

TMEC119

Introdução a Plasma para Tratamento de Materiais

Interação plasma superfícies

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Cronograma

Aula	Data	Atividade
1	06/ago	Regras/Introdução (2h)
2	13/ago	Aspectos gerais (2)
3	17/ago	Visita ao LTPP (3h)
4	20/ago	Noções de vácuo para plasma a baixa pressão (2)
5	24/ago	Plasmas quentes e plasmas frios (noções de equilíbrio e distribuição de energia das espécies) (3)
6	27/ago	SEMANA ACADÊMICA DE ENG. MECÂNICA (SAEM)
7	31/ago	Descargas elétricas (3h)
8	03/set	Prova 01 (2h)
9	07/set	FERIADO
10	10/set	Colisões no plasma
11	14/set	Descarga DC
12	17/set	Interação plasma superfícies/Exemplos de tratamentos de materiais por plasma
13	21/set	Exemplos de tratamentos de materiais por plasma
14	24/set	SEMANA INTEGRADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO (SIEPE) Prova 02
	10/dez	Final (na semana de finais)

Introdução e Objetivos

- A grande maioria das aplicações de plasma para tratamento de materiais envolve tratamentos de superfície, por exemplo:
 - Limpeza (remoção de material)
 - Deposição de filmes (metálicos, cerâmicos)
 - Alteração de composição química (oxidação, redução, nitretação, cementação, boretão...)
- Assim, tendo entendido o plasma, é importante entender como este meio altamente reativo pode interagir com a superfície de materiais para entender suas aplicações

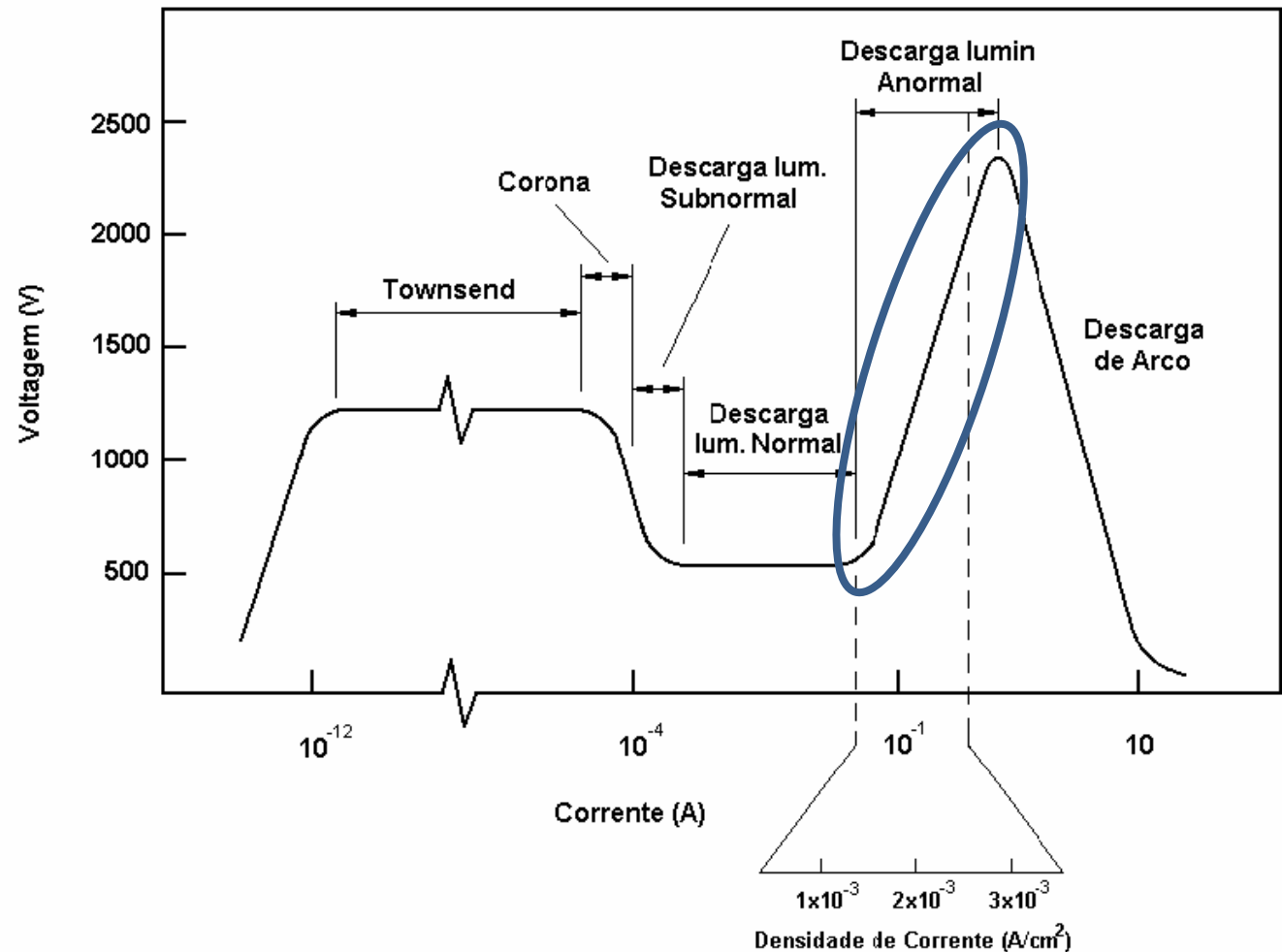
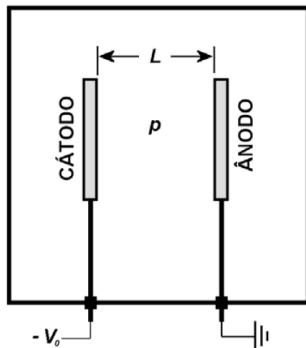
Interações plasma superfícies

Algumas questões para refletir:

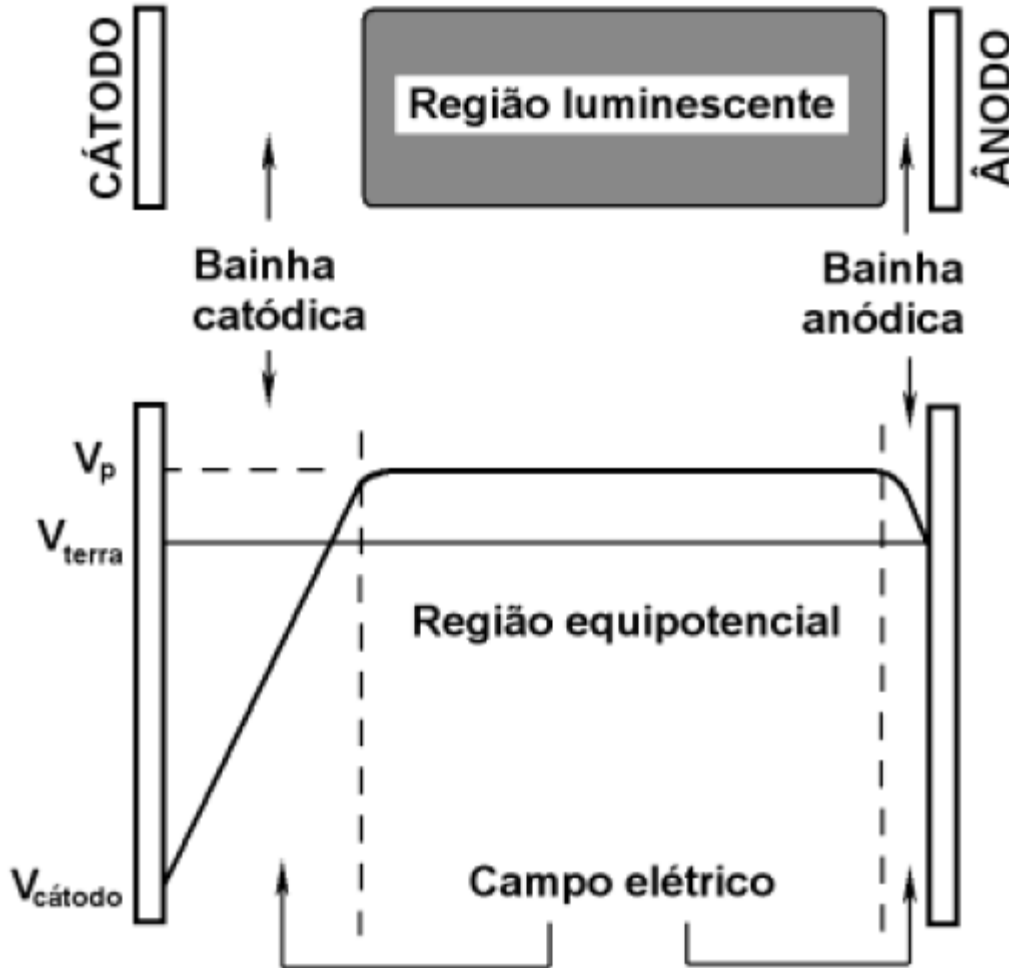
- Que espécies do plasma podem interagir com uma superfícies?
- Onde as interações podem acontecer (Que superfícies)? O que muda de uma superfície para outra?
- Como posso usar estas interações para tratamento de materiais?
- Qual o interesse de usar este meio para tratamento de materiais?

Plasma – DC (Direct Current) – corrente contínua

- ✓ Para entendimento das interações plasma-superfície trataremos primeiramente o caso de uma descarga DC em regime anormal -> contudo os conhecimentos são facilmente extensíveis a outros tipos de plasma



Arquitetura de uma descarga CD anormal (simplificada)



Em uma descarga DC anormal, três regiões são facilmente distinguíveis (bainhas catódica e anódica e a região luminescente)

Íons positivos são acelerados para os eletrodos e elétrons são acelerados para a região luminescente

De onde veem os elétrons???

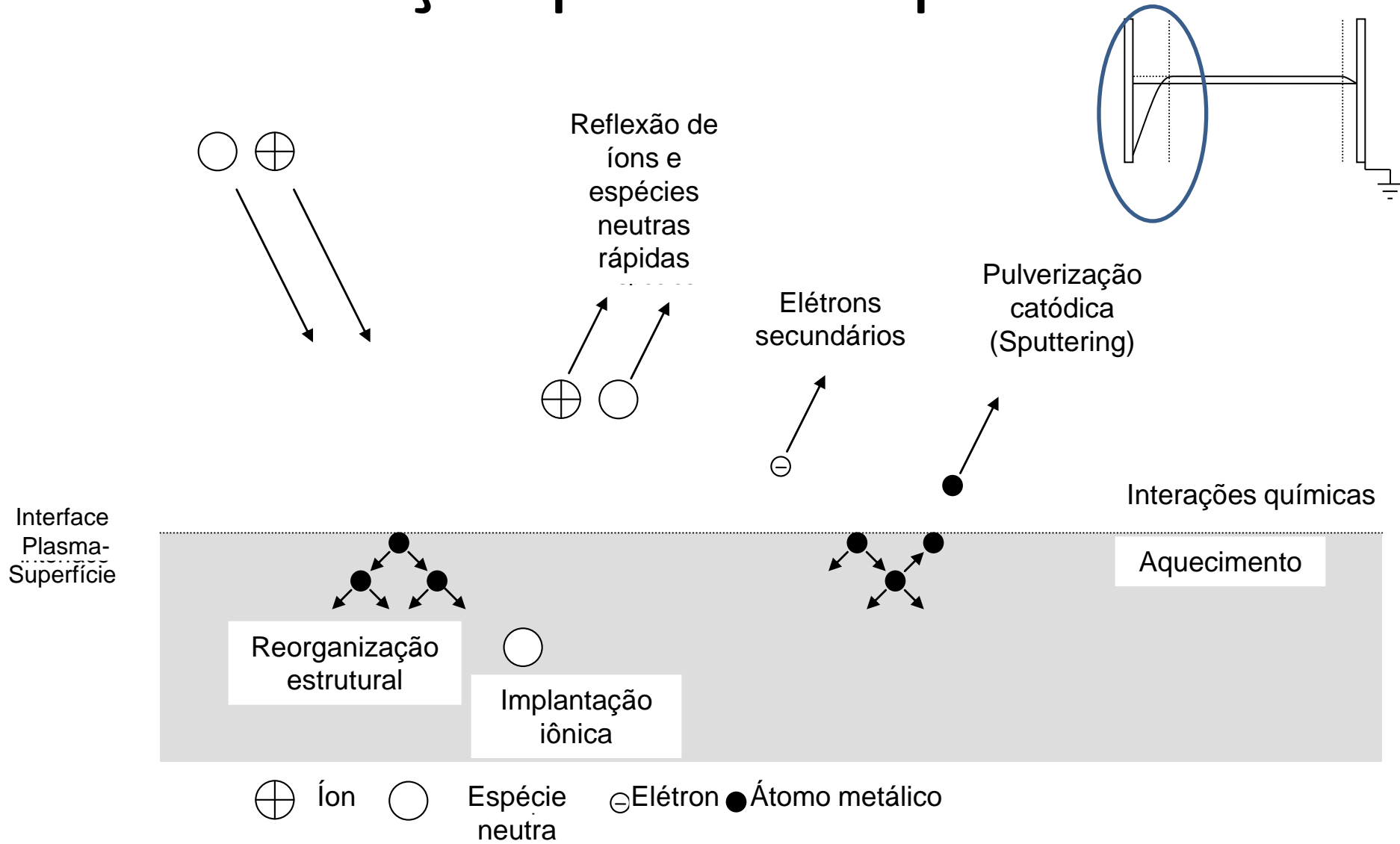
Importância da interdição na superfície dos eletrodos (principalmente o cátodo)

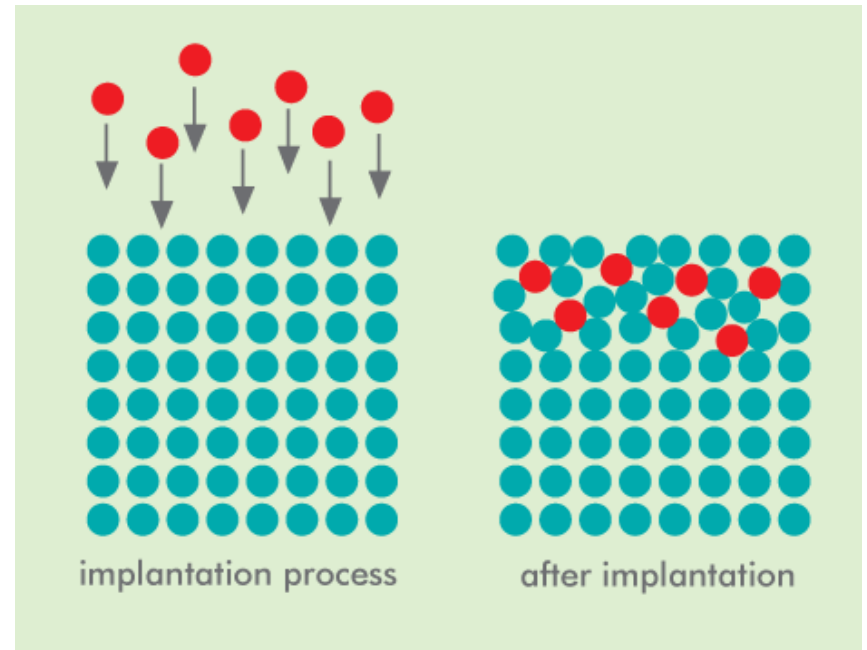
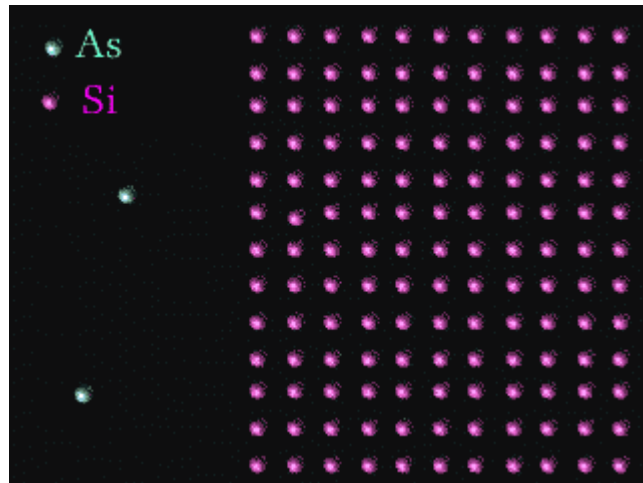
Porque a interação com o cátodo é “mais importante”?

E as interações com outras superfícies?

O que ocorre e qual a importância de cada região??
Que espécies encontro em cada região?

Interação plasma-superfície





Tipos de interação

- Interações físicas (quais são?)
 - Fótons
 - Espécies rápidas
- Interações químicas (quais são?)
 - Espécies altamente reativas (energéticas ou não)
 - Normalmente dominada por espécies/radicais ativos (excitadas, espécies atômicas, radicais instáveis) de maior tempo de vida (metaestáveis)
 - Formação de depósitos isolantes, principalmente em descargas DC, podem instabilizar a descarga ou até extingui-la por falta de condutividade elétrica dos eletrodos

Interações físicas

- Dependem do fluxo e da energia das espécies bombardeando a superfície ocorre:

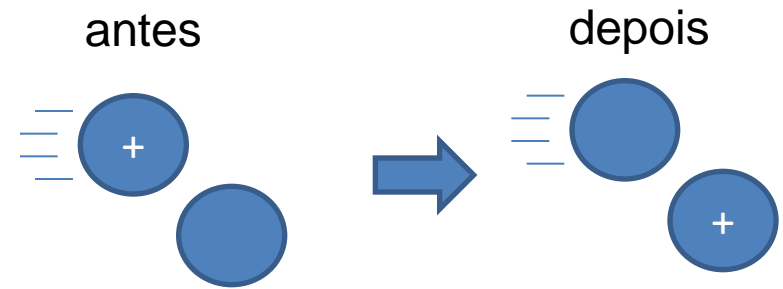
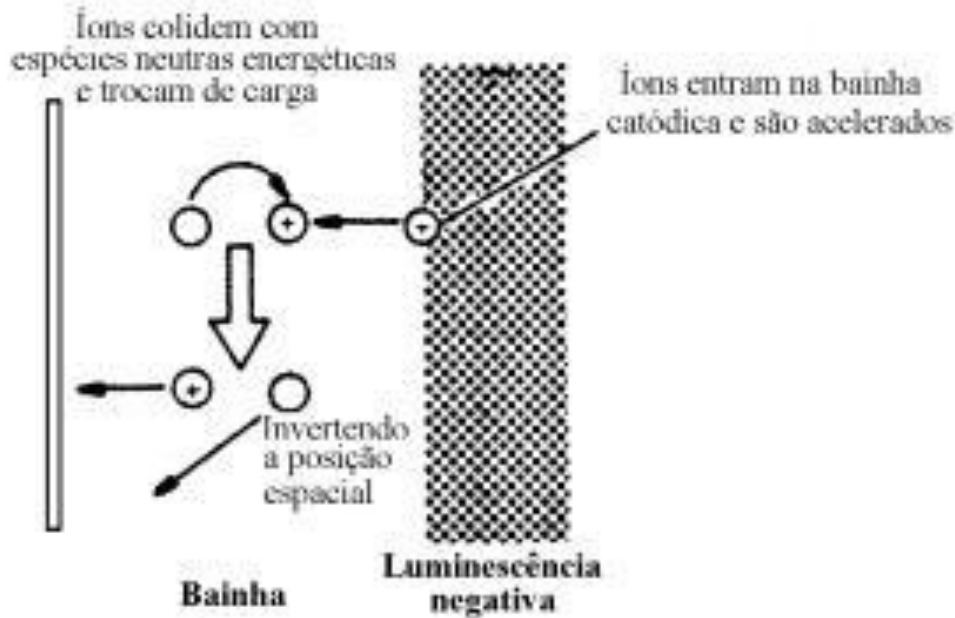
- Geração de elétrons secundários (manutenção da descarga)
- Pulverização catódica (Sputtering)
- Aquecimento
- Implantação
- Rearranjo estrutural

Um caso um pouco diferente:

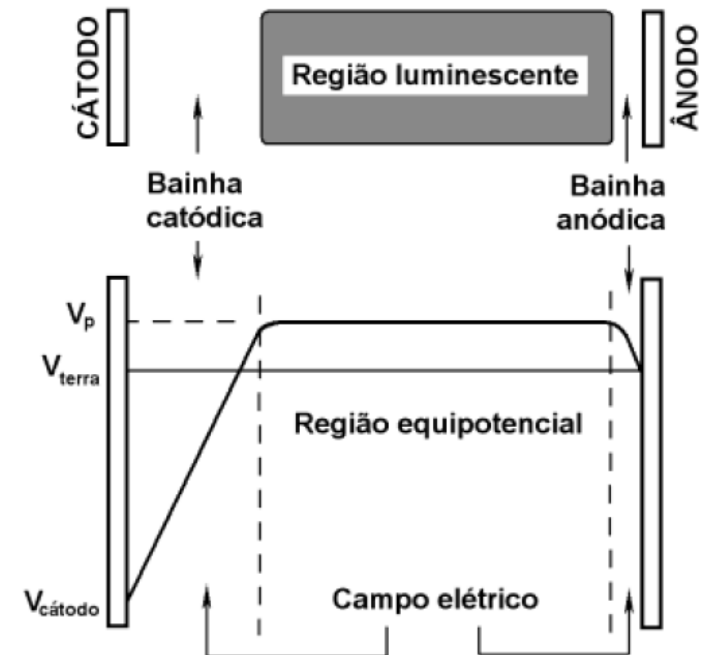
- Interação de fóton superfície (geralmente pouco importante para metais, mas pode ser muito importante para polímeros e para o processo de limpeza por plasma) – Alguns lasers são gerados a partir de descargas elétricas (plasma) – Emissão estimulada

Criação de espécies neutras rápidas (troca de carga)

Troca de carga pode ocorrer em diferentes regiões, mas sua consequência principal é sentida na bainha catódica (criação de espécies neutras rápidas e redução da energia dos íons)



Trocas de carga simétricas são as mais prováveis (balanço de energia)



Energia das espécies e formação de espécies neurais rápidas

Budtz-Jorgensen, Bottiger e Kringhoj, estudaram a distribuição de energia de íons de argônio bombardeando o cátodo para uma faixa de pressão de 10-100 Pa (0,075 a 0,75 Torr) obtendo boa concordância com o modelo proposto por Davis e Vanderslice.

A partir destes resultados é possível supor que a distribuição de energia dos íons depende:

- **da tensão aplicada ao cátodo,**
- **do livre caminho médio (λ) dos átomos/moléculas do gás para transferência de carga simétrica e,**
- **da espessura da bainha catódica (d).**

1) Quando “ λ ” é grande (relativo a “ d ”), a maioria dos íons conseguem atravessar a bainha catódica com poucas ou, no limite, nenhuma colisão, predominando assim os íons de maior energia .

2) Caso “ λ ” for pequeno (relativo a “ d ”), a maioria dos íons sofrerão colisões de troca de carga muito próximo ao cátodo havendo assim pouco espaço disponível para que os mesmos readquiram energia.

Energia das espécies e formação de espécies neurais rápidas

Estimativa de energia:

- A queda de potencial entre a região luminescente e o cátodo é igual à soma da tensão de polarização do mesmo (V) e do potencial do plasma (V_p), em módulo. No entanto, como $V_p \ll V$ pode-se considerar válida a aproximação de que o valor desta queda de potencial seja igual a V .
- Considerando a energia com que os íons bombardeiam o cátodo depende:
 - de V ,
 - da perda de energia dos íons devido às colisões com partículas neutras do gás ao atravessar a bainha catódica.
- Podemos escrever que a energia média dos íons (E_i) é diretamente proporcional à tensão aplicada ao cátodo e inversamente proporcional ao número médio de colisões (N) sofridas pelos íons.

Energia das espécies e formação de espécies neurais rápidas

$$E_i = C_1 \left(\frac{V}{N} \right)$$

O número de colisões (N) é diretamente proporcional à espessura da bainha catódica (d) e inversamente proporcional ao livre caminho médio (λ). Como “ λ ” é inversamente proporcional à pressão do gás (p) dentro da câmara tem-se que,

$$N = C_2 (p \cdot d)$$

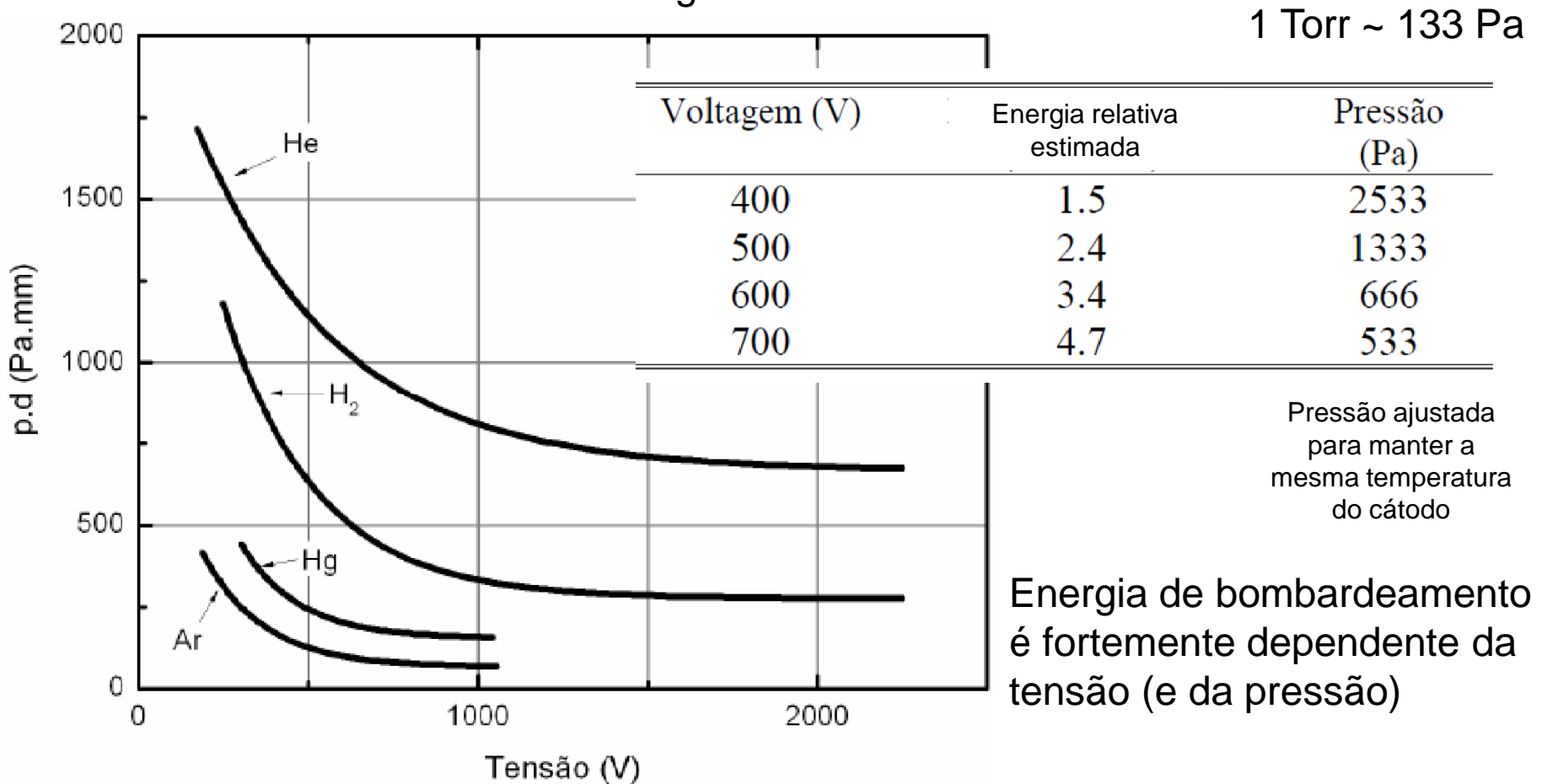
Substituindo a Eq (2) na Eq (1), tem-se que,

$$E_i = C_3 \left(\frac{V}{p \cdot d} \right)$$

Onde, C_1 , C_2 e C_3 são constantes de proporcionalidade.

Energia das espécies e formação de espécies neurais rápidas

Curvas da variação do produto “ $p.d$ ” com a tensão aplicada ao cátodo (V) em uma descarga luminescente anormal construídas a partir de dados experimentais de Guntherschulze são mostradas na Figura:



Energia das espécies e formação de espécies neurais rápidas

- No entanto, não são somente os íons que bombardeiam o cátodo. Devemos considerar, ainda, o efeito causado pelo bombardeamento de átomos/moléculas neutras.
- quando a relação “ d/λ ” cresce, os neutros se tornam proporcionalmente mais importantes que os íons no que se refere ao bombardeamento de íons e neutros sobre o cátodo
- Mason e Allot formularam expressões para o fluxo e a energia dos íons e, nas condições estudadas, os autores observaram que um fluxo total de neutros rápidos bombardeando o cátodo é, pelo menos, 2 vezes superior ao fluxo de íons.

$$E_0 \approx E_i \left(\frac{q^{TCS}}{q^{esp}} \right)$$

- Onde q^{TCS} e q^{esp} são as seções de choque para troca simétrica de carga entre íons e átomos do gás e para o espalhamento colisional entre átomos rápidos, respectivamente.

Energia das espécies e formação de espécies neutras rápidas

Tabela 6.3 – Parâmetros da descarga e valores de p.d estimados com ajuda da curva adaptada de GUNTHERSHULZE (1930)

Tensão de pico na fonte (-V)	500	600	700
Tensão de pico medida na descarga (-V)	427	546	646
Pressão medida (Pa)	690	360	260
Pressão aparente a 300 K considerando atmosfera a 1423 K (Pa)	145	76	55
p.d(Pa.mm)	261	198	167
V.(p.d) ⁻¹ (relativo a 700V)	1,64 (0,42)	2,76 (0,71)	3,87 (1)
d (mm) estimado	1,96	2,87	3,34
λ (cm) com relação a $\lambda=8,1$ cm a 0,133 Pa a 273 K para o Ar (von ENGEL, 1993)	8,16e-3	15,61e-3	21,55e-3
λ (cm) com relação a $\lambda=14,2$ cm a 0,133 Pa a 273 K para o H ₂ (von ENGEL, 1993)	14,31e-3	27,37e-3	37,77e-3
λ (cm) (ponderado pela fração molar de Ar e H ₂)	9,39e-3	17,96e-3	24,79e-3
d/ λ	20,5	16,0	13,5
N	11	8	7,5

Tabela 6.4 – Parâmetros da descarga e valores de algumas propriedades da fase gasosa.

Corrente média medida (A)	1,126	0,793	0,639
Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	14,3	10,0	8,1
Densidade atômica (átomos.cm ⁻³)	3,51e16	1,83e16	1,32e16
λ (cm) (com base no $\lambda=1$ mm do Ni em Ar a 300K e 120 mTorr) (CHAPMAN, 1980)	1.101e-2	2,100e-2	2,902e-2
D (cm ² .s ⁻¹) estimados (Apêndice A)	575	1104	1529
N	11	8	7,5

Mistura gasosa 20% H₂+ 80% Ar

Dados da dissertação de mestrado de Rodrigo Perito Cardoso

Estimativa de energia média dos íons e espécies neutras rápidas

Voltagem da fonte (V)	Energia média (eV) (energia relativa a 700V)		
	Número de livres caminhos médios para termalização		
	2,5	3,5	5,0
500	66,00 (0,57)	59,00 (0,63)	51,00 (0,66)
600	94,00 (0,82)	77,00 (0,83)	65,00 (0,84)
700	115,00 (1)	93,00 (1)	77,00 (1)

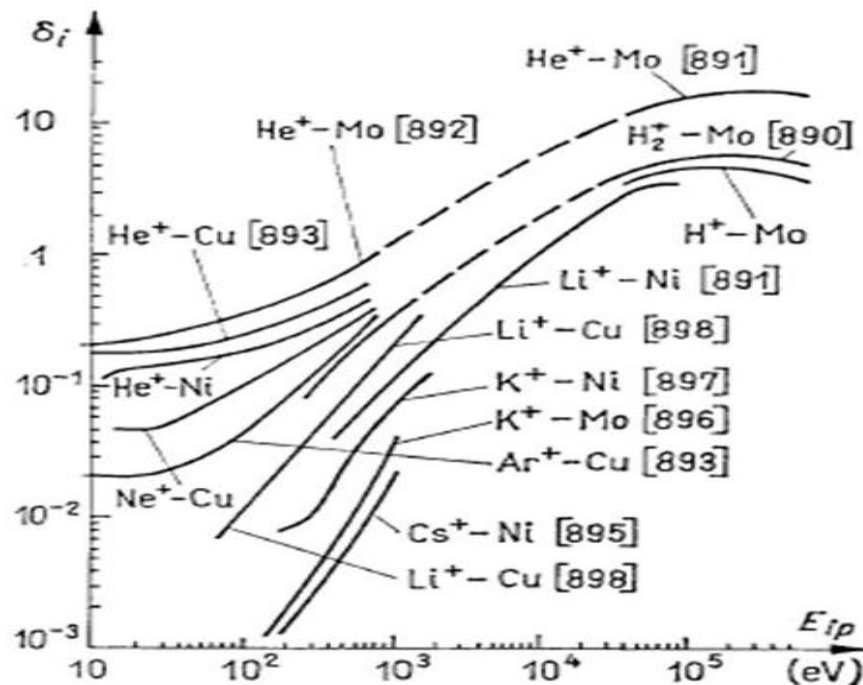
Energia das espécies e formação de espécies neurais rápidas

- Estas considerações são extremamente importantes para o entendimento do comportamento do plasma ao se alterar os parâmetros do mesmo (ex. emissão de elétrons secundário).
- A simples adição de um gás diferente pode alterar o plasma e toda sua dinâmica de forma significativa. Este efeito pode ser ilustrado por um estudo realizado por Budtz-Jorgensen, Kringhoj e Bottiger, usando descargas Ar-H₂.
- Os autores mostraram a importância da adição de hidrogênio em descargas elétricas de argônio para a pulverização catódica.
 - $\text{Ar} + \text{H} + \text{e} \rightarrow \text{ArH}^+ + 2\text{e}$ (reação global)

A energia, fluxo e tipo de espécies bombardeando uma superfície influenciam na interação plasma superfície

Coeficiente de emissão de elétrons secundários

(elétrons por íon incidente)



Depende do íon incidente, de sua energia e do material do eletrodo!

Durante um tratamento utilizando plasma o material do eletrodo pode variar ao longo do tratamento (ex. limpeza e/ou modificação de composição química)

Eventos dominantes por faixa de energia

- **Energias de bombardeamento dos íons -> efeito predominante por faixa de energia:**
 - $< 5 \text{ eV}$: - íons são refletidos ou adsorvidos
 - $5 - 10 \text{ eV}$: - íons causam “danos” superficiais, migração superficial.
 - $20 \text{ eV} < E < 1 \text{ keV}$: - íons causam pulverrisação de átomos (sputtering), aquecimento e danos.
 - $> 1 \text{ keV}$: - implantação iônica.
- Energia de ligação de átomos metálicos está, em geral, entre 2 e 10 eV

Pulverização catódica (Sputtering)

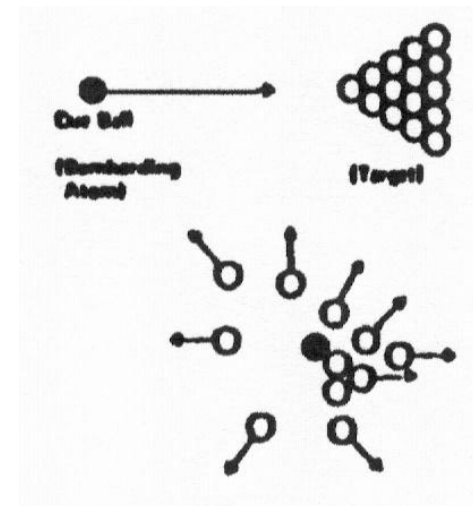
Quando ocorre o impacto do íon em uma superfície, uma série de eventos acontece. Quando leva à expulsão de um átomo de matriz falamos de pulverização (sputtering) .

A pulverização catódica é o resultado de transferência do momento, e foi apropriadamente comparado a um jogo de "bilhar atômico", onde o íon (bola branca) colide com os átomos (bolas de bilhar).

O rendimento da pulverização S é definido como:

$$S = \frac{\text{número de átomos pulverizados}}{\text{Partículas incidentes}}$$

- S de 10^{-5} até 10^3 : são relatados na literatura
- S de 10^{-1} até 10 : são normalmente utilizados



Rendimento de sputtering

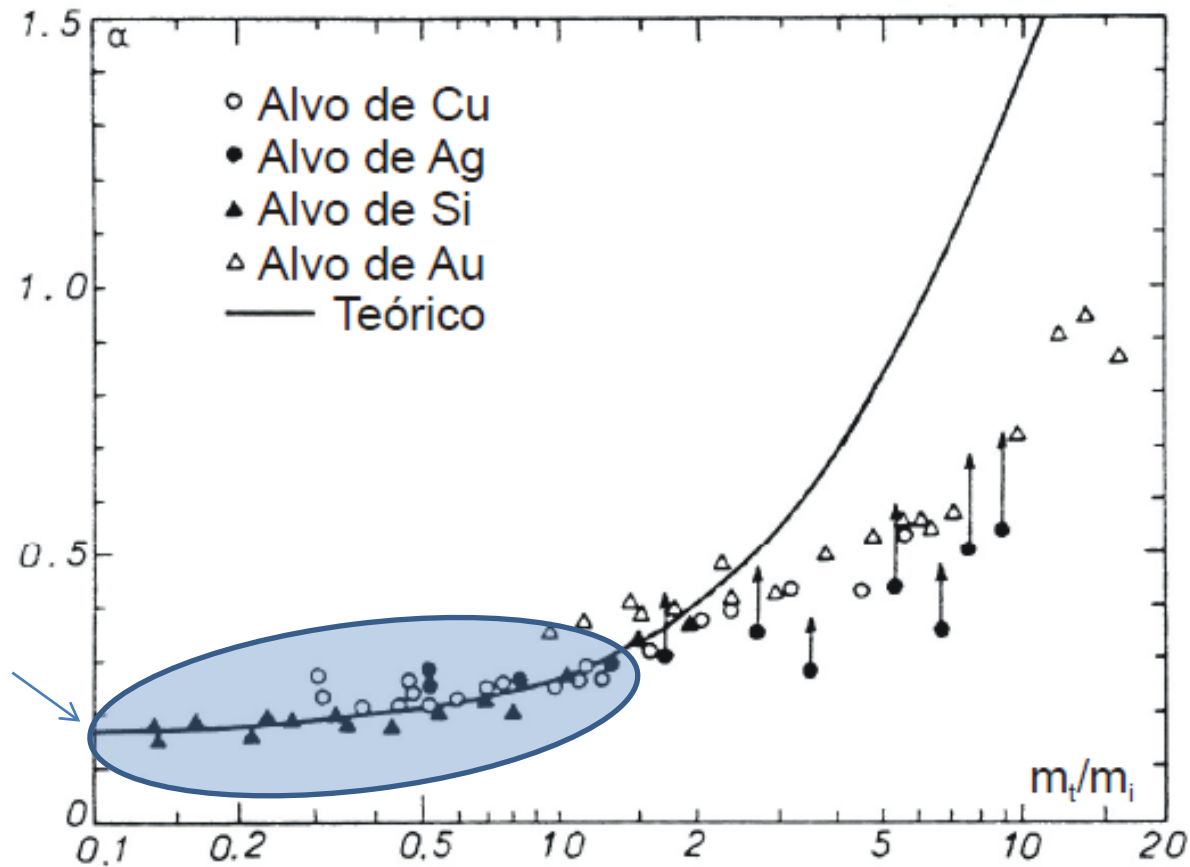
Sigmund:

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_0}$$

Lembra a função transferência de energia para colisões elásticas

- S é o rendimento de pulverização catódica
- E a energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo,
- m_i e m_t são as massas da espécie incidente e do átomo do cátodo,
- α é um coeficiente adimensional que depende da relação m_t/m_i
- U_0 é a energia de ligação do material a ser pulverizado, geralmente tomado, para metais, como sendo a energia para sublimação.

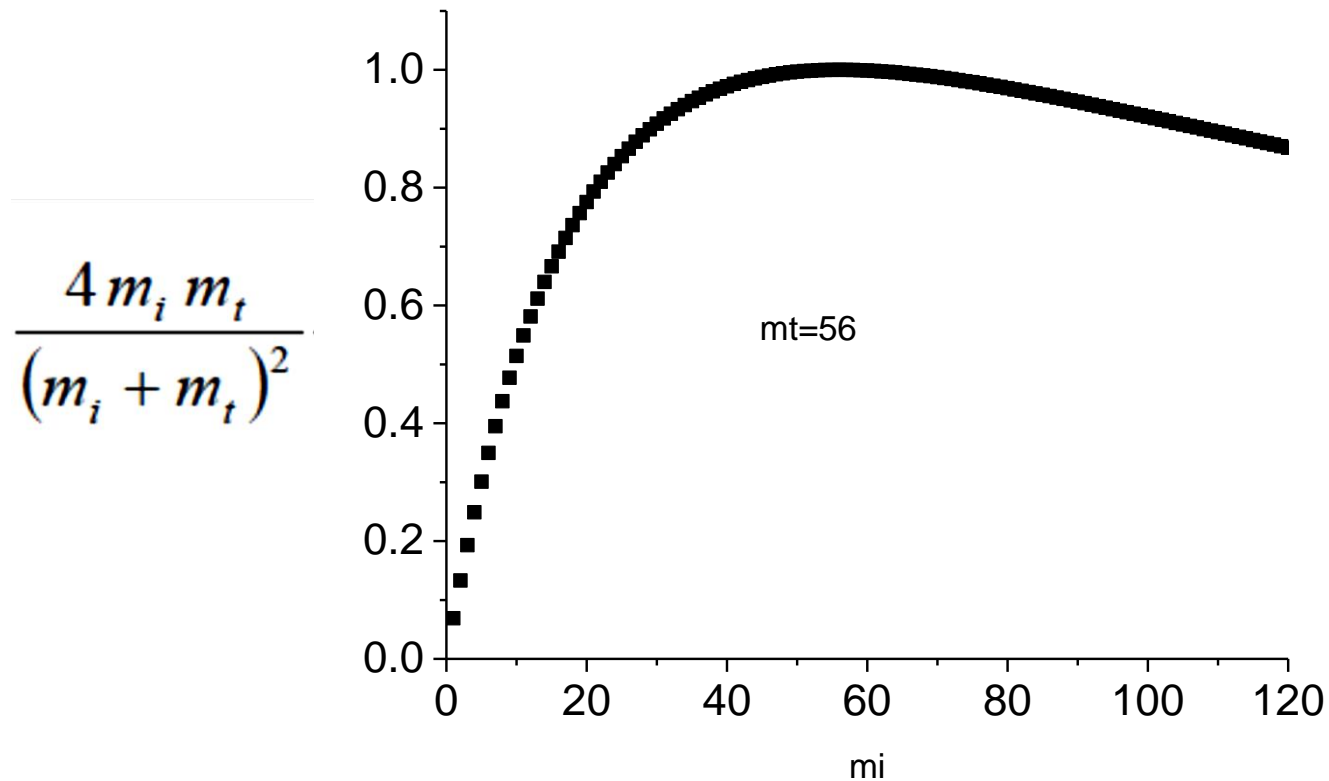
Rendimento de sputtering



Maioria dos casos em região de pouca variação

Variação de α com a relação m_t/m_i .

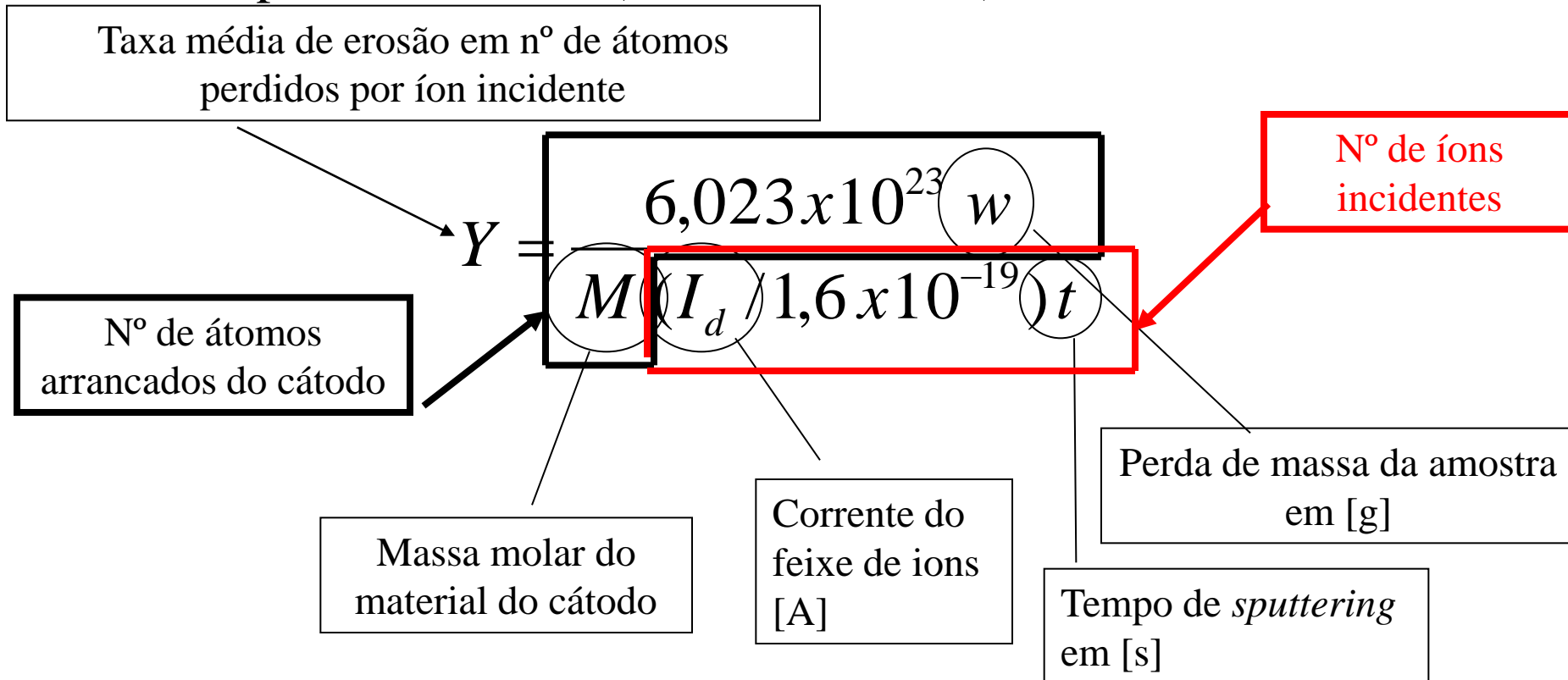
Rendimento de sputtering



Este fator acaba sendo dominante na maioria das vezes

Rendimento de sputtering

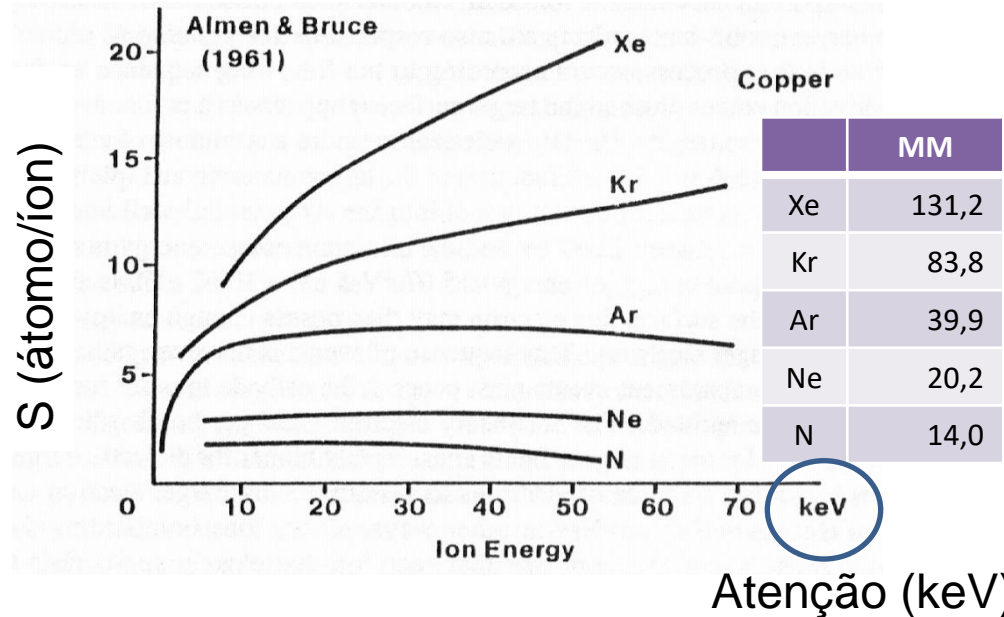
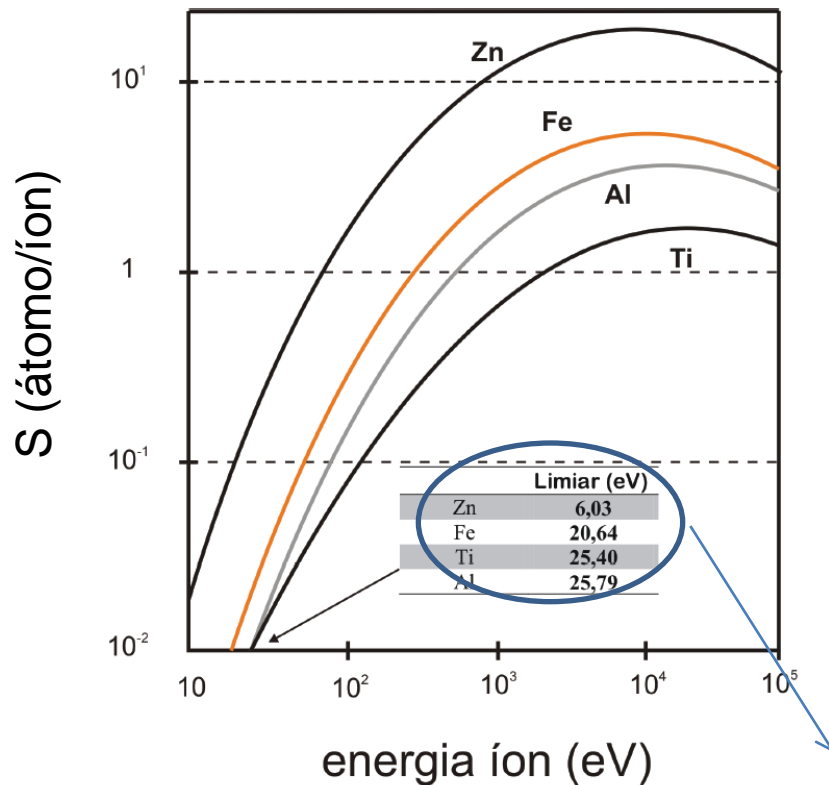
A taxa de erosão é medida usualmente pela medição da perda de massa da amostra exposta ao bombardeamento por um tempo determinado (ex. feixe de ions):



Em uma descarga DC a medida pode ser influenciada por espécies neutras rápidas!

Rendimento de sputtering

- Rendimento de sputtering de gases nobres sobre cobre em função de sua energia.



- Rendimento de sputtering em função da energia de bombardeamento para Ar^+ de alguns materiais conhecidos.

Existe uma energia mínima para pulverização

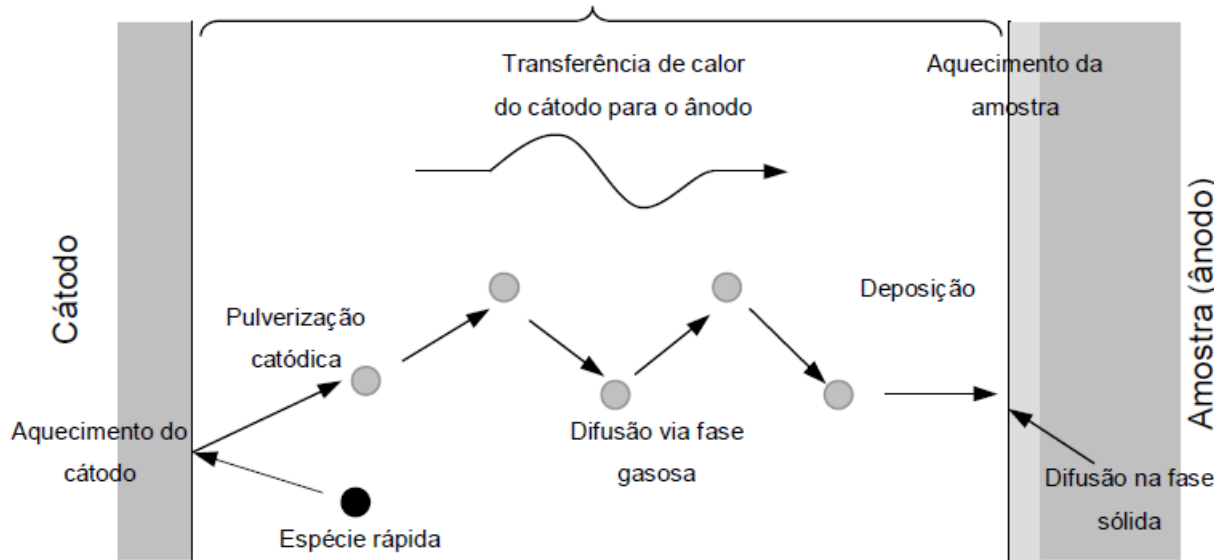
Rendimento de sputtering

ABRIL (1984) trata teoricamente uma descarga luminescente de corrente contínua, com o intuito de estudar a contribuição das espécies neutras rápidas frente ao processo global de pulverização catódica. O modelo trata principalmente dos fenômenos que ocorrem na bainha catódica. **O principal mecanismo de interesse nesta região é a troca de carga, responsável pela produção de espécies neutras energéticas e pela perda de energia dos íons**, fazendo com que estes não atinjam o cátodo com a energia total da queda catódica.

No caso de descargas luminescentes, MASON e ALLOTT (1994) mostram teoricamente que a energia dos neutros ao colidirem com o cátodo é próxima à energia dos íons e estimam ainda que a **relação entre o número de neutros por íon incidindo no cátodo deve variar de 10 a 100 neutros por íon para uma descarga de argônio**. Isso sugere que a pulverização catódica em uma descarga luminescente se dá principalmente por colisões espécies neutras e não por íons.

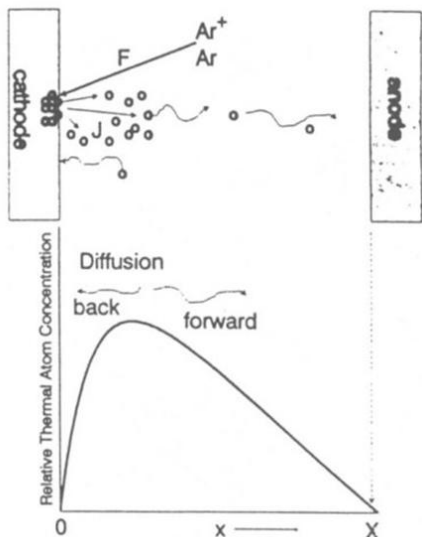
Rendimento de deposição

Fase Gasosa



Na fase gasosa os átomos metálicos se comportam como gás ideal

O processo de deposição é uma espécie de interação plasma-superfície (condensação/deposição de espécies)

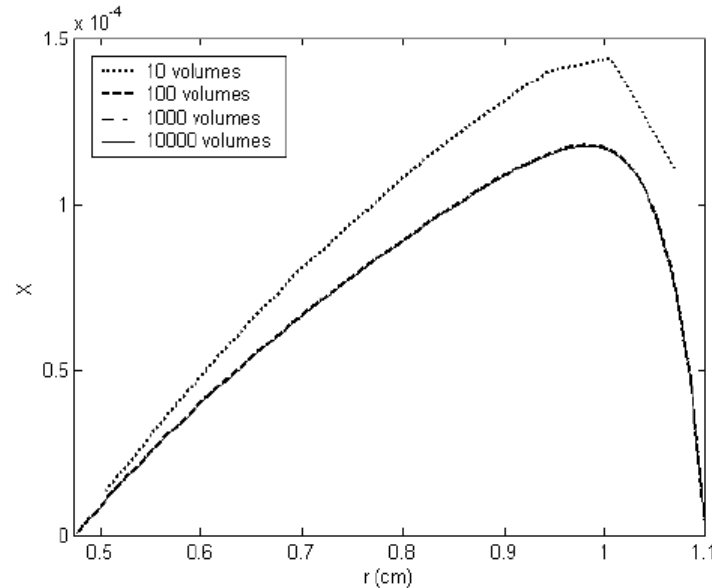


Existência da retrodeposição e da deposição

$$F S_{net} = F S_p \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) - D \frac{\partial N(x)}{\partial x}$$

Necessidade de baixa pressão quando se deseja depositar materiais por sputtering

Rendimento de deposição



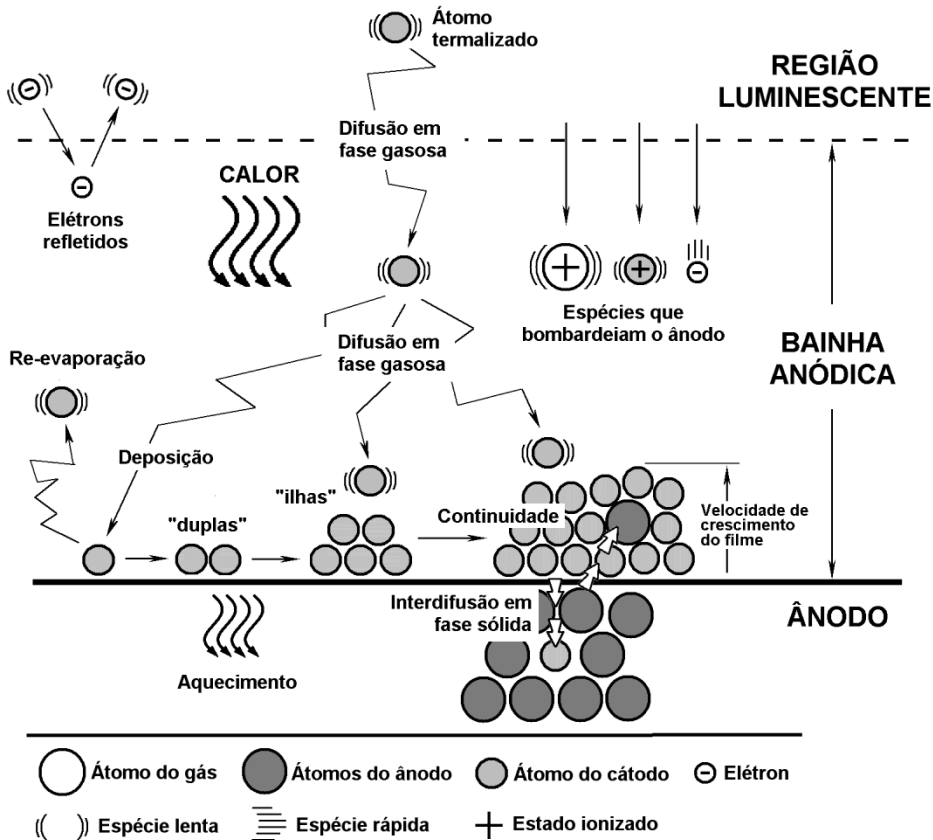
Modelo da fase gasosa:
pulverização e difusão

Fig. 6.10 – Estudo de refino de malha para a difusão no estado gasoso

Tabela 6.1 – Variação das taxas de deposição e retro-deposição com o refino de malha

Número de volumes	Fluxo na superfície do cátodo (retro-deposição)(%)	Fluxo obtido na superfície da amostra (%)
10	94,96	5,04
100	95,82	4,18
1000	95,83	4,17
10000	95,83	4,17

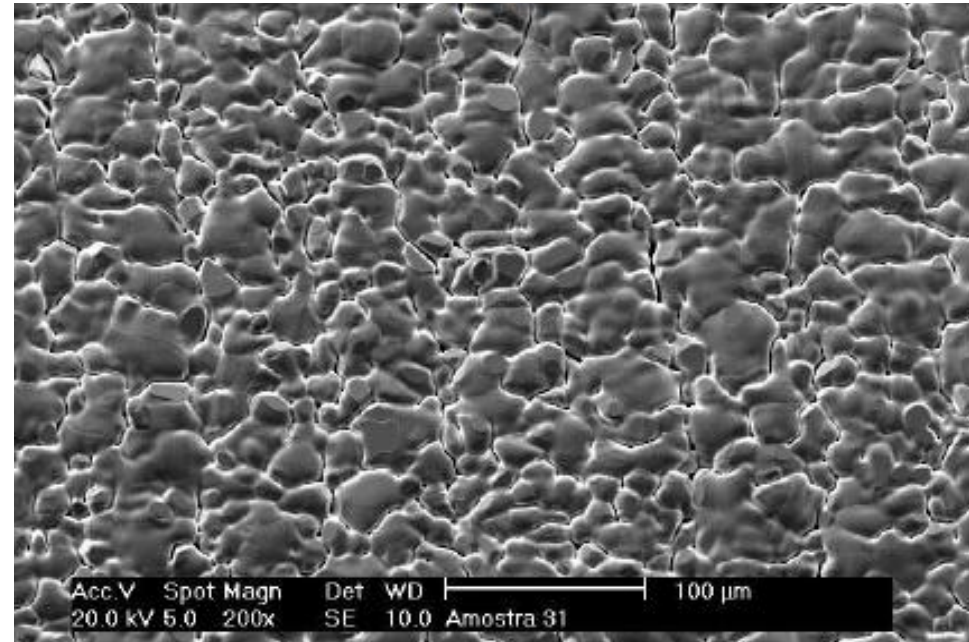
Estimativa do rendimento
de deposição



Átomos de menor energia tendem a formar "ilhas de átomos"

Interesse de usar baixa pressão para evitar a perda de energia dos átomos pulverizados

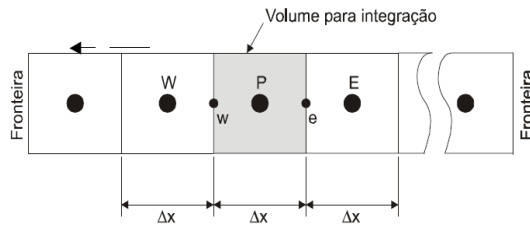
Depósito de Ni sobre Fe puro



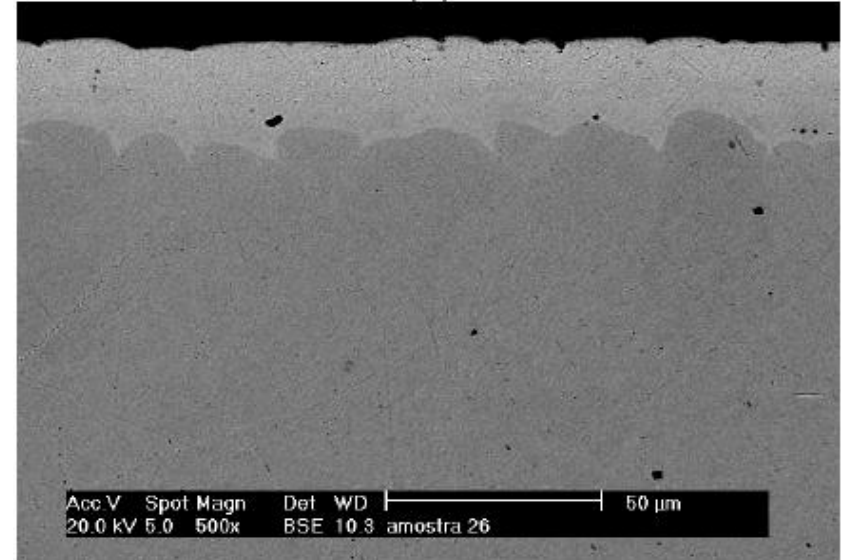
Rendimento de deposição

Simulação:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + S^p$$

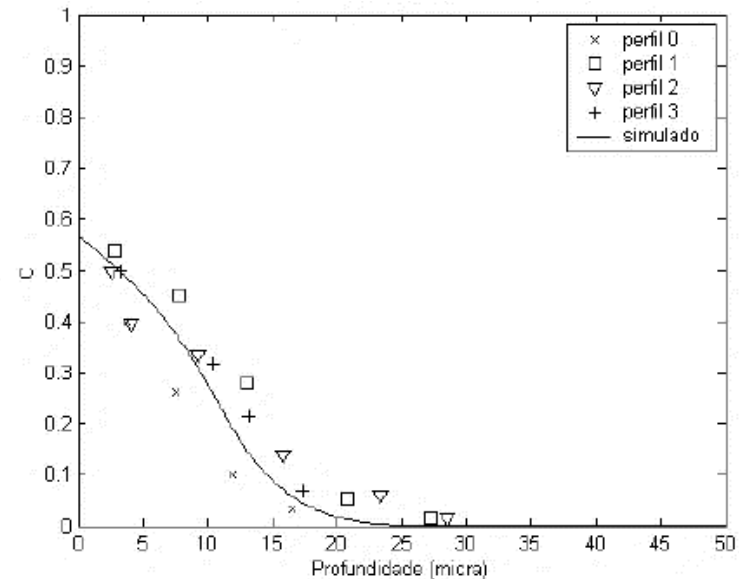


$$\int_w^{e} \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t}(\rho C) dt dx + \int_w^{e} \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u C) dt dx = \int_w^{e} \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dt dx + \int_w^{e} \int_t^{t+\Delta t} S^p dt dx$$



Medidas de perfil de concentração
(estimativa da massa depositada + pesagem)

Dados simulados



Energia das espécies e formação de espécies neurais rápidas

Tabela 6.3 – Parâmetros da descarga e valores de p.d estimados com ajuda da curva adaptada de GUNTHERSHULZE (1930)

Tensão de pico na fonte (-V)	500	600	700
Tensão de pico medida na descarga (-V)	427	546	646
Pressão medida (Pa)	690	360	260
Pressão aparente a 300 K considerando atmosfera a 1423 K (Pa)	145	76	55
p.d(Pa.mm)	261	198	167
V.(p.d) ⁻¹ (relativo a 700V)	1,64 (0,42)	2,76 (0,71)	3,87 (1)
d (mm) estimado	1,96	2,87	3,34
λ (cm) com relação a $\lambda=8,1$ cm a 0,133 Pa a 273 K para o Ar (von ENGEL, 1993)	8,16e-3	15,61e-3	21,55e-3
λ (cm) com relação a $\lambda=14,2$ cm a 0,133 Pa a 273 K para o H2 (von ENGEL, 1993)	14,31e-3	27,37e-3	37,77e-3
λ (cm) (ponderado pela fração molar de Ar e H2)	9,39e-3	17,96e-3	24,79e-3
d/ λ	20,5	16,0	13,5
N	11	8	7,5

Tabela 6.4 – Parâmetros da descarga e valores de algumas propriedades da fase gasosa.

Corrente média medida (A)	1,126	0,793	0,639
Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	14,3	10,0	8,1
Densidade atômica (átomos.cm ⁻³)	3,51e16	1,83e16	1,32e16
λ (cm) (com base no $\lambda=1$ mm do Ni em Ar a 300K e 120 mTorr) (CHAPMAN, 1980)	1.101e-2	2,100e-2	2,902e-2
D (cm ² .s ⁻¹) estimados (Apêndice A)	575	1104	1529
N	11	8	7,5

Mistura gasosa 20% H₂+ 80% Ar

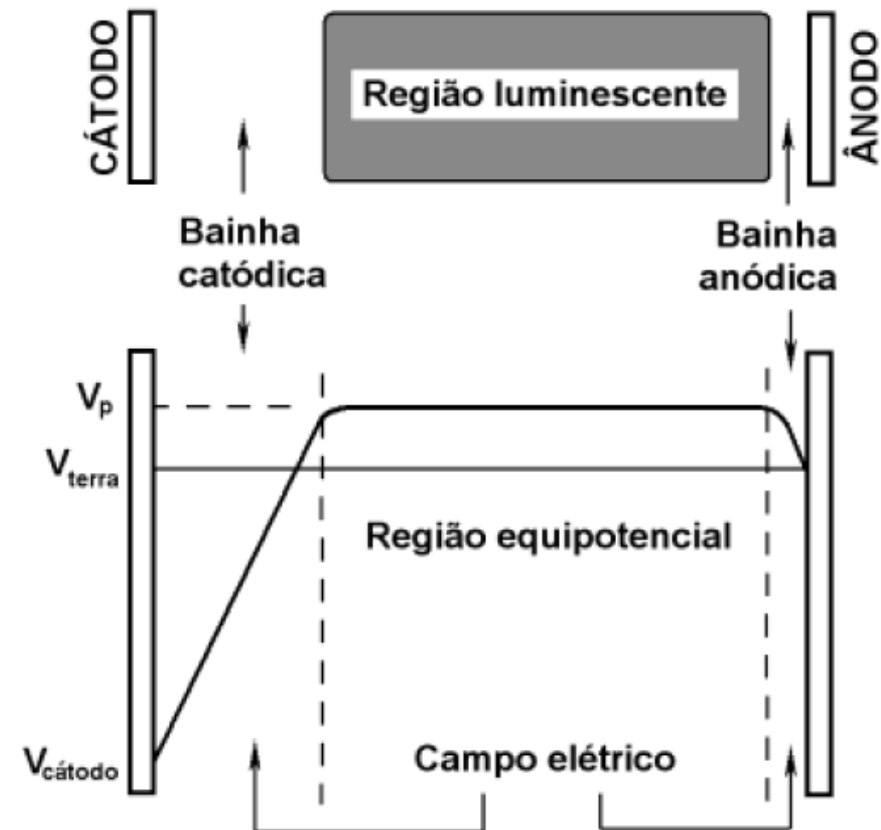
Dados da dissertação de mestrado de Rodrigo Perito Cardoso

Estimativa de energia dos íons

Voltagem da fonte (V)	Energia média (eV) (energia relativa a 700V)		
	Número de livres caminhos médios para termalização		
	2,5	3,5	5,0
500	66,00 (0,57)	59,00 (0,63)	51,00 (0,66)
600	94,00 (0,82)	77,00 (0,83)	65,00 (0,84)
700	115,00 (1)	93,00 (1)	77,00 (1)

Condições de operação x interação plasma superfície

- Influencia das variáveis de operação - pressão e tensão:
 - Espessura da bainha
 - Concentração e energia das espécies....



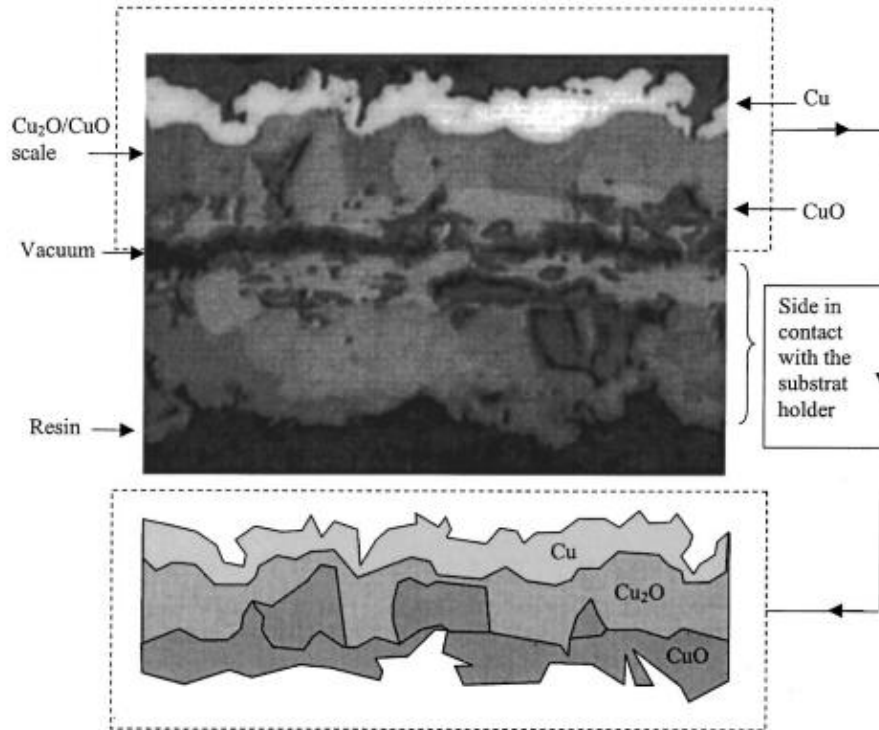
E se a superfície não estiver no cátodo?
E as interações químicas?
Dependeriam do que?

O que esperar da forma do campo com P e V ?

Reduction of metallic oxides by late Ar-H₂-N₂ postdischarges. I. Application to copper oxides

T. Belmonte,^{a)} J. M. Thiébaud, and H. Michel
*Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (UMR CNRS-INPL-EDF 7570), Ecole des Mines,
Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France*

R. P. Cardoso and A. Maliska
Laboratoire de Matériaux, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil



Reduction of metallic oxides by late Ar-H₂-N₂ postdischarges. II. Applications to iron oxides

T. Belmonte,^{a)} J. M. Thiébaud, and H. Michel
*Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (UMR CNRS-INPL-EDF 7570), Ecole des Mines,
Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France*

R. P. Cardoso and A. Maliska
Laboratoire de Matériaux, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil

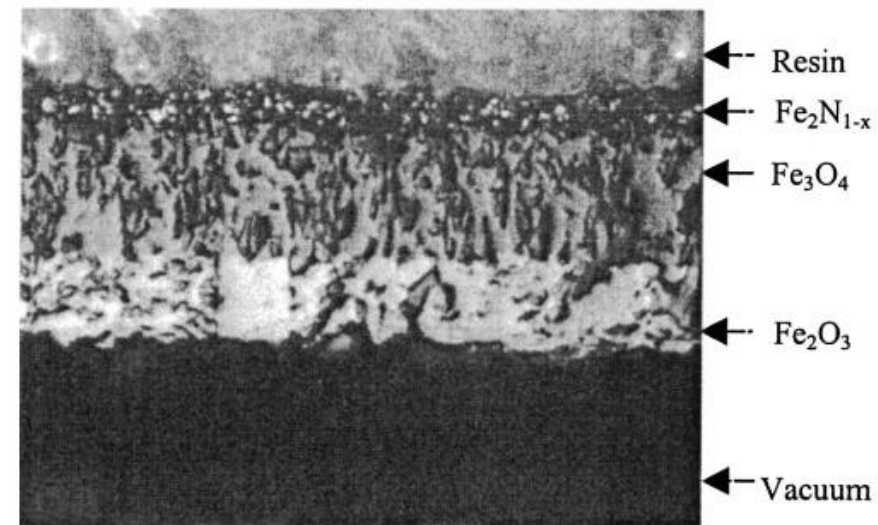
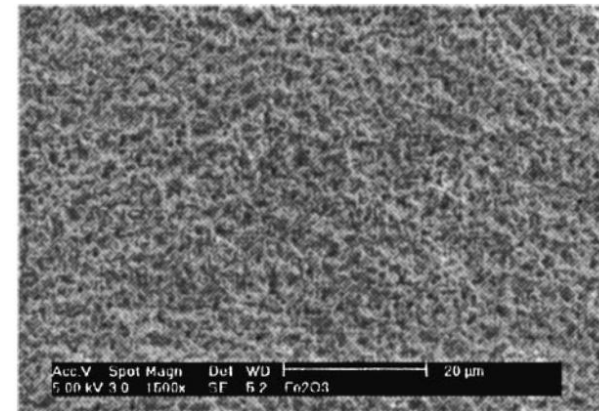


FIG. 3. Cross section of an optical micrograph of a CuO foil treated for 8 h at 523 K. The composition of the gas mixture is Ar-2.9 vol. % N₂-2.9 vol. % H₂. The Cu₂O/CuO layer between Cu and CuO is described in the schema drawing (see also Fig. 5).

FIG. 2. Optical micrograph of the cross section of a Fe₂O₃ foil treated for 8 h at 843 K. The composition of the gas mixture is Ar-2.9 vol. % N₂-0.5 vol. % H₂. The FeO layer, between Fe₃O₄ and Fe₂N_{1-x}, is not visible (see Fig. 5).

Interação química - cimentação

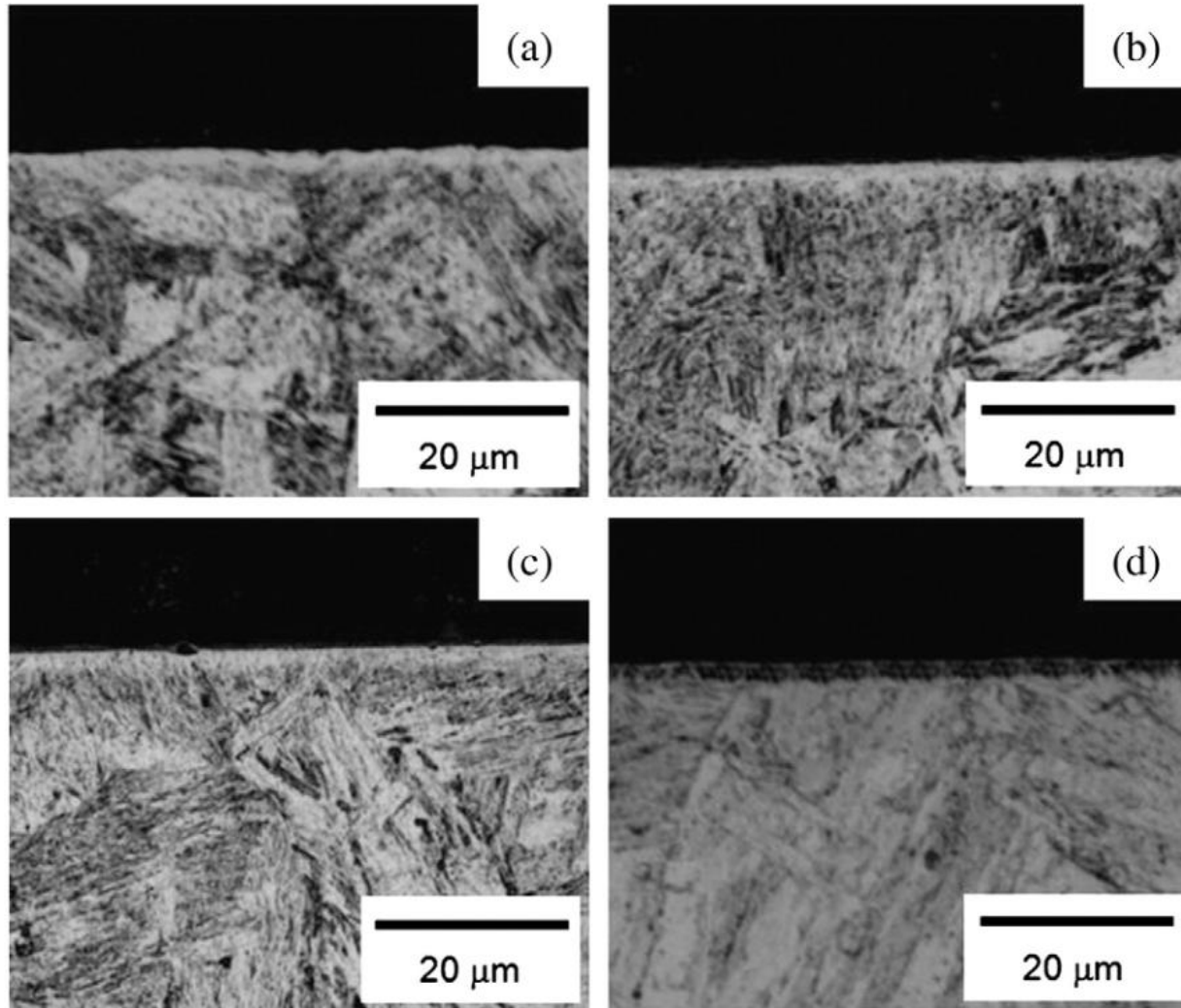


Fig. 2. Cross-section micrographs of samples treated at: (a) 623; (b) 673; (c) 723; and (d) 773 K. Treatments carried out for 8 h, using a gas mixture composition of 99.5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄ at a flow rate of $1.67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, and pressure of 400 Pa.

Interação predominantemente química - nitretação

- Pode ser no ânodo ou no cátodo

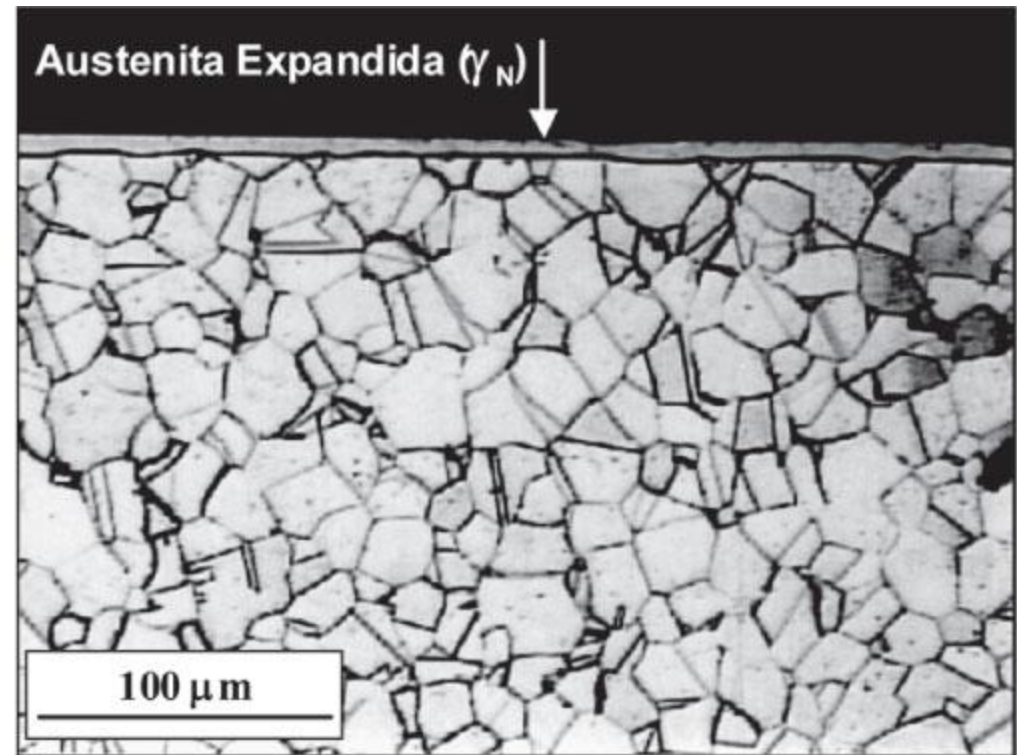
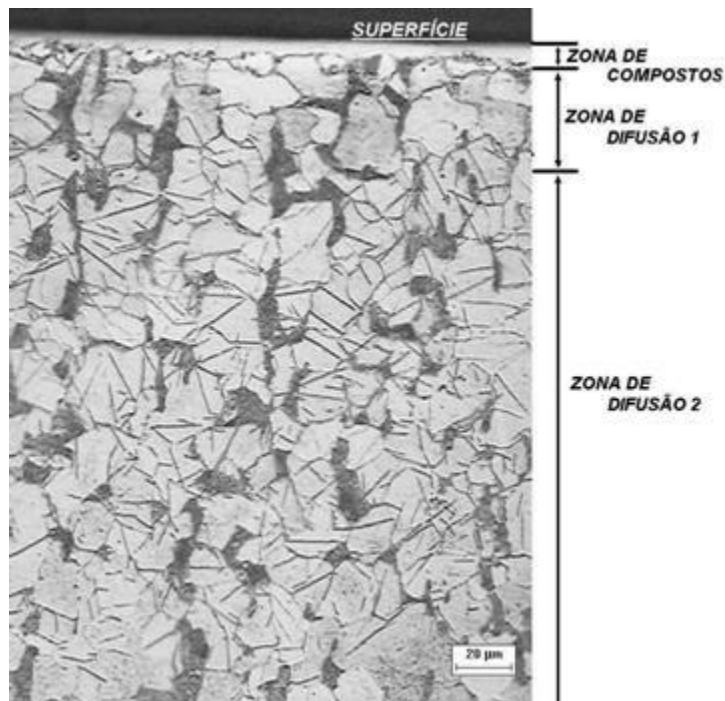
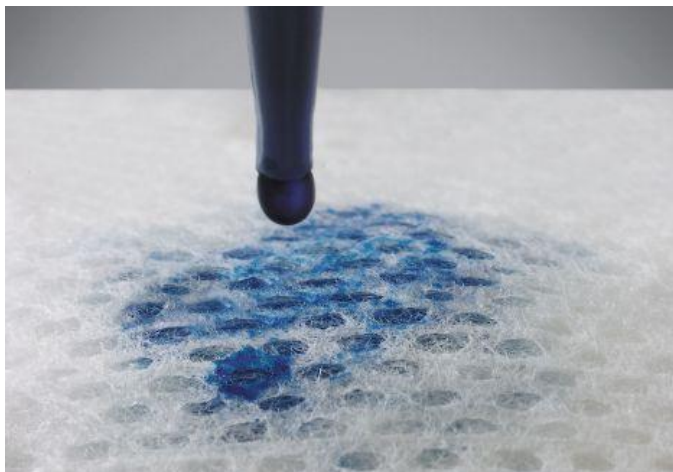


Figura 1 - Microestrutura da seção transversal do material nitretado sob plasma a 400°C

Interação química - funcionalização



Funcionalização (alterar
molhabilidade)
Hidrofóbico/hidrofílico

Interação plasma – superfície

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:

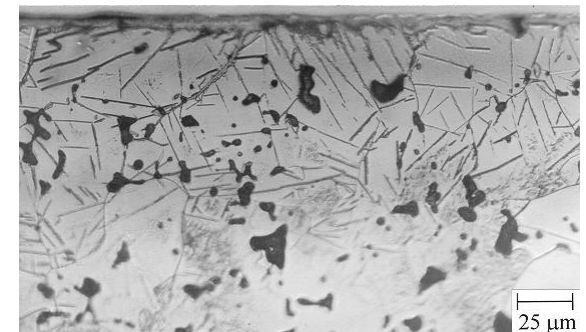
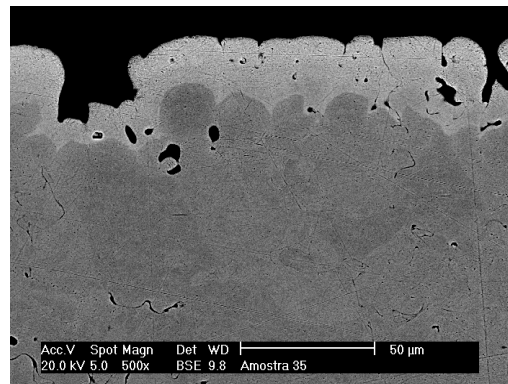
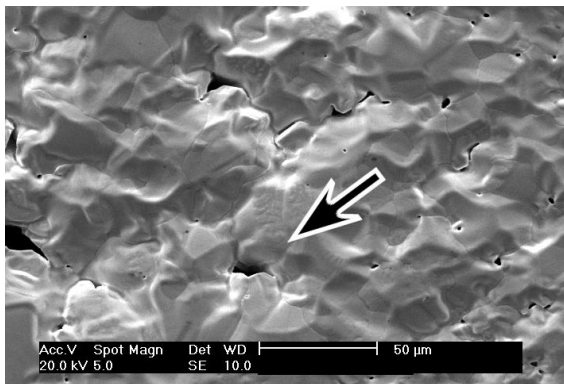
- Espécies reativas e impacto eletrônico -> Produção de radicais para deposição em mais baixa temperatura

PVD:

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

Nitretação:

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



É importante lembrar

- Quais são as principais interações plasma superfície e como ocorrem (físicas e químicas)
- Como ocorrem em diferentes partes do reator
- Principais resultados das interações de íons (e espécies rápidas) superfície por faixa de energia
- Entender como estas interações são importantes para o tratamento de materiais (entender alguns exemplos de aplicação)