida pela descarga e à existência da garganta sônica na saída do tubo, a qual determina o valor da pressão nesta região para uma dada taxa de fluxo, independentemente das condições na câmara de descarga.



Figura. 2.31: Pressão do gás dentro do catodo com 10 cm na saída contra a taxa de fluxo de gás (R = 0.13 cm). As curvas cheias foram calculadas da teoria, para dois valores da temperatura de gás; $T_G = 300$ K (descarga desligada); $T_G = 2500$ K (descarga ligada). As curvas pontilhadas, com o parâmetro I, foram medidas por (H. MINOO, 1971)

2.4.2 Excitação e Ionização da ICP

A excitação e ionização do gás neutro dentro do canal do gás são principalmente produzidas pelos elétrons primários emitidos pelo cátodo, que são acelerados na envoltura carregada do espaço do canal. Em geral, a espessura da blindagem do canal do gás é muito menor do que o caminho livre médio do elétron. Na realidade, a espessura da blindagem (J. L. DELCROIX et al, 1974, C. M. FERREIRA, 1976) é somente poucas vezes o comprimento de Debye

$$\lambda_{\rm D} = \left(\epsilon_0 K T_{\epsilon} / n_{\epsilon} e^2 \right)^{1/2}$$
(2.25)

Onde n_{ε} é a densidade do plasma para o limite da envoltura (blindagem) e T_{ε} é a temperatura eletrônica do plasma, ε_0 é a permissividade elétrica, K, a constante de Boltzmann, e a carga elementar, substituindo os valores típicos $n_e \approx 10^{14} cm^{-3}$, $T_{\varepsilon} \approx 2eV$, é obtido um comprimento de Deby $\lambda_D \approx 10^{-4}$ cm. Isto é desprezivelmente pequeno quando comparado ao caminho livre médio, que é da ordem de 0,1 cm.

Quando os elétrons primários são injetados na IPC, eles possuem uma energia inicial u_0 de umas poucas dezenas de eletro-volt, como um resultado da aceleração nas colisões do envoltório. O aquecimento desses rápidos elétrons procede via cascata de sucessivas colisões, ambas com as partículas pesadas e elétrons (C. M. FERREIRA et al, 1975). O estudo deste complexo fenômeno de degradação de energia a cascata constitui o problema central da teoria da HCA completa.

2.4.3 Balanço Térmico da Parede do Cátodo

O bombardeamento da superfície interna do canal do gás pelos íons acelerados na blindagem constitui a principal fonte de calor do cátodo (A. R. TRINDADE, 1971, C. M. FERREIRA, 1976). A energia fornecida por íon da parede é aproximadamente dada por $u_0 + V_I - \overline{\phi}$, onde u_0 é tensão elétrica, V_I o primeiro potencial de ionização do alvo, $\overline{\phi}$ é a energia fornecida por íons, como a energia fornecida por íons é dada por $\overline{\phi} = \phi - 2aE_w$, onde ϕ é função do metal de trabalho, a é o raio do arco e E_w é o campo elétrico, desprezando a energia carregada pelas partículas neutras refletidas após a recombinação. A energia fornecida por unidade de área será:

$$\mathbf{S}_{\mathrm{W}} = \alpha \mathbf{J}_{\mathrm{em}} (\mathbf{u}_{0} + \mathbf{V}_{\mathrm{I}} - \overline{\boldsymbol{\varphi}}), \qquad (2.26)$$

Onde αJ_{em} é a densidade de corrente do íon através da blindagem, dada pela equação (2.27).

$$J_{em} = AT_{w}^{2}exp\left(-\frac{e(\phi - 2aE_{w})}{KT_{w}}\right),$$
(2.27)

Onde A é uma constante que vale 6 a 7 x 10^{-12} w/cm² k⁴, T_w é a temperatura axial e K, a constante de Boltzmann. O termo $2aE_W$ representa a redução da barreira natural do metal causada pelo campo elétrico na blindagem para vizinhança.

Uma análise detalhada da blindagem dupla do cátodo oco, levando em conta a carga espacial devido aos íons, os elétrons Maxwellianos do plasma, e os elétrons emitidos, como mostrado (C. M. FERREIRA, 1976) nos valores de E_W , que são da ordem de 10^4 V/cm. Por exemplo, $E_w = 5 \times 10^4$ V/cm, obtemos $2aE_w \approx 0.08$ V e um aumento da corrente emitida cerca de 50 %, causado pelo campo, para $T_w = 2500$ K.

Essa energia de entrada é evacuada por diferentes mecanismos. Os principais podem ser mostrados (A. R. TRINDADE, 1971, S. DUSHMAN, 1962) pela radiação térmica da superfície externa, emissão termiônica de elétrons e condução de calor através da água-resfriada do suporte do cátodo.

Para canais do gás com pequena espessura de parede, a temperatura tende a ser uniforme (J. KOJADINOVIC, 1974) e somente variações longitudinais devem ser consideradas. O equilíbrio térmico do cátodo é dado pela equação:

$$l\frac{d}{dZ}\left(\lambda\frac{dT_{W}}{dZ}\right) = \alpha J_{em}\left(u_{0} + V_{I} - \overline{\phi}\right) - 2\overline{\phi}J_{em} - \varepsilon\sigma T_{W}^{4}, \qquad (2.28)$$

Onde l é a espessura da parede do cátodo, λ é a condutividade térmica do metal, ϵ é a emissividade, e σ = 5.67 x 10⁻¹² Wcm⁻² K⁻⁴ é a constante de Stefan-Boltzmann. O termo

 $2\overline{\phi}J_{em}$, do lado direito, dá a energia evacuada por unidade de área pela emissão termiônica de ambas as superfícies, externa e interna. Substituindo na equação (2.28) a equação (2.27) para J_{em} e considerando que a condutividade térmica é praticamente uma constante na faixa de temperaturas, obtemos:

$$-l\lambda \frac{d^{2}T_{w}}{dZ^{2}} = \left[\alpha(u_{0} + V_{I} - \overline{\phi}) - 2\overline{\phi}\right]AT_{w}^{2} \times exp\left(-\frac{e\overline{\phi}}{KT_{w}}\right) - \varepsilon\sigma T_{w}^{4}.$$
(2.29)

Fazendo uma análise quantitativa das soluções físicas desta equação, tem que existir uma região do tubo onde a energia de entrada é maior que a energia evacuada através da superfície do cátodo. Nesta região, o lado direito da equação (2.29) é positivo e a curva $T_W(Z)$ tem uma curvatura negativa (d² T_W / dz² <0). Essa curvatura deve se tornar positiva nas regiões mais profundas do canal do gás, porque a energia de entrada desaparece. Segue que a curva $T_W(Z)$ deve passar por um ponto de inflexão e o lado direito deve desaparecer em algum lugar. Esse ponto de inflexão corresponde à situação de equilíbrio local, na qual o aquecimento local fornecido para o cátodo é evacuado através da superfície por emissão termiônica e radiação térmica.

Os valores da temperatura do cátodo, em todos os lugares na região da IPC, são próximos do valor que corresponde à situação de equilíbrio local. Devido ao fator exponencial, o primeiro termo no lado direito da equação (2.29), que dá a energia líquida fornecida por unidade de área do eletrodo pela corrente de descarga, eleva-se muito rapidamente com T_{W} , muito mais rapidamente com a perda de radiação térmica $\varepsilon \sigma T_{W}^{4}$. Contudo, iniciando o processo em um local mais profundo do canal do gás, o equilíbrio pode requerer uma maior quantidade de energia a ser evacuada por condução ao longo do metal através do suporte do cátodo, o que torna impossível uma sustentação da coluna interna do plasma.

2.4.4 Distribuição Axial da Temperatura na Parede

A equação completa do equilíbrio térmico está em boa concordância com as repartições medidas da temperatura da parede do equilíbrio térmico simplificado. Na Fig. 2.32 é representada uma solução pela integração numérica da equação (2.29) para a situação experimental com uma tensão elétrica $u_0(Z)$. A solução numérica concordando de modo excelente com a curva experimental obtida por (H. MINOO, 1969) e (A. R. TRINDADE, 1971) para as condições experimentais.



Figura. 2.32: A distribuição axial teórica e experimental da temperatura do canal do gás.

2.4.5 Teoria do Arco de Cátodo Oco

A Fig. 2.33 mostra os fluxos de elétron, íons e átomos a uma superfície de cátodo com uma blindagem de colisões. São emitidos elétrons da superfície, acelerados pela blindagem e entram no plasma. Cátions fluem do plasma da blindagem, então acelera para o cátodo. No arco de baixa pressão há pequeno volume de recombinação se comparado ao processo de arco de cátodo oco (RAIZER YU P.,1991). A voltagem pela blindagem é tipicamente da ordem do potencial de ionização, i.e. ~ 10 V, mas pode ser menor ou várias vezes maior (SOMERVILLE J M ,1959 pp 5-6). Na superfície do cátodo foi observada uma densidade de

corrente que varia fortemente com as mudanças da pressão do gás, mesmo com mudanças da corrente total (GOODFELLOW K D ,1996).



Figura. 2.33: Fluxos de Partícula *F* perto da superfície do cátodo. Subscrições e i e n denotam elétrons íons e neutros respectivamente; os comprimentos das setas dão uma indicação esperada de tamanho relativo.

Uma fração da corrente da superfície é levada pelos íons, menos que 50 %, mas são muito maiores que na coluna. Esses elétrons emitidos não usados para recombinar, viajam pela blindagem do plasma. Os elétrons no plasma próximo ao cátodo, cujo movimento fortuito os leva para a blindagem, são principalmente repelidos (estes são negligenciados dentro deste modelo). Como a blindagem é uma região de densidade de carga de prova finita, sua espessura é relacionada ao comprimento de Debye do elétron λ_D



Figura. 2.34: Energias levadas da superfície.

2.4.5.1. Balanço de Energia e Mecanismos de Perda

O equilíbrio de energia local, Fig. 2.34, mostra que as energias são levadas por todas as espécies. Íons têm j_i de densidade de corrente e chegam a blindagem com uma energia potencial de ε_{iz} , que é o potencial de ionização. Na blindagem, cada íon adquire um V adicional de eletro volts na energia cinética, onde V é o potencial da blindagem.

Elétrons levam toda a corrente dentro do cátodo quando eles fluem à superfície. Esse fluxo de densidade j é dividido aos elétrons que recombinam com íons, denominado corrente de elétron je. Cada elétron libertou para a blindagem ou para um íon que se recombina, deve ser dada bastante energia para escapar da superfície. Essa energia é a função trabalho dada por φ , normalmente expressa em eletro volts.



Figura. 2.35: Energia levado pelo plasma.

Assim, o fluxo de energia para o cátodo é $j_i(V + \epsilon_{iz})$ e o fluxo de energia que deixa o cátodo é jØ. Assumindo nenhuma potência líquida transferida a superfície; em efeito foi assumido um sistema de cátodo oco idealizado, dominado por comportamento do plasma. Em um estado fixo,

$$j_i(V + \varepsilon_{iz}) = j\emptyset.$$
(2.30)

O limite da blindagem na Fig. 2.35 do plasma onde íons deixam o plasma que leva energia de ε_{iz} . Elétrons entram no plasma com energia cinética V. Então, o fluxo de energia entrando no plasma é ps = $j_i\varepsilon_{iz}$ - j_eV . Da equação (2.30) temos,

$$Ps = j (\emptyset - V).$$
 (2.31)

A região do cátodo é definida como um volume de controle em direção às duas equipotenciais. A primeira destas equipotenciais é o potencial do cátodo. O segundo é uma representação do potencial limite entre o plasma que fica próximo ao cátodo e a coluna do arco. Idealmente, este segundo deveria ser definido com valor tal que as propriedades específicas do cátodo não afetem as propriedades do plasma materialmente no lado da coluna. A contribuição do potencial total para a região de cátodo é J_0V_0 onde J_0 é a corrente total do arco da e V_0 é a voltagem em toda região da coluna. A produção de energia inclui o potencial de elétrons do cátodo J_0 , o potencial exigido aquece os elétrons no plasma $J_e\varepsilon_e$ e um termo de perda chamado P_{loss} . Assim temos,

$$J_0 V_0 = J_0 \varphi + J_e \varepsilon_e + P_{loss}$$
(2.32)

$$\cong \mathbf{J}_{0} \quad \mathbf{\varphi} + \mathbf{J}_{0} \boldsymbol{\varepsilon}_{e} + \mathbf{J}_{0} \boldsymbol{\varepsilon}_{L} \tag{2.33}$$

Onde φ é a função de trabalho do material do cátodo, ε_e é a energia cinética por elétron no plasma e ε_L é a perda por unidade de corrente. Portanto,

$$V_0 = \varphi + \frac{3}{2}T_e + \overline{\varepsilon}_L$$
 (2.34)

Onde a energia cinética de cada ε_e de elétron de plasma tem sido expressa como $\frac{3}{2}T_e$ e T_e é a temperatura de elétron em elétron volts.

A expressão de Lichtenberg's (LIEBERMAN M A et al, 1994 p 81) para a ε_C de perda de energia por colisão de ionizando é:

$$K_{iz}\varepsilon_{C} = K_{iz}\varepsilon_{iz} + K_{ex}\varepsilon_{ex} + K_{el}\frac{3m_{e}}{m_{i}}T_{e} + \dots$$
(2.35)

Onde o K α são taxas da reação e o ε_{α} são perdas por colisão para iz de ionização, ex, excitação de neutros e colisões de elétron – elétron (estes normalmente são as principais condições). Assumindo que os íons da blindagem na extremidade tenham número de densidade $n_i \exp(-\frac{1}{2})$ onde n_i é a densidade de íon no plasma, e que íons chegam a blindagem à velocidade de Bohm $v_B = \sqrt{\gamma K_B T_e}$, onde γ é a relação de calores específicos e k_B é a constante de Boltzmann (LIEBERMAN M A et al, 1994 p 160). Usando equação (2.30) chegamos a:

$$n_{i} = \exp(\frac{1}{2}) \frac{\varphi}{V + \varepsilon_{iz}} \frac{j}{V_{B}(T_{e})e}$$
(2.36)

Considerando um volume de plasma cilíndrico uniforme. A taxa de ionização por área de cátodo de unidade é igual à ionização da taxa por $n_i n_0 K_{iz}$ de volume por unidade, tempo R/2. Permite P_{loss} ser o local da perda colisional por unidade de área da superfície,

$$P_{\rm loss} = \varepsilon_{\rm C} n_{\rm i} n_0 K_{\rm iz} R/2 \tag{2.37}$$

Seja ε_L a perda superficial da corrente por unidade

$$P_{loss} = j\varepsilon_L \tag{2.38}$$

Obter ε_l nós dividimos este valor pela densidade de corrente superficial,

$$\varepsilon_{1} = \frac{Rn_{i}n_{0}K_{iz}(T_{e})}{2j}\varepsilon_{C}(T_{e})$$
(2.39)

Substituindo para ni na equação (2.36) e substituindo para Kizec usando a equação (2.35),

$$\varepsilon_{1} = \frac{\varphi}{V + \varepsilon_{iz}} \frac{\exp(\frac{1}{2})n_{0}R}{2V_{B}e} \left(K_{iz}\varepsilon_{ex} + K_{el}\frac{3m_{e}}{m_{i}}T_{e} \right)$$
(2.40)

Não incluindo o termo $K_{iz}\epsilon_{iz}$ da equação (2.35), porque já está incluído na equação (2.30) o ϵ_{iz} de energia de ionização em um termo separado de ϵ_L . A Fig. 2.36 mostra um gráfico de ϵ_C e ϵ_L contra T.



Figura. 2.36: Perda de energia por ionização de colisão ε_C e ε_L corrente por unidade de superfície para uma pressão de 9 kPa para o gás de argônio com um arco de raio de 0.475 cm.

Considere em (1D) o arco de corrente total J_0 , com o cátodo oco mostrado na Fig. 2.37. Seja o arco assumido longo, de forma que a coluna é uniforme e não afetada pelo elétrodo. Aos elétrodos, a magnitude da densidade de corrente possa variar com x. A área do cátodo é semi-infinita, definido por, $x \ge 0$.

Considerando uma fina fatia do arco de plasma com densidades δx (Fig. 2.38a). Entre x e x + δx , J(x) é mudado pela quantidade $\delta j = -j(x)2\pi(x)$ onde R é o rádio do cátodo e j(x) é a densidade superficial de corrente. Assim:

$$\frac{dj}{dx} = -j(x)2\pi R \tag{2.41}$$

Um equilíbrio semelhante pode ser escrito para o fluxo de energia (Fig. 2.38b). Permitindo P ser a potência que entra no controle do volume a x, P_s refere-se a potência por unidade de área do plasma para a blindagem e P_{loss} , a potência por unidade de área perdida pelo plasma para os ambientes (i.e. o gás neutro).



Figura. 2.37: Esquema do cátodo oco, (a) representa as zonas da coluna de plasma e (b) é a coluna de plasma do cátodo oco.

Considerando P como positivo, representamos o fluxo de energia do menor para o maior x,

$$\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{dx}} = -(\mathrm{P}_{\mathrm{s}} + \mathrm{P}_{\mathrm{loss}})2\pi R + \mathrm{JE}$$
(2.42)

Onde E é o campo elétrico axial no plasma. O termo JE representa aquecimento em Joule. Para um arco de baixo-pressão, a temperatura da partícula pesada é muito menos que a temperatura do elétron. Como elétrons levam a maioria da corrente no plasma, eles também levam a maioria da energia. Conseqüentemente, a potência que flui por πR^2 de área é:

$$P(x) = (\frac{3}{2}K_{\rm B}T_{\rm e})n_{\rm e}u_{\rm e}\pi R^{2}$$
(2.43)

Onde u_e é a velocidade de fluxo de elétron axial. Para P em unidades de eV s⁻¹ e T_e em eV omitindo a constante de Boltzmann. Considerando só a temperatura do elétron a subscrição "e" que será escrito em baixo daqui para frente. Por definição:

$$\mathbf{J}_{\mathrm{e}} = \pi \mathbf{R}^2 \mathbf{e} \mathbf{n}_{\mathrm{e}} \mathbf{u}_{\mathrm{e}} \tag{2.44}$$



Figura. 2.38: Uma fatia cilíndrica do arco adjacente do cátodo: (a) equilíbrio da corrente em estado fixo; (b) equilíbrio da potência.

Onde J_e é a corrente de elétron axial. Substituindo equação (2.44) em (2.43)

$$P = \frac{J_e}{e} \left(\frac{3}{2}T\right)$$
(2.45)

Para J em elétrons por segundo, e é -1. A corrente de elétron axial é aproximadamente igual à corrente total, assim:

$$P \approx -\frac{3}{2}JT \tag{2.46}$$

Está claro que a equação (2.46) aquele P será negativo, e a energia flui da direito à esquerda. Substituindo as equações (2.46), (2.31) e (2.38) em (2.42),

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(-\frac{3}{2}\mathrm{JT}\right) = \mathrm{J}(\mathrm{V}-\phi-\varepsilon_{\mathrm{L}}) + \mathrm{JE}$$

Expandindo o lado esquerdo e substituindo por dJ/dx usado na equação (2.41),

$$-\frac{3}{2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = 2\pi\pi\frac{\mathrm{j}}{\mathrm{J}}\left(\mathrm{V}-\varphi-\varepsilon_{\mathrm{L}}-\frac{3}{2}\mathrm{T}\right)+\mathrm{E}$$
(2.47)

Para isto foi mostrado que, para a maioria dos plasmas industriais de ionização fracionaria é 10^{-3} ou maior, a condutividade do plasma é dada a uma precisão alta pela condutividade de Spitzer que é dependente em $T_e^{3/2}$ (SPITZER L Physics of Fully Ionized Gases, 1962).

$$J = \sigma E x \text{ área}$$

= $\sigma_T T^{3/2} E \pi R^2$ (2.48)

Onde σ_t é o fator próximo-constante na condutividade σ , que é aproximadamente 968.03 A V m eV⁻¹ para o logaritmo de Coulomb de base 10 (KENNEDY R V ,1998). Diferenciando equação (2.48) dá:

$$2\pi R \frac{j}{J} = -\frac{3}{2} \frac{(dT/dx)}{T}$$
 (2.49)

Substituindo (2.49) em (2.47),

$$\frac{dT}{dx} = \frac{2}{3}E \frac{T}{V - \phi - \varepsilon_{L} - \frac{3}{2}T - T}$$
(2.50)

O potencial V entre o plasma e o cátodo é dado para um campo elétrico axial constante E por:

$$V = V_0 - Ex \tag{2.51}$$

Onde V₀ e V são positivos. A forma geral das equipotenciais é mostrada na Fig. 2.39.



Figura. 2.39: A forma das equipotenciais enfileira para o modelo de cátodo.

A suposição de campo elétrico axial constante é feita em base de observações através de Krishnan et al (KRISHNAN M et al, 1976), mas pode ser justificada da seguinte forma. A cavidade do cátodo descrita é efetivamente uma extensão da zona de coluna onde propriedades do plasma constantes na direção axial dianteira para um potencial efetivamente linear. Substituindo a equação (2.51) em (2.50) e usando equação (2.34) para V₀ dá:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{2}{3} E \frac{T}{\bar{\epsilon}_{L} - \epsilon_{L} + \frac{3}{2}(T_{0} - T) - Ex - T}$$
(2.52)

A perda comum é determinada por:

$$J_0 \bar{\varepsilon}_L = 2\pi R \int_0^\infty j \varepsilon_L dx \qquad (2.53)$$

Determinando a densidade de corrente superfície e temperatura da parede. Das equações (2.41), (2.48) e (2.49) a densidade da corrente é:

$$j = \bar{j} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \frac{dT/dx}{-\frac{2}{3}E}$$
(2.54)

Onde $\overline{j} = J_0 E/2\pi RT_0$ é uma constante. Quando perdas são desprezíveis \overline{j} é o valor de j a x = 0.

A temperatura da superfície do cátodo pode ser achada para j, usando a equação de Richardon Dushman bem conhecida para emissão termiônica,

$$j = BT_{wall}^{2} exp\left(-\frac{e\varphi}{K_{B}T_{wall}}\right)$$
(2.55)

Onde T_{wall} é a temperatura em graus kelvin. A constante B é normalmente dada por 60 × 10⁴ A (m² K²)⁻¹ (GOODFELLOW K D, 1996). Novamente, a suposição de um sistema plasmadominado é usada. É fácil mostrar que o desequilíbrio de aquecimento para onde T_{wall} não é igual o valor dado pela equação (2.55), terá que se retificar.

2.5 O Efeito na Geometria do Cátodo Oco Cilíndrico

O efeito da geometria do cátodo oco é um dos parâmetros mais críticos na descarga de cátodo oco. Tanto na forma cilíndrica ou plana, resultam em um eficiente mecanismo de produção de íons, fótons e emissão de elétron secundário.

A forma planar é conhecida por serem usadas como um bom critério para uma primeira aproximação para utilizar cátodo oco cilíndrico, habitualmente utilizado por especialistas. Para uma dada corrente e pressão do gás de trabalho, há uma ótima relação ente a voltagem e a separação entre as placas planares resultando em uma voltagem mínima e uma eficiência máxima (D. J. STURGES et al, 1964, D. J. STURGES, 1966). Na Fig. 2.40 estão ilustrados os valores para uma ótima variação da pressão, gás de trabalho e densidade de corrente.


Figura. 2.40. HCD tensão, em função da separação catódicos Xc, mostrará dois ótimos valores para separação de cátodo plano (D. J. STURGES, 1966).

Para as correntes e as pressões normalmente usadas, a melhor separação situa-se entre 3 e 8 mm. A profundidade da cavidade varia consideravelmente, é típico de 20 mm e é profundo o suficiente para manter a pulverização. Tem sido demonstrada (A. LOMPE et al, 1939, G. KNERR et al, 1967) que a densidade de corrente é maior na base do cátodo. Estudos realizados com cátodos de cobre e molibdênio demonstraram que isso resulta na formação de uma cavidade esférica na base do cátodo (A. D. WHITE, 1959, E. H. DAUGHTREY et al, 1974, G. KNERR et al, 1967, M. A. TOWNSEND et al, 1957) devido à pulverização catódica preferenciais e re-deposição na parte mais profunda do cátodo oco. Tal comportamento é ilustrado na Fig. 2.41, que mostra a formação desta cavidade com o tempo.



Figura. 2.41: Efeito de íon de argônio em pulverização catódico sobre um cátodo de cobre numa HCD em 1 Torr e 200 mA. (a) Catodo novo, (b) após 3 h, (c) após 71/2 h, e (d) após 15 h.

Foi sugerido por (A. D. WHITE, 1959) que uma cavidade no final é a única configuração de cátodo oca estável na presença da pulverização. É atribuída a estabilidade desta configuração ao fato de que tenha a forma quase invariante abaixo da pulverização. O aumento na formação da cavidade aumenta a eficiência de excitação de material depositada na mesma cavidade (E. H. DAUGHTREY et al, 1973). A geometria do cátodo também afeta a ionização (K. B. MITCHELL et al, 1962). Quase não foram observados aumentos no diâmetro e diminuições no comprimento do catodo, como ilustrado nas Figs. 2.42 e 2.43. Pode ser observado que a geometria macroscópica do cátodo faz um papel significante na eficiência da HCD.



Figura. 2.42: Razão das intensidades [Fe (II), 274,9 nm / Fe (I), 273,4 nm] e pressão do gás de néon para diferentes diâmetros de cátodos. Com o comprimento do cátodo fixo em l 5/8 polegadas e corrente de HCD 160 m A (K. B. MITCHELL et al, 1962).



Figura. 2.43: Razão das intensidades [Fe (II) 274,9 nm / Fe (I) 273,4 nm] vs néon pressão para diferentes comprimentos de cátodos. Com o diâmetro do orifício do cátodo fixo em ¼ de polegadas e corrente da HCD de 160 mA (K. B. MITCHELL et al, 1962)

Estudos utilizando a microscopia eletrônica de varredura (SEM) em cátodos revelaram diferenças marcantes nas superfícies dos cátodos em função do tempo de utilização da pulverização. A micrografia SEM é mostrada (Fig. 2.43) pulverização nas superfícies de cobre numa HCD para 3 min Fig. 2.44a, 5 min Fig. 2.434, 10 min Fig. 2.44c, e 15 min Fig. 2.44d.



Figura. 2.44: Efeito do tempo de pulverização em uma HCD em uma superfície de cátodo de cobre: (a) 3 min, 200X; (b) 5 min, 2000X; (c) 10 min, 2000X e (d) 15 min, 2000X. Com uma pressão de argônio de l Torr e corrente de 200 mA.

Mesmo dentro de um único cátodo, a condição da superfície varia muito (Fig. 2.46A e 2.46B). Isso pode ser atribuído ao considerável fluxo do material durante a descarga devido à pulverização catódica e a coluna de pulverização catódica. Diferenças marcantes nas superfícies da pulverização catódico numa descarga de brilho de cátodo planar também foram observadas (H. JÄGER et al, 1974). Essas eficazes variações catódicas nas áreas da superfície poderiam resultar em diferentes espessuras de filmes depositados e, subseqüente produtividade na taxas de pulverização catódica. Para a análise de resíduos de solução, uma reprodutibilidade da superfície do metal de base e filme deve ser obtida. Isso parece ser extremamente crítico e deve ser considerado como uma fonte potencial de erro em análise quantitativa com a HCD.



Figura. 2.45: Micrografia do SEM que mostra a topografia para as regiões indicada em (A), em (B) estão indicado as ampliações para cada parte da micrografia: (a) de 2000X; (b), (c), (d), (f), de 500X e (e) de 100X.

2.6 Cálculo na Alteração da Geometria Cilíndrica do Cátodo Oco de Cobre Devido à

Pulverização

Para encontrar as razões entre as distorções de um cilindro de cátodo oco em uma fila de esferas ocas, o sistema de equações de difusão para os três mais importantes tipos de partículas na descarga de cátodo oco é resolvido, levando em consideração a fonte essencial de condições. De acordo com as experiências qualitativas, os resultados mostram uma falta de homogeneidade na erosão do cátodo, nas bordas e na fronteira entre as áreas da descarga de cátodo oco e descarga de brilho normal.

Os átomos de cobre são produzidos por pulverização de cátodo oco. Os átomos são ionizados e excitados para o nível superior por transferência de colisões do laser com os íons da descarga do gás (hélio ou néon). É conhecido, a partir de experiências, que no cátodo oco a distribuição espacial da erosão por pulverização e de condensação no cátodo deve ser diferente. Esse desequilíbrio é indicado por uma mudança na geometria do cátodo, que resulta, além disso, em características de descarga variáveis e diminuição da potência do laser. Por exemplo, cátodos cilíndricos assumem uma forma semelhante à esfera oca (G. KNERR et al, 1967, A. D. WHITE, 1959 - H.J. EICHLER et al, 1984). Essa distorção aparece em cilindros fechados de um lado (G. KNERR et al, 1967, A. D. WHITE, 1959, E. H. DAUGHTREY et al, 1975), bem como nos cilindros que estão abertos em ambos os lados. Em cilindros longos (E. H. DAUGHTREY et al, 1975, H.J. EICHLER et al, 1984), várias esferas ocas aparecem em uma linha, o seu número depende da relação entre o comprimento e o diâmetro do cilindro. Em resumo, cilindros que só desenvolvem uma esfera oca. Nesse caso, a geometria tende a estabilizar (A. D. WHITE, 1959, H.J. EICHLER et al, 1984). Uma geometria catódica estável seria boa para a estabilidade na operação do laser do fon de cobre.

Para encontrar algumas razões na distorção dos cátodos, foi experimentado com certas suposições calcular a mudança geométrica, respectivamente, para calcular as diferentes distribuições mencionadas da erosão do cátodo por pulverização e da condensação do cobre.

Esse desequilíbrio pode ocorrer apenas se a distribuição espacial da pulverização e condensação de partículas for diferente. Isso significa que a distribuição espacial dos átomos de cobre, íons de cobre e íons do gás tiveram que ser calculadas. Especialmente, a importância do conhecimento da dependência axial das densidades de partículas.

Cálculos foram desenvolvidos apenas para densidade de partículas em descarga de cátodo oco (B. E. WARNER et al, 1979, H. KOCH et al, 1983) na dependências radiais das partículas e em cátodo oco cilíndrico (E. M. VAN VELDHUIZEN, 1983). Para calcular a densidade média de partículas, um modelo de equações foi aplicado. Para calcular a dependência radial, termos de difusão foram adicionados nas equações, que incluem várias condições ao processo, essas equações foram resolvidas analiticamente com algumas aproximações (B. E. WARNER et al, 1979), ou numérica por um adiantado método de integração (E. M. VAN VELDHUIZEN, 1983).

Para permitir a comparação dos cálculos, que são descritos com resultados experimentais para a erosão do cátodo, os parâmetros experimentais foram escolhidos como dado (H.J. EICHLER et al, 1984) para um único catodo que está aberto de ambos os lados, ou seja, que foi utilizável em um arranjo de laser com um comprimento do cátodo de L = 4 cm e diâmetro de 0,4 cm:



Figura. 2.46: Seção longitudinal do cátodo oco cilíndrico após 200 h em uma descarga de corrente dc (H. KOCH, 1982) Ambos quase simétricos no meio do cátodo, um foi projetado em cima do outro. x é a direção axial (x = 0 no centro do cátodo)



Figura. 2.47: Seção longitudinal do cátodo, mostrada na Fig. 2.46, depois de aproximadamente 200 horas adicionais na descarga, com uma pressão de neônio $P_{Ne} = 8$ mbar, Corrente de descarga I = 0,3 A e voltagem de descarga U = 300 V

Nesse arranjo foram utilizados em ambos os lados ânodos próximos aos dois lados do cilindro. Depois de um período de operação de 200 h com uma corrente dc, uma mudança na geometria pôde ser observada como mostrada na Fig. 2.46 (H. KOCH, 1982), a qual depois que um período de operação mais longo desenvolvesse na formação de 4 esferas ocas (H.J. EICHLER et al, 1984) Fig. 2.47.

A região de brilho negativa dentro do cátodo oco é quase livre de campo, porque a baixa voltagem próxima ao pequeno cátodo cai proximamente nas paredes do cátodo e a voltagem é igual a descarga, permanecendo os pequenos campos elétricos de brilho negativo que são negligenciados. Assim, a distribuição espacial dos átomos de cobre, íons de cobre e íons do gás é determinada pela equação de difusão para a correspondente partícula de densidade N dada por:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \nabla . (D\nabla N) + S = \nabla D . \nabla N + D . \Delta N + S$$
(2.56)

Onde D é o coeficiente de difusão para o correspondente tipo de partícula, que depende da posição, S é um termo de origem, que inclui vários mecanismos de partículas geração e perdas. Assumido um estado fixo e uma independência azimutal de N e D, temos:

$$\frac{\partial D}{\partial r} \cdot \frac{\partial N}{\partial r} + D\left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial N}{\partial r} + \frac{\partial^2 N}{\partial r^2}\right) + \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial N}{\partial x} + D \cdot \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + S = 0$$
(2.57)

Onde x é uma coordenada axial no cátodo cilíndrico. A distribuição radial da densidade da partícula é aproximada por uma densidade média de partículas, em função da posição x. O coeficiente de difusão é tratado da mesma maneira. Então, D é o coeficiente médio de difusão numa secção transversal. A difusão radial das partículas para as paredes não é desprezada. É expresso por um termo de perda adicional - N/ τ , onde $\tau = 1/(HD)$, o tempo de vida da difusão comum. O fator H é determinado pelas condições de fronteira (perdas de partículas nas paredes catódicas) e pela geometria do cátodo. Para um cilindro com raio R (que é de, aproximadamente, o raio do brilho negativa) o fator H é de (2,405/R)², limites negligenciando na direção axial (B. E. CHERRINGTON, 1979). A partir dessas considerações podemos obter a equação (2.57) na forma:

$$-\frac{N}{\tau} + \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial N}{\partial x} + D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + S = 0$$
(2.58)

Assim, a equação (2.56) é reduzida a uma equação diferencial ordinária, a qual determina a densidade média de N partícula, em função da posição x. Considerando a equação (2.58), sem o termo diferencial, que incluem apenas densidades médias de partículas (H. KOCH et al, 1983). Nesse termo, a equação (2.58) pode ser interpretada como uma extensão das equações através de perdas de difusão na direção axial.

A equação (2.58) é determinada para os três tipos de partículas mais importantes, indicadas para a densidade de partícula N, coeficiente de difusão D e termo de origem S com indicação do índice 1, 2 e 3 para átomo de cobre íon de cobre e íon do gás néon na seguinte forma:

$$Cu \rightarrow l, Cu^+ \rightarrow 2, Ne^+ \rightarrow 3.$$

Além disso, define $\partial N/\partial x = N' e \partial D/\partial x = D'$. A equação (2.58) é modificada para os átomos de Cu, levando em conta que uma fração desses átomos é refletida depois da difusão das paredes. A chance de que irá manter a superfície aderida é o coeficiente A1 (E. M. VAN VELDHUIZEN, 1983). Íons de cobre não são refletidos como íons, mas, no máximo, como átomos (devido à recombinação), ou seja,

$$N_{1} + D_{1}N_{1} / D_{1} - HA_{1}N_{1} + S_{1} / D_{1} = 0;$$
(2.59)

$$N_{1}^{''} + D_{1}N_{1}^{'}/D_{1} - HA_{1}N_{1} + S_{1}^{'}/D_{1} = 0;$$
(2.59)
$$N_{2}^{''} + D_{2}N_{2}^{'}/D_{2} - HN_{2} + S_{2}^{'}/D_{2} = 0;$$
(2.60)

$$N_{3}^{"} + D_{2}^{'}N_{3}^{'}/D_{3} - HN_{3} + S_{3}^{'}/D_{3} = 0.$$
(2.61)

Porque os termos de origem S1, S2, e S3, são funções de N1, N2 e N3, estas equações diferenciais estão atrelados. Tal como foi feito em (H. KOCH et al, 1983), os seguintes mecanismos de geração de partículas e perdas são considerados. Átomos de cobre são gerados por pulverização nas paredes do cátodo, e eles são aniquilados através de colisões de transferência de carga com íons de néon.

$$S_1 = \xi_2 N_2 / \tau_2 + \xi_3 N_3 / \tau_3 - K_{CT} N_1 N_3; \qquad (2.62)$$

Em termo geral, podemos ter ξ_i , o coeficiente de pulverização catódico de i íons (ξ_2 inclui átomos de cobre que originam de íons de cobre recombinado), e k_{ct} é a taxa de transferência de carga constante.

Íons de cobre são produzidos principalmente por colisões de transferência de carga. Não há nenhuma perda importante exceto a difusão das paredes.

$$S_2 = K_{ct} N_1 N_3 \tag{2.63}$$

. . . .

Íons de néon são produzidos por excitação de elétrons, e são aniquilados pelas colisões de transferência de carga.

$$S_3 = R_{Ne} N_{Ne} - K_{CT} N_1 N_3$$
(2.04)

Onde R_{Ne} é a taxa de ionização constante de néon, e $N_{ne} = N_{ne,0} - N_3$. A densidade dos átomos de néon ($N_{Ne,0}$, é proporcional à pressão de néon). Da equação (2.59), a equação (2.64) obtém:

$$N_{1}^{"} + D_{1}^{'}N_{1}^{'}/D_{1} - HA_{1}N_{1} + (HD_{2}\xi_{2}N_{2} + HD_{3}\xi_{3}N_{3} - K_{ct}N_{1}N_{3})/D_{1} = 0, \quad (2.65)$$

$$N_{2}^{'} + D_{2}^{'}N_{2}^{'}/D_{2} - HN_{2} + K_{ct}N_{1}N_{3}/D_{2} = 0,$$
(2.66)

$$N_{3}^{"} + D_{3}^{'}N_{3}^{'}/D_{3} - HN_{3} + \left[RN_{Ne}\left(N_{Ne,0} - N_{3}\right) - K_{ct}N_{1}N_{3}\right]/D_{3} = 0$$
(2.67)

Esse é um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares acopladas de segunda ordem, que é resolvido como um problema de limite. Para esse caso, um programa numérico baseado no método de diferenciação (G. GLOTZ et al, 20/81) foi usado.

As condições de limite seguintes devem ser levadas em conta. Nenhum fluxo de partícula líquido na direção axial pode acontecer no centro do cátodo (x = 0) devido à simetria. Isso resulta em N'_i (0) = 0. Porque, como na experiência de (H.J. EICHLER et al, 1984), os cálculos são feitos para um único cátodo (não há nenhum cátodos na vizinhança), as densidades de partícula desaparecem bastante a certa distância da extremidade do cátodo, i.e., $N_i(x_m) = 0$. Devido à simetria do cálculo, foi feito apenas para metade do cátodo a partir do centro (x = 0) para a borda ($x = x_L$, = 2 cm) e até. $x = x_m$, que foi escolhido como $x_m = 3 \text{ cm}$. Uma das condições de limite está fora do cátodo que requer as densidades de partícula fora do cátodo nas bordas também. Assim, são necessárias modificações nas equações diferenciais nessa região.

Os coeficientes de difusão D_i são assumidos como uma constante ($D'_i = 0$). Aqui, a geração de átomos de cobre não é possível ($\xi_i = 0$), e os átomos de cobre não são refletidos (A

(2 6 4)

= 1). Porém, os átomos de néon podem ser ionizados e colisões de transferência de carga podem acontecer. As perdas de partícula devido à difusão em direções radiais são aproximadamente determinadas pelas mesmas condições como dentro do cátodo. Em seguida, o sistema de equações diferenciais fora do cátodo é dado por:

$$N_1 - HN_1 - K_{ct}N_1N_3 / D_1 = 0 (2.68)$$

$$N_{2}^{"} - HN_{2} - K_{ct}N_{1}N_{3} / D_{2} = 0$$
(2.69)

$$N_{3}^{"} - HN_{3} + \left[R_{Ne} (N_{Ne,0} - N_{3}) - K_{ct} + N_{1}N_{3} \right] / D_{3} = 0$$
(2.70)

Depois de ter calculado as densidades de partícula pela solução do sistema de equações, da equação (2.65) à equação (2.70), a erosão catódico pode ser calculado. Uma densidade de fluxo de partícula E_F da superfície de cátodo é introduzida no sistema de equações. É o resultado da diferença entre a pulverização dos átomos de cobre, átomos de cobre presos na parede do catodo e íons de cobre, dados por:

$$E_F = \xi_2^* \Gamma_2 + \xi_3 \Gamma_3 - A_1 \Gamma_1 - A_2 \Gamma_2 \tag{2.71}$$

Onde, em termo geral, Γ_i são as densidades de fluxo de partícula da superfície do catodo, A_i são os coeficientes aderidos nas paredes, e ξ_2^* é o coeficiente da pulverização que foi excluído dos átomos de cobre refletidos originados de íons de cobre recombinados.

As densidades de fluxo de partícula que golpeiam a superfície do cátodo resultam da difusão radial e são dadas por:

$$\Gamma_i = V / A \bullet N_i / \tau_i = R / 2.H D_i N_i \tag{2.72}$$

Onde V é o volume do cátodo, A é a superfície do cátodo e τ_i é o tempo de vida da difusão. Conforme $\xi_2^* - A_2 = \xi_2 - 1$, obtemos a partir da equação (2.71) e (2.72):

$$E_F = R/2.H[(\xi_2 - 1)D_2/N_2 + \xi_3 D_3 N_3 - A_1 D_1 N_1]$$
(2.73)

Desde que a taxa de erosão E diminua nas densidades da parede com o tempo, como resultados obtemos a equação:

$$E = \frac{E_F m_1}{Q_1} \tag{2.74}$$

Onde m_1 é a massa de um átomo de cobre e Q_1 , a densidade do cobre.

Para resolver o sistema de equações diferenciais, da equação (2.65) à equação (2.70) usando o método de deferências (G. GLOTZ, 20/81), o programa de computação precisa das equações de derivadas parciais para cada variável N₁, N₂, e N₃ e para os seus derivados N'₁, N'₂, N'₃, N"₁, N"₂, N"₃, mais adiante um aproximação de tempo deve ser indicada para N₁, N₂, e N₃, que são calculados a partir do modelo da taxa de equações. Tentando resolver o sistema de equações diferencial em sua forma mais exata, inserindo a densidade de corrente que depende de x. O resultado é bastante complicado em termos de derivadas parciais acima mencionadas, e as equações não poderiam ser resolvidas apesar das extensas variações dos parâmetros. Provavelmente, esse é causado pela forte não linearidade. Então, algumas aproximações tiveram que ser feitas.

Numa primeira fase, apenas uma fraca dependência dos parâmetros sobre a posição é assumida. Isso significa a continuação da utilização x - dependentes de parâmetros nas equações diferenciais, mas calculando as derivadas parciais das equações, a dependência de espaço dos parâmetros era negligenciada. Essa aproximação ainda não era suficiente para obter uma solução, portanto, em uma maior aproximação dos parâmetros foram formuladas inserindo a densidade de corrente constante. Assim, soluções poderiam ser obtidas por N_1 , N_2 ,

e N₃. Usando essas soluções e os parâmetros constantes, a resultante x – dependentes da densidade de corrente j(x) foi calculado a partir da equação (2.75), mostrado na Fig. 2.48.

$$J = eR/2.H[D_2(1+\gamma_2)N_2 + D_3(1+\gamma_3)N_3]$$
(2.75)

Onde *e* é a carga elétrica elementar, γ_i é o coeficiente de emissão eletrônica de (M. VON ARDENNE et al, 1962), nenhum detalhe está determinado para γ_2 . Assim, os valores são obtidos através de interpolação de valores de outras partículas.

Integrando em cima da superfície do cátodo obtém-se a corrente total I, que deve ser comparada experimentalmente com determinado valor de I. Os cálculos das N_1 , N_2 e N_3 devem ser repetidos usando a densidade de corrente constante multi-manipulada por um fator corrigido. Dessa forma, obtemos a primeira aproximação das taxas da erosão catódica E(x) mostrado na Fig. 2.49a. De acordo com as experiências, que sempre revelam um aumento no cilindro dos cátodos nas extremidades do início, a taxa calculada da erosão tem o mesmo comportamento.

Fazendo iteração em mais alguns passos, como mostrado na Fig. 2.48 (agora, com início na primeira aproximação de j(x) e $N_i(x)$, os resultados para a taxa de erosão não são fundamentalmente cargas. Por conseguinte, na seqüência dos cálculos são restritos à primeira aproximação.

O cálculo, tal como descrito até agora, não descreve a formação de esferas ocas dentro dos catodos cilíndricos; uma variação dos parâmetros só resulta em alterações na erosão do cátodo, que não coincidem com os experimentos.



Figura. 2.48: Esquema iterativo da solução numérica do sistema de equações diferenciais da equação (2.65) a equação (2.70)

Não se podia esperar que, a longo prazo, o comportamento da erosão possa ser descrita por um formalismo, o que é derivado para o estado estacionário em um cátodo oco. Como mostrado na Fig. 2.49a ou Fig. 2.50a foi tida como a posição de partida para o próximo passo no processo de cálculo.

Após um determinado período, a ampliação cônica do orifício na região da borda está relacionada com a mudança do caráter da descarga nesta região, assim o efeito cátodo oco diminui e tende a mudar o brilho normal numa descarga. Um ângulo cônico de cerca de 6^0 é suficiente para perturbar o efeito cátodo oco. Esse ponto de vista é apoiado por alguns experimentos com tubos curtos descarga, cujo comprimento ativo (o comprimento total do catodo) foi apenas suficiente para obter Cu com o laser. Obviamente, o comprimento ativo com propriedades de cátodo oco foi reduzido pelo alargamento. A perfuração de um novo buraco é feita no cátodo novamente, buracos paralelos durante toda a sua duração, assim restaurando atividade do laser.

Portanto, a mudança no cálculo da descarga é tida em conta por divergência catódica à região de x = 0 a x = 2 cm em duas partes, uma com o efeito no interior da cavidade catódica como antes até x = 1,65 cm e do exterior com perturbação na descarga de cátodo oco. Essa

região é caracterizada por uma espécie de queda catódica e por uma menor taxa de ionização de néon. Em comparação com a descarga de cátodo oco, R_{Ne} foi diminuído por um fator de 0.5 a 0.1 no cálculo. O raio R do cátodo foi deixado constante no cálculo, porque poucos desvios no paralelismo não deverão ter um efeito notável sobre os modos da difusão radial. Em princípio, os cálculos resultam numa taxa de erosão catódica como mostrado na Fig. 2.49b. Nesse caso, a ionização constante R_{Ne} , foi diminuída apenas por um fator de 0,5.



Figura. 2.49: Taxa de erosão de um cátodo oco cilíndrico na dependência da direção axial. O cálculo foi feito por um cátodo de diâmetro de 2R = 0.4 cm, pressão de néon de P_{Ne} , = 8 mbar, uma corrente de descarga de I = 0.3 A e uma tensão de descarga U = 300 V. (a) O efeito cátodo oco em todo o catádo (até x = 2 cm); (b) efeito cátodo oco até x = 1.65 cm; (c) efeito cátodo oco até. x = 0.75 cm

Na fronteira, que assume, na realidade, uma zona de transição, a taxa de erosão tem um ponto de inflexão. Na região de cátodo oco adjacente à erosão tem uma taxa máxima E, e na descarga adjacente de cátodo oco tem um mínimo mostrando uma pequena erosão ou uma taxa de deposição de material (depois de alguns passos de repetição ou com parâmetros um pouco diferentes). Uma taxa de erosão, como mostrado na Fig. 2.49b, pode levar ao desenvolvimento de uma protuberância, situado ao máximo da taxa de erosão próximo à região da extremidade alargada do cátodo cilíndrico.



Figura. 2.50a-c: Calculado longitudinal mostrado a secção do cátodo na Fig. 2.46. (a) erosão após 50 h segundo a Fig. 2.49a; (b) erosão depois de mais 50 h de acordo com a Fig. 2.49b; (c) erosão adicional de mais 50 h de acordo com Fig. 2.49c

Na realidade, o limite ou zona de transição trocará continuamente da extremidade na direção negativa de x, no decurso da taxa de erosão na curva da Fig. 2.49a desenvolve uma curva do tipo da Fig. 2.49b, mas essa mudança fica mais lenta. Quando é aberta uma região cônica para o centro, surge, posteriormente, a protuberância crescente. Ao mesmo tempo, o outro lado da protuberância desenvolve uma região cônica, como conseqüência é aberta na extremidade uma nova região com um caráter mudado da descarga. No centro da protuberância, o efeito de cátodo oco é estável.

Em um novo cálculo do correspondente nova fronteira da região com o efeito de cátodo oco foi fixado em x = 0,75 cm. Sua fase de troca contínua foi omitida novamente. O efeito de cátodo oco dentro do centro da primeira protuberância tem sido negligenciado nesses cálculos. Ocorre uma curva de taxa de erosão, como mostrado na Fig. 2.49c, o que leva ao desenvolvimento da próxima protuberância mais para dentro.

A Fig. 2.50 mostra a mudança calculada na secção longitudinal do cátodo correspondente ao da Fig. 2.46. Em um esboço de aproximação é assumido que o cátodo foi erodido durante 50 h, de acordo com Fig. 2.49a-c. Considerando a variação de resultados

experimentais (Fig. 2.46), e tendo em conta o grande número de aproximações feitas no cálculo, a comparação da curva c na Fig. 2.50, com a experiência (Fig. 2.46) mostra uma correspondência satisfatória.

Dessa forma, se pode derivar em uma estrutura cilíndrica longa de cátodo oco, que é o ponto de partida para as novas distorções da protuberância em pequenas esferas ocas. Diferentes mecanismos podem influenciar mais essa distorção. Poderia ser favorecido pela formação descrita de um máximo de erosão e um mínimo de erosão próximo ao limite entre uma descarga de cátodo oca e uma descarga de cátodo oco perturbada, mas o efeito da geometria variável na difusão é importante. Além disso, uma microestrutura diferente da superfície de cátodo desenvolve em regiões com erosão forte e em regiões com erosão fraca ou deposição de material. Uma forte erosão resulta em uma superfície áspera (H.J. EICHLER et al, 1984), o que conduz a uma maior pulverização catódica coeficiente superior a deposição em uma área (R. BEHRISCH, 1981). Isso também favorece na formação de esferas ocas.

Os cálculos apresentados indicam que a estrutura de cátodo oco cilíndrico (Fig. 2.46), que leva à formação de esferas ocas, é causada pelo desenvolvimento de regiões com uma perturbação de descarga de cátodo oco cônico. No princípio, tais regiões cônicas surgem das extremidades do cátodo oco, devido a diferentes quedas dos vários tipos de partículas do centro do cátodo para o exterior. Em seguida, no interior do cátodo mais cônico, regiões são desenvolvidas. Isso é causado pela formação de erosão de máxima e mínima junto à fronteira do exterior da região cônica. Portanto, deve-se concluir que a geometria do cátodo oco sempre mudou, enquanto perdas de partículas são possíveis. Apenas em um sistema fechado ou quase fechado, como em uma esfera oca com uma pequena abertura (A. D. WHITE, 1959, H.J. EICHLER et al, 1975), talvez uma geometria estável seja possível, mostrando não apenas uma ou mudanças escaladas na geometria do cátodo.

2.7 Teoria de uma Coluna de Plasma Sustentada por uma Superfície Ondulada

Nos últimos 20 anos, a propagação das ondas ao longo da superfície na coluna de plasma foi estudada por vários autores (TRIVELPIECE; GOULD 1959, CARLILE 1964, TRIVELPIECE 1967, ILIC; ANICIN 1970, SHIVAROVA et al 1975, LANDT et al 1974). As razões que motivaram as pesquisas são várias, entre elas temos o aquecimento do plasma por campos eletromagnéticos e interações não-lineares, como instabilidades nos parâmetros. Além disso, superfície ondulada pode ser usada como uma ferramenta de diagnóstico para a baixa temperatura dos plasmas. Como tornam possível determinar tais quantidades fundamentais como a densidade de elétrons, freqüência de colisão do elétron e velocidade de deriva de elétrons em uma coluna positiva. Perfis radiais de densidade eletrônica também podem ser obtidos a partir da propagação de superfície ondulados com diferentes configurações de plasma azimutal ao longo de uma coluna (WASSINK A W et al, 1964). Por último, existem algumas promissoras aplicações na superfície ondulada no campo de dispositivos empregando em plasmas de microondas (CLARRICOATS et al 1966, ARONOV et al 1976, BURYKIN et al 1975).

Foi demonstrada a possibilidade de produzirem-se ondas que sustentam uma coluna de plasma por uma superfície que se propaga ao longo da coluna (MOISAN et al 1975, ZAKRZEWSKI et al 1977, MOISAN et al 1979). Para esse efeito, um novo dispositivo HF (chamado de superfície deslizante) seria utilizado. Este dispositivo pode trabalhar entre as pressões aproximadas de 1 mTorr e pressão atmosférica e produzir densidades do plasma de 10^{10} a 10^{13} cm⁻³, dependendo da potência HF.

Essa possibilidade tem estimulado alguns pesquisadores experimentais sobre a produção de excitações atômicas de espécies em plasmas de superfície deslizante em diferentes condições de trabalho. Os resultados experimentais relatados por (MOISAN et al,

1977) e por (MOISAN et al, 1980) mostraram que a distribuição radial de átomos de argônio excitado em plasmas de superfície deslizante são, significativamente, diferentes das que normalmente são observadas em colunas positivas clássicas. De fato, dependendo das condições de trabalho (pressão do gás, raio do tubo e potência absorvida HF), os perfis radiais são planos ou exibem um máximo perto da parede.

As características peculiares desses perfis estão estreitamente relacionadas com o comportamento que desaparece no campo eletromagnético na superfície ondulada dentro do plasma. De fato, como a amplitude da onda o campo elétrico aumenta a partir do eixo para a fronteira, espera-se que os elétrons sejam "mais quentes" e o gás seja excitado de forma mais eficaz nas regiões exterior da coluna do plasma. No entanto, uma análise detalhada desses fenômenos não é trivial, porque a densidade de elétrons no perfil da superfície deslizante do plasma não pode ser derivada a partir de simples teorias, além disso, os perfis do campo podem ser fortemente influenciados pela homogeneidade radial do plasma.

Em determinadas condições, as superfícies onduladas podem propagar ao longo do limite de uma coluna cilíndrica de plasma rodeado por um material sem perdas dielétricas, a principal característica dessas ondas desaparece no comportamento do campo eletromagnético em ambos os lados da fronteira. Considerando, por exemplo, uma coluna de plasma frio sem perdas descritas por uma permissividade dielétrica ε_p .

$$\varepsilon_P = 1 - \omega_{pe}^2 / w^2 \tag{2.76}$$

Rodeado por um dielétrico de permissividade ε_g , de tal forma que $\varepsilon_g < |\varepsilon_P|$, superfície ondulada pode propagar ao longo da interface destes meios fornecidos.

$$\omega \le \omega_{Pe} / (1 + \varepsilon_g)^{1/2} \tag{2.77}$$

(SHIVAROVA et al, 1978, ZHELYAZKOV, 1977), onde w e w_{pe} significam a onda do elétron e freqüência angular do plasma, respectivamente.

2.7.1 Características da Dispersão e Equações do Campo

Consideramos um tubo cilíndrico de vidro no qual uma coluna de plasma é sustentada por uma onda na superfície, Fig. 2.51. Em uma faixa de pressão, interessa as perdas relacionadas com a criação do plasma, que ocorrem devido a colisões elásticas dos elétrons com os átomos (ZAKRZEWSKI et al 1977). No que se refere à propagação da onda, o plasma pode ser descrito como um dielétrico médio de permissividade relativa ε_p dada por:

$$\varepsilon_p = 1 - \left[\omega_{pe}^{2} / \omega(\omega + jv)\right]$$
(2.78)

Onde jv é a freqüência de colisão de elétron neutro para transferência de momento e $w_{pe} = (n_e e^2 / \epsilon_o m)^{1/2}$ é a freqüência angular de elétrons e plasma. Aqui n_{e_i} significa a densidade de elétrons, a carga do elétron e massa do elétron, respectivamente, e ϵ_0 a permissividade do vácuo.



Figura. 2.51: Diagramas esquemáticos da (a) estrutura da HF e do acoplador num dispositivo de superfície deslizante e (b) geometria da coluna de plasma. FONTE: C.M. Ferreira, Theory of plasma column sustained by a surface ware.

As únicas possíveis soluções possuem uma onda guiada simetria azimutal, são ondas TM com vetor de ondas $k = \beta + j\alpha$ dirigidas ao longo do eixo da coluna (eixo z), onde $\beta = 2\pi/\lambda$ é a número de onda (sendo λ o comprimento de onda) e α o coeficiente de atenuação que caracteriza o amortecimento axial da onda devido à colisão. O campo elétrico tem uma componente axial (E_z), e uma componente radial (E_r), bem como o campo magnético tem uma componente azimutal (H_{ϕ}). Em casos quase colisionais, ou seja, v « W, o coeficiente de atenuação pode ser negligenciado, ($\alpha « \beta$) é a dispersão característica da superfície da onda podendo ser obtida em termos das quantidades reais, resolvendo as equações que expressam a continuidade E_z e H_{ϕ} nas interfaces plasma-vidro e vidro-ar.

A componente axial e radial do campo elétrico dentro do plasma é dada pelas seguintes equações diferenciais (MOISAN et al 1980):

$$\frac{d^{2}E_{z}}{dr^{2}} + \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\varepsilon_{p}}\frac{d\varepsilon_{p}}{dr}\frac{\beta^{2}}{\beta_{0}^{2}\varepsilon_{p} - \beta^{2}}\right)\frac{dE_{z}}{dr} + \left(\beta_{0}^{2}\varepsilon_{p} - \beta^{2}\right)E_{z} = 0$$

$$E_{r} = -\frac{\beta}{\beta_{0}^{2} - \beta^{2}}\frac{dE_{z}}{dr}$$

$$(2.79)$$

Onde $\beta_0 = w/c$, c é a velocidade da luz no vácuo, *e* é agora a permissividade do plasma, supondo que v « w, dada por $\varepsilon_p = 1 - (w_{pe}/w)^2$. Nota-se que ε_p deve ser negativa, como as superfícies das ondas só podem propagar na direção positiva w < $w_{pe}/(1+\varepsilon_g)^{1/2}$, eu é a permissividade do vidro.

Solucionando as equações (2.80) e (2.81) só podem ser facilmente obtidas no caso de uma coluna de plasma homogêneo. Nesse caso, temos:

$$E_{z}(r) = E(0)I_{0}\left[\left(\beta^{2} - \beta_{0}^{2}\varepsilon_{p}\right)^{1/2}r\right]$$
(2.80)

$$E_{r}(r) = E(0)\beta \left(\beta^{2} - \beta_{0}^{2}\varepsilon_{p}\right)^{-1/2} I_{1}\left[\left(\beta^{2} - \beta_{0}^{2}\varepsilon_{p}\right)^{1/2r}\right]$$
(2.81)

-

Onde I_0 e I_1 são as modificações da função de Bessel, respectivamente, e E(0) descreve a intensidade do campo no eixo do tubo. Uma abordagem mais realista exige o domínio dos perfis a ser derivados na equação diferencial (2.80) e (2.81), tendo em conta a variação radial da permissividade do plasma ε_p que só pode ser determinado se a variação radial da densidade do plasma é simultaneamente calculada. Então, as equações de campo que descrevem devem ser juntadas com essa criação, a perda e o transporte de partículas carregadas no plasma.

Outra dificuldade diz respeito à determinação do número de onda β que aparece nos coeficientes das equações do campo. Em princípio, a característica da dispersão poderia ser obtida com a continuidade das componentes tangenciais dos campos na interface, mas isso se torna um formidável problema se a influência da não homogeneidade radial do plasma deve ser contabilizada (note que os perfis da densidade do plasma não são conhecidos a priori, devem ser determinados auto consistentemente). Felizmente, uma análise teórica, que foi realizada utilizando o perfil parabólico do plasma, demonstrou a influência da não homogeneidade do plasma radial sobre a dispersão característica deve ser relativamente pequena, desde que $\beta R < 1$, com R é o raio do plasma (TRIVELPIECE, 1967). Essa condição é satisfeita na maioria das situações práticas de interesse, portanto vamos usar valores de β como derivada da dispersão característica das ondas na superfície homogênea do plasmas (ZAKRZEWSKI et al, 1977).

2.7.2. Equações do Plasma

O ganho de energia dos elétrons livres a partir do campo da HF (porque colisões elásticas com os neutros causam um componente do movimento delas para estar em fase com o campo) e a dissipação dessa energia principalmente em colisões inelástica que excita e ioniza o gás. Essa é a principal fonte de ionização. Por outro lado, a partículas carregadas

difundem para a parede onde recombina, essa é o principal mecanismo de perda. A situação é qualitativamente a mesma em uma coluna de plasma clássico, mas, nesse caso, com a intensidade da HF o campo elétrico aumenta para a periferia. Então, também deveríamos esperar a temperatura de elétron e a freqüência de ionização para aumentar com o rádio e esses efeitos devem ser considerado para as equações do plasma. Claro que a teoria de difusão de ambas as direções clássicas não pode ser usada aqui. Vamos usar os dois primeiros momentos da equação de Boltzmann para descrever a continuidade e o transporte radial de ambos os elétrons e íons. Isso produz a seguinte equação:

$$\nabla .(nv_r) = v_I n \tag{2.82}$$

$$v_r = -\mu e E_A - (1/n) \nabla (Den) \tag{2.83}$$

$$(v_r \cdot \nabla)v_r + v_I v_r = (e/M)E_A - (KT_i/M)(1/n)\nabla n - v_i n v_r.$$
(2.84)

A equação da continuidade (2.82) assegura que elétrons e íons para o plasma são neutros ($n_e = n_i = n$). Aqui v_I descreve a ionização e a freqüência e v_r é a deriva da velocidade radial, que deve ser a mesma para ambas as espécies em um plasma neutro. Note que a ionização e a freqüência é dada por $v_I = n_0C_I$ (assumindo apenas ionização direta) como n_0 é a densidade do gás neutro e $C_I = \langle \sigma_I v_e \rangle$ é o coeficiente de ionização para elétrons (O símbolo $\langle \rangle$ indica a média ao longo da distribuição de elétron). No caso, v_I aumenta rapidamente em função do raio r.

A equação (2.83) dá a velocidade de deriva do elétron como derivada da equação de Boltzmann, utilizando uma expansão de primeira ordem em esférico harmônico da função de distribuição eletrônica (a expansão de primeira ordem constitui uma aproximação suficiente nesse caso).

$$D_e = \left\langle \frac{v_e^2}{3v_c} \right\rangle \tag{2.85}$$

Aqui o coeficiente de difusão de elétrons livres, $v_c(v_e)$ é o movimento da transferência na freqüência de colisão, μ_e descreve o valor absoluto da mobilidade do elétron e E_A é o campo elétrico em duas dimensão devido à separação espacial das cargas. Estritamente falando, $v_c(v_e)$ é a freqüência de relaxamento da parte anisotrópica da função distribuição, portanto, a freqüência inelástica também deve ser incluída no $v_c(v_e)$. No entanto, essas freqüências são bem menores do que a freqüência dinâmica de transferência de colisão, durante o intervalo da energia de elétrons na descarga e do relaxamento da anisotropia são dominadas pelas colisões elásticas.

Finalmente, a equação (2.84) é a equação de transferência dinâmica para íons, onde T_i é a temperatura do íon, M é a massa do ion e v_{in} descreve uma transferência efetiva de freqüência de momentum colisão íon-neutro, que inclui os efeitos elásticos de ambos e transferência de colisões de carga.

Partindo do pressuposto que a parte isotrópica da distribuição eletrônica é função Maxwellian, μ_e e D_e estão bem relacionados pela conhecida fórmula Einstein:

$$D_e = \mu_e k T_e / e \tag{2.86}$$

E, para uma geometria cilíndrica, equações (2.82) - (2.84) podem ser reescritas

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(nv_r r) = v_I n \tag{2.87}$$

$$v_r = D_e \left(\frac{e}{KT_e} \frac{d\varphi}{dr} - \frac{d}{dr} (\lg n) - \frac{\tau_e T_e}{D_e n} \frac{d}{dr} (\lg T_e) \right)$$
(2.88)

$$v_r \frac{dv_r}{dr} = -\frac{e}{M} \frac{d\varphi}{dr} - \frac{kT_i}{M} \frac{d}{dr} (\lg n) - (v_I - v_{in}) v_r$$
(2.89)

Onde φ é o potencial (E_A = - $\nabla \varphi$) e τ_e é o coeficiente de difusão térmica para elétrons, que é dada abaixo para uma distribuição Maxwellian.

$$\tau_e = \left\langle \left(\frac{1}{2}\frac{mv_e^2}{KT_e} - \frac{3}{2}\right)\frac{v_e^2}{3v_c}\right\rangle \frac{n}{T_e} = n\frac{\partial D_e}{\partial T_e}$$
(2.90)

Quando a temperatura eletrônica é radialmente constante, esse sistema de equações pode ser solucionado para dar os perfis da densidade e potencial do plasma e os valores da temperatura eletrônica em função de n_0R , para um determinado gás. No entanto, $T_e e v_I(T_e)$ são funções do raio e, uma equação para poder equilibrar elétrons deve ser incluída no sistema de equações. Numa primeira aproximação, vamos supor que a potência absorvida do campo elétrico da HF é dissipada localmente por colisões de elétron e átomo, negligenciando a condução do calor. Para os valores de pressão aqui envolvidos, a condutividade térmica do elétron do gás é relativamente alta, pois essa aproximação só pode ser justificada se os gradientes da temperatura são suficientemente pequenos. Os resultados do modelo serão mostrados para ser coerente com o pressuposto utilizado.

A equação que descreve o equilíbrio da potência local dos elétrons pode ser escrita na fórmula:

$$\frac{1}{2}R_{e}(\sigma)E^{2} = (2m/M)n\langle uv_{c}\rangle + n\sum_{j}E_{j}\langle v_{j}\rangle$$
(2.91)

Onde a expressão do lado esquerdo é a potência absorvida por unidade de volume da HF do campo e os dois termos do lado direito representam a potência dissipada por unidade de volume para colisões elásticos e inelásticos de elétron e átomo, respectivamente. Aqui $u = \frac{1}{2}mv_e^2$ descreve a energia do elétron, E_j é a excitação da energia limiar de um particular atômica no estado j e $\langle v_j \rangle$ é a média correspondente a freqüência de colisão inelástica. Re(σ) descreve a parte real da condutividade eletrônica da HF, que pode ser assumida como um

escalar, e $E = (E_Z^2 + E_r^2)^{1/2}$ é a intensidade do campo elétrico HF. Substituindo a expressão de R_e (σ) obtido no caso v_c « w (DELCROIX, 1966) e utilizando a aproximação linear $\sigma_j = C_j(u - E_j)$ para descrever a variação da seções transversal inelástica σ_j elétrons com energia perto do limite, a equação (2.91) retorna:

$$\frac{1}{2} \frac{(eE)^2}{mv_c} \left(\frac{\overline{v_c}}{\omega}\right)^2 = \frac{3m}{M} KT_e \overline{v_c} + \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/2} n_o m \left(\frac{KT_e}{m}\right)^{3/2} \sum_j E_j C_j \left(2 + \frac{E_j}{KT_e}\right) \exp\left(-\frac{E_j}{KT_e}\right)$$
(2.92)

Como $\overline{v_c}$ descreve uma transferência dinâmica da freqüência de colisão eficaz, que é dada por:

$$\overline{v_c} = \int_0^\infty v_c \frac{\partial f}{\partial v_e} \frac{4\pi}{3} v_e^3 = \frac{2}{3KT_e} \langle uv_c \rangle$$
(2.93)

A equação (2.92) diz respeito a valores locais da temperatura e do elétron HF intensidade do campo elétrico. Por conseguinte, a equações do plasma (2.87) a (2.89) e no campo de equações (2.80) e (2.81) estão atreladas através do equilíbrio da equação (2.90). No entanto, o sistema de equações não é completo, pois os perfis do campo são fortemente dependentes dos valores absolutos da densidade do plasma. Isso pode ser facilmente verificado usando as equações (2.81) e (2.80) para uma coluna de plasma homogêneo, para qualquer que sejam os perfis da densidade do plasma.

A equação que está faltando no conjunto básico é uma equação para a potência total HF absorvida no volume do plasma Pw, pois permite valores absolutos de densidade do plasma e deve ser determinado como uma função de Pw. O temo do lado esquerdo da equação (2.92) dá a potência média absorvida por um elétron, portanto, a energia total absorvida é:

$$P_{w} = \int_{v} \frac{1}{2} \frac{(eE)^{2}}{mv_{c}} \left(\frac{\overline{v_{c}}}{\omega}\right)^{2} n dv$$
(2.94)

Partindo do pressuposto que a coluna de plasma é aproximadamente homogênea ao longo do eixo (regime de baixa atenuação), a equação (2.94) fica na forma:

$$P_{w} = \pi L_{c} \int_{0}^{R} \frac{(eE)^{2}}{m\overline{v_{c}}} \left(\frac{\overline{v_{c}}}{\omega}\right)^{2} nrdr$$
(2.95)

Onde L_c, é o comprimento da coluna.

Temos agora uma completa descrição física do nosso problema, mas o sistema de equações base parece, à primeira vista, ter demasiadas indefinições. Com efeito, esse sistema de equações permite n(r), $E(r) e T_e(r)$ deve ser determinado quando as condições de trabalho (ou seja, pressão do gás, raio do tubo, freqüência de onda e potência da HF absorvida por unidade de comprimento) são especificadas.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. Equipamento de Deposição por Arco de Cátodo Oco

O equipamento foi construído, planejado, executado e testado com está apresentado na Fig. 3.1. Ele é composto de uma câmara de borossilicato (1) contendo jato de plasma (2), porta amostra (3); sistema de alimentação de gás e vácuo. A fonte de tensão de corrente contínua, variável até 1200 V, é conectada no cátodo contido no sistema de jato a plasma. Este sistema comunica-se com a parte interna da câmara (4) através do flange superior (5), construída em aço inoxidável. No flange inferior (6) estão as conexões para sensor de pressão (7), termopares para medida da temperatura do porta amostra e cátodo oco, sistema de bombas de vácuo mecânico (8) e difusora (9). O fluxo de gás é controlado por um fluxímetro da MKS.



Figura. 3.1: Sistema de deposição de filmes finos por jato a plasma.

3.1. Sistema de Jato a Plasma

O sistema de jato a plasma foi projetado e construído visando-se versatilidade de uso e simplicidade na troca dos eletrodos de consumo e posicionamento no reator de trabalho.





Figura. 3.2: Sistema de jato a plasma.

O catodo oco está polarizado catodicamente em relação a tampa do sistema de revestimento por uma fonte de corrente contínua com tensão variável de 0 a 1200 V. O flange inferior é aterrado.

A blindagem, que tem a função de corpo externo (7), é localizada parte dentro do reator e parte externa do reator, como mostrado na Fig. 3.3. Essa peça tem como função principal criar uma blindagem de Debye para o cátodo, evitando a ocorrência de plasma nas paredes internas do sistema de jato a plasma. Desse modo, a blindagem presente evitará a presença de plasma entre o corpo externo do eletrodo concentrando toda a energia na abertura do cátodo oco.



- 1. Rosca para fixar a tampa do sistema de revestimento,
- 2. Corpo externo do sistema de revestimento,
- 3. Superfície para acomodação do anel de vedação 1,
- 4. Canal para a passagem do isolamento,
- 5. Rosca fixadora do sistema no flange superior,
- 6. Superfície para acomodar o isolante,
- 7. Superfície externa da blindagem.

Figura 3.3: Corpo externo do sistema de revestimento com a blindagem.

Esse corpo com a blindagem foi confeccionado em aço inoxidável e utilizado para fixar um termopar que fica em contato direto com o eletrodo. Esse contato é isolado eletricamente do corpo da blindagem por intermédio de um tubo de cerâmica que foi introduzido dentro do dispositivo como uma luva. Essa é ajustável através da rosca que se encontra no seu corpo, de maneira que garante o posicionamento do termopar durante toda a deposição do filme.



- 1. Parede do adaptador do fixador do termopar;
- 2. Passagem do parafuso fixador na parte externa da blindagem;
- 3. Superfície para esbarrar o canal da blindagem;
- 4. Canal para passagem do eletrodo;
- 5. Passagem para fixar os termopares de cromel-alumel.



O posicionamento do termopar fica em contato com a parede externa do eletrodo, na altura de 5 mm acima da saída do eletrodo, distância suficiente para registrar a temperatura entre a abertura do cátodo oco e o furo do canal do gás. Por ser ajustável, a sua aproximação ocorre através de rosca (**5**) facilitando tanto a aproximação como o seu afastamento para uma possível troca de eletrodo.

Tanto o termopar da blindagem como o termopar do porta amostras foram ligados em um dispositivo que faz a ligação do lado interno do reator com o lado externo. O dispositivo foi confeccionado em alumínio com um anel de vedação que faz a vedação do vácuo dentro do reator e com uma porca para fixa esse dispositivo no flange inferior do reator. No centro dessa peça foi adaptado um porta serial com um cabo flet, na outra extremidade do cabo flet outra porta serial com uma comunicação de oito pinos. No caso, foram utilizadas apenas quatro portas de comunicação como mostrado na Fig. 3.5.



- 1. Porta de entrada dos termopares de oito pinos;
- 2. Corpo de alumínio;
- 3. Anel de vedação para o vácuo;
- 4. Porca para fixar a peça no flange;
- 5. Cabo flat;
- 6. Porta de saída dos termopares com oito pinos.

Figura. 3.5: Peça para conectar os termopares da parte interna para a externa do reator.

A Fig. 3.6 mostra uma foto dos dois termopares que foram utilizados para medir a temperatura do eletrodo e, ainda, o conector que fica ligado na peça que faz a ligação da parte interna do reator com a externa. A Fig. 3.6a tem um isolante de alumina e fica encaixado no centro do porta amostra. Já na Fig. 3.6b, o termopar está isolado com um corpo de alumina e na sua ponta tem um parafuso de ajuste que permite colocar as pontas dos termopares em contato com o corpo do eletro e afastá-lo em situações de troca do mesmo. Após o parafuso

de ajuste, o isolamento com alumina continua mais por anéis que permitem uma flexibilidade no cabo dos termopares. Na Fig. 3.6c é mostrado o conector que leva os termopares da amostra e do eletrodo para serem conectados na peça de interface do lado interno com o lado externo do reator.



(a) Termopar com isolamento de alumina para amostras;
(b) Termopar com isolamento de alumina e parafuso de ajuste mais isolante de alumina em anéis;
(c) Conector DB9 dos termopares para interface no reator.

Figura. 3.6: Fotografia dos dois termopares mais o conector que liga os termopares na peça da interface do reator.

3.2 Porta Amostra

O porta amostra é livre para se movimentar na vertical e horizontal. O movimento na vertical muda a distância cátodo-amostra e o movimento horizontal tem como finalidade evitar contaminação do substrato ocasionada pelos possíveis contaminantes do alvo nos momentos iniciais da deposição. Ele é constituído de um disco em inox (1), o qual está fixado num eixo passante (freedthrough), um adaptador para termopar no centro do disco de inox como mostrado na Fig. 3.7. O mesmo é aterrado com a carcaça do motor da bomba de vácuo do reator.



3.3 A Construção do Eletrodo

A construção do eletrodo foi feita depois de várias tentativas, da maneira que melhor se adaptasse ao sistema. A sua versão atual é de um tarugo de ½ polegada onde em um dos lados se encontra uma rosca (suficiente para ser fixada no porta eletrodo) e com furo axial que pode variar entre 1,0 a 4,0 mm de diâmetro. Na Fig. 3.8 estão ilustradas essas diferentes geometrias. Os eletrodos de número 1, 2 e 3 se encontram com um furo maior de centro coincidente com o furo axial denominado de cátodo oco. Nesse furo axial passa o gás que participará da descarga arrastando material da pulverização produzido nas paredes internas. Esse material será levado pelo gás para depositar-se sobre a superfície de interesse.



- 1. Eletrodo de uma única composição química e abertura de cátodo oco;
- 2. Eletrodo hibrido com ponta interna e externa e abertura do cátodo oco;
- 3. Eletrodo hibrido com ponta interna e abertura do cátodo oco;
- 4. Eletrodo hibrido sem abertura do cátodo oco;
- 5. Eletrodo hibrido só do abertura do cátodo oco;
- 6. Eletrodo hibrido com abertura do cátodo oco e desvio no canal do gás;
- 7. Eletrodo tipo capa para mistura de pó;

 8. Eletrodo todo de uma composição química sem abertura de cátodo oco.

Figura. 3.8: Representação esquemática do eletrodo de consumo mostrando detalhes da passagem do gás para o cátodo oco.

Estes eletrodos foram confeccionados de diferentes materiais como cobre, titânio, aço inoxidável e titânio mais silício, e otimizados levando em consideração diâmetro e profundidade da abertura do cátodo oco e o diâmetro da passagem do gás, que resultassem em melhor desempenho na deposição. Dentre as diferentes dimensões e geometrias apresentadas, apenas os eletrodos 5 e 6 que não foram satisfatórias. O eletrodo 5 só foi possível confinar plasma com pressão superior a 6 mbar, nessas condições não foi observado pulverização e por esse motivo foi descartado. Como mostrado na (Fig. 3.9), o eletrodo de número 6 foi confeccionado de maneira que o gás não passasse no centro do eletrodo, e sim em um desvio de 0.4 mm. Esse desvio de noventa graus, feito no furo axial do eletrodo de maneira que o gás passasse lateralmente, foi onde todo plasma confinou, resultando numa baixa taxa de

pulverização (Fig. 3.10). Como não se tinha interesse no pequeno jato formado, essa possibilidade de geometria foi descartada também.

As geometrias dos eletrodos de número 4, 7 e 8 apresentam resultados satisfatórios. Tanto o eletrodo com uma ponta de material de consumo, como o eletrodo sem a ponta do material de consumo, deram bons resultados na pulverização do material arrancado do seu corpo. O eletrodo de número 7, além de bons resultados, possui opções que permitem trocar com facilidade o cátodo, possibilitando revestimentos com diferentes composições químicas.



Figura. 3.9: Imagem do eletrodo 6 com uma pressão de 6 mbar.

O eletrodo de número 6, além de não apresentar a pulverização esperado, não foi possível trabalhar em um regime de estabilidade com a tensão e a corrente.



Figura. 3.10: Foto do cátodo que tem um desvio lateral de 0.4 mm na passagem do gás, na foto a o plasma está em todo o cátodo oco, na figura b o plasma está confinado lateralmente.
Ele apresentou características semelhantes ao eletrodo de número 5 (Fig. 3.10a), cuja descarga do plasma, em poucos segundos, já é possível observar que a concentração de plasma se desloca para o furo do desvio lateral (Fig. 3.10b) e todo o jato de plasma fica lateralmente concentrado em uma passagem de 0.4 mm. Apesar de ser visto que o eletrodo fica rubro durante duas horas com uma corrente de 0.4 A, não foi observado nem instabilidade na fonte, nem obstrução do gás pelo plasma.

Outras tentativas em modificar o furo da passagem do gás do eletrodo, além da que já foi modificada no eletrodo de número 6, podem ser encontradas na Fig. 3.11. Com a configuração da geometria do eletrodo de número 7, facilitou também a utilização de materiais isolante que antes não eram possíveis de serem utilizados com cerâmica e vidro.



9. Eletrodo de inox com o furo da passagem do gás em toda a extensão do seu corpo;

10. Núcleo de cerâmica poliepox do eletrodo de número 7;

11. Núcleo de vidro do eletrodo de número 7.

Figura. 3.11: Fotografia do eletrodo com a passagem do gás em todo o corpo do eletrodo e eletrodo isolante de cerâmica poliepox e vidro capilar.

A tentativa de deixar a passagem do gás em toda a extensão do eletrodo não foi possível. Problemas de instabilidade no plasma mostraram que o prolongamento do furo do gás em todo o corpo do eletrodo não foi uma boa opção. Nesse caso, foi observado o aparecimento de plasma ao longo da extensão da mangueira de gás conectado ao mesmo. Uma nova tentativa de colocar um tubo de alumina no prolongamento do furo da passagem do gás não foi satisfatória. Os mesmos problemas com a pulverização ocorreram, resultando numa descarga de baixa luminosidade.

Entre todas as possibilidades que o eletrodo de número 7 oferece, duas foram testadas: uma com isolante de cerâmica de poliepox e outra com isolante de vidro. Ambas com diâmetro externo de 8 mm, furo de passagem do gás de 1,5 mm e comprimento de 29 mm, mostrado na Fig. 3.12.



Figura. 3.12: Fotografia do nucleio de Cerâmica de poliepox (a) vista externa (b) vista interna da cerâmica após um corte longitudinal.

Um corte longitudinal no núcleo da cerâmica poliepox revelou o aparecimento de uma parte escura proveniente da interação do plasma com as paredes do núcleo, gerando um tipo de camada espessa e isolante que não foi possível ser arrancada com a pulverização, impedindo a colisão e excitação dos espécimes do plasma e levando a extinção do plasma que teve uma duração de trinta minutos. O mesmo pode ser comparado com o isolante de alumina colocado no eletrodo de número 9 que também teve o seu plasma extinto.

Os resultados observados no caso do núcleo de vidro facilitaram o entendimento do comportamento do plasma dentro do canal do gás, como mostra a Fig. 3.13. Foi observada uma cor rubra no vidro, um escurecimento na entrada do canal do gás (Fig. 3.13a) e um escurecimento na saída do gás.



Figura. 3.13: Fotografia do vidro capilar de 1,5 mm (b) antes de ser usado no eletrodo de número 7 (a) usado no eletrodo de número 7 durante duas horas.

O escurecimento na entrada do canal do gás mostra que o plasma foi acima do comprimento do vidro, fazendo com que a pulverização do corpo do eletrodo de número 7 revestisse internamente o canal do gás. A Fig. 3.14 mostra a capa e o núcleo de vidro desmontado e na seqüência que foi montado, indicando a posição e direção de onde partiu o metal depositado no vidro.



- 1. Canal da entrada do gás dentro do eletrodo de número 7,
- 2. Rosca para fixar o corpo superior do eletrodo 7 com a sua capa,
- 3. Saída do canal de gás do corpo superior do eletrodo 7,
- 4. Escurecimento no canal do vidro na forma de um ponto esférico,
- 5. Núcleo de vidro capilar,

6. Canal de 1,5 mm no núcleo de vidro,

7. Superfície do núcleo de vidro escurecido,

8. Capa do eletrodo 7.

Figura. 3.14: Fotografia expandida do núcleo de vidro e eletrodo de número 7.

A Fig. 3.15 mostra um jato de plasma que sai do canal de vidro, sem instabilidade, durante todo o tempo que foi testado. Ele possui comportamento idêntico aos outros eletrodos que deram bons resultados. Como o objetivo do presente trabalho não era pulverização de vidro, não levamos adiante a otimização do núcleo de vidro, no entanto, dá margem para um novo leque na pesquisa do comportamento do plasma em pequenos orifícios e comportamento da pulverização em descarga de cátodo oco.



Figura. 3.15: Fotografia do jato de plasma em um cátodo oco de vidro.

Para que se entendesse melhor o comportamento do plasma, um novo eletrodo foi construído. O seu corpo é de cobre, comprimento de 125 mm com 12 mm de diâmetro. No centro de seu corpo foram abertas rasgos de 44 mm de comprimento e 4 mm de largura (Fig. 3.16). Na extremidade do porta catodo foi aberto um canal para ser colocado um vidro capilar de 8 mm de diâmetro por 95 mm de comprimento e 1,5 mm de diâmetro de canal passante em toda a extensão do corpo do vidro. Ele é fechado por um corpo superior que fica no porta cátodo, na extremidade inferior do eletrodo onde se encontra a saída do gás com uma abertura de 1,5 mm de diâmetro com 5 mm de comprimento. Foi adaptada também no sistema de jato a plasma uma extensão da blindagem mostrada na Fig. 3.16, com 88 mm de comprimento e rasgo de 46 mm de comprimento por 8 mm de largura, coincidindo com o rasgo do eletrodo de cobre, de maneira que facilitasse a visualização do plasma dentro do

canal de 1,5 mm dentro do vidro. O objetivo está em acompanhar o surgimento das erosões dentro do canal do cátodo oco deixando com uma taxa que decresce com o tempo de vida do eletrodo.



- 1. Entrada do gás no eletrodo;
- 3. Rosca para fecha o corpo superior do eletrodo;

2. Rosca para fixar no porta catodo;

- 4. Capa do eletrodo de cobre;
- 5. Rasgo do eletro de cobre;
- 6. Saída do gás do canal de cobre.

Figura. 3.16: Eletrodo de cobre com núcleo de vidro (a) núcleo de vidro não usado, (b) núcleo de vidro usado, (c) corpo de cobre, (d) extensão da blindagem.

A foto da Fig. 3.17 vem comprovar a existência de plasma em furos com diâmetro inferiores à espessura da bainha catódica, contrariando a sua restrição de ocorrência (CHAPMAN, B., 1980, GRÜN, R. 1989). O sistema tem uma coluna de plasma com um comportamento ondulatório e entre cada vale da onda, um confinamento de plasma que evolui no formato de esfera com o passar do tempo, ou seja, com o tempo de vida do eletrodo fazendo com que a taxa de erosão decresça com o tempo de uso do eletrodo.



Figura. 3.17: Eletrodo com núcleo de vidro e Rasgos no eletrodo de cobre e blindagem.

Foi observada também a eficiência da blindagem como mostrada na Fig. 3.18. Durante seu tempo de uso de 210 minutos, não foi observado qualquer evidência de plasma entre a blindagem e o corpo de eletrodo.





4 Matriz de Compactação de pó Para os Eletrodos

A construção da matriz partiu da necessidade de compactarem-se pós metálicos para confecção de eletrodos. Após diversas tentativas feitas com uma matriz que compactasse no formato de um cilindro com 8 mm de diâmetro externo e com 2 mm de diâmetro interno (Fig. 3.19), verificou-se ser inviável a compactação devido a problemas de engripamento (travamento) dentro do cilindro.



Cilindro compactado,
 Base do cilindro,
 Pistão compactado,
 Eletrodo de inox,
 Capa do eletrodo.

Figura. 3.19: Partes do conjunto da matriz com a ponta para a passagem do gás.

A nova matriz tinha as mesmas dimensões da primeira, porém o seu pistão agora estava com a ponta (1) modificada em suas dimensões, (Fig. 3.20).



1. Ponta do pistão compactado;

2. Base da matriz;

3. Centralizador do pistão;

4. Cilindro protetor da capa do eletrodo;

5. Parafuso fixador da capa;

6. Capas de inox do eletrodo.

Figura. 3.20: Parte do sistema para compactar pó.

Uma vez o pó compactado dentro da capa do eletrodo uma pré-sinterização em 150^oC por duas horas se fazia necessária para eliminar o ligante PVA usado, assim como consolidar as ligações das partículas que permitissem o uso de brocas para usinagem do canal de gás. A Fig. 3.21 mostra uma capa com uma mistura de pó de 60 % de titânio e 40 % de silício, depois

de uma pré-sinterização e já com o furo do canal do gás. Na Fig. 3.21a mostra-se o lado por onde o pistão compacta o pó na capa do eletrodo e na Fig. 3.21b, o lado frontal da capa com um esbarro de 0.3 mm de diâmetro para evitar que o pó sinterize o suficiente para se desprender da capa com o furo no centro para a passagem do gás.



Figura. 3.21: Capa do eletrodo (a) sem o pó compactado e (b) com o pó compactado.

5 Fonte de Tensão

A fonte de tensão utilizada no reator foi projetada e construída na UFRN, com o objetivo de atender às necessidades do Labplasma, como mostrado na Fig. 3.22. Ela é uma fonte ajustável, com tensão de saída máxima de 1250 V, transformada da rede por um sistema de retificação composto por quatro módulos ligados em série, que são alimentados pelo secundário do transformador principal com as seguintes especificações:

- (a) Tensão de entrada: 220 V/ 4 x 280 V 60 Hz±10%;
- (b) Corrente de entrada máxima: 5,5 A;
- (c) Tensão de saída máxima: 1250 V;
- (d) Corrente de saída máxima: 2 A.

A corrente de saída, por sua vez, é limitada por um Varivolt (Variac) ligado em série com o reator. A tensão e a corrente são monitoradas com leitura digital através de multímetros e possui as seguintes especificações:

(a) Entrada: 220 V;	(d) Tipo VM - 215 N ⁰ 4945;
(b) Saída: 0 –240 V;	(e) Corrente Max: 6-3 A;
(c) freqüência: 60 Hz;	(e) KVA Máximo: 1,5.

Um desenho esquemático da fonte retificadora com os seus respectivos componentes eletrônicos especificados, mais os detalhes das placas retificadoras com os componentes eletrônicos especificados são mostrados em duas partes. Na primeira, está o circuito principal da fonte DC com as ligações nos dois principais instrumentos de medidas da fonte, a corrente e a tensão, na segunda parte está mostrado o banco de capacitores que filtra ruídos mais acentuados mostrando a robustez do equipamento com relação a possíveis acidentes no reator ou mesmo fatores externos que vem na linha de tensão.



A fonte é composta por cinco placas retificadoras (4), cada placa é composta por três resistores, dois capacitores e um diodo mostrados na Fig. 3.23. Todas são ligadas em série e uma única chave seletora seleciona para qual reator será utilizada a fonte.



Figura. 3.23: Circuito da placa retificadora da fonte DC.

6 Sistema de Vácuo e Alimentação de Gás

O sistema de vácuo utilizado nesse reator é constituído de uma bomba mecânica de palhetas rotativas, para vácuo até 3×10^{-2} mbar com gás de trabalho de uma velocidade volumétrica de 6 m³/h, mais uma bomba difusora com velocidade volumétrica de 60 m³/h. A pressão dentro do reator é medida com o auxílio de um sensor de pressão pirani que trabalha na faixa de pressão de 5×10^{-3} a 1×10^{-3} mbar e um sensor de pressão penning que trabalha em uma faixa de pressão de 10^{-3} a 10^{-7} mbar. Ambos, bombas e sensores de pressão, são do fabricante Edwards, como se encontram representados na Fig. 3.24.



Figura. 3.24: Sistema de vácuo do equipamento de revestimento.

O sistema de gás que alimenta o equipamento de revestimento é composto de três partes: cilindros de argônio e nitrogênio com tubulações de cobre até o fluxímetro que são controlados por dois sistemas de canais individuais para cada gás de trabalho e o controlador do fluxímetro digital do tipo MKS. Como está mostrado na Fig. 3.25.



Figura. 3.25: Sistema de controle e alimentação de gás do tipo MKS.

7 Operação do Equipamento

Para a operação do equipamento foi criada uma rotina de trabalho que se aconselha ao usuário, de modo a evitar danos e/ou contratempos. São estes os passos a serem seguidos:

<u>Posicionamento do substrato sobre o porta amostra</u>. O substrato pode ser condutor ou isolante.
 Porém, o centro dele deverá ficar no centro do jato do cátodo oco onde receberá uma melhor distribuição da deposição do filme. Caso seja uma amostra sensível à temperatura, é possível posicionar o porta amostra a uma distancia máxima de 75 mm do jato do cátodo oco.

2. <u>Purgagem do reator</u>. Verifique se as válvulas, V₂, estão fechadas e V₁ em back (Fig. 3.24). Na seqüência, ligue a bomba mecânica. Quando o sensor de pressão Pirani estiver em 10^{-1} mbar, muda V₁ para rough, essa operação é suficiente para que a bomba rotativa aqueça e faça vácuo na tubulação acelerando o processo. Em seguida, esperando novamente chegar em 10^{-1} mbar, volte V₁ para back, liga-se a bomba difusora e espera-se por 15 min para que o óleo fique na temperatura de trabalho. Posicione V₁ para rough e espere as pressões em rough e back ficarem em equilíbrio, volta V₁ para back e abra V₂, ligue o sensor de pressão penning (4), e espera chegar à pressão de trabalho.

Para desligar o sistema de vácuo procede da seguinte forma. Feche a chave V_2 , desligue o sensor de pressão penning (4) e a bomba difusora, coloque a válvula V_1 para a posição neutra para evitar um possível refluxo do óleo da bomba mecânica, desligue a bomba mecânica, espere por 15 minutos a água circulando pelo sistema para diminuir a temperatura do óleo da difusora e então desligue a torneira de água.

4. <u>Refrigeração</u>. A refrigeração do jato de plasma é de fundamental importância, pois evitará danos relacionados com a degradação térmica. Ela garante que a bomba difusora não seja desligada durante o processo de revestimento pelo termostato bi metálico.

5. <u>Acionamento da fonte de tensão</u>. A fonte tensão de 1200 volts deverá estar selecionada para o reator de revestimento e com o variac na posição zero volt. Variando lentamente a tensão aproximadamente em 300 V, surgirá a descarga luminescente. Em seguida, poderá ser feito o ajuste dos parâmetros do processo como fluxo, pressão e corrente de trabalho.

8 Determinação dos Parâmetros do Processo para a Deposição

Uma das principais características do processo de deposição do plasma está na eficiência elétrica, rendimento térmico e taxa de deposição. Essas características podem ser determinadas através dos parâmetros da temperatura e tempo do processo, voltagem e corrente.

A máxima eficiência de cada cátodo oco foi determinada variando-se a pressão de trabalho e medindo-se a corrente de trabalho correspondente. Fixava-se a tensão, variando-se lentamente a pressão até chegar-se a um valor em que a corrente de ruptura tenha um aumento abrupto. Para o caso de se trabalhar com cobre, a ruptura do plasma começa com uma cor rosada típica de toda formação do plasma, no entanto, a sua coloração rosada passa para verde. Com o surgimento dessa cor, é possível observar o início da pulverização. Com essa pressão pode-se encontrar a tensão em que o produto V x I seja máximo. Nesse instante tem-se o efeito de cátodo oco, possibilitando depositar filmes finos. A temperatura do cátodo oco e amostra foram medidas com termopares fixado de cromel alumel, mostrado respectivamente nas Fig. 3.6b e Fig.3.6a.

Nos casos em que os cátodos ocos foram otimizados com pressão inferior a 10^{-2} mbar, a sua máxima eficiência foi determinada fixando-se a corrente em 0,4 A e pressão de $8x10^{-2}$ mbar. Com esses dois parâmetros fixos, foi possível levantar a máxima eficiência que o sistema de jato a plasma poderia trabalhar sem ser danificado. Para tanto, uma curva da tensão com o tempo de uso do cada cátodo foi levantada e foi possível verificar-se que para o máximo valor da tensão, estava também a maior espessura do filme depositado. Também foi observada uma dependência entre a espessura do filme depositado e a tensão aplicada no cátodo oco.

A taxa de pulverização do cátodo oco foi avaliada através de pesagens do cátodo oco antes e após cada processo, obtendo-se a quantidade de massa retirada durante a pulverização sofrida nas paredes do cátodo oco. Essas quantidades de massa pulverizada, com relação ao tempo, foram confrontadas com as taxas de deposição determinadas por medidas de espessuras realizadas por microscopia eletrônica de varredura. A taxa de deposição também foi medida com uso de um equipamento denominado de caloteste descrito a seguir.

9 Medidas dos Filmes Finos com Microabrasão por Caloteste (calowear)

O caloteste (calowear) utilizado neste trabalho foi realizado como um equipamento projetado e construído na USIMAQ (usinagem de peças para maquina industriais), Fig. 3.26, para se medir a espessura dos filmes produzidos, bem como sua resistência ao desgaste. Esse equipamento foi calibrado com amostras padrão e ajustado com resultados de amostra que tiveram suas espessuras medidas no microscópio eletrônico de varredura. Os resultados foram satisfatórios com uma tolerância na segunda casa decimal. A rotação da esfera sobre a amostra se dá por transmissão de rotação do eixo, cuja velocidade tangencial foi fixada em 140 RPM (velocidade de deslizamento $\approx 0.1 \text{ m/s}^2$). O composto abrasivo utilizado é composto de lubrificante não ferroso mais pasta de diamante de 0,25 µm policristalina na proporção de 2:1. A esfera utilizada é de aço carbono e tem um diâmetro de ± 25000 µm. A inclinação do porta mostra é de 40° , com um tempo de duração de 10 segundos para amostras depositas em substratos de aco e 4 segundos para amostras depositas em substrato de vidro. O procedimento, a cada medida, está em limpar a esfera e retirar o excesso de abrasivo da amostra. Em seguida, a impressão da esfera deixada na amostra é analisada no microscópio Olympus BX60M com uma câmera acoplada e analisada pelo software image Pro Plus 6.0, onde a amostra é visualizada em um aumento de 100x. Esse aumento foi escolhido após várias medidas executadas, o que levou a um menor erro no cálculo da espessura do filme fino.



Figura. 3.26: Montagem experimental mostrando equipamento e acessório para ensaio de microabrasão.

As calotas de desgaste foram produzidas na superfície dos revestimentos em intervalos interruptos (ADONIAS, 2003, RUTHERFORD et al, 1997). Um exemplo do desgaste produzido na superfície de amostras revestidas com TiN está mostrado na Fig. 3.27, com as suas respectivas calotas internas delineadas pela interface revestimento-substrato e calota externa delineada pelo revestimento com a superfície da amostra que não sofre abrasão.



Figura°3.27: Impressão de desgaste de microabrasão: (A) diâmetro da calota interna, (B) diâmetro da calota externa.

Considerando a Fig. 3.28, temos: D como sendo o diâmetro da esfera, A o diâmetro da calota no substrato, B o diâmetro da calota no filme depositado e S a espessura do filme depositado.



Figura 3.28 Relação dos parâmetros geométricos de esfera, revestimento e substrato.

Como h = h' + s, então a espessura do filme é s = h – h'. Os valores de x e y podem ser expressos por: x = (B - A)/2 e y = x + A, isso implica dizer que B = 2x + A. O raio da esfera R = D/2, o diâmetro da calota do filme depositado B e a profundidade h da calota externa se relacionam:

$$R^{2} = \left(\frac{B}{2}\right) + (R - h)^{2}$$
$$h(2R - h) = \frac{B^{2}}{4}$$
(3.1)

Como h << 2R, pode-se considera 2R – h \approx 2R, de modo que a equação (3.1) pode ser escrita com:

$$h \cong \frac{B^2}{8R}$$
$$h' \cong \frac{A}{8R}$$
(3.2)

Essa aproximação dá uma boa estimativa de h, introduzindo nos cálculos finais erros menores que 1%. Substituindo-se na função da espessura, temos:

$$s = \frac{B^2}{8R} - \frac{A^2}{8R}$$

$$s = \frac{4x^2 + 4xA}{8r}$$

$$s = \frac{x(x+A)}{2R}$$

$$s = \frac{xy}{D}$$
(3.3)

Portanto, a espessura *s* dos revestimentos pode ser determinada usando um microscópio óptico calibrado para medir os valores de x e y.

10 Deposição dos filmes

As deposições dos filmes finos foram em vidro e aço, sendo possível também a utilização de substratos de outra composição química, até mesmo em polímeros e cerâmica. Os substratos de vidro possuíam dimensões de 30 x 30 x 2 mm. Elas foram submetidas a um tratamento de limpeza em duas etapas de dez minutos no ultra-som. Em cada etapa, os substratos ficaram submersas em álcool isopropílico (ROTH et al 1995) dentro de um recipiente de vidro fechado, o qual ficou mergulhado em água dentro do ultra-som. Ao final dos 20 minutos de ultra-som, a amostra foi secada com um auxílio de um secador.

Foi utilizado o álcool isopropílico (CH₃CH(OH)CH₃) como agente de limpeza, pois desengordura a superfície e, além disso, quando seca não deixa mancha e não ataca a superfície.

Para observação no MEV, as amostras foram cortadas transversalmente ao filme e coladas aos pares, de modo que os filmes ficassem justapostos, para isso se fez a utilização de um diamante. Essas amostras eram então coladas em grupos de 10, tendo-se o cuidado de deixar a máxima planicidade para permitir a observação dos perfis. As amostras foram, em seguida, lixadas a úmida com lixas de granulometria 100, 280, 320, 400 e 600 em água corrente, de modo a regularizar completamente a superfície, tornando mais fácil a visualização dos perfis dos filmes.

Outro método de análise utilizado para caracterizar os filmes finos depositado foi a difração de raios x (DRX) mediante uso do difratometro D 5000, Siemens, utilizando um tubo de Cu, com monocromador secundário de grafite para λ K α e fenda fixada em 0,60⁰ na entrada e na recepção do feixe de raios x. As amostras foram analisadas com varredura que tem um passo de 0,02⁰ por um tempo de 1 s, com 2 θ entre 30⁰ a 80⁰ o ângulo θ fixo em 5⁰ com o objetivo de determinar-se qualitativamente as espessuras dos filmes finos. Essas espessuras são determinadas com o aumento da intensidade dos picos do filme depositado.

O tempo de uso dos eletrodos utilizados foi determinado por anotações do início do seu uso pela primeira vez, até o instante em que ele não poderia manter a presença do jato de plasma nos parâmetros de deposição. O jato de plasma parava de atuar no cátodo oco quando era ajustado nos parâmetros de deposição. Diante desse fato, uma curva da tensão com relação o uso do cátodo oco foi levantada durante o tempo de uso de cada eletrodo, essa curva mostra que no valor máximo da tensão, a espessura dos filmes depositados acompanhava as mesmas características da tensão com o tempo de uso, isto é, uma espessura maior é encontrada no máximo da tensão do cátodo oco. Depois da tensão máxima, tanto a tensão como as espessuras dos filmes depositados diminuem na mesma proporção até chegar o ponto que não conseguisse mais utilizar o cátodo oco para depositar filmes finos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Determinação do Uso do Eletrodo

A tabela 4.1 apresenta todos os eletrodos utilizados nesse trabalho. Foram escolhidos para análise aqueles que não estavam com geometria repetida. Os que tiveram a sua geometria repetida entraram na estatística de maneira quantitativa e tiveram aplicação em trabalhos paralelos para revestir materiais cerâmicos, membranas para crescimento celular, fibra de abacaxi, interface entre alumina e metal amorfo, bio compatibilidade de brincos, ligas de metais odontológicos e preenchimento de membranas com nano tubos.

A análise foi realizada dividindo-se os eletrodos em três séries conforme a sua estrutura. Fig. 4.1 Os eletrodos da série 1 são formados por um só material neste trabalho, o cobre com abertura de cátodo oco de diâmetro $Ø_4$ e profundidade L₃, com diâmetro da passagem do gás $Ø_1$. Os eletrodos da série 2 são formados por um corpo de aço inox e uma ponta do material de consumo embutida, com comprimento L₃, abertura de diâmetro de cátodo oco $Ø_3$, diâmetro da peça embutida $Ø_4$ e diâmetro do canal da passagem do gás $Ø_1$. Já os eletrodos da série 3 são formados por um corpo de aço inox com uma peça de consumo embutida de diâmetro $Ø_4$ e comprimento L₃, com abertura do canal do gás com diâmetro $Ø_2$.



Figura. 4.1: Série das geometrias utilizadas nos eletrodos.

Mate	Dimensões (mm))	Temp.	Nomen	Aplicação	
rial					(min)	clatura				
	Ø1	Ø2	Ø3	Ø4	L_1	L_2	L_3			
	2,4	2,4	3,0	-	3,0	-	-	125	D1	
	2,4	2,4	4,0	-	3,0	-	-	220	D2	
	2,4	2,4	4,6	-	3,0	-	-	820	D3	
	2,4	2,4	4,8	-	25,5	-	-	90	D4	Filme de Cu
ŋ	2,4	2,4	5,8	-	2,8	-	-	475	D5	
\bigcirc	2,4	2,4	7,2	-	3,0	-	-	475	D6	
	2,0	1,5	-	10	-	-	12	1.260	D7	Inox com cobre
	2,0	2,0	5,0	-	5,0	-	-	6.575	D8	Todo cobre 1
	2,0	2,0	5,0	-	5,0	-	-	3.365	D9	Todo cobre 2
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	2.650	D10	Inox com cobre
	3,0	3,0	3,0	-	-	-	53	965	D11	Temperatura
	2,0	1,0	5,0	12	5,0	9,0	14	1.105	D12	Filme de TiO ₂
	2,0	1,0	5,0	12	5,0	9,0	14	970	D13	
	4,0	3,0	4,0	8	-	-	2	1.120	D14	Filme de TiN
	2,0	1,0	5,0	10	5,0	7,0	12	709	D15	
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	630	D16	
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	5,0	10	840	D17	
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	685	D18	Filme de Ti
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	840	D19	
	2,0	2,0	5,0	10	5,0	2,5	7,5	350	D20	
<u>:</u>	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	1.560	D21	Temperatura 1
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	1.650	D22	Temperatura 2
	2,0	1,5	8,0	10	8,0	4,0	12	450	D23	
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	745	D24	
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	840	D25	N ₂ no canal
	2,0	1,5	-	10	-	-	12	550	D26	Só Ar
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	7,0	12	1.980	D27	N ₂ no reator
	3,0	3,0	-	10	-	-	43	2.460	D28	Titânio
	2,0	1,5	5,0	10	5,0	5,0	10	1.260	D29	Pó de titânio
	2,0	3,0	3,0	10	-	-	25	600	D30	Pó de Ti + Si
	3,0	3,0	3,0	10	-	-	43	2.180	D31	Ferro
	2,0	1,5	-	10	-	-	12	1.280	D32	Bronze TM-23
	3,0	3,0	3,0	10	-	-	43	1.225	D33	Inox 316

Tabela. 4.1 Tipos de geometria dos eletrodos, tempo de uso dos eletrodos e aplicação.

4.2 Planejamento Seqüencial para o Uso do Cátodo Oco

O planejamento seqüencial do uso do cátodo oco foi planejado para racionar o tempo de deposição, explorar o máximo na sua utilização e evitar acidentes durante a utilização. O planejamento foi uma tarefa árdua pela não linearidade das relações dos parâmetros e variáveis envolvidas e pela sua interdependência. Por isso, no primeiro momento, fixou-se a

tensão do eletrodo como sendo aquela necessária para abrir a descarga no cátodo oco com uma pressão de 6 mbar (tenão de ruptura). Uma vez aberta, a descarga com um fluxo de 50 sccm de argônio. Procurou-se estabelecer os melhores parâmetros de trabalho, onde o plasma formado na extremidade de saída do cátodo ficasse confinado entre a abertura do cátodo oco e canal de gás, isto é, a máxima penetração da bainha catódica no orifício préestabelecido de diâmetro e profundidade fixa em cada eletrodo utilizado para produção de pulverização das paredes do eletrodo mais conhecidos com alvo.

Esse confinamento da bainha catódica com a pressão da passagem do gás gera um jato de plasma com maior densidade de íons caracterizados por um brilho intenso (luminescência). Após o aparecimento da luminescência, variou-se a pressão e mediu-se a tensão e a corrente correspondente às diversas pressões. Um aumento súbito na corrente significava que o plasma tinha penetrado o cátodo oco. Uma vez identificada essa pressão, fazia-se uma varredura na tensão para verificar aquela que resultasse numa maior corrente. Na Fig. 4.2 são mostradas as curvas da corrente versus pressão obtida para três cátodos ocos da série 1. Observa-se que para cada geometria de cátodo oco dessa série tem um valor de pressão bem definido no efeito cátodo oco, ou seja, o plasma começa a penetrar no cátodo oco. As curvas V x I para as pressões de início do efeito cátodo oco (P_{HCD}) são apresentadas na Fig. 4.3.



Figura: 4.2 Gráficos da pressão inicial do efeito cátodo oco (P_{HCD}) versus corrente dos cátodos D3, D5 e D6 (série 1).



Figura 4.3: Gráfico da V x I máxima para os cátodos D3, D5 e D6.

A Fig. 4.3 mostra que todas as curvas caracterizam-se inicialmente pela existência de um aumento suave da corrente para grandes variações da tensão na fonte. Esse comportamento se deve ao fato de que menor tensão corresponde a maiores espessuras da bainha catódica, significando baixa densidade do plasma no furo do cátodo. A tensão abrupta de corrente continua aumentando devido à penetração do plasma no espaço do cátodo oco, Fig. 4.2, quando ocorre queda de tensão provocada pelo efeito capacitivo do plasma. Partindo desses resultados, pode-se selecionar a maior corrente com a sua respectiva tensão de maneira que possa trabalhar com o plasma em condições estáveis, isto é, correte e tensão sem oscilar nessas condições de deposição estão mostradas na tabela 4.2.

Cátodo	Pressão	Corrente	Tensão
	(mbar)	(A)	(V)
D 3	2,7	0.19	328
D 5	3,1	0.28	317
D 6	3,5	0.17	319

Tabela 4.2: Condições de deposição dos filmes para eletrodos da série 1.

Com esses parâmetros do cátodo oco foi possível produzir filmes de cobre com estruturas colunares. Assim, observamos algumas questões nesse tipo de eletrodo da série 1, uma delas é que cada abertura de cátodo oco tem parâmetro de trabalho bem específico e um tempo de vida que está atrelado a sua perda de massa, a qual modifica a sua geometria, alterando todas as condições de trabalho estabelecidas. Para essas condições, não seria necessário que o corpo do eletrodo fosse todo de uma composição química, e sim apenas a abertura do cátodo oco que foi consumida, levando-nos a projetar eletrodos da série 2. Nessa série, os cátodos ocos têm o corpo de um material padrão, e apenas uma ponta de consumo. Essa ponta seria embutida nesse corpo padrão e torneada com diâmetro e profundidade que melhor confine o plasma. Mesmo com o plasma confinado e com a espessura da bainha catódica próxima às paredes do cátodo oco, não foram observadas modificações significativas no canal do gás e na cavidade do cátodo oco, isto é, no seu diâmetro e profundidade. No caso dos cátodos ocos da série 2, além de não apresentarem modificações significativas na geometria do cátodo, e pouca perda de massa do eletrodo, tentativas em materiais como titânio não apresentaram filmes finos. A estratégia de trabalho relacionando corrente, tensão e pressão contemplava matérias como cobre. Materiais nos quais a parede do eletrodo tinha uma energia de ligação maior que a energia de ligação do cobre, não foi possível depositar filmes finos, por esse motivo passamos a diminuir a pressão interna do reator para aumentar o livre caminho médio, conseqüentemente, os íons colidiriam com energia suficiente para provocar a pulverização nas superfícies mais duras que o cobre.

Um cátodo de titânio com 8 mm de diâmetro e 8 mm de profundidade mostrado na Fig. 4.4 foi projetado para confinar o plasma com uma quantidade de íons e velocidade iônica suficiente para colidir com a superfície do titânio e provocar a pulverização da superfície. Pouco material saiu da superfície para produzir filmes finos utilizando essa estratégia.



Figura 4.4: Gráfico da pressão, corrente e corrente tensão para o cátodo oco D23 (série 2).

Para as condições de trabalho estabelecidas, verificamos que para essa faixa de pressão de 2,7 mbar e uma corrente de 0,18 A há uma grande quantidade de colisão dos íons com as paredes, mas com energia insuficiente para depositar filmes finos. O livre caminho médio fica

limitado pela pressão de trabalho e os íons não adquirem energia suficiente na colisão. A estratégia de usar uma ponta com material de consumo ainda é válida. Ela traz duas vantagens em relação aos eletrodos da série 1: economia no consumo do material usado e facilidade de confecção. A facilidade de usar um corpo padrão e trocar só o material de consumo acarretou uma mudança de estratégia para utilizar esses novos eletrodos. Como o livre caminho médio depende da pressão, a solução foi diminuir a pressão e uma bomba difusora foi adicionada no processo, gerando pressões abaixo de 10⁻² mbar. Trabalhando nessas condições seria necessária uma fonte que tivesse correntes superiores a 2 A e tensão superior a 1200 V para que quebrasse a rigidez dielétrica nessa pressão e surgisse o efeito avalanche da colisão das espécimes do gás com elétrons. Para que se fosse possível trabalhar com pressão desejada, usamos o seguinte procedimento:

A pressão no reator é levada até uma pressão de base de 10^{-5} mbar garantindo uma atmosfera limpa. Após essa pressão, a bomba difusora é isolada do reator e é adicionado gás num fluxo de 50 sccm, aumentando a pressão do reator até 6 mbar, resultando num brilho intenso (luminescência). Nesse momento, os novos parâmetros de trabalho para a deposição dos filmes são fixados com fluxo de 6 sccm, pressão de 8 x 10^{-2} mbar e corrente de 0,40 A. Nessas condições, foi observada uma intensificação maior no canal do gás do eletrodo e uma diminuição do diâmetro do jato formado, um tempo de quinze minutos foi estabelecido para fazer uma limpeza do eletrodo, eliminando qualquer impureza e óxidos presentes.

Com a diminuição da pressão de trabalho e a intensificação do brilho no canal do gás, o plasma não estava mais se concentrando na abertura do cátodo oco. O que se observava era o brilho do jato que saia do canal do gás. Na Fig. 4.5 são mostradas novas curvas de corrente-tensão para as séries 1, 2 e 3. Iniciando da maior pressão de 6 mbar, correspondendo ao maior fluxo de 50 sccm, até a menor pressão de 8 x 10^{-3} mbar, correspondendo a um fluxo de 6 sccm, como estão mostrados na Fig. 4.5 para oitos tipos de eletrodos.



Figura. 4.5: Gráfico da tensão com a corrente, para as séries 1, 2 e 3.

Em todas as geometrias utilizadas, o mesmo comportamento da curva corrente-tensão foi observado. A curva da tensão pela corrente aumenta linearmente até uma faixa de 295 a 305 V, caracterizada pela descarga luminosa anormal. Ao chegar nessa faixa de tensão, o mesmo diminui para uma tensão média de 280 V, enquanto a corrente continua aumentando. Esse comportamento é caracterizado como a transição da descarga luminosa de arco elétrico (Descargas Elétricas em Gases Pag. 81). Como a faixa da corrente escolhida nesse trabalho foi de 0.4 A, as deposições ocorreram em regime de arco de cátodo oco mesmo com geometrias diferentes.

4.3 Comportamento do Plasma no Canal do Gás

Parâmetros como potencial catódico, temperatura do substrato, temperatura na superfície externa do eletrodo da série 1 apresentaram comportamento bem diferentes do usual. O tempo de vida desses eletrodos foi superior aos demais, com uma perda de massa bem maior. Com o objetivo de desvendar o mecanismo da retirada de material das paredes interna dos eletrodos, um corte longitudinal no corpo do eletrodo, num plano passando pelo centro do canal do gás, foi realizado. Em seguida, foram lixados e polidos todos os eletrodos da série 1, 2 e 3 e observados com microscópio. Verificou-se que havia desgaste nas paredes do canal como ilustrado na Fig. 4.6.



Figura 4.6: Eletrodos da série 1 e 2 cortados verticalmente.

Em uma comparação entre eletrodos, foi possível observar que eletrodos D3, D5 e D6, que são todos de cobre e que foram usados em uma faixa de pressão de 2 a 3 mbar, não apresentaram o formato de esferas ocas, apenas um pequeno desgaste causado pela pulverização na ponta do eletrodo em um espaço com confinamento do plasma. Já os eletrodos D10 e D7 com uma ponta de cobre em um corpo do eletrodo de aço inox, trabalhando com uma pressão de 10⁻² mbar, apresentaram desgaste esférico nos canais do gás. Diante dessas duas situações, passamos a utilizar um eletrodo que não tivesse mais o espaço destinado ao confinamento do plasma como mostrado no eletrodo D7, que tem uma ponta de cobre em um eletrodo de inox. Com o surgimento das cavidades esféricas no canal de gás, mostrou que não seria mais necessário utilizar o espaço destinado para confinar o plasma porque os filmes depositados eram das cavidades esféricas. Na tabela 4.3 consta diâmetro do canal do gás, pressão de trabalho, corrente, tempo de vida e perda de massa entre os eletrodos.

massa, tempo de vida, diametro do canar do gas, pressão e contente de trabamo.						
Eletrodo	Canal do	Pressão	Corrente	Tempo de	Perda de	Peça embutida
	gás (mm)	(mbar)	(A)	uso (min)	massa (Δg)	
D3	2,4	2,72	0,19	820	0,0475	Todo de cobre
D5	2,4	3,10	0,28	475	0,0495	Todo de cobre
D6	2,4	3,50	0,17	475	0,0465	Todo de cobre
D7	1,5	8×10^{-2}	0,40	1.260	0,3333	Ponta de cobre
D8	2,0	8×10^{-2}	0,40	6.575	2.9633	Todo de cobre
D9	2,0	8×10^{-2}	0,40	3.365	1.2131	Todo de cobre
D10	1,5	8×10^{-2}	0,40	2.650	0,4647	Ponta de cobre

Tabela. 4.3: Parâmetro dos eletrodos D3, D5, D6 D10, D8 e D7 com relação à perda de massa, tempo de vida, diâmetro do canal do gás, pressão e corrente de trabalho.

Diante dos resultados apresentados na tabela 4.3, no eletrodo D7, comparado com o eletrodo D10, observamos que o comportamento das suas cavidades esféricas não retirou tanto material, como as que foram observadas no cobre do eletrodo D10, o que teve um tempo de vida maior que o eletrodo D7. Foi observado também que independente do diâmetro do canal do gás, o plasma continua caminhando no sentido oposto ao fluxo e continua retirando material das paredes laterais do canal do gás. Trabalhando nessas condições é possível produzir filmes finos a partir de metais que tenham alta energia de ligação atômica. O fato da presença das cavidades esféricas no corpo do eletrodo, tanto no material desejado como no canal de gás, implica dizer que além do material desejado no filme fino, parte do material que compõe o corpo do eletrodo também está sendo adicionada durante o revestimento. A análise dos filmes finos produzidos pelo eletrodo D10 foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energy Dispersive X-Ray (EDX). As análises nos filmes mostraram a presença de elementos químicos do corpo do eletrodo já nos primeiros instantes de deposição em placas de vidro transparente de dimensão 25 x 25 x 2 mm. De uma série total de 19 amostras, foram escolhidos cinco (1, 10, 13, 17 e 19) nos quais as condições de deposição se encontram na tabela 4.4 e os resultados da análise por EDX se encontram na Fig.º4.7.

Amostra	Tempo de	Tempo de uso do	Espessura do			
	exposição (min)	eletrodo (min)	filmes finos (µm)			
D10 1/19	120	135	0,95			
D10 10/19	120	1.430	0,38			
D10 13/19	120	1.850	0,53			
D10 17/19	120	2.405	1,05			
D10 19/19	120	2.650	0,82			

Cu

Tabela. 4.4: Relação do tempo de deposição, tempo de vida do eletrodo e espessura do filme fino produzido.



Figura 4.7: Análise de EDX em amostras com filmes finos de cobre sobre vidro do eletrodo D10.

Além da presença de cromo e ferro já nas primeiras amostras, foi observado um aumento do percentual de ferro, levando-nos a acreditar que dentro de cada cavidade esférica o plasma fica confinado produzindo pulverização até que seu diâmetro aumente suficientemente para diminuir a pulverização nessas cavidades. A presença de cromo e ferro no primeiro ao último filme depositado justificaria o surgimento de mais de uma cavidade esférica ao mesmo tempo no canal do gás.

O surgimento das cavidades esféricas que se formam periodicamente ao longo do canal do gás influencia na linearidade da espessura dos filmes finos. As amostras que tiveram um tempo fixo de 120 min de exposição ao revestimento mostraram uma incoerência no valor da espessura como ilustrado na tabela 4.4. Além do problema das cavidades esféricas, foi observado por microscopia certo acúmulo do material retirado das cavidades esféricas, no próprio canal do gás, estreitando seu diâmetro em relação ao canal inicial, dificultando mais ainda o processo de revestimento e contribuindo na alteração das espessuras dos filmes produzidos, como é mostrado na Fig. 4.8. Nesse caso, o cátodo oco passa a existir no próprio canal do gás, sendo completamente desnecessária a presença da abertura destinada ao confinamento do plasma, bem como as relações do diâmetro e profundidade do cátodo oco para essas novas condições de trabalho.

Uma análise produzida pelo MEV mostrou diferença de superfície ao longo do eletrodo D10. Comportamento semelhante foi observado em eletrodos que eram fechados em um lado como está mostrado na seção 2.5. Nas imagens do MEV (Fig. 4.8) é possível observar a obstrução do canal provocado pelo preenchimento com material proveniente das cavidades esféricas. Pelas características, estima-se que esse material sofreu fusão e imediata condensação ou solidificação, pois temperaturas medidas na parede do eletrodo apontavam para uma temperatura de 782^oC, com certeza a temperatura do centro do canal do gás deve estar perto de fundir a material.

Na Fig. 4.8b é mostrada a união da peça de cobre que foi embutida no corpo do eletrodo que era de inox. Essa união está consideravelmente satisfatória para o plasma atuar, formando cavidades esféricas sem sentir a presença da união dos metais. Na Fig. 4.8c foi observado o caso do estreitamento proveniente de material retirado das cavidades esféricas,

levando ao estreitamento da passagem do gás que era de 2 mm para 9,35 µm. Esse aparece entre uma cavidade esférica e outra, tanto o estreitamento quanto os espaços das cavidades esféricas têm uma superfície lisa deixada pelo tempo de bombardeamento dos íons na superfície. Como todos os espaços das cavidades esféricas são lisos, isso mostra que o tempo de pulverização em cada uma é pequeno, logo uma coluna de plasma deve existir para manter o canal do gás aberto e de forma alinhada entre uma cavidade esféricas e outra, essa coluna tem a função de comunicação entre os espaços das cavidades esféricas facilitando a migração de espécimes do plasma subirem e formar outras cavidades esféricas.



Figura 4.8: Imagem do eletrodo D10 da série 2.

Com o objetivo de comparar a eficácia para a deposição dos filmes finos e a influência da peça de cobre embutida no eletrodo de inox com relação ao eletrodo todo de cobre, foram comparados sete eletrodos da tabela 4.1, os eletrodos D3, D5, e D6 que foram usados com pressão entre 2,7 a 3,5 mbar de argônio e os eletrodos D7, D8, D9, e D10 usados com pressão de 10⁻² mbar de argônio. Uma curva do tempo de uso dos eletrodos que está relacionada diretamente com a quantidade das cavidades esféricas surgidas dentro do canal do gás, com o comportamento da tensão elétrica que é sensível a mudanças na geometria do eletrodo é mostrada na Fig. 4.9.

As curvas mostraram que todos os eletrodos da série 1, utilizados com pressão entre 2,7 a 3,5 mbar, tiveram um tempo de vida inferior aos eletrodos que tiveram uma peça de cobre embutida no corpo de inox (D7 e D10) ou eram totalmente de cobre (D8 e D9). Esse fato mostra que a eficiência da bainha catódica ou a densidade de plasma dentro da cavidade - chamada de cátodo oco, citada na seção 2.3 e ilustrada por mapas de contorno - que o tempo de permanência do plasma produzindo pulverização é menor em relação aos eletrodos que tiveram uma peça de cobre embutida no corpo de aço inox. Isso acontece porque a pressão dentro do reator para esses eletrodos foi menor, se comparada com os usados com os eletrodos que tiveram uma cavidade chamada de cátodo oco. Com a pressão menor, o livre caminho médio é maior. Logo, a energia dos íons na colisão dos íons com as paredes é maior, aumentando a sua permanência nas cavidades esféricas e o tempo de uso mostrado na Fig. 4.9.

O tempo de uso é menor ainda quando comparado com dos eletrodos D8 e D9 que têm o seu corpo todo de cobre, os quais apresentaram tempos de vida bem superior ao dos outros eletrodos, Fig. 4.9. O aparecimento das cavidades esféricas é observada em toda a extensão do canal do gás, mostrando que além do tempo de permanência do plasma ser maior nestes casos, eles apresentaram tensões elétricas superior ao dos outros eletrodos, como está mostrado na Fig. 4.9. A energia necessária para a pulverização é favorecida pela energia de ligação atômica entre átomos do cobre, até apresenta uma tensão constante, nesse ponto a pulverização tem pouca atuação nas paredes do canal do gás. Isso foi comprovado através da taxa de deposição dos filmes finos, no entanto, não comprovamos se, a longo prazo, o plasma deixaria de existir dentro do eletrodo. Observou-se que sempre existiu plasma e sempre foi possível produzir revestimento, e que usando um eletrodo com a metade do tempo de uso do eletrodo D8, o seu tempo de vida foi reduzido à metade. Isso só comprova a existência de uma coluna de plasma transitando dentro do eletrodo e sendo alimentada pelo gás que entra no canal.

As mesmas observações foram para eletrodos que tiveram uma peça de cobre embutida no corpo do eletrodo de inox D7 e D10. Esses eletrodos apresentaram uma ou duas cavidades esféricas que levaram a uma tensão maior para os que tiveram um número de cavidades esféricas maior e uma tensão menor para o que teve menor cavidade esférica. Em ambos os casos, o tempo de uso está também relacionado com a existência de cavidades esféricas. Como a cavidade não se propaga para materiais com energia de ligação atômica mais forte que o cobre como o aço inox, a coluna de plasma não consegue transitar dentro do canal do gás, levando a extinção do plasma.



Figura. 4.9: Gráfico dos eletrodos das séries 1 (D3, D5, D6, D8 e D9), 2 (D10) e 3 (D7) do tempo de uso por tensão.

Um comparativo entre os eletrodos D7 que tiveram uma peça de cobre embutida no seu corpo do mesmo tamanho da que foi colocada no eletrodo D10, mostrou que a diferença estava na abertura da cavidade cátodo oco. Essa cavidade de certa forma facilitou a permanência do plasma dentro das cavidades das esferas, retirando mais matéria das paredes internas do eletrodo como está mostrado na diferença de massa ilustrada na tabela 4.3.

Para verificar a causa da extinção do plasma dentro dos eletrodos usados nesse trabalho, dois eletrodos idênticos foram preparados, D8 e o D9, com a mesma abertura de catodo oco para evitar uma possível influência da permanência do plasma dentro do eletrodo. O eletrodo D9 foi até a metade do tempo de vida do eletrodo D8. Observou-se, após um corte longitudinal, a existência de cavidades esféricas ao longo de toda a extensão do canal do gás
em ambos os casos, porém mais acentuado no eletrodo D8 por ter passado mais tempo sendo usado, ver Fig. 4.10.



Figura. 4.10: Eletrodos D8 e D9 são todos de cobre com cavidade de cátodo oco com 5 mm de diâmetro e 5 mm de profundidade o tempo de uso D8 foi de 6.575 min e D9 3.365 min.

Foi observado também que, nos dois casos, as aberturas de cátodo oco estavam preenchidas de material retirado do próprio corpo de eletrodo, provando mais uma vez que a abertura não contribui diretamente no processo de revestimento, mas as cavidades esféricas formadas durante o tempo de uso desses eletrodos. O fato das tensões elétricas terem ficado constantes em ambos os casos, pode estar relacionada também com o fato de não ter espaço para o surgimento de novas cavidades esféricas. Para esse tempo de uso, nos dois casos, não é possível verificar se as cavidades surgem na saída do gás do eletrodo, em um ponto mais interno do eletrodo ou se a fonte geradora parte de um ponto mais interno ou se encontra em todo canal do gás e, apenas na sua extremidade que deve ficar mais perto da saída do gás, oscila abrindo a primeira cavidade esférica e continua aumentando o número de oscilações com o passar do tempo.

Com o objetivo de investigar a origem da fonte geradora das cavidades esféricas e a sua influência no cátodo oco, utilizamos eletrodos da série 2 que foram preparados com uma

ponta de titânio e corpo de inox. Essa escolha foi feita com o objetivo de produzir filmes de titânio, nitreto de titânio e investigar a cavidade do cátodo oco utilizando o gás argônio e nitrogênio, assim, foram escolhidos os eletrodos: D15 com 1mm de diâmetro no canal do gás, D17 com 1,5 mm de diâmetro no canal do gás, D19 com 1,5 mm no diâmetro no canal do gás e D20 com 2 mm de diâmetro no canal do gás.

Os eletrodos D17 e D19 apresentaram o mesmo tempo de vida de 840 minutos, mesmo o eletrodo D19 tendo 12 mm de comprimento na peça embutida e D17 tendo 10 mm de peça embutida, a diferença no comprimento não influenciou no seu tempo de vida, ou seja, na permanência do plasma nas cavidades esféricas. Observando o diâmetro do canal do gás, não foi notada uma mudança muito significativa. No eletrodo D20, o seu tempo de operação foi interrompido em 350 minutos numa tentativa de averiguar o surgimento da primeira cavidade, se estaria bem próximo da cavidade cátodo oco ou mais interno no canal do gás, Fig. 4.11.



Figura. 4.11: Eletrodos da série 2 com uma peça de titânio com cavidade de cátodo oco de 5 mm de diâmetro por 5 mm de profundidade embutida no corpo de aço inox.

Nas fotografias da Fig. 4.11 são mostradas que a fonte geradora das cavidades esféricas deve ficar dentro do canal do gás e a sua oscilação deve começar a 2 mm acima da saída do canal do gás, onde aparecem as primeiras cavidades esféricas. Como conseqüência,

parte dessa oscilação deixa as quinas da cavidade cátodo oco curvas. Para essa série de eletrodo, pouco material depositado foi encontrado nas cavidades cátodo oco, mesmo para eletrodos que tiveram tempo de vida superior aos da Fig. 4.11, não apresentaram tanta matéria depositada nas paredes da cavidade do cátodo, como foi encontrado nos eletrodos de cobre. Mais o mesmo comportamento nas superfícies dentro do eletrodo mostrou partes lisas e rugosas, ambas estão relacionadas com o material do eletrodo e o tempo de pulverização que essas superfícies ficaram expostas.

Uma análise química nos filmes produzidos nesses eletrodos não apresentou elementos químicos do corpo do eletrodo que era de inox, pois os aparecimentos das cavidades esféricas se concentraram mais em cima das peças de titânio e pouco foi arrancado do corpo de inox. Na Fig. 4.12 estão mostrados quatro eletrodos com a ponta de titânio de geometria bem diferenciadas um do outro, todos os quatros foram testados com argônio.



Figura. 4.12: Eletrodos da série 2 com uma peça de titânio com cavidade de cátodo oco de 5 mm de diâmetro por 5 mm de profundidade embutida no corpo de aço inox.

O eletrodo D23, com um comprimento de profundidade L_1 igual a 8 mm e diâmetro $Ø_3$ também com 8 mm, permanece com o mesmo comportamento no aparecimento das cavidades esféricas, mostrando que a oscilação sempre começa a 2 mm acima da saída do canal do gás. As características desse eletrodo revelam uma grande possibilidade de ser usado em filmes poliméricos, onde as reações químicas do monômero irão ocorrer dentro da abertura de cátodo oco ou trabalhos como armazenamento de hidrogênio na peça de titânio e produção de carbono como subproduto desse armazenamento. Para isso, faz-se necessária a utilização de parâmetros previamente estabelecido na Fig. 4.4, com possibilidade de abrir novas linhas de pesquisa.

Uns dos casos que comprovam a presença de ondas oscilante e como o comportamento dessa oscilação podem ficar direcionados em um ponto formando um arco elétrico está mostrada no eletrodo D27, nesse eletrodo a oscilação não deu continuidade, ficou posicionado em um ponto dentro do canal do gás abrindo uma cavidade sem geometria definida. No eletrodo D26 não deu tempo de abrir as cavidades esféricas, o canal do gás fechou e a temperatura subiu o suficiente para fundir a peça.

O eletrodo D25 tem uma ponta de titânio com uma cavidade de cátodo oco de 5 mm de diâmetro por 5 mm de profundidade, esse foi testado com o objetivo de produzir filmes de nitreto de titânio. Utilizando uma mistura de 6 sccm de argônio e 0,6 sccm de nitrogênio e com uma corrente fixa de 0.40 A, foi observado que a tensão elétrica aumenta linearmente com o tempo, a mistura de argônio e nitrogênio que passa no canal do gás não deu resultado. Essa mistura influenciou nas oscilações do plasma dentro do canal do gás, levando a extinção do plasma, como a temperatura do eletrodo passa dos 782 C, atribuídos ao processo da nitretação na peça de titânio. Na Fig. 4.13, a curva da mistura (Ar + N₂) mostra que o valor da tensão aumenta até 323 V quando o plasma extinguiu. Quando utilizamos somente argônio, o plasma votou a existir e a tensão de trabalho retornou ao valor de 240 V, levando um tempo total de 1.110 minutos. Esse eletrodo foi aberto com um corte longitudinal para verificar a nitretação na peça de titânio, mas pouco ficou evidenciado quando utilizamos argônio.



Figura. 4.13: Gráfico do tempo de uso total do eletrodo D25 usado por 475 min com a mistura de $Ar + N_2 e 635 min só com Ar$.

Foram tentados também posicionar a mistura perto do eletrodo, na altura da amostra e abaixo do porta amostra, mas nenhuma das situações deram certo. O resultado mais eficaz foi colocar no flange inferior, que deu a melhor distribuição do nitrogênio em todo o reator. O mesmo procedimento foi aplicado para oxigênio para produzir óxido de titânio, oportunizando bons resultados nos dois casos.

Na tabela 4.5 estão os eletrodos da série 2 que têm o corpo de inox e uma ponta de titânio embutida. Na Fig. 4.14 estão os principais eletrodos utilizados nesta série, todos cortados longitudinalmente expondo a peça embutida e o canal do gás com as suas respectivas dimensões, como também a abertura de cátodo oco.

pressao e contente.						
Eletrodo	Canal do	Pressão	Corrente	Tempo de	Perda de	Peça embutida
	gás Ø (mm)	(mbar)	I (mA)	uso (min)	massa (Δg)	
D12	1,0	$3X10^{-2}$	0,2A	1.105	0,5748	Ponta de titânio
D15	1,0	8×10^{-2}	0,40	709	0,0309	Ponta de titânio
D17	1,5	8×10^{-2}	0,40	840	0,0458	Ponta de titânio
D19	1,5	8×10^{-2}	0,40	840	0,0435	Ponta de titânio
D20	1,5	8×10^{-2}	0,40	350	0,0039	Ponta de titânio
D23	1,5	8×10^{-2}	0,40	450	0,2219	Ponta de titânio
D24	1,5	8×10^{-2}	0,40	745	0,1318	Ponta de titânio
D25	1,5	$4x10^{-2}$	0,40	1.110	0,0037	Ponta de titânio
D26	1,5	8×10^{-2}	0,40	680	0,0063	Ponta de titânio
D27	1,5	$4x10^{-2}$	0,40	1.980	0,3468	Ponta de titânio
D28	3,0	8×10^{-2}	0,40	2.460	1,4893	Ponta de titânio
D29	1,5	8×10^{-2}	0,40	1.260	0,6828	Pó de titânio
D30	3,0	8×10^{-2}	0,40	600	5,3210	Pó de Ti + Si

Tabela. 4.5 Parâmetro dos eletrodos D12, D15 D17, D19, D20, D23, D24 D25, D26 D27, D28, D29, 30 e D31 com relação a perda de massa, tempo de vida, diâmetro do canal do gás, pressão e corrente.

De todos os eletrodos da série 2, os eletrodos D12, D16, D18 e D24 apresentaram comportamento bem mais agressivo comparado com o eletrodo D27. Nesses eletrodos está bem explícito que o comportamento ondulatório da coluna de plasma dentro do canal do gás, já citado na seção 2.7.1, começa com uma oscilação na saída do gás. Por algum desequilíbrio da coluna de plasma, essa oscilação fica posicionada em um ponto e essa coluna de plasma, que tem o comportamento de uma superfície deslizante, ficou confinada em um único ponto dentro do canal do gás, abrindo cada vez mais uma cavidade com aparência que pode ser vista nos eletrodos D12, D16 e D18 da Fig. 4.14. O eletrodo D24, que foi projetado para ter uma cavidade de cátodo oco cônico de 20^{0} , é um caso onde a oscilação é interrompida no nó da oscilação. Nesse ponto, o material retirado fecha o canal do gás, mesmo projetando a cavidade de cátodo oco cônico em uma tentativa de evitar o acúmulo de material fundido na cavidade de cátodo oco, como foi mostrado no eletrodo D10 é observado o aparecimento das cavidades esféricas. No eletrodo D12, essa cavidade está bem explícita. Esse foi usado para filmes de óxido de titânio e foi usado com uma corrente de 0,20 A com um fluxo de 6 sccm e pressão de 3×10^{-2} mbar durante um tempo de 1.105 minutos. A peça de titânio que foi embutida no

corpo de inox tem uma cavidade de cátodo oco com um furo de 1°mm de diâmetro no canal do gás, nessa mesma peça foi feito um furo de 2 mm, coincidindo com o canal do gás e em seguida foi embutido. Após ter sido aberto, notamos que a oscilação ficou toda posicionada em um único ponto formando uma cavidade cilíndrica.



Figura. 4.14: Eletrodos D12, D16, D18 e D24 da série 2 coma a peça de titânio embutida.

Na Fig. 4.15 estão relacionados o tempo de vida com o comportamento da tensão de alguns eletrodos da série 2 e 3 que tiveram uma ponta de titânio embutida no corpo de inox.



Figura. 4.15: Gráfico da tensão com o tempo de uso da série 2.

Para todos os eletrodos, a relação do tempo de vida com a tensão mostrou que o tempo de permanência da oscilação da coluna de plasma é bem sensível ao tipo de gás usado e a formação de óxido no canal do gás. Foi observado também que o tempo de vida está relacionado com o tamanho da cavidade deixada pela pulverização. Casos onde apareceu a mesma quantidade de cavidades esféricas, porém com diâmetros diferentes, mostraram tempos diferentes e que a diferença de potência aplicada no eletrodo modifica a oscilação. Caso de eletrodo que teve o mesmo diâmetro no canal do gás e foram usados com correntes diferentes, mostram tempos de vida diferenciada. Como a diferença de potência influencia na temperatura do eletrodo, o seu aquecimento leva aos problemas como, por exemplo, emissão termiônica e a fusão do material que está sendo retirado das paredes fechando o canal do gás.

Para encontrarmos o tempo em que surge a primeira cavidade esférica, partimos dos tempos já encontrados nos eletrodos D8 e D9. Foram confeccionados mais cinco eletrodos idênticos aos dois citados acima. Do eletrodo D34 a D38, os tempos aplicados a cada um era sempre a metade do primeiro eletrodo, até chegarmos ao tempo em que surge a primeira cavidade esférica no eletrodo, Fig. 4.16. Na tabela 4.6 estão colocados o diâmetro do canal do gás, pressão de trabalho, corrente utilizada, o tempo de vida de cada eletrodo e a sua perda de massa com o surgimento das cavidades esféricas.

vida, diametro do canar do gas, pressão e corrente.						
Eletrodo	Canal do.	Pressão	Corrente	Tempo de	Perda de	Peça embutida
	gás Ø (mm)	(mbar)	I(A)	uso (min)	massa (Δg)	
D11	3,0	8×10^{-2}	0,40	0.965	1.592	Todo cobre
D31	3,0	8×10^{-2}	0,40	2.180	0.3268	Ponta de ferro
D32	1,5	8×10^{-2}	0,40	1.280	1.1615	Ponta de bronze
D33	3,0	8×10^{-2}	0,40	1.225	0.2641	Todo inox
D34	2,0	8×10^{-2}	0,40	1.685	0.9570	Todo cobre
D35	2,0	8×10^{-2}	0,40	850	0.5579	Todo cobre
D36	2,0	8×10^{-2}	0,40	425	0.3696	Todo cobre
D37	2,0	8×10^{-2}	0,40	215	0.1467	Todo cobre
D38	2,0	8×10^{-2}	0,40	105	0.1363	Todo cobre
D39	3,0	8×10^{-2}	0,40	2.460	1.4893	Ponta de titânio
D40	3,0	8×10^{-2}	0,40	025	0,0000	Múltiplos metais

Tabela 4.6 Parâmetro dos eletrodos D11 e D34 a D40 com relação à perda de massa, tempo de vida, diâmetro do canal do gás, pressão e corrente.

Do eletrodo D34 a D36 foram encontradas as cavidades na ordem decrescente com o tempo. Já no D37, encontramos um tempo em que surge a primeira cavidade esférica de 215 minutos. O eletrodo D38 não foi considerado, pois apareceu apenas uma leve marca. Foi possível observar também que, próximo ao local em que surgiu a primeira, está aparecendo uma futura cavidade, isso nos leva a acreditar que as oscilações acontecem aos pares. Verificamos também que todo o canal transversal do gás estava marcado pela pulverização, confirmando a existência de plasma em toda parte interna do eletrodo.



Figura. 4.16: Eletros em cobre com otimização do tempo do eletrodo D34 a D38 e eletrodo D11 utilizando para medir temperatura.

Como toda a extensão do eletrodo estava preenchida com plasma, no eletrodo D11 alargamos o canal do gás de 2 mm para 3 mm. Esse alargamento deixou mais evidente a pulverização no canal transversal do gás. Confirmando que, além do surgimento das cavidades esféricas, o plasma pode ficar confinado em pontos menores que 2 mm de diâmetro mostrado na Fig. 4.17.

Para verificar a relação do diâmetro do canal do gás com o material da parede do eletrodo, mais três eletrodos foram confeccionados, todos com 3 mm de diâmetro no canal do gás. Essa verificação confirma a concentração de plasma no canal transversal do gás e na intercessão do canal transversal com o canal do gás do eletrodo. É possível observar também que no caso do eletrodo D31, além da cavidade na intercessão em toda a extensão do corpo do eletrodo, são encontradas marcas deixadas pela oscilação do plasma.

De todo os metais que já testados, apenas nos eletrodos de alumínio não foram possíveis produzir filmes finos, pois o óxido de alumínio seria muito forte para ser arrancado utilizando a pulverização da técnica de descarga em cátodo oco, deixando o plasma com muita instabilidade. O eletrodo D40 foi preparado para produzir filmes de várias composições químicas e, entre elas, estava uma peça de alumínio, infelizmente um arco elétrico abriu em cima da peça, fundindo e fechando o canal do eletrodo. O eletrodo D32 teve o seu canal de gás fechado com as oscilações da coluna do plasma, esse foi usado para produzir filmes com coloração de ouro para revestir bijuterias.



Figura. 4.17: Eletrodos com ponta de inox, ferro, titânio e múltiplos metais.

As cavidades esféricas que apareceram em todos os eletrodos, os seus centros estavam equidistantes entre eletrodos. Diante dessa constante, estabelecemos a relação da perda de massa das cavidades esféricas com a posição e tempo de uso na Fig. 4.18, essa relação mostra que a perda da massa na cavidade esférica tende a ficar constante, o mesmo foi observado com a tensão elétrica nos eletrodos.



Figura. 4.18: Gráfico da massa perdida nas cavidades esféricas com relação ao tempo de vida dos eletrodos de cobre.

Esse gráfico indica que, nas primeiras cavidades esféricas, os seus diâmetros são maiores que nas demais cavidades esféricas que surgem dentro do canal do gás. Os primeiros diâmetros se mostram com uma perda maior de massa com relação os outros que aparecem dentro do canal do gás. As demais cavidades esféricas têm seus diâmetros idênticos, como a tensão elétrica é sensível a mudanças da geometria do eletrodo, podemos relacionar a posição das cavidades esféricas com o tempo de uso e tensão constante como está mostrado no gráfico 4.9. O calculo da perda de massa para todas as cavidades esféricas foi através da utilização da equação (4.1), fora utilizadas medidas do raio das cavidades esféricas que surgiram no canal do gás e a medida do raio e altura do canal do gás.

$$m = \pi \left(\frac{4(\operatorname{Re})^3}{3} - R_c^2 h\right) x \rho_{\rm cu}$$
(4.1)

Onde Re é o raio da esfera, R_c é o raio do cilindro e h a altura do canal do gás e ρ_{cu} densidade do cobre.

4.4 Medidas da Temperatura dos Eletrodos e Substrato

De toda configuração de eletrodo usada nesse trabalho, fizemos um levantamento do comportamento da temperatura no corpo do eletrodo, onde foi posicionado um termopar a 5 mm da extremidade da saída do gás no eletrodo. Nessas medidas, levamos em consideração a composição química do eletrodo, potência aplicada e a pressão de trabalho. Uma comparação entre a temperatura do eletrodo e amostra também foi investigada com o objetivo de identificar a influência da temperatura do jato de plasma que sai do eletrodo em direção a

amostra. Todas as medidas foram efetuadas com um termopar de cromel-alumel, com uma distância fixa de 40 mm entre eletrodo e amostra.

A Fig. 4.19 representa a relação da temperatura do eletrodo D1 e o comportamento da temperatura na amostra com uma pressão de trabalho de 2 mbar. Foi observado que o termopar posicionado no centro do porta amostra com a sua ponta tocando na amostra, demonstraram que o aumento da temperatura no eletrodo é proporcional na amostra.



Figura. 4.19: Gráfico do comportamento da temperatura do eletrodo D1 e das amostras.

Como todas as amostras utilizadas neste experimento são de vidro comum com a dimensão de 25 x 25 x 2 mm, não deveria ter modificação no comportamento da temperatura, mais é bem perceptível que a temperatura na amostra foi bem sensível a qualquer modificação no jato de plasma. Fatores como a massa do porta amostra e material de que é feito não foram levados em consideração, pois todas as amostras foram expostas ao mesmo porta amostra. Como a pulverização modifica a geometria do eletrodo, o confinamento da bainha catódica é modificado também, e essa altera a quantidade de espécimes ionizada no cátodo oco diminuindo o número de colisão com as paredes do eletrodo.

O mesmo pode ser observado no eletrodo D2 da Fig. 4.20. Em ambos os casos, o valor da temperatura na amostra sempre vai ser menor do que o valor da temperatura do eletrodo.



Figura 4.20: Gráfico do comportamento da temperatura do eletrodo D2 e das amostras.

Os valores apresentados na temperatura entre os dois eletros D1 e D2 e entre as suas amostras estão relacionadas com a energia na colisão com a parede do eletrodo. Essa energia faz com que a temperatura do eletrodo seja modificada e, conseqüentemente, a temperatura da amostra também.

Problemas diversos impediram a continuação de utilização dos termopares durante todo o processo de revestimento. Diante de tais problemas, foram eleitos os eletrodos D11, D21 e D22, esses eletrodos abrangem as mais variadas geometrias de todas as séries de eletrodos já confeccionas. Para cada eletrodo, uma curva foi levantada da temperatura do eletrodo e da amostra com relação à diferença de potencial aplicada nos eletrodos.

As temperaturas na parede do eletrodo e na amostra foram medidas até o ponto de saturação de suas respectivas temperaturas. Uma faixa de corrente de 0,10 a 0,40 A cobre as várias aplicações, utilizando a descarga de cátodo oco. Nessa faixa de trabalho, o plasma é estável e não corre risco de uma emissão termiônica. Já o termopar da amostra passa por um

tubo que atravessa o porta amostra, deixando o termopar em contato com a amostra. Essa estratégia de posicionar o termopar direto na amostra para todas as medidas evita a influência do porta amostra, deixando a temperatura na dependência do tipo de amostra. Para as curvas da temperatura do par eletrodo e amostra, foram utilizadas amostras de vidro 25 x 25 x 2 mm.

Na Fig. 4.21 ilustramos o posicionamento dos termopares utilizados no eletrodo D11 para aquisição da temperatura no eletrodo (termopar 2) e porta amostra (termopar 1). Esse eletrodo permitiu trabalhar com uma faixa de corrente 0,10 a 0,45 A, sem o surgimento da emissão termiônica em um faixa de pressão de 10^{-3} mbar.



Figura. 4.21: Desenho esquemático do eletrodo D11 com dois termopares.

A Fig. 4.22 mostrada a relação da temperatura do eletrodo e da amostra. No mesmo gráfico, vemos a corrente aplicada e a saturação para cada respectiva corrente. Mesmo o termopar ficando em uma posição, não foi possível perceber alteração na temperatura que indicasse o comportamento da coluna de plasma. Porém, as medidas da temperatura mostraram os limites que podemos trabalhar com a descarga de cátodo oco.



Figura. 4.22: Gráfico da temperatura com o aumento da corrente no eletrodo D11.

Foi observado também que, em correntes superiores a 0,40 A, o jato de plasma que sai do eletrodo pode danificar o filme no substrato, esse mesmo resultado foi comentado na seção 2.3.4.

A Fig. 4.23 ilustra as posições dos termopares em relação ao eletrodo (termopar 2) e o porta amostra (termopar 1) para o caso D21 e D22. A posição do termopar no eletrodo foi posicionada estrategicamente com o objetivo de encontrar a temperatura da coluna de plasma na saída do canal do gás.



Figura. 4.23: Desenho esquemático do eletrodo, porta amostra, amostra e termopares.

A aquisição de dados nos eletrodos D21 e D22 mostrou pontos dispersos que não poderiam ser colocados direto no gráfico, por esse motivo aplicamos o método matemático da binagem, para linearizar a curva e mostrar as barras de erro. Os resultados apontaram o mesmo comportamento crescente da temperatura com a corrente no eletrodo D11.

Partindo do posicionamento dos termopares da Fig. 4.23, obtemos as temperaturas para os eletrodos D21, usado com uma pressão de 8 x 10^{-3} mbar, e D22, usado com uma pressão de 2,5 mbar. Na curva da temperatura com relação à potência para o eletrodo D21, está visível também a faixa de trabalho para filmes de TiN, TiO₂ e a faixa de trabalho atual adotada para o sistema de descarga em cátodo oco com corrente 0,40 A fluxo de 6 sccm e pressão de 8x 10^{-2} mbar, mostrado na Fig. 4.24.

Para essas condições, observamos certa descontinuidade do aumento da corrente com a temperatura no eletrodo D21. Essa descontinuidade é um indicativo da posição da coluna de plasma dentro do canal de gás. Como a coluna de plasma oscila dentro do canal de gás, essa oscilação depende da corrente que ioniza o gás de trabalho. Essa descontinuidade é observada quando a corrente passa para 0,15 A, um aumento abrupto da corrente ocorre nesse ponto.



Figura. 4.24: Gráfico da potência com o aumento da temperatura do eletrodo.

Para o caso do eletrodo D22 não foi observado essa descontinuidade que só aparece em baixa pressão. No entanto, trabalhando com pressão de 2,5 mbar, o plasma fica localizado na cavidade de cátodo oco. Está mostrada também na Fig. 4.25 a faixa de trabalho para filmes de Ti, como todo eletrodo neste trabalho está relacionado a uma aplicação, esse eletrodo também foi utilizado para produzir filmes de titânio.



Figura. 4.25: Gráfico da potência com o aumento da temperatura do eletrodo.

Com a mesma abordagem adotada para medir a temperatura do par eletrodo e amostra, passamos a otimização da temperatura das seguintes substratos: vidro, silício, alumina, inox 316, inox 420 e aço M2 como esta mostrado na tabela 4.7. Dentro dessas faixas de trabalho foram produzidos diversos trabalhos acadêmicos utilizando os eletrodos da tabela 4.1.

As temperaturas relacionadas na tabela abaixo mostraram que a temperatura do substrato não depende só da temperatura que sai no jato do eletrodo, mas das propriedades térmicas das amostras.

Tipo de amostra Corrente Dimensões Temperatura Temperatura Eletrodo (^{0}C) Amostra (⁰C) (A) (mm)Vidro 0,40 25 x 25 x 2 782 180 Vidro com suporte 0.40 25 x25 x 2 782 56 Alumina 0,40 15 x 2 782 118

25 x 25 x 1

25 x 25 x 1

5 x 5 x 0.5

5 x 5 x 0,5

15 x 2

782

782

618

782

782

184

154

62

144 128

0,40

0,40

0.30

0,40

0,40

Tabela 4.7: Temperatur	a de saturação	o dos eletrodos e	e amostras realiz	ados com fluxo de	e 6	
sccm e pressão de 8×10^{-2} mbar.						
Tina da amastra	Comanto	Dimonoãos	Tommonotumo	Tommonotumo		

Entre as temperaturas que foram medidas, a de inox 420 mostrou ser a mais alta. Comparando ao inox 316, essa diferença pode ser atribuída à composição química de cada uma. Observamos também que nas amostras de vidro, quando a temperatura atinge 92ºC, os filmes de titânio e inox que foram produzidos nessas amostras trincaram. Para evitar esse tipo de problemas, um suporte de alumínio foi colocado entre a amostra e porta amostra, a dissipação de calor fez com que a temperatura da amostra diminuísse para 56^oC. Essa solução evitou o stress nos filmes de titânio e inox.

4.5 Escoamento do Gás Dentro do Canal do Eletrodo

Inox 420

Inox 316

Silício

Silício

Aço M2

As principais características do escoamento dentro do canal do gás no eletrodo são: o comportamento da distribuição da pressão em toda a extensão do canal, a relação da pressão com a temperatura, a distribuição da temperatura e densidade do gás na direção transversal do canal do gás (direção z), e a distribuição da densidade de velocidade das moléculas do gás mostradas na Fig. 4.26.

Calculando o número de Knudsen na pressão de trabalho de 8×10^{-2} mbar para todos os diâmetros do canal do gás em todos os eletrodos, encontramos um valor de $N_K \approx 0.8$, valor que indica que o escoamento dentro do canal do gás é molecular. Por ser um escoamento molecular, as partículas podem restringir a passagem do gás.



Figura. 4.26: Representação das principais características do escoamento do gás em um eletrodo.

Para todas as geometrias de eletrodos das séries 1, 2 e 3, calculamos utilizando as equações (2.18) a (2.24), o comportamento da pressão dentro da cavidade cátodo oco e canal do gás com relação ao seu comprimento, na pressão de trabalho do gás em 6 sccm e temperatura ambiente. Na Fig. 4.27 estão os resultados do comprimento pela pressão com relação ao uso dos eletrodos D11 e D21. No caso do eletrodo D21, a abertura do cátodo oco

mostrou uma descontinuidade na pressão localizada no início do comprimento do eletrodo. Essa descontinuidade está relacionada à mudança de diâmetro entre o cátodo oco e canal do gás. Como o diâmetro do canal do gás era de 1,5 mm, a sua pressão foi bem maior comparada com o eletrodo que tem diâmetro 3,0 mm, ou seja, por ter um diâmetro interno maior, a pressão tende ser mais bem distribuída no canal do gás.



Figura. 4.27: Relação da pressão com o comprimento dos eletrodos D21 e D11.

Esses resultados mostram que eletrodos com o diâmetro de 3 mm no canal do gás, a pressão dentro do canal é bem menor que os eletrodos que têm canal com 1 mm, e que a cavidade de cátodo oco influencia no início da pressão do canal do gás, é observado que a pressão aumenta durante o comprimento do canal do cátodo oco. Foram observados também que os eletrodos que foram confeccionados com o diâmetro de 1,0 mm no canal do gás, em sua maioria, esse foi obstruído com o próprio material das paredes do eletrodo. Como a pressão influencia no movimento oscilatório no nó de uma oscilação e outra não tinha espaço suficiente para as partículas passarem deixando o canal obstruído.

Para evitar o problema de que o canal do gás venha a ser obstruído, trabalhamos com eletrodos que tiveram o diâmetro do canal do gás entre 1,5 a 3,0 mm. Calculamos a variação

da pressão no canal do gás em função do seu diâmetro e corrente aplicada no eletrodo como está mostrado na Fig. 4.28. Como já era esperada, a pressão é alta comparada a eletrodos com diâmetro de 3,0 mm. Foi observado também que os eletrodos com diâmetro de 3,0 mm apresentaram temperaturas menores comparados com os eletrodos de diâmetro menor. Esse comportamento está relacionado com a taxa de pulverização em cada oscilação dentro do canal do gás.



Figura. 4.28: Relação da pressão com o comprimento do eletrodo das séries 1, 2 e 3.

Com o objetivo de investigar o comportamento da pressão com relação à temperatura, foram escolhidos os eletrodos com diâmetro do canal do gás de 1,5 e 3,0 mm. Para os dois eletrodos, comparamos os valores medidos da temperatura com relação à corrente e construímos os gráficos da pressão com relação ao fluxo de gás pelas equações (2.22) a (2.24). Na Fig. 4.29 mostramos o comportamento da pressão com o aumento da temperatura representada pela corrente, esse aumento da pressão é decorrente do grau de agitação das moléculas do gás dentro do canal do gás.



Figura. 4.29: Variação da pressão com a da temperatura para os eletrodos com diâmetro do canal do gás de 1,5 mm.

Durante o aumento proporcional da pressão com a temperatura, uma descontinuidade foi observada, essa variação está diretamente relacionada com a mudança abrupta da temperatura na parede do eletrodo, causada pelo surgimento da oscilação que aumenta consideravelmente a taxa de pulverização. Esse fenômeno não é observado para eletrodos com diâmetro de 3 mm, como está mostrado na Fig. 4.30. Para esses eletrodos, a sua temperatura na parede é menor e não apresenta mudanças abruptas, mesmo com as moléculas do gás aumentando o grau de agitação e com a existência de cavidades esféricas.



Figura. 4.30: Aumento da pressão com o aumento da temperatura nos eletrodos de 3 mm de diâmetro no canal do gás.

Tanto a distribuição da temperatura e a densidade do gás na forma reduzida ao longo do raio do canal do gás, indicam que ambas são funções que variam rapidamente na abscissa. Calculando a temperatura reduzida para os diâmetros do canal do gás de 1, 1.5, 2 e 3 mm, foi observado que no caso dos eletrodos de 1,0 e 1,5 mm, apresentam temperatura transversal (direção z) inferior aos eletrodos com diâmetro de 1, 2 e 3 mm. Isso também foi discutido por (C. M. FERRIRA et al 1977; R. V. KENNEDY, 2000), esses autores mostraram que a densidade do gás influencia na temperatura transversa. Em nosso caso, o eletrodo de 1,5 mm apresentou uma temperatura bem diferenciada com relação aos eletrodos com diâmetro de 2 e 3 mm como está mostrado na Fig. 4.31.



Figura. 4.31: Distribuição da temperatura na direção Z dos eletrodos.

A velocidade máxima com que as moléculas passam no canal do gás está atrelada com a pressão e temperatura, livre caminho médio e a densidade de molécula por volume. Como o gás de trabalho de todos os eletrodos foi o argônio, calculamos a velocidade com o aumento da temperatura até a corrente de trabalho. Foi observado que a corrente de trabalho apresenta a menor velocidade comparada às outras correntes, isto acontece porque a pressão aumenta com a temperatura e o livre caminho médio diminui. Diminuindo o livre caminho médio, a energia na colisão não foi suficiente para abrir as cavidades esféricas nos eletrodos D31, D33 e D41 como está mostrado na Fig. 4.32.



Figura. 4.32: Distribuição da velocidade das moléculas de argônio.

Partindo-se dos resultados do cálculo da velocidade do gás versus a densidade de propabilidade, calculamos a freqüência de colisão e a energia cinética, os dois casos dependem do aumento da temperatura. Na Fig. 4.33 está representada a curva da freqüência e energia por molécula, a energia encontrada para os parâmetros fixos foi E > 1 keV, com essa energia a taxa de pulverização pode ser calculada pela equação 2.3 da seção (2.2.2).



Figura 4.33. Freqüência de colisão e energia cinética molecular com o aumento da temperatura.

A Fig. 4.34 mostra a fotografia do jato de plasma na saída do eletrodo para corrente, igual a 0,10 A, igual a 0,40 A e maior que 0,40 A. Como a temperatura aumenta a pressão interna do eletrodo e diminui o livre caminho médio, foi observada a relação da corrente com o comprimento e encontramos os seguintes valores: para corrente igual a 0,10 A fio de 45 cm de comprimento, para corrente igual a 0,40 A foi de 3 cm e para corrente maior que 0,40 A foi de 10 cm. Essa relação foi discutida também na seção (2.3.4) com relação ao seu formato parabolóide da lei de Poiseuille e comprimento, ambos os casos influenciam na formação do filme fino. Por esses motivos, o porta amostra foi posicionado a 4 cm dos eletrodos e uma corrente máxima de trabalho de 0,40 A.



Figura. 4.34: Imagem do jato de plasma para corrente I = 10 A, I = 0,40 A e I > 0,40 A.

4.7 Evolução da Espessura dos Filmes em Função do Tempo de Deposição

Um acompanhamento da espessura dos filmes produzidos pelos eletrodos D3, D5, D6, D9, D10 e D20 com corrente fixa de 0,40 A, mostraram que a espessura do filme está relacionada com a curva do tempo de vida do eletrodo pela tensão elétrica. Todas as amostras utilizadas nos seis eletrodos citados acima foram de vidro comum, e o tempo de exposição das amostras produzidas com relação ao eletrodo foi: eletrodos D3 a D6 com 60 minutos, eletrodo D9 com 315 minutos, eletrodo D10 com 120 minutos e eletrodo D20 com tempos de 120, 60 e 90 minutos.

A espessura dos filmes produzidos nos eletrodos D3, D5 e D6 e a curva da tensão elétrica se sobrepõe como sendo uma única curva em relação a tempo de uso, como está mostrada na Fig. 4.35. Mesmo que não apareçam as cavidades esféricas a tensão muda, com a mudança da geometria levando a alteração no revestimento entre um filme e outro.



Figura. 4.35: Comportamento da espessura do filme nos eletrodos D3 a D6 com relação ao tempo de vida do eletrodo e a tensão elétrica.

Com relação ao eletrodo D9, a curva do tempo de vida do eletrodo pela tensão elétrica mostrou o mesmo comportamento dos eletrodos D3, D5 e D6. A curva das espessuras dos

filmes tem o mesmo comportamento do tempo de vida com a tensão elétrica, mostrado na Fig. 4.36. Esse comportamento depende das cavidades esféricas formadas no canal do gás do eletrodo como já foi mostrado, além das cavidades serem irregulares, parte da pulverização adere-se nas paredes do canal do eletrodo.



Figura. 4.36: Comportamento da espessura do filme de cobre no eletrodo D9 com relação ao tempo de uso do eletrodo e a tensão elétrica.

Foi observado também que amostras com tempo de revestimento menor que 315 minutos, facilitam a visualização da curva da espessura do filme com relação à tensão elétrica, em tempos menores é possível acompanhar a evolução das cavidades esféricas.

Para o eletrodo D10 foram medidas as espessuras dos filmes no centro da amostra e nas bordas. No centro, o comportamento das espessuras obedeceu ao comportamento da curva do tempo de vida do eletrodo com a tensão elétrica, já as medidas da espessura nas bordas apresentaram os valores menores das que foram mediadas no centro, com uma linearidade nos valores medidos como está demonstrado na Fig. 4.37.



Figura. 4.37: Comportamento da espessura do filme no eletrodo D10 com relação ao tempo de uso do eletrodo e a tensão elétrica.

Em todas as amostras, o jato de plasma ficou posicionado no centro da amostra, nesse ponto pode ser observado sobre o vidro um filme em forma circular de 22 mm de diâmetro, sendo que num círculo de 16 mm de diâmetro está um filme mais denso para todas as amostras.

O eletrodo D20 não apresentou cavidades esféricas no tempo que foi estabelecido, mais o comportamento do tempo de vida que o eletrodo teve com relação à tensão elétrica mostrou que a espessura do filme acompanha o comportamento da tensão com o tempo de vida do eletrodo. Mesmo propositadamente trabalhando com tempos diferentes na exposição da amostra, o comportamento permanece o mesmo mostrado na Fig. 4.38.



Figura. 4.38: Curva da tensão com a espessura do filme do eletrodo D20.

Para as demais amostras, as suas espessuras por filme foram colocas na tabela 4.8 com o respectivo tempo de exposição ao jato de plasma. Em todas as amostras dessa tabela as suas espessuras foram medidas utilizando-se um calowear (VICENTE BERNAVIDES et al, 2004).

exposição.						
Eletrodo	Espessura do filme na amostra [µm]			Tempo de		
					Exposição (min)	
D7	1,192	1,381	1,542	1,732	315	
D29	1,166	1,232	1,123	1,265	120	
D31	1,324	1,446	1,450	1,454	315	
D32	1,326	1,348	1,386	1,748	315	
D33	1,098	1,101	1,083	1,085	315	

Tabela. 4.8 Espessuras das amostras produzidas para cada eletrodo com o tempo de exposição.

4.7 Taxa de Deposição

De um modo geral, os eletrodos D3, D5 e D6 tiveram maior taxa de deposição, com relação aos eletrodos D10, D18 e D20 que foram utilizados com pressão de 10^{-2} mbar. Isso acontece porque a estrutura dos filmes que foram depositados com pressão de 2.7 a 3.5 mbar

tem estrutura colunar, enquanto que nos demais que foram depositados com pressão de 10^{-2} mbar é bem compacta. Todas as deposições foram com ângulo de incidência de 90^{0} em substrato de vidro comum e aço M2 para as micrografias, os tempos de exposição para os eletrodos D3, D5, D6, D18 e D20, foram de 60 minutos, para o eletrodo D10 foi de 120 minutos.

A Fig. 4.39 ilustra uma micrografia da seção transversal do substrato de vidro com filme de cobre, correspondente ao filme depositado pelo eletrodo D3. Essa microestrutura é semelhante para os demais filmes produzidos por esse eletrodo.



Figura. 4.39: Filme de cobre substrato de vidro do eletrodo D3 com pressão 2.7 mbar e temperatura no substrato de 40° C.

Sabe-se que o processo de crescimento dos filmes é controlado por parâmetros importantes como a rugosidade do substrato, temperatura do substrato durante a deposição, taxa de deposição, ângulo de incidência do fluxo de evaporação e pressão de trabalho. Na Fig.

4.40 e 4.41 são apresentadas duas amostras (**A**) e (**B**). Com relação à amostra (**A**) tem-se o controle de parâmetros como a temperatura do substrato que foi de 46^{0} C, taxa de deposição calculada de 5.15 x $10^{-2} \mu$ m/min e pressão que foi de 2.7 mbar. Esses parâmetros resultaram em um filme que pode ser classificado dentro do modelo estrutural de zona proposto por Thorton, tendo se verificado que eles se enquadram na zona dois e que apresentam grãos colunares, com superfície altamente faceada.



Figura. 4.40: **A** - Filme de cobre em vidro ilustrando uma estrutura com crescimento colunar, do eletrodo D3 com pressão 2,7 mbar e temperatura de substrato de 46° C.

Na amostra (**B**) controla-se a temperatura do substrato em 60^{0} C, tendo calculado uma taxa de deposição de 5.6 x 10^{-2} µm/min e uma pressão de 3.1 mbar. Esses parâmetros resultaram em filmes com as mesmas características, que aconteceram como na deposição que foi feita em substrato de vidro comum.



Figura. 4.41: **B** - Filmes de cobre em vidro ilustrando uma estrutura com crescimento colunar, do eletrodo D5 com pressão 3,1 mbar e temperatura no substrato de 60° C.

As micrografias das Fig. 4.42 e Fig. 4.43 são correspondentes aos filmes depositados do eletrodo D10. A amostra da Fig. 4.42 teve o controle dos parâmetros como à temperatura do substrato que foi de 180° C, uma taxa de deposição de $1.03 \times 10^{-2} \mu$ m/min. Esses parâmetros também levaram a produção de filmes com as mesmas características encontradas no filme do eletrodo D3 para a mesma classificação do filme proposto por Thorton, ou seja, zona três representada na Fig. 2.10 que possuem grãos grandes devido à recristalização com maior isotropia e com formas cristalinas eqüiaxiais.



Figura. 4.42: Filme de cobre em vidro com estrutura compacta do eletrodo D10 com uma temperatura no substrato de 180° C.

A amostra da Fig. 4.43 também teve o seu controle no parâmetro de deposição como uma temperatura no substrato de 180° C, uma taxa de deposição de $0.93 \times 10^{-2} \mu$ m/min. Esses parâmetros também levam para a mesma classificação do filme proposto por Thorton.



Figura. 4.43: Filme de cobre em vidro com estrutura compacta do eletrodo D10.

Na micrografia do filme de titânio, Fig. 4.44, produzido do eletrodo D18, mostra-se um filme com estrutura de grãos grandes proposto por Thorton. Esse filme de titânio teve seus parâmetros controlados com uma temperatura do substrato de 180° C, taxa de deposição de 2,16 x 10^{-2} µm/min. Essa micrografia tem as mesmas características para todos os outros filmes produzidos por esse eletrodo.



Figura. 4.44: Filme de titânio sobre substrato de vidro do eletrodo D18.

Semelhanças foram encontradas nos filmes de titânio do eletrodo D20. Na micrografia da Fig. 4.45, os parâmetros do filme de titânio foram depositados com uma temperatura no substrato de 180° C, taxa de deposição de 2,06 x 10^{-2} µm/min. Mesmo esse eletrodo apresentando uma erosão grande no canal do gás, uma análise química na coluna do filme apresentou percentual de ferro pouco comparados com o titânio.



Figura. 4.45: Filme de titânio em vidro com estrutura compacta do eletrodo D20.

Na micrografia do filme de TiN em substrato de aço M2, Fig. 4.46, produzido pelo eletrodo D28, estão presente as medidas da espessura do filme e da nitretação do aço M2, respectivamente com uma temperatura no substrato de 128° C e uma taxa de deposição de $4,3x10^{-2} \mu$ m/min. As condições de nitretação foram com pressão de trabalho de 2 mbar, gás de trabalho com mistura de $16H_2 + 4N_2$, fluxo de 20 sccm, corrente de 0,20 A e tensão de 812 V.



Figura. 4.46: Filme de TiN em substrato de aço M2.

Na Fig. 4.47 (A) mostra uma micrografia do perfil da microdureza no aço M2 com impressões em vickers na superfície nitretada, que evidencia um aumento da dureza quando se aproxima da superfície onde o filme de TiN foi depositado. Esse aumento ocorre pela
penetração do nitrogênio na matriz do aço M2. A micrografia (**B**) mostra a fratura de uma impressão no filme de TiN com uma carga de 900 g, essa foi a carga máxima que o filme de TiN suportou.



Figura. 4.47: (A) perfil da impressão no aço M2 e (B) Impressão do filme de TiN.

4.8. Difração de Raios-x

Para todos os substratos utilizados nas deposições dos filmes foram feitas caracterizações das fases presentes no substrato e filme depositado. Todos os substratos foram analisados com ângulo de incidência de 5^0 e Bragg-bretano com uma varredura 20 de 30^0 a 80^0 , os substratos utilizados fora de vidro, silício, aço M2, aço austenítico 304 e aço martensítico 420.

Não apresentaremos o espectro de difração de raios x no vidro, porque o mesmo tem estrutura amorfa e nem um pico característico nessa faixa de varredura foi identificado. Na Fig. 4.48 e Fig. 4.49 apresentam-se os picos referentes ao substrato de silício, a 69,25⁰ na análise Bragg-bretano que foi identificado melhor na Fig. 4.49, mostrando a diferença de dois picos bem próximos.



Figura. 4.48: Identificação das fases presentes na amostra de silício.



Figura. 4.49: Identificação do pico em 69,25⁰ na amostra de silício.

A Fig. 4.50 e Fig. 4.51 apresentada a identificação dos picos referentes ao substrato de aço M2, 304 e 420. O aço 304 possui uma matriz austenítico apresentando os picos do Fe- γ , enquanto que os demais aços possuem uma matriz ferrítica ou martensítica-revenida, com picos do Fe α , os aços M2 apresentam diversos picos de carbonetos presentes na matriz. Devemos ressaltar que a diferença de dureza, nesse mesmo aço, está no fato de que a 850 HV apresenta os picos de ferro mais largos e levemente deslocados para a esquerda em função da distorção do reticulado causado pelo tratamento térmico (martensita revenida).



Figura. 4.50: Difatrogramas nas amostras de aço M2, 304 e 420.



Figura. 4.51: Difratogramas nas amostras de aço M2, 304 e 420.

Na Fig. 4.52 são mostrados os espectros obtidos por difração de raios x com incidência rasante da superfície do filme depositado pelos cátodos D1 e D2. Os picos verificados são relativos à fase Cu₂O. Uma vez que as condições do ângulo de incidência são as mesmas para

as amostras, a intensidade difratada de cada fase deve ser proporcional a sua espessura. Ou seja, quanto maior for a espessura do filme de Cu_2O maior será a intensidade do pico difratado, que é dado pela equação de (ALVES Jr. et al, 1995):

$$I_D^{Cu} = I_{Cu} \frac{\Delta x}{x} \tag{4.2}$$

Onde I_D^{Cu} é a intensidade do feixe difratado, I_{Cu} é a intensidade do feixe incidente se apenas uma fase existisse no caminho do feixe e $\Delta x/x$ é a razão entre a espessura do filme e a profundidade de penetração do feixe.

Verifica-se que a intensidade do pico difratado, principalmente o pico mais intenso que ocorre em 2 θ igual a 36,5⁰, é maior para os filmes com maior espessura, com exceção apenas do filme produzido pelo cátodo D1 e com 2,8 µm de espessura. Verificando-se as condições do feixe emitido, percebeu-se que, para esse caso, a diferença de potencial do tubo era de 30 kV, enquanto nos demais era 40 kV. Fazendo um gráfico da intensidade dos picos em função da espessura do respectivo filme, obtém-se uma reta, como mostrado na Fig. 4.53. Essa observação reforça os valores determinados experimentalmente por microscopia eletrônica.



Figura. 4.52: Difratograma de raios x dos filmes dos eletrodos D1 e D2 correspondente à fase Cu_2O .



Figura. 4.53: Difração de raios-x do eletrodo D1 e ângulo de incidência de e 5⁰ em relação às espessuras dos filmes.

Foram analisados também filmes de cobre em substrato de vidro, silício e na ponta do eletrodo D10. Esses filmes tiveram os seus parâmetros controlados como tempo de exposição

ao jato de plasma de 120 minutos fluxo de gás de 6 sccm de argônio, apresentando fases de Cu e CuO, como mostrado na Fig. 4.54.



Figura. 4.54: Filmes de cobre do eletrodo D10 depositado em substrato de vidro.

O filme (**A**) foi depositado com um tempo de vida do eletrodo de 690 minutos e o filme (**B**) com 2.265 minutos, a diferença do tempo de vida do eletrodo com relação ao filme depositado pode ser observada nos picos do ângulo de varredura de Bragg-bretano.

Na Fig. 4.55, o filme de cobre foi depositado em substrato de silício, apenas com no ângulo de varredura de Bragg-bretano foi possível encontrar o pico do substrato de silício, mesmo os filmes sendo bem compactos não foi possível encobrir o pico de Si (400). Com relação a análise na ponta do eletrodo, os picos de Cu foram os mesmos das amostra (**A**), (**B**) e silício com exceção a presença do pico CuO. Esses resultados mostram que filmes que foram depositados com pressão na faixa de 10^{-2} mbar apresentam menos oxidação e um átomo de cobre.



Figura. 4.55: Filme de cobre em substrato de silício e analise na ponta do eletrodo D10.

Os filmes de titânio que foram depositados em substrato de vidro apresentaram os mesmos picos da análise de raios x na ponta do eletrodo D23. No mesmo eletrodo foi investigada a influência da pressão com relação ao catodo oco, para isso fixamos a corrente em 0,40 A uma distância entre eletrodo e porta amostra em 20 mm. Na Fig. 4.56 (**A**) foi utilizado um fluxo de 6 sccm de argônio passando pelo eletrodo e 1 sccm no reator, com uma pressão de 10^{-2} mbar. Na Fig. 4.56 (**B**) foi utilizado um fluxo de 138 sccm de argônio passando pelo eletrodo e 2,5 mbar.



Figura. 4.56: Filme de titânio em substrato de vidro e raios x na ponta do eletrodo D23.

Os filmes que foram depositados com pressão 10^{-2} mbar (A) encontrou-se fase de níquel titânio NiTi. A presença de níquel é um indicativo da presença de plasma dentro do canal do eletrodo que era de inox. Já os filmes que foram depositados com pressão de 2,5 mbar, foram encontradas as fases de TiO e Cr. Como era esperado, nessa pressão, os filmes sempre oxidam, a presença do cromo é uma conseqüência da coluna de plasma dentro do canal do gás e da temperatura no eletrodo que, em geral, é menor nessa pressão do que na pressão de 10^{-2} mbar.

Os filmes de nitreto de titânio do eletrodo D28 foram depositados em substrato de aço 420, 304, M2 e vidro. Os filmes do substrato 304 tiveram um tempo de exposição ao jato de plasma de 120 min. Nesse substrato foi identificada uma fase de TiN em ângulo de varredura de 5^o e Bragg-bretano, como mostrado na Fig. 4.57. No substrato de aço 420, os filmes foram depositados em tempos de 120 e 60 min com fluxo de 6°sccm de argônio e 0,1°sccm de N₂. Foi observado a fase de TiN nos dois tempos de exposição ao jato de plasma e uma fase de α TiN no tempo de 120 min, essa fase surge com o aumento da temperatura no filme que está sendo depositado, como foi visto no capítulo 3 e por (RHANDER VIANA et al, 2003).



Figura. 4.57: Filmes de TiN em substrato de aço 304 e 420.com fluxo de 6 sccm de argônio e 0,1 sccm de nitrogênio.

Utilizando o substrato de aço 420, foram depositados filmes de TiN. Esse substrato teve um tempo de exposição ao jato de plasma de 60 min, nessa deposição foi utilizado um fluxo de 6 sccm de argônio e 1 sccm de nitrogênio, como ilustrado na Fig. 4.58. Nessas condições foram encontradas apenas fase de TiN no substrato, o mesmo aplicamos no substrato de vidro e o resultado mostrou a presença de fase de TiN e apenas uma fase de Ti. Essas mostraram um filme considerado de boa qualidade em aplicações metalúrgicas.



Figura. 4.58: Filmes de TiN em substrato de aço 420 e vidro.com fluxo de 6 sccm de argônio e 1 sccm de nitrogênio.

Em pesquisas anteriores, filmes de TiN foram depositados em substrato de aço M2, com dureza de 850 HV. Com o objetivo de melhorar a interfase entre filme e substrato, os substratos foram nitretadas por 3h a uma temperatura de 450° C, pressão de 2 mbar, corrente de 0,20 A e tensão de 812 V pelo método convencional (PERILLO, 1998). Após a nitretação, a sua dureza passou para 1.900 HV, em seguida esses substratos foram revestidas com TiN durante 3, 4 e 5h com um fluxo de 6 sccm de argônio e 0,6 sccm de nitrogênio e corrente de 0,40 A, chegando a uma dureza média de 2.100 HV. Na Fig. 4.59 mostra-se difratograma de raios x de três filmes depositados em aço M2 com as suas respectivas espessuras, a

identificação das fases presentes foram com um ângulo de varredura de 5^0 , as fases presentes fora de TiN e Fe₃N na fase TiN um certo deslocamento foi observado.



Figura. 4.59: Filmes de TiN em substrato de aço M2.

Filme de nitreto de titânio em matriz amorfa de silício foi depositado a partir da mistura dos pós de titânio e silício, como mostrado na Fig. 3.21. Utilizamos uma mistura de 60 % de titânio e 40 % de silício nas mesmas condições que foram depositadas os filmes de TiN, com exceção no tempo de exposição da amostra que foi de 180 min. Na Fig. 4.60 foram identificadas as fases presentes na amostra de aço M2 de TiN e Si₂Ti. Com ângulo de varredura de 2^0 ângulo superior a esse, não foi possível identificar as fases presentes. Esse resultado mostra que a técnica de descarga em cátodo oco é possível para produzir filmes a partir de mistura de pó.



Figura. 4.60: Filme da mistura de titânio e silício.

Os filmes de ferro do eletrodo D40 que foram depositados em substrato de vidro com um fluxo de 6 sccm de argônio no intervalo de tempo de 60 a 180 min, apresentaram as mesmas fases dos raios-x na ponta do eletrodo Fe α Fig. 4.61. É possível observar também que o pico de Fe α aumenta com o tempo de exposição do filme.



Figura. 4.61: Filmes de ferro do eletrodo D40 em substrato de vidro.

Os filmes do eletrodo D39 em substrato de silício foram caracterizados com ângulo de varredura de 5^{0} , as fases presentes de Fe α e Mn₃O₄ proveniente do aço inox, apresentaram picos semelhantes ao aço 420 com um ligeiro deslocamento. Observamos, ainda, que a fase Fe α diminui com o tempo de exposição, enquanto a fase Mn₃O₄ aumenta com o tempo de exposição, Fig. 4.62. Esse tipo de comportamento durante o crescimento do filme gera tensões residuais de contração ou tração entre filme e substrato, fazendo com que se solte do substrato.



Figura. 4.62: Filmes de inox do eletrodo D39 em substrato de silício.

Tanto os filmes de ferro como os filmes de inox, apresentaram propriedades ferro magnéticos de metais mole. As curvas de histerese não serão apresentadas por que não foi possível filtrar os ruídos que apareceram nas curvas.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Além da simplicidade e baixo custo do presente sistema de deposição, é possível a obtenção de filmes com alta taxa de deposição, estruturas culunares, compactas e filmes a partir da mistura de pó. Entretanto, maiores estudos são necessários para garantir reprodutibilidade na mudança dos parâmetros de processo com o surgimento das cavidades esféricas. Para as condições aqui estudadas podemos concluir que:

Foram observados filmes formados sobre o substrato de vidro, silício, aço M2, 420 e 304
com 75 mm de diâmetro e um filme mais denso com diâmetro de 16 mm, essas dimensões
limitam a área de trabalho e dimensões da amostra que deve ser tratada;

2. Foi possível depositar filmes de cobre com pressão entre 2 a 10^{-2} mbar, filmes de titânio, nitreto de titânio, ferro, inox, bronze-TM23 e nitreto de titânio em matriz amorfa de silício com pressão de 10^{-2} mbar. Nessa pressão de trabalho, a energia dos íons é maior na colisão do alvo, facilitando a pulverização de metais que têm energia de ligação atômica forte e metais refratários;

3. Filmes que foram depositados com pressão 10^{-2} mbar não apresentam óxidos na composição química do filme, apresentaram uma espessura média de 1 µm. Foi comprovado que a taxa de deposição está na dependência do material do alvo, assim como o substrato também está na dependência do tipo de filme que vai ser depositado. Nem todo filme fino tem afinidade com o substrato, entre elas temos as ligações químicas e físicas. Nas ligações químicas, estão relacionados com a limpeza utilizando agentes químicos ou por reações químicas entre o filme e substrato, já nas ligações físicas, o substrato é preparado propositalmente para receber a deposição do filme, de maneira que o filme fica ancorado no substrato;

4. A coluna de plasma oscila aos pares na saída do canal do gás e continua no sentido contrário ao fluxo de gás. De todos os eletrodos que foram abertos, a presença das cavidades esféricas começou a aparecer na saída do canal do gás e se propagou para dentro do canal do gás, parando apenas porque era necessário abrir e verificar a progressão das cavidades esféricas com o tempo de uso ou por abrirem as cavidades esféricas em seus diâmetros. Com os parâmetros de trabalho adotados nesse trabalho, não foi suficiente para continuar com uma coluna de plasma no canal do gás. É possível notar que todos que pararam com o tempo de uso e os que foram abertos apresentaram uma camada escura de óxido em todas as cavidades esféricas formadas no eletrodo;

5. Trabalhando com pressão baixa, o canal do eletrodo já é o próprio cátodo oco. Nos eletrodos que foram utilizados com pressão de 1 mbar não encontramos as cavidades esféricas, já os trabalhados com pressão em 10^{-2} mbar apresentam cavidades esféricas e nas aberturas de cátodo oco foram encontrados materiais depositados em suas paredes provenientes do surgimento das cavidades esféricas no canal do gás. Para esse tipo de pressão, os filmes depositados foram devido às formações das cavidades esféricas que surgiram ao longo do canal do gás;

6. A coluna de plasma mostrou ser sensível a gás reativo do tipo nitrogênio e oxigênio, esses dois gases passando no canal do gás influenciaram na instabilidade do plasma e nada foi possível depositar com o gás passando no eletrodo. No caso do nitrogênio, a tensão aplicada no eletrodo aumentou de maneira que não foi possível manter o plasma ativo no eletrodo. Com muita insistência e utilizando somente argônio, foi possível reutilizar por pouco tempo a sua temperatura no canal do gás o suficiente para nitretar o nitrogênio nas paredes de titânio desse eletrodo. As paredes do eletrodo sofrem nitretação ou oxidação, o que dificulta a estabilidade da coluna de plasma no canal do eletrodo e, conseqüentemente, o seu tempo de uso fica limitado a essas condições.

7. As relações entre tempo de uso do eletrodo versus tensão elétrica ou tempo de uso versus espessura do filme estão atreladas ao surgimento das cavidades esféricas. O diâmetro das primeiras cavidades esféricas surgidas na saída do eletrodo são maiores do que as demais que surgem durante o canal do gás. As que surgem no canal do gás têm diâmetro igual, isso é mostrado na curva da tensão versos tempo de uso. Já as espessuras dos filmes depositados têm as mesmas características da curva da tensão versus tempo de uso. Quando a tensão é máxima, a espessura também é máxima e quando a tensão é mínima, a espessura é mínima. A taxa de deposição fica na dependência do surgimento das cavidades esféricas;

8. A intensidade difratada de cada fase Cu₂O foi proporcional a espessura do filme depositado com pressão maior que 1 mbar, para filmes mais espessos maior foi a intensidade do pico difratado. Já as fases presentes na ponta do eletrodo foram as mesmas nos filmes depositados com pressão de 10^{-2} mbar. Em todos os filmes depositados, as fases apresentadas pela difração de raios-x mostraram ser a mesma do alvo. Isso mostra a eficiência da pulverização do alvo em um processo puramente físico (PVD) sem influência de reações químicas ou contaminação durante o processo de deposição;

9. Nos eletrodos que tiveram diâmetro do canal do gás menor que 1,5 mm, a coluna de plasma fechou o canal de gás, o que acarretou um tempo de uso menor entre os eletrodos que tiveram um diâmetro maior que 1,5 mm de diâmetro, já os eletrodos de cobre que tinham o diâmetro do canal do gás igual a 3 mm apresentam as cavidades esféricas no canal do gás e na parte mais interna do eletrodo. O mesmo não foi encontrado nos eletrodos de aço inox, somente o aparecimento de uma cavidade esférica na parte mais profunda do canal do gás. Tentar ter pulverização no canal do gás de maneira uniforme sem a presença das cavidades esféricas com o aumento do diâmetro do canal do gás não foi possível;

10. A coluna de plasma pode ficar oscilando em um ponto dentro do canal do eletrodo como uma esfera de plasma, eletrodos que tiveram o seu canal de gás substituído por um canal de vidro mostraram marcas esféricas em um ponto do canal, preferencialmente na saída do gás. Os eletrodos que tiveram, além do canal do gás substituído por vidro, uma janela aberta lateralmente no corpo do eletrodo mostraram visualmente a presença do plasma em todo o canal do gás. Em parte do canal do gás, quando estava trabalhando com pressão maior que 1 mbar, só foi possível ver plasma na saída do gás e na cavidade de cátodo oco;

11. A pressão interna no canal do gás aumenta proporcionalmente com o aumento da corrente aplicada no eletrodo, correntes maiores que 0,4 A mostraram instabilidades no plasma e uma temperatura muito elevada a tal ponto que a emissão termiônica extinguia o plasma ou obstruía o canal do gás com diâmetro de 2 mm. Correntes menores que 0,4 A não foram aplicadas nesse trabalho, pois se desejava um processo rápido e eficiente, assim escolhemos a corrente de 0,4 A para serem depositados os filmes por descarga de cátodo oco;

12. A distância entre eletrodo e substrato influencia no filme depositado, filmes que foram depositados com distância entre substrato e eletrodo menores que 40 mm ficaram estressados e se destacaram do substrato ou o filme depositado foi arrancado com o próprio jato do eletrodo. Já os filmes que foram depositados com a distância entre o eletrodo e substrato maiores que 40 mm, a área de deposição ficou menor. Medidas na espessura dos filmes depositados com a distância maior que 40 mm mostraram espessuras menores com relação aos filmes que foram depositados em 40 mm em tempos iguais;

13. A blindagem é eficiente e necessária para evitar danos entre o eletrodo e porta eletrodo. A janela que foi aberta na blindagem e no eletrodo mostrou que não se forma plasma entre toda a blindagem e o corpo do eletrodo. Posicionando o termopar no corpo do eletrodo, a leitura da temperatura não sofre influência do plasma, a leitura é só da temperatura de equilíbrio nas paredes do eletrodo ocasionada pelas colisões entre os íons e o canal do gás.

5.2 Sugestões

Na continuação deste trabalho sugere que sejam utilizadas várias misturas de pó na produção de filmes finos, utilização de monômeros para produzir filmes poliméricos, produção de filmes com múltiplas camadas e produção de filmes com propriedades magnéticas e eletrodo confeccionado com metal sensível à dureza. Dentre as modificações no sistema de descarga de cátodo oco podemos citar: a utilização de um campo magnético com um sistema de refrigeração nas paredes externas do eletrodo para direcionar a coluna de plasma em todo o canal do eletrodo de maneira que a pulverização seja uniforme.

Com relação à utilização da mistura de pó compactada, é sugerida uma rotina de trabalho que mostre o melhor percentual da mistura do pó de titânio e silício.

Com este resultado será possível produzir vários tipos de filmes, combinando as camadas do tipo Ti e Cu, Al e Cu e outras do gênero que dependerão do tipo de gás, combinações com vários tipos de composição química entre pós compactados com o tipo de gás.

Combinações em estruturas de multicamadas, onde o TiN e ZrN e CrN serão depositados sobre o aço M2.

Deposição de filmes finos metalúrgicos em amostras de aço M2 previamente nitretadas e revestidas por TiN, ZrN e/ou CrN.

Deposição de filme compósito de matriz amorfa Si-N, embebida por precipitados de nitretos de metais refratários como TaN, TiN, NbN, ZrN e CrN, com íons de nitrogênio bombardear o alvo do metal a ser depositado como Si, Ti, Ta, Nb, Zr ou Cr depositados em aço M2.

Explorar o equipamento de deposição para filmes finos duros / super duros, isto é, multicamadas e estruturas compostas com dimensões nanométricamente controladas. Examinar-se-á, especificamente, a combinação de TiN (ou TaN, NbN, ZrN, CrN) com combinações de Si (Si₃N₄, SiC). Deposição de estruturas de nanocompósitos por pulverização do alvo metálico em misturas de gás que contenha SiH₄ (ou hexamethyldisilazane), CH₄, N₂ (ou NH₃) e Ar.

A deposição de filmes de carbetos de tungstênio (WC) sobre um substrato metálico produzindo uma fase muito dura na superfície do substrato.

Outras aplicações do sistema: geração de gases reativa (por exemplo, O, N atômico) para mudanças químicas superficiais de polímeros.

Produção de carbono e hidrogênização de titânio utilizando gás CH₄ em uma entrada no flange inferir do reator.

Estudo do gradiente térmico utilizando o corpo do eletrodo de um metal sensível a dureza.

Depositar filmes metálicos em substratos de cerâmicas com cavidades de nano tubos. Filmes bio compatível para crescimento celular de tecido ósseo.

Depositar filmes de prata em tecido cirúrgico para combater proliferação de bactérias em roupas cirúrgicas.

Referências

Referências

AHMED, N. A. G., Ion Plating Technology. New york, Willey 1987 p. 171

ALVES JR., C.; CASTELETTI, L. C.; RODRIGUES, J. A. Avaliação da nitretação por plasma em peças com pequenos furos. Congresso anual da ABM, 48, Rio de Janeiro, 1993. **Anais**. São Paulo, ABM, 1993. p. 49-57.

ALVES JR, C., Nitretação em Plasma. Tese de Doutorado. São Carlos - SP. 1995.

ALVES JR, C. et al, Engenharia de Superfície. UEPG, p. 30-46. 1995

ALVES JR, C., M. Rogério., R. A. José. Caracterização de camadas nitretadas de aços AIS – 409, utilizando a técnica de difratometria de raios-x 50 congresso anual da ABM, S. Pedro, SP, 01 – 04/08/95

A. THORNTON, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) p. 171.

A. K. ANDERS, R. C. TOBIN, J. Appl. Phys. 64 (9) (1988) 4285.

A. MONFILS, I. OTTELET, and B. ROSEN, Ind. Chim. Belge, 16, 675 (1951); Chem. Abstr., 46, 4913 (1952)

A. N. SHTEINBERG, ZH. PRIKL. Spektrosk., Akad Belorussk. SSR, 2, 385 (1965); Chem. Abstr., 64, 1332 (1966)

A. D. WHITE, J.Appl. Phys., 30, 711 (1959)

A. J. LICHTENBERG and M. A. LIEBERMAN, J. Appl. Phys. 87, 8191 (2000)

A. TRAN NGIC, E. MARODE and P. C. JOHNSON, J. Phys. D 10, 2317 (1977)

A. BOGAERTS, M. VAN STRAATEN and R. GIJBELS, **Spectrochim. Acta Part B** 50, 179 (1995)

A. BOGAERTS and R. GIJBELS, J. Appl. Phys. 92, 6408 (2002)

A. BOGAERTS and R. GIJBELS, J. Appl. Phys. 79, 1279 (1996)

A. BOGAERTS and R. GIJBELS, J. Appl. Phys. 79, 1269 (1996)

A. HELLMICH, T. JUNG, .A. KIELHOM and M. RIBLAND, Surf. Coat. Technol. 98, 1541 (1998)

A. BOGEARTS, A. OKRHIMOVSKYY, N. BAGUER and R. GIJBELS, Plasma. Source, **Sci. Technol.** 14, 191 (2005)

A. BOGAERTS, A. OKHRIMOVSKYY and R. GIJBELS, J. Anal. At. Spectrom. 17, 1076 (2002)

A. OKHRIMOVSKYY, A. BOGAERTS and R. GIJBELS, J. Appl. Phys. 96, 3070 (2004)

A. R. TRINDADE, Doctor thesis (Université de Paris XI, Orsay, 1971) (unpublished)

A. LOMPE, R. SEELIGER, and E. WOLTER, Ibid., 36, 9 (1939).

A. D. WHITE, J. Apll. Phys., 30, 711 (1959).

ARONOV B I, BOGDANKEVICH L S and RUKHADZ A A 1976 Plasma Phys. 18 101

ADONIAS RIBEIRO FRANCO JÚNIOR., Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta D2 e H13 Tese Apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a Obtenção do Título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais 2003

BILAC, S. A. B.; FARAH, E. A., Planar magnetron sputtering - construção e aplicações. **Tratamento de Superfície**, v. 12, n. 49, jan/mar 1991.

BETZ, G.; WEHNER, K., **Sputtering of Multicomponent Materials**. In: BEHRISCH, R., ed. **Sputtering by Bombardment II.** Berlim, Springer Verlag (1983) p. 11-20. (Topics in Applied Physics, 52).

BHUSHAN, B.; GRUPTA, B. K., **Handbook of tribology**-Materials, Coating and Surface Treatments, New Cork, Mcgraw-Hill, 1991.

B. E. WARNER and K. B. PERSSON, J. Appl. Phys. 50, 5694 (1979)

B. E. WARNER, K. B. PERSON, G. J. COLLINS: J. Appl. Phys. 50, 5694 (1979)

B. E. Cherrington: Gaseus Electronics and Gas Lasers (Pergamon, Oxford 1979)

BURYKIN YU I, LEVITSKIY S M and MARTYNENKO V G 1975 Radio Engng Electron. Phys. 20 86

C.F.AI and J. Y.WU, and C.S.LEE. A study of hcd ion plated titanium nitride filmes **Vacuum** 44 n.2 p. 99–104.1993.

CHAPMAN, B.; **Glow Discharge de Processes** – Sputtering and Plasma Etching. New york, wiley International (1980) P. 406

C. F. BRUCE and P. HANNAFORD, Ibid., 26B, 207 (1971)

C. Yang W. W. Harrison, Spectroc. Acta Part B 56, 1195 (2001)

C. PANDURARU, K. BECKER, A. BELKIND, A. E. DELAHOY, S. Y. GUO and J. LOPEZ, Proceedings of the "International Conference on Phenomena in Ioized Gases", Greifswald (2003)

C. M. FERREIRA, Doctor thesis (Université de Paris XI, orsay, 1976) (unpublished)

C. M. FERREIRA and J. L. DELCROIX, J. Phys. (Paris) 36, 1233 (1975)

CARLILE R N 1964 J. Appl. Phys. 35 1384

CLARRICOATS P J B, OLIVER A D and WONG J S L 1966 Proc. IEEE 133 755

CRUZ, C, N. Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Finos de Óxido de Titânio Depositados por PECVD. Instituto de física "Gleb Wataghin". 1999. Tese de doutorado – Universidade de Campinas – SP.

D. J. STURGES and H. J. OSKAM, Ibid., 35, 2889 (1964)

DUGDALE, R. A. **Glow Discharge Material Processing**. London, Mills & Boon, 1971. p. 62.

D. R. OLIVER and T. R. FINLAYSON, J. Analyt. Atom. Spectr. 13, 443 (1998)

D. R. OLIVER and T. R. FINLAYSON, J. Phys. D 31, 1857 (1998)

D. PASCHIER and W. J. Appl. Aphys. 74, 3744 (1993)

D. KORZEC, D. Nithammer, J. Engemann, T. Jkeda, T. Aoki and Y. Hatanaka, **Surf. Coat. Technol**. 142-144, 21 (2001)

D. A. BENOY, **Modeling of Thermal Argon Plasma**, Ph. D. Thesis, Eindhoven University of Tchnology (1993)

D. VAN DEN ABEELE, An Efficient Computational Model for Inductively Coupled Air Plasma Flows under Thermal and Chemical Non-Equilibrium, Ph. D. Thesis, von Karman Institute for Fluid Dynamics and University of Leuven (2000)

D. P. LYM BEROPOULOS and D. J. ECONOMOU, IEEE Trans. Plasma Sci. 23, 573 (1995)

D. BOSE, T. R. GOVINDAN and M. MEYYAPPAN, J. Electrochem. Sc 146, 2705 (1999)

D. J. STURGES and H. J. OSKAM, Ibid., 35, 2887 (1964)

D. J. STURGES and H. J. OSKAM, J. Apll. Phys., 37, 2405 (1966)

DELCROIX JL 1966 Physique des Plasma Vol 2 (Paris: Dunod)

E.H. DAUGHTREY and W. W. HARRISON. Chim. Acta, 67, 253 (1973)

E.H. DAUGHTREY and W. W. HARRISON, Ibid., 72, 225 (1974)

E. H. DAUGHTREY, P. J. SLEVIN, and W. W. HARRISON, 25th Pittsburgh Canference on Analytical Chemistry and **Applied Spectroscopy**, 1974

E. H. DAUGHTREY, D. L. DONOHUE, P. J. SLEVIN and W. W. HARRISON, Anal. Chem. 47, 683 (1975)

E. H. DAUGHTREY, P. J. SLEVIN, and W. W. HARRISON, 25th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and **Applied Spectroscopy**, 1974

E. H. DAUGHTREY and W. W. HARRISON, Anal. Chim. Acta, 67, 253 (1973)

E. H. DAUGHTREY and W. W. HARRISON, Ibid., 72, 225 (1973)

E. H. DAUGHTREY, D. L. DONOHUE, P. J. SLEVIN, W. W. HARRISON: Anal. Chem. 47, 683 (1975)

E. M. VAN VELDHUNIZEN and F. J. HOOG, J. Phys. D 17, 953 (1984)

E. M. VAN VELDHUIZEN: Dissertation, Technische Hogeschool Eindhoven (1983)

FLUENT 6.1 User Guide < http://www.fluent.com > acesso em março de 2007

GLAZOV. L. G.; SIGMUND, P. Nuclear stopping in transmission experiments. Nuclear Instruments and Methos B, vol. 207, p. 240-256, 2003.

GRÜN, R., GÜNTHER, H-J. Plasma nitriding in industry – Problems, new solutions and limits. **Materials Science and Engineering**, v. A 140, part 2, p. 435-41. 1989.

G. V. TRISHIN, V. N. MOROZOV, and S. A. Shipitsyn, Zh. Spektrosk., 17, 399 (1972); Chem. Astr., 79, 37393s (1973)

G. CARTER and J. S. COLLIGON, Ion Bombardment of Solids, Heineman, London, 1968

G.K. WEHNER, Phys Rev., 114, 1270 (1959)

G. K. WEHNER, J. Appl. Phys., 31, 1392 (1960)

G. K. WEHNER, Phys. Rev. 102 690 (1956)

G. GERGELYI and Z. SZILVASSY, ACH-Models in Chemistry 136, 69 (1999)

G. J. FETZER and J. J. ROCCA, IEEE J. Quantum Electron 28, 1941 (1992)

G. BANO, L. SZALAI, P. HORVATH, K. KUTASI, Z. DONKO, K ROZSA, T. M. ADAMOWICEZ, J. Appl. Phys. 92, 6372 (2002)

G. M. JANSSEN, J. VAN DIJK, D. A. BENOY, M A TAS, K T BURÓ, W J GOEDHEER, J. A. M. VAN MULLEN and D. C. SCHRAM, Plasma Sources Sci. Technol 8, 1 (1999)

G M JANSSEN, Design of a General Plasma Simulation Model, Fundamental Aspects and Applications, Ph. D. Thesis, Eindhoven University of Technology (2000)

GOODFELLOW K D 1996 PhD Thesis University of California, San Diego

G. KNERR, J. MAAIERHOFER, and A. Reis, FRESENIUS'Z. Anal. Chem., 229, 241 (1967)

G. KNERR, J. MAIERHOFER, A. REIS: Z. Anal. Chem. 229, 241 (1967)

G. GLOTZ, W. SCHONENAUER, K. RAITH: SLGR – Ein Programmpaket zur selbstadaptiven Berechnung von Randwertproblemen bei gewöhvlichen Differentiagleichungen 2. Ordnung, Rechenzentum Universität Karlsruhe, interner Bericht 20/81

GLAUDE V M M, MOISAN M, PANTEL R, LEPRINCE P and MAREC J. 1980 J. Appl. Phys. 51 5693

HUDIS, M.; Sdudy of ion-nitriding, Journal of Applied Physics, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973

HARPER, J. M. E. et al. Enhanced sputtering of on species in the Processing of multielement thin films. Journal Vacuum Science and Technology A, v. 10, n. 4, p. 1765-71, 1992.

HAFF, P. K.; SWITKOWSKI, Z.E.; On the sputtering of binary compounds. **Applied Phycisics Letters**, v. 29, n. 9, p. 549-51, 1976.

H. BARANKOVÁ, L. BARDOS. Hollow cathode plasma sources for large área surface treatment. Surface and Coatings Technology p. 146-147 (2001) p. 486-490.

H. L. WITTING, J. Apl. Phys., 42, 5478 (1971)

H. SCHÜLER, Ibid., 35, 323 (1926); Chem. Abstr., 20, 2121 (1926)

H. SCHÜLER, Ibid., 59, 149 (1929); Chem. Abste., 24, 1287 (1930)

H. KREMPL, J. MAIERHFER, and H. MEINEL, Z. ANGEW. Phys., 22, 171 (1967); Chem. Abstr., 66, 69948 (1967)

H. BARÁNKOVÁ and L. BARDOS, Surf. Coat. Technol. 163-164, 649 (2003)

H. MINOO, Doctor thesis (Université de Paris XI, Orsay, 1969) (unpublished)

H. MINOO, Proc. 1st Int. Conf. Hollow Cathode Discharges and Applications, Paris, 1971, p. 20 (unipublished)

- H. JÄGER and F. BLUM, Spectrochim. Acta, 29B, 73 (1974)
- H.J. EICHLER, H. KOCH, R. TORNOW: Proc. 6th Int. Congr. Laser 83, 14 (1984)
- H. KOCH, H. J. EICHLER: J. Appl. Phys. 54, 4939 (1983)
- H. KOCH: Dissertation, Technische Universität Berlim (1982)

HOWATSON, A. M., Descargas Electricas en Gases. Madrid, Urmo, 1965.p. 168

- ILIC D B 1973 J. Appl. Phys. 44 3993
- ILIC D B and ANICIN B A 1970 Int. J. Electronics 28 41
- J. A. THORNTON, Thin Solid Films 54, 23 (1978)
- J. A. VALLES ABARCA and A. GRAS-MARTI, J. Appl. Phys. 55, 1370 (1984)
- J. P BOEUF, J. Appl. Phys. 63, 1342 (1988)
- J. ENGEMANN, Surf. Coat. Technol. 169-170, 14 (2003)

J VAN DIJK, Modeling of Plasma Ligh Source: an Object-Oriented Approach, Ph D. Thesis, Eindhoven University of Technology (2001)

- J. S. LUCE, Proc. 2nd Int. Conf Peaceful Uses At. Energy, 1958, p. 31 (unpublished)
- J. L. DELCROIX and A. R. TRINDADE, Adv. Electrom. Electron Phys. 35, 87 (1974)
- J. KOJADINOVIC, These 3^e cycle (Université de Paris XI Orsay, 1974) (unpublished)

K.-T.RIE, A. GEBAUER AND J. WOEHLE. Investigation of PA-CVD of TiN: relations between process parameters, spectroscopic measurements and layer properties. **Surface and Coatingy Technology**, 60 (1993)p 385-388.

K. B. CHENEY and E. T. PITKIN, J. Appl. Phys. 36, 3542 (1968).

KELLY, Y, R., Bombardment-induced compositional change with alloys, oxides, oxides, oxysalts and halides. In: Rossnagel, S. M.;CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W.D.; Handbook of Plasma Processing – technology-fundamentals, etching, deposition and surface interactions. New jersey, noyes, 1989. p. 91-137.

K. TAKATSU and TODA, J. Appl., Japon, 5, 19 (1966); Chem. Abstr., 64, 18443 (1966)

KENNEDY R V 1998 MSE Thesis University of Princeton

KRISHNAN M, JAHN R G, VON JASKOWSKY W F and CLARK K E 1976 AIAA Int. Eletric Propulsion Conf.

K. B. MITCHELL, J. Opt. Soc. Am., 51, 846 (1961); Chem. Abstr., 56, 2073 (1962)

L. BARDOS H. BARÁNKOVÁ, Hollow cathode PVD of nitride and oxide films at low substrate temperatures. **Surface and Coatingy Technology**, 146-147 (2001) p. 463-468.

LINDHARD, J., NIELSEN, V.; SCHARFF, M. Approximation method in classical scattering by screened Coulomb fields, Matematisk-fysiske Meddeleser Det K. Danske Videnskabernes Selkab., vol. 36, n. 10, 1968.

L. F. SOKIRYANSKII and A. N. SHTEINBERG, Ind. Lab., USSR, (English Transl.), 31, 58 (1965); Chem. Abstr., 62, 9897g (1965)

L. BÁRDOS, H. BARÁNKOVÁ, Th. Welzel, I. Dani, S. Peter and F. Richter, J. Appl. Phys. 90, 1703 (2001)

L. M. LIDSKY, S. D. ROTHLEDER, D. J. ROSE, S. YOSHIKAWA, C. MICHELSON, and R. J. MACKIN, J. Appl. Phys. 33, 2490 (1962)

LIEBERMAN M A and LICHTENBERG A., J 1994 Principles of Plasma Discharge and Materials Processing (New York: wiley)

LANDT D L, HSUAN H C S and LONNGREN K E 1974 Plasma Phys. 16 407

MAISSEL E GLANG, ed., Handbook of thin film tecnology, 1970.

MILTON OHRING, The Material Sciense of Thin Films, ed. Academic Press, INC. New York, (1992)

MASSEL & GLANG, Handbook of Thin Film Technoloy, ed. MacGraw-Hill book company, New York, (1983)

M. KAMINSKY, Atomic and Ionic Impact Phenemena on Metal Surfaces, Springe, Berlin, 1965

M. VAN STRAATEN, A. BOGAERTS and R. GIJBELS, Spectrochim. Acta Part B 50, 583 (1995)

M. A. TOWNSEND, Bell Syst. Tech. J., 36, 755 (1957)

M. VON ARDENNE: Tabeller zur angewandten Physik I (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962) p.110

MOISAN M, BEAUDRY C and LEPRINCE P 1975 IEEE Trans. Plasma Sci. PS-3 55

MOISAN M, PANTEL R and R AND HUBERT J. 1980b Rappor interne, Département de Physique et Département de Chimie, Univ. de Montréal

MOISAN M, PANTEL R, RICARD A GLAUDE V M M, LEPRINCE P and ALLIS W P 1979b Rappor interne, Département de Physique, Univ. de Montréal 1980a **Rev. Phys. Appl.** 15 1383

MAISON M and RICARD A 1977 Can. J. Phys. 55 1010

MAISON M, ZAKRZEWSKI Z and PANTEL R 1979a J. Phys. D: Appl. Phys. 12219

MOLARIUS J.M.; KORHONEN A.S. Ti-N phases formed by reactive ion plating. Journal of Vacuum Science and Technology A, v.3, n.6, pp. 2419-2425, 1985.

MEHROTRA P.K.; QUINTO D.T. Techniques for evaluating mechanical properties of hard coatings. Journal of Vacuum Science and Technology A, v. 3, n.6, 2401-2405, 1985.

M. BENDA, J. VLCEKA, and V. CIBULKA. Plasma nitriding combined with a hollow cathode discharge sputtering at high pressures. J. Musil, **J. Vac. Sci. Technol**. A 15(5),Sep/Oct 1997 2636 - 2642.

N. SCHTEINBERG, Ibid., 18, 7 (1965)

N. K. RUDNEVSKII, D. E. MAKSIMOV, and V. V. VYSOTSKII, ZH. Anal. Khim., 22, 1051 (1967)

N. P. IVANOV and V. Z. KRASIL'SHCHIK, Analytical of Chemical Reagents and Preparations, No. 7, Izd. IREA, Moscow, 1963, p. 12.

N. MATSUNAMI, Y. YAMAMURA, Y. ITIKAWA, N ITOH, Y. KAZUMATA, S. MIYAGAWA, et all, Atom. Data and Nucl. Data Tables 31, 1 (1984)

P. SIGMUND, Phys. Rev. 184 383 (1969).

PETITJEAN, L., **Etude D'une Decharge Electrique Dans Um Melange Azote-Hydrogene Pour La Nitruration de Durfaces Metalliques**. Orsay, Universidad Paris – Sud (1982) 153 (Rapport L. P. 198).

P. A. BÜGER and W. SCHEUEMAN, Z. Phys., 211, 248 (1968); Chim. Abstr., 111216u (1968)

P. P. OSTROUMENKO and V. S. ROSSIKHIN, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz., 8,17 (1965); Abstr., 64, 1497 (1966)

P. J. SLEVIN and W. W. HARRISON, Appl. Spectrosc. Reviews 10, 201 (1975)

PATRÍCIA MARIA PERILLO. Mejorra de la adherencia de recubrimientos duros sobre aceros em base a métodos de pretrataminto del substrato por procesos de plasma, Tesis para optar al título de Magister em Ciência y Tecnologia de Materiales, República Argentina 1998

ROTH, R. J.; **Industrial Plasma Engineering**, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995. p. 149-151.

RUSET, C., The Influence of Pressures on Temperature Uniformity on The Plasma Nitriding Process. Heat Treatment of Metals, v.3 (1991) 81-4.

R. V. STUART and G. K. WEHNER, Ibid., 35, 1819 (1964)

R. V. STUART and G. K. WEHNER, Transaction of the 9th National Vacuum Symposium, Los Angeles, 1962, Macmillan, London; Pergamon, New York, 19xx, p. 160

R. M. ALLOT, M KUBINYL, A. GROFCSIK, W. J JONES and R. S. Chem. Soc Farady Trans. 9, 1297 (1995)

R. R. ARSLANBEKOV, R. C. TOBIN and A. A. KUDRYATSEV, J. Phys. D 81, 554 (1997)

R. R. ARSLANBEKOV, A. A. KUDRYATSEV and R. C. TOBIN, Plasma Sources Sci. Technol. 7, 310 (1998)

R. V. STUART AND G. K. WEHNER, J. Appl. Phys. 33, 2345 (1962)

R. V. STUART and G. K. WEHNER, J. Appl. Phys. 35, 1819 (1964)

RAIZER Yu P 1991 Gas Discharge Physics (Berlin: Springer) pp 197-8

R. BEHRISCH: Sputtering by Particle Bombordement I, Topics **Apll. Phys**. 47 (Springer, Berlin, Heidelberg 1981)

RUTHERFORD K.L.; HUTCHINGS I.M. Theory and application of a micro-scale abrasive wear test. **Journal of Testing and Evaluation**, v.25, v. 2, pp. 250-260, 1997.

RHANDER VIANA, ÁLISSON ROCHA MACHADO. Desempenho de revestimentos de brocas na usinagem de uma liga Al-Si, 13⁰ POSMEC – Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. FEMEC/UFU, Uberlândia-MG, 2003

SHOHET, J. L. Plasma - aided manufacturing. **IEEE Transaction on Plasma Science**, v. 19, n. 5, p. 725-33 1991.

SILVA, P., M., A., Instrumentação Para Produção e Caracterização de Filmes Finos Nanoestruturados. **Dissertação de Mestrado**. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas Rio de Janeiro, dezembro de 2002

SANKARAN, V. Advances in Materials technology: Monitor, n. 24/25. p. 1-39, Feb. 1992.

SOUSA, R, S. Nitretação Por Plasma de Peças com Furos. Dissertação de Mestrado. 1995.

S. TOLANSKY, High Resolution Spectroscopy, Methuem, Londo, 1947, pp. 291; Chem. Abst., 41, 4384 (1947)

S. CAROLI, Prog. Atom. Spectrosc. 6. 253 (1983)

S. C. RAE and R. C. TOBIN, J. Appl. Phys. 64, 1418 (1988)

S. DUSHMAN, Scientific Foundation of Vacuum Techniques (Wiley, New York, 1962)

SOMERVILLE J M 1959 The Electric Arc (New York: Wiley)

SPITZER L 1962 Physics of Fully Ionized Gases (New York: Interscience)

SHIVAROVA A, STOYCHEV T and RUSSEVA S 1975 J. Phys. D: Appl. Phys. 8 383

SHIVAROVA A and ZHELYAZKOV I 1978 Plasma Pyys. 20 1049

T. JUNG and A. WESTPHAL, Suf. Coat. Technol. 59, 171 (1993)

TH. SCHURIG, S. MENKEL, Z. QUAN, J. BEYER, B. GÜTTLER, S. KNAPPER and H. KOCH Physica C 262, 89 (1996)

TRIVELPIECE A W 1967 Slow-wave Propagation in Plasma Waveguides (San Francisco: San Franscisco University Press)

TRIVELPIECE A W and Gould R W 1959 J. Appl. Phys. 30 1784

VENTO, R. P. The focus and direction of surface modification technology. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HEAT TRETMENTS OF MATERIALS, 6, Chicago, 1988. **Proceedings**. Metals Park, ASM International, 1988. p. 29-38

V. P. GOFMEISTER and YU. M. Kagan, Opt. Spectrosc., USSR, (English Transl.), 25, 185 (1968)

V. P. GOFMEISTER and YU. M. Kagan, Ibid., 26, 371 (1969)

VICENTE B., RODOLFO. R., ALFONSO D., YULIETTE., C. A. Deseño y construccion de un calotest utilizado para medir espesores de películas delgadas, Scientia et Técnica Año, No 24, Mayo 2004. UPT. ISSN 0122-1701

WINTERS, H. F.; RAIMONDI, D. L.; HORNE, D.E.; Proposed model for the compodition of sputtering multicomponent thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 7, p. 2996-3006 1969.

W. C. KREYE and F. L. ROESLER, J. Opt. Soc. Am., 60, 110 (1970)

W. HANG and W. W. HARRISON, Anal. Chem. 69, 4957 (1997)

WASSINK A W and ESTIN A J 1964 J. Appl. Phys. 30 1784

Y. TANAKA and T. SAKUTA, J. Phys. D: Appl. 35, 468 (2002).

Z. HUBICKA, M. CADA, Z. POTUCEK, P. PTACEK, H. SÍCHOVÁ, Z. MÁLKOVÁ, L. JASTRABÍK and B. TRUNDA, **Thin Solid Films** 447-448, 656 (2004).

Z. HUBICKA, G. PRIBIL, R. J. SOUKUP and N. J. IANNO, Surf. Coat. Technol. 160, 114 (2002).

Zhu P, Lowke J J, Marrow R 1992 J. Phys. D: Appl. 25 1221-30

ZAKRZEWSKI Z, MOISAN M, GLAUDE V M , BEAUDRY C and LEPRIENCE P 1977 Plasma Phys. 1977.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo