



Tema: Engenharia de Superfície

DIAGNÓSTICO DE DESCARGA E PÓS-DESCARGA EM SISTEMA CÁTODO OCO*

Edson José Costa Santos¹
 Edalmy Oliveira do Nascimento²
 Thércio Henrique Carvalho Costa³
 Arnaldo Del Franz Alvarez Gil⁴
 José Quinzinho Medeiros Neto⁵
 Custódio Leopoldino Brito Guerra Neto⁶
 Ivan Alves de Souza⁷

Resumo

Uma fonte promissora de pós-descarga é a obtida por cátodo oco, isso devido a sua operação, baixo custo, elevada densidade de espécies ativas e design. Neste trabalho empregou-se a espectroscopia de emissão para diagnosticar as espécies ativas produzidas descarga em catodo oco. Variou-se a corrente elétrica na descarga de Ar entre 150 e 600 mA para verificar a influência da corrente na descarga. Posteriormente, fixou-se a corrente elétrica e variou-se o fluxo de N₂ na pós-descarga de 1 a 6 cm³/min. Observou-se que a corrente elétrica influenciou na intensidade de emissão das espécies produzidas pelo sistema de descarga cátodo oco. Além disso, não foi observada a emissão ótica da espécie de N₂⁺ na pós-descarga Ar-N₂.

Palavras-chave: Cátodo oco; Emissão óptica; Análise de gás residual.

DISCHARGE DIAGNOSIS Ar AND POST-DISCHARGE Ar-N₂ SYSTEM IN HOLLOW CATHODE

Abstract

A promising source of after -discharge is produced by hollow cathode due to this operation, low cost, high density of active species and design. This paper employed the emission spectroscopy to diagnose active species produced in hollow cathode discharge. Was varied electrical current in the discharge of air between 150 and 600 mA to verify the influence of the discharge current. Subsequently set up the electric current was varied and the flow of N₂ post -discharge 1-6 cm³/min. It was observed that the electric current influenced the intensity of emission of the species produced by hollow cathode discharge system. Also, no optical emission from the species in post -discharge Ar- N₂ was observed.

Keywords: Hollow cathode; Optical emission; Residual gas analysis.

¹ *Doutorando em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, Brasil.*

² *Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

³ *Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Professor, Escola de Ciências e Tecnologia, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁴ *Bacharelado em Ciência e Tecnologia, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁵ *Mestrando em Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁶ *Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Professor, Departamento de Engenharia Biomédica, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁷ *Mestrado em Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Descargas elétricas luminescentes produzem reações entre substrato e atmosfera gasosa. Nesse meio, ocorrem tratamentos em intenso campo elétrico provocando danos térmicos e a superfície das amostras pelo bombardeio de íons [1]. Para minimizar tais danos a amostra termicamente sensível pode ser posicionada na pós-descarga, permitindo tratamentos mais brandos [2].

A utilização de pós-descarga na deposição assistida por vapor químico permite que o substrato não fique sujeito a radiação do plasma, evitando bombardeios de íons com alta energia que poderiam gerar carga na interface dos filmes isolantes e danificando o substrato semicondutor utilizado na microeletrônica [3 - 5]. Essa região também se mostrou eficiente na inativação total de *Bacillus Subtilis* em 40 minutos a temperatura inferior a 50°C, conferindo características importantes para esterilização de dispositivos médicos sensíveis ao calor e não podem ser submetidos a elevadas temperaturas em autoclaves [1]. Medidas de espectroscopia de emissão óptica e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X comprovaram a limpeza de superfícies de ferro pela eliminação de componentes orgânicos [6]. Belmont *et al* [7] mostraram que átomos de nitrogênio possuíram papel fundamental na redução de carbono sobre superfície de ferro.

Espectroscopia de emissão óptica (OES) revela informações sobre a formação de íons e radicais numa descarga elétrica. Além da detecção de espécies excitadas tornou-se uma eficiente ferramenta para otimização de processos devido à sua natureza não-perturbativa [8, 9]. A espectrometria de massa de análise de gás residual (RGA) também vem ganhando destaque no diagnóstico de plasma em laboratório e na correlação com medidas de titulação química com NO na pós-descarga [4, 10, 11]. Tais medidas foram empregadas na determinação da densidade de nitrogênio atômico consolidam a fonte de pós-descarga por micro-ondas pela alta densidade de espécies [12, 13]. Uma fonte promissora pela *desing*, operação, controle dos parâmetros baixo custo e valores de densidade de espécies próximas de micro-ondas é a descarga de cátodo oco [14].

Neste trabalho, OES é utilizada como ferramenta de diagnóstico de descarga de Ar junto com RGA na pós-descarga Ar – N₂ por cátodo oco. O objetivo deste trabalho é verificar a influência da corrente elétrica na produção de espécies de Ar-I na descarga. Além da influência de nitrogênio na pós-descarga Ar – N₂.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 1 mostra uma representação esquemática do arranjo experimental. O sistema para estudo de pós-descarga consiste de câmara de vácuo em aço inoxidável com 300 mm de diâmetro interno e comprimento de 600 mm, fechado hermeticamente. O flange inferior possui conexão de gás, sensor de pressão e conexão o para o sistema de vácuo que permite atingir pressão de fundo de $3,0 \times 10^{-3}$ Pa.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

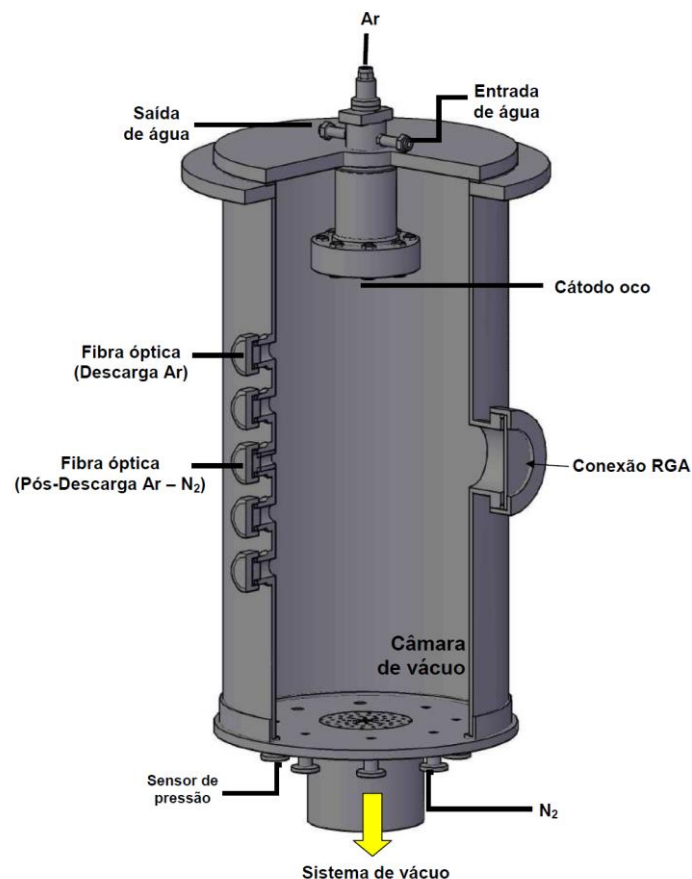


Figura 1. Aparato experimental empregado neste trabalho.

A fonte de descarga é um cátodo oco consiste num tubo cilíndrico, com diâmetro circular de 2 mm, comprimento de 40 mm e alvo de titânio, como mostrado na figura 2. O cátodo é conectado a uma fonte de corrente contínua e tensão máxima de 2,0 A e 1200 V, respectivamente. Os flanges e paredes da câmara estão aterrados, constituindo o ânodo. O cátodo foi resfriado com água em temperatura ambiente para evitar a fusão do alvo em função da alta temperatura.

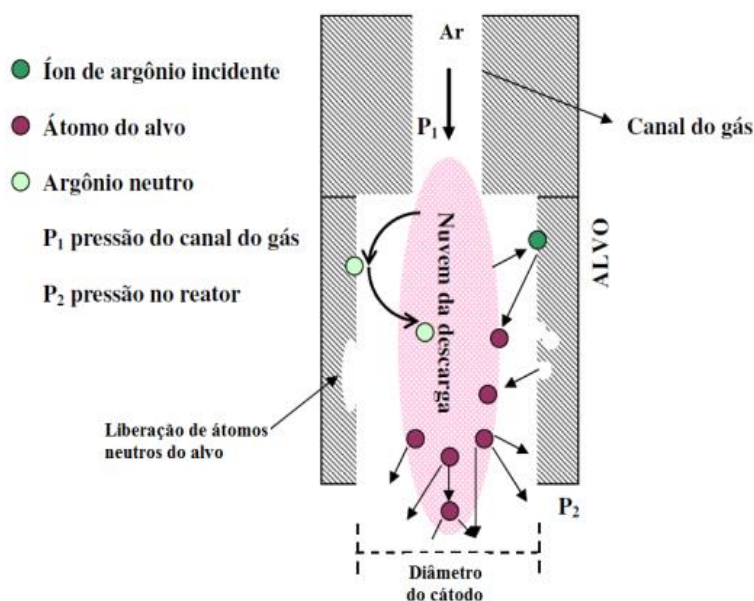


Figura 2. Representação esquemática do cátodo oco utilizado neste trabalho.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



A admissão de gases foi monitorada por meio do controlador de fluxo de massa da MKS Instruments Inc em série com fluxímetros digitais 1179A, de modo independentemente para argônio e nitrogênio. O gás argônio foi inserido pelo cátodo oco e o nitrogênio pelo flange inferior para evitar problemas de instabilidade com a descarga.

A identificação das espécies ópticamente ativas na descarga e o seu comportamento quanto a variação da intensidade de emissão delas na descarga Ar – N₂ foram investigadas por espectroscopia de emissão óptica utilizando espectrômetro de emissão óptica UV-VIS OCEAN OPTICS USB4000 com resolução de 1,5 nm, operando na faixa do ultravioleta e do visível. Esse espectrômetro é conectado a uma fibra óptica que capta a radiação do plasma e conduz até uma rede de difração que separa a luz em diferentes comprimentos de onda. O espectro obtido pode ser analisado através do programa Spectra Sence, que permite determinar o tempo de integração (tempo de captação de radiação para obtenção de um espectro) e ilustra na tela do computador. A fibra óptica é inserida dentro da câmara de vácuo utilizando um tubo de aço inoxidável confeccionado com janela de vidro na extremidade interna do tubo (dentro da câmara). A análise da pressão parcial das espécies extraídas do plasma foi realizada utilizando um espectrômetro de massa quadrupolar do tipo analisador de gás residual modelo RGA200 da Stanford Research Systems (SRS) com uma resolução de 1,0 Unidade de Massa Atômica (u.m.a). Como a pressão máxima de operação do RGA é de $2,0 \times 10^{-2}$ Pa, foi necessário um sistema adicional de vácuo. Este consiste de uma bomba de Alto Vácuo de Palhetas Rotativas (Modelo RV3) com velocidade volumétrica de $4,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ em série com uma bomba turbomolecular (Modelo EXT75DX) com velocidade de bombeamento de $151,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ (N₂), ambas da Edwards. A pressão nesse sistema é acompanhada com o uso do sensor modelo WRG-S-NW40CF – Pirani/Penning combinado medindo de 10^{-5} a 10^{-7} Pa. Para garantir uma diferença de pressão entre a câmara e o espectrômetro de massa empregou-se um redutor de fluxo de gás com a espessura de 10 mm e orifício centralizado de 1 mm de diâmetro

As espécies utilizadas nesse estudo foram Ar ($2p_1 \rightarrow 1s_2$) em $\lambda = 750,4 \text{ nm}$; ($2p_9 \rightarrow 1s_5$) em $\lambda = 811,5 \text{ nm}$; N₂ ($2+$) em $\lambda = 337,1 \text{ nm}$ para OES e N₂⁺ em 28 u.m.a e Ar⁺ em 40 u.m.a. para RGA. Os espectros de massa foram obtidos com elétrons emitidos no ionizador do espectrômetro de massa com uma energia de 70 eV para garantir um maior número de espécies ionizadas por impacto de elétrons. Inicialmente, medidas de OES diagnosticaram as espécies de Ar e suas influências na descarga de cátodo oco para a corrente variando de 150 e 600 mA e um fluxo de $6 \text{ cm}^3/\text{min}$. Posteriormente, a fibra óptica foi posicionada a 17 cm da saída do cátodo oco junto com o RGA para avaliar a influência do fluxo de nitrogênio na pós-descarga Ar-N₂. Dessa vez, o fluxo de Ar continuou igual ao anterior junto com a corrente e se variou o fluxo de N₂ de 1 a $6 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Descrever detalhadamente os equipamentos e os procedimentos utilizados, permitindo que a pesquisa possa ser reproduzida posteriormente por outros pesquisadores. Apresentar a literatura e a descrição dos métodos estatísticos empregados, quando for o caso.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra espectros de emissão óptica para diferentes corrente elétrica empregada para descarga de Ar com fluxo constante e igual a $6 \text{ cm}^3/\text{min}$. É possível observar a emissão óptica de espécies ligadas ao Ar-I, indicando a presença de Ar

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

na descarga de cátodo oco. Ela também mostra a influência da corrente elétrica na produção das espécies e indica o aumento da intensidade de emissão de todas as espécies presentes no mesmo com o aumento da corrente elétrica.

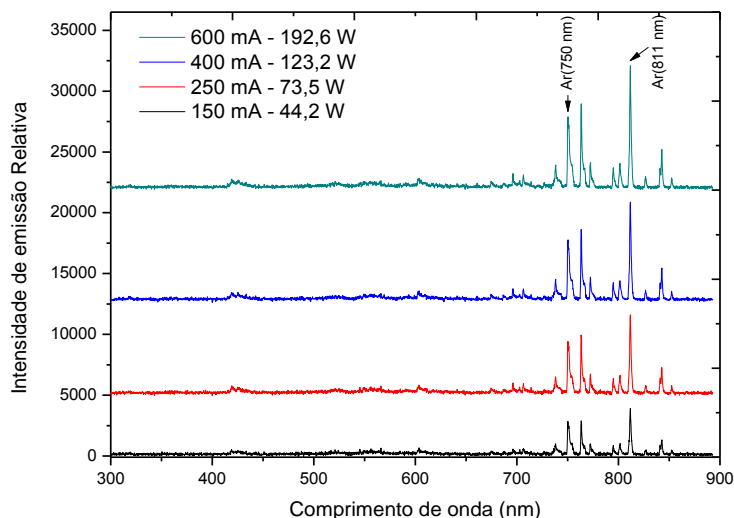


Figura 3. Espectros de Emissão óptica de descarga em Ar para fluxo de 6, 8 e 10 cm³/min.

A variação da intensidade das espécies ativas em função da corrente elétrica é mostrada na figura 4. A intensidade de emissão apresenta um acentuado aumento da intensidade das espécies selecionadas até 300 mA. A partir desse valor de corrente até 400 mA, a intensidade de emissão permanece constante e volta a crescer com a corrente elétrica. O aumento da intensidade de emissão com a corrente pode estar relacionada com o aumento da densidade de íons e de elétrons na descarga aumentando as colisões entre elétrons e espécies na descarga. Na condição utilizada o aumento da corrente conduz ao aumento da potência. Culminando em colisões de elétrons com espécies com maior energia e consequentemente, maior intensidade de luminescência.

Uma vez que correntes maiores que 400 mA, para horas de tratamentos, torna a temperatura no interior do cátodo oco elevada pode ocorrer a fusão do cátodo oco o plasma pela obstrução do canal do gás [15]. Dessa forma, escolheu-se o parâmetro de 400 mA como corrente elétrica utilizada no presente trabalho.

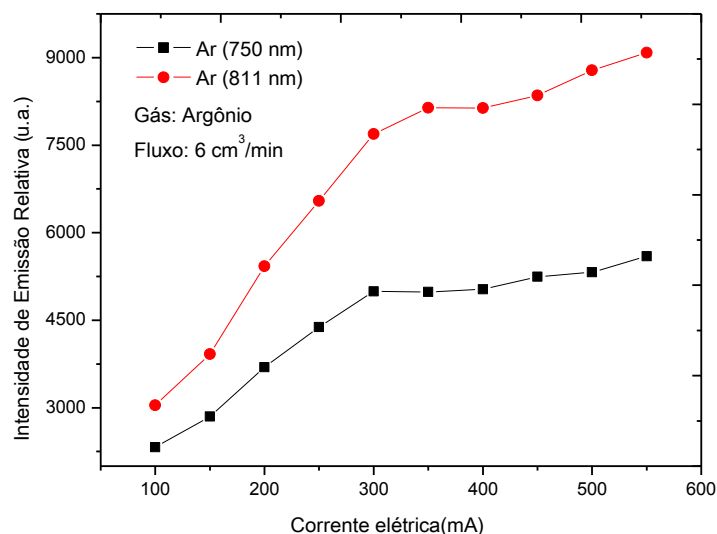


Figura 4. Intensidade de emissão das espécies de Ar-I em função da corrente elétrica na descarga de Ar.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

A figura 5 mostra um espectro de emissão referente à pós-descarga luminescente na mistura 6 Ar + 4 N₂ com corrente de 400 mA. É possível observar a emissão de espécies ativas ligada ao primeiro sistema positivo de nitrogênio N₂ (1 +), segundo sistema positivo de nitrogênio N₂ (2 +) que correspondem à transição eletrônica B³Π_g → A³Σ_u⁺ e C³Π_u → B³Π_g, respectivamente. Os picos que aparecem em torno de 600 nm pertencem à transição vibracional (12-8), (11-7), (9-5), (8-4), (7-3), (5-1), enquanto que em torno de 650 nm pertence a transições vibracionais (9-6), (8-5), (7-4), (6-3), (5-2), (4-1) de N₂(1 +).

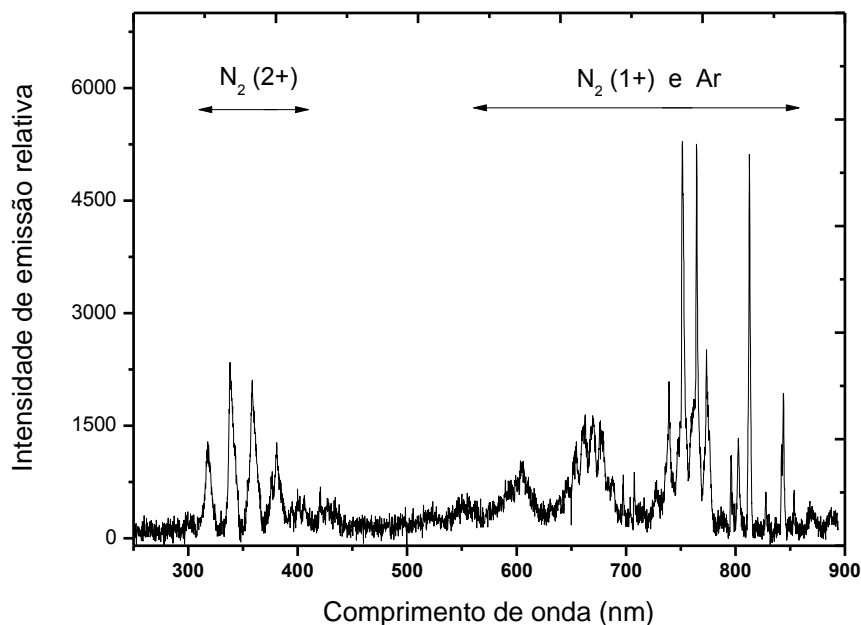
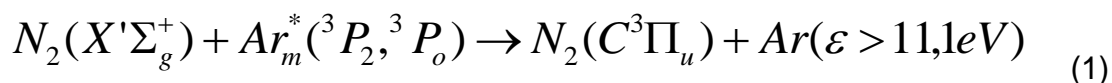


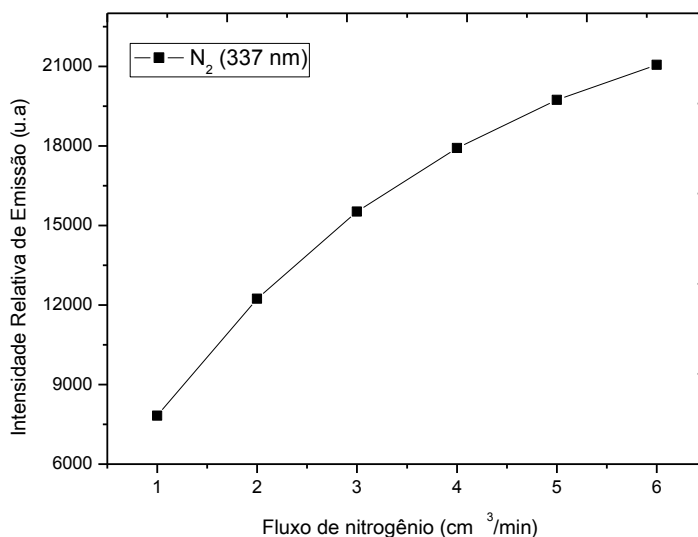
Figura 5. Espectro óptica obtido na pós-descarga de 6 Ar + 4 N₂, corrente elétrica de 400 mA e pressão de 0,05 Pa.

As intensidades de emissão de N₂ (2+) e Ar (750 nm) são *plotados* em função do fluxo de nitrogênio na figura 6. Observa-se um aumento das espécies de N₂ e um decréscimo para as espécies de Ar com o fluxo de nitrogênio. O fato do aumento da população de estado radioativo de N₂ (2+) pode ser explicado, tanto pelo aumento do fluxo de N₂, como pelo aumento do número de átomos de argônio metaestáveis (Ar*) na descarga. Uma vez que o limiar de energia de excitação do estado radioativo N₂ (2+) = 11,1 eV – é ligeiramente mais baixa do que as dos átomos do argônio metaestável: ³P₂ (11,55 eV) e ³P₀ (11,72 eV), a partir do efeito Penning [16] pela reação:

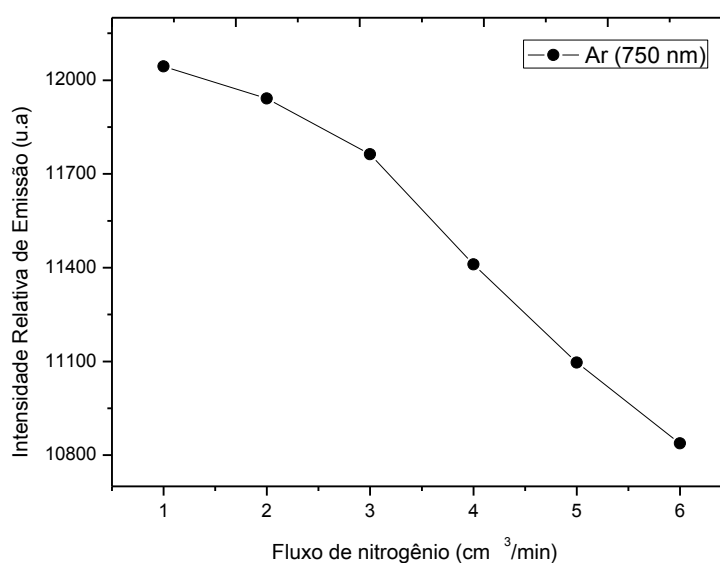


A emissão da espécie ativa N₂⁺ na pós-descarga não foi detectada por OES.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



a)



b)

Figura 6. Intensidade relativa de emissão óptica para as espécies: a) N₂ (2+) e Ar (750 nm) na pós-descarga Ar – N₂.

A Figura 7 mostra a variação da intensidade das espécies resultante da descarga de Ar e N₂ em função do fluxo de nitrogênio na câmara obtida por medidas de espectrometria de massa. A presença de íon N⁺ no espectro pode ser atribuída à presença de moléculas de N₂ e átomos de N no plasma, resultante da dissociação ou ionização direta por impacto de elétrons na fonte de íons do plasma [17]. A pressão parcial de N₂ aumenta com a adição do fluxo de nitrogênio na câmara, enquanto que a pressão parcial de Ar diminui. O mesmo comportamento foi verificado quanto a emissão ativa por OES. Assim, a relação N₂ (2+)/Ar (750 nm) será diretamente proporcional à pressão parcial de N₂.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

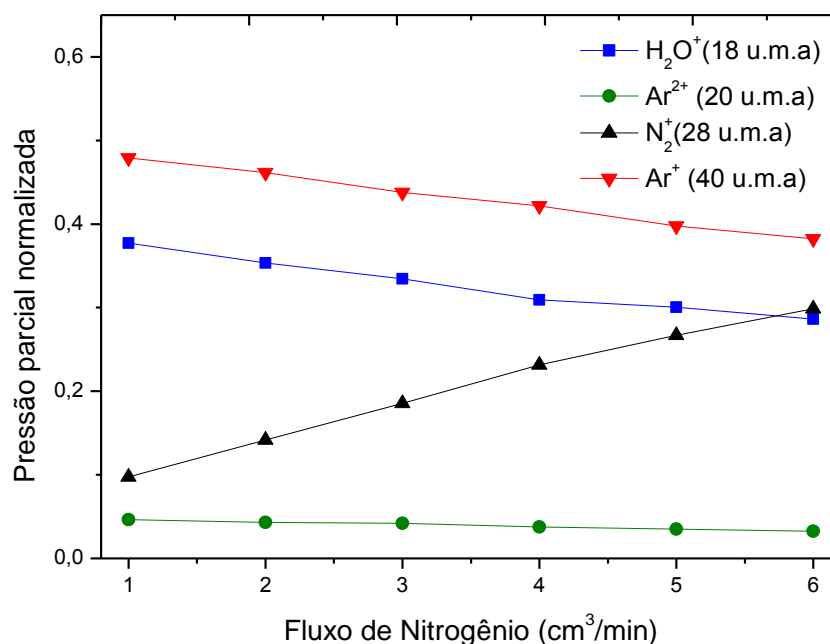


Figura 7. Variação da pressão parcial normalizada em função do fluxo de nitrogênio em pós-descarga Ar - N₂ em medida de espectrometria de massa quadrupolar em corrente de 400 mA e pressão 0,05 Pa.

4 CONCLUSÃO

Empregou-se o diagnóstico por OES e RGA para monitoramento de espécies ativas e residuais para descarga Ar e pós-descarga Ar-N₂ em cátodo oco. Observou-se a influência da corrente elétrica na descarga e a influência do fluxo de nitrogênio na pós-descarga. A presença de N₂⁺ na pós-descarga não foi observada.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e o Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma.

REFERÊNCIAS

- 1 Moreau S. et al. Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate *Bacillus subtilis* spores: Influence of the operating conditions. *Journal of Applied Physics*, 2000; 88(2): 1166-1174.
- 2 Canal C. et al. Topographical and Wettability Effects of Post-Discharge Plasma Treatments on Macroporous Polystyrene-Divinylbenzene Solid Foams. *Plasma Processes and Polymers*, 2009; 6(10): 686-692, 2009.
- 3 Deshmukh SC, Economou DJ. Remote Plasma Etching Reactors: Modeling and Experiment. *Journal Vacuum Sci. Technol.*, 1993; 11 - 12: 206.
- 4 Smith BC, Khandelwal A, Lamb H. Ar/N₂O remote plasma-assisted oxidation of Si(100): Plasma chemistry, growth kinetics, and interfacial reactions. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2000; 18(3): 1757 - 1763.
- 5 Manera GA. Dielétricos de porta de oxinitreto de silício obtidos por plasma ECR. Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
- 6 Mézerette D., et al. Study of the surface mechanisms in an Ar-N₂ post-discharge cleaning process. *Surface and Coatings Technology*, 2003; 169-170: 181-185.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

- 7 Belmonte T, Thiébaud JM, Mézerette D. Role of active species in surface cleaning by an Ar-N₂ atmospheric pressure post-discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002; 35(16): 1919.
- 8 Moshkalyov SA. et al. Deposition of silicon nitride by low-pressure electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition in N₂/Ar/SiH₄. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1997; 15(6): 2682-2687.
- 9 Fuller NCM., et al. Characterization of transformer coupled oxygen plasmas by trace rare gases-optical emission spectroscopy and Langmuir probe analysis. *Plasma Sources Science and Technology*, 2000; 9(2): 116.
- 10 Moritts A. 1997. Etude experimentale des especes actives dans des post-decharges microonde en flux d'azote, de methane et des melanges azote-methane. 1997.
- 11 Diamy AM. et al. Measurements by optical and mass spectrometry of the density of active species in the flowing afterglow of a N₂/(10⁻⁴-10⁻³)CH₄ plasma. *Surface and Coatings Technology*, 1999; 112(1-3): 38-42.
- 12 Ricard A. et al. Nitrogen atoms in Ar-N₂ flowing microwave discharges for steel surface nitriding. *Materials Science and Engineering: A*, v. 139, n. 0, p. 9-14, 7/1/ 1991.
- 13 _____. Detection by emission spectroscopy of active species in plasma-surface processes. *Thin Solid Films*, 1999; 341(1-2): 1-8.
- 14 Balan PC., et al. Electrical and optical diagnosis of a cavity hollow-cathode post-discharge used as a sputtering source. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005; 7: 2459 - 2464.
- 15 Almeida EO. Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008.
- 16 Sugimoto I, Nakano S, Kuwano H. Enhanced saturation of sputtered amorphous SiN film frameworks using He- and Ne-Penning effects. *J. Appl. Phys.*, 1994; 75.
- 17 Fritsche B., et al. Plasma diagnostic of an RF magnetron Ar/N₂ discharge. *Vacuum*, 2002; 69(1-3): 139-145.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.