

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE
MASSA**

Guaratinguetá

2012

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE
MASSA**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Bacharelado em Física da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Física Bacharelado.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

Guaratinguetá
2012

M838c Moreira Júnior, Pedro William Paiva
Caracterização de plasmas através da espectrometria de massa / Pedro William Paiva Moreira Júnior – Guaratinguetá : [s.n], 2012.
61 f.: il.
Bibliografia: f. 60-61

Trabalho de Graduação em Bacharelado em Física – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.
Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

1. Espectrometria de massa 2. Argônio 3. Íons I. Título

CDU 543.51

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS ATRAVÉS DA
ESPECTROMETRIA DE MASSA


PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
"BACHAREL EM FÍSICA"

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA COORDENAÇÃO DO CURSO
DE FÍSICA

Profa. Dra ISABEL CRISTINA DE CASTRO MONTEIRO
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Orientador/UNESP-GUARATINGUETÁ


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
UNESP-GUARATINGUETÁ


Prof. Dr. MAURÍCIO ANTONIO ALGATTI
UNESP-GUARATINGUETÁ

Dezembro de 2012

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao *Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda* por ter transmitido quase todo conhecimento deste trabalho. Além é claro dos cinco anos de companheirismo, paciência e motivações.

a todos que participam do grupo de plasmas da faculdade, por fornecerem conselhos e dicas que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho e transformarem o laboratório num lugar agradável de se trabalhar.

aos meus pais *Maria e Pedro*, que mesmo em momentos difíceis nunca deixaram de me incentivar e apoiar durante toda a faculdade.

ao técnico *Galhardo*, que além de horas de conversa, sempre esteve pronto a ajudar.

aos meus colegas de classe, que serviram de inspiração e me ajudaram ser quem eu sou hoje.

à FAPESP por ter financiado o projeto.

“To martyr yourself to caution
Is not going to help at all
Because there'll be no safety in numbers
When the Right One walks out of the door”

David Gilmour

MOREIRA JR., P. W. P.. **Caracterização de plasmas através da espectrometria de massa.** 2012. 61f. Trabalho de Graduação (Graduação em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

A espectrometria de massa é um diagnóstico que pode auxiliar na compreensão da cinética química do meio plasma. Através desta pode-se levantar informações sobre algumas espécies presentes no meio e fazer inferências sobre o comportamento do plasma quando parâmetros como pressão e potência aplicada são alterados. Quando analisados os plasmas gerados através de descargas de argônio e diglime (tanto individualmente quanto de suas misturas em diferentes proporções) puderam ser encontradas condições em que o comportamento do plasma se mostrou diferente do que frequentemente é encontrado na literatura. Por final algumas características peculiares de plasmas gerados através da mistura argônio/diglime foram levantadas e foi constatado que o gás nobre é um bom mediador das reações físico-químicas que ocorrem no meio, além de auxiliar na compreensão da cinética química. Desta forma a espectrometria de massa se mostrou uma ferramenta de alta importância para o estudo do meio plasma.

PALAVRAS-CHAVE: Espectrometria de massa. Energia. Diglime. Argônio. Potência. Pressão. Evolução de espécies. Íons.

MOREIRA JR., P. W. P.. **Plasmas characterization by mass spectrometry**. 2012. 61f. Graduate Work (Graduate in Physics) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

Mass spectrometry is a diagnosis that can aid in the understanding of the kinetics of chemical plasma environment. Through this you can get information about some species present in the environment and make inferences about the behavior of the plasma when parameters such as pressure and applied power changes. When analyzed plasmas generated by the discharge of argon and diglyme (both individually and mixtures of them in various proportions) could be found conditions in which the plasma behavior was different from what is often found in the literature. By the end some peculiar characteristics of plasmas generated by mixing argon / diglyme were raised and it was found that the noble gas is a good mediator of physical and chemical reactions that occur in the environment, and help in the understanding of chemical kinetics. Therefore mass spectrometry was shown highly important tool for the study of plasma environment.

KEYWORDS: Espectrometria de massa. Energia. Diglyme. Argônio. Potência. Pressão. Evolução de espécies. Íons.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	MONÔMEROS E GASES.....	13
3	ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	15
4	O REATOR.....	19
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
5.1	Estudo de plasmas gerados através de descargas somente de argônio ou diglime.	22
5.2	Estudo de plasmas gerados através de misturas de argônio e diglime.....	47
5.2.1	Espectros de massa.....	47
5.2.2	Acompanhamento das espécies (MID).....	50
6	CONCLUSÕES.....	59
	REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

Plasma é um meio constituído de elétrons, átomos e/ou moléculas, ionizados positiva ou negativamente, onde a interação coulombiana rege a cinética do meio e desta forma prevalece o comportamento coletivo. Nem toda a população do meio necessita estar ionizada e nem todo meio composto de espécies carregadas pode ser definido como plasma. Assim, existem alguns critérios para que o meio seja definido como plasma (YASUDA, 1985; COBURN; CHEN, 1987; BITTENCOURT, 2004).

Alguns exemplos de plasma são as auroras boreais, o vento solar, corona solar, caudas de cometas, nebulosas, quasares, pulsares, plasmas gerados em laboratórios, entre outros. Estes plasmas podem ser classificados como: frios, quentes e térmicos. Para plasmas frios pressupõe-se que a temperatura iônica média está próxima da ambiente, plasmas quentes, ao contrário, a temperatura iônica está muito acima da ambiente, próxima a dos elétrons, e plasmas térmicos são como frios, entretanto possuem grande capacidade térmica (CHEN; CHANG, 2003).

Existem basicamente quatro critérios para que o meio seja definido como plasma, entretanto, antes de serem apresentados é necessária a introdução de um parâmetro físico importante para a descrição do plasma, o comprimento de *Debye*. Ele fornece a medida da distância em que um campo elétrico gerado por uma partícula carregada (ou superfície com potencial não nulo) é percebido por outra partícula carregada dentro do plasma. Desta forma as partículas carregadas tendem a se arranjar de forma que se produza uma blindagem a qualquer campo eletrostático dentro de uma distância da ordem do *comprimento de Debye*. Essa blindagem eletrostática é consequência do comportamento coletivo do meio plasma. O comprimento de Debye é dado por:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, k é a constante de Boltzmann, T_e a temperatura eletrônica, n_e é a densidade eletrônica e e é o valor absoluto da carga do elétron.

É conveniente definir uma *esfera de Debye* como sendo uma esfera de raio λ_D no meio plasma. Qualquer campo eletrostático externo a esta esfera é blindado eficazmente pelas

partículas dentro dela e não contribui significativamente para o campo elétrico existente em seu centro, desta forma cada partícula presente do meio plasma interage coletivamente com as partículas dentro da esfera.

Esta blindagem de Debye é uma característica de qualquer plasma. Entretanto nem todo meio constituído de partículas carregadas tem esta característica e, portanto, não são definidos como plasma. Para que a condição de Debye seja existente, as dimensões características do plasma em questão (por exemplo, a região em que é produzido) devem ser muito maiores que o comprimento de Debye, portanto:

$$L \gg \lambda_D \quad (2)$$

onde L é a dimensão característica do plasma. Este é o *primeiro critério* para que um meio seja definido como plasma.

Como consequência deste critério (que é consequência do comportamento coletivo do plasma) é necessário que o número de elétrons dentro da esfera de Debye seja relativamente grande. Isto define o *segundo critério* para a existência do plasma:

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1 \quad (3)$$

Pode-se notar também que o primeiro critério implica na quase neutralidade do plasma, já que desvios na neutralidade podem ocorrer somente em distancias da ordem de λ_D . Desta forma a quase neutralidade do plasma é considerado o *terceiro critério* para a existência do plasma, que pode ser escrito como:

$$n_i \simeq n_e \quad (4)$$

onde n_i é a densidade de íons.

Para estabelecer o quarto critério é preciso ainda introduzir uma importante propriedade do plasma, a *frequência de plasma*. Por causa da quase neutralidade do plasma e do comportamento coletivo, sempre que o meio é perturbado este tende a restabelecer sua condição de equilíbrio. Por exemplo, se um campo elétrico externo é aplicado ao plasma formam-se regiões onde haverá déficit de elétrons e em outras superávit. Quando este campo é retirado estes aceleram em direção aos íons, entretanto, devido a sua inércia continuam se movendo após atingirem sua posição de equilíbrio, desta feita são atraídos novamente pelos íons. Considerando que os íons permanecem praticamente parados, pelo fato de serem muito mais massivos que os elétrons, a repetição destas oscilações coletivas dos elétrons possuem uma frequência angular, chamada de frequência de plasma.

As colisões dos elétrons com espécies neutras tendem a diminuir a amplitude destas oscilações, então para que a frequência de plasma seja mantida é necessário que a frequência com que os elétrons colidem com estas espécies seja menor que a frequência de plasma. Este é o *quarto critério* para que o meio possa ser definido como plasma e pode ser escrito como:

$$\omega\tau_{en} > 1 \quad (5)$$

onde ω é a frequência de plasma e τ_{en} é o tempo médio entre duas colisões consecutivas de um elétron com partículas neutras (BITTENCOURT, 2004).

Dentre as características do plasma umas das mais importantes, na área de plasmas industriais, é o critério de bainha. Se for introduzido no interior do plasma um potencial muito alto, tal como um eletrodo ligado a uma bateria haverá um rápido deslocamento de partículas carregadas em direção ao eletrodo de forma que estas criem uma blindagem eletrostática, chamada bainha. Isso pode ocorrer também com as paredes de um reator, por exemplo. Como os elétrons têm mais mobilidade que os íons, eles rapidamente colidem com as paredes do reator, desta forma, cria-se um potencial mais baixo que o do plasma. Nesta região, não há mais a condição de quase neutralidade. A bainha tem uma espessura de aproximadamente $5\lambda_D$ e além desta fronteira a condição de quase neutralidade volta a ser estabelecida. Desta forma, a única maneira do plasma coexistir com as fronteiras de um material é se a bainha for formada (CHEN; CHANG, 2003).

Encontram-se aplicações da ciência de plasma na astrofísica, área aeroespacial, geração de energia termonuclear, processamento de novos materiais, na medicina, indústria alimentícia, área acadêmica entre outras.

Dentro da classificação de plasmas, os frios estão adequados aos processos associados à ciência de materiais, tanto na geração de novos materiais, quanto no tratamento dos já existentes.

As características dos novos materiais produzidos diferem das que são obtidas por outras técnicas devido ao meio em que são produzidos.

No meio plasma, quem rege a cinética química são os elétrons que geralmente estão em temperaturas mais elevadas que o resto das espécies do meio, na ordem de alguns elétrons-volt. Esta alta temperatura cinética permite que os processos de fragmentação, excitação e ionização ocorram quando os elétrons colidem inelasticamente com as espécies presentes no meio (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994).

Quando um monômero é introduzido em um reator e submetido a uma descarga, os elétrons presentes no meio são acelerados e em colisões inelásticas com as moléculas deste, fazem com que os processos acima citados ocorram. Assim, novas populações de fragmentos, provenientes dessas colisões, se tornam presentes no meio; quanto maior a molécula do monômero, mais enriquecido esse meio fica devido a uma variedade muito grande de espécies novas. Estas por sua vez, podem sofrer processos de recombinação. Quando as espécies entram em contato com as paredes do reator ali se depositam na forma de filme fino ou pó.

Devido ao novo material ser proveniente de um meio tão reativo, sua estrutura se torna mais entrelaçada e estável. Gerando assim, características muito diferentes das observadas quando se trabalha com outras técnicas (d'AGOSTINO, 1990; SUGAWARA, 1998; ALBREAD; SHIMPT, 1994; FAUCHAIS, 2001).

Dentre os polímeros de interesse na indústria de biomateriais temos o Poli (óxido de etileno) – PEO e o Poli (etileno glicol) – PEG, que são obtidos via química convencional e considerados altamente biocompatíveis.

O monômero utilizado neste estudo é o dietilenoglicoldimetiléter (diglime) que quando submetido a uma descarga (de baixa densidade de energia) em um reator, produz um filme fino que tem características parecidas com as dos citados acima devido à sua estrutura apresentar uma cadeia parecida com a do material PEO e por isso chamada de *PEO – like*.

A grande vantagem de se produzir esse material através da polimerização a plasma é que este apresenta baixa solubilidade em contato com o meio biológico e as características biocompatíveis se preservam. Este novo material, devido ao alto nível de entrelaçamento de suas cadeias e estrutura peculiar, torna-se resistente à adesão de bactérias sobre sua superfície, esta característica também é conhecida como *non-fouling*, e ainda a ausência de *pin-holes* o torna resistente a meios agressivos, como meios ácidos ou básicos (RATNER, 1993; JOHNSTON; RATNER, 1996; BIEDERMAN; SLAVINSKA; STUNDZIA, 1997; BIEDERMAN; MARTINU, 1990).

Apesar de grande parte de suas características já serem estudadas e encontradas na literatura, pouco se sabe do meio em que é produzido. Isto é devido ao fato de que até hoje, a cinética química do meio ainda não é muito bem compreendida, porém algumas técnicas auxiliam na interpretação de como as reações acontecem dentro do reator e podem ser feitas algumas especulações.

Uma das técnicas mais poderosas que se tem para análise de um meio, onde se encontra diversas populações iônicas, como no plasma, é a espectrometria de massa, pois permite que cada população seja analisada particularmente e sua evolução seja acompanhada de acordo com os parâmetros impostos ao plasma, quando se opera no modo de análise de íons. Na maioria das vezes em que esta técnica é empregada para a análise de um meio mono-espécie, opera-se no modo RGA (Residual Gas Analysis), onde um feixe de elétrons altamente energético atinge as espécies introduzidas na sonda do espectrômetro fazendo com que ocorram processos de fragmentação e ionização. Pelo fato do meio plasma gerado através da descarga de diglimeser ser um meio multi-espécie, o modo RGA torna-se de difícil interpretação, já que agora as espécies lidas pelo espectrômetro podem ser provenientes tanto do reator como de fragmentações ocorridas em seu interior. O espectrômetro disponível em laboratório pode operar não somente no modo RGA, mas também como na análise de íons, onde o feixe de elétrons é desligado, e desta forma, preservando as espécies provenientes do reator. Assim os espectros de massa se tornam mais fiéis ao que está presente no meio plasma. O espectrômetro de massa utilizado possui um filtro analisador de energia e análises podem ser feitas para cada população em particular. Assim podem ser feitas algumas inferências sobre a cinética química do meio (BIGANSOLLI; HONDA, 2001; MONTASER, 1998; HOFFMANN; CHARETTE; STROOBANT, 2000; LEE, 2003; BARKER, 1999; HUDDLESTONE; LEONARD, 1965).

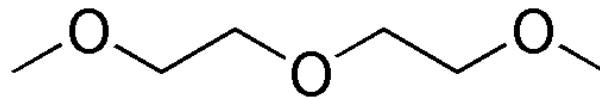
Outro fator que pode enriquecer o meio plasma é a introdução de um gás nobre (como argônio ou hélio, por exemplo). Este além de providenciar mais uma população eletrônica ao meio ainda é capaz de alterar a energia cinética das espécies presentes e também dos elétrons, fazendo com que os processos de fragmentação, excitação e ionização tenham suas proporções alteradas e o material produzido tenha características diferentes do que quando é produzido através do plasma somente do monômero. O gás nobre passa a ser um elemento moderador ou excitador dos processos de interesse.

2 MONOMÉROS E GASES

Durante o trabalho foram utilizados:

- monômero *diglime* (dietilenoglicoldimetileter) de 134 unidades de massa atômica;
- gás argônio de 40 unidades de massa atômica.

A forma estrutural condensada do diglime é apresentada na figura 2.1 assim como as principais espécies que podem ser obtidas através de sua fragmentação:



H -----	1 u.m.a.
CH ₃ -----	15 u.m.a.
CH ₂ – CH ₂ -----	28 u.m.a.
CH ₃ – O -----	31 u.m.a.
CH ₂ – CH ₂ – O -----	44 u.m.a.
CH ₃ – O – CH ₂ – CH ₂ -----	59 u.m.a.
CH ₃ – O – CH ₂ – CH ₂ – O -----	75 u.m.a.

Figura 2.1: fórmula estrutural do monômero diglime (134 u.m.a.) e principais fragmentos.

Pode-se dar maior atenção à espécie de 44 u.m.a., pois, é esta a precursora do material PEO – like, de caráter biocompatível.

O argônio é capaz de alterar a energia cinética das espécies presentes no meio através de colisões elásticas e também por ser de fácil ionização, proporciona ao meio plasma uma população eletrônica, com energia diferente à da população naturalmente presente no reator. Desta forma, serve de mediador para que se tenha um controle sobre o meio plasma, além de enriquecer a descarga.

Outra vantagem de se trabalhar com um gás inerte de inércia relativamente alta é que, antes que se inicie a descarga este pode ser introduzido no reator a fim de que se retirem impurezas presentes na parede do reator. Devido a sua massa elevada, este colide com tais impurezas e as retiram das paredes, podendo ser assim, capturadas pelo sistema de vácuo.

3 ESPECTROMETRIA DE MASSA

Diferente da técnica convencional em que as partículas carregadas são desviadas por um campo magnético, nosso espectrômetro funciona com um filtro quadrupolar que basicamente são quatro hastes metálicas, retas e paralelas polarizadas através de uma combinação de potenciais de uma rádio frequência e fonte contínua, resultando num campo de quadrupolo.

Sob a ação de tal campo somente alguns íons com certa relação massa/carga conseguem atravessar o filtro e os outros são desviados em direção às paredes do quadrupolo. Os íons que conseguem passar pelo filtro são chamados de íons ressonantes e os que são arremessados fora de sua trajetória são chamados de íons não-ressonantes. O filtro utilizado permite diferentes condições ressonantes dentro da faixa de 1 a 300 unidades de massa atômica. Um esquema do filtro, juntamente com os íons ressonantes e não-ressonantes pode ser visto na figura 3.1.

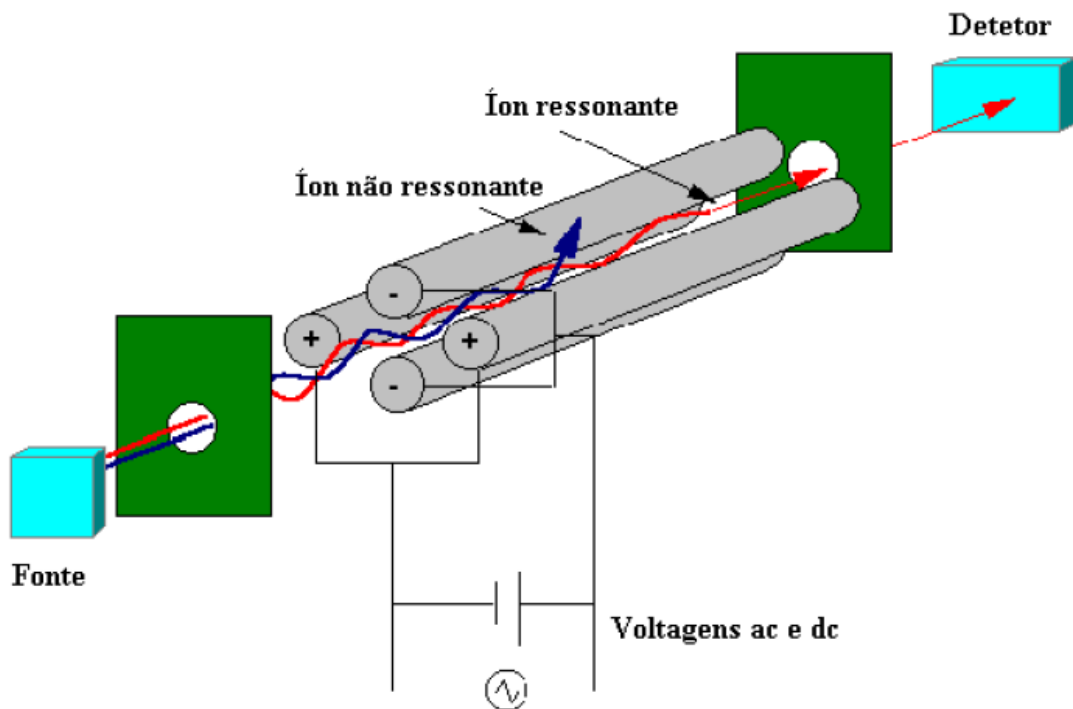


Figura 3.1: filtro quadrupolar.

Para que um íon consiga atravessar o quadrupolo ele tem de estar dentro de uma faixa de estabilidade regida pela polarização das hastes e suas dimensões e pela sua relação

massa/carga. Assim conforme os potenciais das hastes variam, determinados íons com relação massa/carga atravessam o filtro.

Portanto o espectro de massa é obtido pelo monitoramento dos íons que passam pelo filtro quadrupolar de massa, conforme as tensões nas hastes são variadas.

O espectrômetro *Hiden Analytical EQP-300* (Quadrupolo Eletrostático de Plasma) permite diagnosticar, através relação massa/carga, íons, espécies neutras e radicais livres, gerados numa fonte de plasma, com uma precisão de 1 u.m.a. (unidade de massa atômica). O espectrômetro ainda é capaz de medir a energia cinética de íons através de um analisador de energia. Abaixo, na figura 3.2, temos um esquema do espectrômetro de massa e seus componentes.

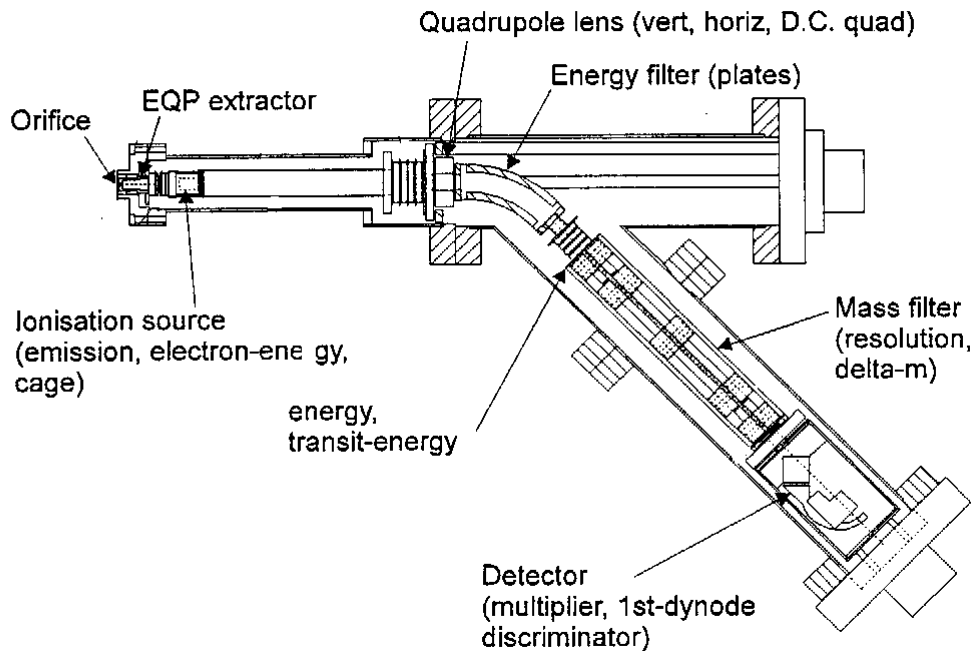


Figura 3.2: Espectrômetro de massa e seus componentes.

Onde:

- *Orifício* – orifício de 50 μ m que fica na interface entre o reator e a sonda do espectrômetro.
- *EQP extractor* – responsável pela polarização do espectrômetro em relação ao meio plasma.

- *Ionisation source* – fonte emissora de elétrons de alta energia, que possibilita a fragmentação, ionização e excitação das espécies provenientes do reator.
- *Quadrupole lens* – focaliza as espécies em um feixe direcionado para o centro do analisador de energia.
- *Energy filter* – filtro de energia.
- *Energy, transit-energy* – responsáveis pelo controle da voltagem do filtro de energia.
- *Mass filter* – filtro quadrupolo de massa.
- *Detector* – contador iônico tipo *SEM* (multiplicador de elétrons secundários) provido de um multiplicador de elétrons tipo *channeltron*.

Em suma as análises são controladas através do extrator (EQP extractor), que polariza a entrada do espectrômetro positiva ou negativamente em relação ao plasma e a fonte emissora de elétrons (Ionisation source).

Quando o modo RGA (Residual Gas Analysis) é utilizado, as espécies presentes no meio plasma são introduzidas no espectrômetro através do gradiente de pressão (garantido pelo orifício da interface) e os elétrons provenientes da fonte eletrônica as atingem fazendo com que sofram os processos de ionização e fragmentação; assim, as espécies agora ionizadas, podem ser analisadas pelo espectrômetro. A grande vantagem de se ter o conhecimento das espécies neutras presentes em plasmas frios é que estas, além de ser a maior população do meio, são as principais responsáveis pela formação do polímero a ser produzido.

Quando se deseja estudar somente as espécies ionizadas presentes no meio plasma utiliza-se os modos *+IONSims* e *-IONSims* de operação, que analisam, respectivamente, íons positivo e negativos. Quando o sistema é operado com estas técnicas o extrator é polarizado positiva ou negativamente em relação ao plasma, fazendo com que o principal fator para que as espécies sejam introduzidas no espectrômetro seja o de atração eletromagnética e o feixe de elétrons (fonte emissora de elétrons) é desativado, garantido assim que somente as espécies ionizadas, do meio plasma, sejam analisadas.

Apesar destas três técnicas já serem definidas no software do equipamento, este ainda possibilita que os componentes do espectrômetro sejam manipulados individualmente, garantindo maior controle do experimento para cada situação específica.

O filtro de energia é um analisador eletrostático de 45° , no qual somente espécies com determinada energia conseguem atravessá-lo. Ele basicamente produz um campo elétrico radial que desvia as espécies carregadas em direção ao filtro quadrupolar. Assim espécies que estão fora de uma determinada faixa de energia colidem com suas paredes. A intensidade de seu campo pode ser alterada de forma que espécies de diferentes energias podem atravessá-lo. Isso pode influenciar drasticamente o espectro de massa, fazendo com que as contagens das massas mudem suas intensidades relativas. Além de seu controle, foi possível a utilização de mais um dos recursos do equipamento: o fornecimento do gráfico da distribuição de energia de espécies desejadas. Durante este processo o filtro quadrupolar é mantido para ler somente um tipo de relação massa/carga enquanto o analisador eletrostático faz uma varredura de energia.

Assim quando se está interessado em um espectro de massa para determinados parâmetros aplicados ao plasma, pode-se fazer gráficos das distribuições de energia das espécies em interesse e assim se faz diferentes espectros de massas, com o valor de energia do filtro eletrostático modificado conforme a energia média de cada espécie. Com diferentes espectros de massa é possível interpretar melhor os resultados e aumentar a confiança nos dados obtidos.

O espectrômetro pode ainda ser operado no modo *MID* (Multiple Ion Detection) que possibilita que a evolução das espécies ionizadas seja estudada individualmente com o tempo. As espécies ionizadas podem ser oriundas tanto do meio plasma do reator como também da interação com o feixe de elétrons no interior do espectrômetro.

O analisador EQP-300 é controlado por um computador através de um programa desenvolvido pela Hiden Analytical escrito em C⁺⁺ compatível com o padrão Microsoft Windows, que permite análise de dados quase que instantaneamente.

4 O REATOR

O reator usado foi usinado em aço inox, em formato cilíndrico com 22 cm de diâmetro e 25 cm de altura aproximadamente. No seu interior encontram-se dois eletrodos circulares, feitos de aço inox, medindo aproximadamente 10 cm de diâmetro e dispostos de forma paralela. O superior é ligado à fonte de alimentação e o inferior está aterrado.

Ao reator estão conectados o sistema de vácuo, sistema de alimentação, o espectrômetro de massa, medidores de pressão, e as entradas de gases e vapores.

O sistema de vácuo é constituído de duas bombas mecânicas *Edwards – modelo M18*, com vazão de 18m³/h atingindo pressões próximas a 1,33 Pascal e uma bomba turbo molecular *Edwards – modelo EXT250*, que chega a pressões na ordem de 1,33x10⁻³ Pascal, controlada por uma válvula tipo gaveta. Uma das bombas mecânicas está ligada diretamente ao reator e é ela que fica em operação durante a descarga. A outra bomba mecânica está ligada à turbo evacuando-a antes e durante seu funcionamento. A bomba turbo molecular foi usada para limpeza do sistema antes da descarga.

O espectrômetro de massa com orifício de entrada de 50µm está conectado ao reator e é evacuado por um conjunto de bombas, mecânica *Pfeiffer DUO2.5A* e turbo molecular *Pfeiffer TMU064*. Este conjunto evacua o espectrômetro a pressões na ordem de 1,33x10⁻⁴ Pascal.

O sistema de alimentação é feito por um gerador/casador *Tokyo Hy-Power – modelo RF-300/MB-300* (respectivamente) de rádio frequência operando em 13,56MHz e potência variável entre 1 e 300W.

Os medidores de pressão são do tipo *Pirani* e *Full Range*. O medidor do tipo *Pirani* é usado quando somente a bomba mecânica está ligada. Quando abrimos a bomba turbo temos de alterar o medidor para o *Full Range* através de uma chave pelo fato de as pressões agora alcançadas extrapolarem os limites de sensibilidade do medidor tipo *Pirani*.

O sistema de admissão de gases é composto por um fluxômetro *Edwards modelo – 825 Mass Flow Controller*, com uma faixa de operação de 0 a 500scc/m (*standard cubic centimeters*) com resolução de 0.1% em escala máxima, controlado por um *Automatic Mass*

Flow Controller modelo – 1605, que é capaz de controlar o fluxo de gases inertes para dentro do reator; ainda dispõe-se de uma válvula tipo agulha para o controle do fluxo de monômeros.

Devido ao fato do diglime estar na forma líquida à temperatura ambiente, mesmo que a pressão no reator seja baixa, causando assim sua evaporação, nós mantivemos as paredes do reator aquecidas por volta de 40° Celsius para que o monômero não se condensasse nelas. O reator foi aquecido por meio de uma resistência (níquel-cromo), ligado a um varivolt, que envolve o reator, reservatório do monômero e duto, e espectrômetro de massa.

O espectrômetro de massa pode ser visto acoplado ao reator na figura 4.1.

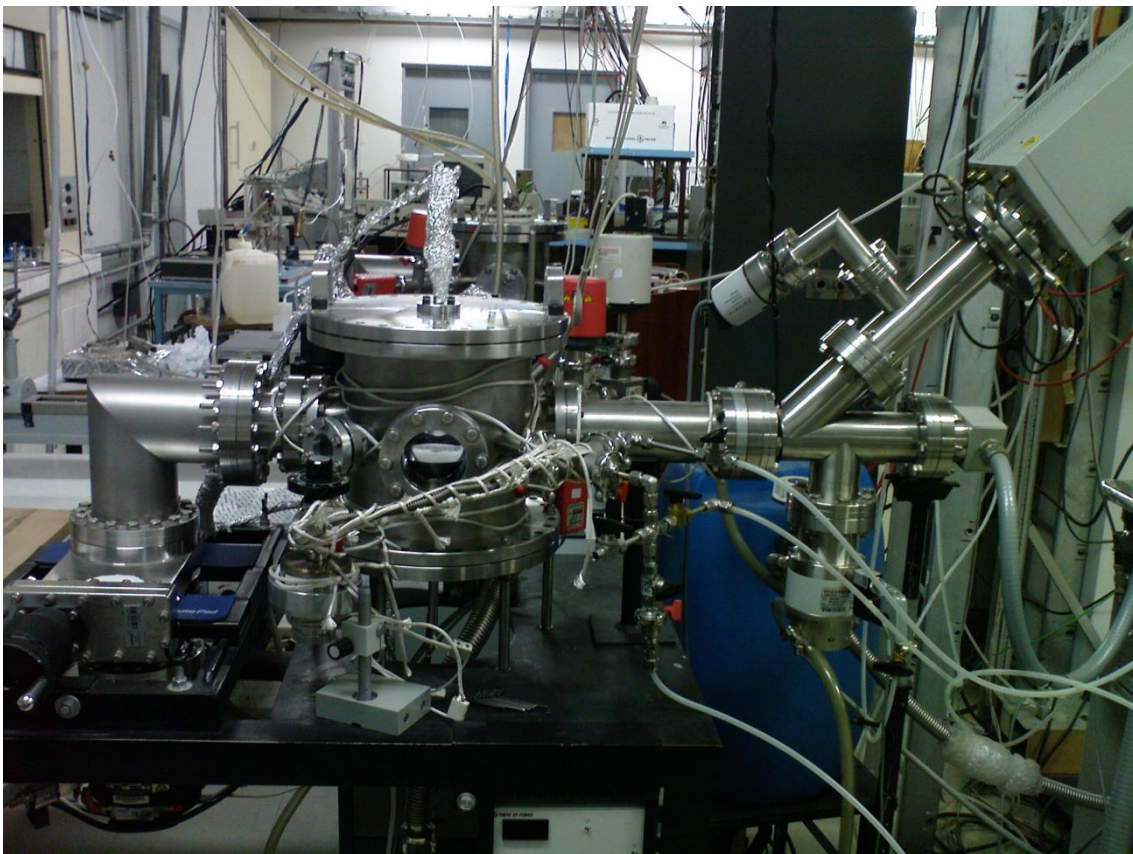


Figura 4.1: foto do espectrômetro de massa acoplado ao reator.

A Figura 4.2 ilustra o esquema do reator.

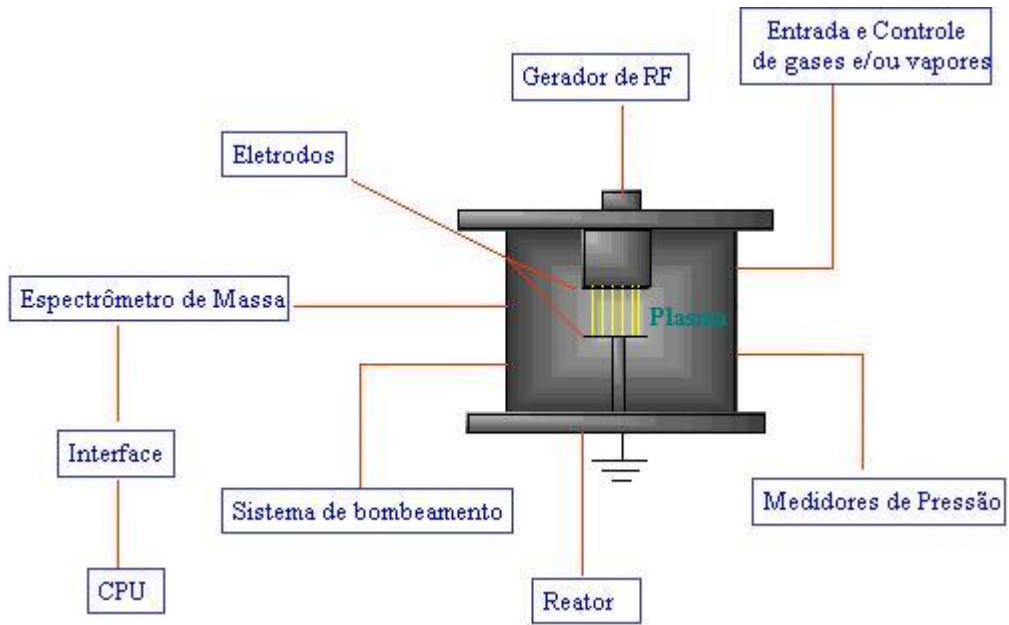


Figura 4.2: diagrama esquemático do reator.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo de plasmas gerados através de descargas somente de argônio ou diglime

O espectrômetro de massa utilizado em laboratório, pelo fato de não ser convencional e possuir módulos diferenciados, como o analisador de energia, necessita ser calibrado sempre que uma tomada de dados está para ser realizada.

Um exemplo disso é dado para o caso abaixo, figura 5.1, onde foi gerado um plasma de argônio a 140mTorr e 25W de potência (números muito comuns para plasmas frios) enquanto o espectrômetro funcionava em modo de análise de íons.

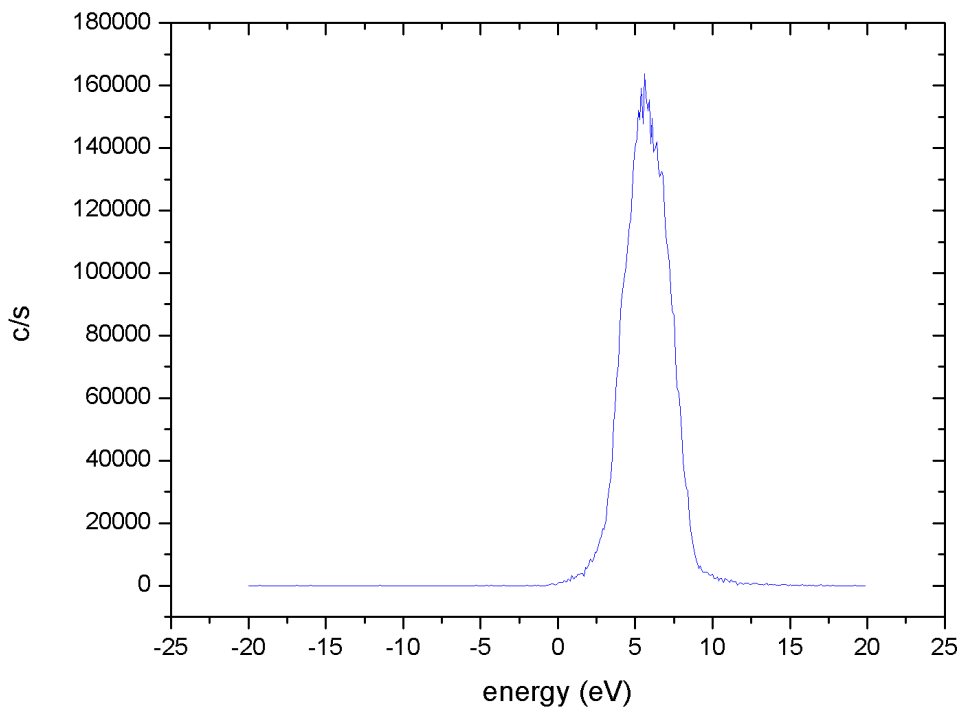


Figura 5.1: distribuição de energia para o argônio a 140mTorr e 25W.

aqui c/s significa: contagens por segundo, ou seja, a maior parte da população se encontra com a energia encontrada no pico do gráfico.

Vemos que a maior parte da população se encontra com energia em torno de 5,6eV. Assim nestas mesmas condições foram tirados espectros de massa variando-se a energia padrão do filtro (2,9eV).

Na figura 5.2 temos a ilustração, respectivamente, dos espectros de massa do argônio, sob estas mesmas condições (pressão e potência), com o filtro de energia regulado em: 1, 4, 6, e 11eV.:

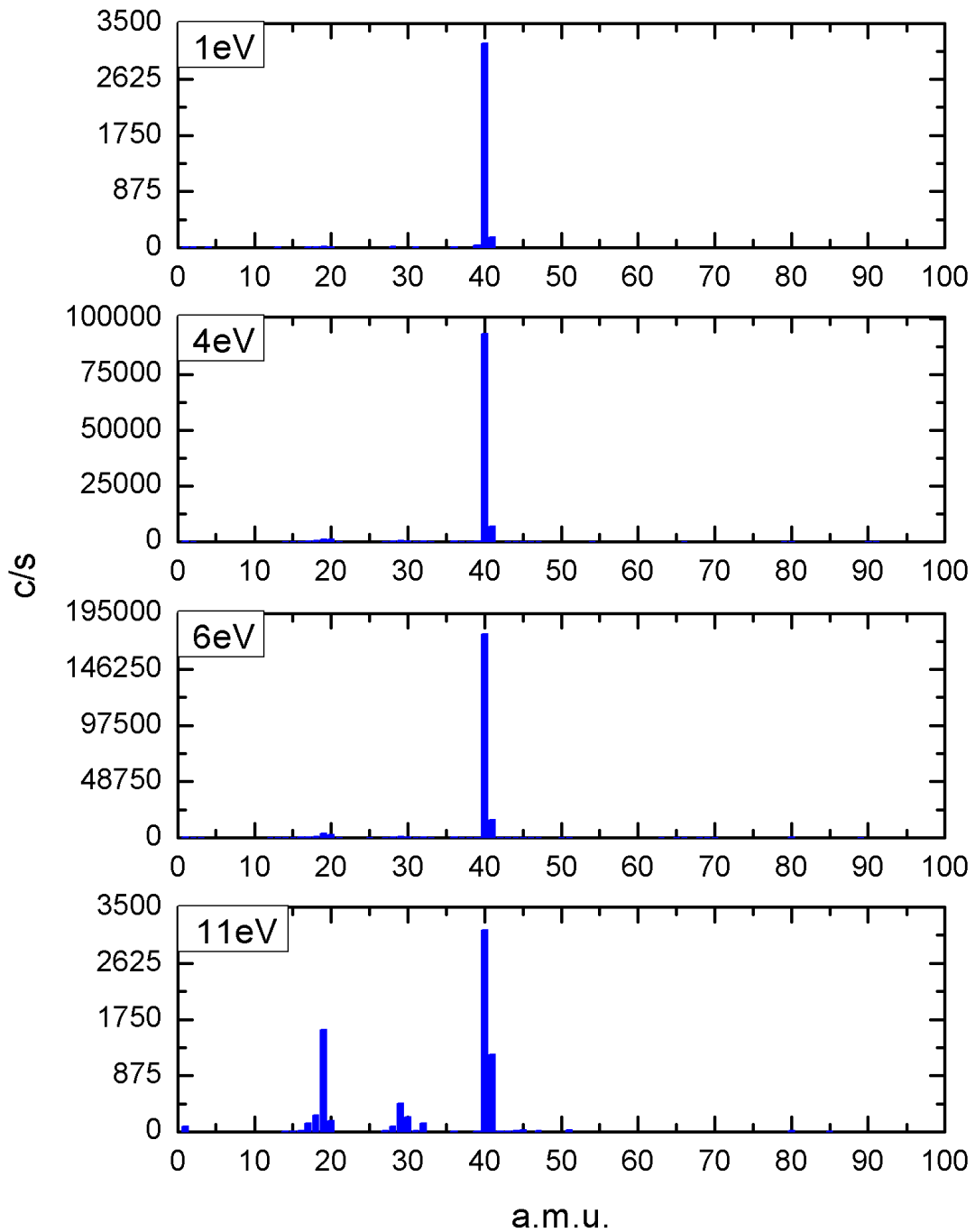


Figura 5.2: espectro de massa do argônio a 140mTorr e 25W para o filtro de energia operando em 1, 4, 6 e 11eV.

Como podemos observar, o espectro que forneceu a maior contagem de íons de argônio (40 u.m.a.) foi aquele no qual a energia do filtro foi regulada para 6eV, que mais se aproxima do pico encontrado na distribuição de energia. Visto isso temos a conclusão de que: quando se deseja obter um espectro de massa e são de interesse N quaisquer espécies, uma varredura na energia deve ser realizada respectivamente para cada uma das N espécies. Através da análise desse conjunto podemos fazer inferências sobre a cinética química do meio.

O espectro da figura 5.2, onde o filtro de energia era ajustado para 11eV, evidencia o quão difícil é deixar o sistema totalmente limpo, mostrando a presença de outras espécies no meio, sendo que o único gás introduzido foi o argônio. E como se pode observar, a água (18 u.m.a.) sempre estará presente no meio.

Sempre que há interesse nas intensidades relativas de diferentes espécies, é fundamental a varredura das energias.

Podem ser vistos na figura 5.3 os espectros de massa para o argônio nas potências 10, 40 e 60W, a 140mTorr:

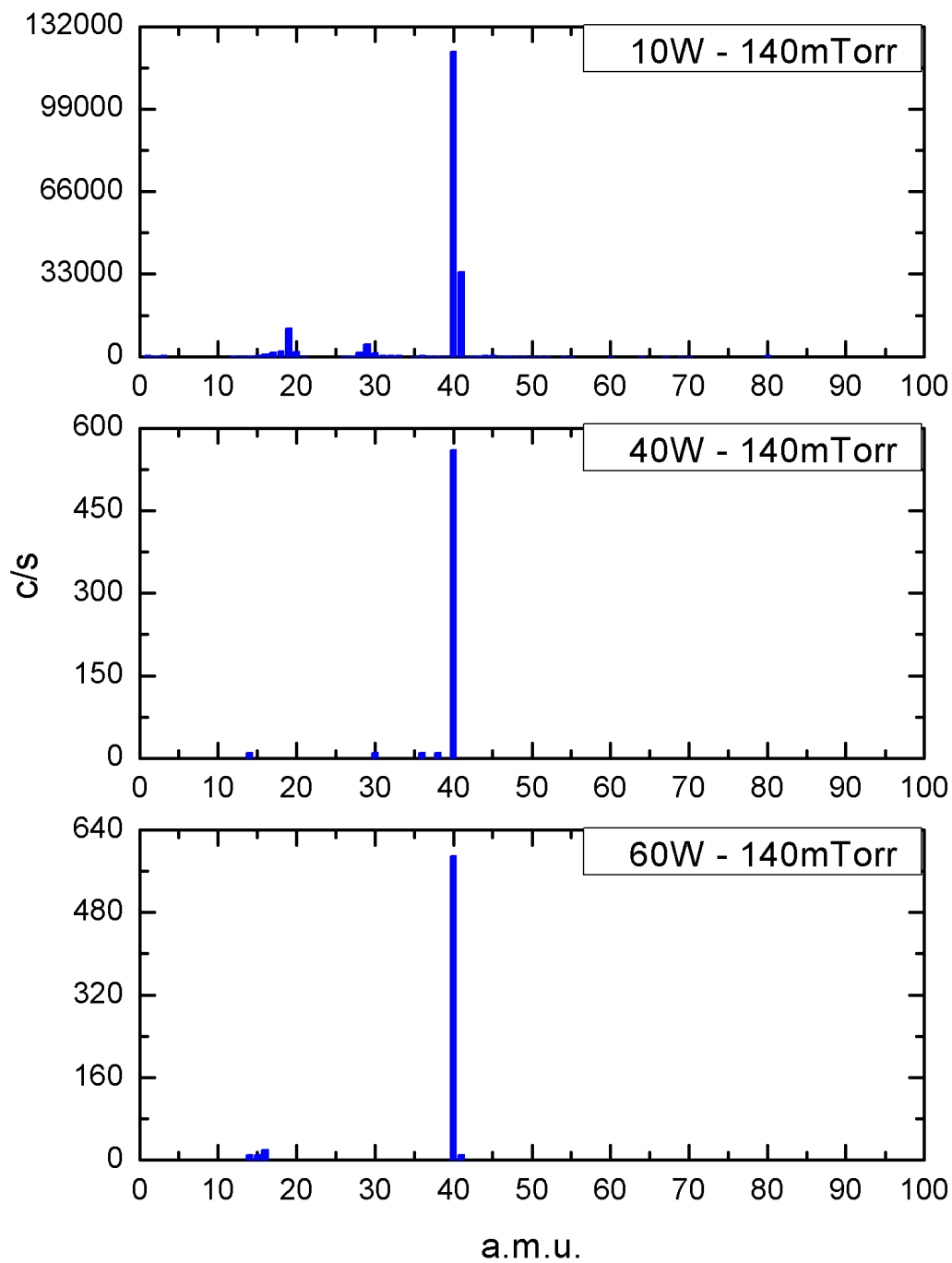


Figura 5.3: espectro de massa para o argônio a 10, 40 e 60W de potência (todos operando a 140mTorr de pressão e filtro de energia a 2,9eV).

Como vemos, temos um comportamento totalmente diferente do esperado, pois com o aumento da potência aplicada, o número de átomos ionizados deveria ser maior devido ao aumento da energia cinética dos elétrons que colidem inelásticamente com os átomos de

argônio, o que deveria fazer com que a contagem aumentasse. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da potência, a energia dos íons também aumenta, fazendo com que íons mais energéticos não consigam atravessar o filtro de energia (ajustado na energia padrão de 2,9eV), que é exatamente o que a figura 5.4 representa, que são respectivamente os espectros de energia para 10 e 60W:

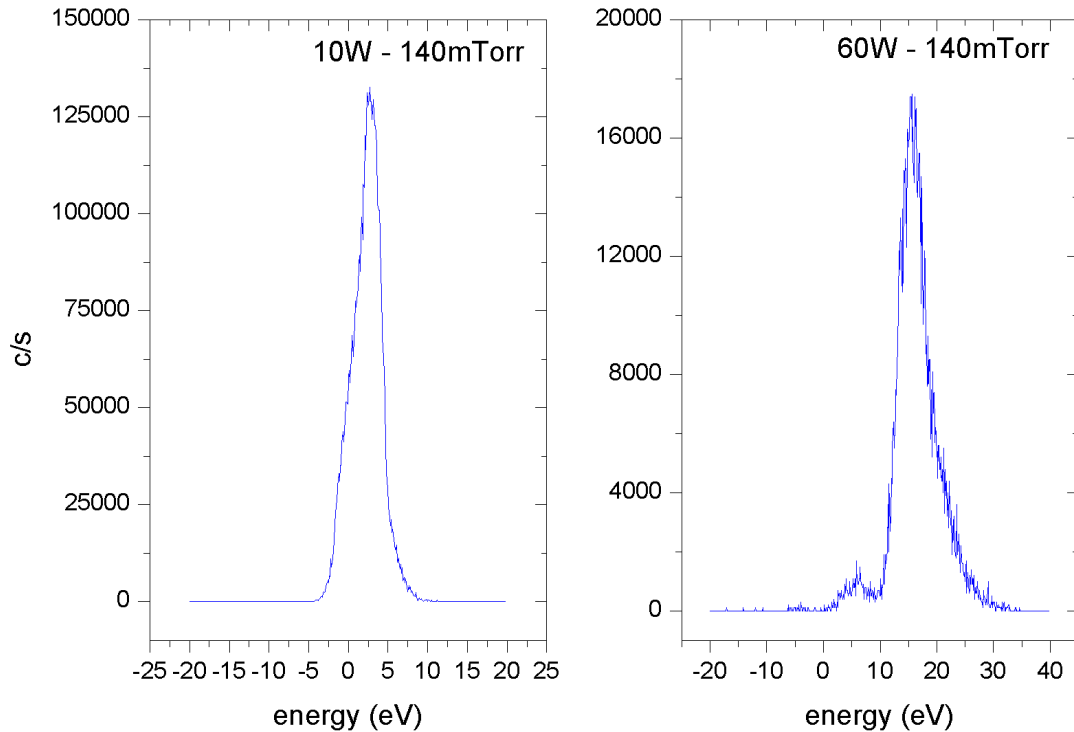


Figura 5.4: espectros de energia para o argônio a 10 e 60W, ambos com pressão de 140mTorr.

Com o aumento da potência houve um deslocamento de 2,7 para 15,7eV (aproximadamente) do pico de energia. O que fez com que a 60W a maioria da população não conseguisse atravessar o filtro de energia, que tinha como energia padrão 2,9eV. Explicando a diminuição da contagem de íons.

A figura 5.5, ilustra os espectros de massa para o argônio nas pressões 100, 300, 600mTorr, a 30W:

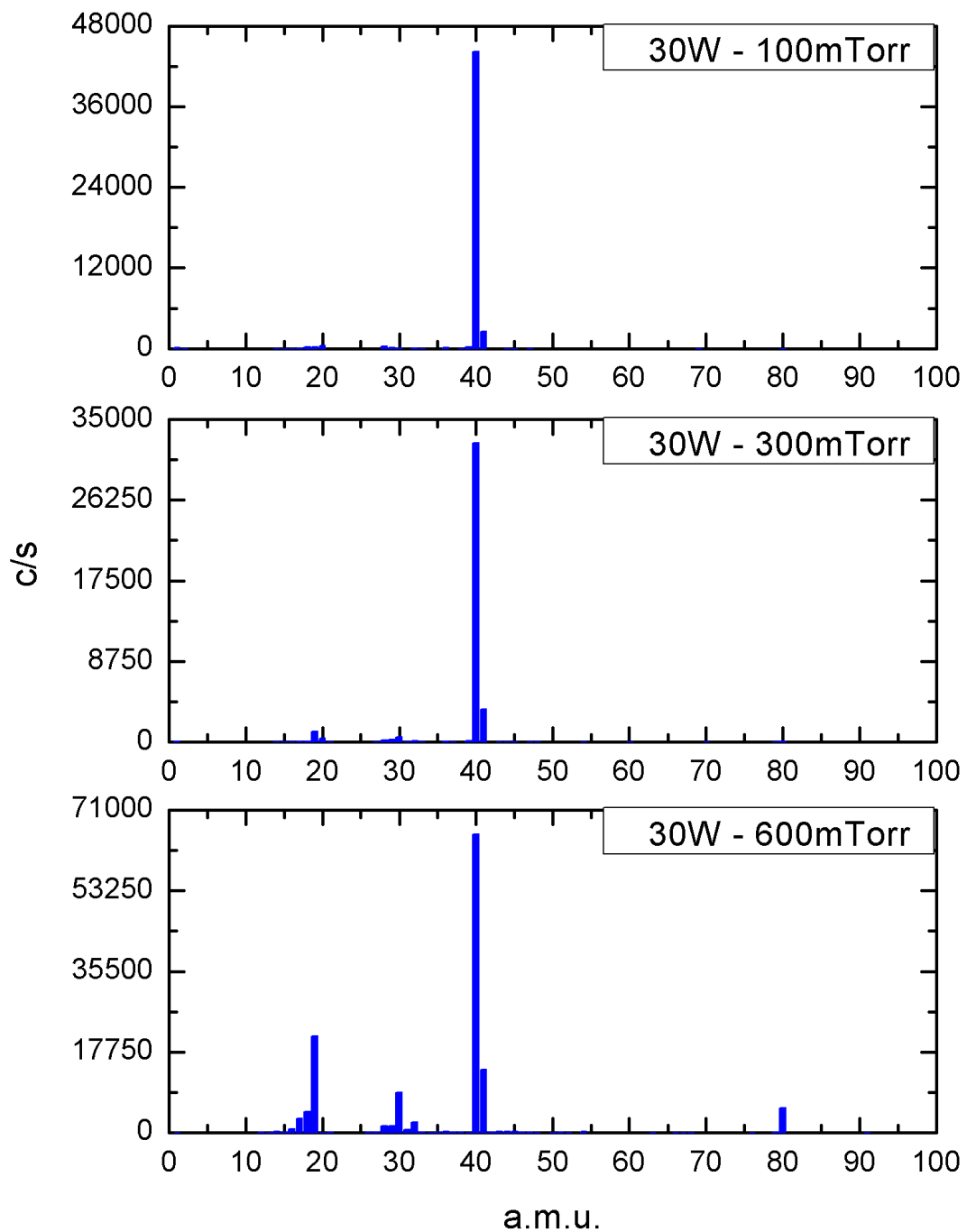


Figura 5.5: espectros de massa para o argônio a 100, 300 e 600mTorr (todos operando a 30W de potência – filtro de energia 2,9eV).

O esperado, quando aumentamos a pressão, é que o número de contagens diminua, pois o livre caminho médio dos elétrons diminui fazendo com que colidam antes de adquirirem energias mais altas. Este comportamento foi observado quando aumentamos a

pressão de 100 para 300mTorr, porém ao se elevar para 600mTorr as contagens voltam a subir. Mais uma vez pode ser mostrado pela distribuição de energia, figura 5,6, que esse resultado é plausível.

A figura 5.6 ilustra o gráfico de distribuição de energia para 100 e 600mTorr, respectivamente:

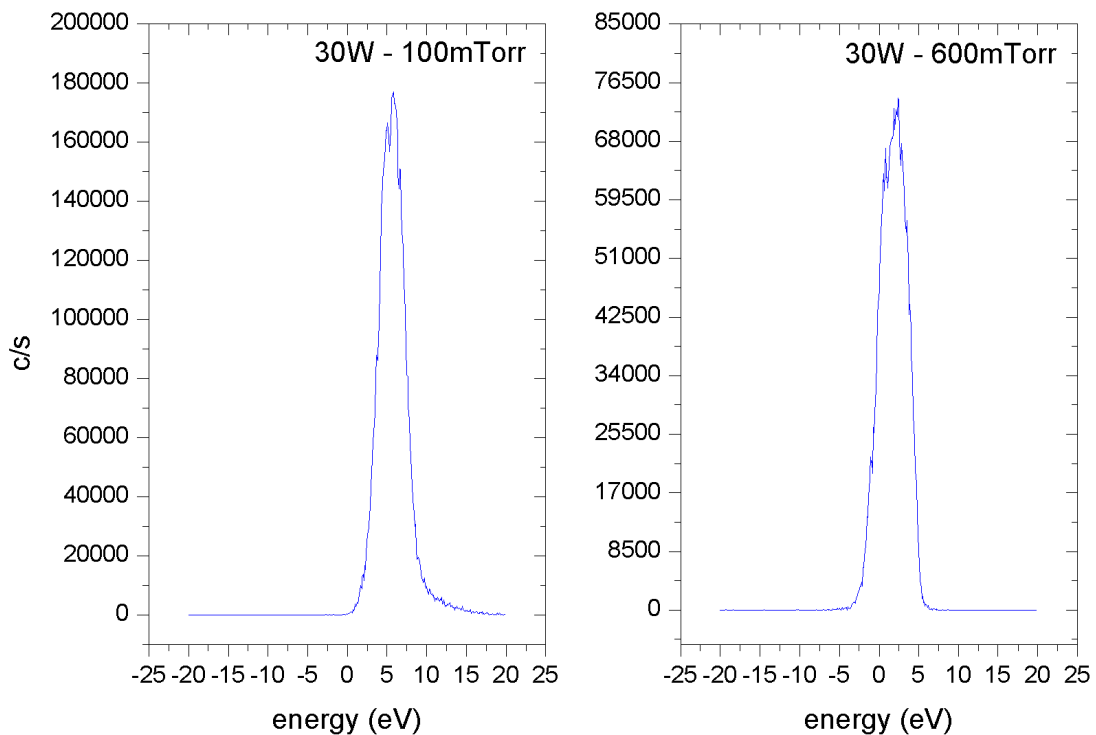


Figura 5.6: espectros de energia para o argônio a 100 e 600mTorr, ambos com potência de 30W.

Como esperado, com o aumento da pressão vemos a distribuição de energia “recuar”, indo de 5,8 para 2,4eV (que é um valor mais próximo da energia padrão do filtro), apesar de termos um número maior de ionizações a menores pressões, a maior parte da população não é capaz de atravessar o filtro de energia, fazendo com que a contagem seja menor a menores pressões.

Para termos uma ideia de quão energéticos são os elétrons provenientes da fonte de ionização do espectrômetro (modo RGA de operação) e o quanto eles influenciam nos

espectros de massa, temos a figura 5.7 que representa, respectivamente, os espectros RGA para 140mTorr de diglime, tanto para o caso em que a fonte não foi ligada quanto para quando a descarga foi iniciada com 5W de potência, e o espectro no modo de operação +IONSsims. Os mesmos espectros foram gerados para 30W de potência e 140mTorr, como podem ser visto na figuras 5.8.

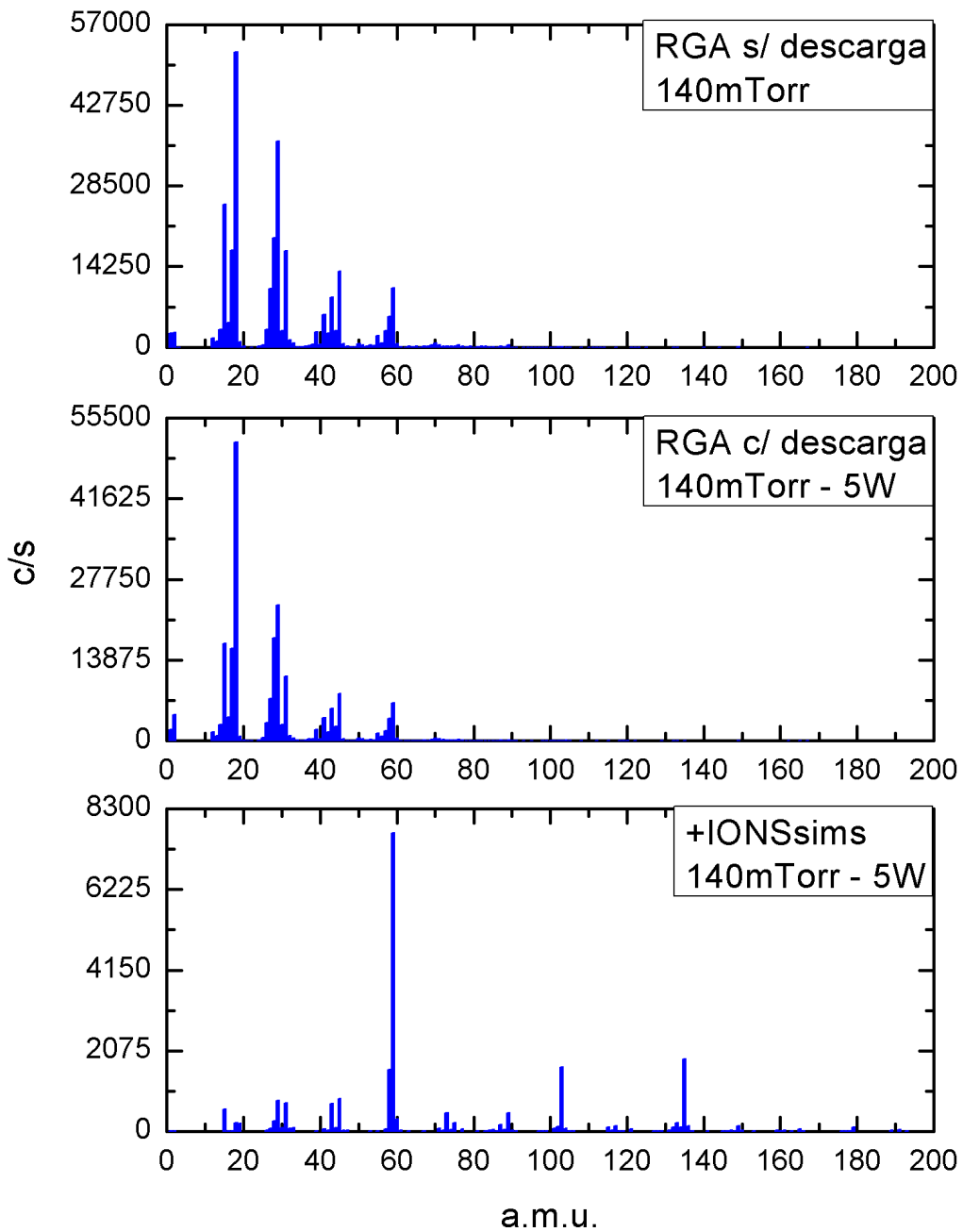


Figura 5.7: espectros de massa, diglime, 140mTorr, sem descarga RGA / 5W RGA / 5W +IONSsims.

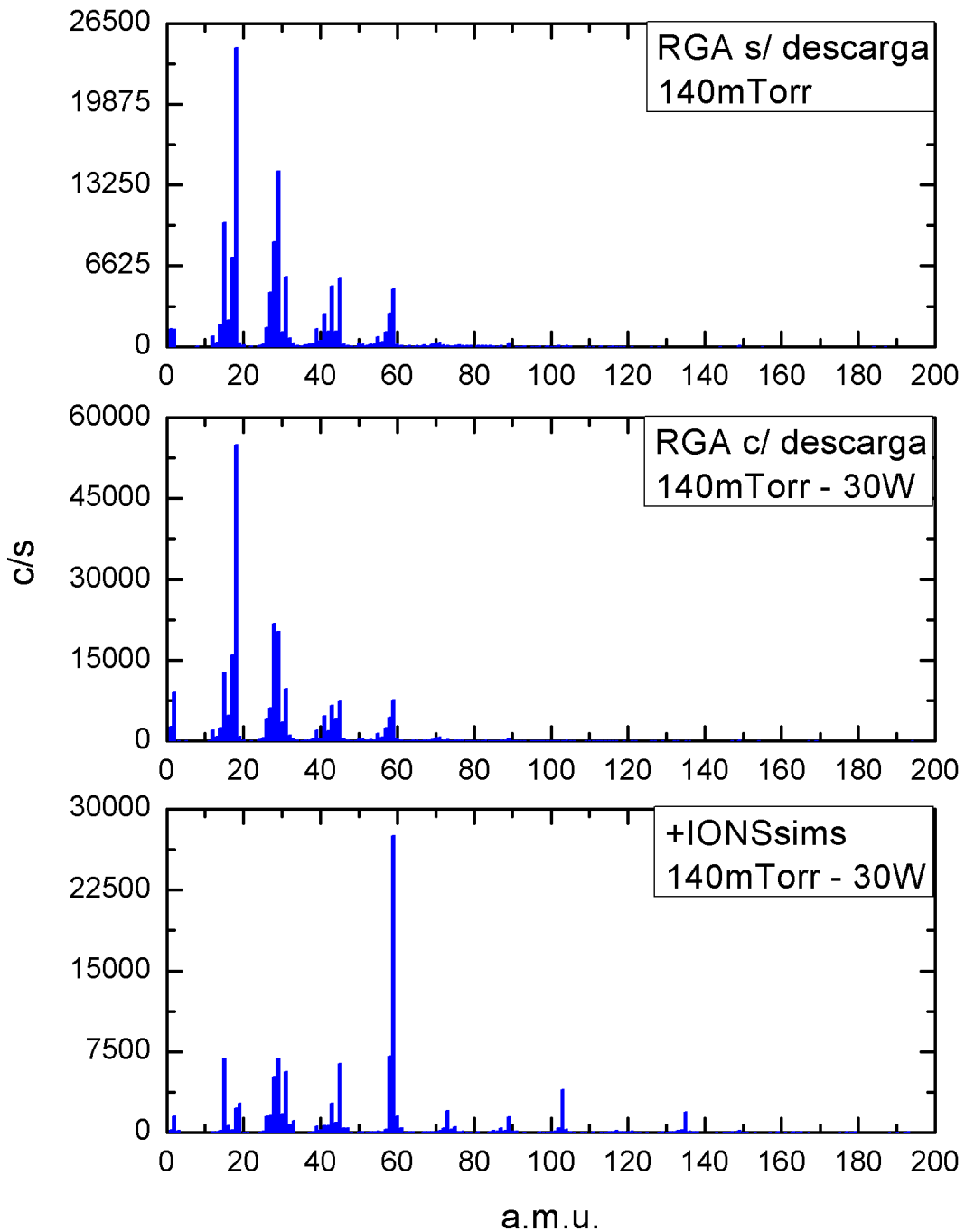


Figura 5.8: espectros de massa, diglyme, 140mTorr, sem descarga RGA / 30W RGA / 30W +IONSsims.

Quando o espectrômetro de massa opera em modo RGA, o feixe de elétrons é ativado, estes são altamente energéticos, capazes de quebrar qualquer ligação química das espécies provenientes do monômero. Devido a isto, mesmo as espécies já ionizadas são novamente fragmentadas. Assim, a interpretação destes se torna complexa devido a grande estrutura do

monômero, que quando submetido a uma descarga gera uma gama muito grande de espécies que sofrem fragmentações secundárias dentro do espectrômetro. Entretanto, apesar dos elétrons serem altamente energéticos, pode-se observar que os espectros ainda assim são sensíveis aos parâmetros externos ao plasma.

Como se pode observar em cada um dos espectros obtidos através das técnicas de +IONSsims, para as duas diferentes potências aplicadas temos diferentes fragmentos predominantes no meio, com exceção do fragmento de 59 u.m.a. que, em geral, é a espécie predominante característica da descarga do dietilenoglicoldimetileter. Quando se opera em RGA cada uma destas espécies predominantes é fragmentada novamente em menores massas que contribuem para as contagens nos espectros. Desta forma, para cada situação, os espectros RGA respondem de formas diferentes aos parâmetros aplicados devido a estas diferenças de concentrações relativas observadas nos espectros +IONSsims.

Observando agora as espécies de maior contagem, temos que a magnitude dos espectros RGA é consideravelmente maior que as dos +IONSsims como, por exemplo, para 5W e 140mTorr temos uma diferença de praticamente uma ordem de grandeza. Esta diferença comprova claramente que, para plasmas frios, a maior população presente no meio é neutra. Esta contribui significativamente para a produção de polímeros, além é claro da população ionizada.

Vemos que com o aumento da potência esta diferença é atenuada. Isso ocorre pelo fato de que agora, os elétrons do meio plasma, são mais energéticos, fazendo com que os mecanismos de fragmentação, excitação e ionização sejam mais frequentes. Também podemos ver pelos espectros +IONSsims, que com este aumento há uma tendência das contagens relativas das espécies mais massivas diminuírem, juntamente com o aumento das menos massivas, que também é resultado da alta energia dos elétrons do meio, que chegam a realizar, com grande frequência, fragmentações secundárias.

A figura 5.9 ilustra a evolução das espécies com o aumento da potência:

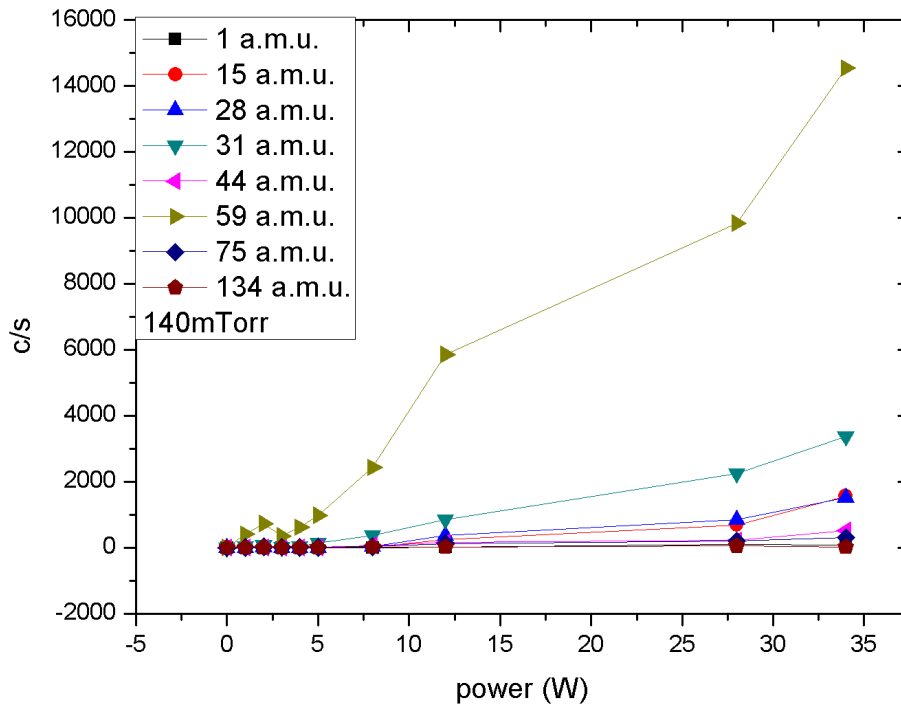


Figura 5.9: evolução das espécies com a potência (+IONSims).

Como vemos a evolução do hidrogênio é muito baixa devido ao fato de ele se recombinar rapidamente, dentro do próprio espectrômetro, e quase não é detectado. A massa de 134 u.m.a. que é a própria molécula do monômero pouco aparece, pois é mais fácil fragmentar do que ionizá-la.

Esperaríamos que com o aumento da potência as espécies de maior massa diminuíssem suas contagens devido ao fato de serem fragmentadas em massas menores, porém nossa categoria é de plasmas frios, ou seja, pequena parte da população dentro do reator é ionizada. Com o aumento da potência, parte desta população neutra passa pelos processos citados acima, assim teremos uma maior população ionizada no meio plasma fazendo com que todas as contagens aumentem.

A figura 5.10 ilustra a evolução das espécies no meio com a variação da pressão:

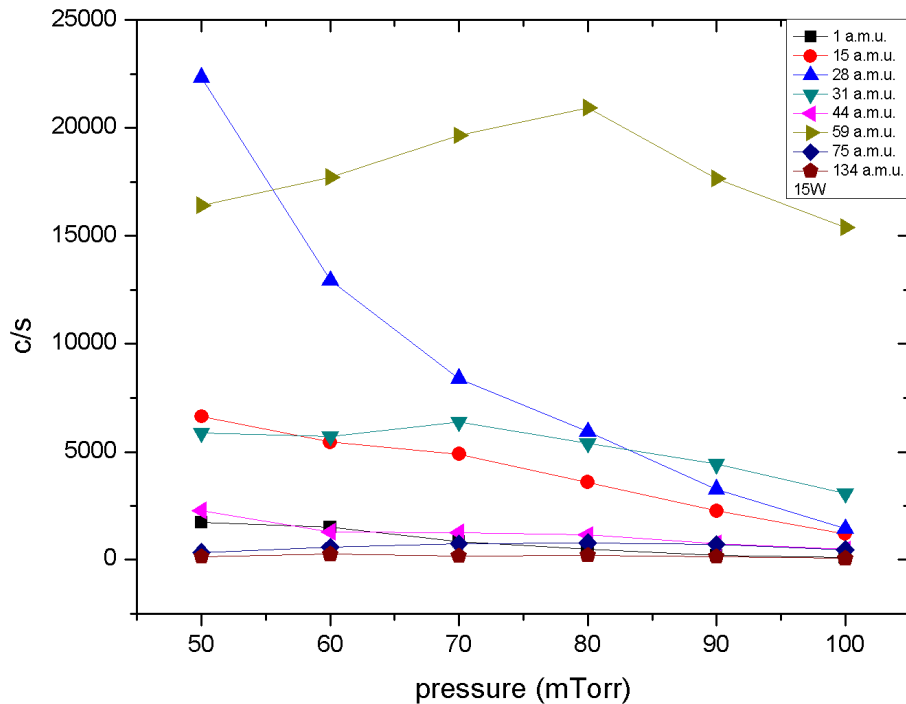


Figura 5.10: evolução das espécies com a pressão (+IONSsims).

Como vemos, em geral, as espécies têm suas contagens diminuídas com o aumento da pressão. A diminuição do livre caminho médio dos elétrons faz com que as fragmentações e ionizações diminuam devido ao fato destes não conseguirem adquirir energia suficiente entre duas colisões para realizarem processos citados. Assim somente os elétrons mais energéticos conseguem fazê-los.

Os espectros a seguir foram gerados com espectrômetro de massa operando na técnica MID e análise de energia, sempre no modo +IONSsims. Como o sistema de alimentação do plasma é independente da operação do espectrômetro de massa, ou seja, é arbitrado pelo operador externo, o software que comanda a leitura do espectrômetro de massa não é capaz de relacionar os espectros com a potência aplicada a cada instante. Em vez disso, o que ocorre é a leitura das espécies em relação ao tempo, assim, foram feitas variações de potência em intervalos de tempos bem determinados e desta forma, através do tempo apresentado nos espectros, sabemos que potência estava sendo aplicada.

Neste experimento a potência RF aplicada foi mantida constante em intervalo de tempos pré-determinados durante o qual o espectrômetro gerava os espectros de diferentes razões massa/carga e numa sequência crescente, a potência foi aumentada resultando numa

curva com aspecto degrau para cada razão massa/carga. No eixo horizontal dos espectros temos o tempo e cada patamar corresponde à contagem por unidade de espécie a cada potência diferente.

Os espectros de acompanhamento das espécies pela técnica MID foram obtidos da seguinte maneira: fixava-se a pressão e variava-se a potência de 15 em 15 segundos, sempre iniciando a descarga em 1W de potência até que se atingissem 10W (com variações de 1W), a partir deste ponto as variações de potência se davam de 30 em 30 segundos com saltos de 5W e assim se prosseguia até que a potência refletida atingisse o limite estipulado de segurança do gerador RF (3W).

Os espectros foram obtidos para 70, 80, 90, 100, 120, 150, 180 e 200mTorr, onde conseguimos atingir as potências máximas de 20, 25, 30, 30, 35, 40, 40 e 50W, respectivamente.

Estes oito espectros serão divididos em três grupos a seguir devido às suas peculiaridades. As figuras 5.11, 5.12 e 5.13 representam respectivamente os espectros para 70, 80 e 90mTorr:

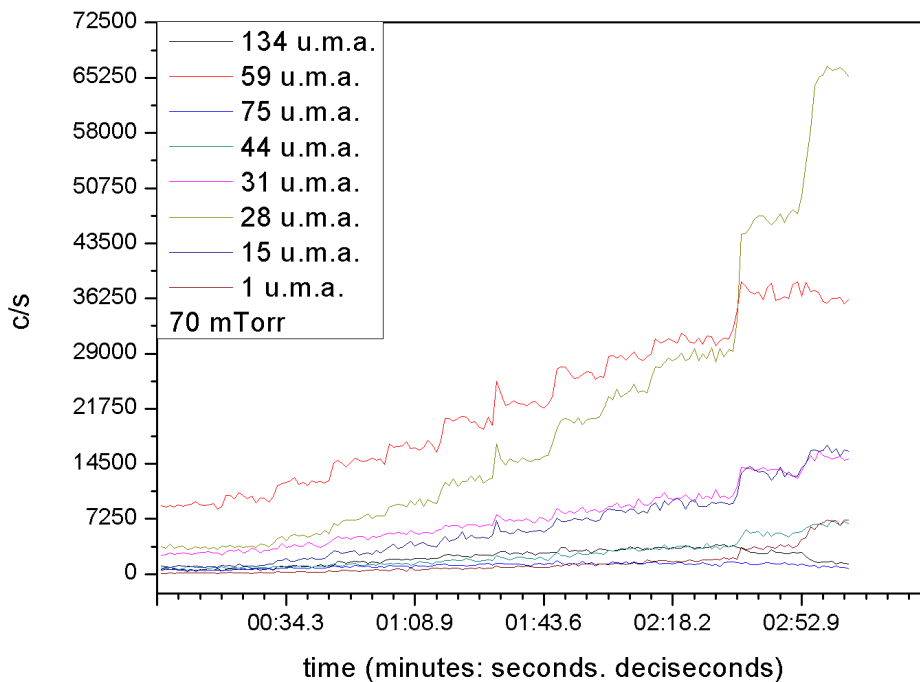


Figura 5.11: espectro MID para 70mTorr (+IONSsims).

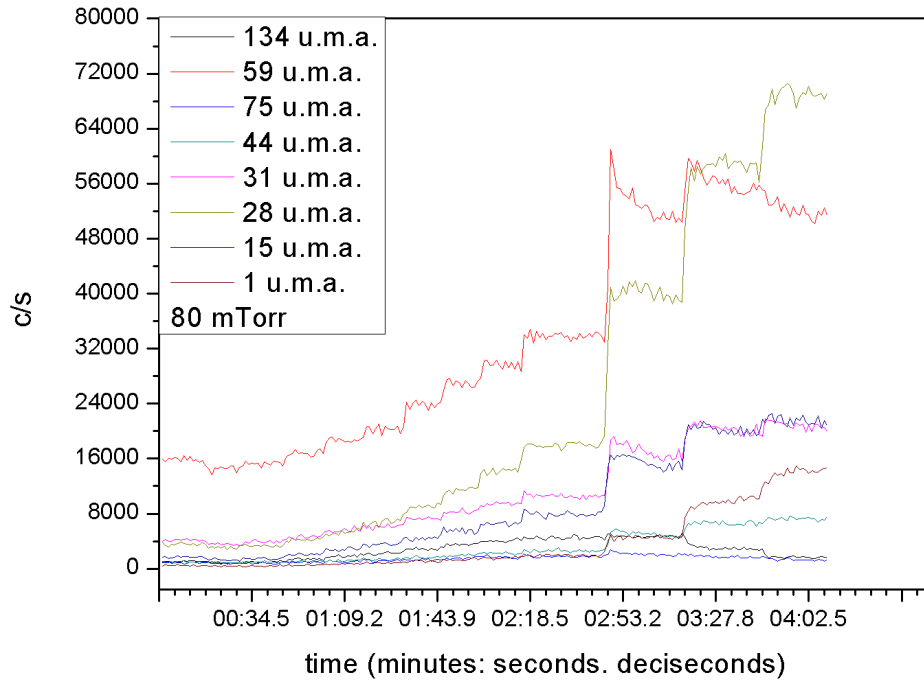


Figura 5.12: espectro MID para 80mTorr (+IONSsims).

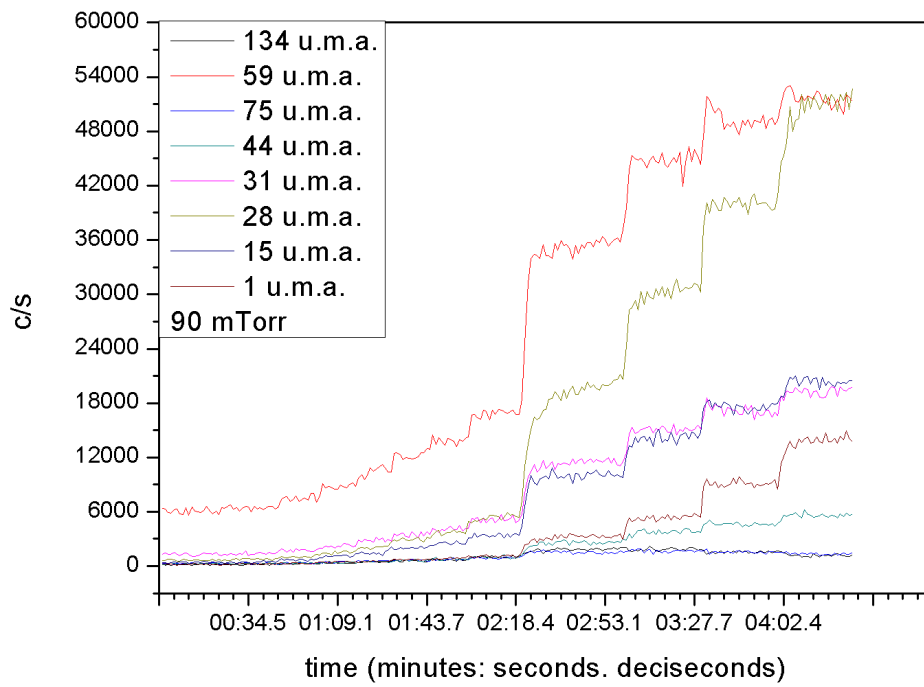


Figura 5.13: espectro MID para 90mTorr (+IONSsims).

Estes três primeiros apresentam a característica de que as espécies de menor massa são majoritárias no meio. Novamente devido ao fato de que estas condições permitem que os elétrons se tornem mais energéticos. Sempre que encontrados na literatura, os espectros de massa gerados a partir da descarga de diglime apresentam a característica de que o fragmento de 59 u.m.a. sempre é majoritário em relação aos outros; aqui encontramos condições em que esta não é a realidade.

As figuras 5.14 e 5.15 representam respectivamente os espectros para 100 e 120mTorr:

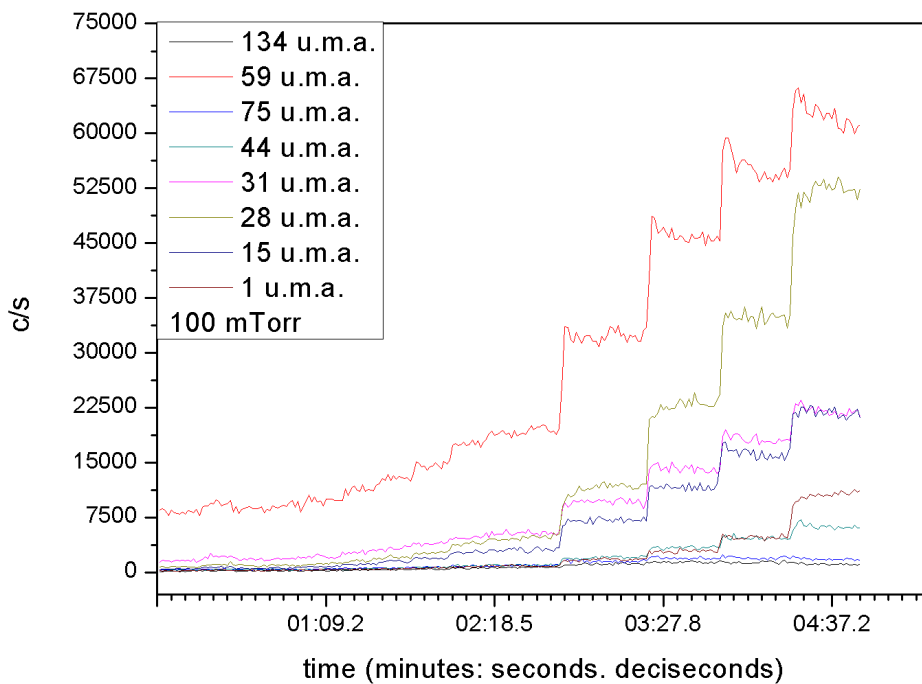


Figura 5.14: espectro MID para 100mTorr (+IONSsims).

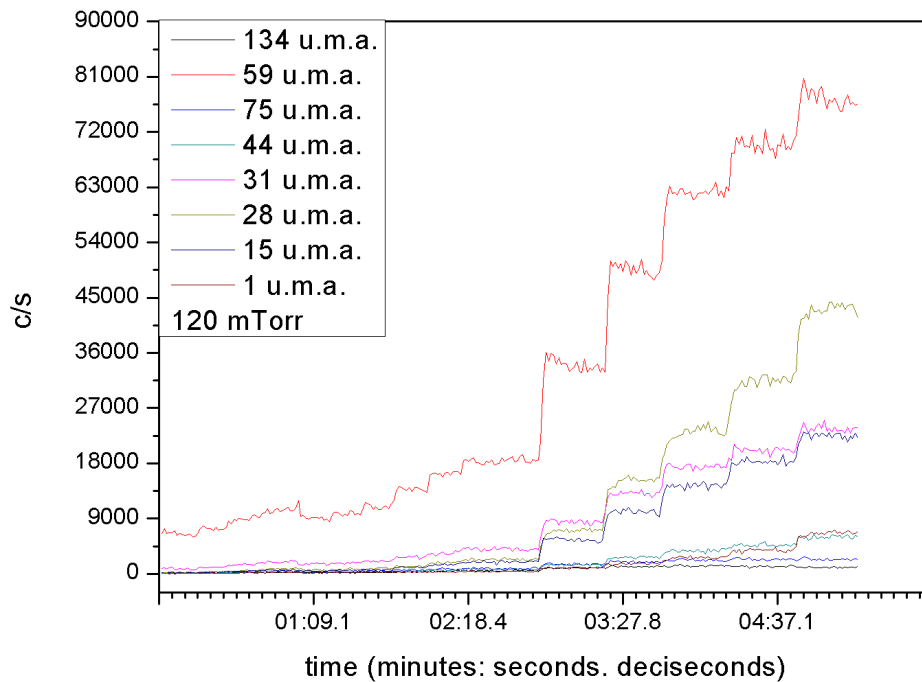


Figura 5.15: espectro MID para 120mTorr (+IONSsims).

Para estas condições vemos que as espécies de menor massa começam a se tornar menos significativas no espectro, uma vez que, conforme aumentamos a pressão o livre caminho médio diminui e os processos de fragmentação tornam-se menos frequentes. A peculiaridade destes espectros é que, alguns fragmentos de menores massas como 28, 31 e 15 u.m.a. ainda abundam no meio e particularmente a espécie de 28 u.m.a. ainda supera, em condições de potência mais elevada, os outros dois.

As figuras 5.16, 5.17 e 5.18 representam respectivamente os espectros para 150, 180 e 200mTorr:

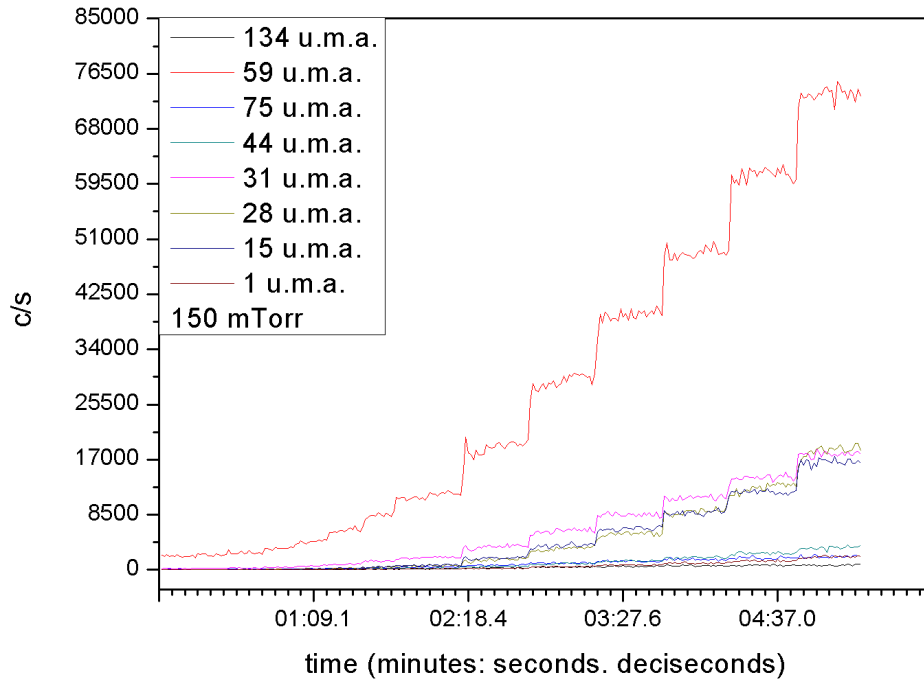


Figura 5.16: espectro MID para 150mTorr (+IONSsims).

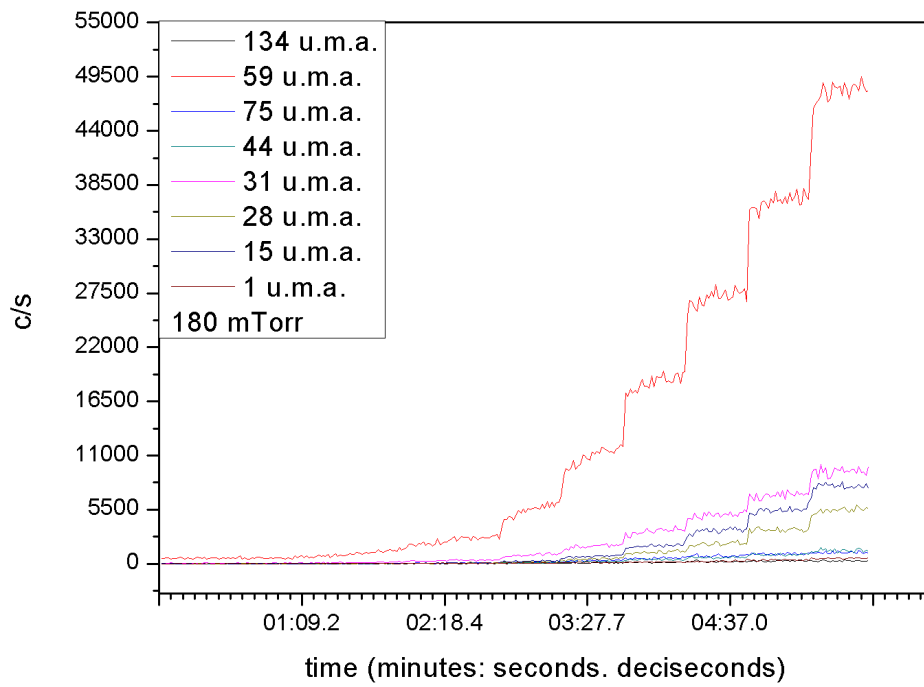


Figura 5.17: espectro MID para 180mTorr (+IONSsims).

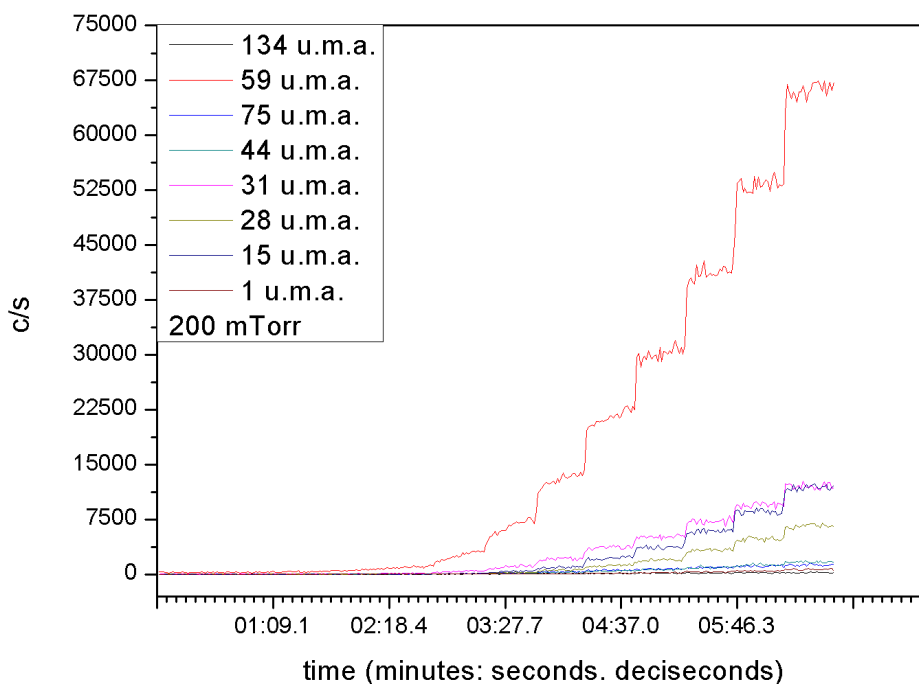


Figura 5.18: espectro MID para 200mTorr (+IONSsims).

Nestes três últimos espectros vemos claramente que as espécies de menor massa são muito prejudicadas com potências elevadas, o que novamente pode ser explicado pela diminuição do livre caminho médio. O que chama a atenção nestes espectros é que agora, as três espécies citadas logo à cima (28, 31 e 15 u.m.a.) se comportam de forma diferente, onde a espécie de 28 u.m.a. passa a ser inferior às outras.

O fragmento de 75 u.m.a. também não é muito significativo pelo fato de logo ser fragmentado em fragmentos de 59 u.m.a. e um oxigênio, o que contribui para as altas contagens dessa espécie. E por final o hidrogênio (1 u.m.a.) por ser muito reativo logo se recombina com outros fragmentos e assim suas contagens se tornam baixas.

O fato da espécie de 59 u.m.a. ser majoritária em quase todas as condições pode ser atribuído ao fato de que somente uma molécula de diglime é capaz de produzir duas unidades dessa espécie e também devemos levar em conta os processos de recombinação que ocorrem no reator, podendo gerar, a partir de fragmentos menores, essa mesma massa. Os espectros de energia, que logo serão apresentados, realçam essas afirmativas.

Os espectros de energia foram obtidos com base nas diferentes regiões observadas nos espectros obtidos através da técnica MID, onde o espectrômetro esteve operando somente no modo de análise de íons, e as massas selecionadas de acordo com o interesse neste estudo.

A figura 5.19 representa os espectros de energia para as massas de 59, 44 e 28 u.m.a. a uma pressão de 70mTorr:

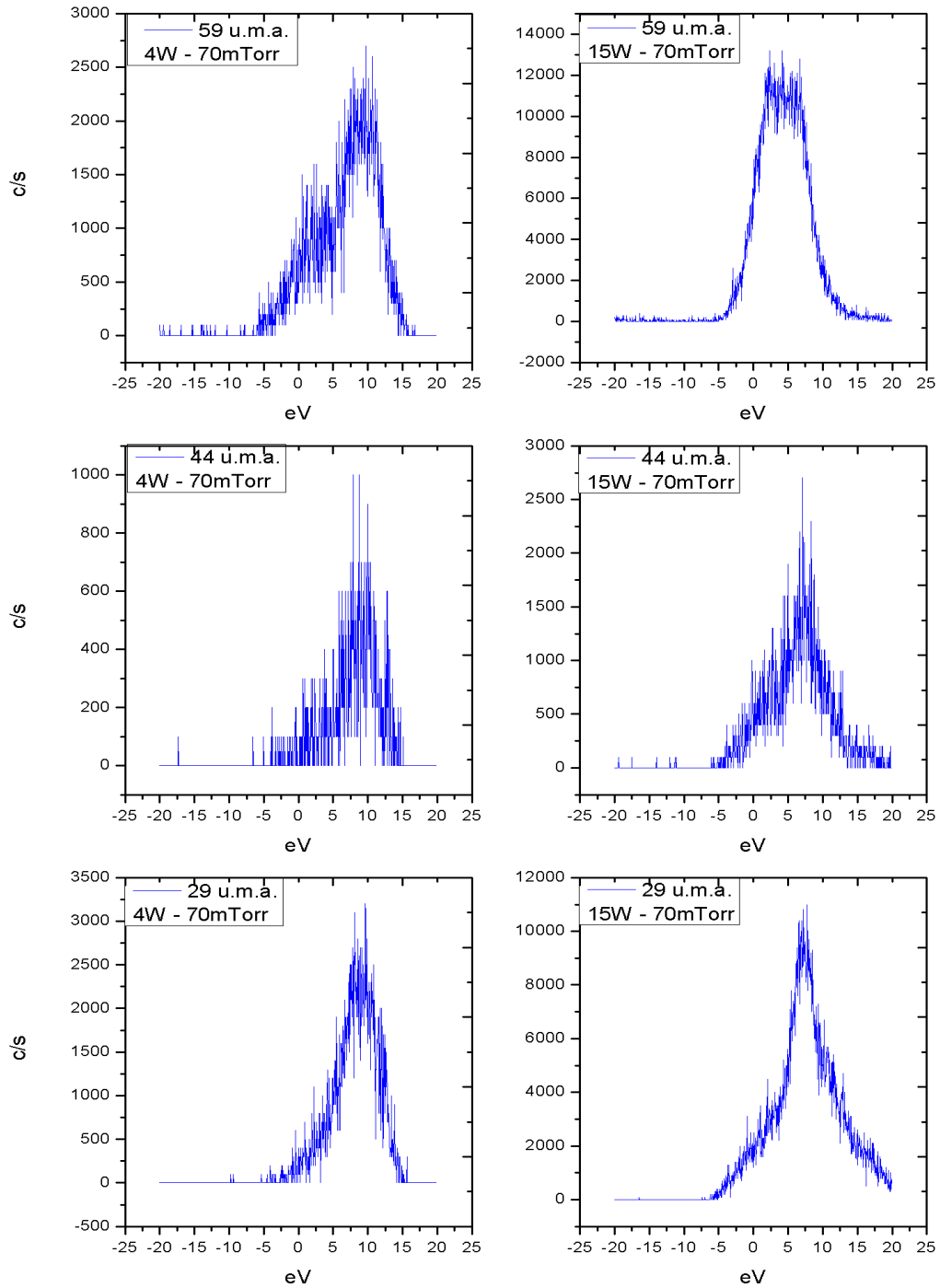


Figura 5.19: espectros de energia – 59, 44 e 28 u.m.a. – 70mTorr – 4W à esquerda e 15W à direita (+IONSsims).

O que podemos observar a partir destes espectros é que para estas espécies a faixa de energia para suas populações são muito parecidas e a variação da potência aplicada quase não interfere em suas energias médias. O fato dos espectros a 15W terem uma melhor resolução é que nessas condições encontram-se maiores contagem das espécies, como pode ser visto na figura 5.11.

A figura 5.20 representa os espectros de energia para as massas de 59, 28 e 44 u.m.a. a uma pressão de 90mTorr:

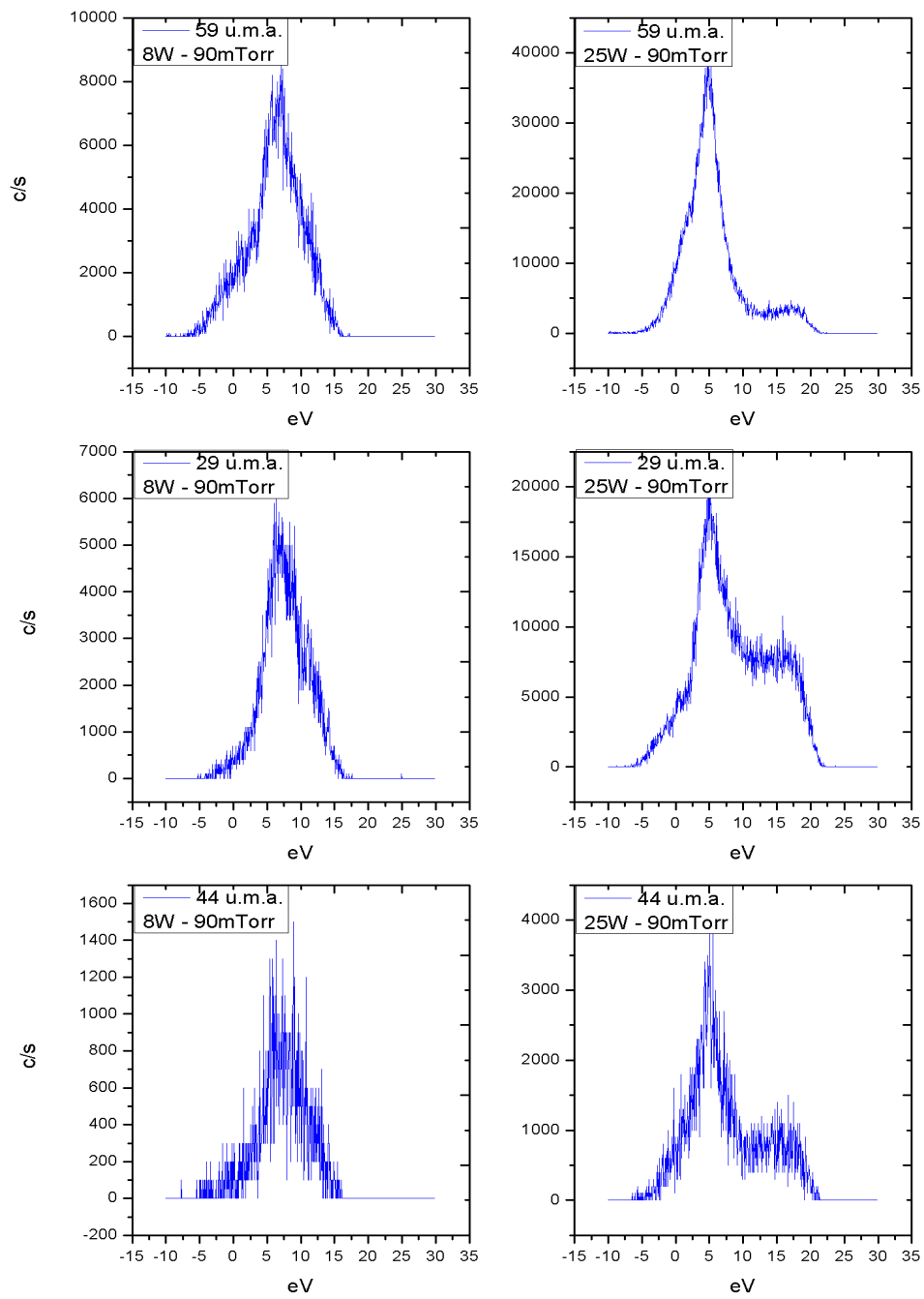


Figura 5.20: espectros de energia – 59, 28 e 44 u.m.a. – 90mTorr – 8W à esquerda e 25W à direita (+IONSims).

Para os espectros obtidos a 90mTorr, podemos observar que quando aplicamos maiores potências, outros picos de energia começam a aparecer. Destes podemos concluir que o mesmo fragmento pode ser oriundo de mais de um processo como, por exemplo, o de 59 u.m.a. que pode provir tanto de duas fragmentações diferentes do monômero quanto de recombinação de fragmentos menores.

A figura 5.21 representa os espectros de energia para as massas de 59, 44 e 29 u.m.a. a uma pressão de 100mTorr:

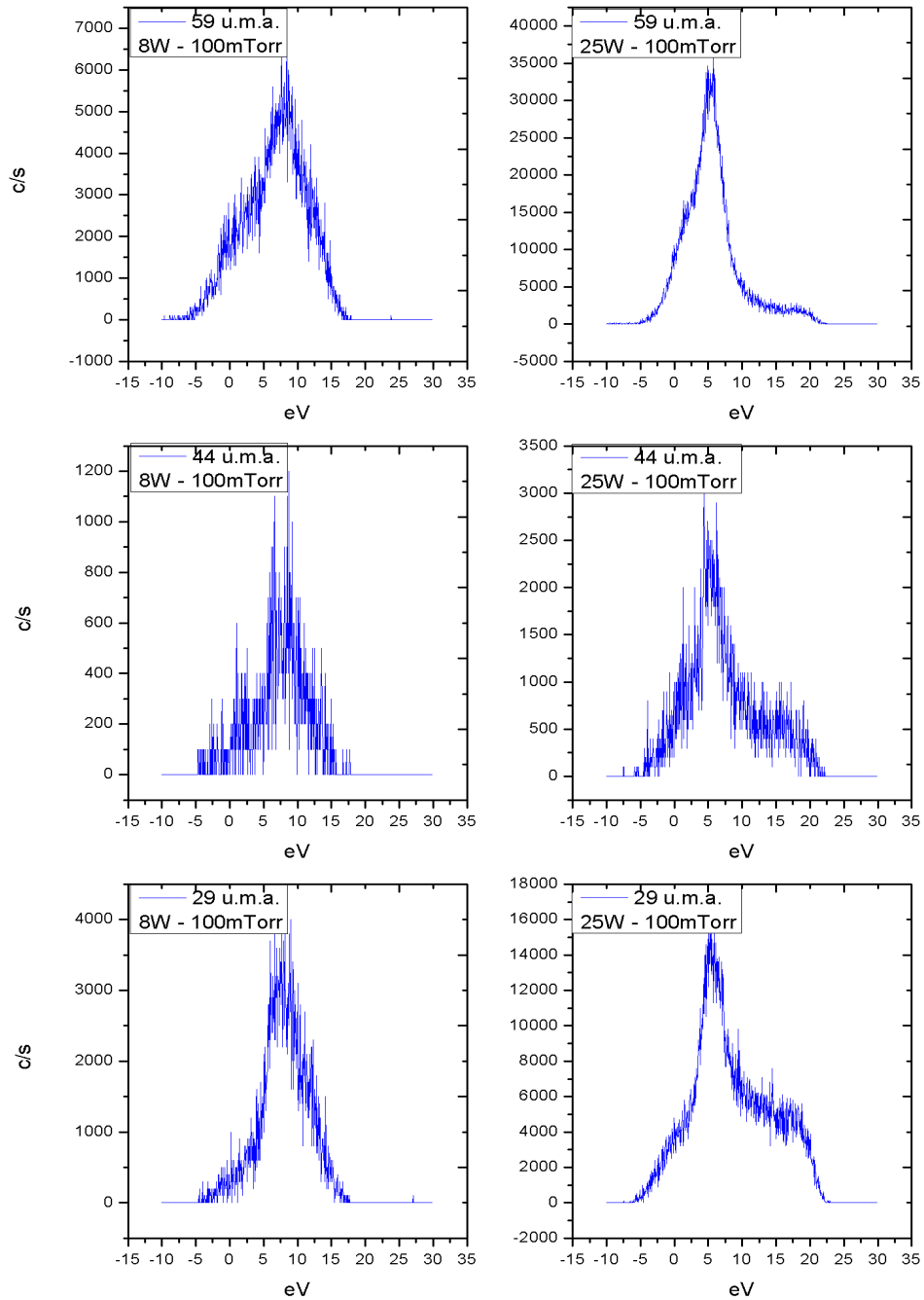


Figura 5.21: espectros de energia – 59, 44 e 28 u.m.a. – 100mTorr – 8W à esquerda e 25W à direita (+IONSsims).

Aqui novamente podemos ver que para um mesmo fragmento existem diferentes populações com diferentes energias, oriundas do meio plasma. Outro fato importante é que observamos que as curvas de energia são parecidas com as obtidas a 90mTorr porém, estas começam a recuar para energias médias menores quando aumentamos a pressão para 100mTorr, o que se deve ao fato novamente de que agora o livre caminho médio para os elétrons está menor e assim, agora menos energéticos, transferem menos energia para os fragmentos durante as colisões.

Para termos uma ideia de quanto ainda não estamos livres da contaminação do sistema, tanto do reator quanto do espectrômetro, temos a figura 5.22, que ilustra um espectro gerado através da técnica RGA sem a introdução de qualquer gás ou monômeros no sistema.

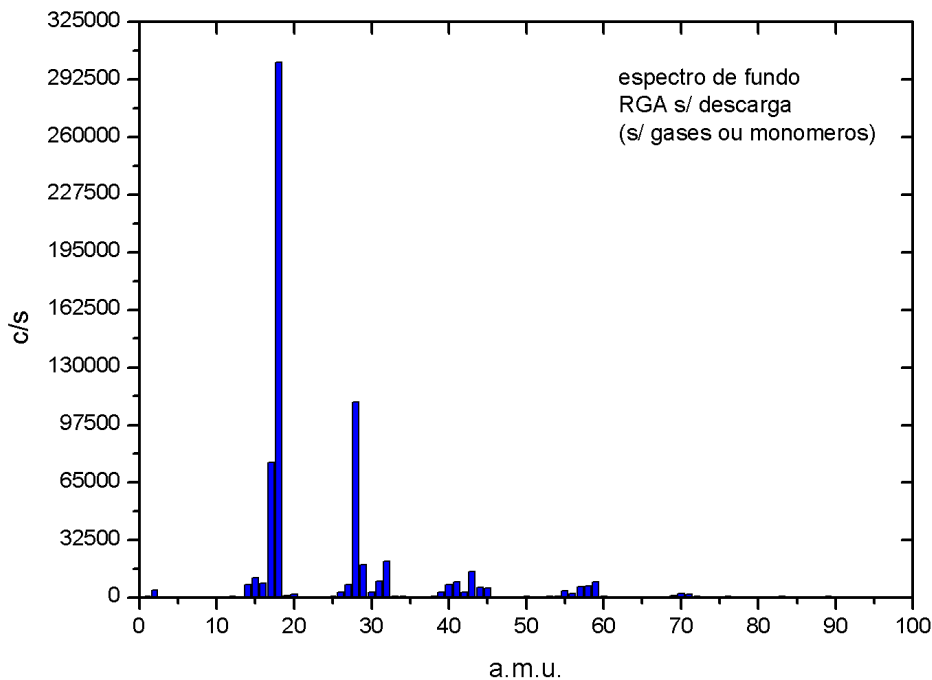


Figura 5.22: Espectro de fundo antes da introdução do monômero (RGA).

Neste vemos que há uma alta contagem de 18 a.m.u. e 28 a.m.u. que representam, respectivamente, água e nitrogênio (ar) presentes no meio devido a contaminações de quando o reator é aberto e possíveis vazamentos.

Podemos observar também que, apesar das contagens de água e nitrogênio serem altas, o nível de contaminação do reator, devido a outras impurezas, é baixo.

5.2 Estudo de plasmas gerados através de descargas de misturas de argônio e diglime

5.2.1 Espectros de massa

Até aqui, todos os estudos, tanto com argônio quanto com diglime, foram tratados separadamente.

O argônio além de ter as vantagens acima citadas como, limpeza do reator, limpeza de substratos e auxiliar na interpretação do funcionamento do espectrômetro, ainda pode servir como mediador dos processos que ocorrem no meio plasma. Ele ainda pode alterar a energia das espécies e proporcionar mais uma população de elétrons no meio.

Desta forma, os estudos a seguir foram feitos com diferentes misturas de argônio e diglime e analisadas suas principais características.

A figura 5.23 representa respectivamente espectros de massa (no modo +IonsSIMS) para: 100mTorr (somente monômero) e 140mTorr (monômero + argônio).

Os dois espectros foram gerados a 15W de potência aplicada (escolhido este valor por motivos de segurança).

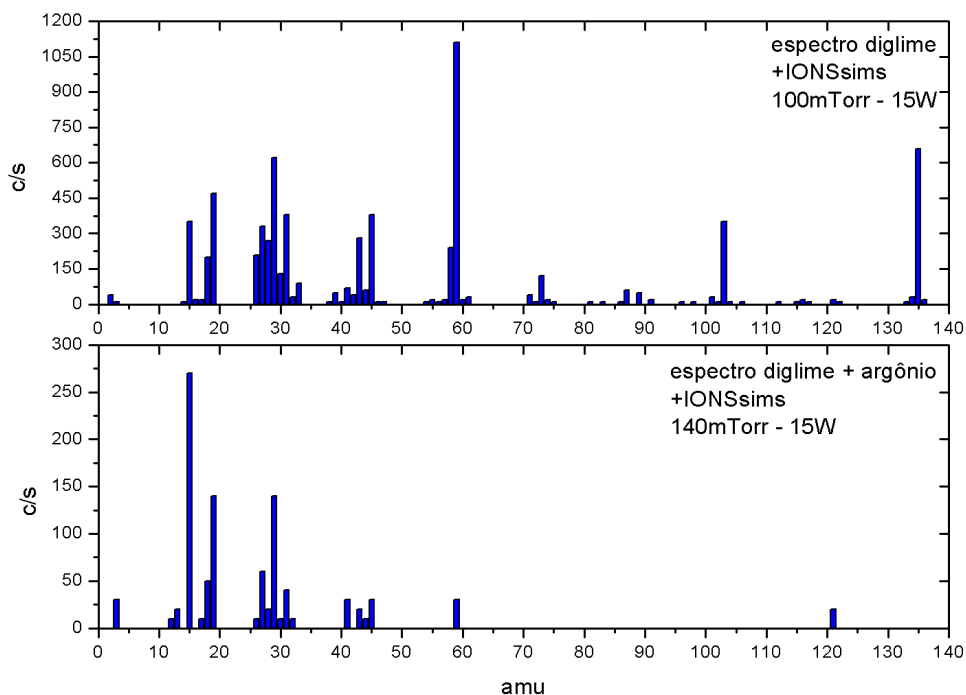


Figura 5.23: espectro de massa diglime + IONSsims a 100mTorr e 15W (acima) / espectro de massa diglime + argônio + IONSsims a 140mTorr e 15W (abaixo)

Podemos observar que quando introduzimos o gás argônio à descarga as contagens não somente mudam totalmente suas proporções com também há uma brusca queda chegando a quase níveis de ruído, enquanto que a contagem do argônio excede os limites do espectrômetro (1.000.000 de contagens por segundo) e por este motivo não está presente no espectro. Aqui o que ocorre é o fato que os elétrons presentes no meio terem maior probabilidade de ionizar os átomos de argônio, sendo assim, ao passarem por esse processo, perdem parte de sua energia cinética favorecendo os processos de fragmentação e levando ainda como uma consequência a diminuição de processos de ionização das espécies provenientes do monômero. Também observamos que a espécie de 59 a.m.u. fica menos presente nos espectros, isto pode ser explicado pelo fato do gás argônio inibir todos os canais que resultam nesta espécie (fragmentação direta do monômero e recombinações de espécies menores).

Agora, diferente do caso anterior, foi elevada a pressão do reator, com a introdução de argônio, até 100mTorr (para isso foi necessário um fluxo de 12.7 scc/m (standard cubic centimeter/meter) através do fluxômetro) e estabelecida a potência de 15W. Desta feita eleva-se a pressão de 100 a 200mTorr com a introdução de diglime através da válvula agulha.

A figura 5.24 representa respectivamente espectros de massa (no modo +IonsSIMS) para: 100mTorr (somente argônio com fluxo de 12.7scc/m), 140 e 180mTorr (monômero + argônio com fluxo de 12.7scc/m).

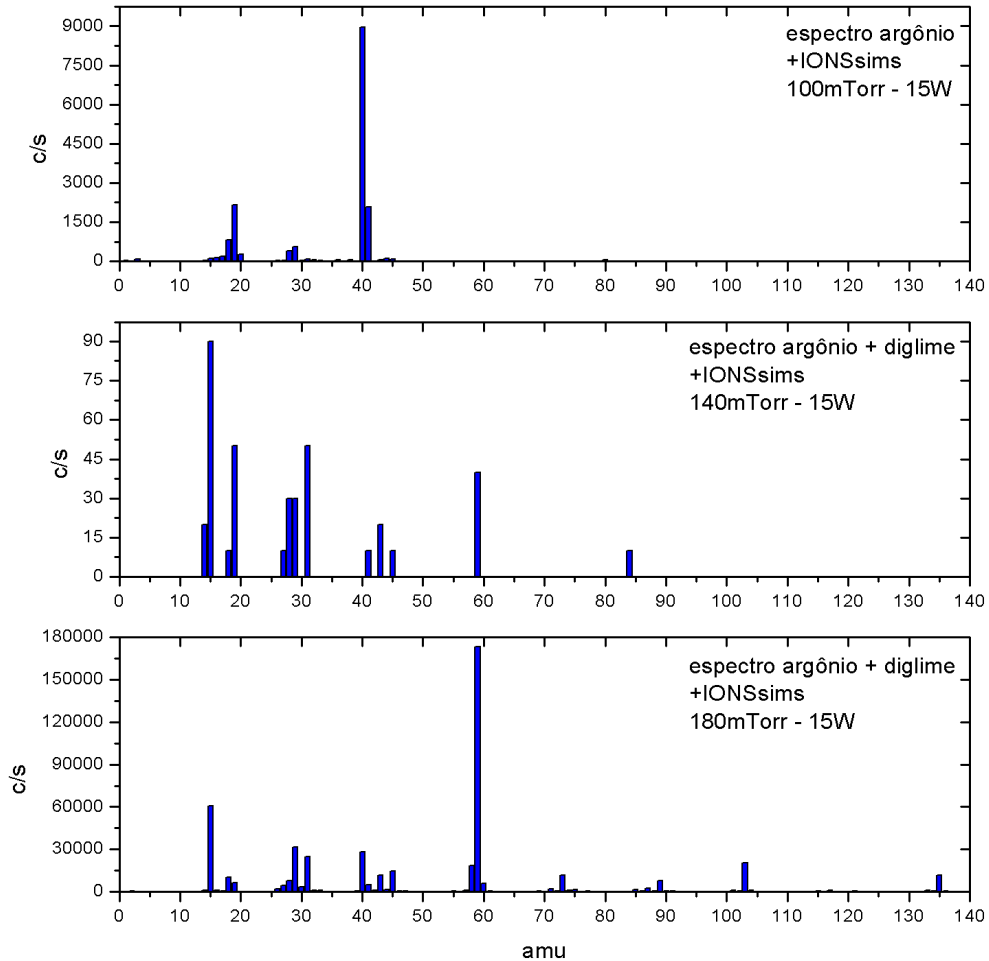


Figura 5.24: espectro de massa argônio +IONSsims a 100mTorr e 15W (acima) / espectro de massa argônio + diglime +IONSsims a 140mTorr e 15W (ao centro) / espectro de massa diglime + argônio +IONSsims a 180mTorr e 15W (abaixo)

Logo ao introduzirmos o monômero ao reator, elevando a pressão para 140mTorr, temos um espectro onde somente as espécies advindas do monômero estão presentes, porém em baixa contagem, e percebemos também que a contagem de argônio some do espectro. Uma possível explicação para esse comportamento é que ao introduzirmos o monômero no

reator, este, através de colisões inelásticas com os elétrons presentes no meio, se fragmenta, sofre recombinações e cede elétrons ao meio. A população eletrônica por sua vez passa a ter maior probabilidade para ionizar os átomos de argônio e fragmentar as espécies provenientes do monômero, justificando a presença apenas de fragmentos menores em baixas contagens. O argônio não aparece no espectro, pois sua contagem excede os limites do espectrômetro.

Ao elevarmos a pressão para 180mTorr vemos uma mudança drástica no espectro, as espécies advindas do monômero voltam a ser ionizadas e os íons de argônio voltam a aparecer, porém em baixa contagem. Este fato pode ser comparado com o comportamento de uma descarga elétrica descrito na curva de Paschen onde existe uma condição ótima para a ionização em termos do parâmetro pressão.

O aumento das contagens dos outros fragmentos pode ser creditado ao fato de eliminarmos este importante processo (ionização do argônio) e a distribuição da energia correspondente entre os diversos canais restantes.

5.2.2 Acompanhamento das espécies (MID)

Agora, nesta etapa, foram acompanhadas as evoluções das espécies para diferentes variações de parâmetros como potência aplicada, fluxo de argônio e pressão de diglime.

O estudo foi dividido em três casos:

- 1º Caso:

Manteve-se a pressão do diglime constante a 150 mTorr e o fluxo de argônio foi variado de 0 a 20scc/m (com variações de 2 em 2scc/m).

Esse processo foi repetido para potências de 10, 15 e 20W.

As figuras 5.25, 5.26 e 5.27 representam os espectros de evolução das espécies, obtidos através da técnica MID, para as potências de 10, 15 e 20W respectivamente.

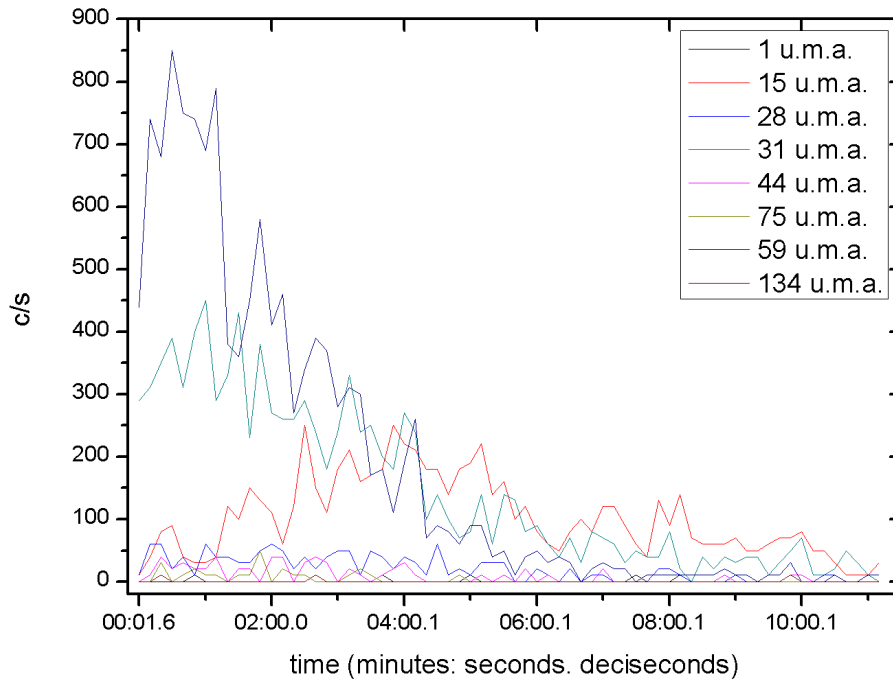


Figura 5.25: Evolução das espécies a potência de 10W com diglime a 100mTorr e fluxo de argônio variando de 2 em 2scc/m a cada 60 segundos de 0 a 20scc/m (+IONSsims).

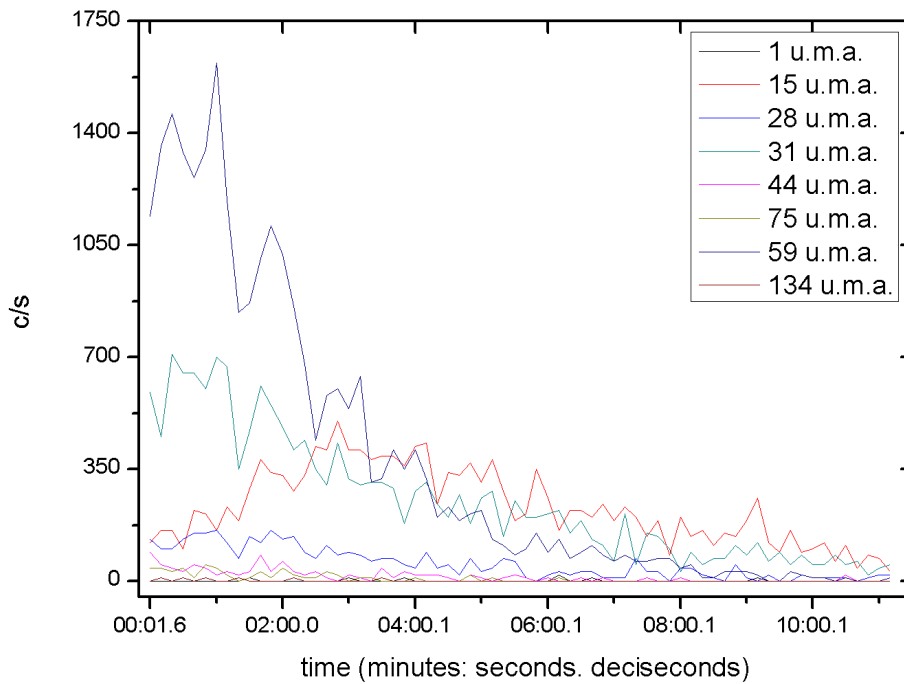


Figura 5.26: Evolução das espécies a potência de 15W com diglime a 100mTorr e fluxo de argônio variando de 2 em 2scc/m a cada 60 segundos de 0 a 20scc/m (+IONSsims).

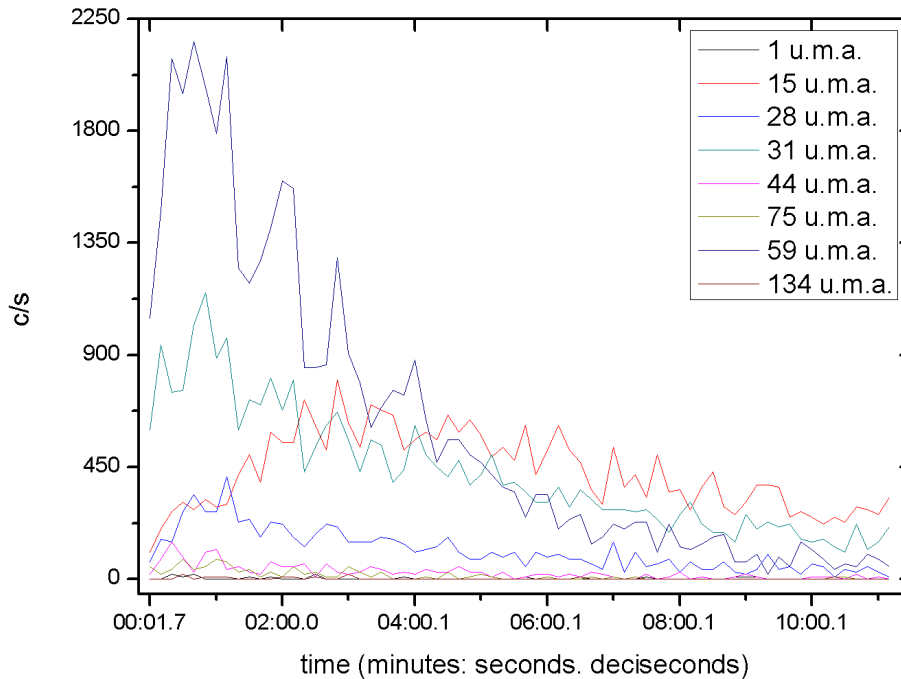


Figura 5.27: Evolução das espécies a potência de 20W com diglime a 100mTorr e fluxo de argônio variando de 2 em 2scc/m a cada 60 segundos de 0 a 20scc/m (+IONSsims).

Apesar do parâmetro variado nos espectros ser o fluxo de argônio estes tem como parâmetro o tempo. Isto se deve ao fato do sistema de admissão de gases não ser interligado com o hardware do espectrômetro de massa. Assim o modo MID opera de forma a acompanhar a evolução das espécies com o tempo transcorrido.

Desta forma o fluxo de argônio era variado de 2 em 2scc/m a cada 60 segundos.

Aqui vemos que o comportamento das espécies é semelhante para todas as potências exceto para 20W onde as espécies ainda têm contagem significativa para 20scc/m. Quando introduzimos argônio, a contagem das espécies de maior massa sofre uma queda enquanto que as espécies menos massivas mantêm ou aumentam suas contagens, como por exemplo a espécie de 15a.m.u..

O argônio não aparece nos espectros, pois sua contagem excede os limites do espectrômetro.

Em todos os espectros vemos um fato interessante, sempre que se alcançava o fluxo de argônio entre 6 e 8 scc/m (entre 3:00 e 5:00min), enquanto todas as espécies estavam tendo suas contagens diminuídas a espécie de 15a.m.u. chegava a seu pico.

Estes espectros foram gerados em condições semelhantes às produzidas nos espectros de massa das figuras 5.23 e 5.24. As características aqui observadas corroboram as hipóteses levantadas naquela etapa.

- 2º Caso:

Manteve-se a pressão do argônio constante a 100mTorr (12.7scc/m) e a pressão foi elevada de 100 a 220mTorr com a introdução de diglime através da válvula agulha (com variações de 20 em 20mTorr).

Esse processo foi repetido para potências de 10, 15 e 20W.

As figuras 5.28, 5.29 e 5.30 representam os espectros de evolução das espécies, obtidos através da técnica MID, no modo de análise de íons, para as potências de 10, 15 e 20W respectivamente.

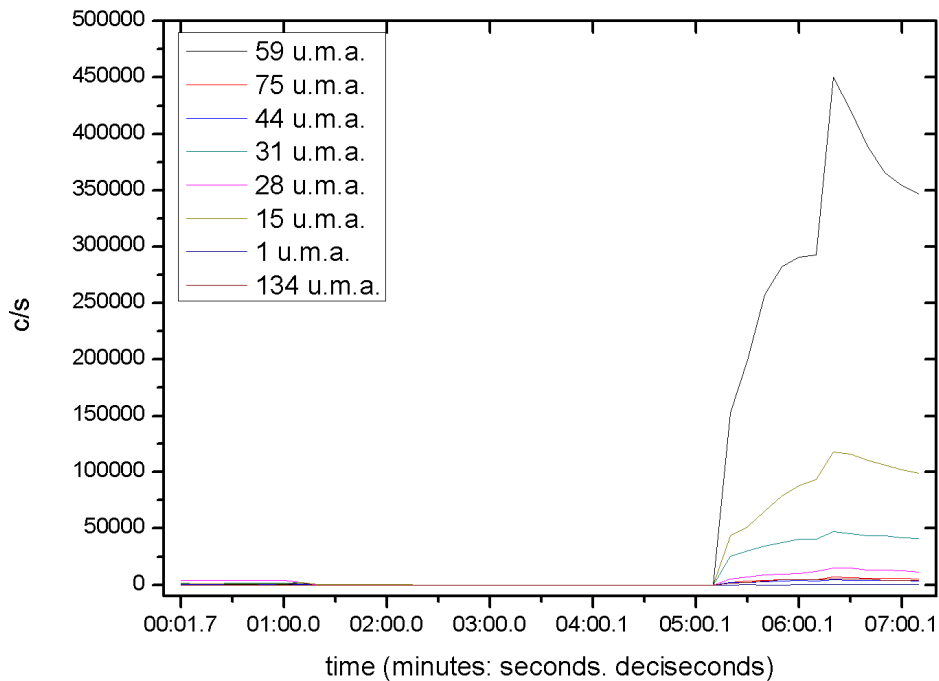


Figura 5.28: Evolução das espécies a potência de 10W com argônio a 100mTorr (12.7scc/m) e pressão de diglime variando de 20 em 20mTorr a cada 60 segundos de 100 a 220mTorr (+IONSsims).

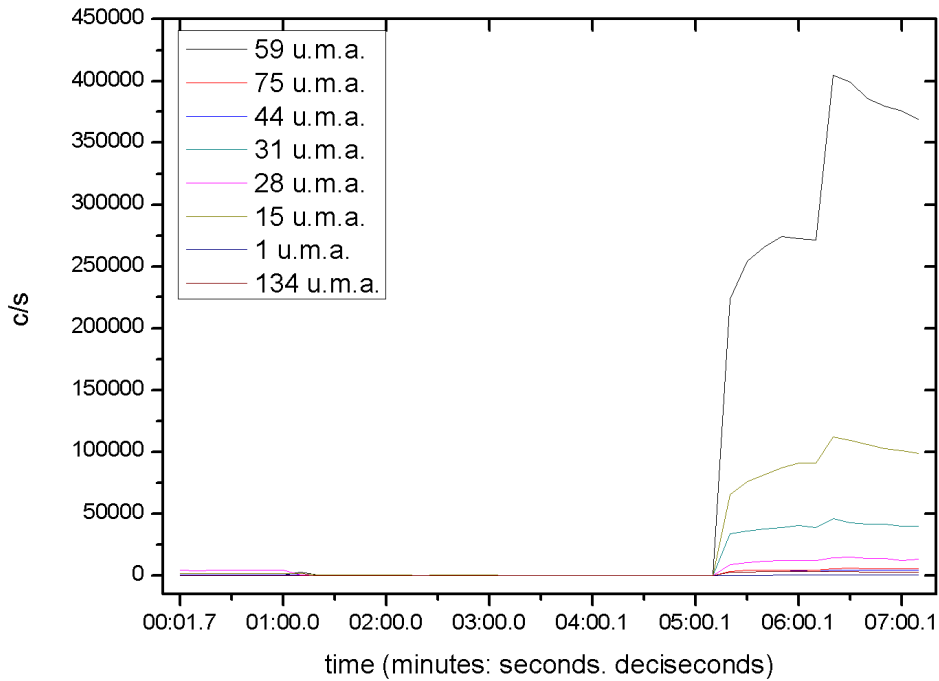


Figura 5.29: Evolução das espécies a potência de 15W com argônio a 100mTorr (12.7scc/m) e pressão de diglime variando de 20 em 20mTorr a cada 60 segundos de 100 a 220mTorr (+IONSsims).

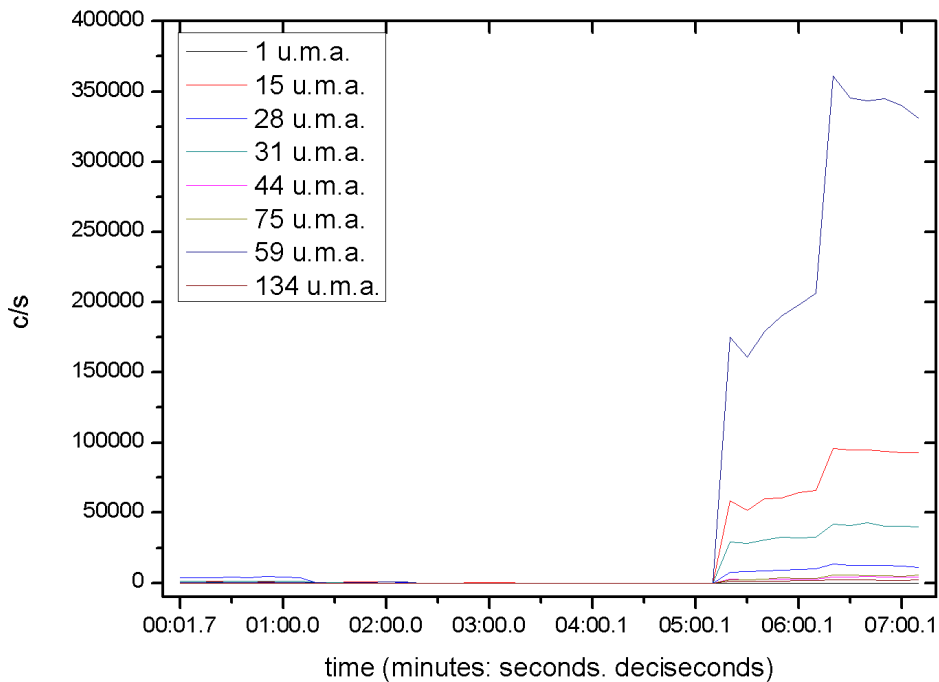


Figura 5.30: Evolução das espécies a potência de 20W com argônio a 100mTorr (12.7scc/m) e pressão de diglime variando de 20 em 20mTorr a cada 60 segundos de 100 a 220mTorr (+IONSsims).

Aqui a pressão de diglime foi variada de 20 em 20 mTorr a cada 60 segundos pelos mesmos motivos citados no primeiro caso.

Podemos observar que em todos os casos o comportamento das espécies foi semelhante.

A curiosidade aqui é que somente quando se alcança pressões acima de 200mTorr (5:00min) as espécies começam a surgir nos espectros. O argônio novamente não aparece nos espectros devido a sua elevada contagem.

Existem duas possibilidades para essas características: as espécies ionizadas podem estar com energia acima ou abaixo de 2.90eV, que é a energia padrão do filtro de energia e assim estas colidem com as paredes do espectrômetro e não chegam ao filtro quadrupolar; ou as espécies realmente não estão sendo ionizadas.

A figura 5.31 representa, à esquerda, os espectros de energia para a espécie de 59 a.m.u. (foi escolhida esta espécie, pois ela geralmente é a que mais se pronuncia nos espectros de massa) nas mesmas condições dos três últimos espectros, respectivamente, entretanto a pressão foi mantida a 160mTorr (região onde todos os espectros apresentam a ausência da leitura das espécies) e à direita os espectros de massa, gerados no modo RGA para estas mesmas condições.

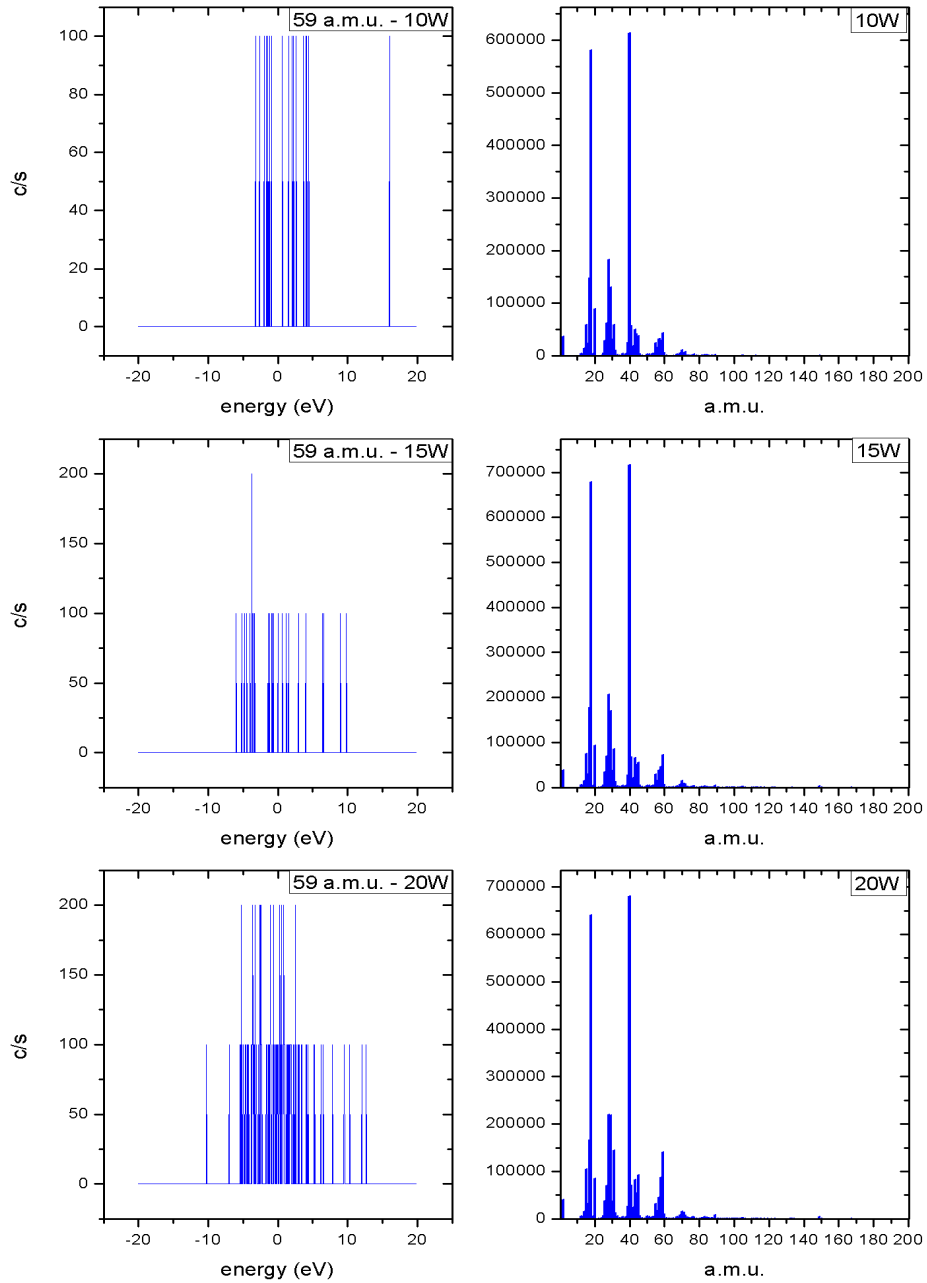


Figura 5.31: Espectro de energia 59 a.m.u. 10, 15 e 20W argônio a 100mTorr (12.7scc/m) + diglime, totalizando 160mTorr (à esquerda) / Espectro de massa a 10, 15 e 20W argônio a 100mTorr (12.7scc/m) + diglime, totalizando 160mTorr, operando no modo RGA (à direita).

Os espectros de energia se apresentam em níveis de ruído para estas situações. Isso significa que quase nenhuma espécie de 59 a.m.u. está sendo ionizada.

Para averiguar a presença do monômero no reator os espectros de massa da figura 5.31, gerados no modo RGA, apresentam as espécies características do monômero.

- 3º Caso:

Aqui o diglime foi introduzido no reator até que se estabelecesse pressão de 75mTorr, depois foi ajustado o fluxômetro para 7.8scc/m a fim de que se estabelecesse uma pressão total de 100mTorr (argônio + diglime). Então a evolução das espécies ionizadas foi acompanhada, através da técnica MID, com o aumento da potência de 0 a 30W.

A figura 5.32 representa a evolução das espécies com a variação da potência.

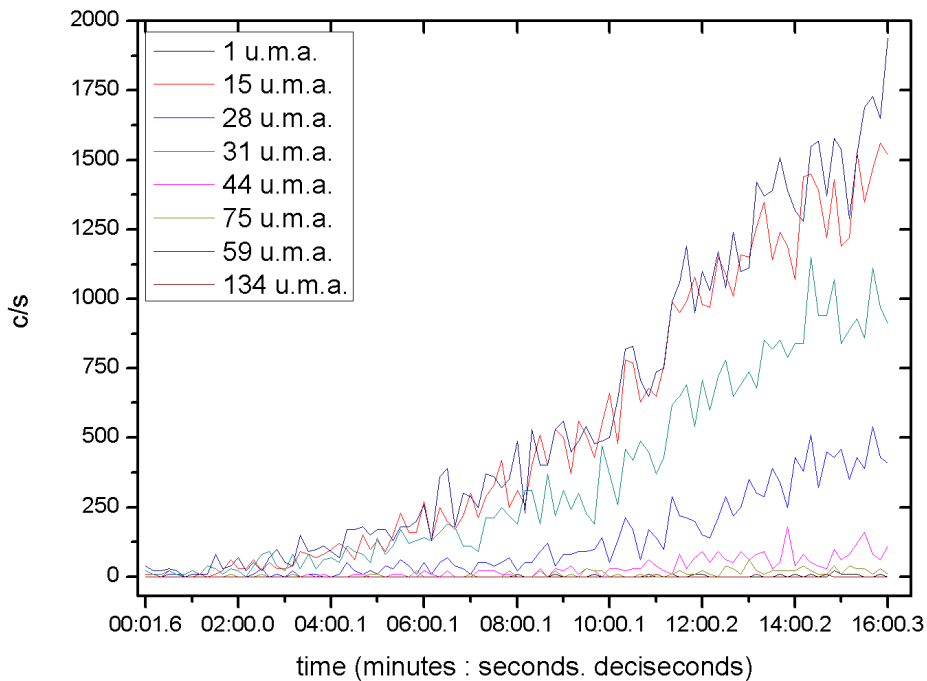


Figura 5.32: Evolução das espécies com potência de 2 em 2W a cada 60 segundos de 0 a 30W, diglime a 75mTorr + fluxo de argônio a 7.8scc/m, totalizando 100mTorr (+IONSims).

Aqui a potência foi varia de 2 em 2W a cada 60 segundos.

A característica de aumento da contagem de todas as espécies com a potência já era esperada, pois parte do monômero ainda não havia sofrido os processos de fragmentação,

ionização e excitação e a potências mais elevadas a energia dos elétrons se torna mais alta, fazendo com que estes eventos ocorram com mais frequência.

A diferença aqui, em relação de quando somente o monômero está presente na descarga (como se pode ver nas figuras de 5.11 a 5.18), é que as proporções entre as espécies estão mais equilibradas, por exemplo, as espécies de 15, 31 e 59 a.m.u. têm suas contagens bem próximas, enquanto que para a descarga somente do monômero as duas primeiras estariam com suas contagens bem abaixo da de 59a.m.u..

6 CONCLUSÕES

A espectrometria de massa se mostrou uma técnica poderosa para o diagnóstico do meio plasma além de proporcionar grande auxílio para a compreensão da cinética química do meio.

Uma técnica que poderia ser empregada para complementar este trabalho e possibilitar que outras inferências sejam feitas a respeito da cinética química do plasma, seria a espectroscopia ótica, onde poderiam ser estudadas as populações excitadas, sem que se alterassem as características do meio.

Estes espectros podem ser empregados em trabalhos futuros para a formação de filmes finos e por mais que sejam complexas suas interpretações, estes já são de grande auxílio para que possa se relacionar o meio em que o polímero está sendo formado, com o produto final.

A introdução de um gás nobre em diferentes proporções, relativas ao monômero, pode ser utilizado como um procedimento para o estudo da cinética química do meio plasma, além de que, agora, novos materiais podem ser formados com características diferenciadas.

REFERÊNCIAS

ALBREAD, R. E.; SHIMPT, W. C. **Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion**. New York: Academic Press, 1994.

BARKER, J. **Mass Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

BIEDERMAN, H.; SLAVINSKA, D.; STUNDZIA, V. **Plasma Processing of Polymers**. London: Kluwer Acad. Publ., 1997.

BIGANSOLLI, A. R. **Emprego de Diagnósticos ópticos e de Massa em Plasmas de Argônio/Dietilenoglicoldimetileter e Trietilenoglicoldimetileter**. Dissertação de Mestrado-UNESP-FEG, 2001.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamental of Plasma Physics**. New York: Springer-Verlag, 2004.

CHEN, F. F.; CHANG, J. P. **Lectures Notes on Principles of Plasma Processing**. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.

COBURN, J.W.; CHEN, M., **J. Vac. Sci. Technol.**, 1987.18,353p.

d'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**. Boston: Academic Press, 1990.

FAUCHAIS, P. **Progress in Plasma Processing of Materials**. London: Begell House, 2001.

HOFFMANN, E. D.; CHARETTE, J.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry**. London: John Wiley & Sons, 2000.

HUNDDLESTONE, R. H.; LEONARD, S. L. **Plasma Diagnostic Techniques**. 1 ed. New York: Acad. Press, 1965. 3, 69-112p.

JOHNSTON, E. E.; RATNER, B. D. **Surface modification of Polymeric Biomaterials**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1996.

LEE, T. A. **A Beginner's Guide to Mass Spectrometry Interpretation**. New York: John Wiley & Sons, 2003.

LIEBERMAN, M.A.; LICHTENBERG, A.J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. London: John Wiley & Sons, 1994.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. New York: Wiley-VCH, 1998.

RATNER, B. D. **New Ideas in Biomaterials Science - a path to engineered biomaterials**. J. Biom. Mat. Research, 1993. 27, 837p.

SUGAWARA, M. **Plasma Etching Fundamentals and Applications**. Oxford University Press, 1998.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. New York: Academic Press, 1985.