



INTRODUÇÃO AO ESTUDO DO PLASMA

(Chapman / Glow Discharge Process)

Agradecimento: Eng. Thalys Damian Menezes



1. GASES



1.1. Átomos / Moléculas: Massa e Números

Átomo de HIDROGÊNIO: $H \rightarrow M = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Átomo de ARGÔNIO: $Ar \rightarrow M = 40 \times 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Massa Atômica:

Massa Atômica (ou massa atômica relativa) de um elemento é o número de vezes que um átomo daquele elemento é mais pesado que um átomo de hidrogênio (já que a massa atômica do hidrogênio é 1).

*** A massa atômica de um elemento gasoso é importante na transferência de energia em processos colisionais em gases!!!



Molécula-grama (mol):

Molécula-grama é a quantidade de material correspondendo à massa molecular de um componente (expresso em gramas).

Existem $6,02 \times 10^{23}$ átomos em 1 grama de H (hidrogênio atômico), ou seja, em 1 mol de H.

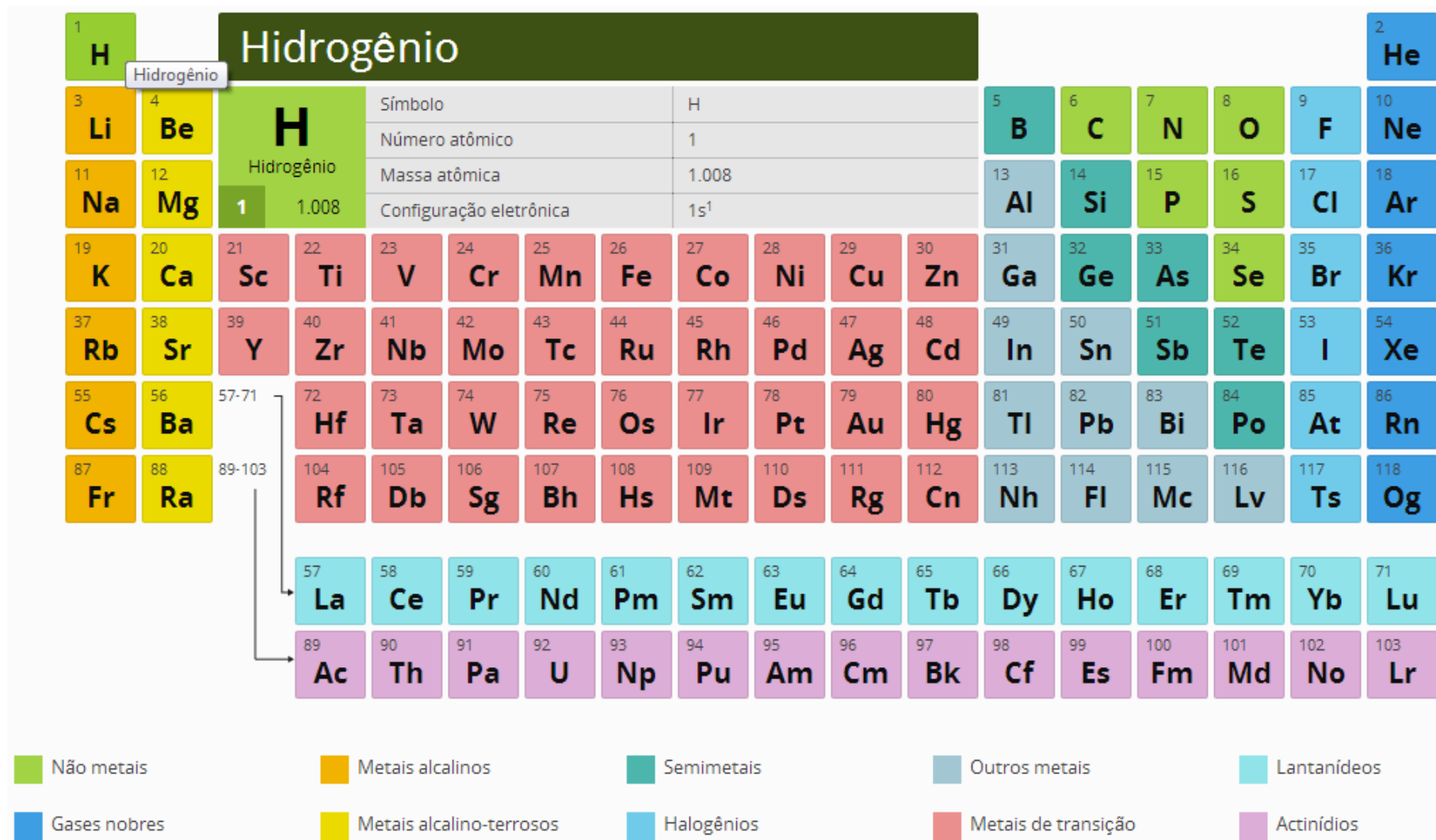
1 mol de Ar contém $6,02 \times 10^{23}$ átomos de Ar e massa atômica de 40 g.

1 mol de H_2 contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de H_2 e massa molecular de 2 g.

***1 mol de qualquer material = 22,4 l \rightarrow $6,02 \times 10^{23}$ moléculas (átomos) \Rightarrow $2,7 \cdot 10^{19}$ moléculas (átomos) / cm^3 (STP)



Prof. Silvio Francisco Brunatto





Prof. Silvio Francisco Brunatto

1 H	Argônio																2 He												
3 Li	4 Be	Ar Argônio		Símbolo	Ar	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	Número atômico	18	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
11 Na	12 Mg	18	39.948	Massa atômica	39.948	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	Configuração eletrônica	[Ne] 3s ² 3p ⁶	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu													
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr													

Argônio

- Não metais
- Metais alcalinos
- Semimetais
- Outros metais
- Lantanídeos
- Gases nobres
- Metais alcalino-terrosos
- Halogênios
- Metais de transição
- Actinídios



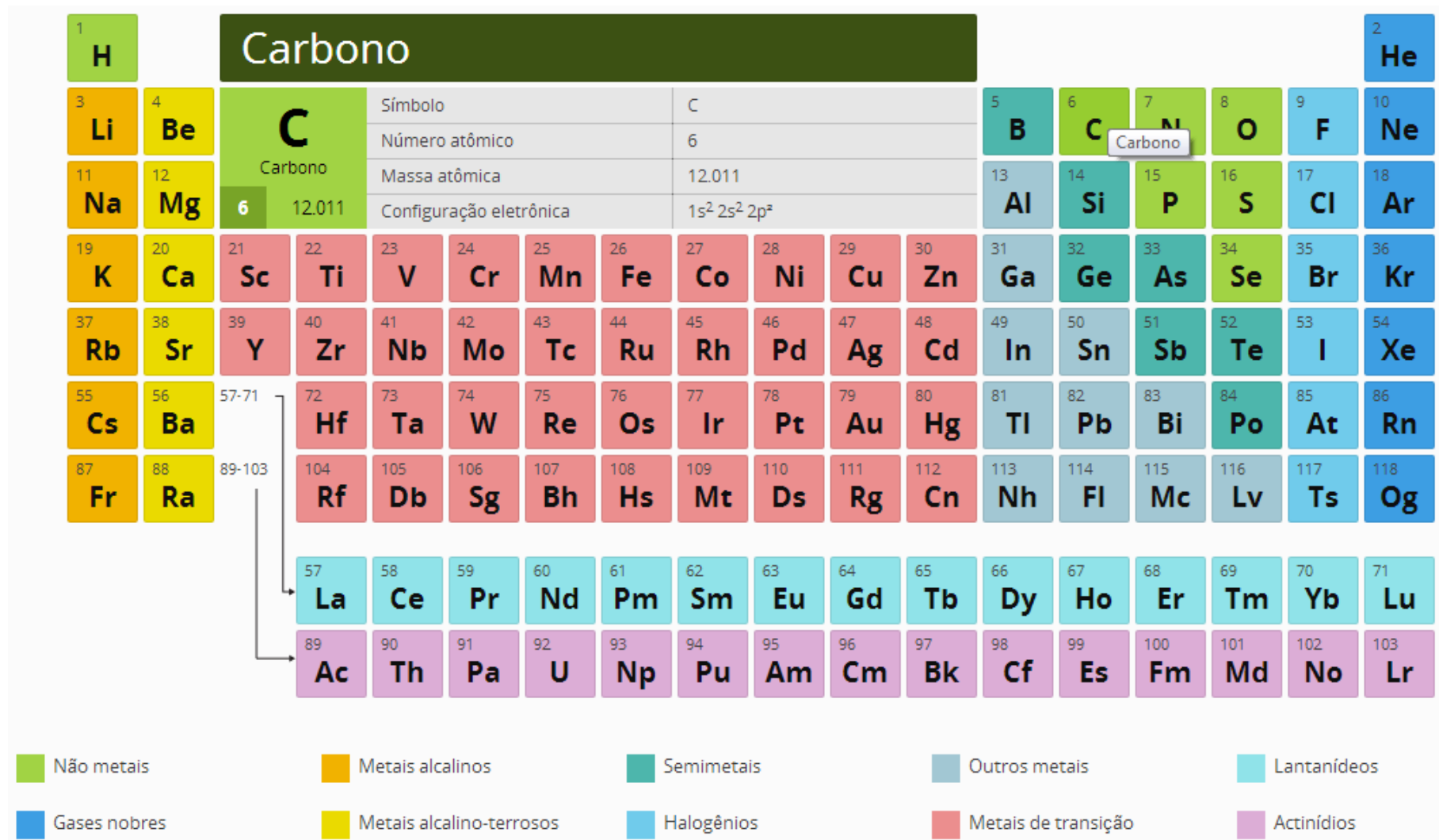
Prof. Silvio Francisco Brunatto

1 H	Nitrogênio																2 He				
3 Li	4 Be	N Nitrogênio		Símbolo												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	7	14.007	Número atômico												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og				
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

- Não metais
- Metais alcalinos
- Semimetais
- Outros metais
- Lantanídeos
- Gases nobres
- Metais alcalino-terrosos
- Halogênios
- Metais de transição
- Actinídios



Prof. Silvio Francisco Brunatto





Prof. Silvio Francisco Brunatto

Oxigênio																	
1 H																	2 He
3 Li	4 Be	O Oxigênio 8 15.999		Símbolo O				Número atômico 8				5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg			Massa atômica 15.999				Configuração eletrônica 1s ² 2s ² 2p ⁴				13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

 Não metais	 Metais alcalinos	 Semimetais	 Outros metais	 Lantanídeos
 Gases nobres	 Metais alcalino-terrosos	 Halogênios	 Metais de transição	 Actinídeos



Prof. Silvio Francisco Brunatto

Alumínio																					
1 H																	2 He				
3 Li	4 Be	Al Alumínio												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg	13 Al	26.982	Símbolo		Al										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
				Número atômico		13															
				Massa atômica		26.982															
				Configuração eletrônica		[Ne] 3s ² 3p ¹															
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og				
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

■ Não metais	■ Metais alcalinos	■ Semimetais	■ Outros metais	■ Lantanídeos
■ Gases nobres	■ Metais alcalino-terrosos	■ Halogênios	■ Metais de transição	■ Actinídios



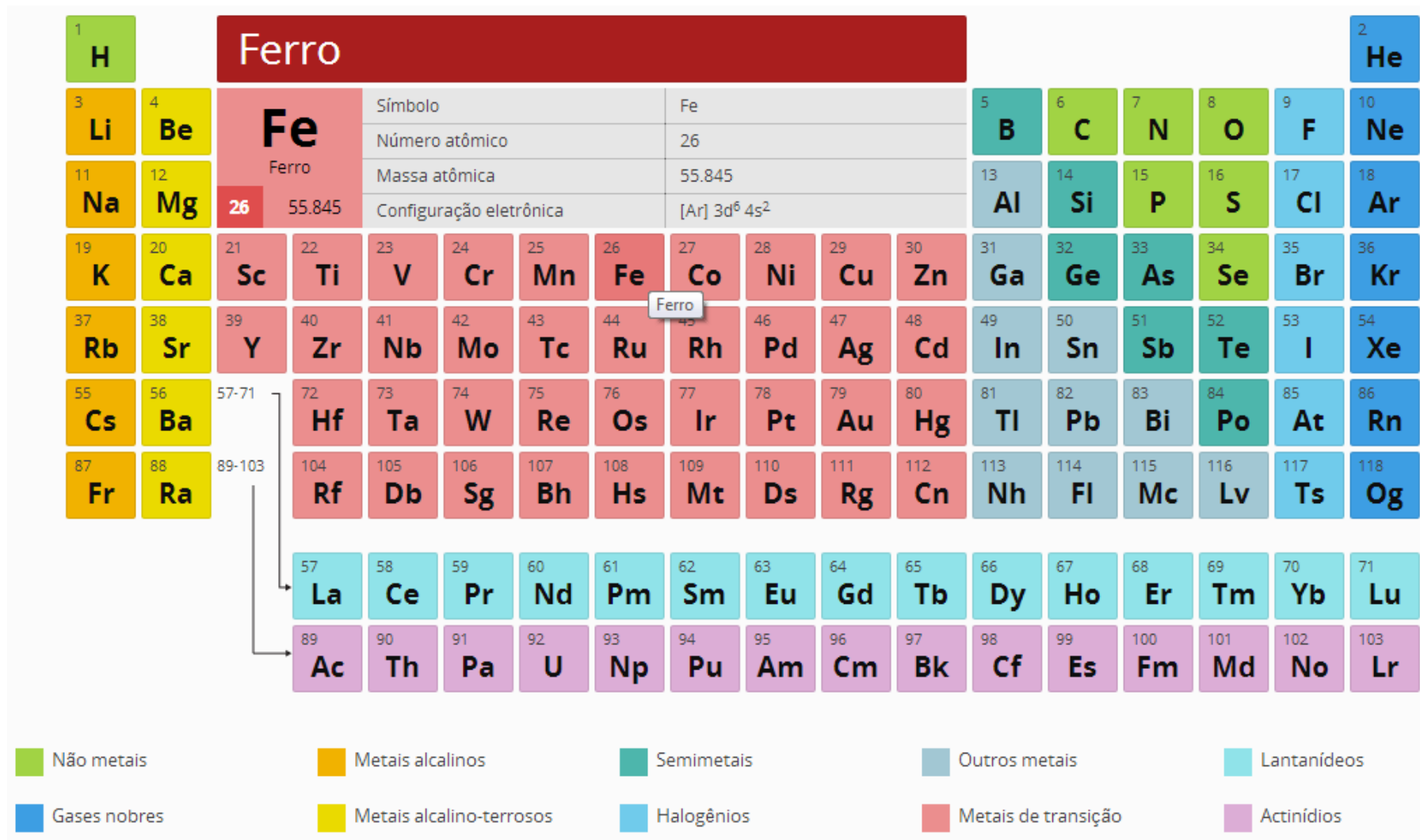
Prof. Silvio Francisco Brunatto

1 H	Cromo																2 He	
3 Li	4 Be	Cr Cromo		Símbolo		Cr		5 B		6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne				
11 Na	12 Mg	24	51.996	Número atômico		24		13 Al		14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
				Massa atômica		51.996												
				Configuração eletrônica		[Ar] 3d ⁴ 4s ²												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

■ Não metais
 ■ Metais alcalinos
 ■ Semimetais
 ■ Outros metais
 ■ Lantanídeos
■ Gases nobres
 ■ Metais alcalino-terrosos
 ■ Halogênios
 ■ Metais de transição
 ■ Actinídeos



Prof. Silvio Francisco Brunatto





Prof. Silvio Francisco Brunatto

Titânio																				
1 H																	2 He			
3 Li	4 Be	Ti Titânio 22 47.867 [Ar] 3d ² 4s ²		Símbolo		Ti				5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
				Número atômico		22														
				Massa atômica		47.867														
				Configuração eletrônica		[Ar] 3d ² 4s ²														
11 Na	12 Mg	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe			
55 Cs	56 Ba	57-71		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89-103		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

- Não metais
- Metais alcalinos
- Semimetais
- Outros metais
- Lantanídeos
- Gases nobres
- Metais alcalino-terrosos
- Halogênios
- Metais de transição
- Actinídios



Prof. Silvio Francisco Brunatto

1 H	Nióbio																2 He												
3 Li	4 Be	Nb Nióbio														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
11 Na	12 Mg	41 Nb	92.906 38	<table border="1"> <tr> <td>Símbolo</td> <td>Nb</td> </tr> <tr> <td>Número atômico</td> <td>41</td> </tr> <tr> <td>Massa atômica</td> <td>92.906 38</td> </tr> <tr> <td>Configuração eletrônica</td> <td>[Kr] 4d³ 5s²</td> </tr> </table>												Símbolo	Nb	Número atômico	41	Massa atômica	92.906 38	Configuração eletrônica	[Kr] 4d ³ 5s ²	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
Símbolo	Nb																												
Número atômico	41																												
Massa atômica	92.906 38																												
Configuração eletrônica	[Kr] 4d ³ 5s ²																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe												
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn												
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og												
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu												
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr												

■ Não metais
 ■ Metais alcalinos
 ■ Semimetais
 ■ Outros metais
 ■ Lantanídeos
■ Gases nobres
 ■ Metais alcalino-terrosos
 ■ Halogênios
 ■ Metais de transição
 ■ Actinídios



1.2. Energia Cinética e Temperatura

Átomos de um gás absorvem energia do ambiente , sendo que a energia de um gás é armazenada na forma de energia cinética translacional (e no caso de moléculas, também em estados vibracionais e rotacionais).

*** Movimento das moléculas (átomos) do gás \Rightarrow colisões entre as moléculas (átomos) \Rightarrow contínua troca de energia

Para gases perfeitos, a energia cinética do gás como um todo e a energia cinética média de cada molécula (átomo) constituinte do gás é uma função da sua temperatura absoluta (T).



$$\frac{1}{2} m \overline{c^2} = \frac{3}{2} kT$$

m: massa molecular (ou atômica)

$\overline{c^2}$: velocidade quadrática média

k: constante de proporcionalidade (conhecida por constante de Boltzmann, $k = 1,38 \times 10^{-16}$ ergs/K)

Sendo que:

$$\overline{c^2} = \frac{3kT}{m}$$

Importante: $\overline{c^2} \neq \overline{c}$ (são parâmetros definidos diferentemente)



1.3. Velocidade Média \bar{c}

A velocidade média das partículas de um gás \bar{c} (definida de forma diferente da raiz quadrada da velocidade quadrática média), é dada por:

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Ex: átomos de **Argônio** à **20 °C**, tem $\bar{c} = 3,94 \times 10^4$ cm/s (≈ 880 mph) (velocidade similar à de um Jumbo, sendo bem menor que a de um Concorde, o qual atinge **1450 mph**).



1.4. Distribuição de Maxwell-Boltzmann

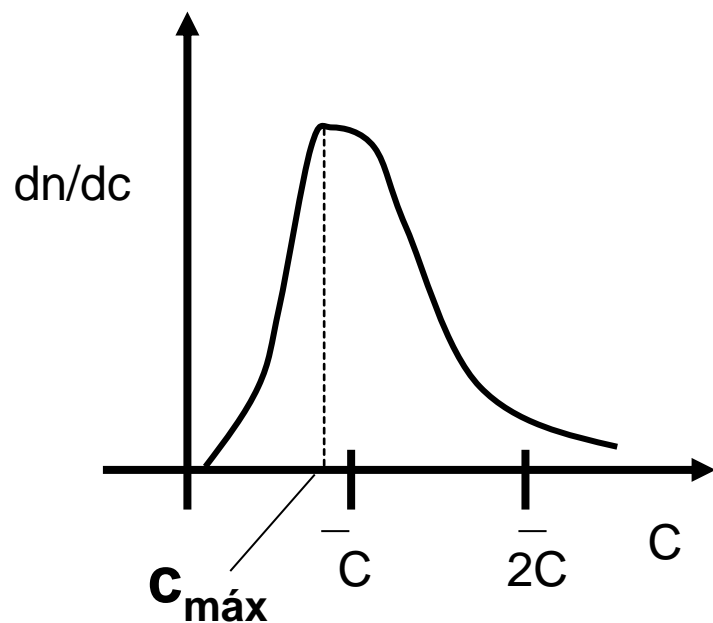
Considerando a natureza aleatória do processo de colisão e que as mesmas possuem portanto velocidades distintas, Maxwell e Boltzmann demonstraram que o número dn de átomos, de um total de n (densidade numérica de átomos do gás) átomos, que possuem velocidade entre c e $c + dc$ (em módulo) é dado por:

$$\frac{dn}{dc} = \frac{4n}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} \right)$$



Distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{dn}{dc} = \frac{4n}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} \right)$$



Verifica-se que aproximadamente 90% dos átomos em um gás possuem velocidade entre $\underline{c/2}$ e $\underline{2c}$.

$$C_{máx} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$$



Dedução da Velocidade Média \bar{c}

É deduzida a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann, aplicando-se a equação:

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \int \bar{c} \, dn$$

Fazendo-se: $dn = f_n(dc)$

$$\frac{dn}{dc} = \frac{4n}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} \right)$$

Integrando e resolvendo a equação chega-se a:

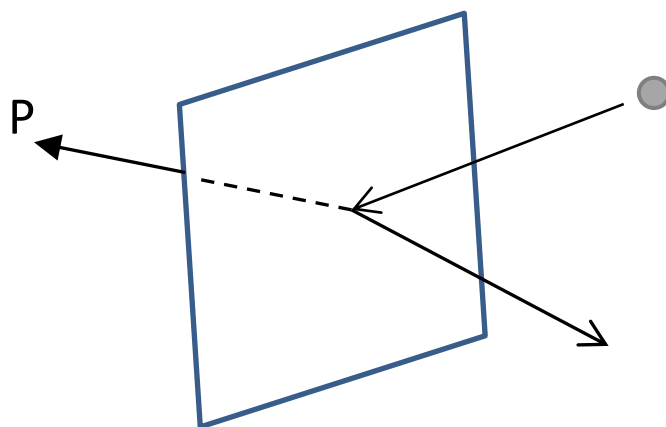
$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$



1.5. Pressão

Constante movimento das moléculas → colisões com as paredes do recipiente → exerce uma força ⇒ $F / A = P$

O total da força exercida pelas moléculas de um gás dividido pela unidade de área das paredes de um recipiente é conhecida por **PRESSÃO**.





Prof. Silvio Francisco Brunatto

Sendo (assumindo a teoria cinética):

A : seção da superfície da parede (com área de 1 cm^2)

eixo x : perpendicular à superfície da parede

velocidade de uma átomo/molécula : \dot{x}

quantidade de movimento da partícula (colisão elástica) : $m\dot{x}$

mudança de momento ao colidir com a parede (bate e volta com a mesma velocidade) : $2m\dot{x}$

densidade em volume de partículas com velocidade entre \dot{x} e $d\dot{x}$:

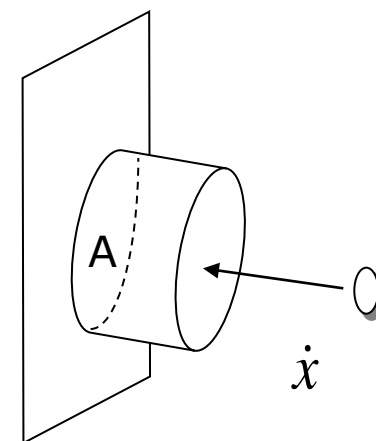
$$n(\dot{x})d\dot{x}$$

número total de colisões com a parede na unidade de

tempo (para cilindro com comprimento x) : $n(\dot{x})\dot{x}d\dot{x}$

Então, a taxa de troca de momentum para todas

colisões é : $2mn(\dot{x})\dot{x}^2d\dot{x}$





Como força ($F = ma = mdv/dt$) é igual à taxa de troca de momentum (quantidade de movimento), então a **força total por unidade de área** sobre a parede (conhecida por **pressão**) é a integral desta sobre todas as velocidades \dot{x} :

$$p = \int_0^{\infty} 2mn(\dot{x})\dot{x}^2 d\dot{x}$$

A função $n\dot{x}$ é a versão **uni-dimensional da distribuição de Maxwell-Boltzmann**. Substituindo-a e integrando, resulta-se em:

$$p = nm\overline{\dot{x}^2}$$

Como : $\overline{\dot{x}^2} + \overline{\dot{y}^2} + \overline{\dot{z}^2} = \overline{c^2}$ e no caso de simetria $\overline{\dot{x}^2} = \frac{\overline{c^2}}{3}$ então:

$$p = \frac{nm\overline{c^2}}{3}$$



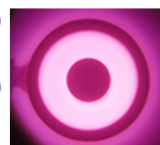
Importante:

$$p = \frac{nm\bar{c}^2}{3}$$

Esta equação nos mostra como a **pressão** em uma **câmara de processamento por plasma** depende diretamente da **densidade de átomos do gás** n ($n = N/V$, número absoluto de partículas por unidade de volume), sua **massa** m e de sua **velocidade quadrática média**.

Também indica por que um aumento de temperatura num processo a plasma leva a pressão a aumentar:

> temperatura de processo \Rightarrow > energia cinética $\Rightarrow \bar{c}^2$



1.6. Pressões parciais

No caso de uma mistura de 2 gases:

pressão parcial do gás 1: p_1

pressão parcial do gás 2: p_2

pressão total da mistura gasosa: $p = p_1 + p_2$

$$p = 1/3 (n_1 m_1 \bar{c}_1^2 + n_2 m_2 \bar{c}_2^2)$$



1.7. Unidades de pressão

A unidade de pressão normalmente utilizada em processos à plasma é 'Torr' (Torricelli), definido por:

Atmosfera padrão (0 °C) : 1 atm (1,013 bar) = 760 mmHg = 760 torr
 1 mtorr = 10^{-3} mmHg = 1 μ mHg = 1 μ

Maioria dos processos à plasma ocorrem na faixa de pressões entre:
 1 mTorr < p < 10(0) Torr

No Sistema Internacional de Unidades (SI):

1 Pa = 1 N/m² = 7,5 mTorr

1 Torr = 133,33 Pa



1.8. Lei de Avogadro

$$p = \frac{1}{3} n \overline{mc^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \overline{mc^2}$$

N = número total (absoluto) de partículas em um volume **V** ($n = N/V$).

Considerando dois gases numa mesma pressão **p** e numa mesma temperatura **T**, de modo que $\overline{mc^2}$ tem o mesmo valor para os dois gases (lembrando que 1 molécula grama de qualquer gás contém o mesmo número de moléculas - **n° de Avogadro**):

⇒ Se houver uma molécula grama (**1 mol**) de cada gás, **N** tem o mesmo valor em cada caso (gás). Além disso, eles ocupam o mesmo volume **V**.



*** Volumes idênticos para todos os gases, nas mesmas T e p contém o mesmo número de moléculas.

*** 1 mol de qualquer gás (1 molécula grama) nas CNTP (à 0 °C e pressão de 1 atm) contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas e ocupa um volume fixo de 22,4 litros.

Tipos de sistemas quanto a fluxos

Sistema fechado $\Rightarrow N, V = \text{Constantes} \Rightarrow T \nearrow \Rightarrow p \nearrow$

Sistema em fluxo (é o caso da maioria dos processos de tratamentos de materiais por plasma) $\Rightarrow pV = \text{Constante} \Rightarrow T \nearrow \Rightarrow N \searrow$



1.9. Densidade (numérica) dos gases

A $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$ (CNTP) $\Rightarrow 2,7 \times 10^{19}$ moléculas/cm³

A 1 Torr $\Rightarrow (2,7 \cdot 10^{19} / 760) \Rightarrow n = 3,5 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm³

Na menor pressão encontrada em processos a plasma, 1 mTorr, existem $3,5 \times 10^{13}$ moléculas nas CNTP.

Para indústrias de precisão (fabricantes de chips, semicondutores,...) é interessante considerar o número de átomos contidos em $1 \text{ } \mu\text{m}^3$: cerca de 35 moléculas de gás!

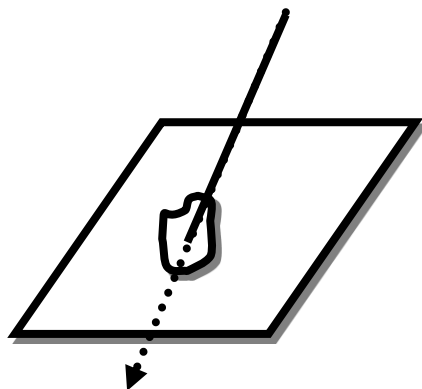


1.10. Fluxo Incidente

Um fluxo incidente de átomos (número por unidade de área por unidade de tempo) bombardeando a parede de um recipiente exerce uma pressão. Pode-se demonstrar que:

$$\text{Fluxo / Unidade de Area} = \int_0^{\infty} n(\dot{x}) \dot{x} d\dot{x}$$

Integrando-se a equação, tem-se o fluxo incidente por unidade de área:



$$\text{Fluxo} = \frac{n\bar{c}}{4} \text{ por unidade de área}$$



Para Ar a 500 mTorr e 20 °C, o fluxo incidente é de $1,8 \times 10^{20}$ átomos por cm^2 por segundo.

Considerando uma área de 1 mm^2 , o fluxo será de $1,8 \times 10^{12}$ a 500 mTorr, caindo para $3,6 \times 10^9$ para 1mTorr.

1.11. Tempo de Formação de Mono-Camada sendo depositada

O conceito de tempo de formação de mono-camada:

- i) Considera que cada átomo que bombardeia a superfície permanece nela (verdade apenas à baixas temperaturas, permitindo uma idéia aproximada do fluxo envolvido);
- ii) É inversamente proporcional ao fluxo incidente.

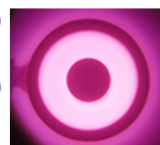


Típica taxa de deposição por *sputtering* é de 1 monocamada por segundo ($\sim 10^{15}$ átomos por cm^2 por segundo, para um átomo típico de 3 Å de diâmetro).

Essa taxa corresponde a uma pressão do gás não muito maior que 10^{-6} Torr. Se um gás contaminante tiver pressão parcial de 10^{-6} Torr, cada átomo depositado propositadamente é acompanhado por um átomo contaminante.

1.12. Livre Caminho Médio

O *l.c.m.* (λ) é a distância que um átomo de gás se desloca sem colidir com um outro átomo do gás ou distância percorrida entre 2 colisões.



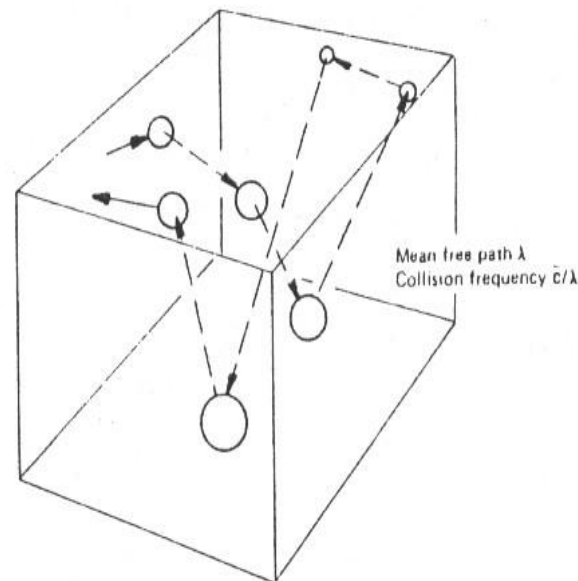
Característica válida somente para átomos com **energia térmica**.

O ***l.c.m.* (λ)** decresce com o aumento da pressão ($> p \Rightarrow > n \Rightarrow < \lambda$)

*** Para Argônio a 1 mTorr, a 20 °C, $\lambda \sim 8$ cm.

Dedução:

A teoria cinética assume que não existe interação entre os átomos de um gás durante as colisões
 \Rightarrow assim λ depende do tamanho do átomo (portanto varia de gás para gás).





Para átomos de um gás ideal com diâmetro de 3 Å:

Haverá colisão se os seus centros estiverem a uma distância menor de 3 Å.

Conseqüentemente a área de colisão tem um raio de 3 Å ou $2,8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$.

A 1mTorr (contendo $3,54 \times 10^{13}$ átomos/ cm^3) existe um átomo em cada $2,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$. Então a **distância resultante** de um átomo apresentando **área de colisão** de $2,8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, movendo-se num **volume** de $2,84 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$ é de 10 cm, que é próximo do valor citado anteriormente para o Ar.



1.13. Probabilidade de Colisão

Assim como existe uma distribuição de velocidade dos átomos , existe também uma distribuição de *l.c.m. (λ)* entre colisões.

Pode-se calcular, então, a probabilidade $P(x)$ de um átomo se deslocar uma distância x sem colidir. Porém, considerando eventos sobre um incremento de comprimento Δx :

$$P(x+\Delta x) = P(x) \cdot (\text{probabilidade de deslocar } dx \text{ sem colidir})$$

$$= P(x) (1-\Delta x/\lambda)$$

onde $1/\lambda$ é a probabilidade por unidade de comprimento de haver colisão.



Expandindo a expressão acima e integrando, tem-se:

$$P(x) = \exp(-x/\lambda)$$

Como esperado, a probabilidade de um deslocamento nulo sem colisões assume, evidentemente, valor unitário ou 100%, ou seja

$$P(0) = 1.$$

Em resumo:

Se o livre caminho médio entre colisões é λ , então a probabilidade de colisões por unidade de comprimento é $1/\lambda$ e a probabilidade de viajar uma distância x sem colisões é $\exp(-x/\lambda)$.



Aplicando estes resultados para o **processamento por plasma** na técnica *sputter deposition* de cobre em um sistema diodo:

Suponha que o substrato está 5 cm à frente do eletrodo alvo e que o livre caminho médio do cobre em Argônio é também 5 cm a 1 mTorr. Sob estas circunstâncias, a probabilidade de um átomo de cobre arrancado (*sputtered*) alcançar o substrato sem colidir com um átomo de Argônio é: $\exp(-x/\lambda) = \exp(-5/5) = 0,37$ (37%)

Entretanto, basta a pressão subir para somente 14 mTorr, para esta probabilidade ser menor que a proverbial 1 em 1 milhão:

$$\exp(-5/(5/14)) = \exp(-14) = 8,3 \times 10^{-7} \text{ (} 8,3 \times 10^{-5} \% \text{)}$$

Sob estas circunstâncias, o transporte de massa é por DIFUSÃO!!!



1.14. Frequência de Colisão

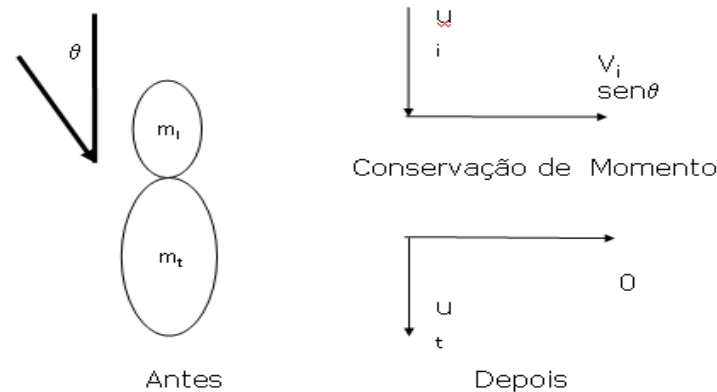
É a média de colisões que um átomo de gás tem por unidade de tempo e é igual a c/λ . Para o Argônio a 50 mTorr de pressão a frequência de colisão é 4×10^5 por segundo.

1.15. Transferência de Energia em Colisões Binárias

Considerando-se a colisão entre duas partículas de massas m_i e m_t . Assumindo que m_t é inicialmente estacionário e que m_i colide com uma velocidade v_i em um ângulo θ com a linha que une os centros de m_i e m_t , no momento da colisão:



Para colisões elásticas (aquela onde ocorre apenas troca de energia cinética) entre duas partículas de massas m_i e m_t :



$$m_i v_i \cos \theta = m_i u_i + m_t u_t \quad (1)$$

Por conservação de energia:

$$1/2 m_i v_i^2 = 1/2 m_i (u_i^2 + v_i^2 \text{sen}^2 \theta) + 1/2 m_t u_t^2 \quad (2)$$



Eliminando-se u_i em (2) a partir de (1):

$$m_i v_i^2 \cos \theta = \frac{m_i}{m_t} \left(m_i v_i \cos \theta - m_t u_t \right)^2 + m_t u_t^2$$

A fração de energia transferida da massa m_i para a massa m_t é:

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{1/2 m_t u_t^2}{1/2 m_i v_i^2} = \frac{m_t}{m_i v_i^2} \left(\frac{2 m_i v_i \cos \theta}{m_t + m_i} \right)^2 = \frac{4 m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \cos^2 \theta$$

O termo relacionando somente as massas, é a **Função Transferência de Energia no Choque Elástico**:

$$\frac{4 m_i m_t}{(m_i + m_t)^2}$$



Três as situações possíveis entre as duas partículas de massas m_i e m_t :

i) $m_i = m_t$ ($FTE = 1$)

⇒ 100% de energia transferida na colisão

ii) $m_i \ll m_t$ (FTE tende a $4m_i/m_t$)

⇒ Por exemplo, no caso de 1 elétron colidindo com uma molécula N_2 ($e + N_2$), a relação de massas é $4(1/1836)/28 = 7,8 \times 10^{-5}$ (massa do elétron é aproximadamente $1/1836$ da massa do próton)
 (ou seja: 1 elétron de 5 eV transferiria para a molécula em colisão elástica apenas 4,5 K ⇒ $5 \text{ eV} \times 11600 \text{ K/eV} \times 7,8 \times 10^{-5}$)

iii) $m_i \gg m_t$ e $\theta = 0$ (FTE tende a $4m_t/m_i$)

⇒ Neste caso: $u_t = 2 v_i$



2. COLISÕES EM GASES



2.3.1. Colisões inelásticas

As colisões inelásticas são aquelas onde **além de energia cinética, ocorre também troca de energia potencial** entre duas partículas de massas m_i e m_t . Neste caso, o termo relacionando somente as massas (**Função Transferência de Energia no Choque Inelástico**), é modificado para:

$$\frac{m_t}{(m_i + m_t)}$$

Então, enquanto o máximo de energia transferida de um elétron para uma molécula N_2 (na colisão elástica) é de apenas 0,01%, por meio **inelástico** isso pode chegar a mais de **99,99%** (pois, neste caso, $m_t \gg m_i$) e a **FTE** tende a 1.



2.3.2. Elétrons Volts

Os elétrons são acelerados ou desacelerados por campos elétricos. Se um elétron é acelerado entre dois pontos de diferença de potencial de X volts, então, por definição ele perde eX joules de energia potencial e ganha uma quantidade equivalente de energia cinética.

$$e = \text{carga do elétron} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ coulombs}$$

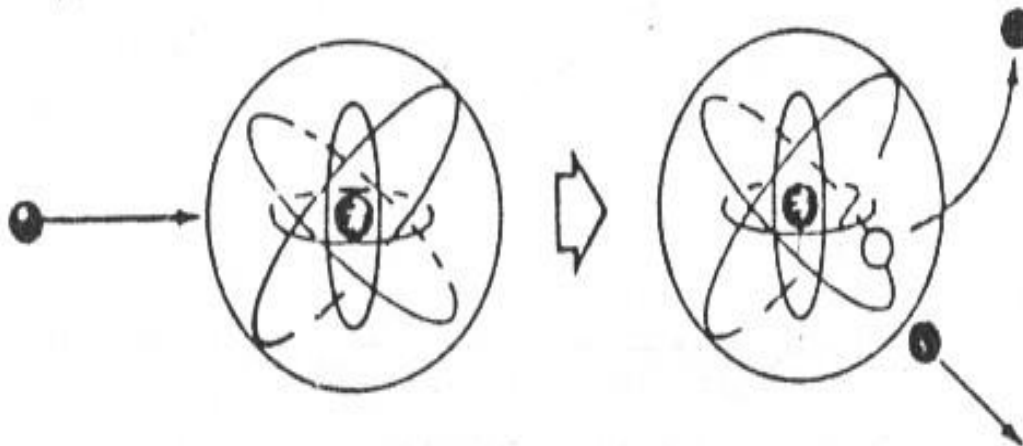
Este eX joules de energia é também convenientemente referido como X elétron-voltes ou X eV (esta unidade derivada de energia pode ser aplicada genericamente para partículas neutras e outras eletricamente carregadas).

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ ergs (11600 K)}$$



2.3.3. Ionização

A mais importante das colisões inelásticas no sentido de **manutenção da descarga elétrica** é a **ionização por impacto de elétrons**, onde um elétron primário remove um elétron de um átomo, produzindo um íon positivo e 2 elétrons:





Os dois elétrons formados pela colisão de ionização são acelerados pelo campo elétrico se chocando com outros átomos formando mais íons, mantendo assim o processo por plasma (**auto-sustentável**).

A energia mínima requerida para iniciar esse processo é aquela necessária para remover o elétron com ligação mais fraca do átomo (conhecida como **potencial de ionização**).

Não é apenas através de impacto que a ionização é produzida. Em princípio a ionização pode ocorrer por qualquer tipo de aumento de energia, que incluem **ativação térmica e luminosa**. Aqui, **ativação térmica** entende-se como **colisões entre átomos neutros e excitados do gás ou com átomos da câmara**. Já a **ativação luminosa** envolve **troca de energia de onda e/ou de partículas**.



Pode-se definir duas grandezas importantes no processo de ativação luminosa (**Fotoionização**): comprimento de onda e energia. Uma aproximação razoável para esse parâmetros, seria:

$$1\text{eV} = 12345 \text{ \AA}$$

Uma vez que:

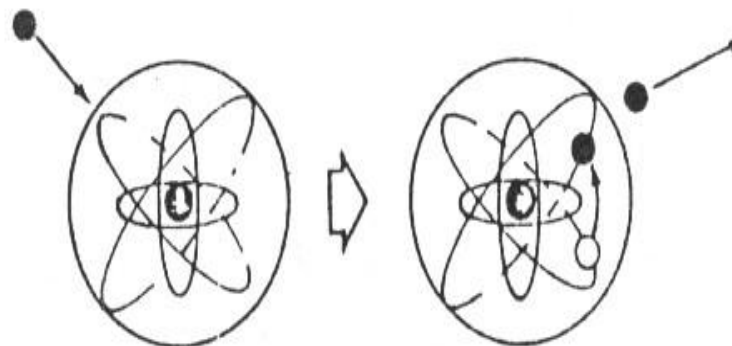
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Existem outros dois processos de ionização que freqüentemente ocorrem em processos à plasma (colisão de íons-neutros e colisões de metaestáveis).



2.3.4. Excitação

Processo que ocorre quando um elétron ligado pula para um certo nível de energia superior dentro do átomo, com uma absorção de uma certa quantidade de energia (inferior ao potencial de ionização da partícula). Esse processo é conhecido como excitação.

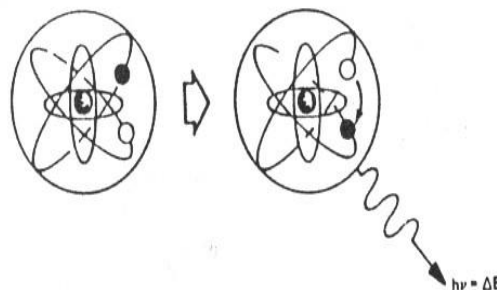
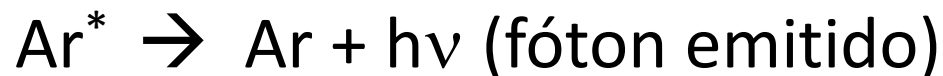


e.g. $e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e$



2.3.5. Relaxação

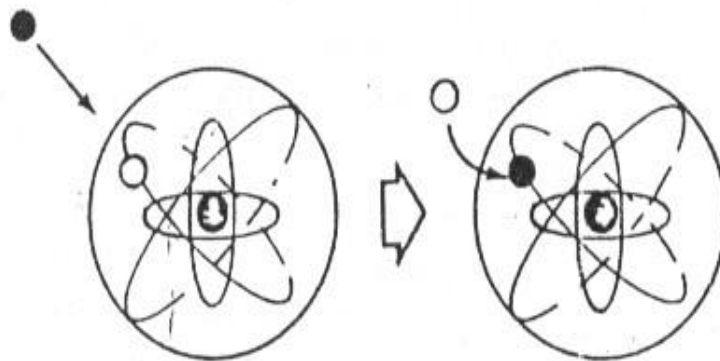
A luminescência do plasma (ou da descarga elétrica) é devida à relaxação ou desexcitação dos átomos ou moléculas excitados (metaestáveis), sendo portanto o processo inverso da excitação. Neste caso, o elétron pode sofrer o seu decaimento para seu estado eletrônico fundamental em uma ou mais transições, emitindo um fóton de energia muito definida.





2.3.6. Recombinação

É o processo inverso da ionização no qual um íon recebe um elétron de volta, neutralizando-se. Este processo colisional é viável sempre a três corpos, onde o 3º corpo é normalmente a parede do reator.





2.3.6. Dissociação

O processo de dissociação é a quebra ou divisão da molécula, separando-se seus átomos. Como por exemplo uma molécula de oxigênio pode ser dissociada em dois átomos de oxigênio.

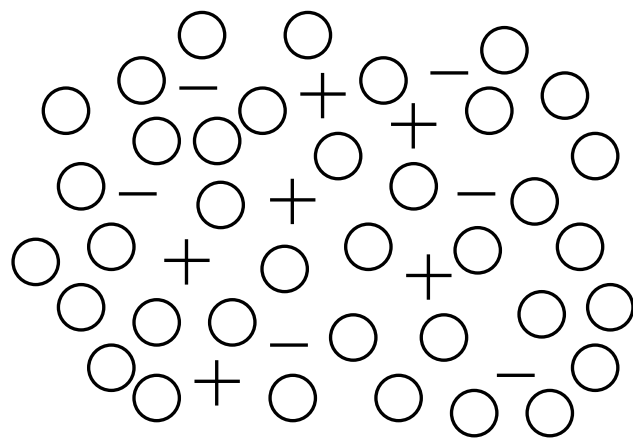


3. PLASMA



3.1. Introdução

Plasma : gás parcialmente ionizado consistindo de **números iguais de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons)** e um **número diferente de partículas neutras não ionizadas**. Nos plasmas frios (aqui usados para fins metalúrgicos, tais como a Nitretação por Plasma), o **grau de ionização (η)** é tipicamente da ordem de **10^{-4} a 10^{-5}** , sendo que os gases consistem principalmente de partículas neutras.



- + Íons
- Elétrons
- Partículas neutras

$$\eta = n_e / (n_e + N)$$

$n_e = n_i$ = densidade de plasma (iguais densidades de íons e elétrons)

N = número abs. de neutros

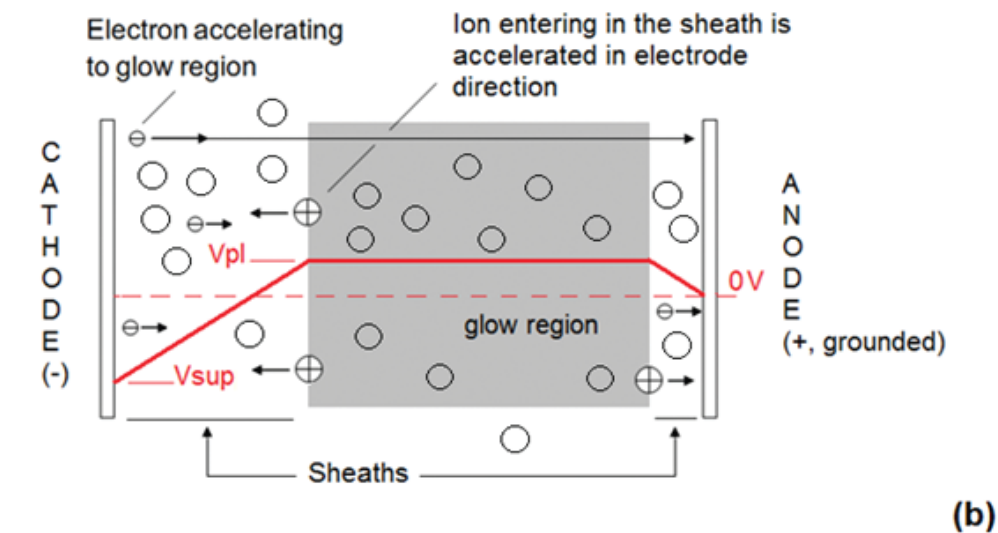
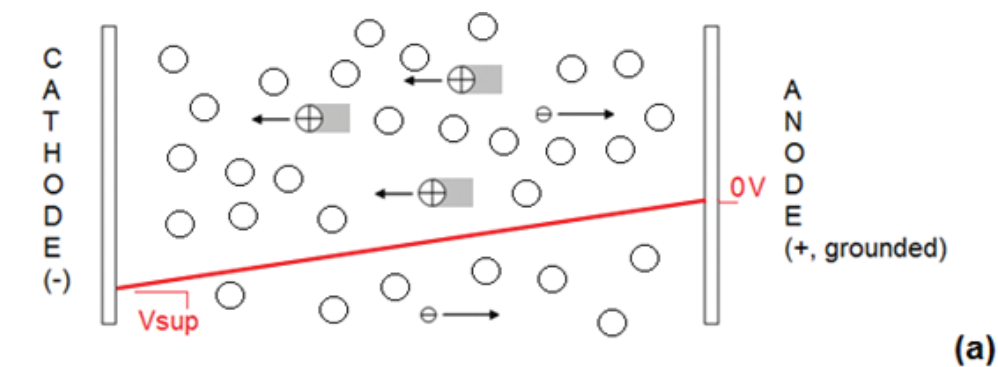


Prof. Silvio Francisco Brunatto

3.2. Distribuição de Potencial

Discharge potential distribution between the electrodes of a typical electrical system used in dc plasma process:

- (a) before the glow discharge (plasma) to be established; and*
- (b) after the obtainment of plasma.*



- ⊕ Ion of gas atom/molecule
- Neutral of gas atom/molecule
- e Electron

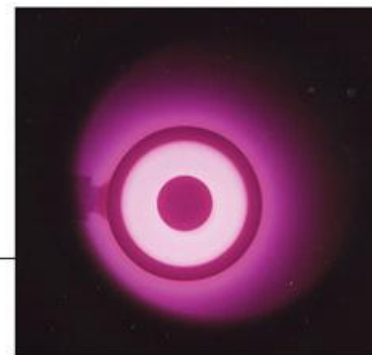
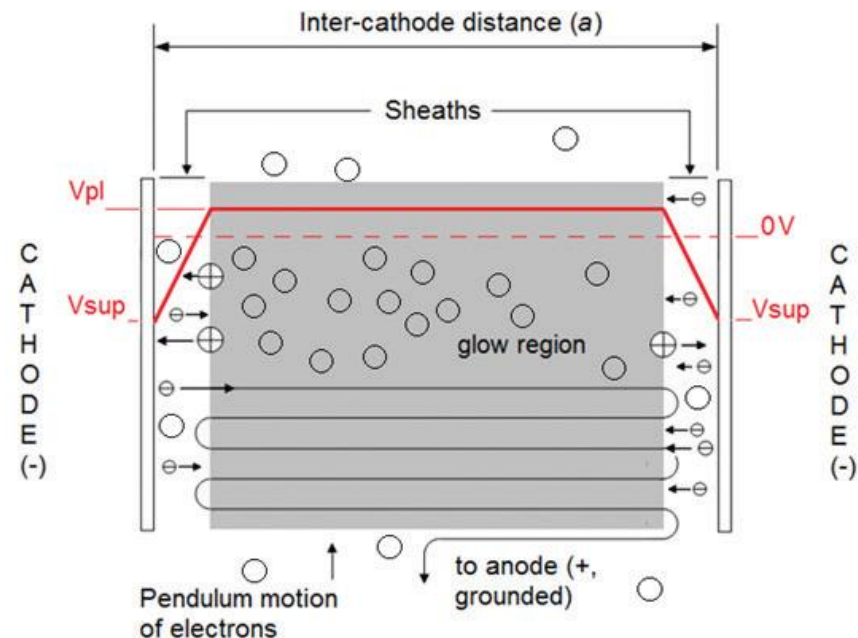


Prof. Silvio Francisco Brunatto

3.3. Cátodo Oco

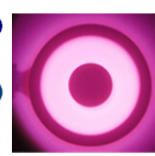
Discharge potential distribution at the hollow cathode discharge configuration and an image of an annular glow discharge.

Here, the hollow cathode effect is evidenced by the more intense light, brighter than that verified outside the outer cathode (referred to the central one), which is also surrounded by plasma, in this case, presenting a less intense light bright.



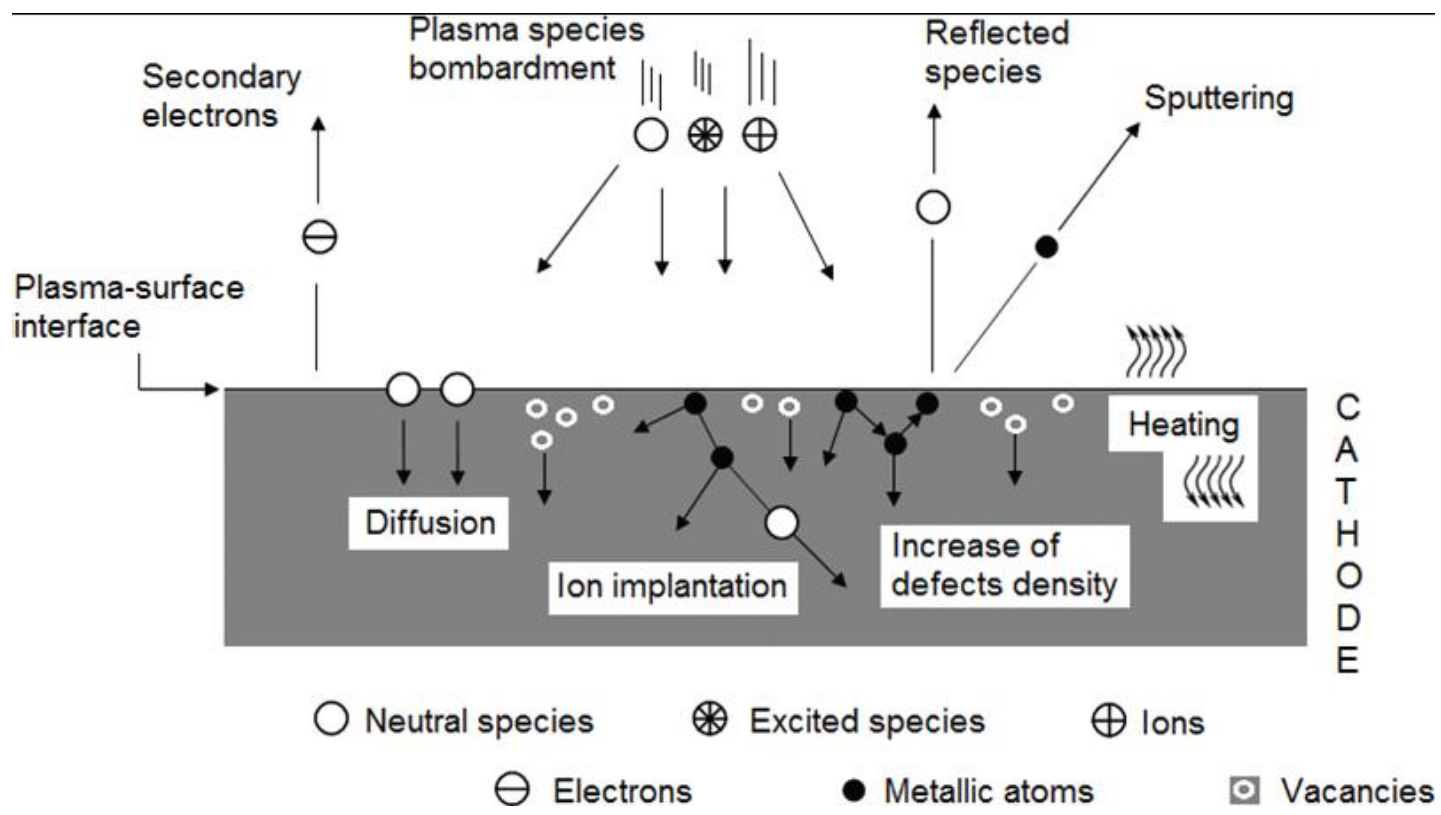
An annular hollow cathode discharge working

- ⊕ Ion of gas atom/molecule
- Neutral of gas atom/molecule
- ⊖ Electron



3.4. Interação Plasma-Superfície

Typical events of plasma-surface interface interaction (adapted from Chapman, 1980).





Typical events of plasma-surface interface interaction are:

- *Composition changes and chemical reactions as a result from the use of reactive gas species in the plasma as well as of atoms sputtered from another cathode being deposited in the part surface and diffusing into the substrate bulk;*
- *Ion implantation, as a result of the use of high pulse voltages, more probable in the hollow cathode discharge, due to the presence of fast species of higher energy for that particular configuration;*
- *Increase of the punctual defect density (like vacancies, interstitial, and/or substitutional atoms) in the first atomic layers of the substrate;*
- *Reflection of impingent plasma species;*
- *Emission of secondary electrons, which play important role in the discharge maintenance, since they are accelerated by the potential fall of the cathode sheath into the glow region, acquiring high energy;*
- *Sputtering, consisting of surface (metal and/or nonmetal) atoms torn off from its original surface as a result of the high-energy plasma species bombardment; and*
- *Heating of the cathode, as a result of the momentum transfer as the high kinetic energy species bombard its surface.*

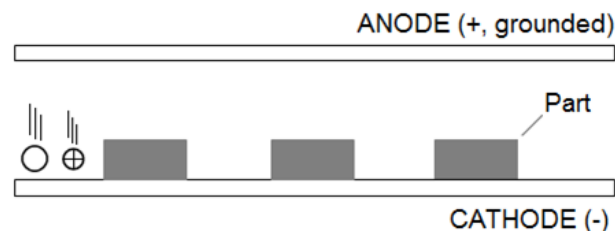


Prof. Silvio Francisco Brunatto

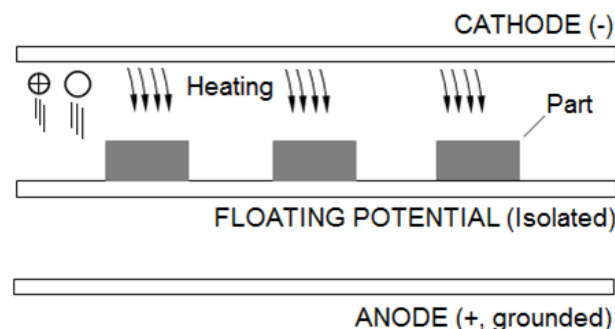
3.5. Modos de configurações elétricas no processamento de materiais por plasma

Schematic representation of plasma nitriding for parts: (a) acting as cathode (cathode configuration); (b) under floating potential (floating configuration); and (c) acting as anode (anode configuration).

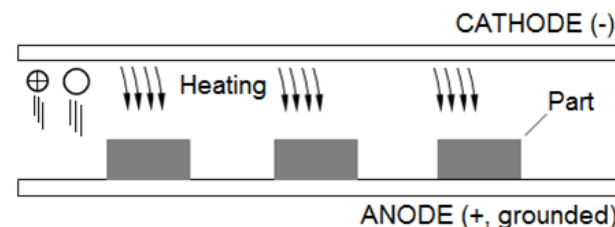
a) Cathode configuration



b) Floating configuration



c) Anode configuration

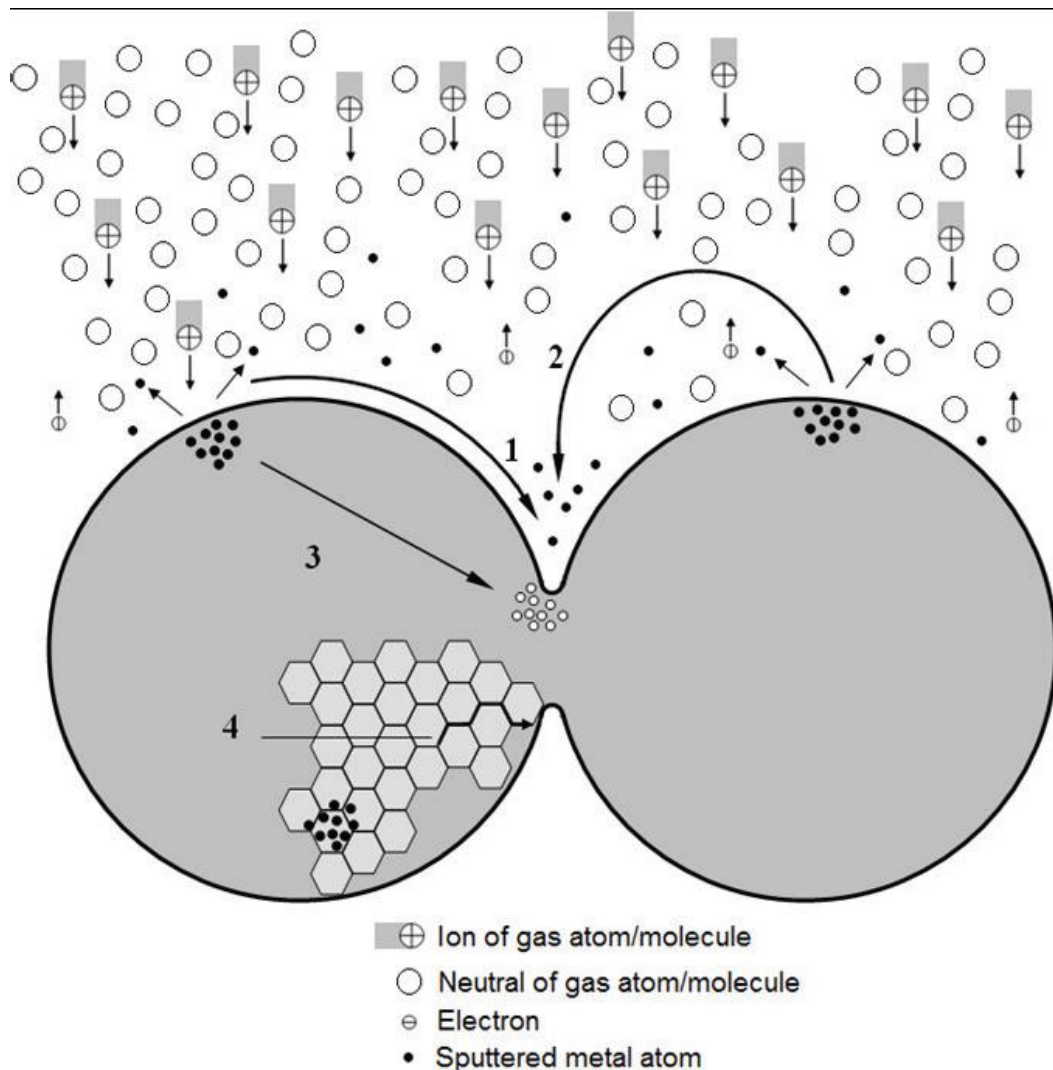




Prof. Silvio Francisco Brunatto

3.6. Mecanismo de SPP (sinterização por plasma)

Scheme of a sintering contact between two particles (scheme adapted from Thümmeler and Oberacker, 1993), subjected to discharge current (dc) plasma environment, showing the main sintering mechanisms, excepting the plastic flow: superficial diffusion (way 1), evaporation and recondensation (way 2), volume diffusion (way 3), and grain-boundary diffusion (way 4).

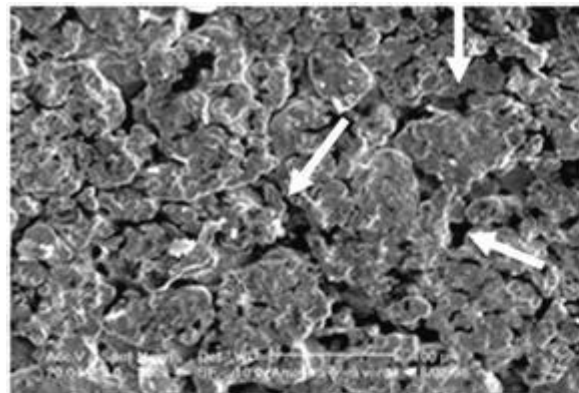




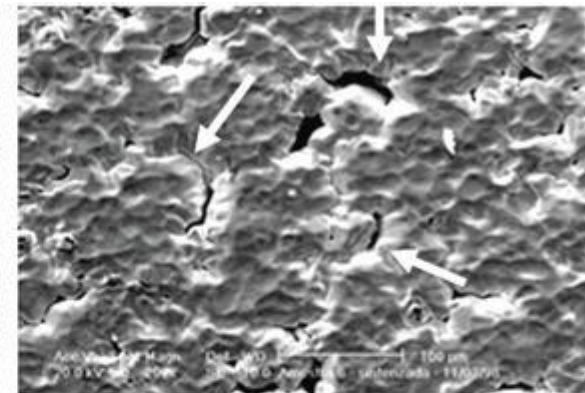
Prof. Silvio Francisco Brunatto

3.7. Superfícies a verde e sinterizadas por plasma

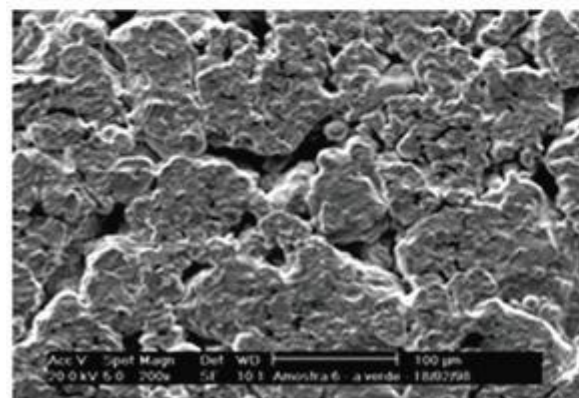
SEM micrographs of (a, and b) top surface (subjected to HCD), and (c and d) bottom (non-subjected to HCD) of cylindrical iron sample (Ancorsteel 1000C iron powder), before (a and c) and after (b and d) sintering, respectively (white arrows indicate identical positions of a same sample, before and after plasma sintering).



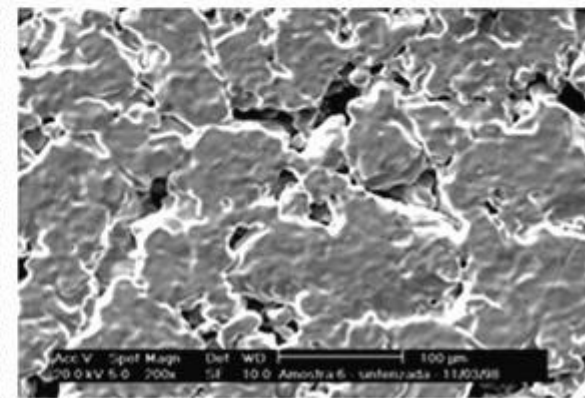
(a)



(b)



(c)



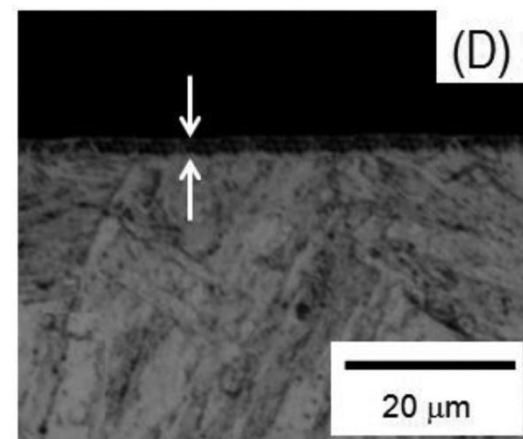
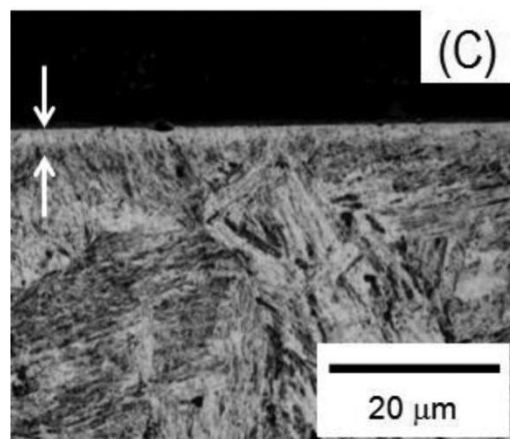
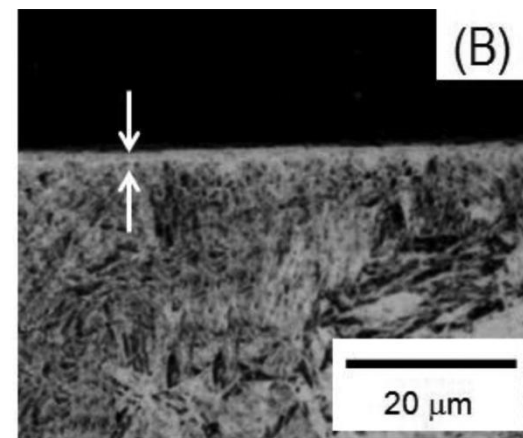
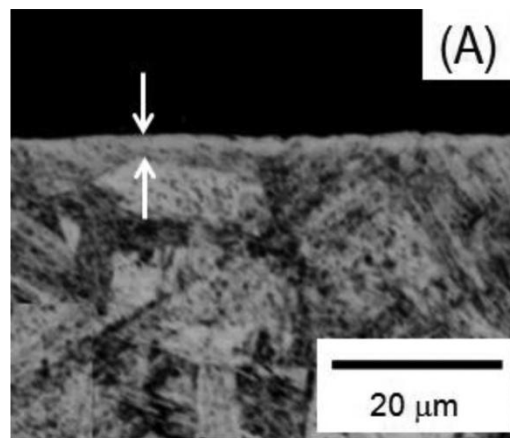
(d)

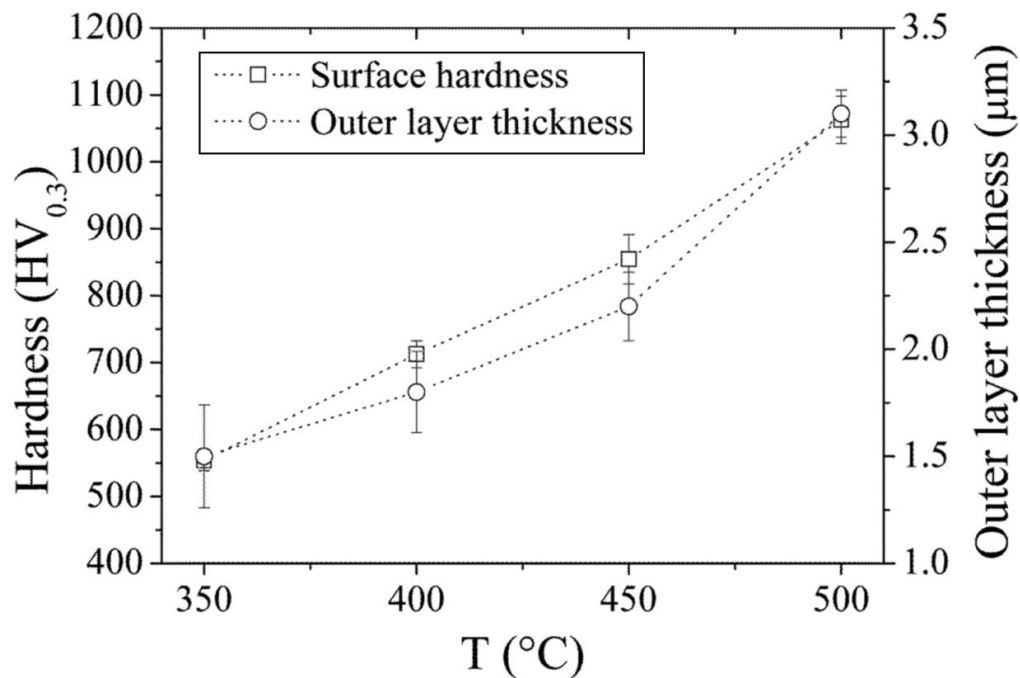


Prof. Silvio Francisco Brunatto

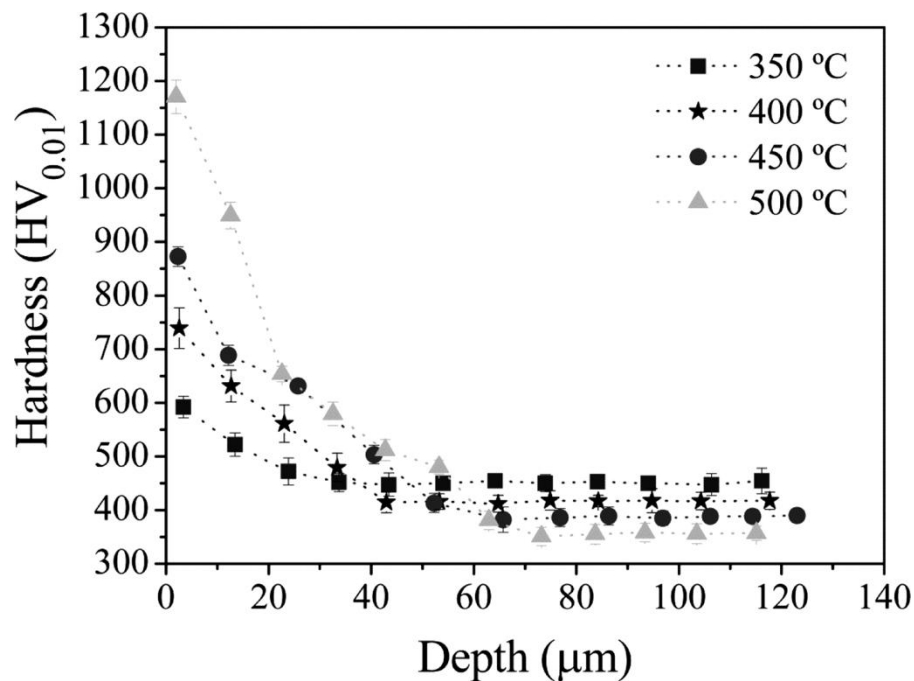
3.8. Cementação por plasma a baixa temperatura de aço inoxidável martensítico

Cross-section micrographs of samples treated at: (A) 350; (B) 400; (C) 450; and (D) 500 °C (arrows indicating the occurrence of outer layer). Treatments carried out for 8 hr, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄, at a flow rate of 100 sccm, and pressure of 400 Pa (Vilella's reagent).

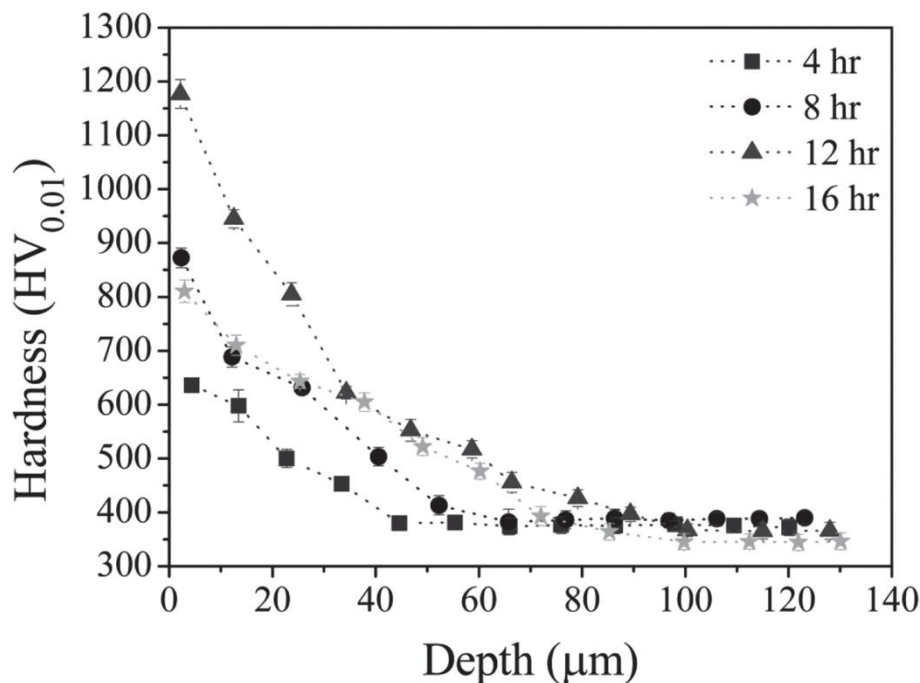




Surface hardness and outer layer thickness for plasma carburized AISI 420 martensitic stainless steel samples treated at 350, 400, 450, and 500 °C. Treatments carried out for 8 hr, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄, at a flow rate of 100 sccm and pressure of 400 Pa.



Hardness profiles of plasma carburized AISI 420 martensitic stainless steel samples treated at 350, 400, 450, and 500 °C. Treatments carried out for 8 hr, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄, at a flow rate of 100 sccm, and pressure of 400 Pa.



Hardness profiles of plasma carburized AISI 420 martensitic stainless steel samples treated at 4, 8, 12, and 16 hr. Treatments carried out at 450 °C, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄, at a flow rate of 100 sccm, and pressure of 400 Pa.