

EME713

Tópicos III / Engenharia de Superfícies

Plasma:
Um pouco de fenomenologia e porque aplicá-lo no tratamento de superfícies

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

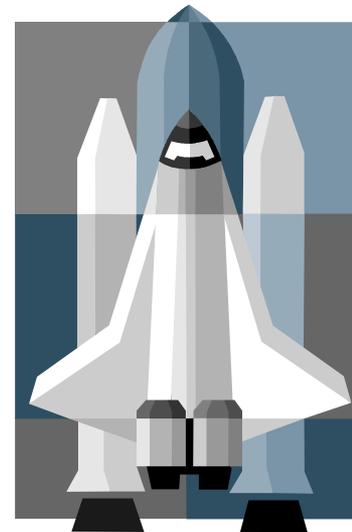
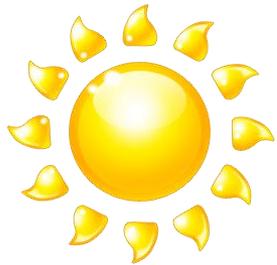
Estrutura da apresentação

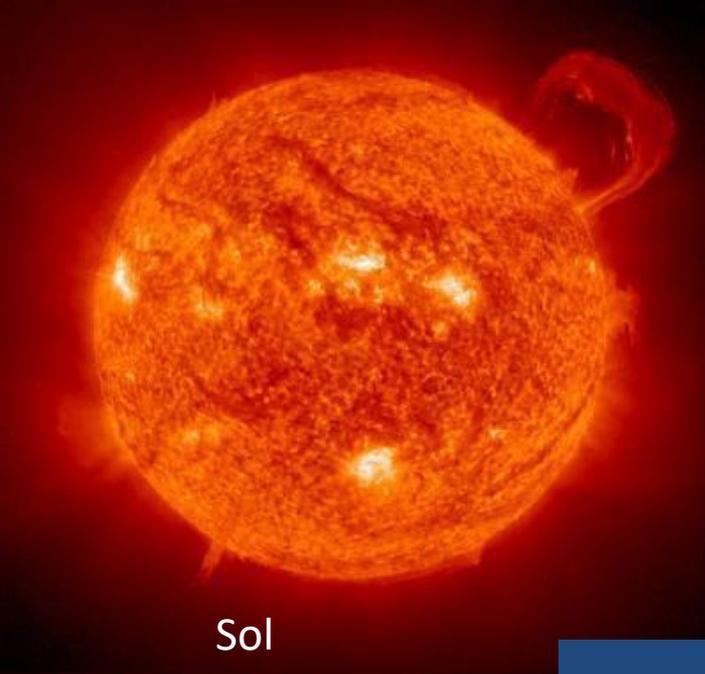
- Generalidades
- Um pouco de física de plasma
- Aplicações

Objetivos

- Apresentar uma visão generalizada sobre plasma
- Apresentar os principais fenômenos físicos e químicos presentes nos plasmas
- Apresentar aplicações de plasma DC: Plasma como Ferramenta
- Tentar esclarecer duvidas existentes

Onde encontramos Plasmas





Sol



Aurora Boreal

Plasmas Naturais
99,9% do universo visível

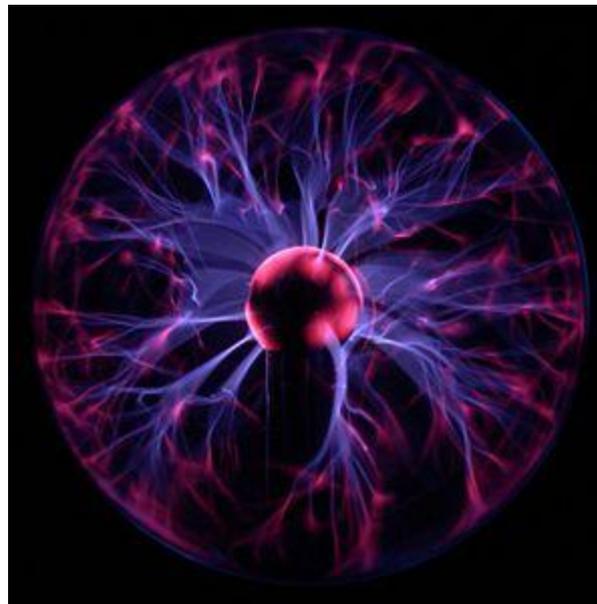


Estralas



Raios

© JEFF SMITH 2006 WWW.LIGHTNINGSMITHS.COM



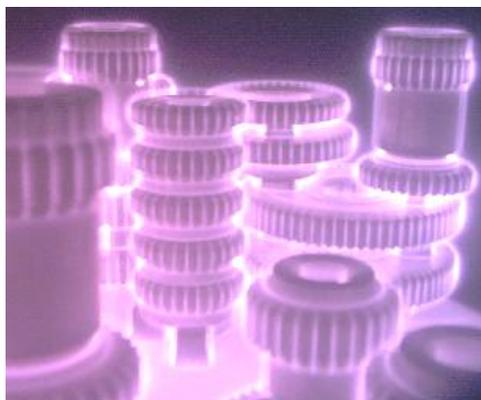
He

Ne

Ar

Kr

Xe



Plasmas "artificiais"

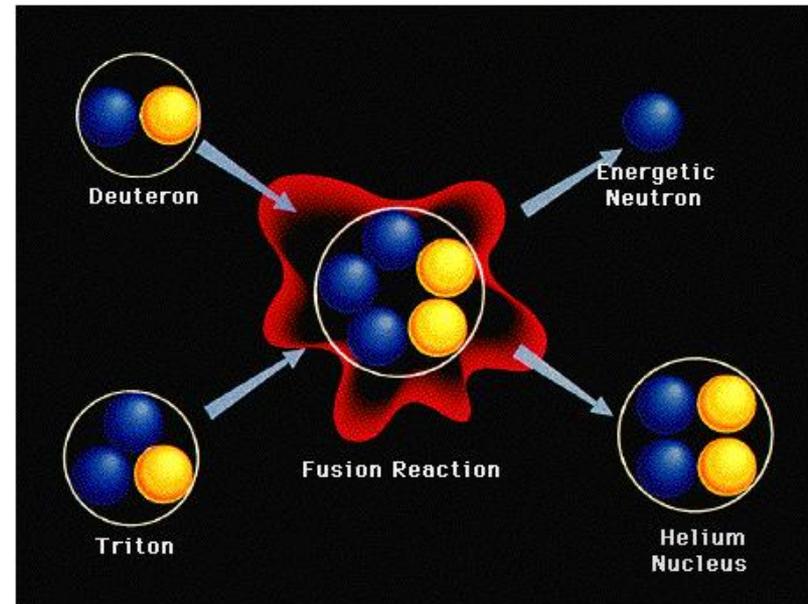
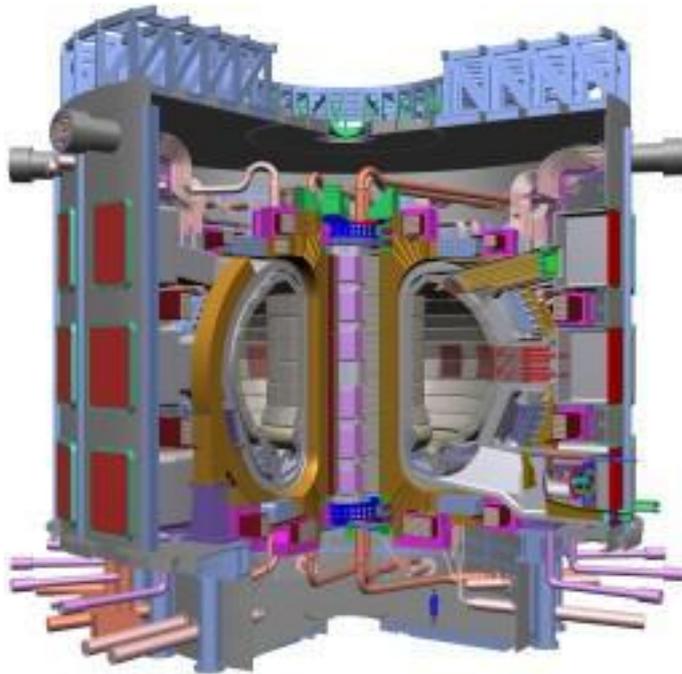


propulsores iônicos (Xe)



Busca de soluções para produção de energia

<https://www.iter.org/>

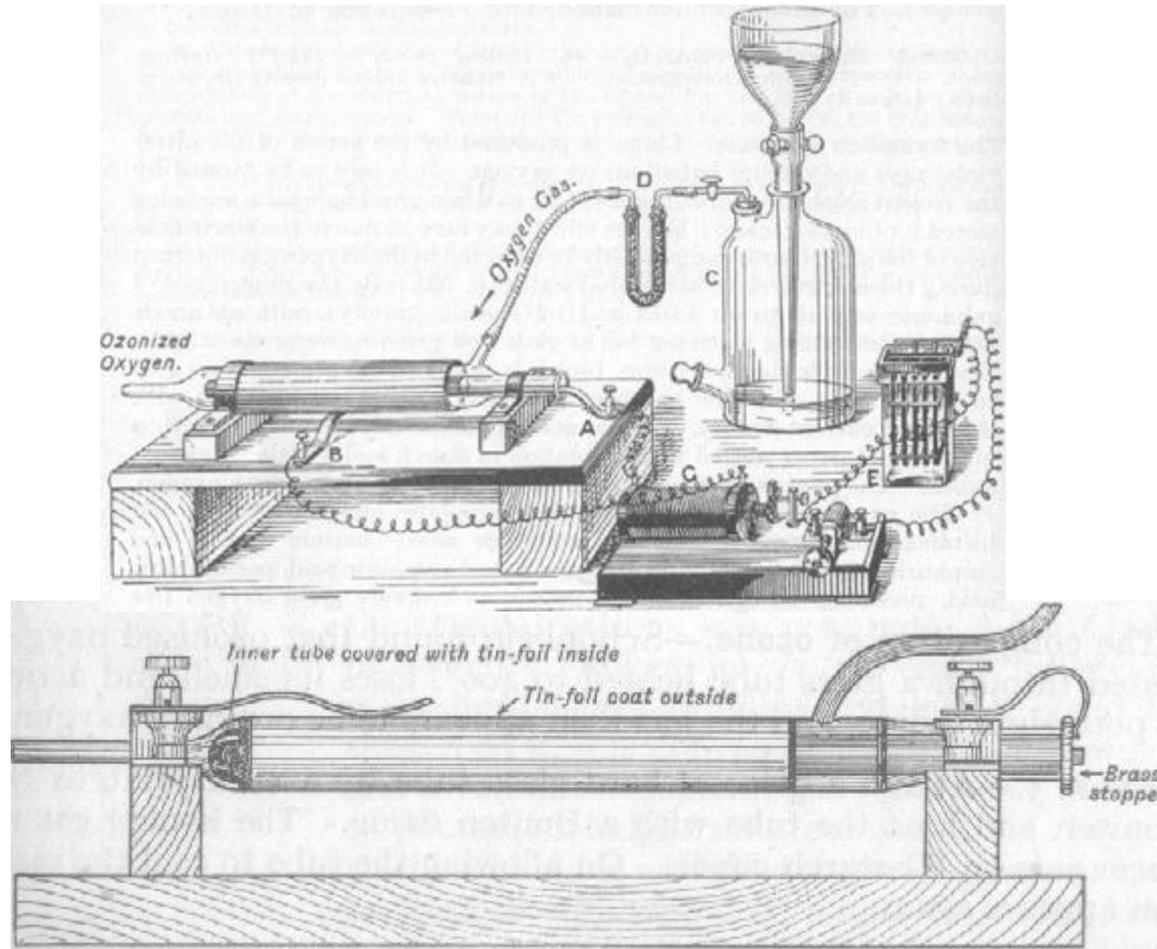


$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (11600 \text{ K})$$

Plasmas “exóticos”

Curiosidade: Siemens' ozonizer – 1857

Vovô das aplicações industriais



Uma das primeiras aplicações da plasma industrial ($O+O_2 \rightarrow O_3$)
Tratamento de água

O QUE É PLASMA?

Definição de Plasma: meio contendo espécies eletricamente carregadas, permanecendo macroscopicamente neutro (quasi-neutro – igual numero de espécies negativas e positivas) com **comportamento coletivo**.



+	+	+	+	+	+	+	+	+
-	-	-	-	-	-	-	-	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+
-	-	-	-	-	-	-	-	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+
-	-	-	-	-	-	-	-	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+
-	-	-	-	-	-	-	-	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+
-	-	-	-	-	-	-	-	-

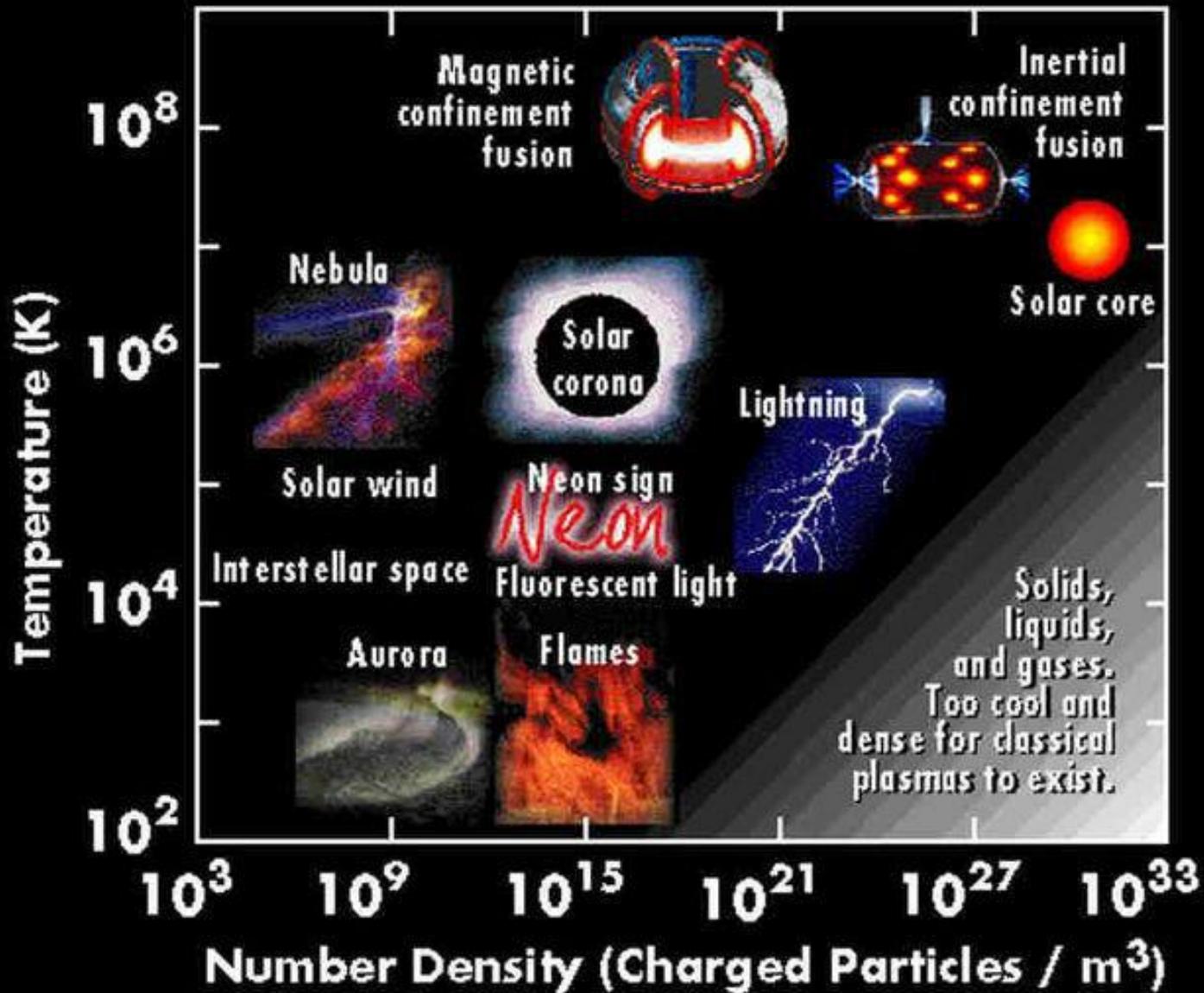
O que é comportamento coletivo?

Existem também espécies neutra (majoritárias nos plasmas frios)



Muita coisa se encaixa nesta definição (existem muitos “plasmas”)

Plasma é frequentemente chamado de 4º estado da matéria



Universo dos Plasmas

Definição de Plasma: meio macroscopicamente neutro (quasi-neutro) com comportamento coletivo.

Van der Waals: força atrativa $1/r^7$

?????: força repulsiva $1/r^{13}$

Eletromagnética: força $1/r^2$

Meio quasi-neutro para dimensões $\gg \lambda_D$ de Debye

Logo, o plasma só pode ser contido em volumes \gg que o volume de Debye

$4/3\pi\lambda_D^3$

$$-(n_e + n_{i-})e + \sum_Z n_Z Z e = 0$$

In 1928 Irving Langmuir wrote:

Except near the electrodes, where there are *sheaths* containing very few electrons, the ionized gas contains ions and electrons in about equal numbers so that the resultant space charge is very small. We shall use the name *plasma* to describe this region containing balanced charges of ions and electrons.

Onde é aplicado na Indústria?

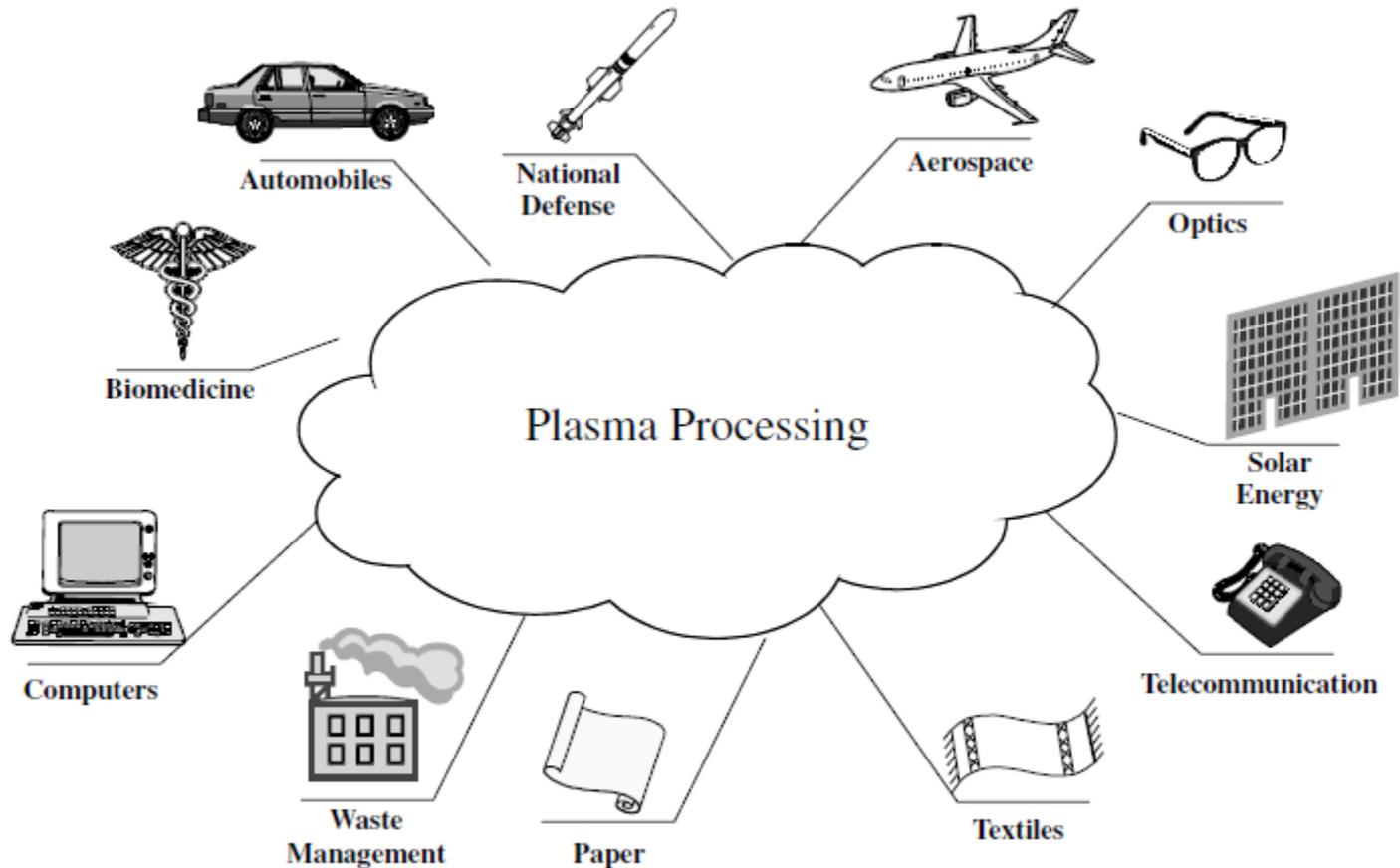


Figure 4.1 Plasma processing in industry.

Algumas aplicações em materiais



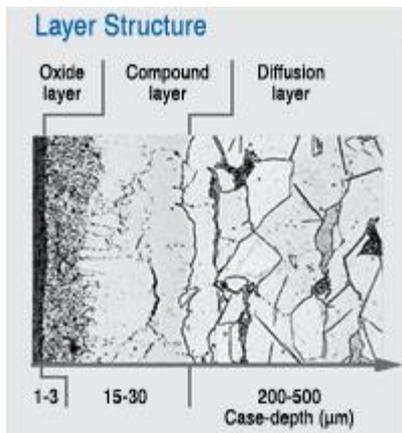
Deposição de filmes duros



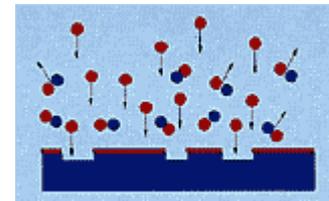
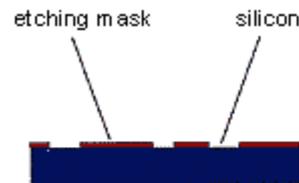
Decoração



Protese recoberta de Diamante

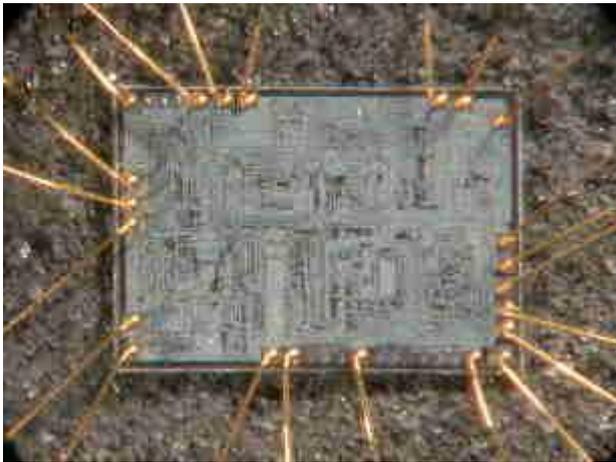


Nitretação



Microeletronica (responsável por grande avanços na aplicação de plasmas industriais)

Algumas aplicações em materiais



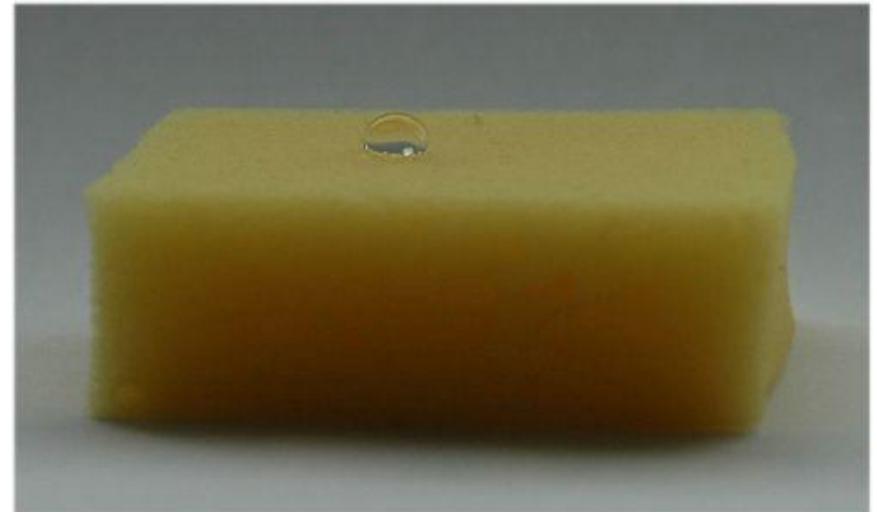
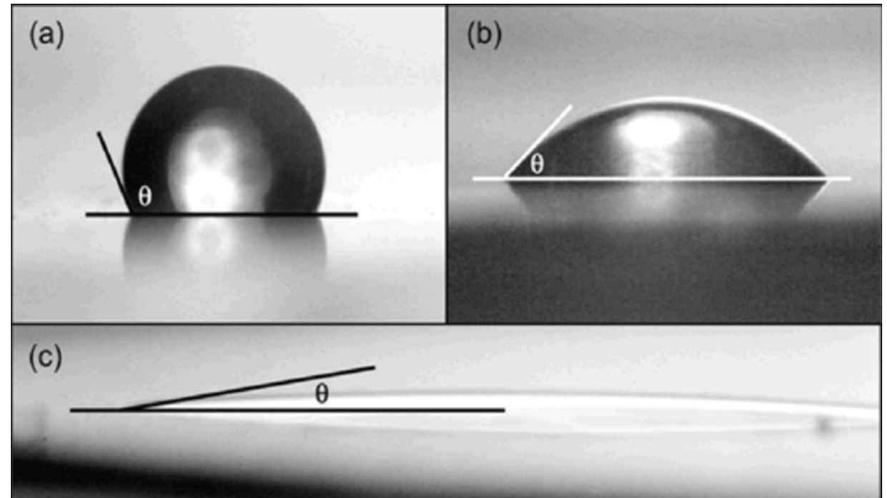
Industria Microeletronica

Diversas etapas:

deposição

ataque

limpesa



Funcionalização (alterar molhabilidade)

Hidrofóbico/hidrofílico

Como criar um plasma ?

- Criando espécies carregadas

Distribuição

53
I
Iodo

Número máximo de elétrons por subnível

s ²	p ⁶
d ¹⁰	f ¹⁴

1s2, 2s2, 2p6, 3s2, 3p6, 4s2, 3d10, 4p6, 5s2, 4d10, 5p5

Camadas

K	L	M	N	O	P	Q
2	8	18	18	7	0	0

Total de elétrons: 53

Distribuir Conferir Corrigir

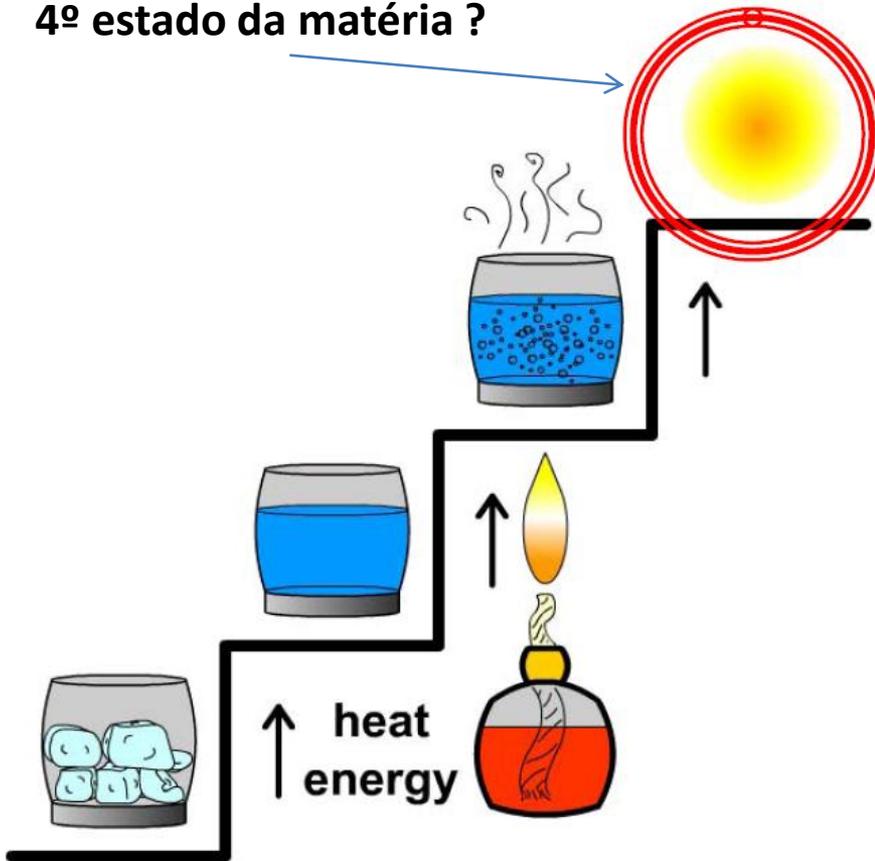
“Arrancar elétrons dos átomos/moléculas”

Ligações/regra do octeto -> estabilidade

O átomo de Bohr

Plasma térmico

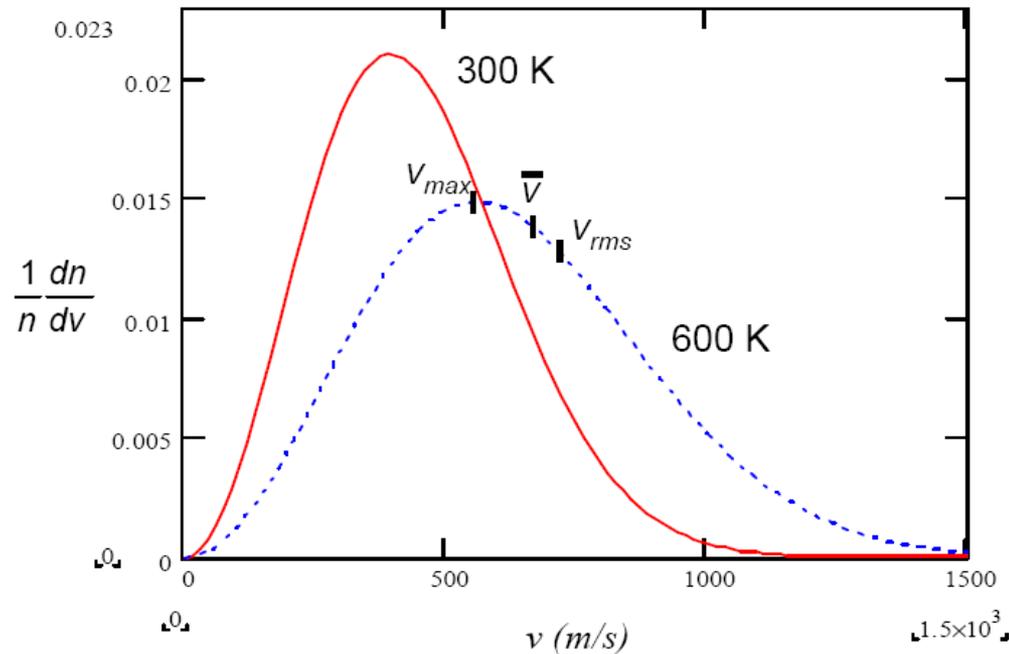
4º estado da matéria ?



Solid	Liquid	Gas	Plasma
Example Ice H_2O	Example Water H_2O	Example Steam H_2O	Example Ionized Gas $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
Cold $T < 0^\circ C$	Warm $0 < T < 100^\circ C$	Hot $T > 100^\circ C$	Hotter $T > 100,000^\circ C$ > 10 electron Volts
Molecules Fixed in Lattice	Molecules Free to Move	Molecules Free to Move, Large Spacing	Ions and Electrons Move Independently, Large Spacing

Equilíbrio termodinâmico -> Distribuição de energia Maxwelliana (colisões)
 Temperatura elevada -> Difícil aplicação

Distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas



$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = \sqrt{\frac{2m^3}{\pi k^3 T^3}} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)$$

Equilíbrio termodinâmico -> Distribuição de energia Maxwelliana
Temperatura definida com base na energia média da distribuição
Quando se fala de temperatura do plasma o conceito está mal empregado
se falarmos de um plasmas frio

Plasmas fora do equilíbrio (Plasmas Frios)

Desequilíbrio energético entre as espécies do plasma
Íons “frios” (colisões e massa elevada)
Elétrons quentes (elevada mobilidade – pouca colisão)

Como criar um plasma?

Aplicar um campo elétrico a um gás a baixa pressão (menos colisões)

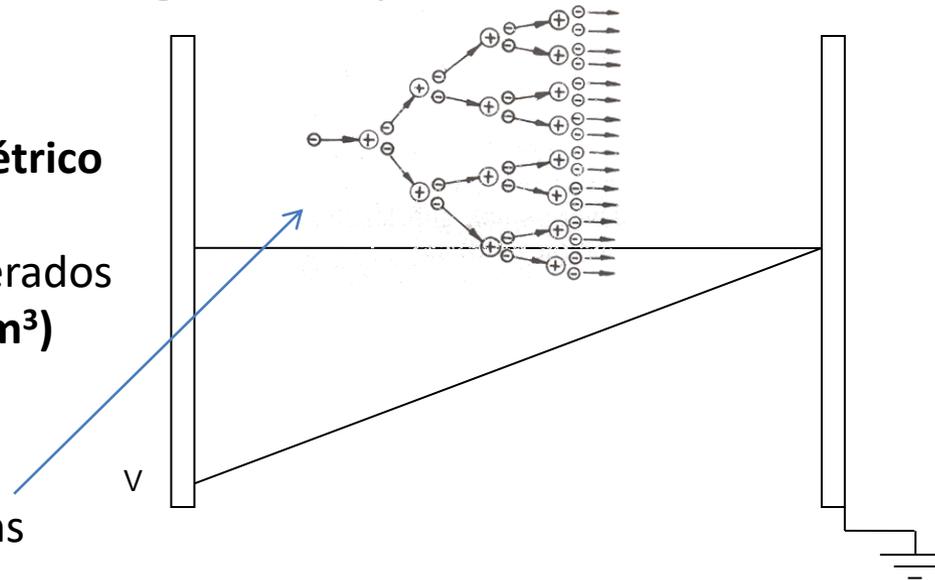
Como fazemos no LTPP?

Aplica-se um campo elétrico entre dois eletrodos ->
Elétrons livres são acelerados
(~1000 elétrons livres/cm³)

$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$

Multiplicação dos elétrons

“Cascata”

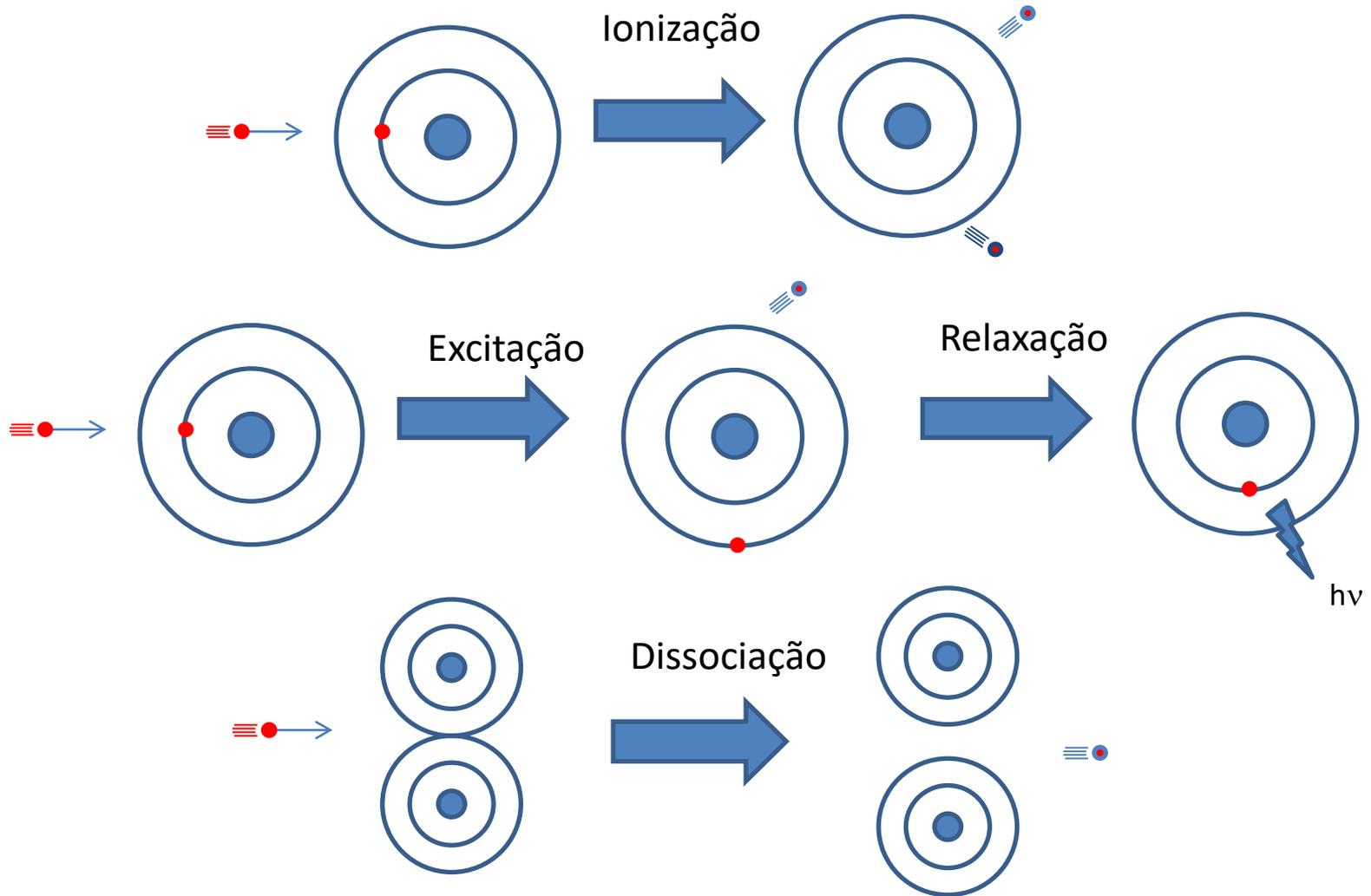


Atenção! -> esta não é a única forma de aplicar um campo elétrico para gerar plasma

Outros tipos de excitar plasmas

- DC
 - Continua
 - Pulsada (tipicamente 5-350KHz)
- AC
 - RF (normalmente 13,56 ou 27 MHz)
- Microondas (normalmente 950 ou 2450 MHz)
- Laser

Principais Reações



Espécies fora do equilíbrio -> altamente reativas

O átomo de Bohr

Distribuição

53
I
Iodo

Número máximo de elétrons por subnível

s ²	p ⁶
d ¹⁰	f ¹⁴

1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f 6s 6p 6d 7s

1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 4s², 3d¹⁰, 4p⁶, 5s², 4d¹⁰, 5p⁵

Camadas

K	L	M	N	O	P	Q
2	8	18	18	7	0	0

Total de elétrons: 53

Distribuir Conferir Corrigir

Como são os níveis de energia

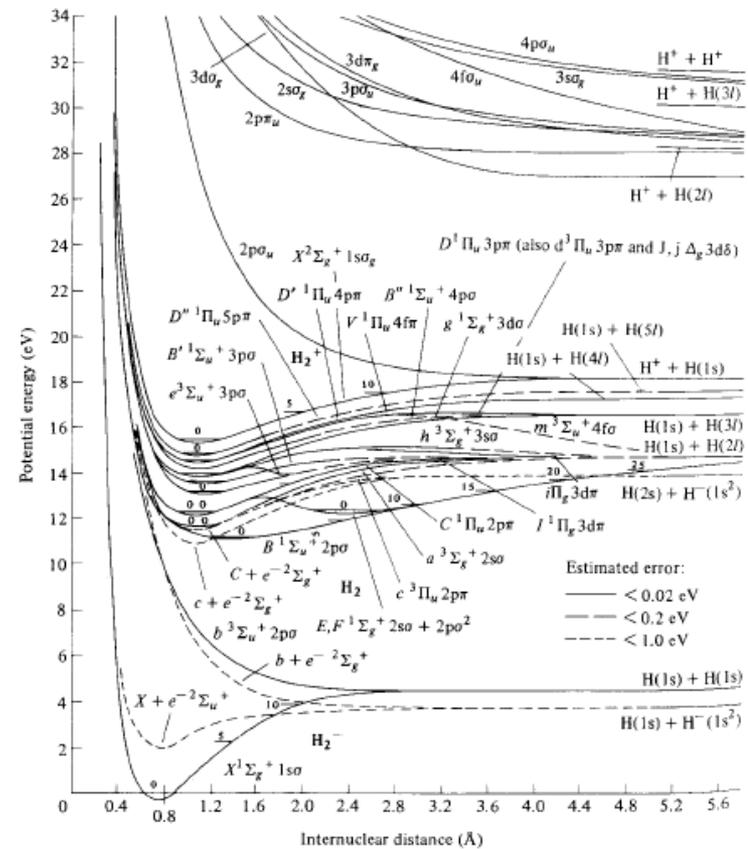
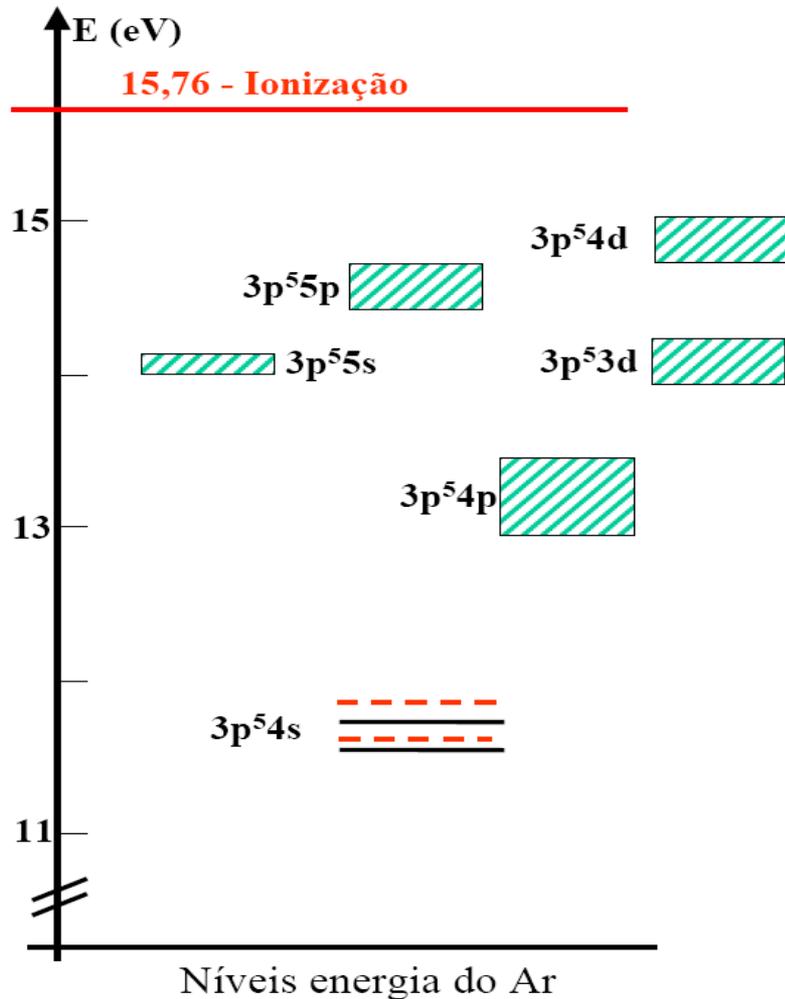
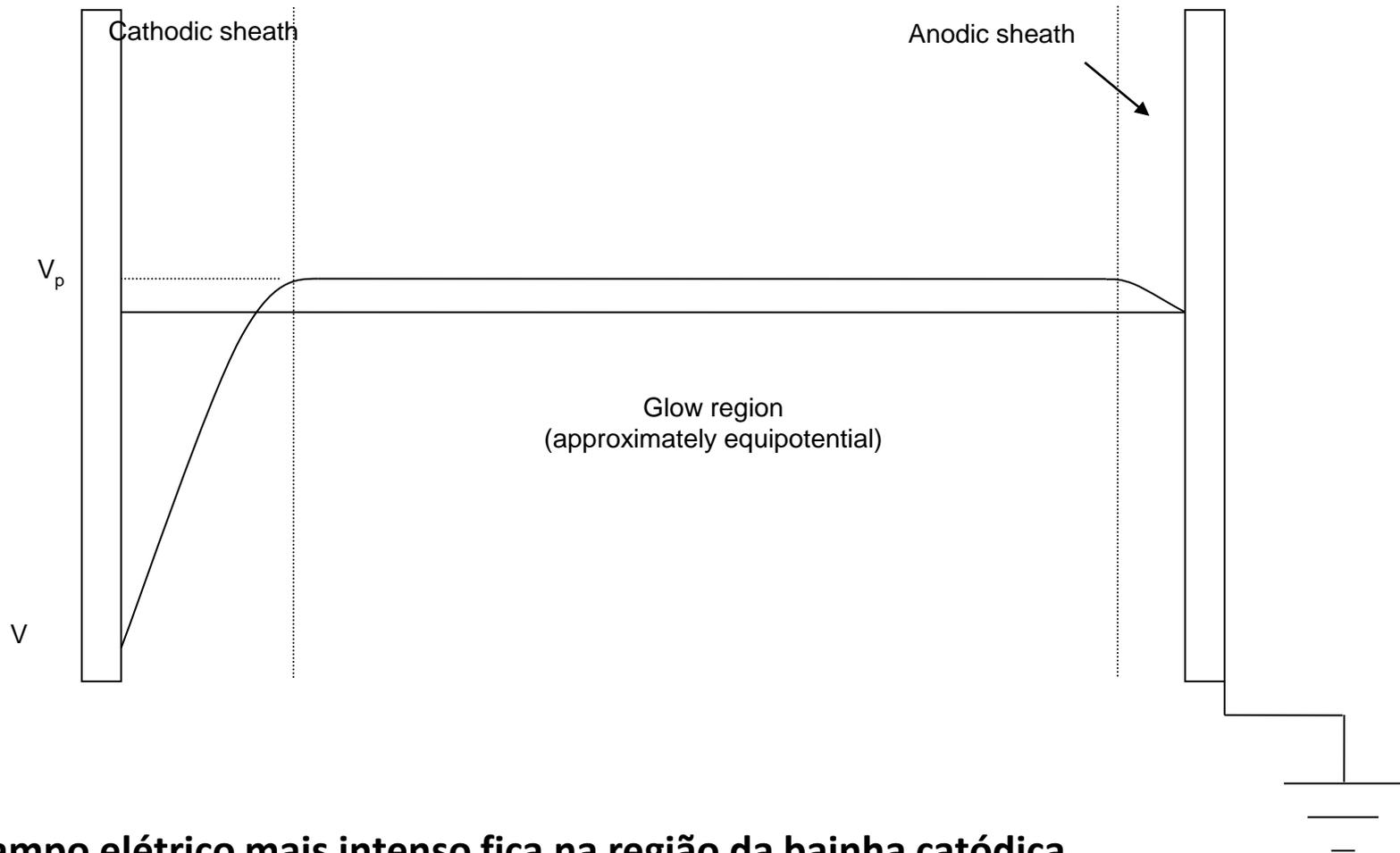


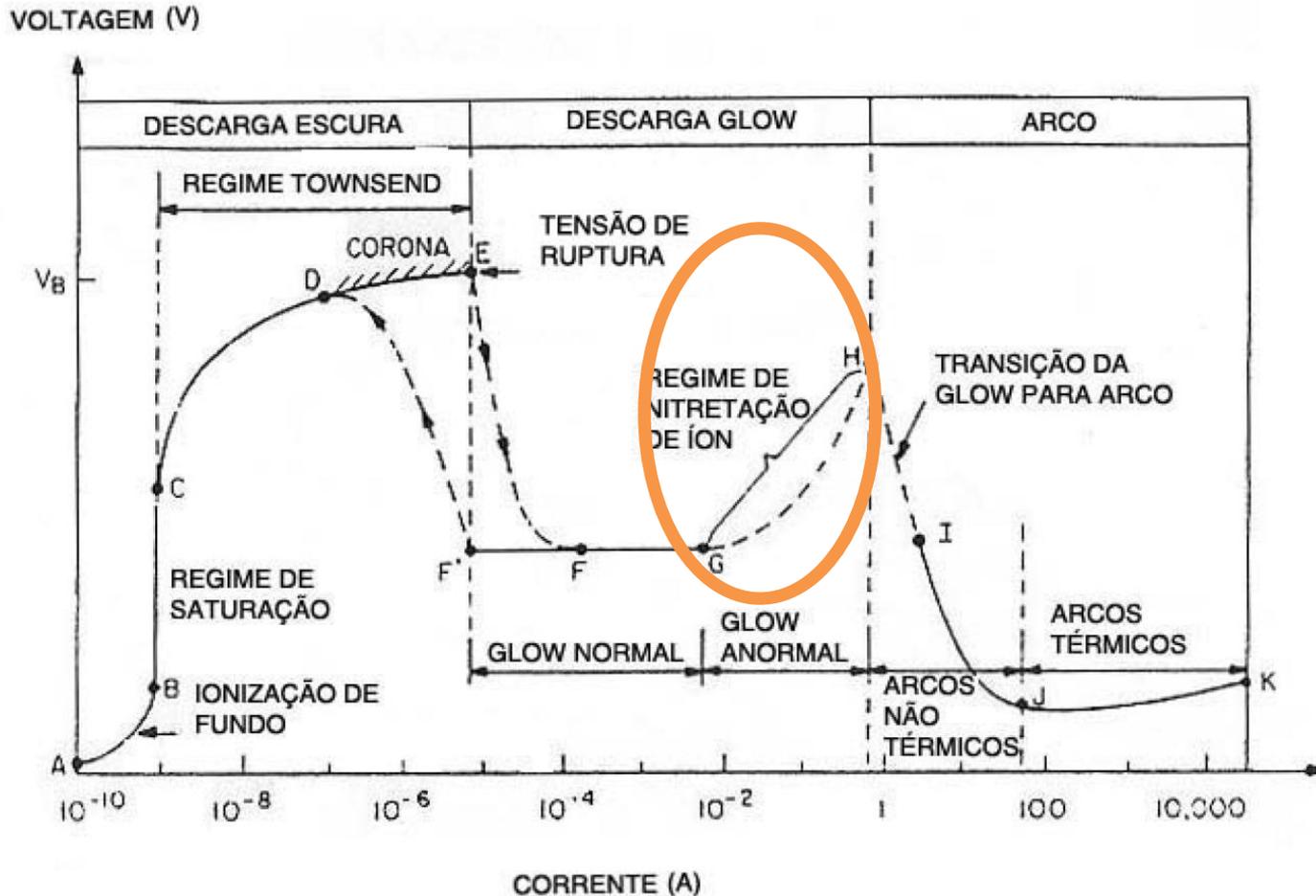
FIGURE 8.3. Potential energy curves for H_2^- , H_2 , and H_2^+ . (From Jeffery I. Steinfeld, *Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, 2d ed. © MIT Press, 1985.)

Estrutura da descarga em regime anormal



O Campo elétrico mais intenso fica na região da bainha catódica (aceleração de espécies carregadas)

Curva característica de uma descarga de corrente contínua



A descarga anormal é a que apresenta maior interesse para o tratamento de materiais

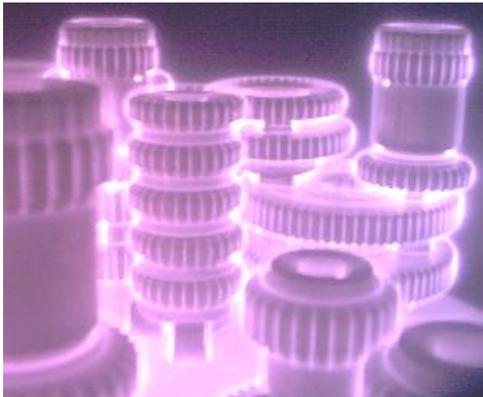
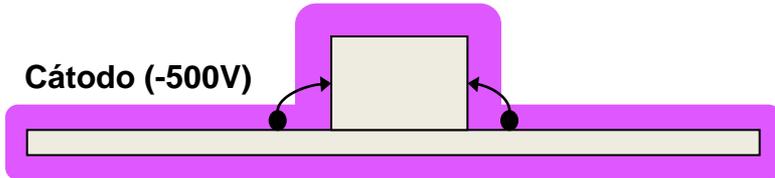
PLASMAS (DC - PULSADO)

Cátodo

Ânodo (0 V)



Cátodo (-500V)

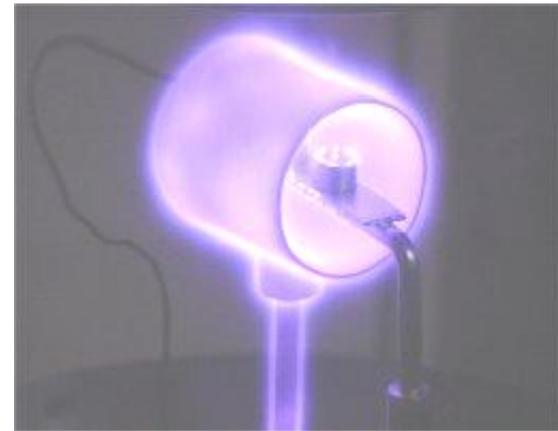


Ânodo

Cátodo (-500V)

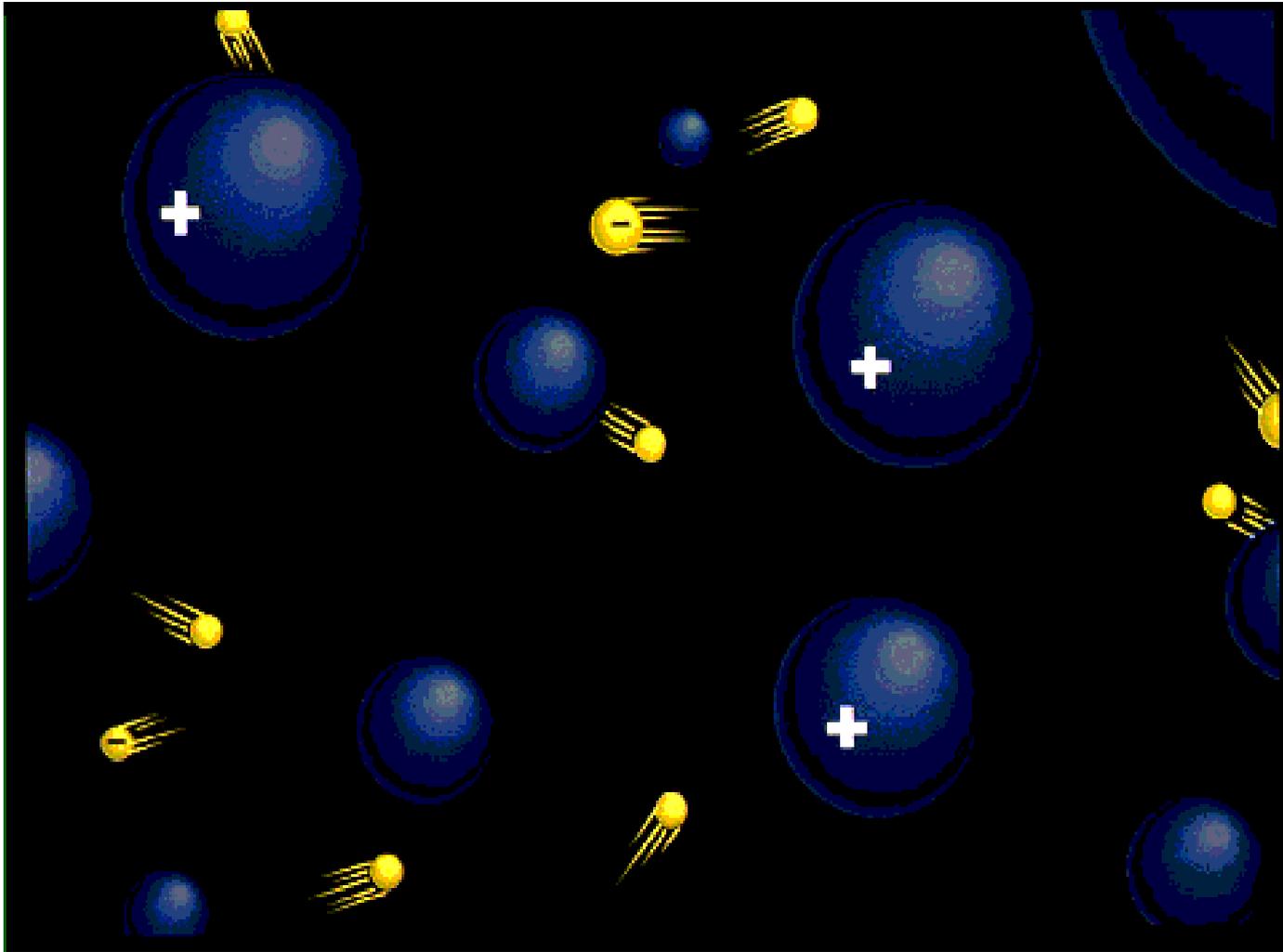


Ânodo (0 V)



Usamos ainda o potencial flutuante (ex. Extração de ligantes)

“Cara” do plasma



Espécies neutras e íons lentos
Elétrons rápidos

Alguns números (Plasmas Frios)

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

Plasma DC típico (1 Torr)

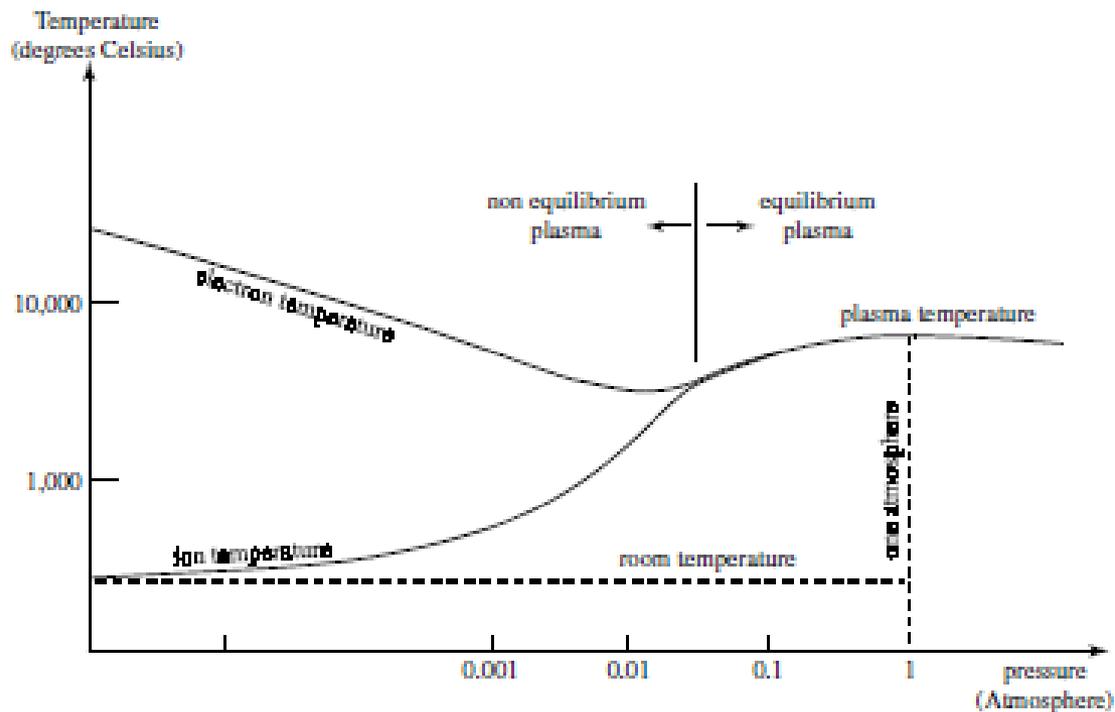
Densidade do gás = 3×10^{16} partículas/ cm^3

Livre caminho médio $\sim 5 \times 10^{-3}$ cm (50 μm)

Densidade do eletrônica $\sim 10^{11}$ elétrons/ cm^3 (energia típica 1eV \approx 11600K)

Grau de ionização $\sim 10^{-5}$

Plasma Frio e Plasma Térmico

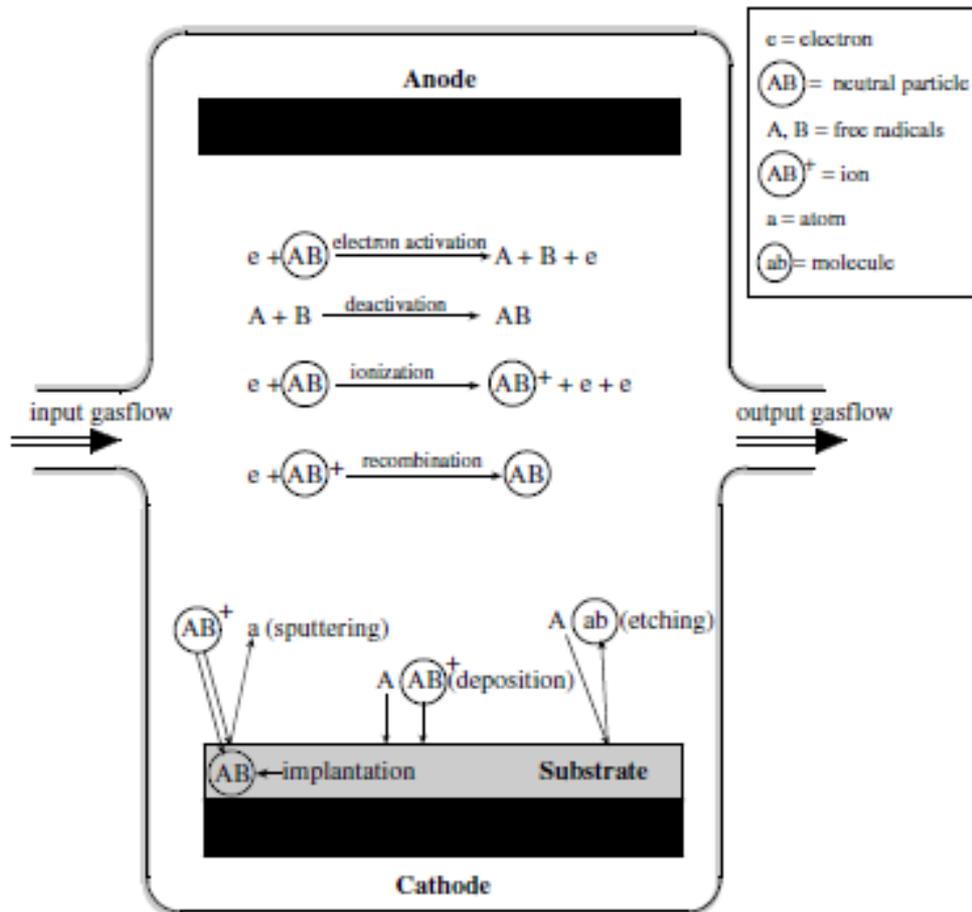


Principal diferença está no número de colisões

Sem colisão não existe plasma (principal grandeza é a densidade $\propto P/(RT)$)

Existe plasma frio à pressão atmosférica

O que pode acontecer no plasma



Fase gasosa:

- Ionização - recombinação
- Excitação – relaxação
- Dissociação
- Etc...

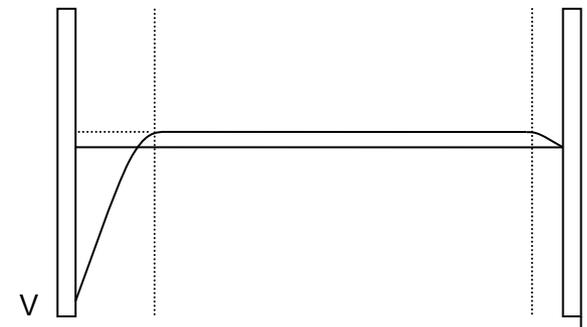
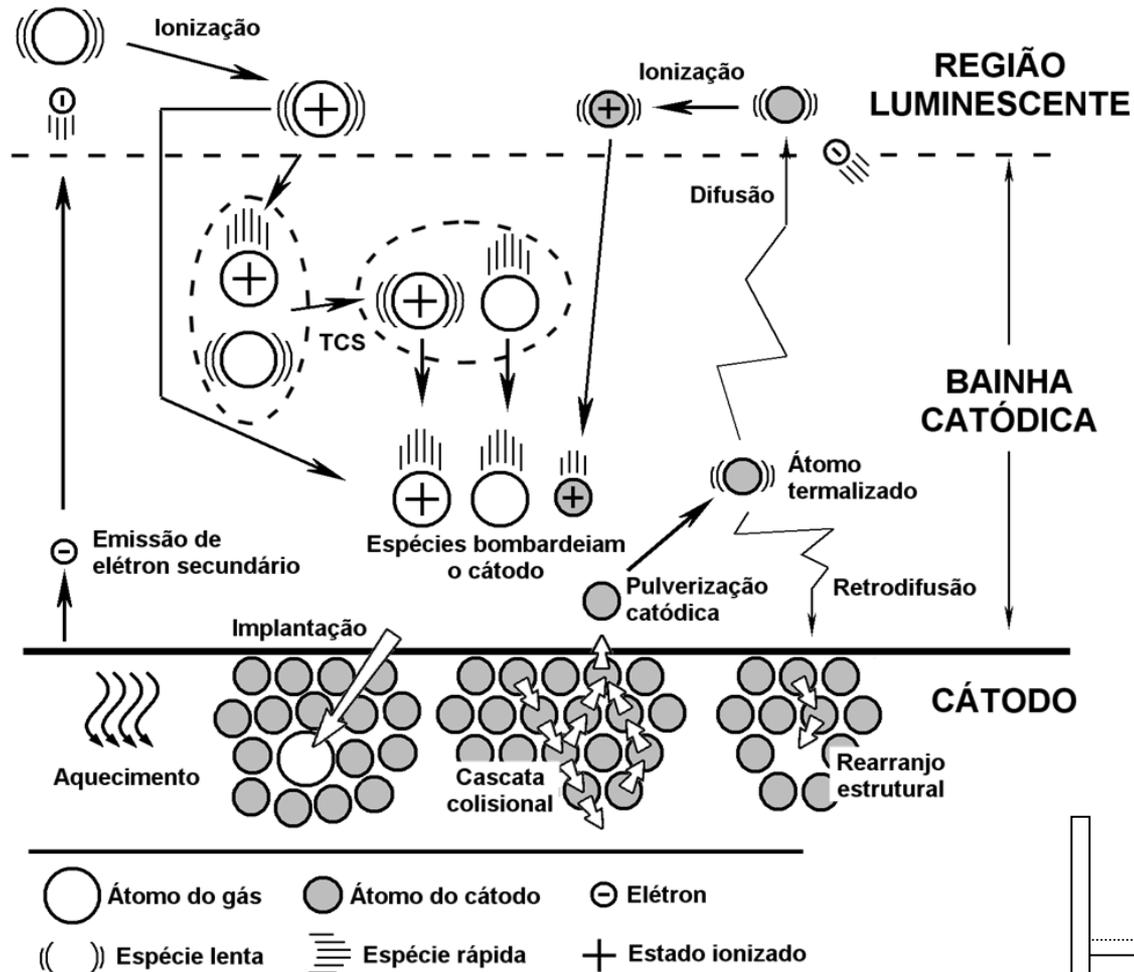
Substrato:

- Pulverização
- Implantação
- Reação
- Etc...

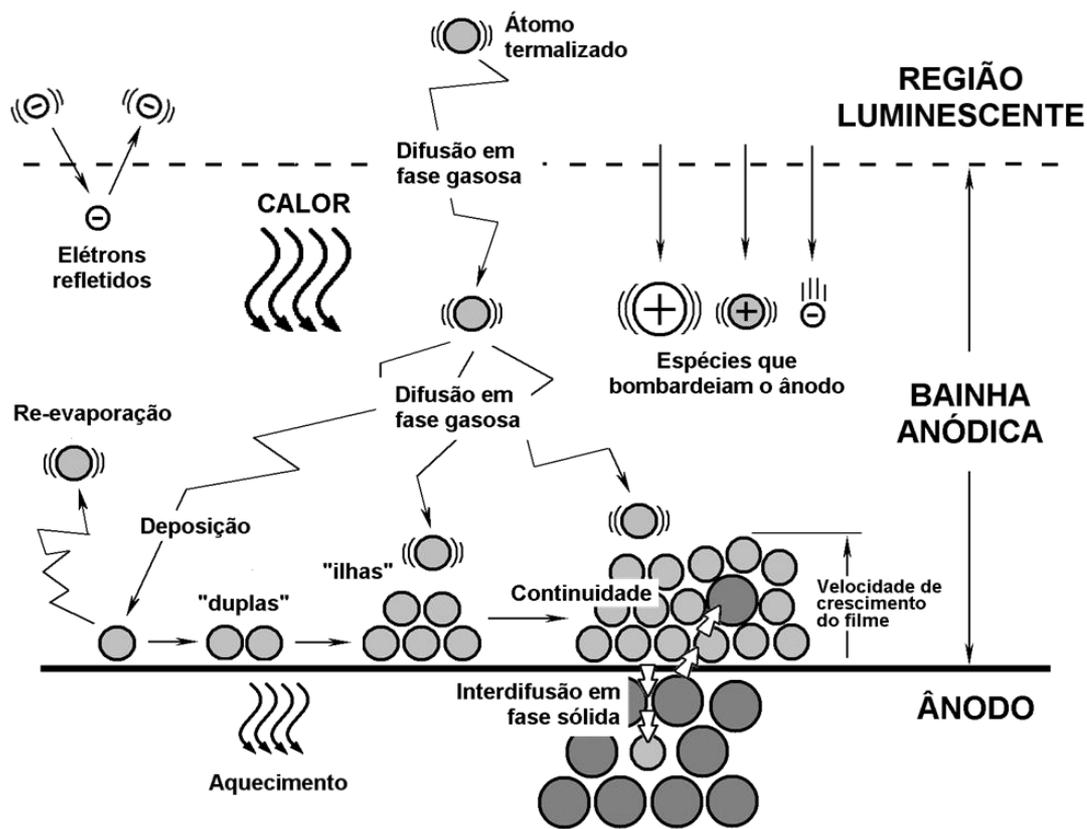
Efeitos químicos e físicos

- Químicos (espécies reativas):
 - Formação de óxidos (ex: O)
 - Redução de óxidos (ex: H)
 - Funcionalização (ex: radicais OH ou NH)
 - Ataque químico (ex: F, Cl, O)
 - Deposição química
- Físicos:
 - Emissão de fótons (LUZ)
 - Pulverização
 - Aquecimento
 - Implantação
 - Deposição física

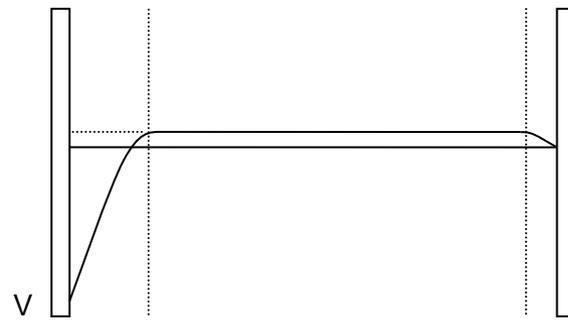
REGIÃO PRÓXIMO AO CÁTODO (Efeitos físicos)



REGIÃO PRÓXIMO AO ÂNODO (Efeitos físicos)



- Átomo do gás ● Átomos do ânodo ◐ Átomo do cátodo ⊖ Elétron
- (()) Espécie lenta ≡ Espécie rápida + Estado ionizado



O que é importante em:

Debinding:

- Espécies reativas (principalmente H)
- Quebra de cadeias poliméricas por impacto eletrônico

Sinterização:

- Aquecimento
- Espécies redutoras (principalmente H)
- Modificação de superfície por ação do bombardeamento (se peça no cátodo)
- Enriquecimento superficial (se ânodo)

PACVD:

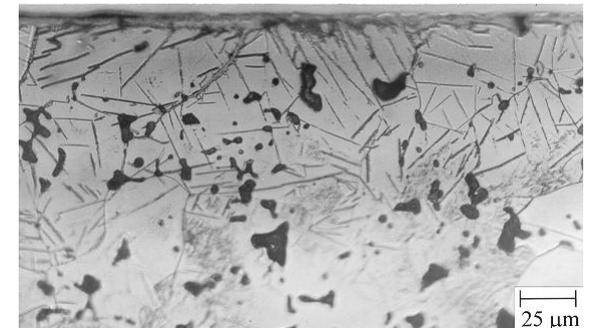
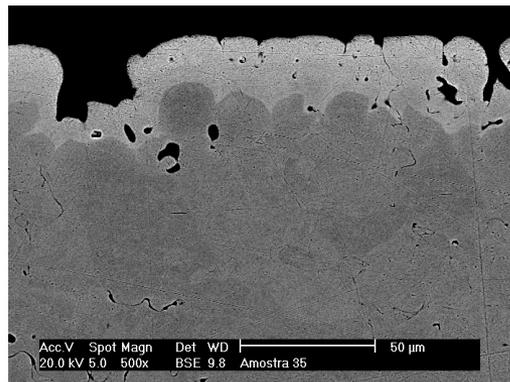
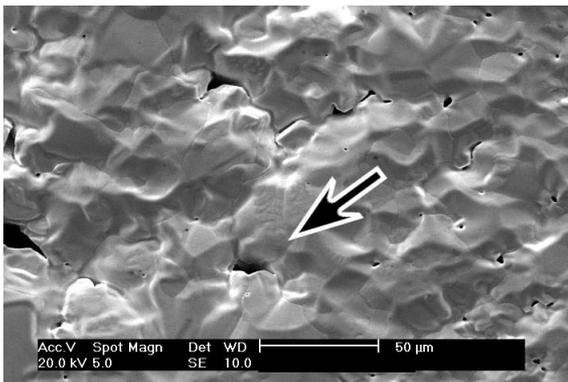
- Espécies reativas e impacto eletrônico -> Produção de radicais para deposição em mais baixa temperatura

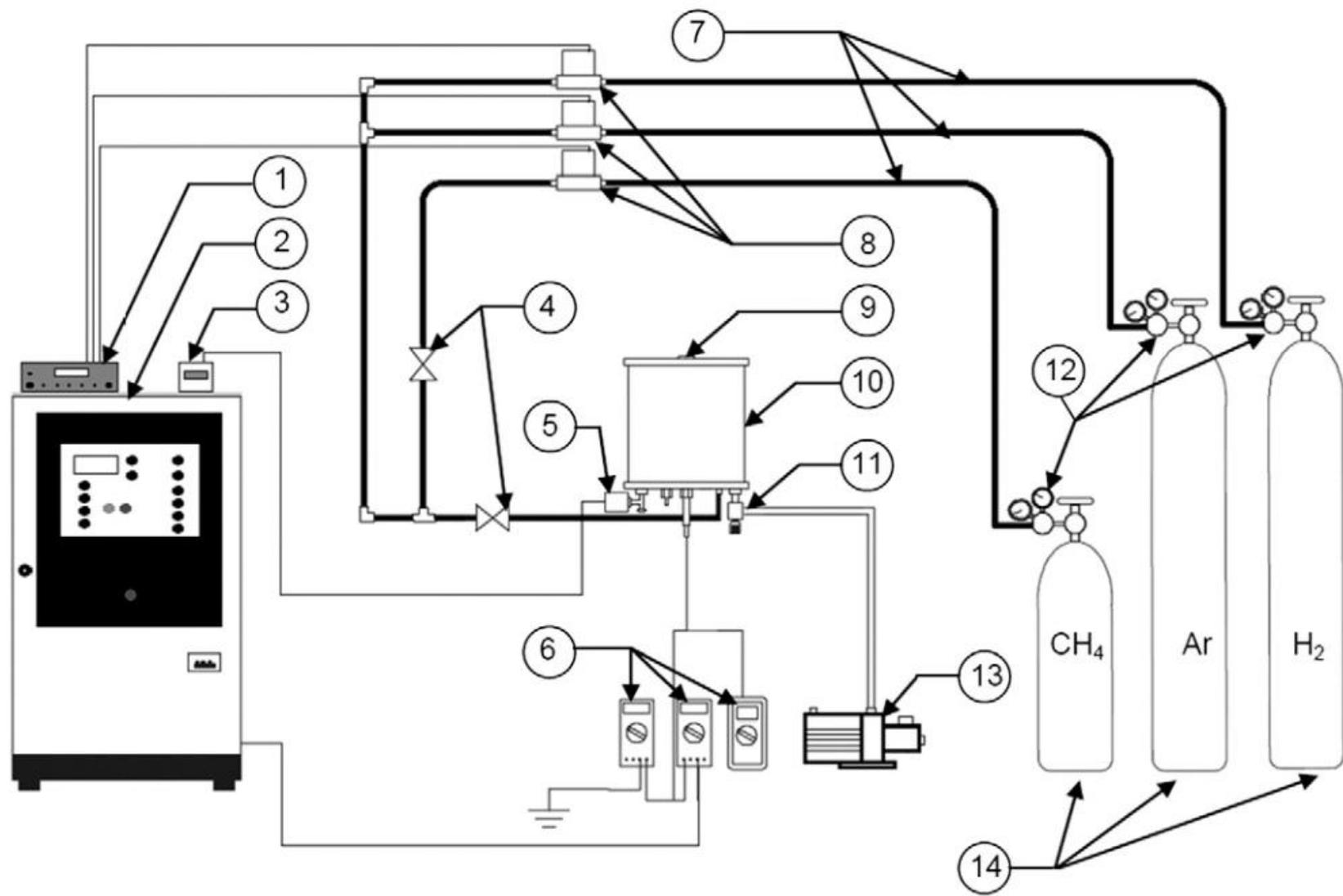
PVD:

- Pulverização do alvo
- Espécies ativas no caso de *sputtering* reativo

Nitretação:

- Aquecimento
- Espécies nitretantes (N, NH_x, N+...)
- Limpeza por pulverização





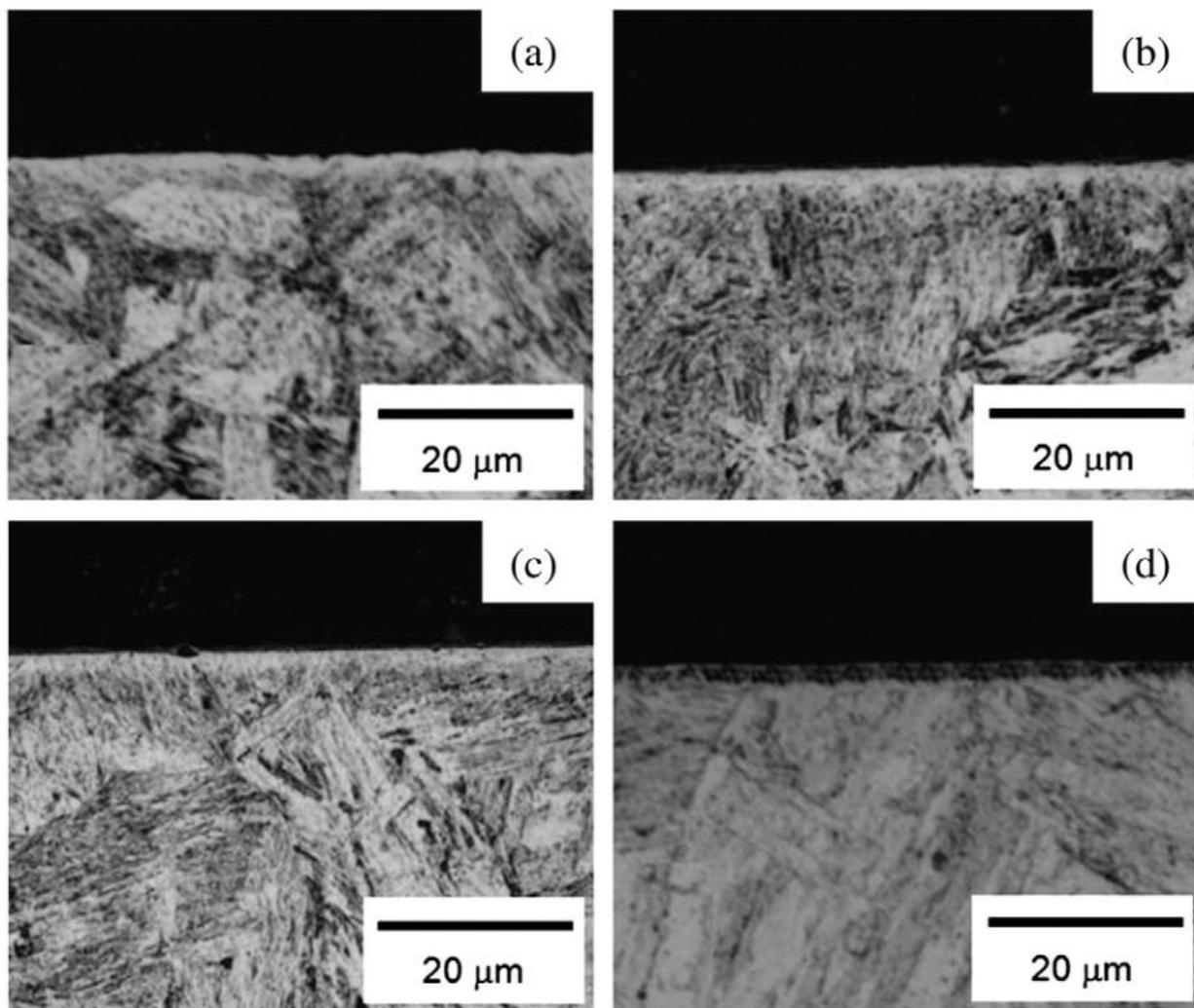


Fig. 2. Cross-section micrographs of samples treated at: (a) 623; (b) 673; (c) 723; and (d) 773 K. Treatments carried out for 8 h, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄ at a flow rate of $1.67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, and pressure of 400 Pa.

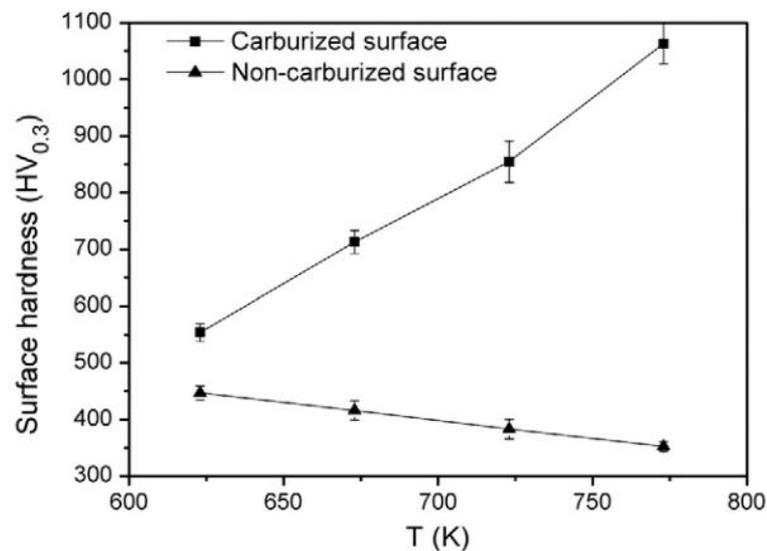


Fig. 5. Surface microhardness for non-carburized and plasma carburized AISI 420 martensitic stainless steel samples treated at 623, 673, 723 and 773 K. Treatments carried out for 8 h, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄ at a flow rate of $1.67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, and pressure of 400 Pa.

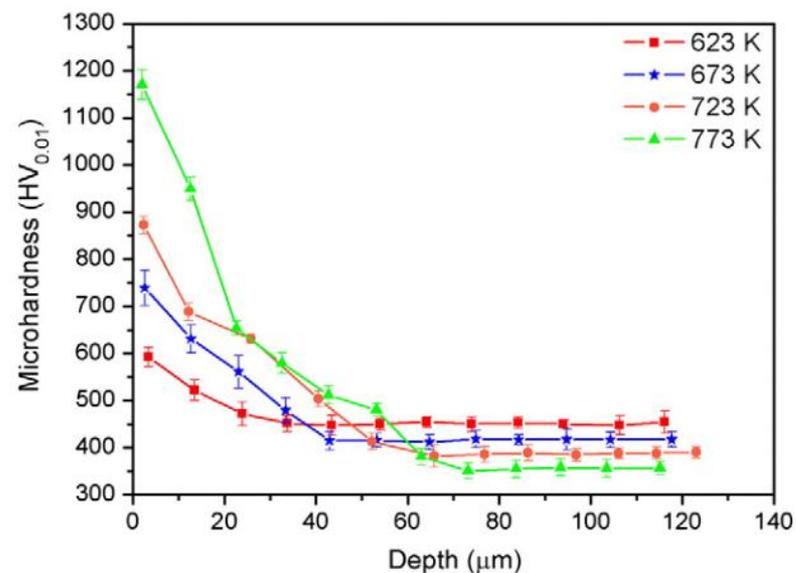
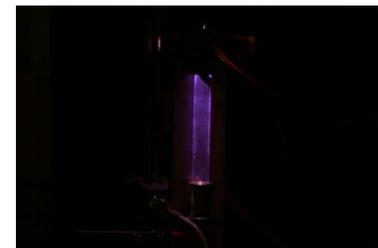
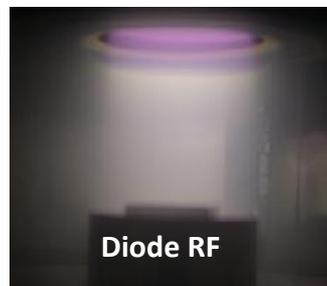


Fig. 6. Microhardness profiles of plasma carburized AISI 420 martensitic stainless steel samples treated at 623, 673, 723 and 773 K. Treatments carried out for 8 h, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄ at a flow rate of $1.67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, and pressure of 400 Pa.

Outros plasmas Ex. IJL - França



Haute pression
micro-arc



Tempo para perguntas relacionadas
ou não à apresentação

Vídeo

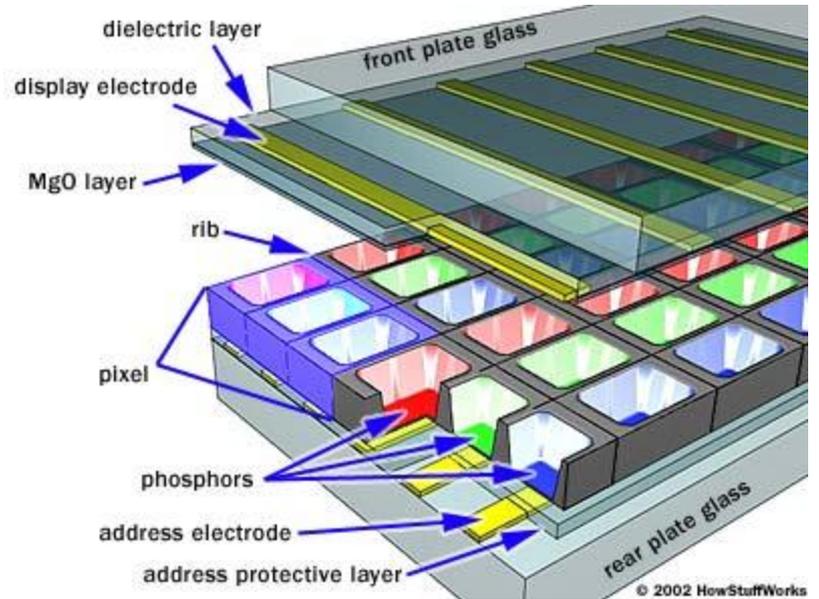
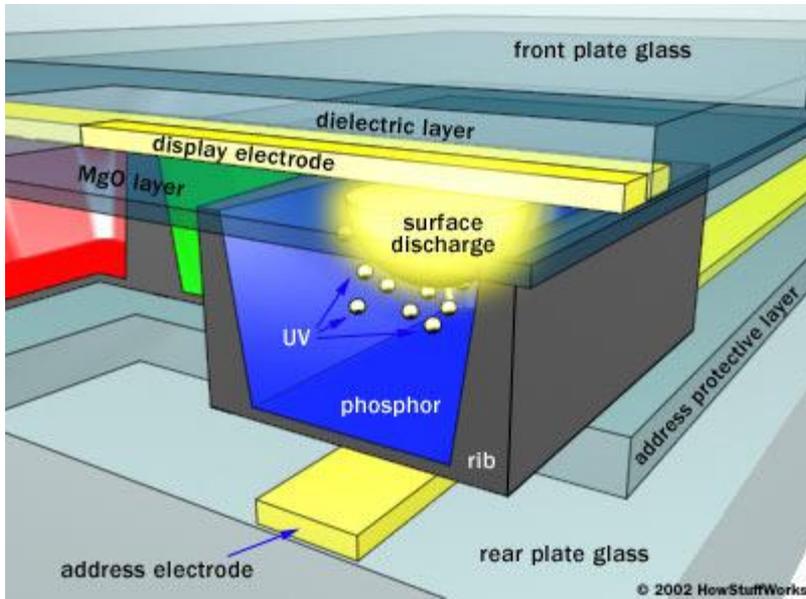
Prof. Rodrigo Perito Cardoso

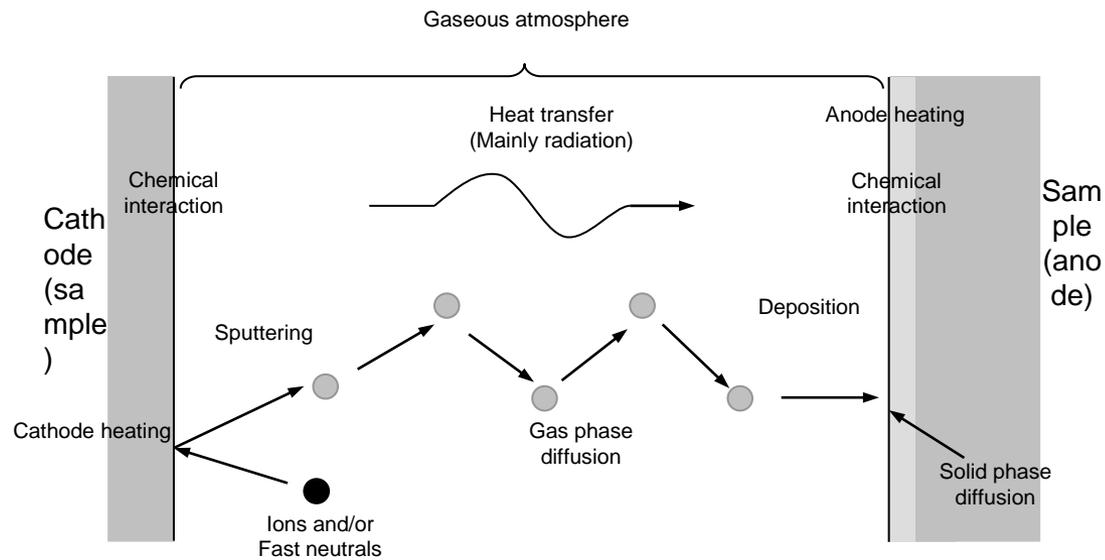
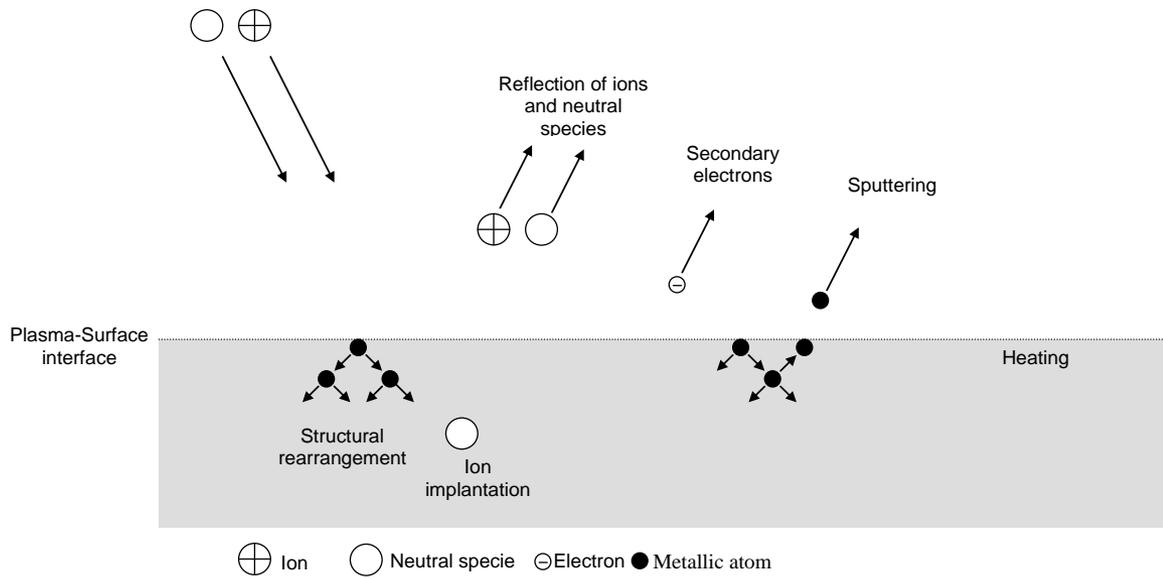
Agradecimentos:

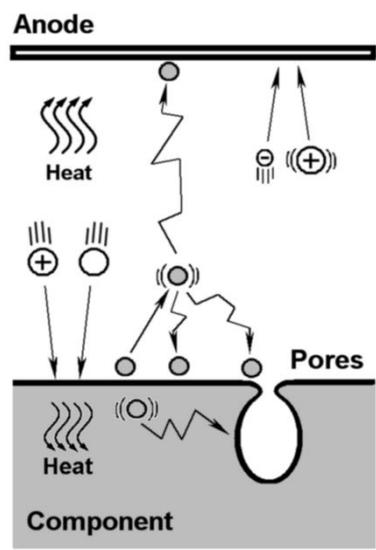
Cristiano Binder

Herique C. Pavanati

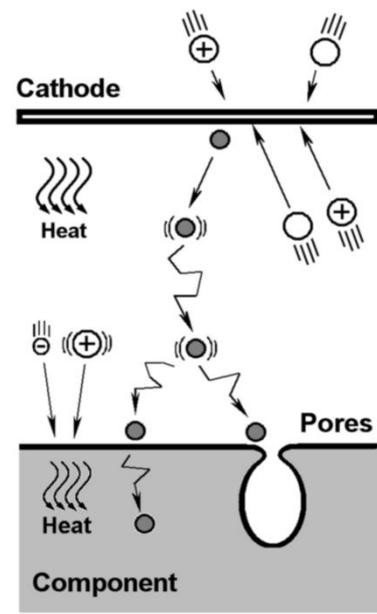
Obrigado pela atenção!



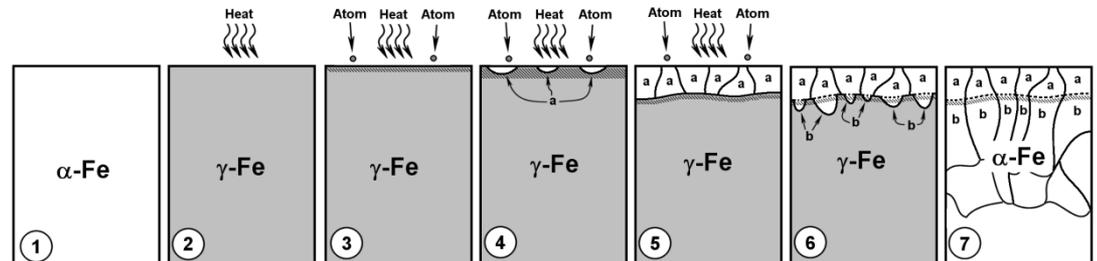
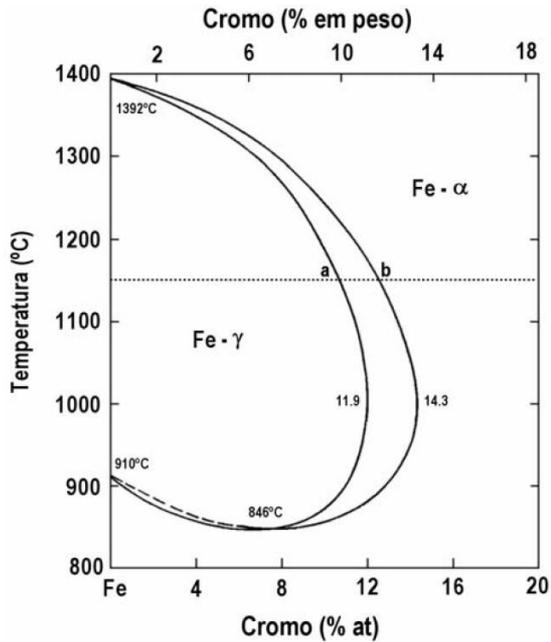
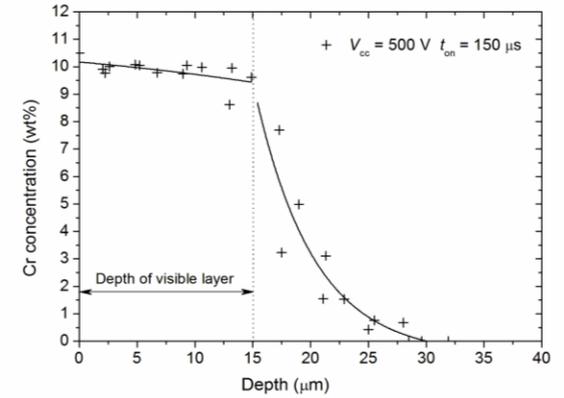
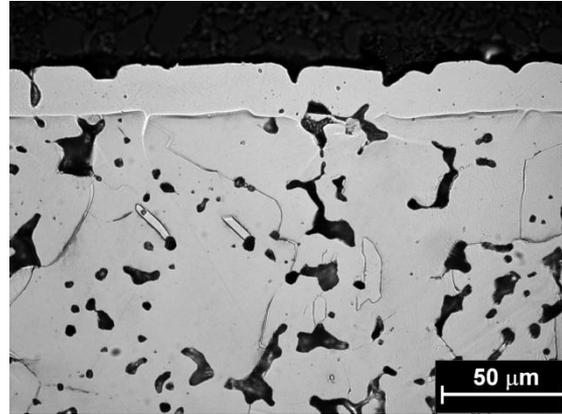
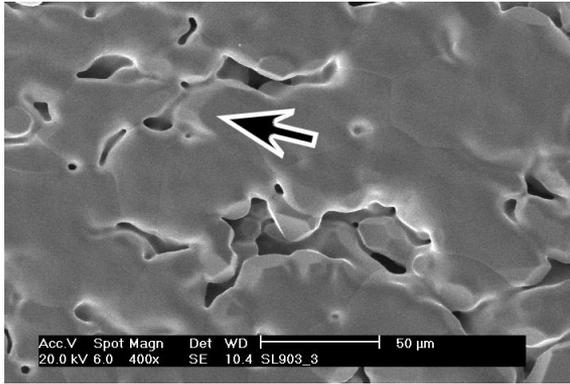




- Neutrals atoms
- ⊕ Ions
- Metallic atoms
- ⊖ Electrons
- (()) Slow species
- ≡ Fast species



- Neutrals atoms
- ⊕ Ions
- Atoms from cathode
- ⊖ Electrons
- (()) Slow species
- ≡ Fast species



- α-Fe (pure iron)
- γ-Fe (pure iron)
- ▨ γ-Fe (enriched with alloy element)
- ▩ α-Fe (enriched with alloy element)
- a - α-Fe nucleated grains (induced by alloy enrichment)
- b - α-Fe nucleated grains (cooling)

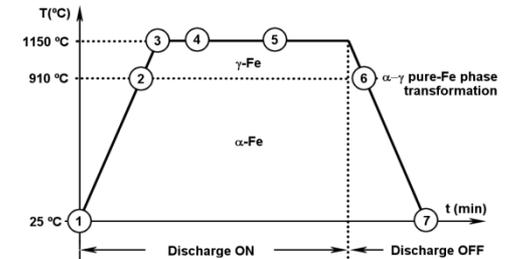


Table 3
Diffusion coefficient of Mo and self-diffusion of Fe in the α- and γ-Fe phases at 1150 °C

Matrix	D_{Mo} ($cm^2 s^{-1}$)	D_{Fe} ($cm^2 s^{-1}$)
γ-Fe	5.7×10^{-11}	1.8×10^{-11}
α-Fe	5.9×10^{-9}	2.2×10^{-9}