

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2000



**ESTUDO DAS REAÇÕES NA FASE GASOSA EM PLASMAS
DE Ar e C₆H₆ EXCITADOS POR RF, UTILIZANDO
ESPECTROSCOPIAS ÓTICA E DE MASSA**

EMERSON FERREIRA DE LUCENA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de
Guaratinguetá, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Física, área de
concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti

1110000442



Guaratinguetá

Fevereiro - 2000

00442

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ

BIBLIOTECA



**"ESTUDO DAS REAÇÕES NA FASE GASOSA EM
PLASMAS DE Ar E C_6H_6 EXCITADOS POR RF
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIAS ÓTICA E DE
MASSA"**

EMERSON FERREIRA DE LUCENA

442

GUARATINGUETÁ
FEVEREIRO DE 2000

DADOS CURRICULARES

EMERSON FERREIRA DE LUCENA

Ficha catalográfica preparada na Seção de Aquisição e Tratamento da
Informação da Biblioteca – FEG/UNESP

Lucena, Emerson Ferreira de
L935e Estudo das Reações na Fase Gasosa em Plasmas de Ar e C_6H_6
Excitados por RF Utilizando Espectroscopias Ótica e de Massa/
Emerson Ferreira de Lucena. Guaratinguetá, 2000
162f.: il.;30cm

Bibliografia: f.144 - 146

Inclui apêndice

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti

1. Física de Plasmas, Descargas Elétricas I. Título

CDU 533.9

DADOS CURRICULARES

EMERSON FERREIRA DE LUCENA

NASCIMENTO

21/03/73 – RECIFE / PE

FILIAÇÃO

Clidenor de Andrade Lucena
Ana Maria Ferreira de Andrade Lucena

1989/1991

Curso Técnico de Mecânica
Unesp-Campus de Guaratinguetá

1992/1997

Curso de Licenciatura em Física
Unesp-Campus de Guaratinguetá

A minha família, pois devo a ela os
momentos mais felizes da minha
vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Antônio Algemir
pela orientação, dedicação e auxílio.

Aos professores Honda e Rogério pelas discussões
enriquecedoras.

Aos colegas de pós-graduação Telvire e Cristian
pelo auxílio na coleta de dados e na montagem dos dispositivos
para aquisição de dados.

Aos técnicos e amigos Fátima, Galhardo e Joel
fundamentais na montagem do sistema experimental.

A desenhista Lúcia pela paciência em fazer os
desenhos do projeto da câmara.

A minha família, pois devo a ela os
momentos mais felizes da minha
vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti pela orientação, dedicação e auxílio.

Aos professores Honda e Rogério pelas discussões enriquecedoras.

Aos colegas de pós-graduação Teixeira e Cristian pelo auxílio na coleta de dados e na montagem dos dispositivos para aquisição de dados.

Aos técnicos e amigos Fátima, Galhardo e Joel fundamentais na montagem do sistema experimental.

A desenhista Lúcia pela paciência em fazer os desenhos do projeto da câmara.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da FAPESP, para aquisição da maior parte do equipamento utilizado neste trabalho. A. projetos

12 1995/11246-3
14 1995/0097-0
16 1995/03303-0

Este trabalho contou com o apoio financeiro da
FAPESP para aquisição da maior parte do
equipamento utilizado neste trabalho, i. e., projetos:

Nº 1995/11246-3

Nº 1995/09597-0

Nº 1995/09603-0



SUMÁRIO

Lista de figuras	III
Lista de tabelas	IV
Resumo	V
Agradecimentos	VI

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 2

Polimerização a plasma	3
------------------------------	---

Capítulo 3

Diagnóstico utilizado	10
-----------------------------	----

3.1 Espectroscopia de Massa	10
-----------------------------------	----

3.1.1 Introdução	10
------------------------	----

3.1.2 Espectrômetro de massa quadrupolo de Hiden Analytical EQP-300	23
---	----

3.1.2.1 Extração das Partículas	25
---------------------------------------	----

3.1.2.1.1 Extração de partículas neutras	27
--	----

3.1.2.1.2 Extração dos íons	34
-----------------------------------	----

3.1.2.2 Análise de partículas no mesmo eixo massa/carga utilizando-se de sistema de baixa energia	35
---	----

3.1.2.2.1 Introdução	35
----------------------------	----

3.1.2.2.2 Potenciais de varredura e de ionização	38
--	----

3.1.2.3 Análise de energia	44
----------------------------------	----

3.1.2.4 Analisador de massa	49
-----------------------------------	----

3.1.2.5 Detecção das partículas	54
---------------------------------------	----

3.2 Espectroscopia Óptica	55
---------------------------------	----

3.2.1 Introdução	55
------------------------	----

3.2.2 Espectrômetro ótico PQS2 de Carl Zeiss	62
--	----

Capítulo 4

Parâmetros operacionais da polimerização a plasma	69
---	----

4.1 Introdução	69
----------------------	----

“Ele o criticou com a brandura
que somente os amigos o
fazem.”

Machado de Assis

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	iii
Lista de tabelas.....	iv
Resumo.....	x
Abstract.....	xii

Capítulo 1

Introdução.....	1
-----------------	---

Capítulo 2

Polimerização a plasma.....	5
-----------------------------	---

Capítulo 3

Diagnósticos utilizados.....	10
3.1.Espectroscopia de Massa.....	10
3.1.1.Introdução.....	10
3.1.2.Espectrômetro de massa quadrupolar da Hiden Analytical-EQP 300.....	23
3.1.2.1.Extração das Partículas.....	26
3.1.2.1.1.Extração de partículas neutras.....	27
3.1.2.1.2.Extração dos Íons.....	34
3.1.2.2.Análise de partículas de mesma razão massa/carga utilizando-se de elétrons de baixa energia: separação de isômeros e energias de dissociação.....	35
3.1.2.2.1.Introdução.....	35
3.1.2.2.2.Potencial de surgimento e de ionização.....	38
3.1.2.3.Análise de energia.....	44
3.1.2.4.Analisador de massa.....	45
3.1.2.5.Detecção das partículas.....	54
3.2.Espectroscopia Ótica.....	55
3.2.1.Introdução.....	55
3.2.2.Espectrômetro ótico PGS2 da Carl Zeiss.....	62

Capítulo 4

Parâmetros operacionais da polimerização a plasma.....	69
4.1.Introdução	69



4.2.Pressão e taxa de fluxo de um sistema em regime estado estacionário de fluxo.....	70
4.3.Parâmetro composto W/FM aplicado na fase gasosa.....	73
4.4.Fatores Geométricos.....	75
4.5.Potência e frequência de RF	76

Capítulo 5

Arranjo experimental.....	78
---------------------------	----

Capítulo 6

Apresentação e análise dos resultados.....	82
6.1.Introdução.....	82
6.2.Análise dos resultados obtidos a pressão constante...	84
6.3.Análise dos resultados obtidos a potência constante..	97

Capítulo 7

Conclusões e futuras perspectivas.....	110
--	-----

Anexos

Anexo A - Potenciais de ionização.....	114
Anexo B - Análise das equações do filtro quadrupolar	117
Anexo C - Construção da câmara de deposição.....	133

Referências.....	144
------------------	-----

Apêndices

Apêndice A- Trabalhos publicados e submetidos.....	147
--	-----



LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	-Mecanismos de polimerização a plasma (Yasuda, 1985)	8
Figura 2.2	-Mecanismo de crescimento por etapas rápidas (RSGP) (Yasuda, 1985)	8
Figura 3.1	-Esquema geral de funcionamento de um analisador de massa com filtro quadrupolar	11
Figura 3.2	-Geometria envolvida nos filtros de energia que utilizam campos elétricos	15
Figura 3.3	-Geometria envolvida nos filtros de energia que utilizam campos magnéticos	17
Figura 3.4	-Esquema do espectrômetro de massa EQP-300 TM da Hiden Analytical (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997)	24
Figura 3.5	-Esquema elétrico do espectrômetro de massa destacando o nome dado pelo "Mas-soft" para os potenciais aplicados (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997)	25
Figura 3.6	Desenho da região extratora do analisador quando o espectro de partículas neutras é coletado.	27
Figura 3.7	-Esquema elétrico do filamento emissor de elétrons da "source cage" (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997)-	29
Figura 3.8	-Esboço da curva de eficiência de ionização de uma linha do espectro com dois canais geradores.	32
Figura 3.9	-Esquema de entrada do filtro de energia	33



LISTA DE FIGURAS

(continuação)

Figura 3.10	-Região extratora onde os íons são coletados para análise	34
Figura 3.11	-Esboço da curva de eficiência de ionização para os processos descritos na tabela 3.3.	41
Figura 3.12	-Esboço da curva de eficiência de ionização	38
Figura 3.13	-Esboço da curva de eficiência de ionização quando há dois canais gerando a linha A^+ no gráfico contagem versus massa atômica.	39
Figura 3.14	-Geometria da região de entrada do filtro de massa do EQP	45
Figura 3.15	-Esquema do filtro de massa quadrupolar (Smith & Kenneth, 1999)	46
Figura 3.16	-Esboço da curva $a \times q$ para o filtro de massa quadrupolar	48
Figura 3.17	-Interações entre o computador e a fonte de RF (DC) do analisador de massa (Smith & Kenneth, 1999)	52
Figura 3.18	-Curva teórica (linha cheia) e experimental (linha pontilhada) que relaciona os potenciais de RF ou DC com a razão massa/carga	53
Figura 3.19	-Esquema da secção transversal da grade de difração do espectrômetro ótico utilizado (PGS-2, Instruction Manual)	63



LISTA DE FIGURAS

(continuação)

Figura 3.20	-Percentual refletido pela grade em função do comprimento de onda do espectrômetro ótico PGS2-Carl Zeiss (PGS-2, Instruction Manual)	64
Figura 3.21	-Trajetória dos raios de luz no espectrômetro ótico (PGS-2, Instruction Manual)	65
Figura 4.1	-Dependência da taxa de deposição em função do parâmetro W/FM (Yasuda, 1985)	74
Figura 5.1	-Duas vistas gerais da câmara de deposição	78
Figura 5.2	-Diagrama em blocos do arranjo experimental completo	81
Figura 6.1	-Espécies a) C_6H_6 , b) C_2H_2 e c) C_4H_4 em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	87
Figura 6.2	-Espécies a) C_4H_4 e b) $C_4H_4^+$ em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	88
Figura 6.3	-Espécies a) C_2H_2 e b) $C_2H_2^+$ em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	89
Figura 6.4	-Espécies a) C_4H_4 e b) C_2H_2 em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	90
Figura 6.5	-Espécies a) C_4H_4 , b) H e c) C_2H em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	91



LISTA DE FIGURAS

(continuação)

Figura 6.6	-Espécies a) H^+ e b) H em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	92
Figura 6.7	-Espécies a) C_2H^+ e b) C_2H em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	93
Figura 6.8	-Espécies a) CH e b) H em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	94
Figura 6.9	-Espécies a) CH e b) H_2 em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	95
Figura 6.10	-Espécies a) CH , b) CH^+ e c) $(CH)^+$ em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	96
Figura 6.11	-Espécies a) C_2H e b) C_2H^+ em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	 100
Figura 6.12	-Espécies a) C_2H_2 e b) $C_2H_2^+$ em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	101
Figura 6.13	-Espécies a) H e b) H^+ em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.	102
Figura 6.14	-Espécies a) CH e b) H_2 em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	 103



LISTA DE FIGURAS

(continuação)

Figura 6.15	-Espécies a) CH e b) C_2H em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	 104
Figura 6.16	-Espécies a) C_2H e b) H_2 em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	 105
Figura 6.17	-Espécies a) C_4H_4 e b) C_2H_2 em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	 106
Figura 6.18	-Espécies a) C_2H_2 e b) H em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	 107
Figura 6.19	-Espécies a) CH^* , b) CH^+ e c) CH em função pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	 108
Figura 6.20	-Espécies a) CH^+ , b) C_6H_6 e c) $C_4H_4^+$ em função pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.	 109
Figura B.1	-Equipotencial hiperbólico bidimensional ideal em um quadrupolo	 117
Figura B.2	-Filtro de massa quadrupolar destacando r_0 e os eixos de coordenadas x,y,z	 118
Figura B.3	-Diagrama de estabilidade das soluções da equação de Mathieu na direção x próximo da origem para o filtro de massa quadrupolar	 126
Figura B.4	-Regiões de estabilidade nas direções a)x e b) y	 127



LISTA DE FIGURAS

(continuação)

Figura B.5	-Diagrama de estabilidade em duas dimensões (x e y). Regiões de sobreposição A, B, C e D	 128
Figura B.6	-Região A do diagrama de estabilidade para o plano xy ampliada	129
Figura C.1	-Desenho da posição das inclusões no material inox em bruto	134
Figura C.2	-Câmara de deposição	135
Figura C.3	-Entrada lateral vedada por flange	
Figura C.4	Conflat®	136
Figura C.5	-Entrada lateral vedada por "klamp" NW 25 (ISO)	137
Figura C.6	-Entrada lateral vedada por o'ring®	138
Figura C.7	-Eletrodo superior	139
Figura C.8	-Flanges superior e inferior internas a câmara	140
Figura C.9	-Flanges superior e inferior externas a câmara	141
Figura C.10	-Eletrodo inferior	142
Figura C.11	-Adaptador do espectrômetro de massa	143



LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	-Reações na região ionizadora dos espectrômetros (Smith & Kenneth, 1999)	12
Tabela 3.2	-Valores de pressão máxima da câmara e correspondente orifício de entrada do espectrômetro de massa EQP (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997)	28
Tabela 3.3	-Reações que ocorrem devido ao impacto eletrônico no CO de um feixe com energia da ordem de 100eV.	36
Tabela 3.4	-Espectros observados em plasmas frios (Grill, 1994)	56

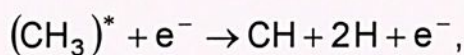


RESUMO

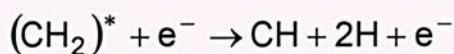
Neste trabalho foi realizado o estudo das reações na fase gasosa de plasmas de Benzeno e Argônio através do levantamento dos espectros óticos, obtidos por um espectrômetro monocromador de grade plana com 651 linhas/mm modelo PGS-2 acoplado a uma fotomultiplicadora com capacidade de analisar a região do espectro entre 300 a 650nm; e de massa obtidos por um espectrômetro de massa da Hiden Analytical modelo EQP-300 (Eletrostatic Quadrupole Plasma) de $\Delta M \approx 1$ de "resolução" e capacidade de analisar espécies de 1 a 300 uma.

Esse estudo permitiu avaliar qualitativamente uma parcela das espécies da fase gasosa com largura da distribuição de energia de translação do centro de massa, por unidade de carga, igual a 10 V. Essas espécies foram obtidas em plasmas excitados por RF em uma câmara cilíndrica de 210 mm de diâmetro, operando em pressões da ordem de 10^{-3} torr.

Os resultados mostraram que uma possível explicação para a presença da espécie CH, espécie com maior probabilidade de ser responsável pela formação dos blocos geradores do filme, de acordo com a literatura atual, é devido as reações

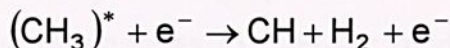


e



a partir do rompimento da ligação C—H para pressão constante de 50mTorr e potência variando entre 10 a 40 W. Para a potência

constante de 40 W e pressão variando entre 25 a 90 mTorr a provável reação que produz o radical CH é



O estudo realizado permite demonstrar a potencialidade da técnica adotada para o estudo das reações químicas no interior de tais plasmas.

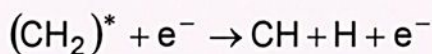
PALAVRAS-CHAVES: espectroscopia ótica, reações químicas, fase gasosa, espectroscopia de massa.

ABSTRACT

This mastering monograph deals with the study of low pressure excited glow discharges in C_6H_6 -Ar mixtures used in plasma polymerization processes. The plasmas were generated for several different values of gas pressure and RF power coupled to the plasma chamber.

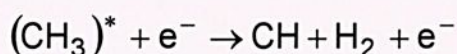
The behavior of different chemical species was studied using Actinometric Optical Emission Spectroscopy and Mass Spectrometry. The optical spectra were taken with 651 lines/mm plane diffraction grating monochromator PGS-2. The monochromator output was coupled to a photomultiplier covering the spectrum range from 300 to 650 nm. The mass spectra were measured using the EQP-300TM Quadrupole Mass Spectrometer from Hiden Analytical, with a resolution of 1 amu, covering the mass region from 1 to 300 amu.

The results obtained allowed one to conclude that one the most important building block of the plasma polymerized C_6H_6 , e.g., the CH radical, is generated mainly from the chemical reaction:



when the discharge is kept in a fixed pressure of 50 mTorr and the RF power coupled to the plasma is varied from 10 to 40 W.

The results also showed that when the RF power is kept constant in 40 W and the gas pressure is varied from 25 to 90 mTorr, the CH specie is mainly generated from the chemical reaction:



These results agreed quite reasonable with that was expected from current literature for plasma polymerization of hydrocarbons and aromatic compounds.

All the experimental results showed us that the optical and the mass diagnostic used in the present work are profitable in the study of the process underlying the chemical kinetics developed within the plasma environment created by RF excited low pressure glow discharge used in plasma polymerization processes.

KEYWORDS: Optical spectroscopy, chemical reactions, gaseous phase, mass spectroscopy.



Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A polimerização a plasma pode ocorrer em descargas luminescentes contendo gases orgânicos ou misturas de gases orgânicos e inorgânicos.

Este processo é importante para a fabricação de novos materiais (Morosoff 1990). As aplicações desses novos materiais envolvem, entre outros exemplos, melhor adesão entre materiais diferentes, fabricação de filtros óticos e gasosos, proteção de materiais contra abrasão e corrosão.

Essas aplicações só são conseguidas devido a estrutura altamente entrelaçada e com ausência de micro-furos dos filmes obtidos.

Apesar da alta aplicabilidade da polimerização por descargas luminescentes, os processos envolvendo os mecanismos de polimerização (fase gasosa) e de deposição (fase filme) não são totalmente compreendidos.

Para determinar as reações na fase gasosa é necessário acompanhar a variação das concentrações das diferentes espécies em função dos parâmetros operacionais da descarga (potência aplicada, fluxo dos gases, pressão na câmara, densidade e temperatura eletrônicas). Este acompanhamento deve contemplar as espécies ionizadas, neutras e excitadas e isso só é obtido através da espectroscopia de massa e ótica, respectivamente.



A partir da análise do comportamento das concentrações das diferentes espécies químicas, é possível arbitrar os possíveis mecanismos responsáveis pela geração ou destruição de uma determinada espécie. As concentrações das espécies, para diferentes condições de operação das descargas, tais como pressão e potência, podem ser determinadas a partir da espectroscopia de massa. A espectroscopia ótica pode fornecer informações qualitativas a respeito das concentrações das espécies neutras e ionizadas presentes na descarga.

No nosso trabalho procuramos arbitrar parte das reações de fragmentação que ocorrem na fase gasosa de plasmas com fluxo de entrada constante de Benzeno e Argônio igual a 0,25 sccm para uma pressão fixa de 50 mTorr e potência variável de 10 a 40 W, bem como, a uma potência fixa de 40 W e pressão variando entre 25 a 90 mTorr.

A razão para falarmos em prováveis reações na fase gasosa reside no fato que não distinguimos os isômeros (espécies diferentes do ponto de vista estrutural e/ou de composição química que possuem a mesma massa atômica) nas linhas geradas pelo espectrômetro de massa. Por exemplo, se pensarmos em uma atmosfera ideal no interior da câmara, ou seja, sem nenhum contaminante como O_2 , N_2 , CO , H_2O e CO_2 , os hidrocarbonetos e seus fragmentos com mais de dois átomos de carbono já podem apresentar isomeria de posição, por exemplo. Em uma câmara real, as possibilidades de combinação aumentam ainda mais devido a grande capacidade de recombinação do oxigênio, carbono e hidrogênio atômico gerado a partir da fragmentação dos contaminantes.

Das espécies estudadas a CH foi estudada com bastante critério para se efetuar a comparação dos resultados da espectroscopia de massa e ótica, permitindo estimar as prováveis



reações na fase gasosa que a tem como um dos produtos finais. Estudos anteriores (Yasuda 1985) indicam que a espécie CH é provavelmente a maior responsável pela formação dos blocos constituintes da estrutura dos filmes gerados em plasmas de hidrocarbonetos (substâncias compostas por carbono e hidrogênio).

No capítulo 2 apresentamos uma breve discussão dos principais processos, descritos na literatura atual, que ocorrem na fase gasosa que afetam a geração dos principais responsáveis pela formação dos blocos geradores dos filmes poliméricos, i. e., os radicais livres.

No capítulo 3 procuramos estabelecer os princípios gerais de funcionamento dos espectrômetros ótico e de massa. Além disso, descrevemos as características dos equipamentos utilizados nesse trabalho, i. e., o espectrômetro de massa da Hiden Analytical e o espectrômetro ótico da Carl Zeiss.

No capítulo 4 apresentamos como os parâmetros operacionais (distância entre eletrodos, posição do substrato, potência, pressão, etc) afetam as características do plasma, i.e., densidade e temperatura eletrônica, bem como a função distribuição de energia dos elétrons.

No capítulo 5 apresentamos uma descrição do arranjo experimental utilizado e das potencialidades do mesmo.

No capítulo 6 apresentamos e analisamos as contagens por segundo de algumas espécies na fase gasosa em função da potência aplicada e da pressão na câmara e estabelecemos algumas prováveis reações (com maior ênfase para os processos de fragmentação) que estariam ocorrendo na descarga.

No capítulo 7 apresentamos as conclusões e limitações dos resultados obtidos. Além disso, estabelecemos as perspectivas



futuras para a utilização da espectroscopia ótica e de massa e os resultados que o emprego dos mesmos podem gerar.

No anexo A se encontram apresentados os potenciais de ionização típicos de alguns radicais. No anexo B há uma descrição detalhada das equações que descrevem o funcionamento do filtro quadrupolar de massa. No anexo C procuramos descrever alguns detalhes de construção da câmara e finalmente no apêndice D se encontram as cópias dos trabalhos apresentados e submetidos a publicação, frutos da análise e descrição dos resultados obtidos a partir do uso conjunto dos espectrômetros de massa e ótico.



Capítulo 2

POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

Quando o plasma é criado, a fase gasosa é uma mistura complexa de espécies ionizadas, excitadas e neutras do monômero original e de seus fragmentos.

Além disso, o plasma pode interagir com materiais de dureza pequena, como eletrodos de cobre, com materiais adsorvidos (água, O_2 , N_2 , CO_2) ou com filmes depositados nas paredes internas da câmara resultando em espécies na fase gasosa que afetarão os mecanismos de polimerização e de deposição.

Essas interações com as partes internas da câmara podem ser de deposição (diminuição de espécies na fase gasosa) ou de remoção de material (aumento de espécies na fase gasosa).

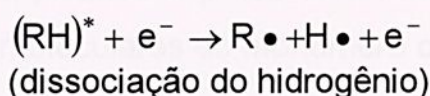
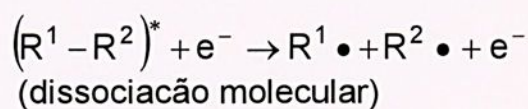
Os processos de remoção recebem o nome genérico de ablação (Chapman 1980, Manos & Flamm 1989, Mota 1992 e Yasuda 1985) e são de dois tipos. No primeiro processo, a remoção de materiais, átomos ou moléculas ocorre devido ao "sputtering", processo de remoção através da transferência de momentum entre as espécies ionizadas e o material em contato com o plasma. Ao segundo processo dá-se o nome de "etching", remoção de material através da reação química entre espécies reativas e uma superfície cujo resultado é um material muito volátil que será expelido pelo sistema de bombeamento caso não se fragmente ou se recombine novamente.



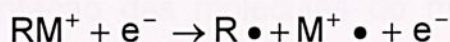
No processo de polimerização os elétrons livres produzidos nas ionizações são os maiores responsáveis em manter a produção das espécies envolvidas nesse processo, i. e., íons, elétrons e radicais livres. Estudos apresentados na literatura (Yasuda 1985) apontam para o fato de que dentre as espécies monitoradas, os radicais livres (espécies que contém elétrons desemparelhados) são os maiores responsáveis pela deposição do filme, uma vez que a concentração destes nos filmes depositados a plasma é bastante elevada.

Os processos típicos que levam a produção dos radicais são (Yasuda 1985):

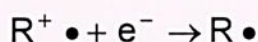
a) Dissociação de moléculas excitadas por impacto eletrônico:



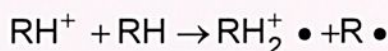
b) Dissociação de íons por impacto eletrônico:



c) Neutralização de radicais iônicos



d) Reação entre íons-moléculas



onde R e M são espécies formadas por um ou mais elementos; H representa o hidrogênio atômico; $R \bullet$, $M \bullet$, $R^1 \bullet$, $R^2 \bullet$, $H \bullet$, são

espécies neutras com elétrons desemparelhados; e^- representa o elétron; R^+ , RH^+ e outras espécies com o sobrescrito + indicam espécies ionizadas; $(R^1 - R^2)^*$ e $(RH)^*$ são espécies excitadas; $R^+ \bullet$, $M^+ \bullet$ e $RH_2^+ \bullet$ são espécies ionizadas com elétrons desemparelhados;

A estrutura do monômero utilizado no processo de polimerização é um fator preponderante na geração de radicais livres na descarga e na consequente incorporação dos mesmos na estrutura dos filmes (Yasuda 1985). Estruturas contendo ligações químicas tripla, dupla ou cíclicas resultam em uma grande quantidade de radicais no polímero depositado por meio da quebra da ligação covalente.

Com a presença dos radicais livres no interior da descarga começam os processos de polimerização, os quais são classificados em (Yasuda 1985):

- polimerização induzida a plasma: o polímero é formado a partir da repetição das unidades moleculares do monômero original;
- polimerização a plasma: o processo de formação do polímero ocorre a partir da fragmentação das moléculas do monômero e posterior recombinação das diferentes espécies, onde o resultado é uma estrutura muito diferente da original;
- polímeros intermediários: são macromoléculas que não sofreram fragmentação e depositaram devido a ação do próprio peso molecular.

O esquema a seguir resume todos esses processos

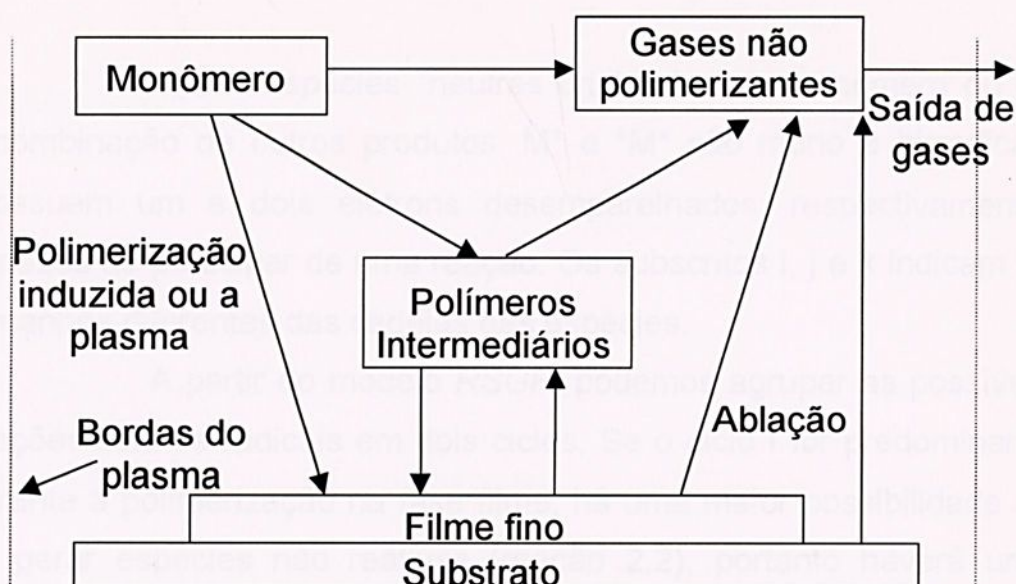


Figura 2.1: Mecanismos de polimerização a plasma (Yasuda 1985).

Partindo das constatações anteriores foi elaborado um modelo (Yasuda 1985) que descreve a deposição (formação da cadeia polimérica na fase filme) a partir de reações que envolvem radicais livres da fase gasosa chamado "*rapid-step growth principle*" (RSGP), resumido no esquema apresentado na figura 2.2

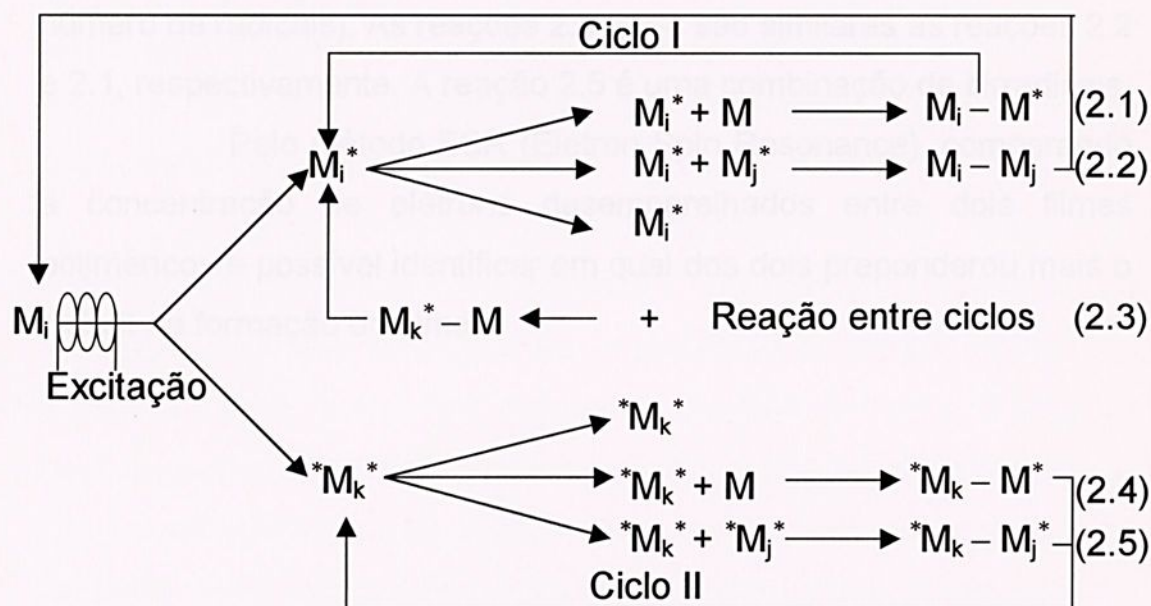


Figura 2.2: Mecanismo de crescimento por etapas rápidas (RSGP) (Yasuda 1985)

M são espécies neutras originadas do monômero ou da recombinação de outros produtos. M^* e $*M^*$ são mono e birradicais (possuem um e dois elétrons desemparelhados, respectivamente) capazes de participar de uma reação. Os subscritos i, j e k indicam os tamanhos diferentes das cadeias das espécies.

A partir do modelo *RSGP*, podemos agrupar as possíveis reações com os radicais em dois ciclos. Se o ciclo I for predominante durante a polimerização na fase filme, há uma maior possibilidade de se gerar espécies não reativas (reação 2.2), portanto haverá uma concentração menor de radicais no filme do que se predominasse o ciclo II.

No ciclo II, há uma grande formação de radicais, pois há três possibilidades do ciclo terminar em espécies bifuncionais, ou seja, birradicais. As reações 2.1 e 2.4 são o primeiro passo para o mecanismo de adição (reação em que o número de radicais não muda devido ao aumento da cadeia polimérica). Reação 2.2 é o término do mecanismo de recombinação (reação onde há uma diminuição no número de radicais). As reações 2.3 e 2.4 são similares as reações 2.2 e 2.1, respectivamente. A reação 2.5 é uma combinação de birradicais.

Pelo método ESR (Eletron Spin Resonance), comparando a concentração de elétrons desemparelhados entre dois filmes poliméricos é possível identificar em qual dos dois preponderou mais o ciclo II na formação do filme.



Capítulo 3

DIAGNÓSTICOS UTILIZADOS

3.1. Espectroscopia de massa

3.1.1. Introdução

A espectroscopia de massa (Smith & Kenneth, 1999) difere de outras técnicas de análise de espectros de compostos orgânicos pelo fato de não absorver radiação. Em contraste com as espectroscopias no infravermelho e de ressonância nuclear magnética, a espectroscopia de massa é um método de análise no qual as amostras estudadas não mais retornam ao meio que as originou. Contudo a sensibilidade da técnica requer a utilização de uma quantidade insignificante de material de tal forma que a retirada da amostra não altera demasiadamente a densidade volumétrica das espécies na fase gasosa.

Os componentes de um espectrômetro de massa que fornecem a formação do íon, separação e detecção estão dentro de um envólucro de metal com grau de acabamento espelhado e sob um vácuo da ordem de 10^{-6} Torr, durante a aquisição de dados. O vácuo é necessário para não permitir que espécies na fase gasosa condensem nas partes internas do analisador de massa e fazer com que o livre caminho médio dentro do analisador seja maior do que na descarga de maneira que as colisões tenham probabilidade pequena de ocorrer dentro do analisador.



O levantamento do espectro de massa se faz através da separação dos diversos componentes da fase gasosa através da aplicação de campos elétricos e/ou magnéticos nos mesmos. Portanto, a princípio somente espécies ionizadas seriam detectadas. Mas a utilização de dispositivos ionizadores permitem que espécies neutras provenientes da descarga sejam ionizadas e posteriormente separadas em suas diversas componentes. Da mesma forma, para o levantamento da distribuição de energia é necessário que a espécie analisada esteja ionizada antes de atravessar o filtro de energia, pois a determinação do espectro que compõe a distribuição de velocidades de uma determinada espécie é feito através da aplicação de campos elétricos e/ou magnéticos. A figura 3.1, resume todos esses processos.

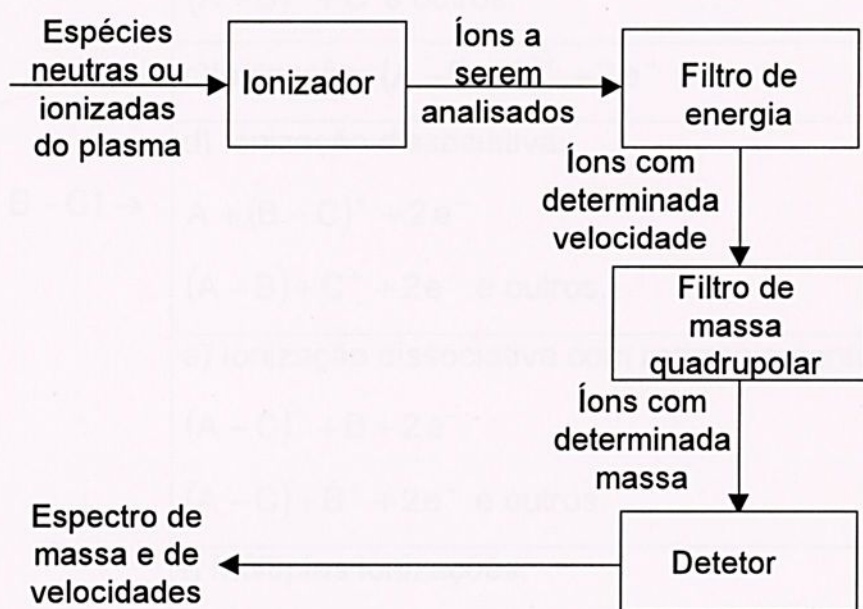


Figura 3.1: Esquema geral de funcionamento de um analisador de massa com filtro quadrupolar.

Uma das diferenças existentes entre os espectrômetros de massa está no método de ionização das espécies neutras, cuja massa se deseja detetar. Utilizam-se essencialmente dois métodos distintos: ionização por feixe de elétrons e ionização por gases ionizados (Smith & Kenneth, 1999). Os processos resultantes da interação da espécie neutra a ser analisada com o feixe de elétrons se encontram apresentados na tabela 3.1.

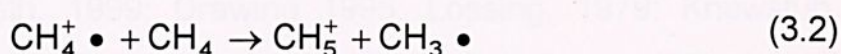
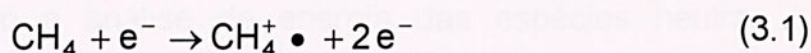
$e^- + (A - B - C) \rightarrow$	a) Moléculas excitadas (não detetados): $(A - B - C)^*$
	b) Íons negativos: $(A - B - C)^-$ $(A - B)^- + C$ e outros.
	c) Ionização: $(A - B - C)^+ + 2e^-$
	d) Ionização dissociativa: $A + (B - C)^+ + 2e^-$ $(A - B)^+ + C^+ + 2e^-$ e outros.
	e) Ionização dissociativa com rearranjo: $(A - C)^+ + B + 2e^-$ $(A - C)^+ + B^+ + 2e^-$ e outros.
	f) Múltiplas ionizações: $(A - B - C)^{2+} + 3e^-$ $(A - B)^+ + C^+ + 3e^-$ e outros.

Tabela 3.1: Reações na região ionizadora dos espectrômetros (Smith & Kenneth, 1999).

A energia do feixe de elétrons da maioria dos espectrômetros de massa varia na faixa de 0 a 150 eV, e como a maioria das ligações dos compostos orgânicos estão na faixa entre 10 a 20 eV, este método de ionização não só permite liberar elétrons de moléculas, mas também a ocorrência de fragmentações das espécies neutras (ver tabela anterior).

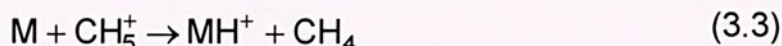
Como resultado, todas as fragmentações que ocorrem dentro do analisador através do bombardeamento de elétrons em partículas neutras são intramoleculares (envolvem somente elétrons colidindo em moléculas ou fragmentos neutros) e não intermoleculares (envolvendo íons colidindo em íons, moléculas neutras ou em fragmentos neutros).

No segundo tipo de agente ionizador, a análise das espécies neutras provenientes da descarga é feita através da ionização por reação química. Primeiro um gás é previamente ionizado através de reações do tipo



onde CH_4 é o gás a ser primeiramente ionizado por impacto eletrônico; $\text{CH}_4^+ \bullet$ é o resultado da primeira reação, ou seja, é um pseudo radical ionizado por possuir um elétron desemparelhado (indicado pelo símbolo $\bullet$) mantendo a ligação química entre o átomo de carbono e um dos átomos de hidrogênio; e^- representa o elétron; CH_5^+ é um pseudo íon onde um elétron desemparelhado de um dos átomos de hidrogênio consegue manter a ligação ao átomo de carbono e $\text{CH}_3 \bullet$ é um radical livre por possuir elétrons desemparelhados.

O resultado dessa reação, por exemplo CH_5^+ , é colocado em contato com as moléculas neutras do gás a ser analisado e a partir da transferência de um próton (um átomo de hidrogênio ionizado) para a espécie neutra a ser analisada é obtido o íon a ser estudado, ou seja,



onde M é a espécie neutra a ser analisada; CH_5^+ é o pseudo íon previamente gerado para analisar M; e MH^+ é o íon a ser analisado. A espectroscopia de massa por ionização química (CIMS) é mais utilizada para determinar o peso molecular de compostos que produzem íons instáveis através da ionização por impacto eletrônico, uma vez que por exigir menos energia, se comparada ao primeiro processo de ionização, o método CIMS produz fragmentos com um grau menor de energia interna.

Quanto a análise de energia das espécies neutras e ionizadas, os espectrômetros utilizam filtros magnéticos ou elétricos (Smith & Kenneth, 1999; Drawing 1995; Lossing, 1979; Knewstubb, 1969; Ewing, 1980; McDowell, 1963). Ambos utilizam o princípio de que partículas ionizadas de razão m/e diferentes possuem trajetórias de raios diferentes quando submetidas a ação de campos elétricos ou magnéticos.

Em filtros de energia que utilizam campos elétricos (como é mostrado na figura 3.2), qualquer partícula positivamente ionizada com uma velocidade igual a $|\vec{v}|$ e na direção y, sujeita a um campo elétrico $\vec{E}$ aplicado na direção radial (definida pelo versor de módulo unitário $\hat{r}$) a trajetória circular de raio $|\vec{r}|$ está sujeita a uma força dada por:

$$\vec{F} = z \vec{E} \quad (3.4)$$

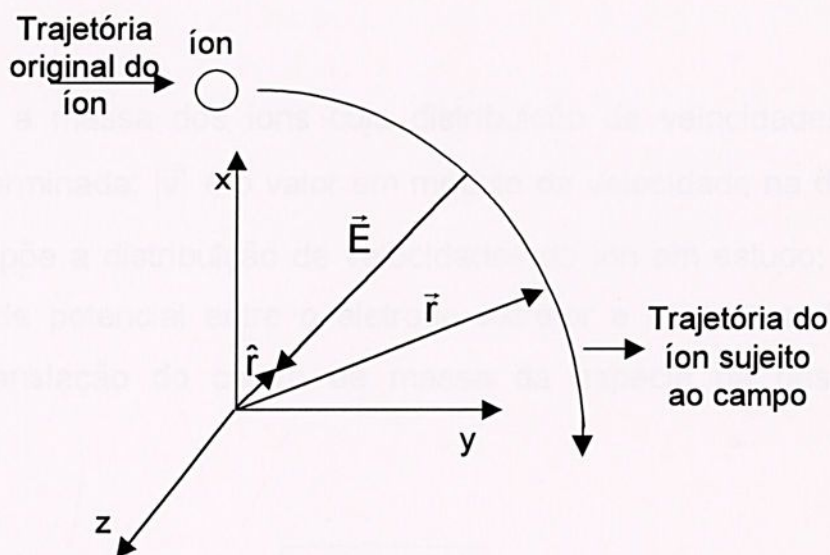


Figura 3.2: Geometria envolvida nos filtros de energia que utilizam campos elétricos.

onde z é igual a múltiplos inteiros da carga fundamental ($1,62 \times 10^{-19} \text{ C}$), então;

$$z\vec{E} = \frac{m|\vec{v}|^2}{|\vec{r}|} \hat{r} \quad (3.5)$$

Como a velocidade experimental é difícil de se medir, é interessante utilizar o fato de que

$$\frac{m|\vec{v}|^2}{2} = zV + E_t \text{ ou } |\vec{v}|^2 = \frac{2z\left(V + \frac{E_t}{z}\right)}{m} \quad (3.6)$$

onde m é a massa dos íons cuja distribuição de velocidades está sendo determinada; $|\vec{v}|$ é o valor em módulo da velocidade na direção y que compõe a distribuição de velocidades do íon em estudo; V é a diferença de potencial entre o eletrodo extrator e o plasma; E_t é a energia translação do centro de massa da espécie na descarga, portanto:

$$|\vec{v}| = \sqrt{\frac{2z\left(V + \frac{E_t}{z}\right)}{m}} \quad (3.7)$$

Substituindo a expressão anterior nas equações que relacionam o campo elétrico com a razão massa/carga, temos:

$$\vec{E} = \frac{2\left(V + \frac{E_t}{z}\right)}{|\vec{r}|} \hat{r} \quad (3.8)$$

Portanto para um determinado módulo do campo elétrico $\vec{E}$ somente espécies com mesmas energias de translação proporcionais a $\left(V + \frac{E_t}{z}\right)$, terão trajetória circular de raio igual a $|\vec{r}|$, ou seja, essas espécies seguirão adiante e não serão filtradas. Portanto,

em analisadores de massa que possuem esse tipo de filtro é necessário um outro filtro com objetivo específico de filtrar as massas.

Já em filtros de energia que utilizam campos magnéticos, qualquer partícula positivamente ionizada com velocidade igual a $|\vec{v}|$ na direção y e sujeita a um campo magnético $\vec{B}$ aplicado na direção z perpendicular a trajetória original do íon terá uma trajetória circular de raio igual a $|\vec{r}|$ observada na figura 3.3. O íon está sujeito a uma força dada por:

$$\vec{F} = z (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.9)$$

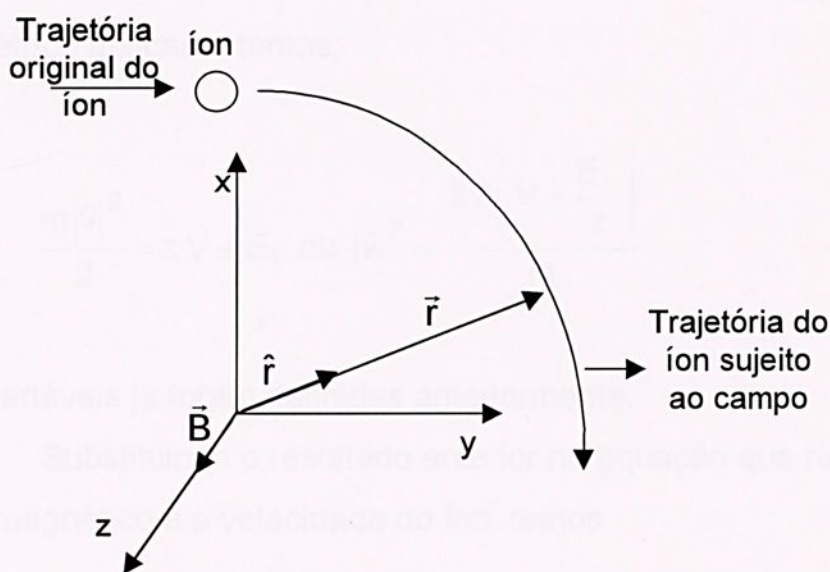


Figura 3.3: Geometria envolvida nos filtros de energia que utilizam campos magnéticos.

A expressão anterior fica

$$z(\vec{v} \times \vec{B}) = \frac{m|\vec{v}|^2}{|\vec{r}|} \hat{r} \quad (3.10)$$

$$z|\vec{v}||\vec{B}|\sin\theta = \frac{m|\vec{v}||\vec{v}|}{|\vec{r}|} \hat{r} \quad (3.11)$$

ou

$$z|\vec{B}| = \frac{m|\vec{v}|}{|\vec{r}|} \quad (3.12)$$

onde θ é o ângulo entre o campo magnético e a direção da velocidade do íon cujo valor assumimos igual a 90° .

Da mesma maneira para o caso do filtro de energia com campo elétrico aplicado, temos:

$$\frac{m|\vec{v}|^2}{2} = zV + E_t \quad \text{ou} \quad |\vec{v}|^2 = \frac{2z\left(V + \frac{E_t}{z}\right)}{m} \quad (3.13)$$

onde as variáveis já foram definidas anteriormente.

Substituindo o resultado anterior na equação que relaciona o campo magnético e a velocidade do íon, temos

$$z|\vec{B}| = \frac{m \left(\frac{2z\left(V + \frac{E_t}{z}\right)}{m} \right)^{\frac{1}{2}}}{|\vec{r}|} \quad (3.14)$$

ou

$$\frac{z|\vec{B}||\vec{r}|}{m} = \left(\frac{2z \left(V + \frac{E_t}{z} \right)}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

quadrando a expressão chegamos a

$$|\vec{B}|^2 = \frac{2m \left(V + \frac{E_t}{z} \right)}{z|\vec{r}|^2} \quad (3.16)$$

Portanto, para um determinado valor de campo magnético aplicado no filtro de energia somente determinadas espécies com m/z definidas e possuindo determinado valor de energia de translação proporcional a V não serão filtradas. Note que o filtro que utiliza campos magnéticos realiza concomitantemente uma filtragem em massa/carga.

Outra diferença entre os tipos de filtro de energia está no fato de que os que utilizam campos magnéticos demoram vários segundos por espectro para retornar os campos elétricos ao estado inicial devido a histerese dos eletromagnetos. Já a maioria dos filtros baseados em campos elétricos levam 1 segundo por espectro e portanto são mais utilizados para análises de descargas em compostos orgânicos. Por exemplo, em descargas DC, a taxa de deposição dos filmes nos eletrodos é muito rápida, e portanto, acarreta uma rápida alteração nas condições da descarga, tais como, densidade/temperatura eletrônicas e no comprimento de blindagem de Debye (Chapman, 1980) gerada pelos eletrodos.

O processo de separação das massas (Smith & Kenneth, 1999) dos espectrômetros atuais é realizada através do filtro de massa quadrupolar, ou da armadilha iônica (variação do quadrupolo), ou do analisador de massa por tempo de voo ou através de filtros de massa por transformada de Fourier. Além da diferença no princípio de funcionamento de cada um, os filtros possuem resolução $\times$ sensibilidade diferentes e este último fator determina a escolha de um deles.

Dos filtros de massa atuais explicaremos em maiores detalhes os quadrupolos por ser o dispositivo presente no equipamento por nós utilizado. Normalmente distinguem massas (resolução) diferenciando de 1 uma (unidade de massa atômica, igual a 1 dalton) com uma sensibilidade típica de 10^7 partículas por segundo, para um tempo de permanência dos parâmetros que regulam a filtragem de uma determinada massa/carga de 100ms (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997). Portanto, servem perfeitamente para estudos sobre os processos de fragmentação e recombinação que ocorrem em uma descarga. Já os outros filtros possuem resolução bem maiores ($\Delta M \ll 1$) para a mesma sensibilidade que o filtro quadrupolar citado acima, portanto, seu uso é mais justificado, uma vez que são mais caros do que o filtro quadrupolar, para distinguir isômeros em um tempo menor do que em quadrupolos.

O procedimento adotado no filtro de massa quadrupolar para separar isômeros consiste em se efetuar a varredura em massa em uma determinada faixa de valores no qual está a espécie motivo do estudo. Durante essa etapa não é realizada nenhuma discriminação dos isômeros, portanto, posteriormente é feita a contagem de uma determinada espécie em função do potencial aplicado no filamento gerador de elétrons responsáveis pela ionização das espécies. Com

isso determina-se as contribuições dos diferentes isômeros em função dos diferentes valores de potenciais de ionização (ver maiores detalhes no item 3.1.2.2).

Esse procedimento leva mais tempo do que levantar apenas um único espectro no filtro por transformada de Fourier em que já estarão separados os isômeros.

Como o processo de ionização dentro do analisador não garante que 100% do fluxo das espécies entrando sejam ionizadas, o número absoluto de íons que chegam ao detetor é muito pequeno e, portanto, uma amplificação do sinal é necessária. Por exemplo, consideremos cerca de 10^{13} partículas de diferentes massa/carga entrando na região do ionizador. Uma grande quantidade dessas partículas entram nessa região, mas em tempos diferentes. Considerando uma eficiência de ionização típica de 1 em 10^3 moléculas, então, 10^{10} partículas deverão ser ionizadas supondo que a concentração da amostra é máxima. Muitos desses íons não serão detetados, uma vez que o filtro de massa permite a passagem de íons com uma determinada razão massa/carga por vez. Se a faixa levantada do espectro for de 0 a 300 uma, íons com uma determinada massa/carga passam pelo analisador de massa em $\frac{1}{300}$ do tempo total de levantamento do espectro. Isto leva a somente $10^{13} \times \frac{1}{10^3} \times \frac{1}{300} \approx 10^7$ a 10^8 partículas com uma determinada massa/carga que são contadas pelo detetor, ou seja, equivale dizer que somente 10^{-16} moles são detetados. Como os íons tem carga proporcional a $1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb, a corrente gerada é da ordem de 10^{-12} A.

O multiplicador de elétrons (Grill, 1994) (SEM, "secondary electrons multiplier") restaura essa baixa sensibilidade utilizando a característica de certas superfícies metálicas emitirem elétrons quando íons incidem sobre elas. Esta superfície é muito sensível a altas concentrações de íons, portanto é muito importante um cuidado especial com as pressões de operação dentro do analisador e da câmara para aumentar a vida útil do detetor. A superfície do detetor é mantida a um potencial negativo muito alto ($-1,2$ a -3 kV). Os elétrons ejetados (em média 2 por colisão), a medida que chegam no detetor de corrente eletrônica vêm um potencial cada vez menor até atingir o valor 0V. Os multiplicadores de elétrons pertencem a duas categorias: de dinodo contínuo (channeltron®) ou compostos por estágios de dinodos discretos.

Além dos multiplicadores de elétrons, existe o coletor copo de Faraday (Grill, 1994).

A escolha por um dos dois reside no limite de detecção e no tempo de resposta. Para o detetor copo de Faraday o limite de detecção está na ordem de 10^{-10} torr enquanto que o SEM está em 10^{-14} torr. O tempo de resposta do detetor copo de Faraday está na ordem de segundos e do detetor SEM está na faixa de microsegundos. A vantagem existente na escolha do detetor copo de Faraday está no fato de que a sensibilidade não diminui com o tempo. Os detetores SEM perdem em sensibilidade se mantivermos o mesmo potencial de trabalho por um longo período de tempo. Isto ocorre porque a superfície do SEM é muito sensível ao ar e a exposição aos vapores provenientes do óleo da bomba mecânica.

3.1.2. Espectrômetro de filtro de massa quadrupolar Hiden Analytical - EQP 300

Baseado no modelo *RSGP*, a formação do polímero não é consequência direta da ionização do monômero. As combinações posteriores a ionização produzirão espécies diferentes, portanto, para analisá-las é necessário estudar a fase gasosa e os filmes resultantes.

Na análise por espectroscopia de massa da fase gasosa (Drawing, 1995), o orifício de entrada do espectrômetro é colocado próximo ao plasma para identificação massa/carga das espécies e análise da energia. Quatro estágios formam a análise do fluxo de partículas que entram no espectrômetro:

- extração e colimação “ótica” das partículas;
- análise da energia;
- análise da massa;
- detecção dos íons.

Na figura 3.4 apresentamos um esquema geral do interior do espectrômetro de massa modelo EQP-300 da empresa Hiden Analytical.

Na figura 3.5 há um esquema elétrico e as legendas mantidas em inglês dizem respeito as variáveis de controle utilizadas pelo software “Mas-soft” (software de controle do espectrômetro de massa).

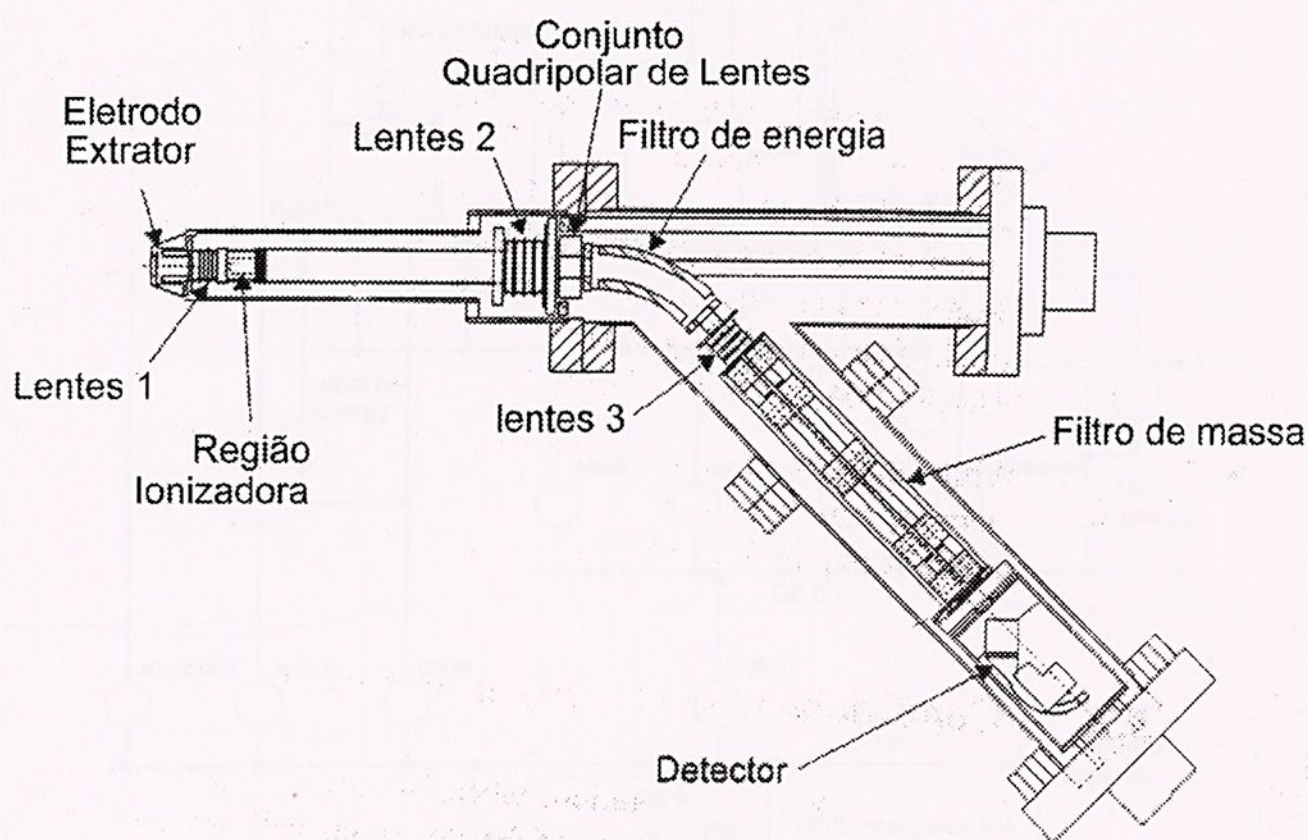


Figura 3.4: Esquema do espectrômetro de massa EQP-300TM da HIDEN Analytical (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997)

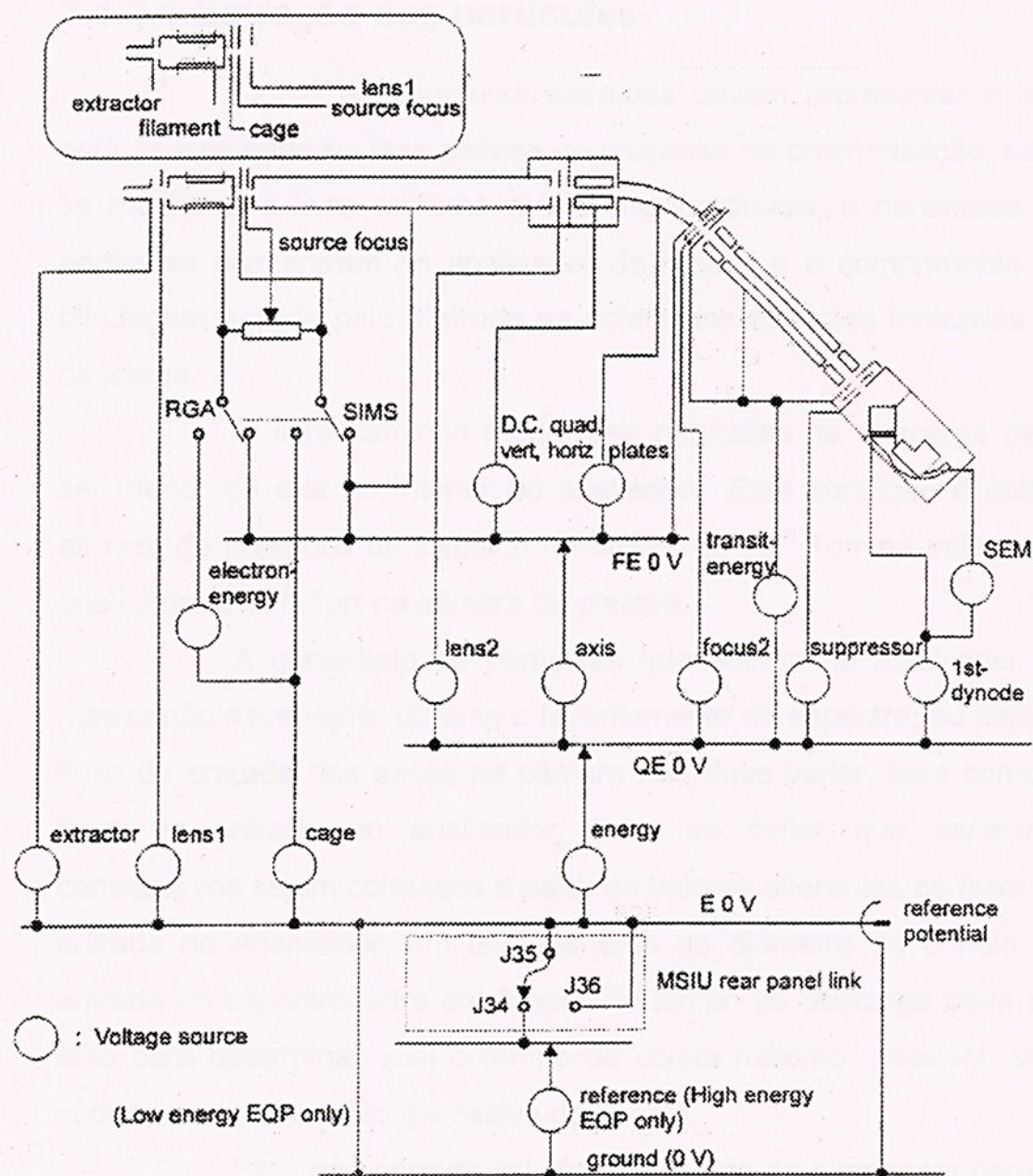


Figura 3.5: Esquema elétrico do espectrômetro de massa destacando o nome dado pelo "Mas-soft" para os potenciais aplicados (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997)

3.1.2.1.Extração das partículas

Como as partículas extraídas devem representar o que está acontecendo na fase gasosa do processo de polimerização, deve se monitorar o livre caminho médio das partículas, a densidade de partículas que entram no analisador de massa e o comprimento da blindagem gerada pelo eletrodo na coleta das espécies ionizadas da descarga.

O livre caminho médio das partículas na descarga deve ser menor do que no interior do analisador. Esta condição é obtida através de pressões de trabalho da ordem de 10^{-6} Torr no interior do analisador e 10^{-3} Torr na câmara de plasma.

A densidade de partículas que entram no analisador de massa não deve variar durante o levantamento do espectro, ou seja, o fluxo de entrada dos gases na câmara não deve variar, bem como o fluxo de entrada no analisador. Para se evitar que espectros consecutivos sejam coletados a partir de valores diferentes do fluxo de entrada no analisador, um levantamento do diâmetro do orifício de entrada do espectrômetro em função do tempo de descarga deve ser feito para determinar qual o tempo de coleta máximo, possível, sem ocorrer a contaminação excessiva do orifício.

Para não permitir colisões na região de blindagem gerada pelo eletrodo extrator com orifício de diâmetro D , o livre caminho médio dos íons na descarga deve ser muito menor do que o comprimento da blindagem gerada pelo eletrodo e também menor do que o diâmetro D , ou seja, a energia cinética das espécies deve ser proporcionalmente maior que o potencial flutuante gerado pelo eletrodo extrator.

Para se conseguir isto o software (MASSOFT, Instruction Manual, 1997) que controla o espectrômetro de massa, durante a auto-varredura, armazena a faixa de potenciais aplicados no eletrodo extrator, para os quais obteve maior contagem de partículas no gráfico “nº de partículas em função do potencial no eletrodo extrator” e os aplica durante a aquisição do espectro de massa, trabalhando o mais longo possível do potencial flutuante gerado pelo eletrodo extrator.

3.1.2.1.1.Extração de partículas neutras

O potencial aplicado no eletrodo extrator é zero de maneira que por difusão as partículas neutras saiam da zona de plasma para dentro do analisador (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997). Essa operação é chamada pelo software de RGA ("residual gas analyser")

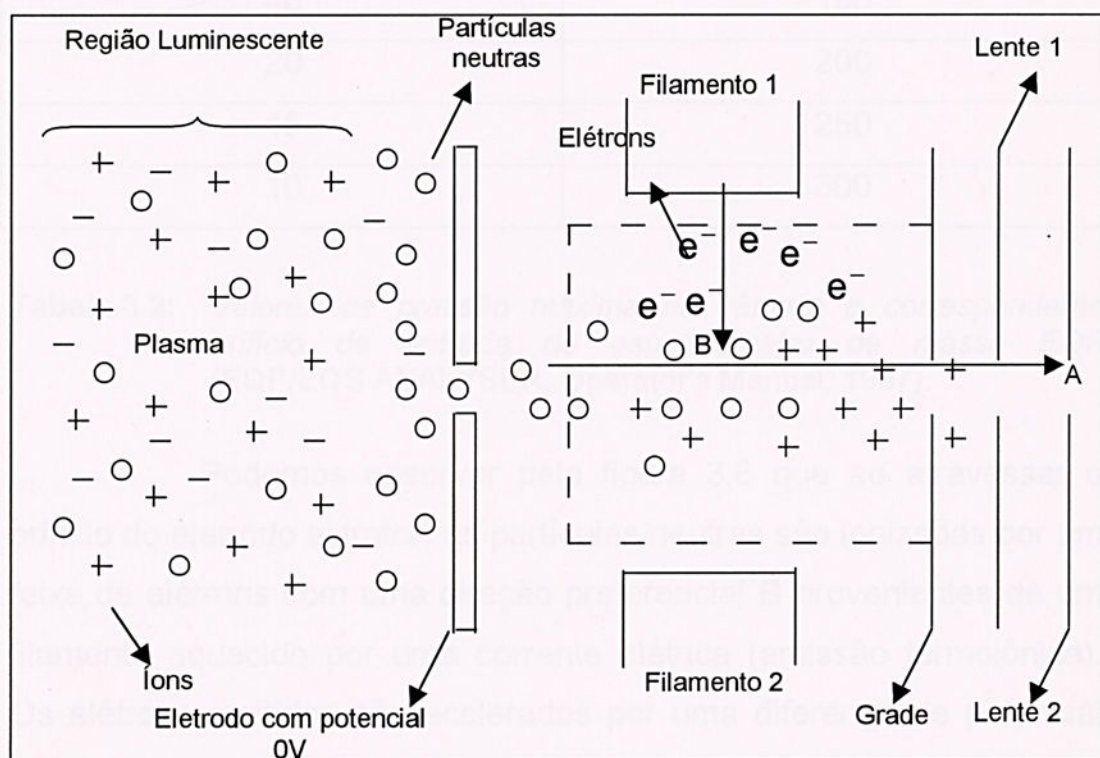


Figura 3.6: Desenho da região extratora do analisador quando o espectro de partículas neutras é coletado.

Para que o feixe de partículas neutras represente o que está acontecendo na descarga e o detetor do EQP não seja danificado por um grande fluxo de partículas, o livre caminho médio na descarga deve ser muito menor do que o diâmetro de entrada do analisador. O manual do equipamento (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997) recomenda que em função do diâmetro do orifício seja escolhido a pressão máxima de trabalho na câmara. Os valores da pressão máxima e do correspondente orifício de operação se encontram apresentados na tabela 3.2.

Pressão Máxima na Câmara (mTorr)	Diâmetro do Orifício (μm)
500	50
100	100
40	150
20	200
15	250
10	300

Tabela 3.2: Valores de pressão máxima na câmara e correspondente orifício de entrada do espectrômetro de massa EQP (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997).

Podemos observar pela figura 3.6 que ao atravessar o orifício do eletrodo extrator, as partículas neutras são ionizadas por um feixe de elétrons com uma direção preferencial **B** provenientes de um filamento aquecido por uma corrente elétrica (emissão termoiônica). Os elétrons emitidos são acelerados por uma diferença de potencial entre o filamento e a grade ("cage") para uma região do analisador onde ocorrerão os impactos eletrônicos, e consequentemente, as ionizações. O software chama essa região de "source cage".

Posteriormente os elétrons são coletados pela própria grade. A energia de pico do feixe de elétrons do EQP, vai de 4 a 150 eV.

O circuito que faz parte da fonte de ionização do EQP é esboçado na figura 3.7.

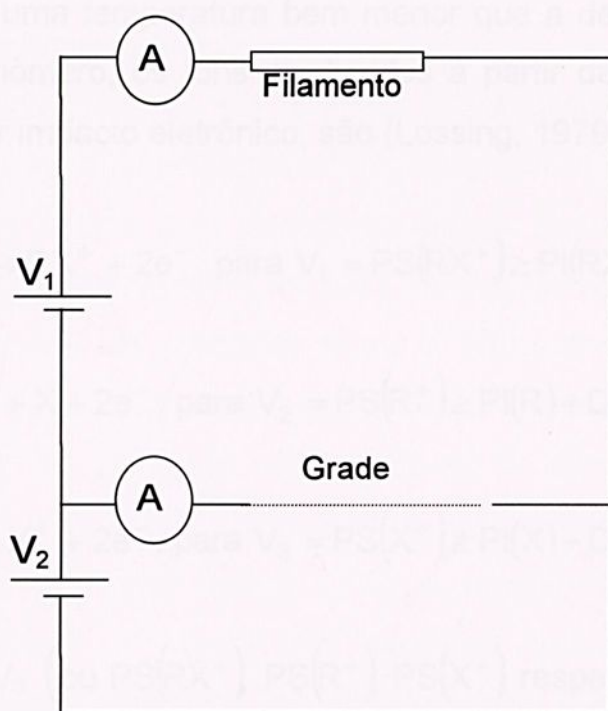


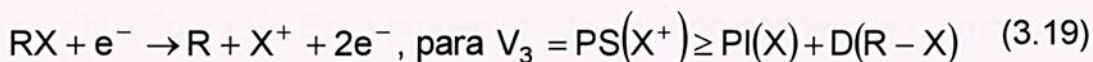
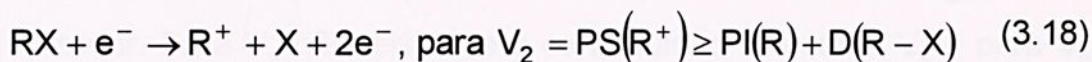
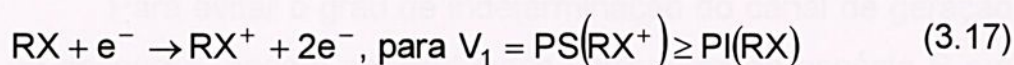
Figura 3.7 : Esquema elétrico do filamento emissor de elétrons da “source cage” (EQP/EQS ANALYSER, Operator’s Manual, 1997)

O potencial V_1 determina a energia do feixe de elétrons em relação ao potencial V_2 . O valor V_2 determina a corrente de emissão. O software chama esses dois potenciais de “electron-energy” e “cage”, respectivamente. A determinação da corrente no filamento é importante para determinar o aquecimento a que o filamento está submetido.

Não se deve alterar o valor do potencial V_1 (“electron-energy”) armazenado pelo software Mas-soft durante a auto-varredura abaixo de 12 eV, pois a corrente que passa pelo filamento cresce

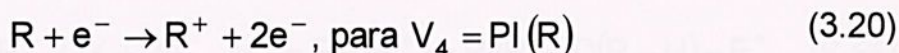
abruptamente até romper o filamento devido ao aquecimento excessivo.

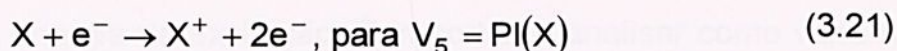
As partículas neutras são analisadas por meio da sua ionização através de um feixe de elétrons. Portanto, quando a operação de coleta de espectros é feita com a fase gasosa da região de ionização a uma temperatura bem menor que a de decomposição térmica do monômero, os íons produzidos a partir de uma molécula genérica RX por impacto eletrônico, são (Lossing, 1979):



onde V_1 , V_2 e V_3 (ou $PS(RX^+)$, $PS(R^+)$, $PS(X^+)$, respectivamente) são os potenciais de surgimento — a literatura chama de “appearance potential” — para a formação das espécies iônicas RX^+ , R^+ e X^+ , respectivamente; $D(R - X)$ é a energia necessária para ocorrer a dissociação da molécula RX; e PI é o potencial de ionização das espécies citadas.

Com a fase gasosa da região de ionização do analisador a uma temperatura que ocorra a decomposição térmica das moléculas RX em radicais ou átomos R e X, podem ocorrer dois processos:

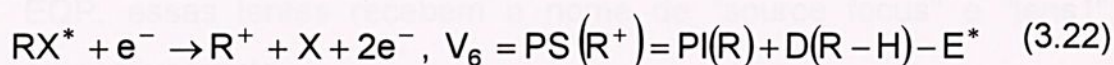




O potencial de surgimento V_4 para a formação dos íons R^+ é menor do que V_2 por um fator de $D(R - X)$, portanto, em uma fase gasosa a uma temperatura próxima da decomposição térmica do monômero a contagem de partículas neutras R da câmara através do seu impacto com elétrons de energia proporcional a V_2 terá a contribuição de íons R^+ produzidos pelos potenciais V_2 e V_4 .

Para evitar o grau de indeterminação do canal de geração de R na descarga, podem ser efetuadas varreduras da espécie R em função da diferença de potencial entre o filamento e a grade do ionizador. Para V_4 não teríamos a contribuição do canal V_2 e para V_4 temos as duas contribuições. Efetuando-se a diferença temos a contribuição de V_2 . Esse procedimento é válido desde que no modo de operação “+ions-sims” (ver item 3.1.2.4) do espectrômetro da Hiden não fosse detectado R^+ . Caso isso ocorra é necessário operar o espectrômetro com o filamento nas condições em que a temperatura fosse bem menor do que a necessária para a decomposição térmica de RX proveniente da descarga.

Além disso, quando a fase gasosa da região ionizadora está a uma temperatura que permita a decomposição térmica de moléculas, algumas delas podem ser excitadas e através do impacto com elétrons gerados por um potencial menor que V_2 aumentam a contagem da linha R^+ no gráfico n^0 de partículas em função da massa atômica, ou seja:



onde E^* é a energia de excitação. É importante analisar como varia a população R para diferentes valores de potenciais aplicados entre a grade e o filamento aquecido (o software chama esse potencial de "electron-energy"). A linha da espécie R no gráfico "número de partículas versus massa atômica" apresenta a contagem total de todos os canais geradores dessa espécie (excitadas e não excitadas). Dessa maneira pode-se separar na linha de R os dois canais geradores a partir do potencial de surgimento, uma vez que o canal excitado apresentará um potencial menor que o outro. O método se encontra ilustrado na figura 3.8.

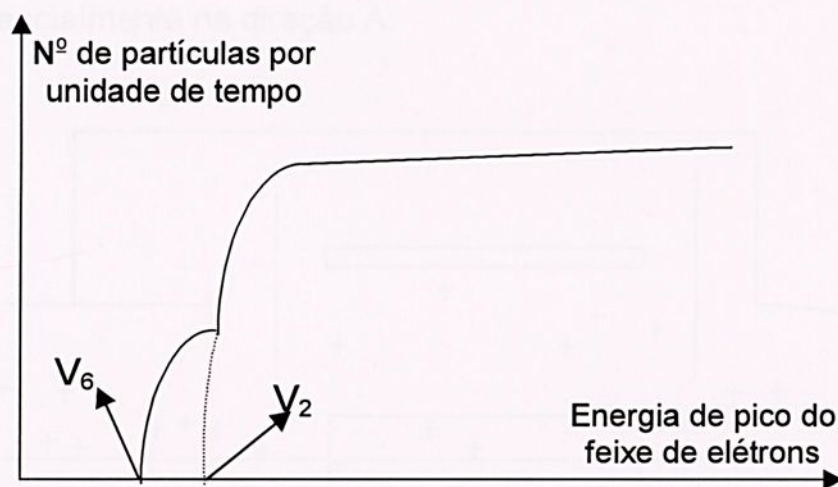


Figura 3.8: Esboço da curva de eficiência de ionização de uma linha do espectro com dois canais geradores.

Os íons produzidos na região ionizadora ou na descarga são focalizados, através da aplicação de campos elétricos, na direção preferencial **A** pelo conjunto de lentes 1 e 2 (observe na figura 3.9). No EQP, essas lentes recebem o nome de "source focus" e "lens1", respectivamente.

Após a colimação pelas lentes eletrostáticas chamadas pelo software de "lens1" e "source focus", os íons são colimados novamente por outras lentes eletrostáticas 3, 4 e 5 chamadas pelo software de "lens2", "Vert"/"Horiz" e "DC quad", respectivamente. Apresentamos na figura 3.9 a geometria dessa região e omitimos intencionalmente um barramento da lente 4 para que pudesse ser visto a trajetória dos íons. "Lens 2" tem por objetivo focalizar o feixe. "Vert" e "Horiz" centralizam o mesmo através da aplicação de um potencial quadrupolar. Finalmente "D.C. quad" serve para corrigir o astigmatismo da lente quadrupolar. Após percorrer a região onde se encontram as lentes focalizadoras o íon adentra o filtro de energia preferencialmente na direção A.

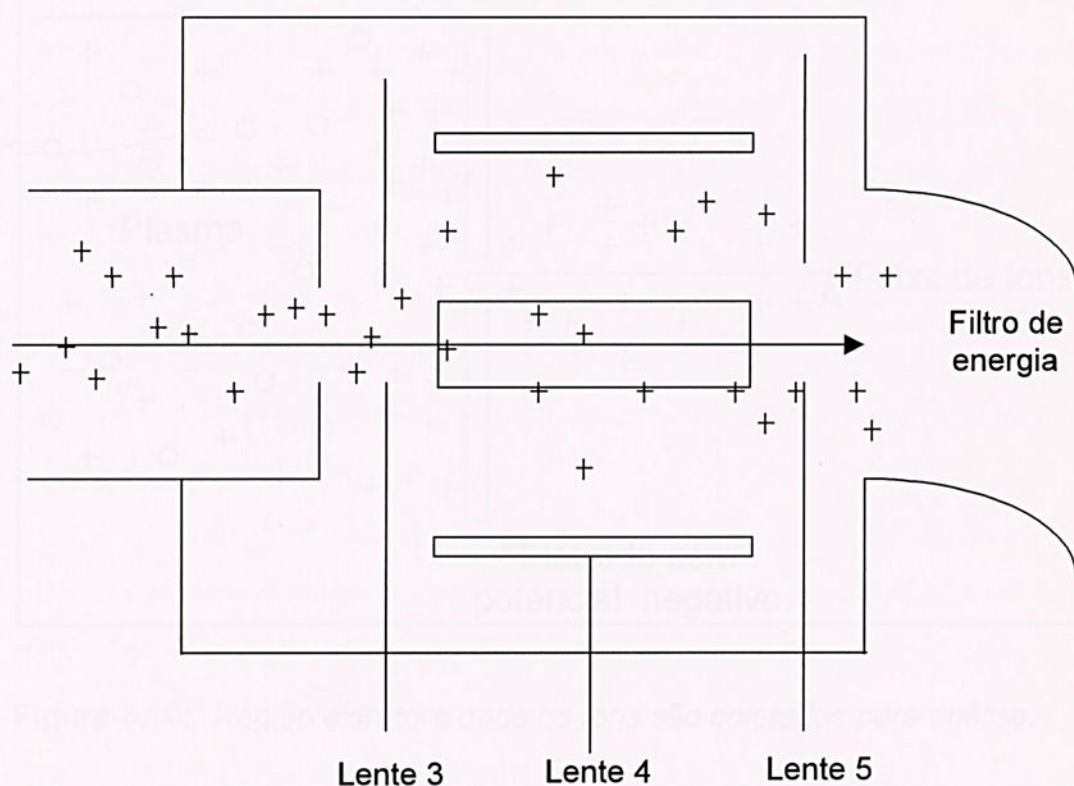


Figura 3.9:. Esquema da entrada do filtro de energia

3.1.2.1.2.Extração dos íons

Os íons são coletados do plasma através da aplicação de um campo elétrico gerado pelo eletrodo extrator na direção perpendicular a superfície do mesmo (ver figura 3.10) (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997). A distribuição de energia das partículas ionizadas provenientes do plasma não é alterada pela aplicação do campo elétrico pelo eletrodo se o diâmetro D do orifício do eletrodo e o comprimento de blindagem de Debye forem bem maiores do que o livre caminho médio das espécies na descarga, mas terá a distribuição apenas deslocada devido ao campo elétrico.

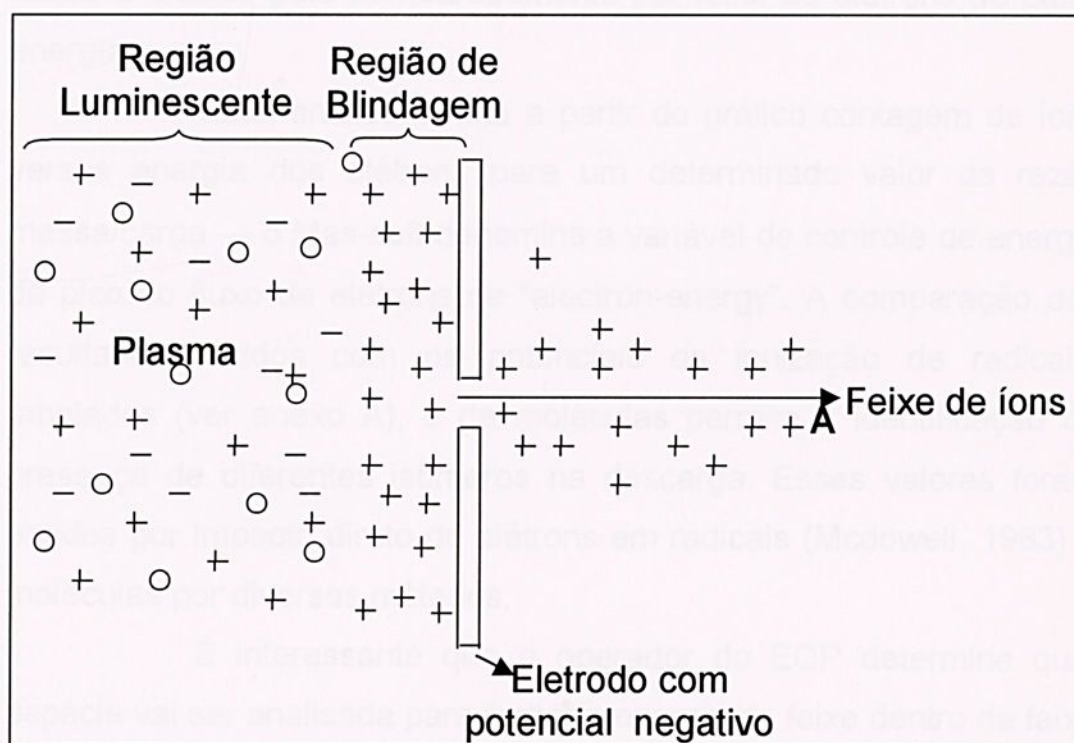


Figura 3.10: Região extratora onde os íons são coletados para análise.

O software utilizado no EQP-300TM denomina essa operação de “+íon-sims” para íons positivos e “-íon-sims” para íons negativos.

3.1.2.2. Análise de partículas de mesma razão massa/carga utilizando-se elétrons de baixa energia: Separação de isômeros e Energias de dissociação

3.1.2.2.1. Introdução

Para determinar a origem e, portanto, separar os isômeros no gráfico contagem de partículas em função da massa atômica para espécies neutras provenientes da descarga, o espectrômetro da Hiden utiliza a análise pelo bombardeamento por feixe de elétrons de baixa energia.

Essa análise é feita a partir do gráfico contagem de íons versus energia dos elétrons para um determinado valor da razão massa/carga — o Mas-soft denomina a variável de controle de energia de pico do fluxo de elétrons de “electron-energy”. A comparação dos resultados obtidos com os potenciais de ionização de radicais, tabelados (ver anexo A), e de moléculas permite a identificação da presença de diferentes isômeros na descarga. Esses valores foram obtidos por impacto direto de elétrons em radicais (Mcdowell, 1963) e moléculas por diversos métodos.

É interessante que o operador do EQP determine qual espécie vai ser analisada para limitar a energia do feixe dentro da faixa que permita somente ionizações de primeira ordem, evitando processos de fragmentação no interior do analisador. A energia de ligação da maioria das espécies orgânicas está na faixa de 10 a 20 eV.

Por exemplo, a espécie CO proveniente da descarga deve ser ionizada pelo feixe para que o produto da interação $\text{CO} + e^-$ seja

contado pelo detetor. Na tabela 3.3 há um resumo das reações que ocorrem para a espécie CO em um analisador (Grivet, 1972):

$\text{CO} + \text{e}^- \rightarrow$	$\text{CO}^+ + 2\text{e}^-$	i
	$\text{CO}^{++} + 3\text{e}^-$	ii
	$\text{C} + \text{O} + \text{e}^-$	iii
	$\text{C}^+ + \text{O} + 2\text{e}^-$	iv
	$\text{C} + \text{O}^+ + 2\text{e}^-$	v
	$\text{C} + \text{O}^-$	vi

Tabela 3.3 : *Reações que ocorrem devido ao impacto eletrônico no CO de um feixe com energia da ordem de 100 eV*

De acordo com a literatura, o esboço da curva de eficiência de ionização resultante dos processos descritos na tabela 3.3 é apresentada na figura 3.11:

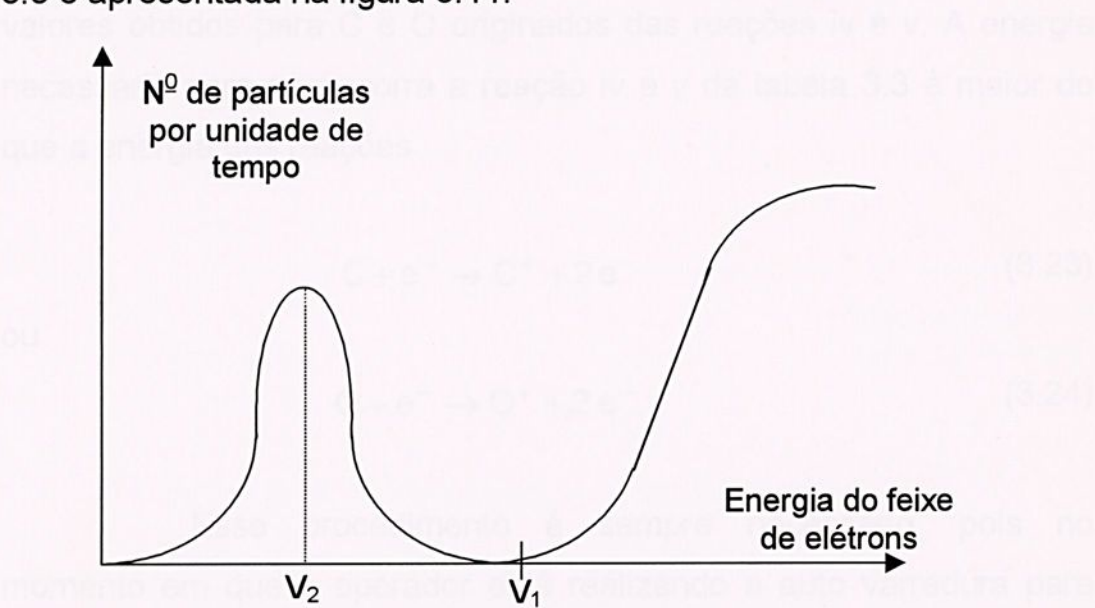


Figura 3.11: *Esboço da curva de eficiência de ionização para os processos descritos na tabela 3.3.*

Os pontos V_1 e V_2 , destacados na figura 3.11, fornecem respectivamente os potenciais de surgimento para as reações vi e i e corresponde a diferença de potencial entre o filamento e grade que determinará a energia de translação dos elétrons do ionizador. Para o potencial V_2 o elétron produzido pelo filamento não têm a capacidade de transferir energia para as partículas pesadas. Portanto, ele só pode ser capturado.

Acima de V_1 os outros processos ocorrem alterando as contagens no gráfico “nº de partículas versus massa atômica”, para as espécies de massa 12 e 8 uma e levando o operador a conclusão errônea sobre as concentrações na fase gasosa dessas espécies. Desta feita, para que se obtenha os valores absolutos, por exemplo, da espécie CO é imprescindível que o operador, sempre que levantar os espectros de massa (nº de partículas em função da massa atômica), realize também o levantamento das curvas de eficiência de ionização de C e O e acrescente nas contagens da espécie CO os valores obtidos para C e O originados das reações iv e v. A energia necessária para que ocorra a reação iv e v da tabela 3.3 é maior do que a energia das reações



ou



Esse procedimento é sempre necessário, pois no momento em que o operador está realizando a auto varredura para uma determinada espécie o Mas-soft armazena o valor da energia do feixe de elétrons para o qual teve maiores contagens. Assim o valor

armazenado pelo software é aquele em que ocorrem todas as reações descritas na tabela 3.3.

Esse método de análise também é utilizado para separar isômeros de espécies ionizadas provenientes da descarga uma vez que a energia do feixe de elétrons é suficiente para permitir ionizações de segunda e terceira ordens.

3.1.2.2.2. Potencial de surgimento e de ionização

As curvas “contagem de partículas em função da energia dos elétrons” (curvas de eficiência de ionização) fornecem dois valores importantes para determinar as reações na fase gasosa: potencial de surgimento (PS) e de ionização (PI) (Knewstubb, 1969).

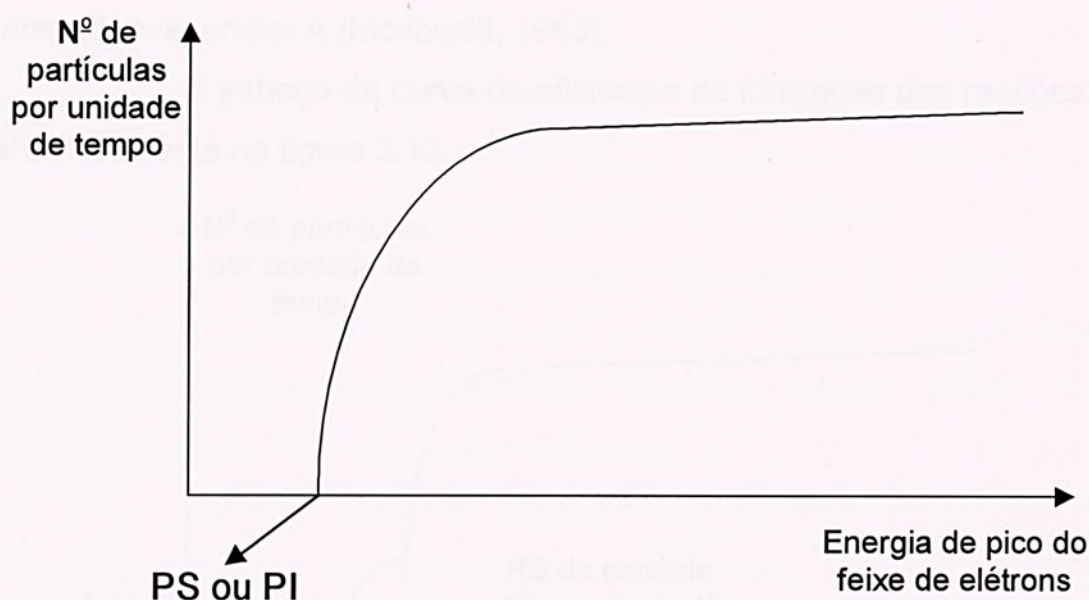


Figura 3.12: Esboço da curva de eficiência de ionização

No caso da análise de espécies neutras (chamada pelo Mas-soft de modo “RGA”) provenientes da descarga para determinar se o potencial lido no gráfico de uma espécie de determinada massa

atômica é PS ou PI é necessário determinar se essa espécie, por exemplo A^+ , é o produto de uma das reações que ocorrem dentro do analisador:



ou



onde A e AY são espécies originadas no plasma; A^+ é o íon originado dentro do analisador devido ao impacto eletrônico e e^- é a representação do elétron.

O valor de potencial da primeira reação é chamado de PS e o da segunda é chamado de PI. Alguns valores de PI estão tabelados no anexo A (Mcdowell, 1963).

O esboço da curva de eficiência de ionização das reações anteriores está na figura 3.13.

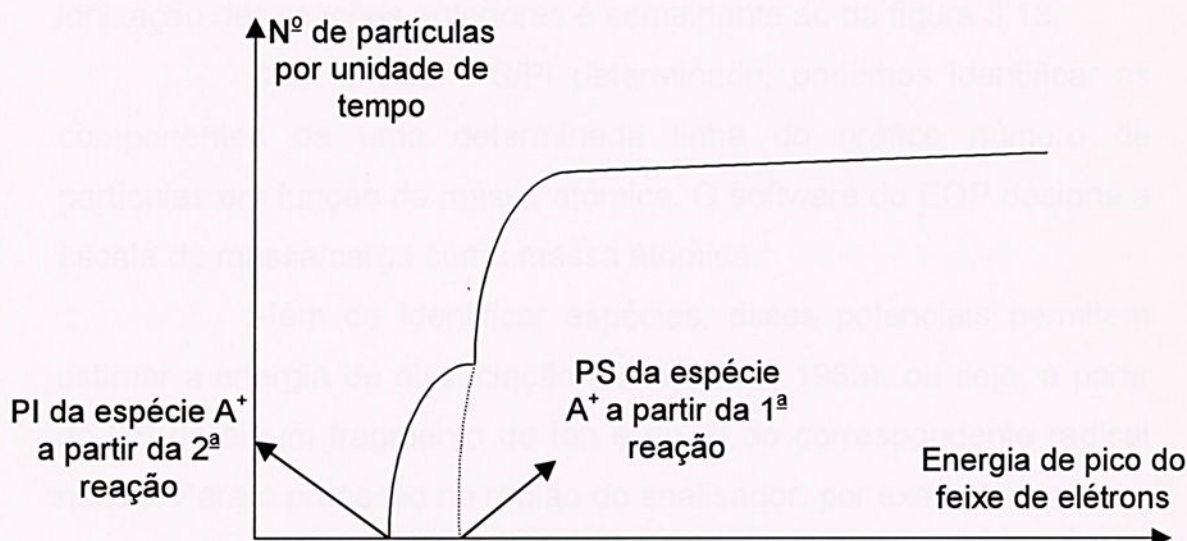
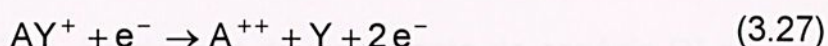


Figura 3.13: Esboço da curva de eficiência de ionização quando há dois canais gerando a linha A^+ no gráfico contagem versus massa atômica.

No caso da análise das espécies positivamente ionizadas no plasma (chamada pelo software de modo "+ íons-sims"), para determinar se o potencial lido na curva de eficiência de ionização de uma espécie de determinada massa atômica é PS ou PI é necessário arbitrar se essa espécie, por exemplo A^{++} , é o produto de uma das reações que ocorrem dentro do analisador:



onde A^{+} e AY^{+} são espécies originadas no plasma; A^{++} é o íon originado dentro do analisador devido ao impacto eletrônico e e^{-} é a representação do elétron.

O valor de potencial da primeira reação é chamado de PS e o da segunda é chamado de PI. O esboço da curva de eficiência de ionização das reações anteriores é semelhante ao da figura 3.13.

Com o valor PS/PI determinado, podemos identificar as componentes de uma determinada linha do gráfico número de partículas em função da massa atômica. O software do EQP designa a escala de massa/carga como massa atômica.

Além de identificar espécies, esses potenciais permitem estimar a energia de dissociação (Knewstubb, 1969), ou seja, a partir do PS de algum fragmento de íon e do PI do correspondente radical neutro. Para o processo na região do analisador, por exemplo:



temos,

$$D(R - X) = PS(R^+)_{RX} - PI(R) - E_c - E_{ex} \quad (3.30)$$

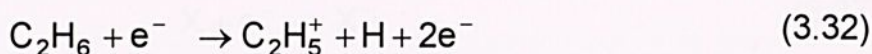
onde D representa a energia de dissociação da espécie RX com uma ligação representada pelo traço ligando R e X , i. e., —; E_c a energia cinética da partícula R^+ ; e E_{ex} a energia de excitação. Considerando que $E_{ex} = 0$ e que $E_c \approx 0$, se comparados aos potenciais de ionização ou de surgimento; $PI(R)$ é o potencial de ionização da espécie R ; $PS(R^+)_{RX}$ é potencial de surgimento da espécie R^+ a partir da dissociação de RX proveniente da descarga.

A energia de dissociação para que um radical surja na fase gasosa também pode ser determinado através da diferença entre os dois PS de um mesmo íon originado de dois diferentes reagentes, e dos calores de formação dos compostos estáveis na fase gasosa. Então,

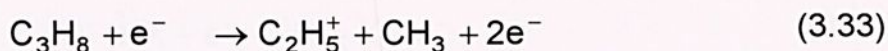
$$PS(R^+)_{RX} = \Delta H_f(R^+) + \Delta H_f(X) - \Delta H_f(RX) \quad (3.31)$$

onde $PS(R^+)_{RX}$ é o potencial necessário para formar o radical iônico R^+ de RX , o termo $\Delta H_f(R^+) + \Delta H_f(X)$ indica o calor de formação do composto estável R^+ e X caso o composto não possua a energia $\Delta H_f(RX)$.

De acordo com a literatura, por exemplo



$$PS(C_2H_5^+)_{C_2H_6} = 15,2 \text{ eV}$$



$$\text{PS}(\text{C}_2\text{H}_5^+)_{\text{C}_3\text{H}_8} = 14,5 \text{ eV}$$

Utilizando a equação que relaciona PS com os calores de formação de compostos estáveis junto com

$$D(\text{CH}_3 - \text{H}) = \Delta H_f(\text{CH}_3) + \Delta H_f(\text{H}) - \Delta H_f(\text{CH}_4) \quad (3.34)$$

chegamos a

$$\begin{aligned} D(\text{CH}_3 - \text{H}) = & \text{PS}(\text{C}_2\text{H}_5^+)_{\text{C}_3\text{H}_8} - \text{PS}(\text{C}_2\text{H}_5^+)_{\text{C}_2\text{H}_6} - \Delta H_f(\text{CH}_4) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_6) \\ & + \Delta H_f(\text{C}_3\text{H}_8) + 2\Delta H_f(\text{H}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

ou seja,

$$D(\text{CH}_3 - \text{H}) = (4,4 \pm 0,2) \text{ eV} \quad (3.36)$$

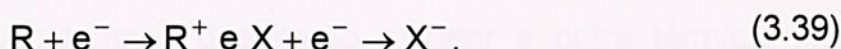
Além de estimar a energia de dissociação e $\Delta H_f(\text{R}^+)$, o PS e PI permitem determinar a origem das espécies na descarga através da comparação das energias necessárias entre as reações possíveis para o surgimento de uma determinada espécie na fase gasosa da descarga. Por exemplo, espécies ionizadas negativamente por impacto eletrônico presentes na descarga



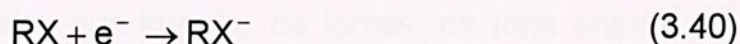
podem ser produzidos de duas formas distintas. A primeira forma é através de uma sequência de reações para a formação do par de íons. Primeiro, haveria a dissociação da espécie RX, ou seja,



Posteriormente ocorreria a ionização de R por impacto eletrônico e a captura de um elétron por X



O outro processo envolve a captura do elétron pela molécula, ou seja,



e posterior dissociação, ou seja,



onde o primeiro processo demanda mais energia para ocorrer devido exigir energia para a dissociação entre R e X, ionização de R e a captura de um elétron por X.

Estabelecido teoricamente o potencial, através dos calores de formação, para que apareça a espécie X^- a partir das reações descritas anteriormente, basta comparar esse resultado com o potencial da espécie X^- obtido experimentalmente na curva de eficiência de ionização. A maior proximidade entre o valor teórico e o experimental do potencial da espécie X^- determinará qual reação é a mais provável de estar ocorrendo na descarga.

3.1.2.3. Análise de energia

Ao entrarem no analisador os íons provenientes da descarga adquirem uma energia de translação E_i do centro de massa com duas componentes: uma proporcional a diferença de potencial aplicada entre o plasma e o eletrodo extrator e outra térmica. As espécies neutras provenientes do plasma entram na região de ionização com energia de translação E_i do centro de massa com uma componente proporcional a sua temperatura na câmara.

Após a focalização por lentes eletrostáticas e a correção da trajetória pelo conjunto quadrupolar de lentes, os íons entram no filtro de energia e sofrem a ação de um campo elétrico aplicado no sentido radial (Smith, 1999; Drawing, 1995; O'Hanlon, 1989; Lossing, 1979 e Knewstubb, 1979). Esse campo, com valor fixo durante a determinação da contagem de uma determinada massa/carga, faz com que os íons passem a ter trajetórias circulares e somente aqueles com uma determinada massa/carga podem atravessá-lo. Na figura 3.2 se encontra apresentada a geometria mencionada acima. Após a mesma, se encontra apresentado o tratamento teórico.

A faixa de variação do valor de $|\vec{E}|$ aplicado no filtro de energia é armazenada pelo software Massoft na variável "plates" (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997). A partir dela se determina "axis", sendo a relação entre os valores, dada pelo fabricante, $6 \times \text{"plates"} = \text{"axis"}$. A provável razão de se utilizar duas variáveis aparentemente para uma mesma função reside na lógica do programa do Mas-soft à qual não temos acesso.

Para se determinar esses valores, o usuário do EQP deve realizar o "Auto-Tunning" (operação realizada pelo software Mas-soft

para sintonizar as lentes, o filtro de energia e de massa, do analisador, para se obter um sinal máximo para uma determinada massa/carga).

A partir de "axis" é determinado "energy". Essa última variável é proporcional a energia de translação com que as espécies neutras ou ionizadas entram na região de ionização. Portanto, o software subtrai de "plates" as componentes que não correspondem a energia térmica na câmara onde está sendo feita a descarga.

3.1.2.4. Analisador de massa

Ao sair da região do filtro de energia, o íon sofre uma desaceleração, gradativa, provocada por uma lente eletrostática 5 (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997). A geometria dessa região está representada na figura 3.14.

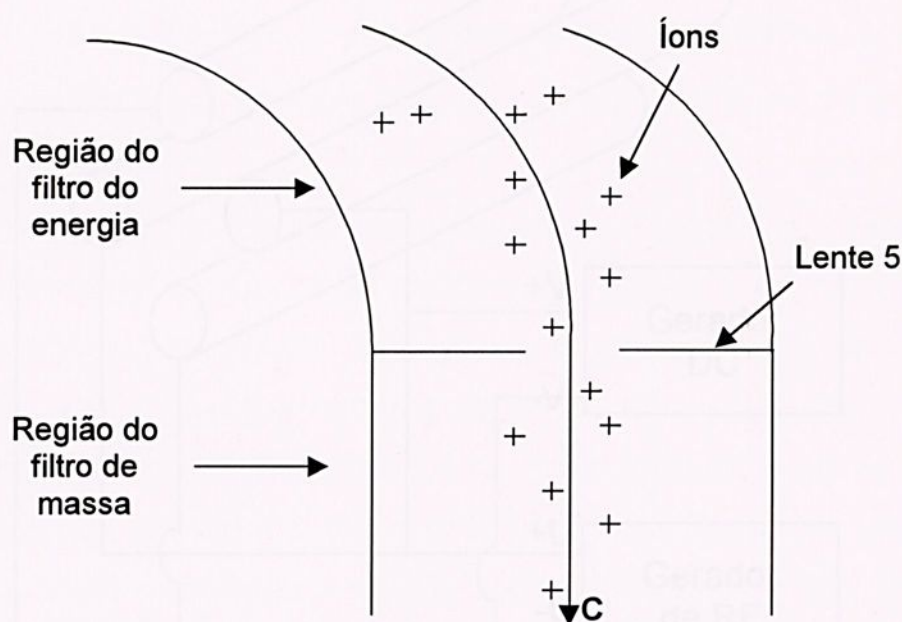


Figura 3.14: Geometria da região de entrada do filtro de massa do EQP.

O potencial aplicado nessa lente, para espécies ionizadas oriundas do plasma, é igual a componente devido ao potencial aplicado no eletrodo extrator e tem por objetivo desacelerar as espécies até o valor correspondente a componente térmica. Para as espécies neutras vindas da descarga, não é aplicado nenhum potencial. Desta maneira o espectrômetro de massa fornece a distribuição de energia térmica das espécies no plasma.

O software chama a lente de desaceleração de "focus2", cujo potencial é dado em relação a "energy".

Após atravessar essa lente, as espécies a serem analisadas entram no filtro de massa quadrupolar. Ele consiste de quatro barramentos de metal dispostos simetricamente em relação ao eixo que passa pelo centro do arranjo (Smith & Kenneth, 1999), representado na figura 3.15.

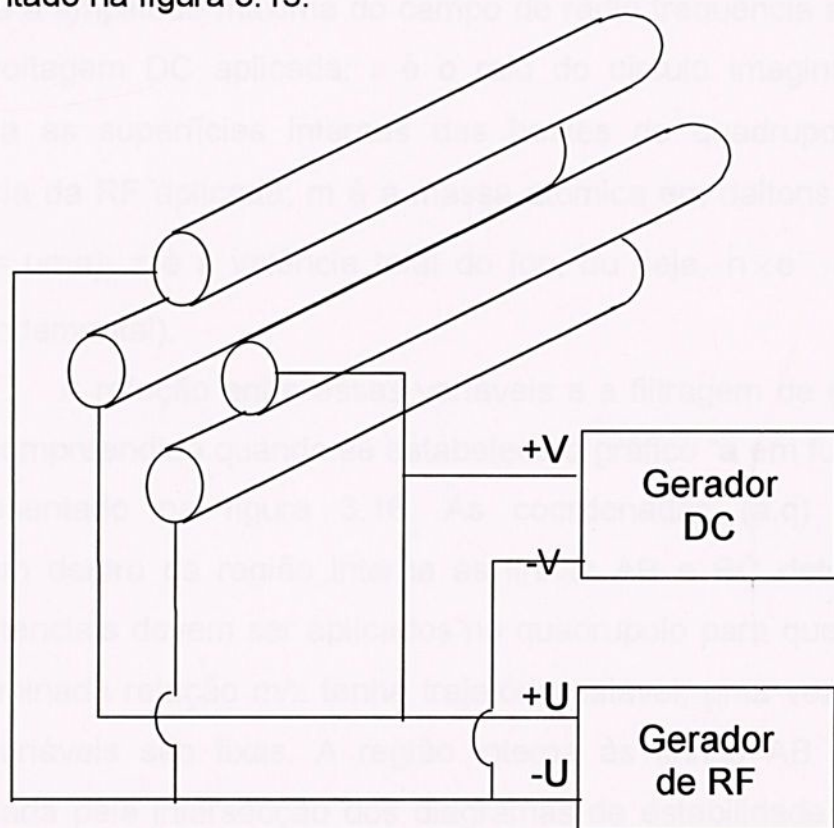


Figura 3.15: Esquema do filtro de massa quadrupolar (Smith & Kenneth, 1999).

Os barramentos opostos recebem simultaneamente potenciais $+V$ ($-V$) e $+U$ ($-U$). O potencial de RF varia senoidalmente com um valor de pico de amplitude U e frequência ω .

A equação de movimento dos íons sob a ação de um filtro de massa quadrupolar é deduzida no anexo B. Esta dedução leva em conta duas variáveis adimensionais, a e q :

$$a = \frac{8zU}{mr^2\omega^2} \quad (3.42)$$

$$q = \frac{4zV}{mr^2\omega} \quad (3.43)$$

onde U é a amplitude máxima do campo de rádio frequência aplicada; V é a voltagem DC aplicada; r é o raio do círculo imaginário que tangencia as superfícies internas das hastes do quadrupolo; ω é frequência da RF aplicada; m é a massa atômica em daltons ou uma (dalton = uma); z é a valência total do íon, ou seja, $n \times e^-$ (e^- é a carga fundamental).

A relação entre essas variáveis e a filtragem de massa é melhor compreendida quando se estabelece o gráfico “ a em função de q ”, apresentado na figura 3.16. As coordenadas (a, q) que se encontram dentro da região interna às linhas AB e BC determinam quais potenciais devem ser aplicados no quadrupolo para que um íon de determinada relação m/z tenha trajetória estável, uma vez que as outras variáveis são fixas. A região interna às linhas AB e BC é determinada pela intersecção dos diagramas de estabilidade para os planos $x-z$ e $y-z$ (linhas AB e BC, respectivamente). Na elaboração dos dispositivos com filtro quadrupolar de massa opta-se normalmente por

essa região, próxima da origem, que corresponde a valores de potenciais U e V menores, acarretando a utilização de fontes de menor custo.

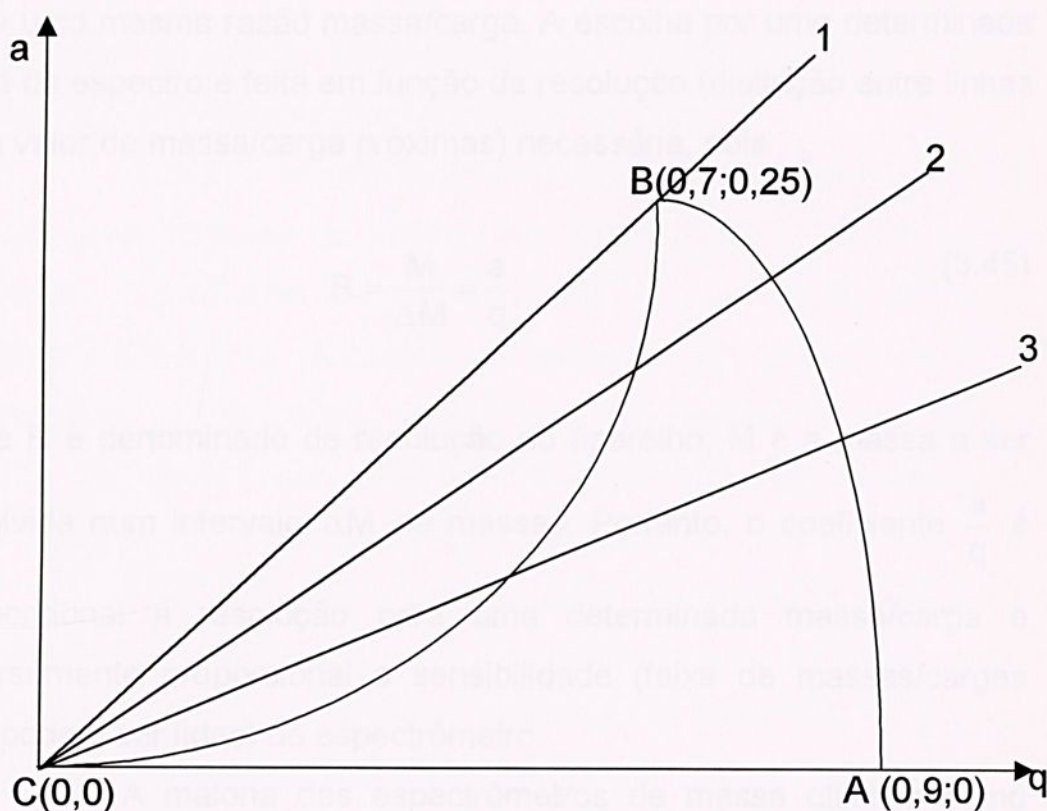


Figura 3.16: Esboço da curva $a \times q$ para o filtro quadrupolar de massa.

As linhas assinaladas por 1, 2 e 3 são chamadas de linhas de espectro. Todas essas linhas passam pela origem e tem coeficiente angular igual a $\frac{a}{q}$. Isto é instrumentalmente obtido pela escolha da

razão $\frac{2U}{V}$, uma vez que:

$$\frac{a}{q} = \frac{\frac{8U}{mr^2\omega^2}}{\frac{4V}{mr^2\omega^2}} = \frac{2U}{V} \quad (3.44)$$

para uma mesma razão massa/carga. A escolha por uma determinada linha de espectro é feita em função da resolução (distinção entre linhas com valor de massa/carga próximas) necessária, pois

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{a}{q}, \quad (3.45)$$

onde R é denominado de resolução do aparelho; M é a massa a ser resolvida num intervalo ΔM de massas. Portanto, o coeficiente $\frac{a}{q}$ é proporcional a resolução para uma determinada massa/carga e inversamente proporcional a sensibilidade (faixa de massas/cargas que podem ser lidas) do espectrômetro.

A maioria dos espectrômetros de massa utilizam como unidade de resolução $\Delta M \approx 1$ dalton. É bom destacar que essa unidade é prática, porém errada do ponto de vista da definição de resolução.

Experimentalmente, os analisadores de massa fazem a determinação do espectro fixando U e variando V ou vice-versa, com o objetivo de facilitar o controle por parte de um software. Assim pode se acompanhar íons específicos com uma razão massa/carga, ou seja, pode se realizar o processo de monitoramento seletivo de íons (Smith & Kenneth, 1999).

O processo de monitoramento seletivo possui a vantagem de aumentar a sensibilidade do analisador por meio de manter fixos os

parâmetros que controlam o filtro de massa por um determinado tempo para uma determinada razão massa/carga. O EQP chama o tempo em que os parâmetros são mantidos fixos de "dwell time" (EQP/EQS ANALYSER, Operator's Manual, 1997) e corresponde a um valor de 12 ms quando a pressão no analisador é da ordem de 10^{-7} Torr e o multiplicador de elétrons SEM ("secondary electrons multiplier") envia as leituras para o computador no modo analógico.

Porém a sensibilidade do analisador de massa pode ser afetada pela utilização do mesmo em descargas envolvendo gases orgânicos. A deposição nas partes internas da região de ionização do analisador alteram os processos de ionização das espécies neutras provenientes da descarga. Além disso, há deposição nas partes internas da câmara que afetam as características da descarga e, conseqüentemente, da amostra a ser analisada.

Para determinar quando deve ser limpo a câmara, o operador deve acompanhar, antes do levantamento do espectro de massa, através de uma sonda de Langmuir, as condições do plasma (temperatura e densidade eletrônicas) em função do tempo e determinar quando elas se alteram demasiadamente.

Além disso, a deposição no orifício do eletrodo extrator altera o fluxo de entrada no analisador. No caso das partes internas do analisador e do orifício do extrator, o operador deve sempre comparar um espectro de massa de uma descarga em argônio antes e depois de uma série de medidas com o analisador de massa. Quando a contagem estiver muito alterada faz-se necessário a limpeza.

A limpeza da câmara é feita com solventes (álcool isopropílico e depois éter de petróleo) utilizando luvas cirúrgicas para evitar a contaminação pelo suor e gordura da pele.

A sensibilidade do analisador é aumentada também através do uso contínuo do ajuste ("tunning") dos parâmetros que



controlam o analisador: potencial nas lentes eletrostáticas, no filtro de energia, no filtro de massa e no eletrodo extrator para cada uma das espécies estudadas para um mesmo conjunto de parâmetros operacionais do plasma (pressão da câmara, potência aplicada nos eletrodos e fluxo de entrada do monômero na câmara). E também, para uma mesma espécie quando parâmetros operacionais diferentes são aplicados na mesma câmara de deposição.

A utilização contínua do ajuste dos potenciais aplicados no analisador é necessário, por exemplo, no caso de uma mesma espécie em uma descarga sob parâmetros operacionais diferentes devido a diferenças na distribuição térmica.

Assim sendo, se utilizarmos o mesmo ajuste no filtro de energia estaríamos lendo a contagem total apenas no primeiro levantamento do espectro no qual foi realizado o ajuste, posteriormente todas as outras contagens estariam sendo feitas sob uma fração da espécie.

A resolução e a sensibilidade do analisador de massa não se resume às aplicações de potenciais no aparelho, mas também a comunicação existente entre o computador e o analisador.

Isto porque o sinal digital de entrada proveniente do computador que controla a fonte de RF e DC do quadrupolo deve ser convertido em analógico; e o sinal de saída resultante das fontes e do multiplicador de elétrons devem ser transformados em sinais digitais para serem interpretados pelo computador (Smith & Kenneth, 1999).

A figura 3.17 apresenta um diagrama em blocos das operações de comunicação entre o computador e o espectrômetro de massa.

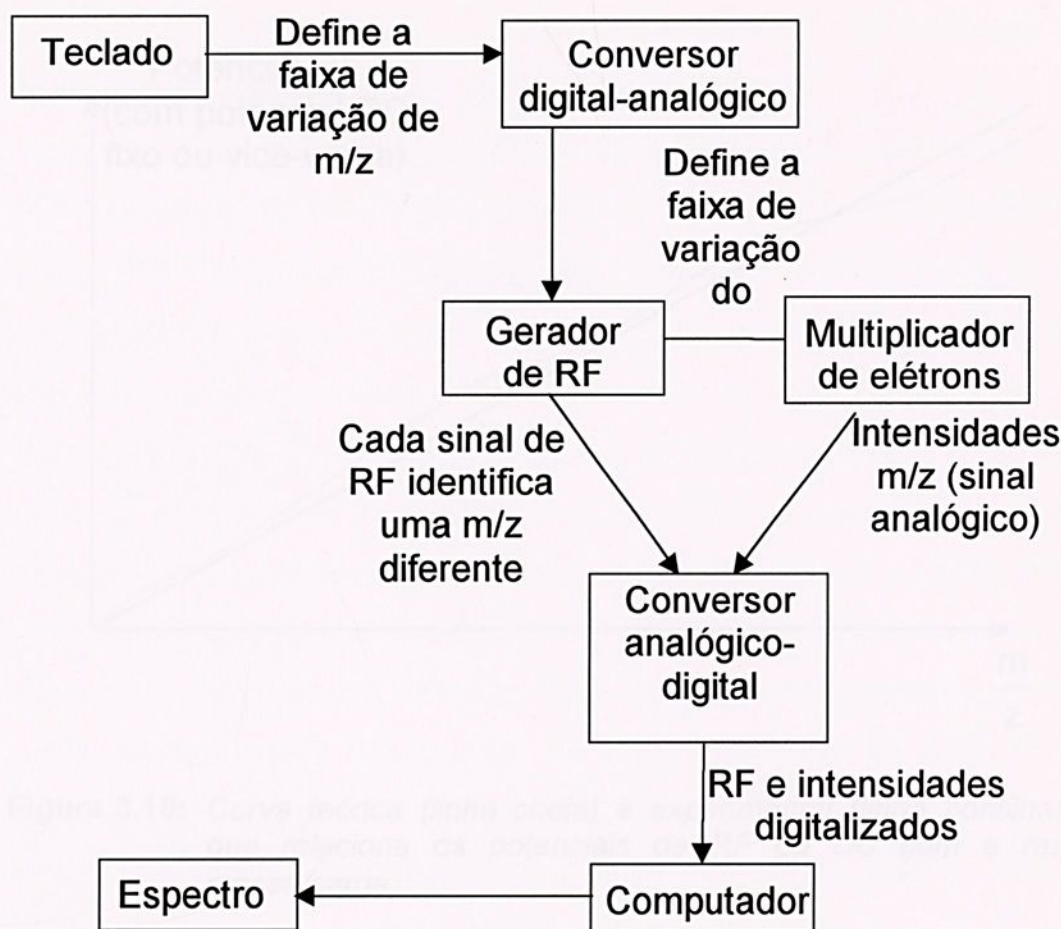


Figura 3.17: Interações entre o computador e a fonte de RF (DC) do analisador de massa (Smith & Kenneth, 1999)

A sensibilidade do analisador também está diretamente relacionada com a determinação da relação entre o valor de massa/carga e as voltagens aplicadas no analisador de massa. Na prática não há uma linearidade entre essas grandezas devido ao multiplicador de elétrons não enviar os sinais obtidos linearmente com o passar do tempo.

A figura 3.18 apresenta um gráfico mostrando as dependências teórica (linha cheia) e experimental (linha pontilhada) do potencial de RF aplicado e a razão massa/carga.

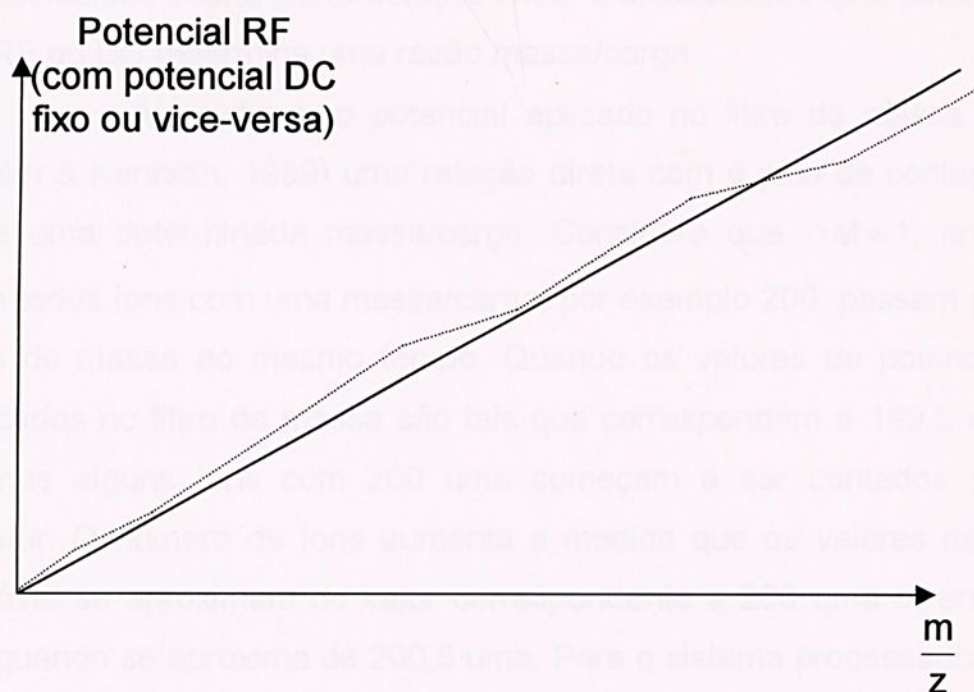


Figura 3.18: Curva teórica (linha cheia) e experimental (linha pontilhada) que relaciona os potenciais de RF ou DC com a razão massa/carga.

Para determinar na prática essa curva, é levantado um espectro já conhecido (espectro padrão) (Smith & Kenneth, 1999). O software armazena os valores de potenciais aplicados para uma determinada massa/ carga. Os pontos obtidos determinam a curva pontilhada da figura 3.18. A partir desses pontos é feito uma interpolação linear.

Através da auto-varredura, o EQP realiza esse tipo de calibração. O operador estabelece alguns valores de massas/cargas originadas de uma descarga a serem acompanhadas pelo espectrômetro. O filtro de energia e de massa garante a produção de feixes com uma única espécie com massa/carga e uma determinada distribuição de energia. O software realiza o levantamento do espectro de 0 a 300 uma e, então, armazena o valor do potencial para o qual foi lido a correspondente linha massa/carga. Com esses pontos

estabelecidos é feita a interpolação linear e estabelecido qual potencial de RF ou DC determina uma razão massa/carga.

Além disso, o potencial aplicado no filtro de massa tem (Smith & Kenneth, 1999) uma relação direta com o pico de contagem para uma determinada massa/carga. Considere que $\Delta M \approx 1$, então, nem todos íons com uma massa/carga, por exemplo 200, passam pelo filtro de massa ao mesmo tempo. Quando os valores de potenciais aplicados no filtro de massa são tais que correspondem a 199,5 uma apenas alguns íons com 200 uma começam a ser contados pelo detetor. O número de íons aumenta a medida que os valores dessa variável se aproximam do valor correspondente a 200 uma e, então, cai quando se aproxima de 200,5 uma. Para o sistema processador de dados traduzir essa informação, ele deve armazenar duas variáveis, para identificar a relação massa/carga e quantificar a intensidade do sinal do multiplicador de elétrons na varredura do intervalo de 199,5 a 200,5. Portanto, quando o EQP identifica um pico com um valor massa/carga ele apresenta um erro igual a ± 1 uma devido a "resolução" ser de $\Delta M \approx 1$.

3.1.2.5. Detecção das partículas

Ao atravessar o filtro de massa, os íons com energia cinética do centro de massa igual a E_i atravessam a última lente eletrostática antes de atingir o primeiro dinodo do multiplicador de elétrons.

Essa lente tem por objetivo rejeitar qualquer elétron antes do íon atingir o SEM e é chamado pelo software de "supressor". Quando os íons saem do analisador, incidem sobre um multiplicador de elétrons formado por um conjunto de dinodos.

Eles estão geometricamente dispostos de maneira que os elétrons gerados por um dinodo incidam sobre o outro e assim sucessivamente formando uma corrente eletrônica que será diretamente proporcional ao número de íons que incidem no primeiro dinodo. O conjunto de íons de diferentes relação massa/carga produzirão o espectro.

3.2.Espectroscopia ótica

3.2.1.Introdução

A espectroscopia ótica é uma técnica de monitoramento das espécies no plasma em tempo real e usa fótons provenientes da descarga para tal.

Os diagnósticos mais comuns que utilizam esse método são: espectroscopia de emissão, de absorção e de fluorescência induzida a laser (Grill, 1994).

Os diagnósticos são baseados na análise da radiação produzida pelas transições eletrônicas das espécies ou da desaceleração de elétrons durante colisões com íons e átomos (bremsstrahlung).

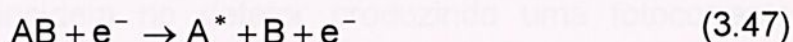
Para o levantamento dos espectros uma das técnicas mais usadas é a espectroscopia ótica de emissão (OES, "optical emission spectroscopy"). Através da medida dos comprimentos de onda e respectivas intensidades, podemos identificar espécies neutras e ionizadas presentes na descarga. No entanto, a OES é limitada ao monitoramento de espécies em estados excitados e no caso de sistemas de fluxo contínuo as intensidades não são diretamente

relacionadas com as concentrações das espécies no plasma. Espectros observados em plasma frios são resumidos na tabela 3.4.

Partícula	Grau de liberdade	Tipo de espectro	Espectro
Átomos ou íons	Excitação eletrônica	Linha	UV-visível-IR
	Ionização	Contínuo	UV-visível-IR
	Translação	Perfis de linha	
Elétrons	Recombinação	Contínuo	UV-visível
	Transições entre estados livres	Contínuo	IR
Molécula	Rotação	Linha	IR próximo
	Roto-vibracional	Bandas	IR
	Excitação eletrônica	Sistemas de Bandas	UV-visível-IR

Tabela 3.4: *Espectros observados em plasmas frios* (Grill, 1994).

A emissão ótica pode ser produzida em um plasma através da excitação por impacto de elétrons e^- em espécies neutras A ou por dissociação de espécies neutras AB:



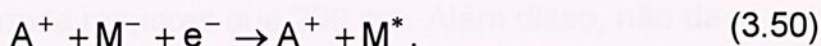
O processo de excitação também pode ser resultado do impacto de espécies ionizadas A^+ em espécies neutras



em íons negativos



ou um elétron mais uma terceira espécie



que criam espécies excitadas A^* . As reações de excitação por impacto iônico são de baixa probabilidade se comparadas àquelas por impacto eletrônico, devido a maior inércia dos íons em relação aos elétrons.

Em seguida, ocorre a emissão de fótons com energia $h\nu$, onde h é constante de Planck e ν é a frequência da radiação emitida,



O aparato para OES necessita de um sistema de fibras ópticas ou de lentes para levar a radiação proveniente do plasma até ao monocromador para dispersá-la em suas componentes. Somente um, ou alguns, comprimentos de onda passam pela fenda de saída do monocromador e incidem no detetor produzindo uma fotocorrente proporcional a intensidade. O levantamento do espectro é feito através do giro da grade. A luz monocromática proveniente do monocromador pode ser detetado através de detetores mono e multicanais colocados na saída do monocromador. O detetor multicanal realiza o levantamento simultâneo de mais de um comprimento de onda. Não sendo necessário movimentar a grade para levantar todo espectro desejado o tempo de coleta diminui e, portanto também a possibilidade

de que as condições de descarga (temperatura e densidades eletrônicas) variem muito durante a coleta devido a deposição na câmara.

Para identificar íons excitados, o monocromador deve ser mantido sob pressões da ordem de 10^{-3} torr para que não ocorra absorção dos comprimentos de onda. Íons excitados emitem em comprimentos de onda menores que 200 nm. Além disso, não deve ser utilizado fibras óticas devido a grande atenuação.

Para observar comprimentos de onda menores que 110 nm, o monocromador deve ser conectado diretamente na câmara porque não há lentes que consigam transmitir esses comprimentos de onda, e espelhos conseguem refletir apenas 10% da intensidade incidente (Grill, 1994).

Para identificar as espécies presentes na descarga monocromadores de distância focal igual a 0,25m e resolução de 0,05nm são muito utilizados. Mas para detectar estruturas finas e níveis rotacionais moleculares é necessário monocromadores com distância focal da ordem de 1 m e resolução de 0,01nm (Grill, 1994).

A identificação de espécies por OES é feita pela comparação do espectro obtido com tabelas. No entanto, alguns cuidados devem ser tomados. Espectros de espécies poliatômicas emitem várias linhas devido as transições roto-vibracionais; essas bandas podem se sobrepor as linhas emitidas por espécies presentes em menor concentração não permitindo que sejam observadas no espectro.

Outra dificuldade é a dependência da intensidade com a capacidade do plasma em excitar espécies do estado fundamental A para estados eletrônicos excitados A^* , ou seja:



$$I_s = a_s^e [F] \quad (3.52)$$

onde $[F]$ é concentração da espécie F no estado fundamental na descarga e a_s^e é o coeficiente de excitação por impacto eletrônico dado por:

$$a_s^e = K \int_0^\infty Q(p, n_e) \sigma_s^e(\varepsilon) N_e(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.53)$$

onde K é uma constante dependente da sensibilidade do detector; $\sigma_s^e(\varepsilon)$ é a seção de choque para excitação de uma espécie causada pelo impacto de um elétron com energia ε ; $N_e(\varepsilon)$ é a densidade volumétrica de elétrons presentes em uma faixa $d\varepsilon$ de energia; e $Q(p, n_e)$ é a probabilidade de emissão de um estado excitado como função da pressão na descarga e da densidade eletrônica. Essa grandeza varia de 0 a 1.

O coeficiente a_s^e obviamente não é uma constante, visto que $N_e(\varepsilon)$ depende da potência de RF aplicada e da mistura gasosa e Q depende da pressão total e da mistura gasosa. Se nenhum parâmetro operacional (pressão, fluxo de entrada e saída e potência aplicada) mudar podemos assumir que a intensidade da radiação emitida é proporcional a concentração da espécie no estado fundamental. Para os outros mecanismos de excitação essa equação não é válida.

Na prática essa proporcionalidade pode ser cada vez mais atingida quando a pressão e a densidade eletrônica são relativamente baixas, então, $Q(p, n_e)$ tem o valor mais próximo de 1 sobre a faixa de variação dos parâmetros operacionais (Grill, 1994). Similarmente

$\sigma_s^e(\varepsilon)$ pode ser aproximadamente constante e $N_e(\varepsilon)$ não depender tão fortemente da composição da fase gasosa.

Um indicativo para a emissão causada por outros processos (recombinação, luminiscência química, dissociação e impacto iônico) pode ser obtido através da análise da largura da distribuição térmica (energia de translação), i.e., nesses casos a energia translacional da espécie estudada é maior do que a temperatura do gás.

Devido ao problema da não proporcionalidade do coeficiente a_s^e o diagnóstico OES por actinometria (Grill, 1994) foi desenvolvido e fornece uma boa aproximação para as variações de concentração das espécies monitoradas. Nesse método uma pequena quantidade (1 a 2% da massa de monômero que entra na câmara) de um gás inerte, chamado de actinômetro, é introduzido na câmara junto com o monômero. Essa quantidade é determinada de maneira que as condições da descarga não alterem demasiadamente em relação a descarga sem o mesmo, e é mantida constante. A emissão ótica do actinômetro e da espécie são acompanhadas. A partir desses dados estabelece-se a intensidade relativa da espécie reativa em relação ao actinômetro e, então, com a concentração do actinômetro fixada pelo fluxo de entrada temos o valor da concentração da espécie reativa através de:

$$\frac{I_e}{I_a} \approx \frac{[F]_e}{[F]_a}, \quad (3.54)$$

onde I_e é a intensidade da espécie reativa; I_a é a intensidade do actinômetro; $[F]_e$ e $[F]_a$ são as concentrações na fase gasosa das espécies reativa e do actinômetro, respectivamente.

A proporcionalidade descrita anteriormente só é válida desde que a secção de choque para excitação por impacto eletrônico da espécie estudada esteja bem próximo a do actinômetro.

Outro método de diagnóstico ótico é a espectroscopia por absorção (Grill, 1994). Esse método permite acompanhar a concentração de espécies não excitadas do plasma, mas requer monocromadores de alta resolução para a análise das espécies neutras devido a complexidade dos espectros (roto-vibracionais) produzidos por espécies poliatômicas. Para o estudo da concentração dos íons, monocromadores são adaptados diretamente na câmara de deposição, pois o espectro apresenta-se deslocado para a região do ultra-violeta e ultra-violeta no vácuo e não há dispositivos óticos que transmitam nessa região.

O dispositivo experimental utilizado para OES pode ser adaptado para esse diagnóstico através do uso de uma fonte de luz externa. A escolha do tipo de fonte é determinado pela espécie a ser estudada. Para espécies diatômicas e poliatômicas são usadas lâmpadas que produzem um espectro contínuo; lâmpadas de deutério são utilizadas para a faixa do ultravioleta; e de tungstênio para a região do visível (Grill, 1994).

Uma das técnicas mais recentes de diagnósticos óticos mais utilizadas é a fluorescência induzida a laser (LIF) (Grill, 1994). Nessa técnica de espectroscopia por absorção, a radiação emitida (radiação de fluorescência) não tem a mesma frequência da radiação incidente na descarga. A intensidade da radiação de fluorescência é proporcional a densidade de átomos, de moléculas e de íons no estado fundamental, bem como em estados metaestáveis e instáveis. Como o tempo de fluorescência é da ordem de microsegundos a fonte de radiação usada é um laser.

3.2.2. Espectrômetro ótico PGS2 da Carl Zeiss

O diagnóstico por espectroscopia ótica é realizado por um instrumento chamado monocromador ou policromador dependendo do número de fendas de saída. Pode apresentar duas configurações básicas em função do número de comprimentos de onda que são analisados:

- Espectrógrafo: os fótons de comprimentos de onda diferentes são analisados de uma única vez por um detetor multi-canal ou um filme fotográfico;
- Espectrômetro: uma fotomultiplicadora ou uma célula fotosensível analisa uma parte do espectro (um ou mais comprimentos de onda) disperso pela grade de difração.

No nosso trabalho, o instrumento ótico utilizado nesse estudo pode ser classificado como espectrômetro ótico monocromador por possuir uma fenda de saída que faz com que apenas um comprimento de onda seja analisado pelo detetor monocanal (uma fotomultiplicadora) adaptado na saída.

O espectrômetro utilizado, o PGS-2 da Carl Zeiss, possui uma grade plana que serve para análise na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Ela possui 651 linhas/mm com uma dispersão linear de $7,4 \text{ \AA/mm}$ em modo de passagem simples (o feixe de luz é difratado uma única vez) e um ângulo de blaze de $10,3^\circ$ que limita a capacidade de análise do aparelho a uma faixa do espectro de $3650 \text{ \AA}$ a $11000 \text{ \AA}$ de acordo com a manual do fabricante (PGS-2, Instruction Manual).

Essa limitação é provocada devido a distribuição do espectro depender da secção transversal da grade. No caso do espectrômetro do PGS-2 a grade tem a secção com a forma de dente



de serra (ver figura 3.19). Quando a radiação incide sob um ângulo α em relação a face, a maior parte dela é concentrada em uma direção angular preferencial ϕ devido ao ângulo da face ε (note que $\phi = \varepsilon$ e d é a distância entre as linhas). Esse ângulo preferencial ε é chamado de ângulo de "blaze".

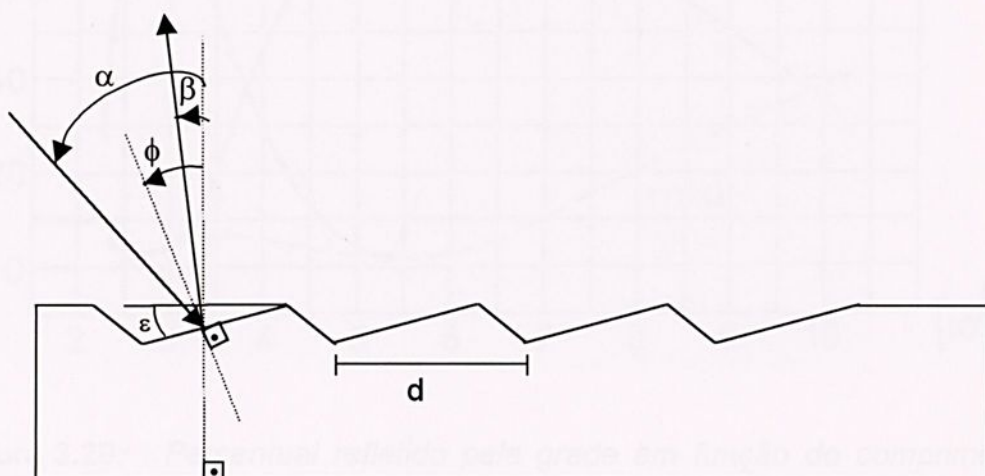


Figura 3.19: Esquema da seção transversal da grade de difração do espectrômetro óptico utilizado (PGS-2, Instruction Manual).

A faixa de 3650 Å a 11000 Å é determinada através do levantamento das curvas de eficiência, ou seja, basta relacionar a intensidade refletida e comprimentos de onda. A faixa do espectro que produzirá uma intensidade refletida maior que 50% é aquela para a qual o espectrômetro está limitado devido ao ângulo de blaze.

No caso do PGS-2 a curva de eficiência é apresentada na figura 3.20.

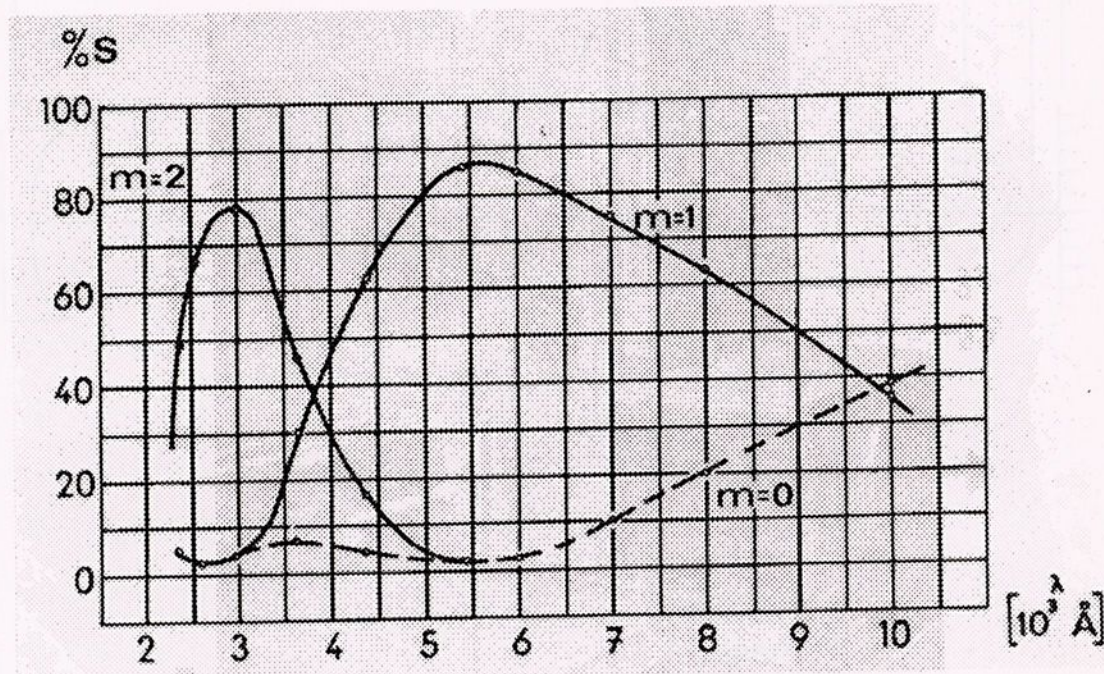


Figura 3.20: Percentual refletido pela grade em função do comprimento de onda do PGS 2-Carl Zeiss (PGS-2, Instruction Manual)

A faixa de comprimentos de onda de blaze determina a sua limitação quando o aparelho é utilizado como espectrógrafo. Mas quando é utilizado como espectrômetro, outro fator que limitará a análise do espectro ótico é a sensibilidade radiante do fotocátodo do detetor que está entre 300 a 650 nm (Teixeira, 1997).

No espectrômetro foi adaptada uma escala com uma graduação de 0,001 graus por traço do nônio. Além disso, um motor de passo controla o deslocamento da grade em ângulos diferentes em relação ao feixe de luz que entra para permitir que faixas do espectro gerado pela descarga luminescente sejam detetadas pela fotomultiplicadora.

A trajetória dos raios é mostrado na figura 3.21, como se estivéssemos olhando por cima do espectrômetro.

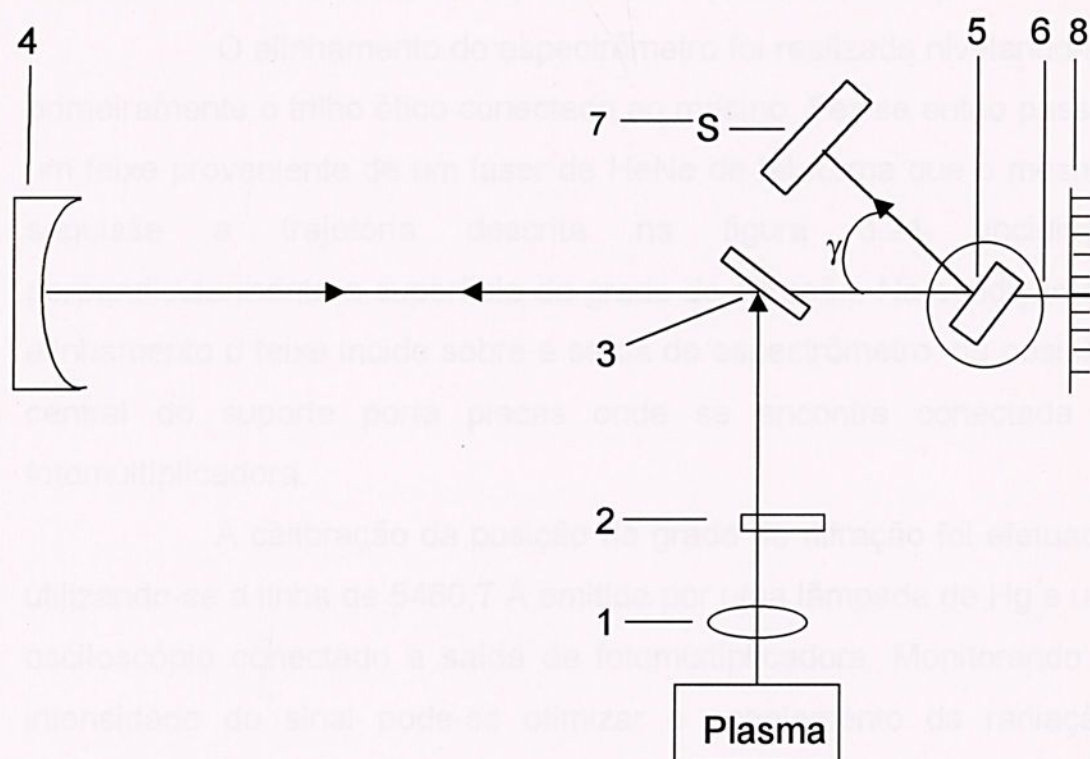


Figura 3.21: Trajetória dos raios de luz no espectrômetro ótico (PGS-2, Instruction Manual)

A luz é focalizada por meio de uma lente (1) na fenda de entrada do espectrômetro ótico (2) devido a baixa intensidade. Os raios viajam da fenda (2) para o espelho plano defletor (3) e então para o espelho côncavo (4), onde eles são focalizados e refletidos para a grade (5) que se encontra sobre uma mesa (plataforma) giratória (6). Depois da difração pela grade os raios incidem novamente no espelho côncavo (4) que refletirá para a fenda de entrada da fotomultiplicadora (8). No caso do aparelho estar sendo utilizado na configuração de passagem simples o espelho S (7) é coberto para evitar que o feixe não seja novamente difratado pela grade (modo de passagem dupla).

Para que os comprimentos de onda difratados pela grade incidam na fenda de entrada da fotomultiplicadora é necessário estabelecer a posição exata onde o comprimento de onda a ser

analisado incide na saída do espectrômetro (Teixeira, 1997).

O alinhamento do espectrômetro foi realizado nivelando-se primeiramente o trilho ótico conectado ao mesmo. Fez-se então passar um feixe proveniente de um laser de HeNe de tal forma que o mesmo seguisse a trajetória descrita na figura 3.21, incidindo perpendicularmente a superfície da grade de difração. Na condição de alinhamento o feixe incide sobre a saída do espectrômetro, na posição central do suporte porta placas onde se encontra conectada a fotomultiplicadora.

A calibração da posição da grade de difração foi efetuada utilizando-se a linha de $5460,7 \text{ \AA}$ emitida por uma lâmpada de Hg e um osciloscópio conectado a saída da fotomultiplicadora. Monitorando a intensidade do sinal pode-se otimizar o acoplamento da radiação emitida pela lâmpada para uma determinada largura das fendas de entrada e saída do espectrômetro e determinar a posição da grade para a qual se obtêm a linha de ordem $m = 1$. A utilização de um comprimento padrão permite verificar se a grade se encontra na posição correta, condizente com a escala do aparelho, apresentada próximo da fenda de saída, bem como com a escala do parafuso de alta resolução ($0,001$ grados por traço do nônio) utilizado para girar a plataforma sobre a qual se encontra a grade de difração. Uma vez calibrada deve-se confrontar o valor da posição encontrado para a grade, com os valores tabelados pelo fabricante através de:

$$\frac{x}{5460 \text{ \AA}} = \frac{10,12 \text{ grados}}{5400 \text{ \AA}} \quad (3.55)$$

onde x é a posição da grade para o comprimento de onda de $5460 \text{ \AA}$ e $10,12 \text{ grados}$ ($400 \text{ grados} = 360^\circ$) é a posição da grade para $5400 \text{ \AA}$



(comprimento de onda mais próximo de 5460 Å), tabelado pelo fabricante. Se coincidir o valor da razão $\frac{x}{5460}$ com $\frac{10,12 \text{ graus}}{5400 \text{ Å}}$, o

operador pode utilizar os valores tabelados para estabelecer as posições da grade para outros comprimentos de onda através de cálculo semelhante. Caso contrário ele deve estabelecer uma nova tabela.

A calibração era necessária para estabelecer o primeiro λ de referência, e conseqüentemente a posição da grade, que seria armazenado pelo software que controla o motor de passo utilizado para girar a grade de difração. Este procedimento é essencial, uma vez que o software de controle determina o novo valor do deslocamento, em graus, a partir do primeiro valor armazenado.

Deve-se levar em conta que estimada a posição da grade, pode haver a sobreposição de linhas de ordens diferentes. Mas observando mais atentamente a tabela que determina a faixa de comprimentos de onda de "blaze" da grade com 651 linhas /mm para $m=1$ e $m=2$, podemos ver que a sobreposição, entre linhas das ordens $m=1$ e $m=2$, ocorre apenas próximo de 3650 Å (PGS-2, Instruction Manual). Para ordens superiores, $m = 3, 4, 5, \dots$, essa possibilidade é pequena, uma vez que a intensidade cai muito à medida que "m" aumenta.

A capacidade do aparelho de separar linhas adjacentes (resolução), bem como a intensidade das linhas está intimamente ligada a largura da fenda de entrada.

A resolução do aparelho é determinada efetuando-se a determinação do perfil de uma linha. O perfil é levantado girando-se a grade afim de que o comprimento de onda λ , em questão, seja acoplado sobre a fenda de saída. A largura do perfil da linha



(intensidade do sinal) a meia altura define a resolução do espectrômetro.

Infelizmente esse tipo de levantamento não foi feito no nosso espectrômetro. Temos somente o valor teórico da resolução, ou seja, 45000. No nosso caso, como já sabíamos qual comprimento de onda a ser monitorado, bastava alterar a fenda de saída para uma determinada fenda de entrada até identificar a linha.

Os sinais de baixa intensidade, fornecidos pela fotomultiplicadora, eram amplificados por meio de um amplificador de ganho variável de 1 a 1000 acoplado a saída da fotomultiplicadora (Teixeira, 1997).

A escolha do fator de ganho do amplificador de sinais era feita efetuando-se a varredura do espectro, cuidando-se para que os sinais mais intensos não extrapolassem a escala permitida pelo conversor A/D. A realização deste procedimento era facilmente determinada a partir da observação dos sinais na tela do computador utilizado para no controle do espectrômetro ótico.

Capítulo 4

PARÂMETROS OPERACIONAIS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

4.1.Introdução

Os parâmetros operacionais que controlam a polimerização a plasma podem ser divididos em duas categorias (Yasuda, 1985):

- as características geométricas do reator, ou seja, tamanho dos eletrodos, distâncias entre eletrodos, posição do substrato, etc;
- as características da descarga, ou seja, fluxo do monômero, potência aplicada, pressão do sistema, etc;

Ambas influem nas características básicas do plasma, i.e., densidade eletrônica, função distribuição de energia dos elétrons, densidade do gás e tempo de residência para as moléculas e fragmentos. Consequentemente, influem no processo de polimerização uma vez que as dissociações e recombinações das espécies presentes na fase gasosa estão diretamente relacionadas com os elétrons e a densidade dos mesmos.

A seguir descreveremos do que dependem os parâmetros operacionais do processo de polimerização e em que influem nas características básicas do plasma e, portanto, na formação da cadeia polimérica durante a fase gasosa.

4.2. Pressão e taxa de fluxo de um sistema em regime estado estacionário de fluxo

A pressão estacionária em um sistema operando em um regime de fluxo é determinado pela taxa de bombeamento do sistema e pelo fluxo (de entrada e o de saída) do gás.

A pressão final, ou seja, o valor mínimo atingido pelo sistema depende da capacidade da bomba, do tamanho do sistema, do comprimento das linhas de vácuo, da utilização ou não de armadilhas de nitrogênio líquido e dos vazamentos da câmara.

Para um dado valor da potência de RF aplicada ao reator de plasma, a pressão na câmara irá definir a energia média por partícula por unidade de tempo disponível para a excitação, ionização, aceleração do centro de massa, etc.

Na maioria das configurações de eletrodos utilizados na geração de plasmas luminescentes por acoplamento capacitivo de RF é difícil estabelecer a fração do volume total das espécies na fase gasosa efetivamente excitado pela descarga motivo pelo qual a estimativa da energia média disponível é difícil. Além disso, o aumento da pressão no interior da câmara, para a potência mantida fixa, acarreta a variação da população dos íons, elétrons, radicais livres, etc, uma vez que o livre caminho médio é inversamente proporcional a pressão, aumentando-se desta feita o número de colisões por unidade de tempo no interior da câmara.

A pressão no nosso sistema é estimada através de medidores do tipo Pirani. É importante destacar que os valores de pressão determinados por medidores como o Pirani, em que a leitura depende muito da natureza do gás ou da mistura de gases, faz com que as leituras obtidas nos dê uma idéia qualitativa quanto ao comportamento dessa variável e de outras correlatas.

O fluxo de entrada é influenciado pelo diâmetro do orifício de alimentação do gás e a pressão entre a câmara e a garrafa de gás. O fluxo de entrada determina a massa do monômero, ou seja, a quantidade de massa que entra na câmara em um intervalo de tempo é estimada através de (Yasuda, 1985):

$$F_w = F \cdot M \quad (4.1)$$

onde F_w é fluxo de massa, F é a taxa de fluxo dado normalmente em $\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{min}}$, ou seja, $\frac{4,46 \times 10^{-5} \text{ mol}}{\text{min}}$ indicando que 1 cm^3 de um gás a 1atm e 273K (condição padrão de temperatura e pressão, ou seja, "standard temperature and pressure") está fluindo em um minuto; e M é o peso molecular do monômero.

Para uma mesma potência aplicada e fluxo de saída, o fluxo de entrada afeta diretamente a pressão na câmara e, portanto, a densidade das espécies presentes, a probabilidade de colisões e o maior ou menor grau de fragmentações e recombinações.

Em uma mesma câmara, o fluxo na descarga e na saída da câmara é influenciado pelas características básicas do plasma (Yasuda, 1985). Ele diminuirá mais quando houver um decréscimo na densidade de moléculas e fragmentos no sistema devido ao gás usado polimerizar-se rapidamente, e/ou se a taxa de bombeamento do

sistema é diminuída devido aos subprodutos obtidos na descarga luminescente serem mais difíceis de serem bombeados (espécies de maior massa molecular possuem menor velocidade de bombeio).

Podemos fixar o fluxo de saída, e portanto na descarga, através da utilização de uma válvula de saída, mas não há como fixar o fluxo de saída sem afetar a pressão durante a descarga através de um fator externo a mesma e que leva possivelmente a alterar o livre caminho médio e, conseqüentemente, os processos de fragmentação.

O fluxo na descarga determina "tempo de residência" do monômero na câmara de deposição (Yasuda, 1985). Note que F fornece a velocidade do fluxo que o conjunto de moléculas do gás possui (moles por minuto) e não estabelece nada a respeito da velocidade individual das moléculas que compõe esse conjunto.

A expressão final proporcional ao tempo de residência do fluxo de gás na câmara é (Yasuda, 1985)

$$\frac{V}{F} \quad (4.2)$$

onde V é o volume da câmara em cm_{STP}^3 e F é o fluxo do gás em $\frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3}{\text{min}}$. Note que essa expressão dá o tempo em que um conjunto de espécies na fase gasosa permanece na câmara e não das espécies individualmente.

Outro parâmetro que o fluxo na descarga determina é o fluxo do gás no volume de reação (Yasuda, 1985), portanto, número de moles por minuto presente no volume de reação (região luminescente da câmara). A expressão que estima esse parâmetro é:

$$F \frac{V_g}{V_c} \quad (4.3)$$

onde F é o fluxo de entrada na câmara dado em $\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{min}}$; V_g é o volume da descarga luminescente onde ocorrem predominantemente os processos de polimerização; e V_c é o volume da câmara. É importante notar que V_g é muito menor que V_c (volume da câmara) e que a expressão anterior serve para estimar a fração do fluxo de entrada que está na região luminescente.

4.3. Parâmetro composto W/FM aplicado na fase gasosa

O parâmetro composto foi estabelecido (Yasuda, 1985) com o intuito de estimar a eficiência da deposição do ponto de vista da energia gasta por massa de monômero. Esse parâmetro é dado por

$$\frac{W}{FM} \quad (4.4)$$

onde W é a potência aplicada em J/s, F é o de fluxo de monômero dado em $\text{cm}^3_{(\text{STP})}/\text{min}$ e M é o peso molecular do monômero em Kg/mol.

Esse parâmetro indica quanta potência está sendo gasta para uma certa quantidade de massa do monômero (FM é a massa total do monômero) e pode ser utilizado como fator de comparação entre monômeros diferentes, uma vez que leva em conta o peso molecular. No SI, corresponde a joules por kilograma.

As desvantagens apresentadas por esse fator são não descrever características geométricas da câmara, então, o valor de W/FM pode variar com o tipo de reator e não permitir um controle do tipo de estrutura obtida.

A introdução desse parâmetro, permitiu dividir o processo de polimerização em regiões (Yasuda, 1985), a partir da análise da taxa de deposição em função do parâmetro W/FM , e estabelecer o que se deve fazer para aumentar a taxa de deposição (espessura do filme por tempo de descarga). O esboço do gráfico da taxa de deposição em função do parâmetro composto se encontra representado na figura 4.1.

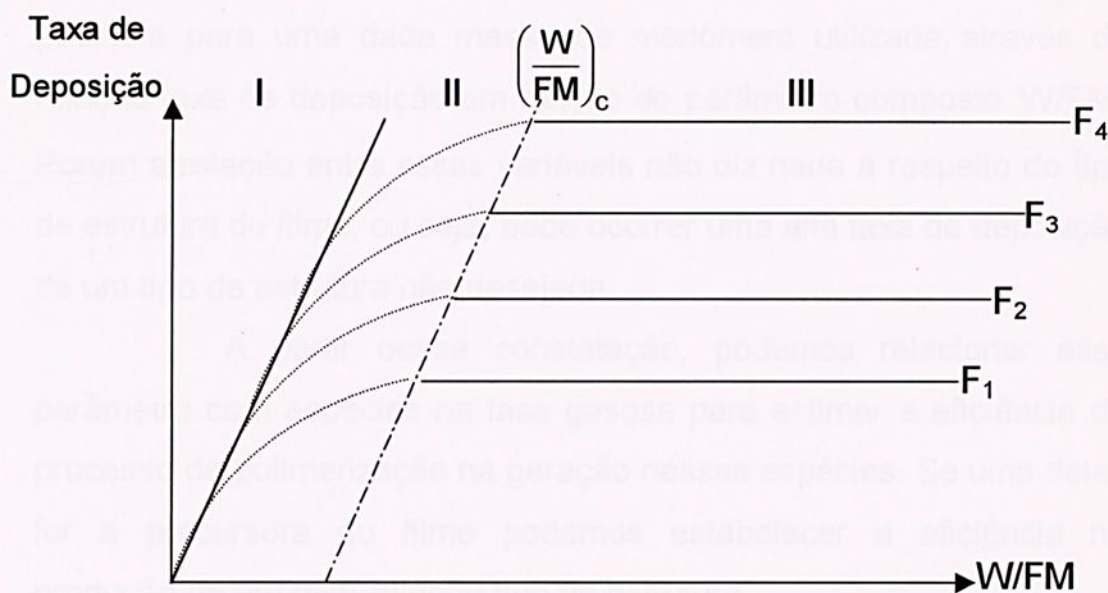


Figura 4.1: Dependência da taxa de deposição em função do parâmetro W/FM (Yasuda, 1985).

A partir desse gráfico, determina-se o valor de $(W/FM)_c$ para cada curva pelo ponto onde começa a região III. Essa região é conhecida como região deficiente em monômero, onde o fluxo do

monômero é o fator que vai determinar a maior taxa de deposição. A região I é conhecida como região deficiente em potência, onde a potência não é suficiente para aumentar a taxa de deposição. Na fronteira das regiões I e II a taxa de deposição varia linearmente com W/FM . A região II é chamada de região de transição.

Além de permitir um controle da taxa de deposição, note que pelo esquema acima o fator $(W/FM)_c$ aumenta com F , assim ao analisar a dependência de W/FM com o fluxo do monômero (F) podemos determinar qual filme depositado foi mais eficiente do ponto de vista potência/ massa do monômero para um dado FM .

É interessante notar que esse parâmetro determina a eficiência do processo de polimerização em relação ao gasto de potência para uma dada massa do monômero utilizada através da relação taxa de deposição em função do parâmetro composto W/FM . Porém a relação entre essas variáveis não diz nada a respeito do tipo de estrutura do filme, ou seja, pode ocorrer uma alta taxa de deposição de um tipo de estrutura não desejada.

A partir dessa constatação, podemos relacionar esse parâmetro com espécies na fase gasosa para estimar a eficiência do processo de polimerização na geração dessas espécies. Se uma delas for a precursora do filme podemos estabelecer a eficiência na produção de um determinado tipo de estrutura.

4.4.Fatores Geométricos

Quando falamos de fatores geométricos, estamos falando do diâmetro dos eletrodos, da posição do substrato, da distância entre



os eletrodos e da posição da entrada e saída dos gases e analisando em termos de uma câmara com eletrodos de placa paralelas.

De acordo com a literatura (Yasuda, 1985) há maior deposição no centro dos eletrodos, provavelmente devido ao diâmetro dos mesmos e a distância entre eles determinar uma maior ou menor uniformidade do campo, ou seja, maior ou menor paralelismo das linhas de campo em relação a face do eletrodo. Essa relação faz com que a energia média das espécies seja inversamente proporcional a distância do centro dos eletrodos.

Como a densidade de energia varia em função da distância ao centro do eletrodo, para uma mesma potência aplicada, a posição do substrato em relação ao centro do mesmo também determinará a taxa deposição.

Ainda de acordo com literatura (Yasuda, 1985), a entrada e saída dos gases afeta diretamente a distribuição da deposição em relação ao centro do substrato. Portanto, indica que essa característica geométrica influencia diretamente na densidade de energia, por consequência, nos processos de fragmentação e recombinação, e de deposição.

4.5.Potência e frequência de RF

A potência RF efetivamente aplicada na descarga é determinada pelo acoplamento da fonte geradora com os eletrodos e pela capacidade da fonte. Quanto pior for o acoplamento menos potência produzida pela fonte é efetivamente usada na descarga. Daí a necessidade de um potenciômetro para determinar quanta potência está sendo refletida, ou pelo menos quanto está sendo aplicado na descarga, pelo acoplamento e indicar a alteração necessária na



impedância para que o acoplamento melhore. No nosso caso, a fonte já dispunha de tal dispositivo.

Para um fluxo de entrada e saída constantes (ou seja, uma constante pressão estacionária de um sistema em regime de fluxo contínuo), a potência aplicada influi diretamente nas características básicas do plasma, i.e., na energia média por espécie na fase gasosa, na função de distribuição das velocidades dos elétrons e na densidade das espécies (íons, elétrons e radicais). Consequentemente, na probabilidade de colisões, ou seja, nos processos de fragmentação e recombinação.

Macroscopicamente, a potência aplicada afeta proporcionalmente o volume e a intensidade da região luminescente da descarga para um dado valor constante de pressão estacionária.

A frequência da RF a ser aplicada é determinada pela fonte. Ela influencia diretamente na probabilidade de colisões e, portanto, nos processos de fragmentação e recombinação. Quanto maior for a frequência aplicada, mais rápida vai ser a alteração na polaridade do eletrodo em que está conectado o cabo da RF e, então, melhor vai ser o acoplamento com os elétrons da descarga uma vez que esses, devido a menor inércia, respondem de forma mais eficaz à variação do campo elétrico.

Capítulo 5

ARRANJO EXPERIMENTAL

O experimento foi realizado em uma câmara de aço inox com grau de acabamento espelhado, de 210 mm de diâmetro e 225 mm de altura. Soldados ao corpo da câmara a 150 mm da base existem oito entradas, seis com flanges de vedação por o-rings e outras duas com flanges de vedação Conflat® NW75, para adaptação dos sistemas de diagnósticos do mecanismo de polimerização (fase gasosa) a plasma. Os eletrodos são feitos de aço inox, possuem 89 mm de diâmetro e possibilidade de ajustar a separação entre eles. O projeto prevê ainda o controle do aquecimento e refrigeração dos eletrodos com o objetivo de se efetuar deposições em temperatura pré-estabelecidas.

O reator é bombeado através de uma das entradas laterais por uma bomba mecânica de duplo estágio E2M18, 50/60Hz, 220V da Edwards com velocidade de bombeio de $20,5/25 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ para 50/60 Hz. A pressão de fundo atingida na câmara utilizando a E2M18 chega a ordem de $90 \times 10^{-3} \text{ Torr}$. Posteriormente é previsto a utilização de uma bomba turbo-molecular para aumentar o grau de limpeza dentro da câmara.

Duas vistas do reator se encontram apresentadas na figura 5.1.



A pressão é monitorada por um medidor tipo Pirani, adaptado em uma entrada lateral, da Edwards modelo APG-L com capacidade de leitura de 760 Torr a 10^{-4} mTorr. As leituras são enviadas ao controlador modelo AGC-38661000 da Edwards com três mostradores e seis entradas para medidores. No projeto original há a possibilidade de se adaptar um medidor tipo Penning.

Os gases com 99,98% de pureza (mínima) provenientes de cilindros mantidos a alta pressão são adicionados na câmara por uma entrada lateral, diametralmente oposta a saída dos gases, através de válvulas agulhas.

O fluxo de dois gases é controlado por dois fluxômetros modelo 825 da Edwards com um fundo de escala de $5 \frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{min}}$ ou 5 sccm (equivalente a $1,34 \times 10^6 \text{ mol/s}$) que estão colocados antes das válvulas agulha. As leituras são enviadas ao controlador modelo 1605 da Edwards.

O plasma é alimentado por uma fonte de RF da Tokio Hy-Power modelo RF-300 com capacidade de produzir potências de 0 a 300 W, frequência de operação de 13,56 MHz e indicador de potência refletida. A fonte está acoplada capacitivamente a dois eletrodos cilíndricos de placas paralelas.

Além disso, o projeto original prevê a adaptação de sondas de Langmuir com eletrodos de compensação.

A figura 5.2 apresenta um diagrama em blocos do projeto completo.

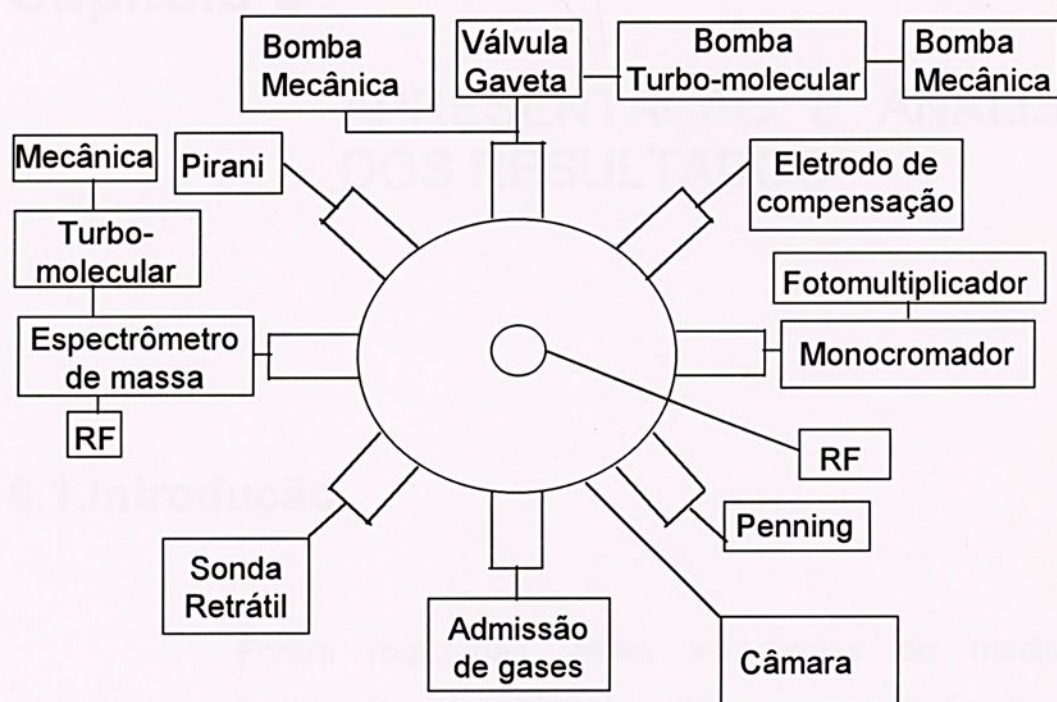


Figura 5.2: Diagrama em blocos do arranjo experimental completo.

Para o levantamento do espectro de massa é utilizado um analisador com filtro de massa quadrupolar da Hiden Analytical, operando no intervalo de 1 a 300 uma (unidades de massa atômica) e com separação em massa de $\Delta M \approx 1$. Concomitantemente, o mesmo equipamento determina a distribuição de energia de translação do centro de massa no intervalo de 0 a 100 eV.

O espectro ótico é coletado por um espectrômetro monocromador Zeiss, modelo PGS-2, com 2m de distância focal constituído por uma grade de difração de 651 linhas/mm e resolução de 45000. O movimento da grade é controlado por um motor de passo. Acoplado a saída do espectrômetro está uma fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo R-1246, com resposta espectral entre 300 e 650nm. O sinal é processado por um computador PC-486.

Capítulo 6

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1.Introdução

Foram realizadas várias sequências de medidas variando a potência elétrica acoplada ao plasma e a pressão do gás no interior da câmara.

Nas sequências em que variou-se a potência acoplada na faixa de 10 a 40 W foi mantida a pressão constante. Nas sequências em que variou-se a pressão na faixa de 25 a 90 mTorr a potência foi mantida constante.

Uma vez iniciada a sequência para cada valor da potência aplicada ou da pressão na câmara decorriam-se dois minutos de coleta em média. Selecionamos da primeira série aquela a pressão constante de 50 mTorr. As outras séries apresentam discrepâncias provavelmente ocorridas na coleta de dados, uma vez que o ajuste da potência aplicada provavelmente alterava o tempo de coleta não permitindo sempre uma proporcionalidade temporal entre os pontos. Da segunda série a potência constante, selecionamos a série a 40 W. As outras séries não apresentaram comportamento nítido provavelmente devido a pressão na câmara ser ajustada manualmente através da variação do fluxo de entrada.

Todos os pontos que compõem os gráficos correspondem a amostras com uma largura de 10 V na distribuição da energia cinética do centro de massa por unidade de carga. Isto porque o mesmo ajuste das lentes e do filtro de energia foi utilizado para diferentes razões massa/carga em diferentes parâmetros operacionais da descarga.

Selecionamos as espécies a serem monitoradas pelo espectrômetro de massa a partir da maior probabilidade de ocorrência, ou seja, as que necessitam de menor energia para serem produzidas a partir da fragmentação do C_6H_6 e da posterior dissociação dos fragmentos primários, i. e. : C_2H_2 , C_4H_4 , $C_2H_2^+$, $C_4H_4^+$, C_2H , H , C_2H^+ , H^+ , CH e H_2 . Por exemplo, a espécie C_3H_3 originada da fragmentação do C_6H_6 é pouco provável que se apresente na fase gasosa das descargas obtidas em nossos experimentos. Para tal, é necessário que se rompa uma ligação simples e uma dupla do anel aromático e, uma vez que, de acordo com a literatura atual, a energia dos elétrons em plasmas frios é da ordem de 2 a 3 eV tal reação é improvável.

As reações descritas não estimam em que proporção estão presentes os reagentes e os produtos devido ao não levantamento dos canais geradores dos valores absolutos de cada espécie monitorada pelo espectrômetro de massa. Portanto, o estudo das reações se manteve na análise dos comportamentos das mesmas.

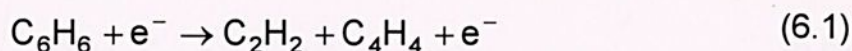
Os gráficos que mostram o comportamento de espécies excitadas foram elaborados a partir dos dados coletados pelo espectrômetro ótico. As espécies excitadas são representadas pelos símbolos químicos e com um asterisco sobrescrito.

Em contrapartida, os dados das espécies neutras e ionizadas que geraram os gráficos foram obtidos do espectrômetro de massa. A representação das espécies neutras utiliza símbolos

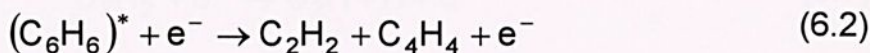
químicos e das espécies ionizadas são identificadas pelo sinal + sobrescrito.

6.2. Análise dos resultados obtidos a pressão constante

A partir da figura 6.1 observamos que as espécies C_6H_6 , C_2H_2 e C_4H_4 apresentam o mesmo comportamento e portanto não são o produto da reação

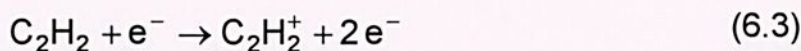


que produziria as espécies C_2H_2 e C_4H_4 através da quebra de duas ligações simples do anel de benzeno. É de se supor, pela figura 6.1, que essas espécies estejam sendo produzidas através da reação

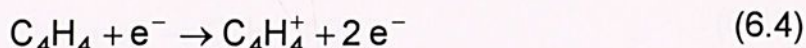


Infelizmente não temos como afirmar com maior certeza se a reação acima está ocorrendo, uma vez que a fotomultiplicadora acoplada ao espectrômetro ótico não detetava linhas geradas pelo $(C_6H_6)^*$.

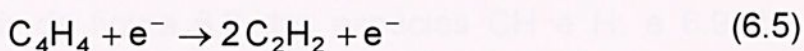
Pelas figuras 6.2 e 6.3, é provável que os fragmentos primários do C_6H_6 se ionizam por impacto eletrônico, uma vez que C_2H_2 e C_4H_4 apresentam comportamentos contrários a $C_2H_2^+$ e $C_4H_4^+$. A reação que descreve esse processo é



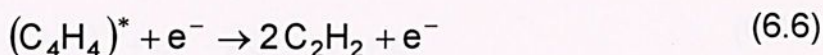
e



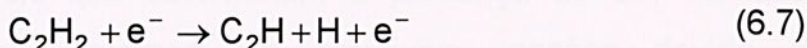
A figura 6.4 nos mostra que a reação



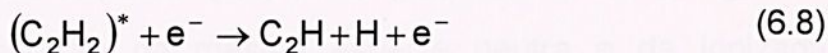
não é provável de estar ocorrendo devido C_2H_2 e C_4H_4 apresentarem comportamentos semelhantes. Portanto é mais provável que a reação que determina a presença de C_2H_2 na fase gasosa seja



A figura 6.5 mostra que as espécies C_2H_2 , C_2H e H apresentam o mesmo comportamento e, portanto, a reação



não é provável de estar ocorrendo. As espécies C_2H e H podem estar sendo geradas pela reação



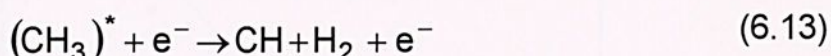
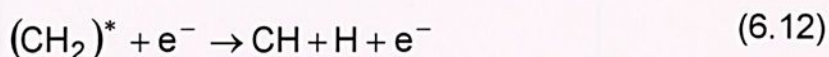
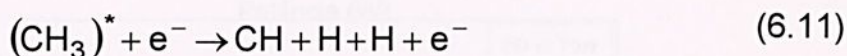
Pelas figuras 6.6 e 6.7, respectivamente, podemos estabelecer devido as espécies H e C_2H possuírem comportamentos contrários as espécies H^+ e C_2H^+ que as reações





sejam as prováveis que determinam a presença das espécies H^+ e C_2H^+ na descarga.

A partir da figura 6.8 das espécies CH e H ; e 6.9 das espécies CH e H_2 podemos supor devido ao comportamento semelhante que as seguintes reações



seriam as prováveis que determinam a presença de CH na fase gasosa. Novamente falamos em prováveis reações devido a fotomultiplicadora acoplada ao espectrômetro ótico não ser capaz de detectar a linha gerada pelo $(\text{CH}_3)^*$.

A partir da figura 6.10 podemos observar que o comportamento da espécie $(\text{CH})^*$, comprimento de onda igual a $4314\text{\AA}$, é contrário ao da mesma espécie neutra e da ionizada indicando que pode estar havendo as seguintes reações



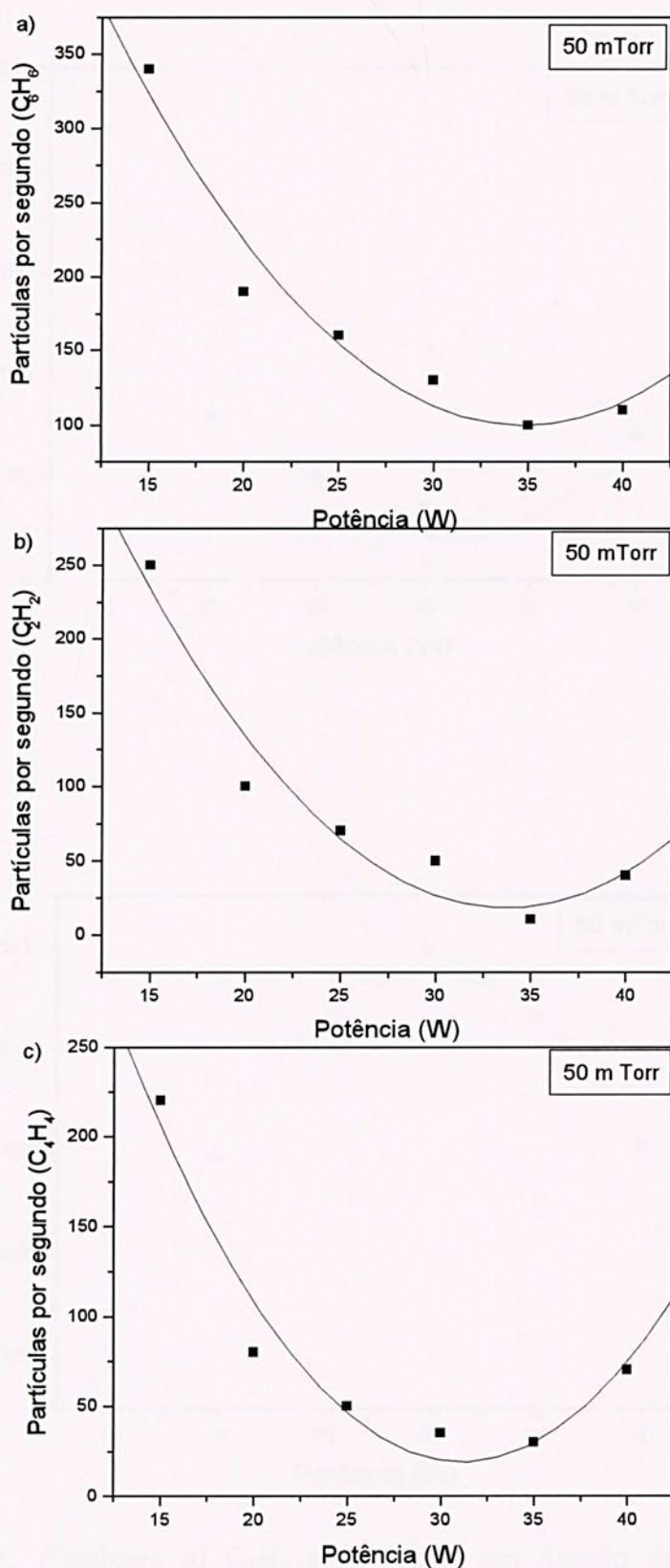


Figura 6.1: Espécies a) C_6H_6 , b) C_2H_2 e c) C_4H_4 em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

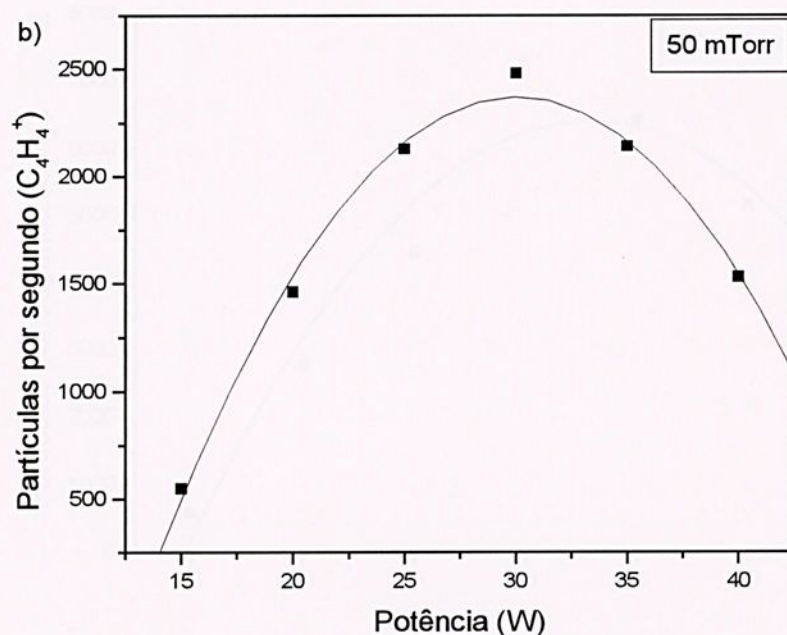
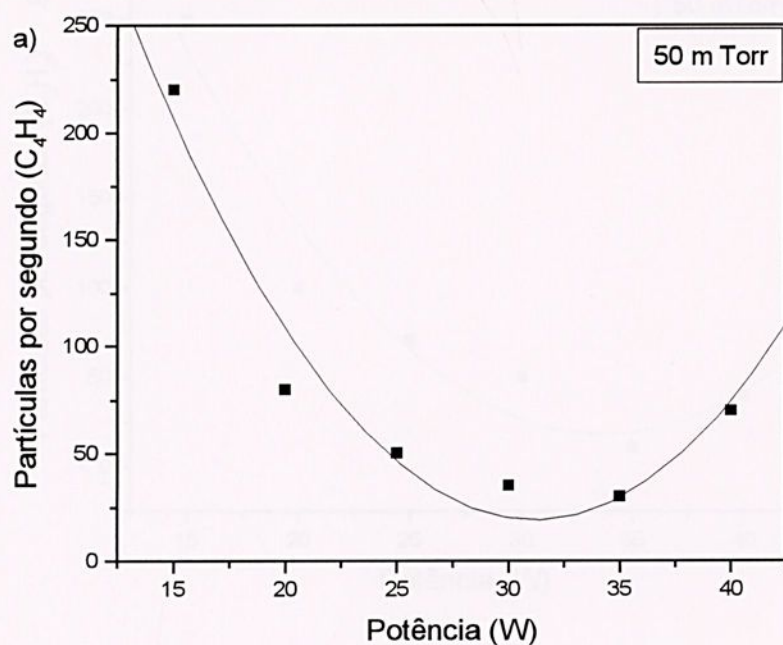


Figura 6.2: Espécies a) C_4H_4 e b) $C_4H_4^+$ em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

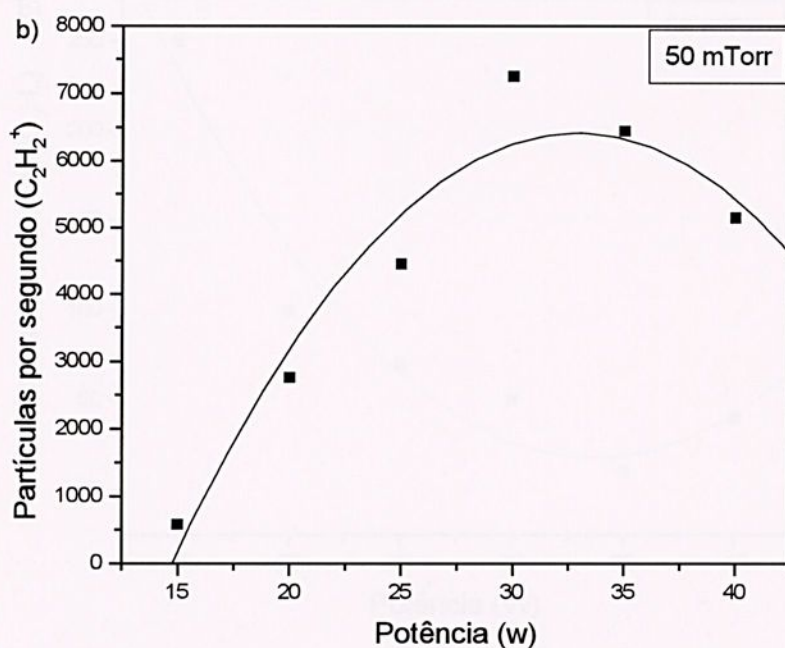
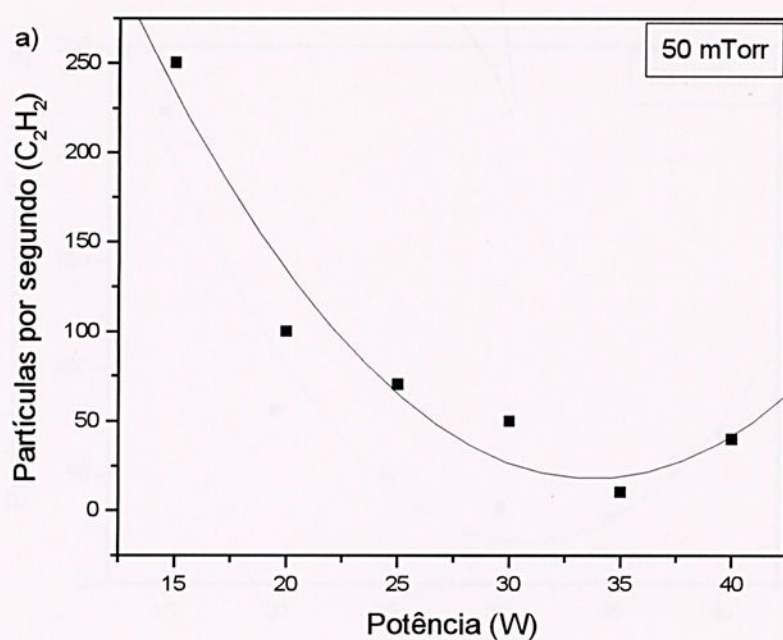


Figura 6.3: Espécies a) C_2H_2 e b) $C_2H_2^+$ em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

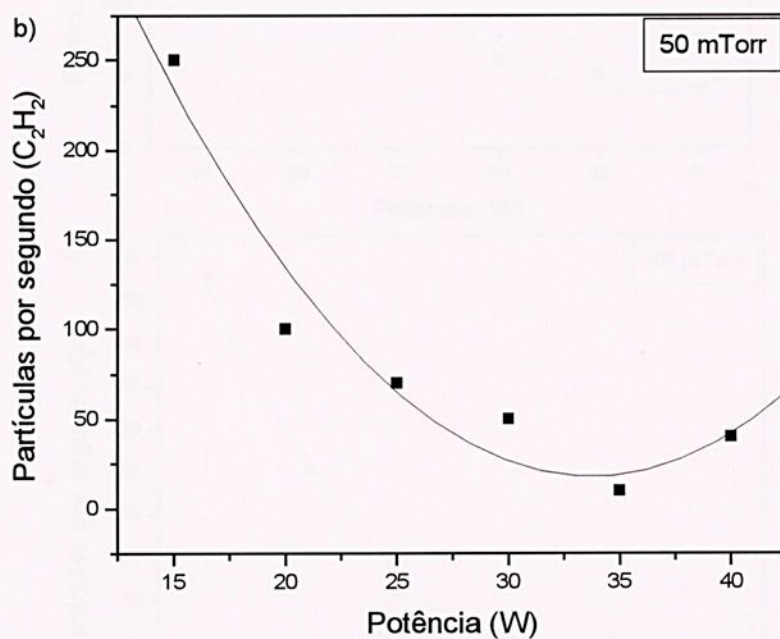
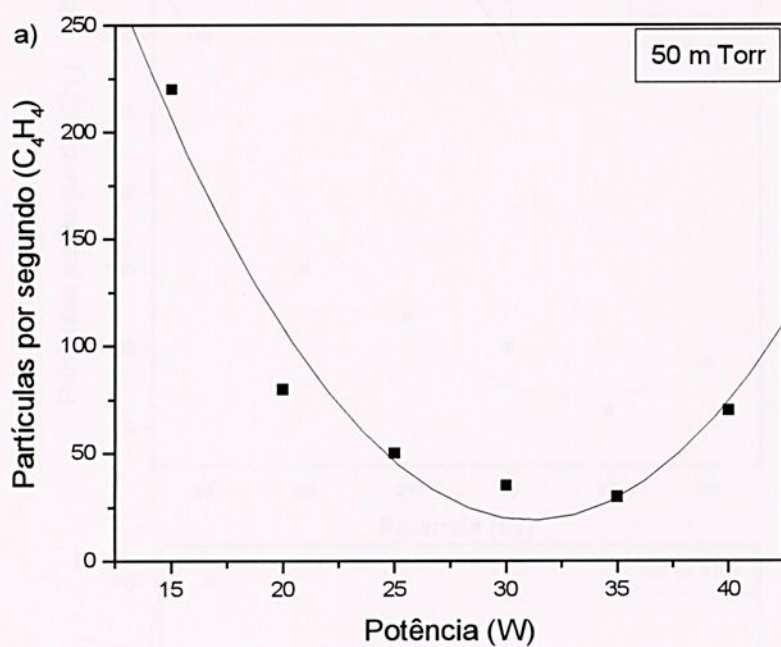


Figura 6.4: Espécies a) C_4H_4 e b) C_2H_2 em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

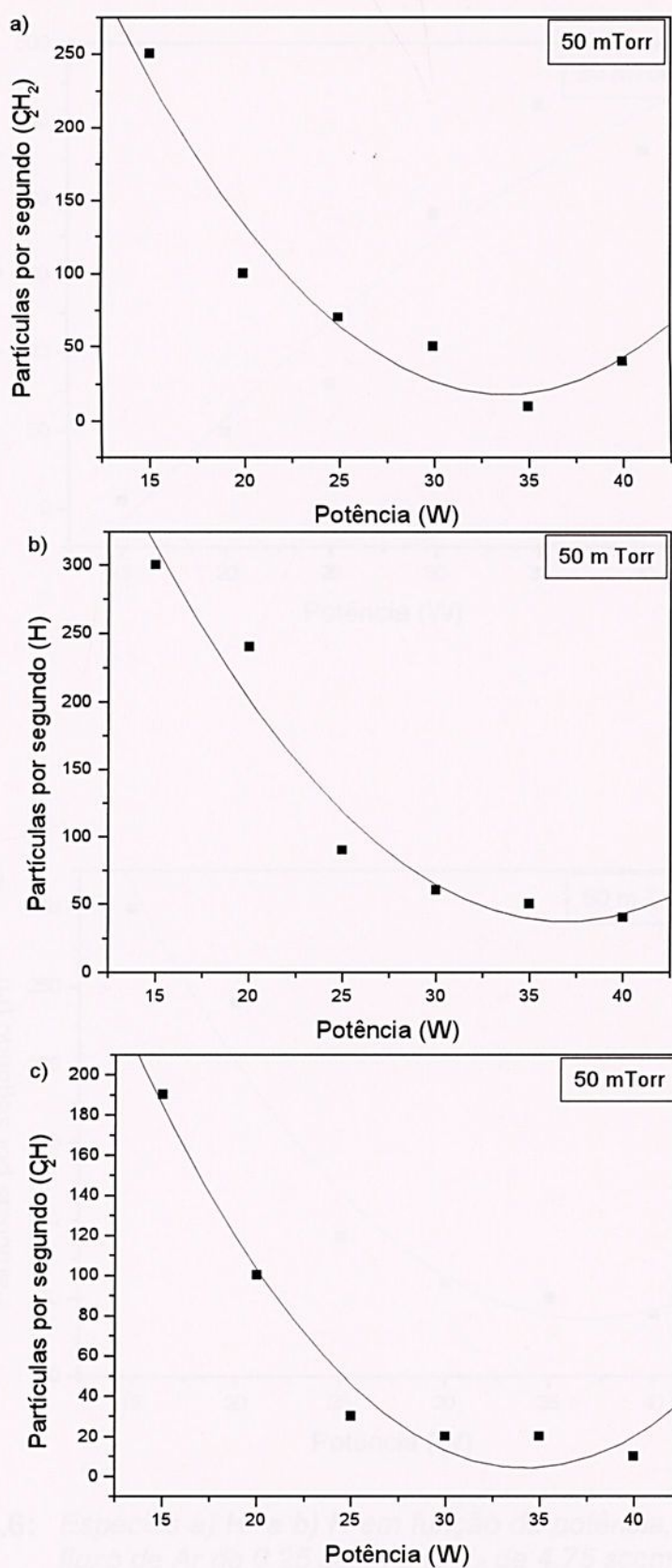


Figura 6.5: Espécies a) C_4H_4 , b) H e c) C_2H em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

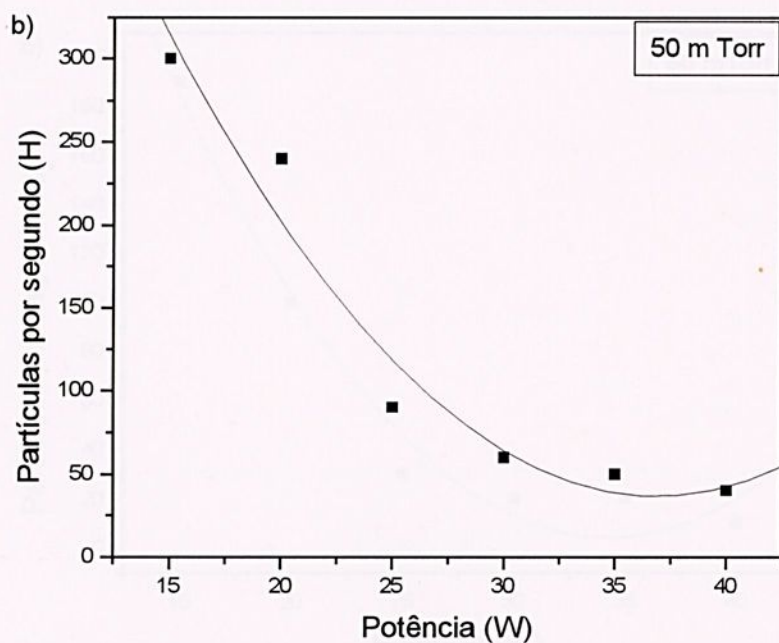
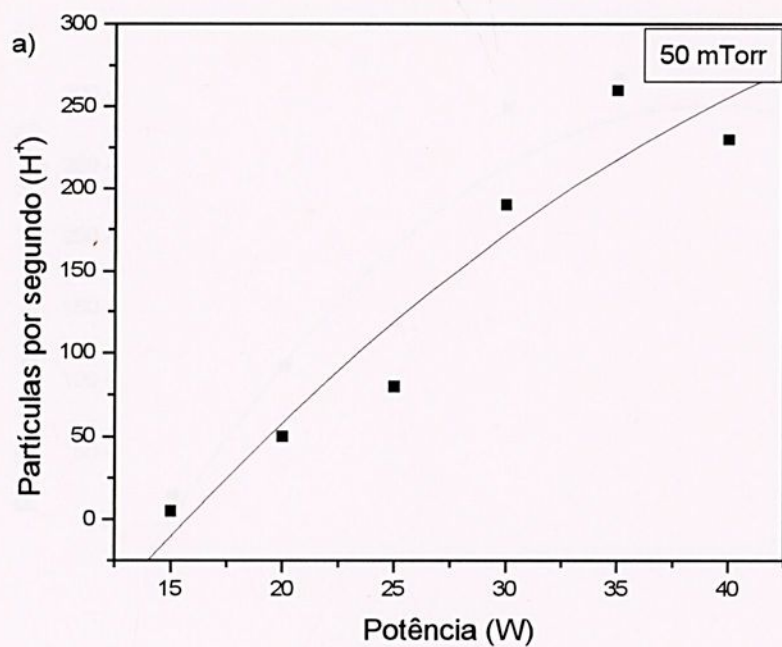


Figura 6.6: Espécies a) H^+ e b) H em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

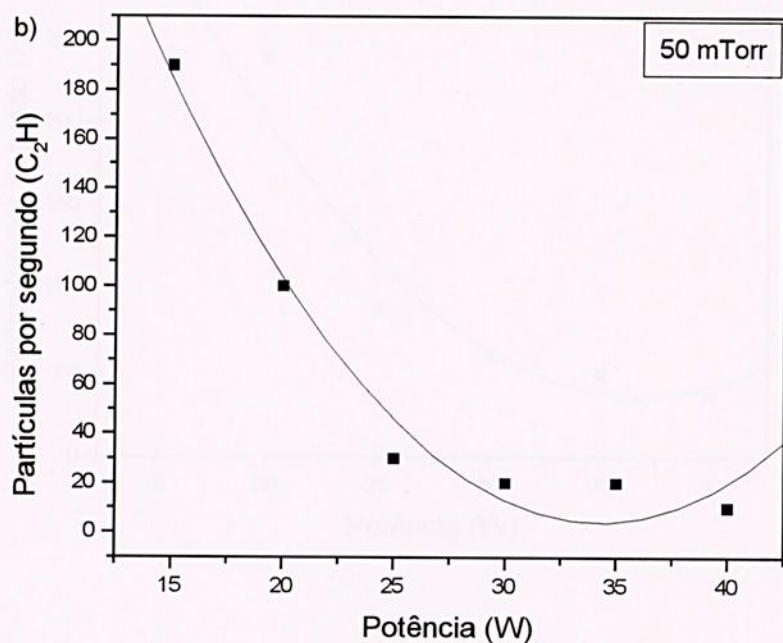
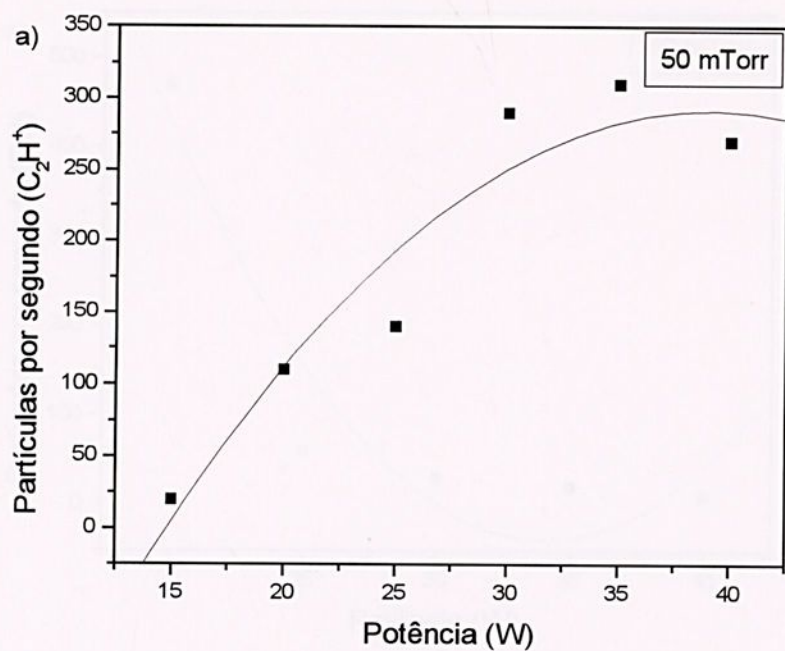


Figura 6.7: Espécies a) C_2H^+ e b) C_2H em função da potência, com 50mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

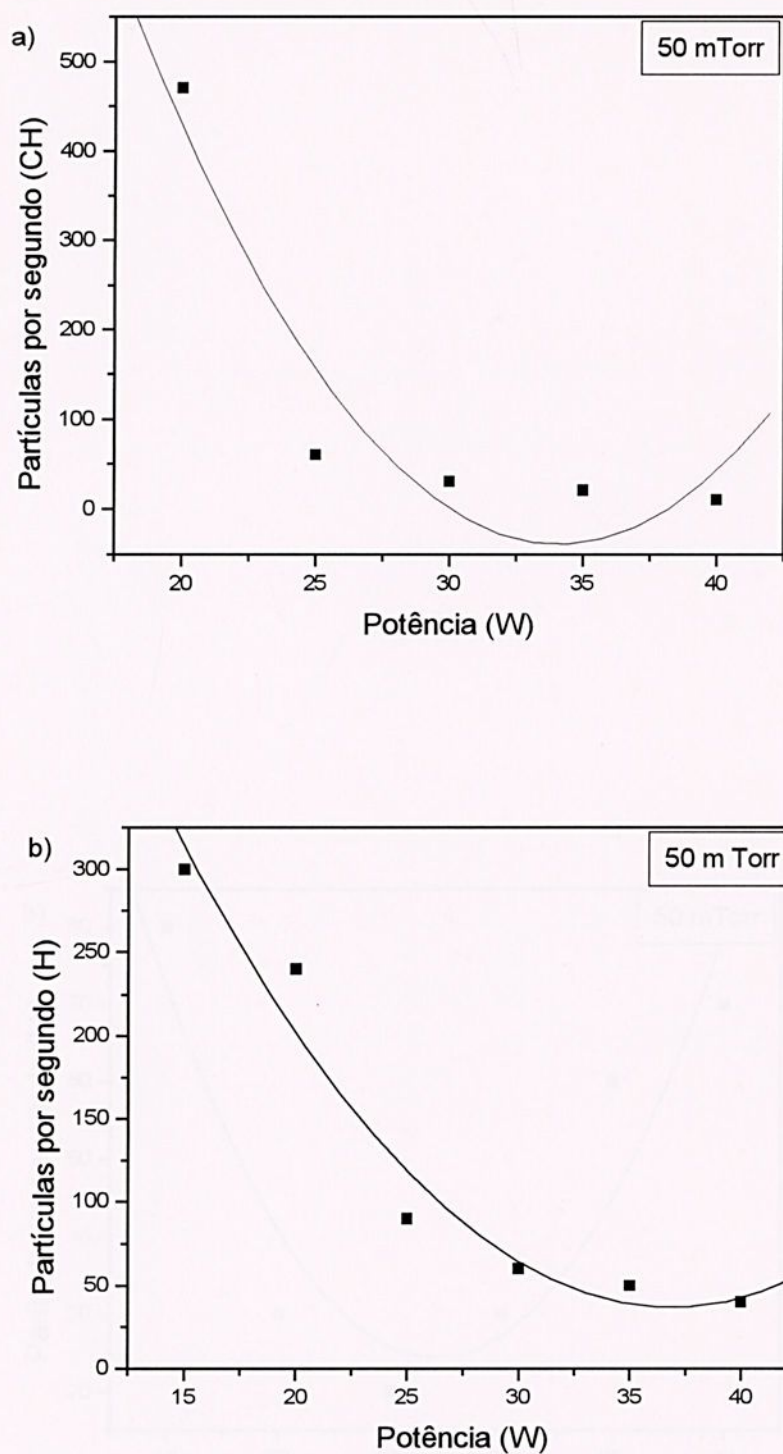


Figura 6.8: Espécies a) CH e b) H em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

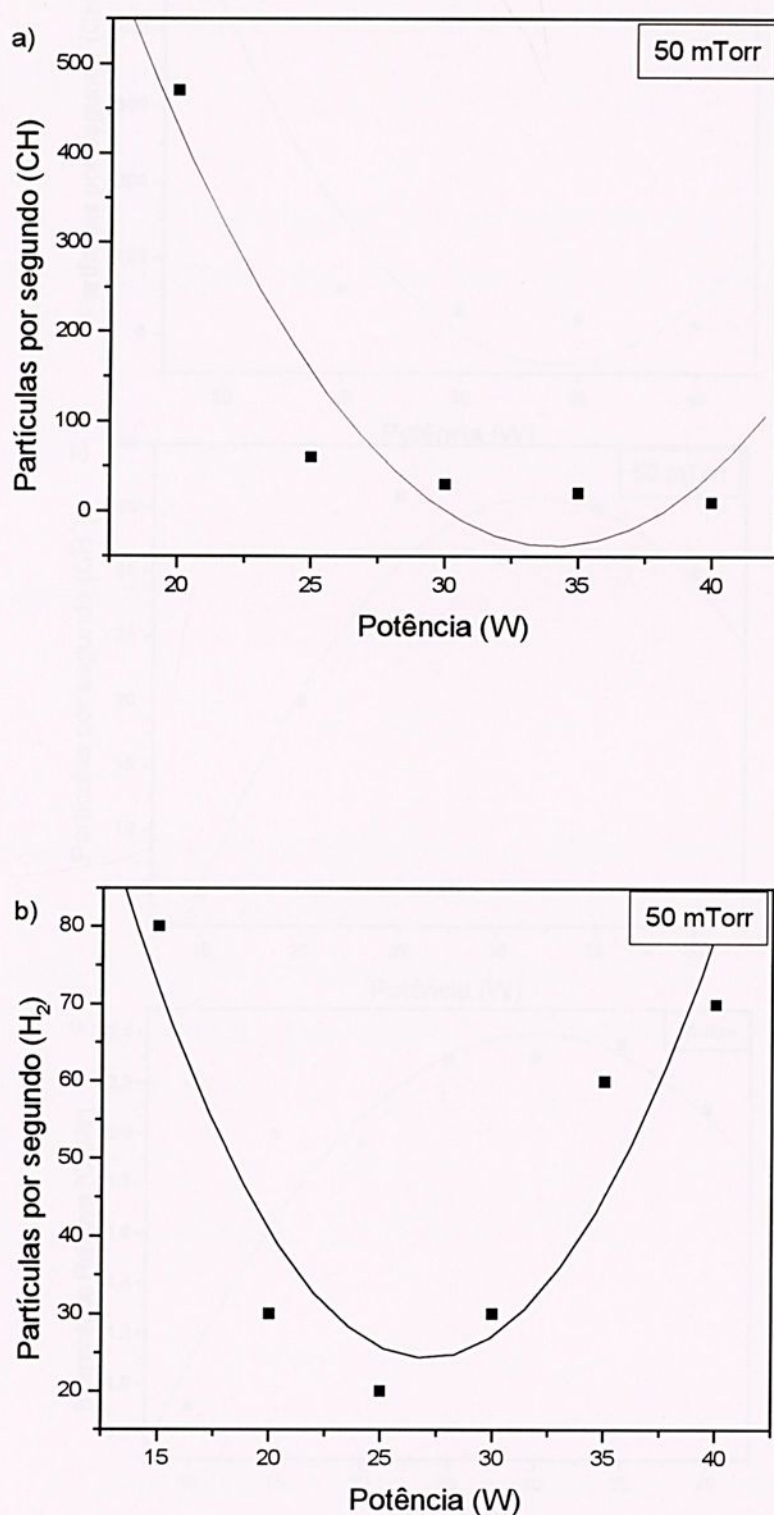


Figura 6.9: Espécies a) CH e b) H₂ em função da potência, com 50 mTorr e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C₆H₆ de 4,75 sccm.

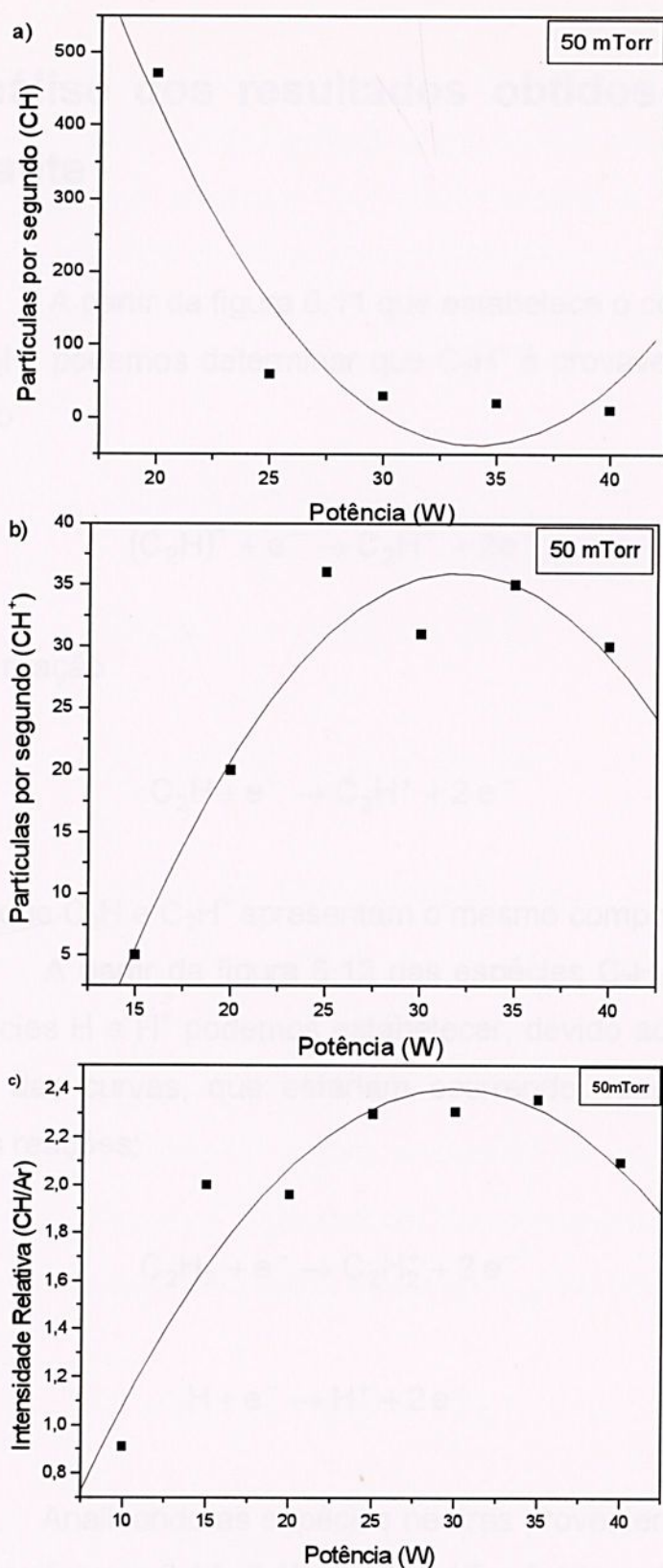
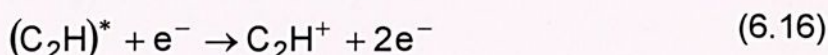


Figura 6.10: Espécies a) CH, b) CH⁺ e c) CH* em função da potência, com 50 mTorr, e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C₆H₆ de 4,75sccm.

6.3. Análise dos resultados obtidos a potência constante

A partir da figura 6.11 que estabelece o comportamento de C_2H e C_2H^+ podemos determinar que C_2H^+ é provavelmente resultado da reação

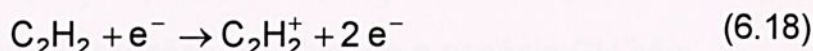


e não da reação



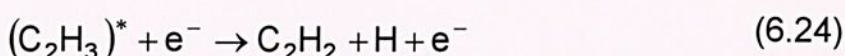
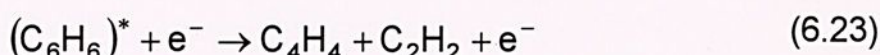
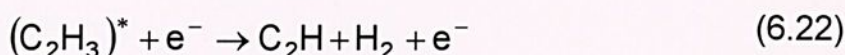
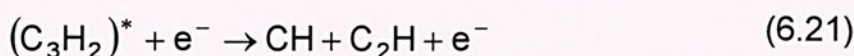
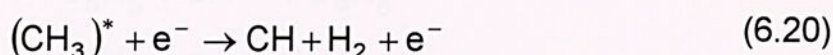
uma vez que C_2H e C_2H^+ apresentam o mesmo comportamento.

A partir da figura 6.12 das espécies C_2H_2 e $C_2H_2^+$; e 6.13 das espécies H e H^+ podemos estabelecer, devido ao comportamento contrário das curvas, que estariam ocorrendo, respectivamente, as seguintes reações:



Analisando as espécies neutras provenientes da descarga através das figuras 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18, podemos supor que esses gráficos representam espécies resultantes da fragmentação de espécies excitadas uma vez que possuem o mesmo comportamento. Porém para garantir tal afirmação era necessário levantar dados sobre

as concentrações em fase gasosa das espécies excitadas. Isto não foi realizado porque a fotomultiplicadora do espectrômetro ótico utilizado não nos permitiu executar tal tarefa devido a sensibilidade do fotocátodo estar fora da faixa do comprimento de onda emitido pelas espécies excitadas citadas. As prováveis reações, respectivamente, são



Observe, a partir da figura 6.19, que as espécies CH e $(\text{CH})^*$; e CH^+ e $(\text{CH})^*$ apresentam comportamentos contrários. Isto indica que as prováveis reações envolvendo a espécie CH são



A análise da figura 6.20 permite-nos inferir que vários canais distintos podem levar a formação de C_6H_6 , os quais não podem

ser inferidos diretamente do comportamento das espécies $C_4H_4^+$ e CH^+ . Um desses possíveis canais seria, por exemplo, a seguinte sequência de reações que resultaria no C_6H_6 :

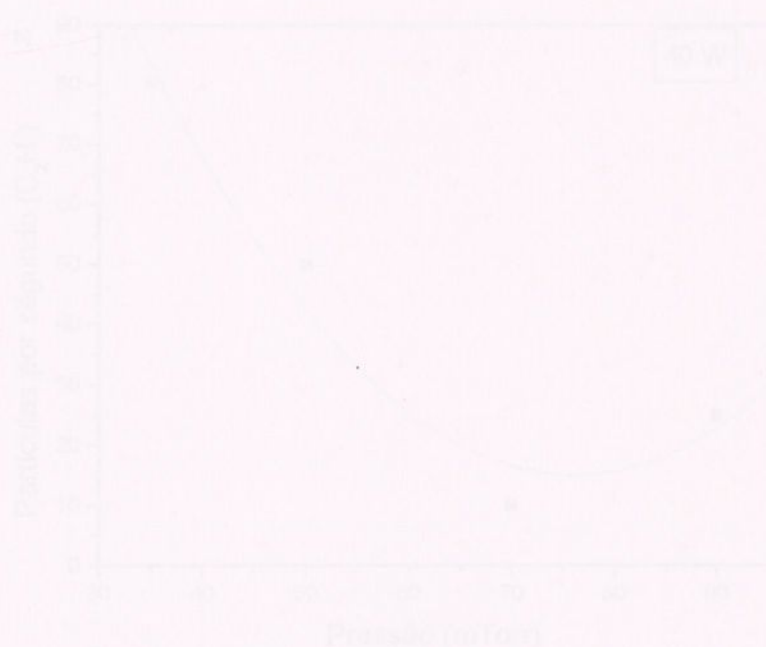
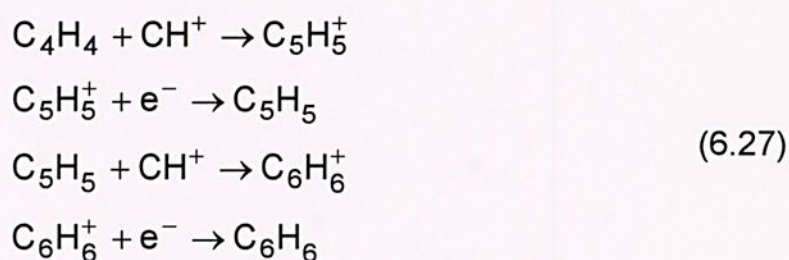


Figura 6.11: Espécies a) C_4H e b) C_4H^+ em função da pressão com uma potência de 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_{4H_4} de 4,73 sccm.

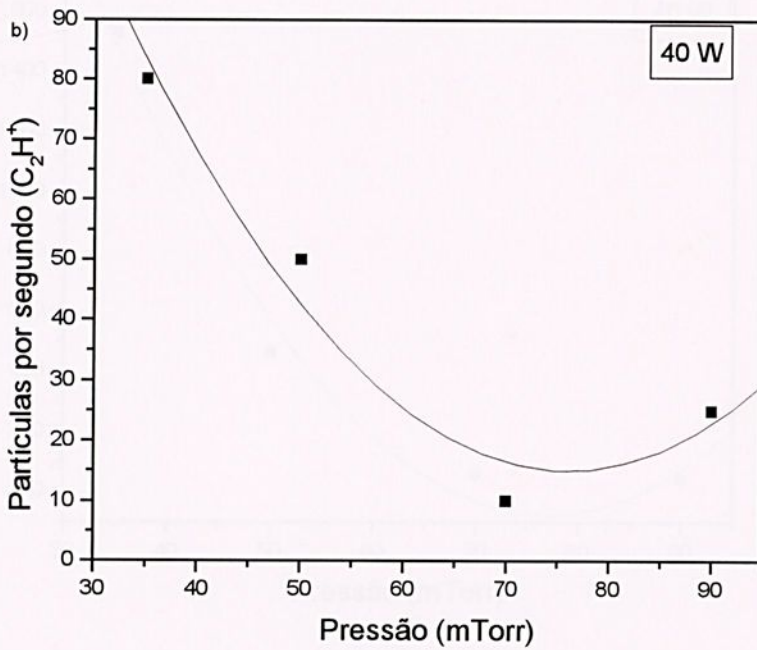
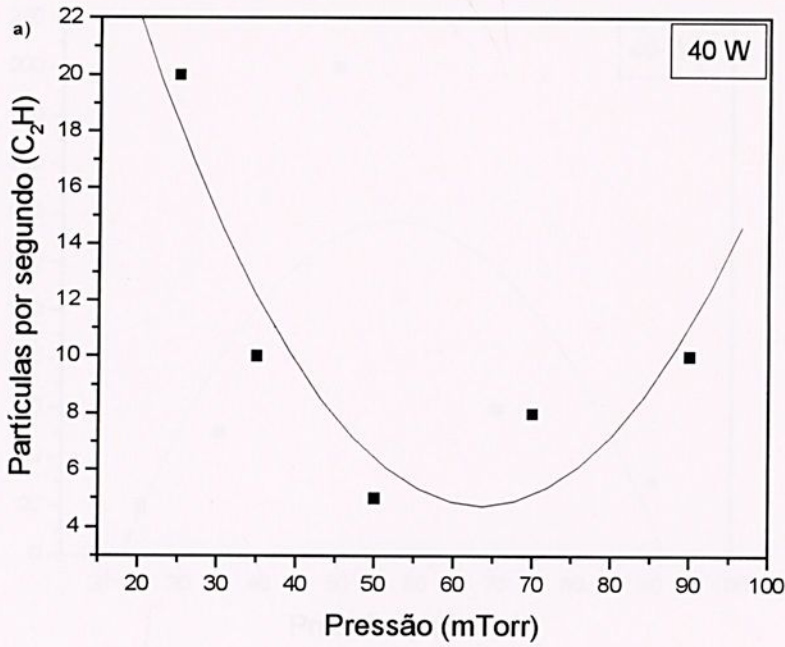
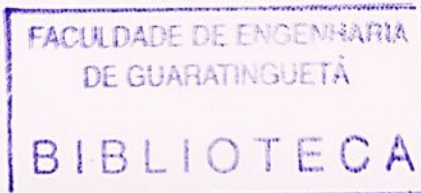


Figura 6.11: Espécies a) C_2H e b) C_2H^+ em função da pressão, com uma potência de 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75sccm.



00442



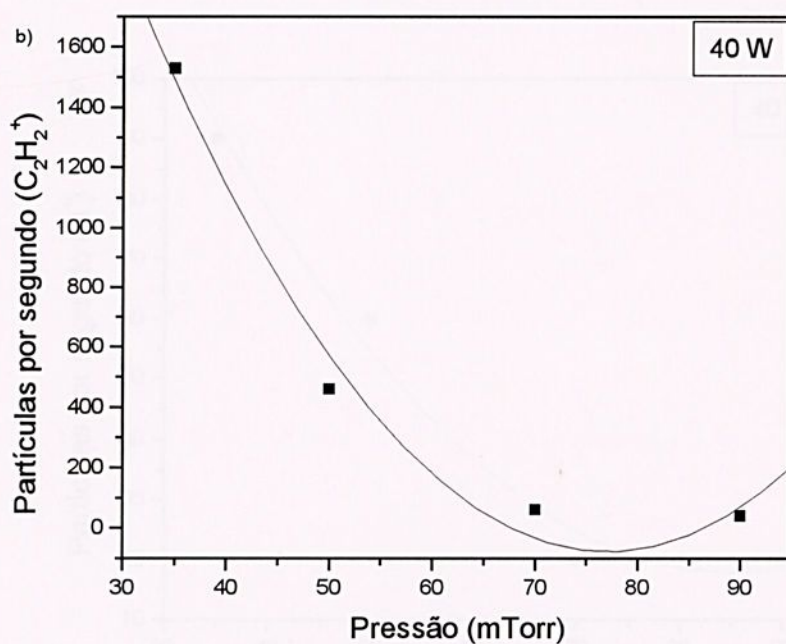
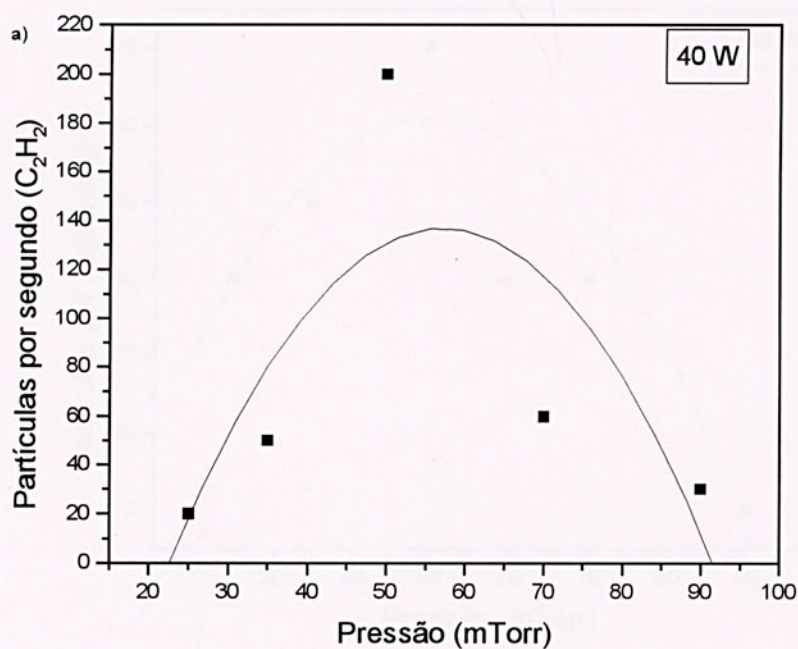


Figura 6.12: Espécies a) C_2H_2 e b) $C_2H_2^+$ em função da pressão, com 40W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

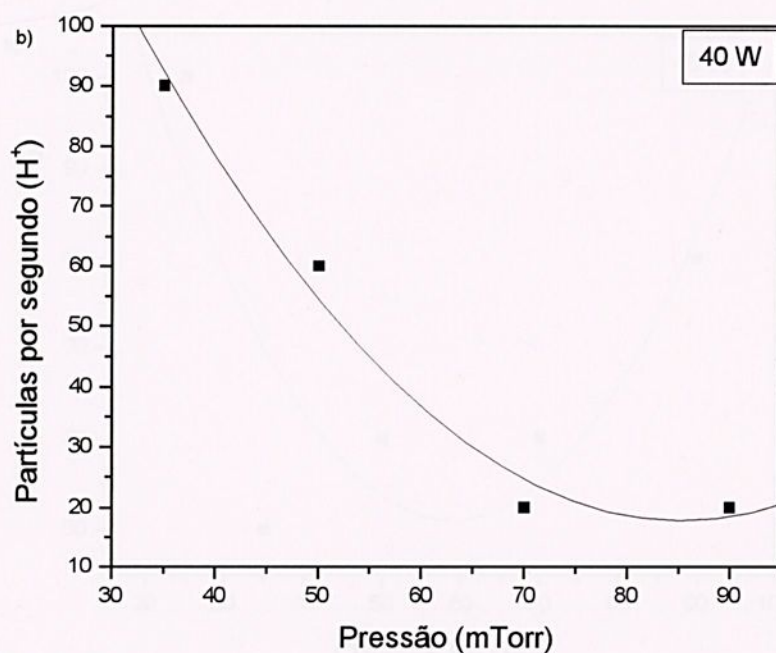
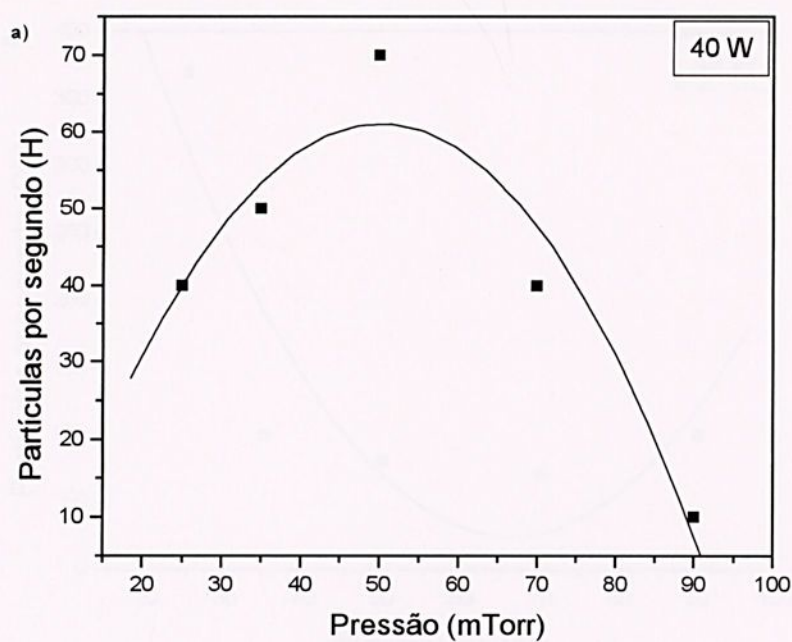


Figura 6.13: Espécies a) H e b) H⁺ em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C₆H₆ de 4,75 sccm.

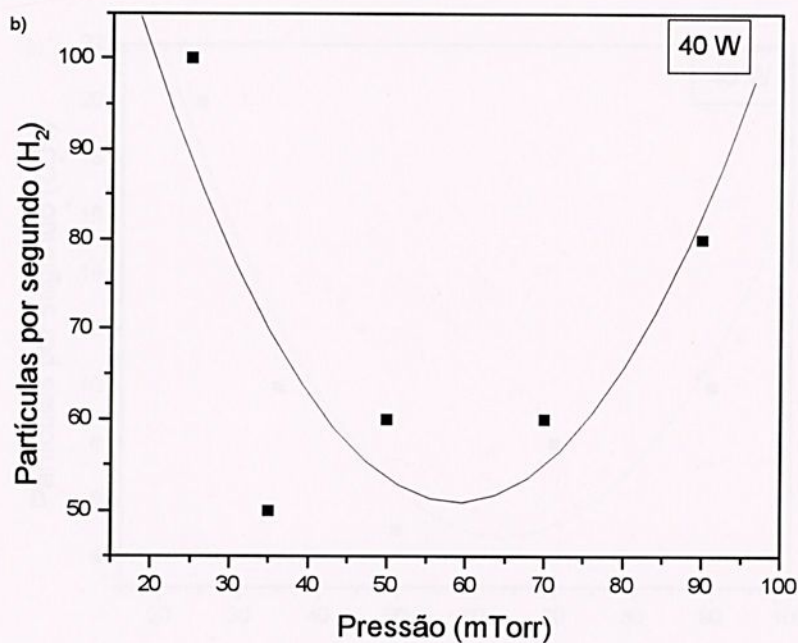
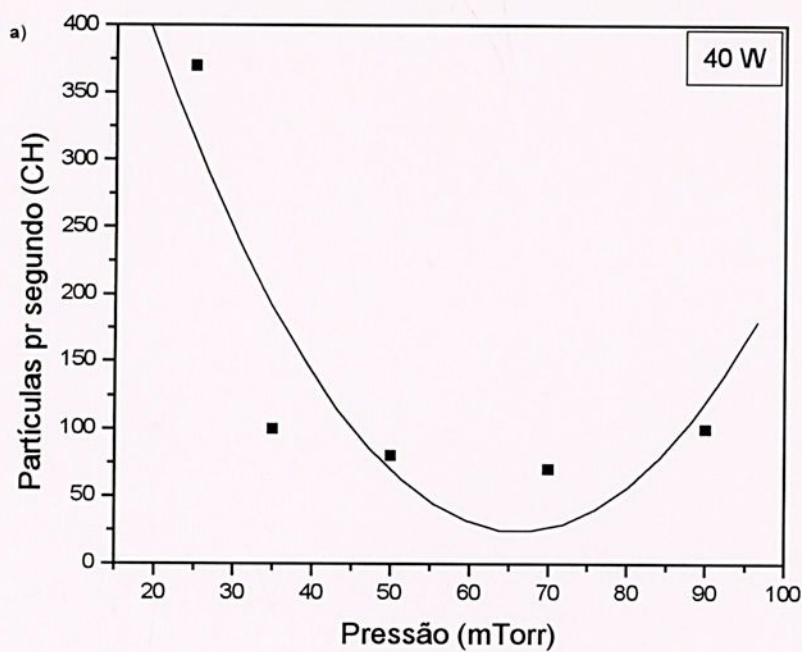


Figura 6.14: Espécie a) CH e b) H_2 em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

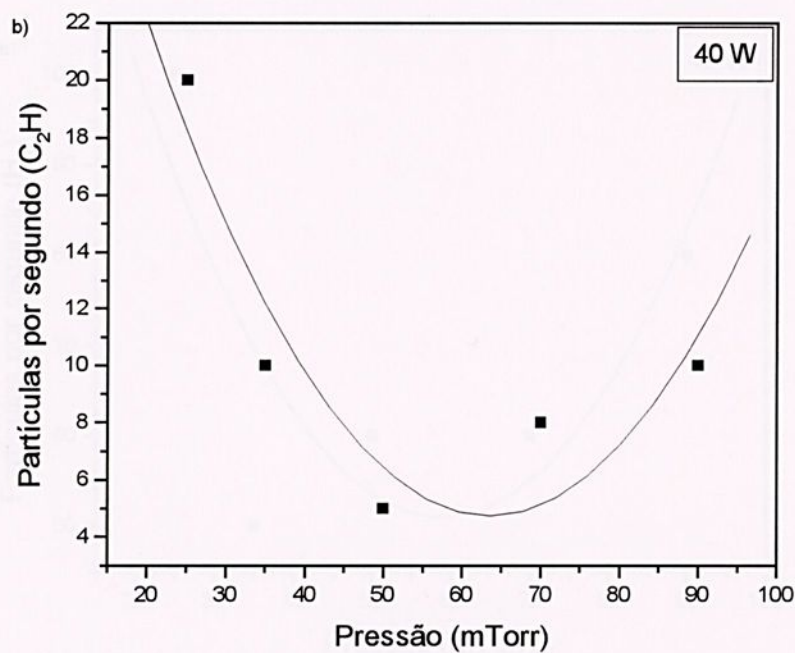
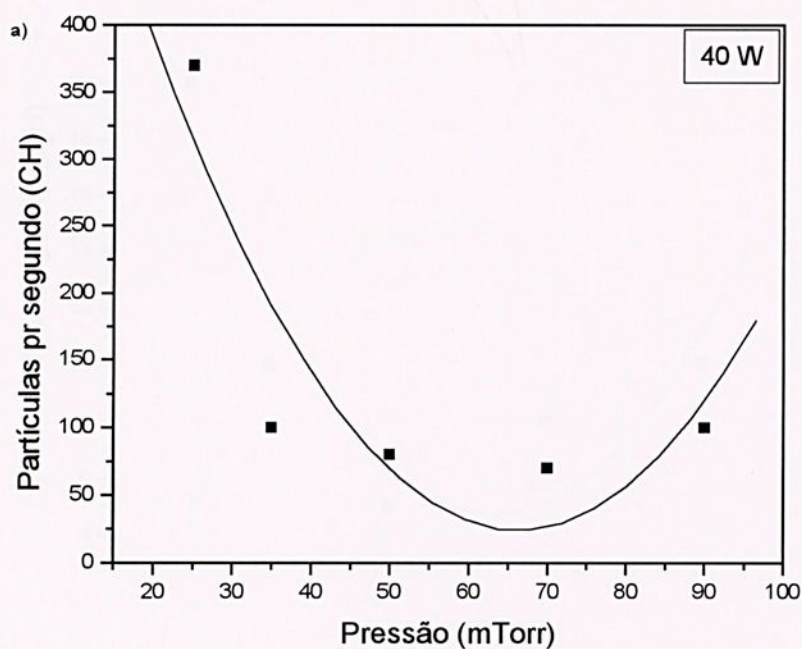


Figura 6.15: Espécies a) CH e b) C_2H em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

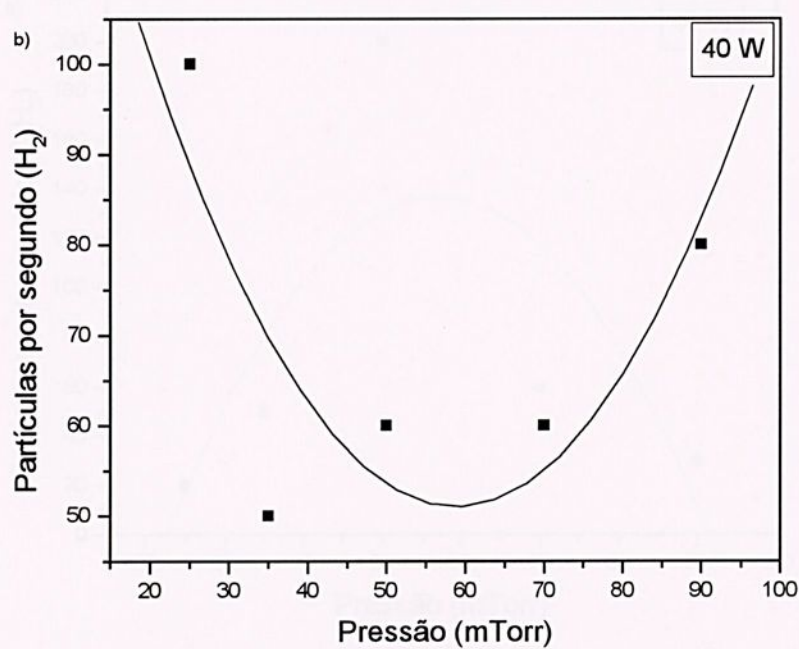
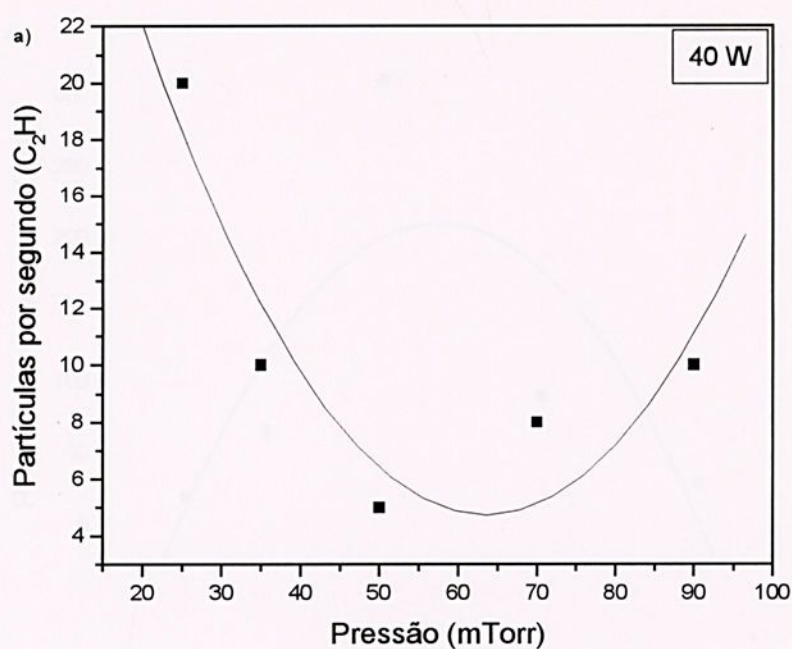


Figura 6.16: Espécies a) C_2H e b) H_2 em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

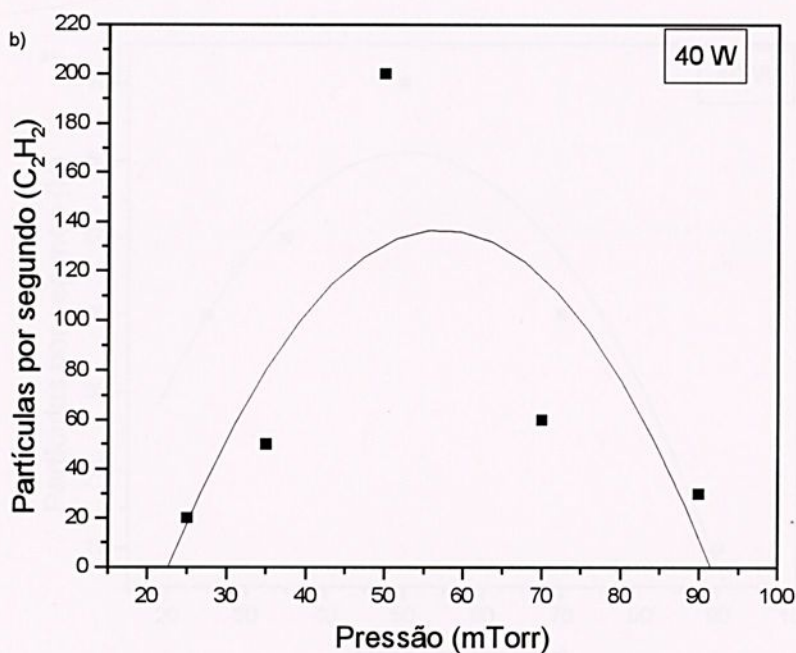
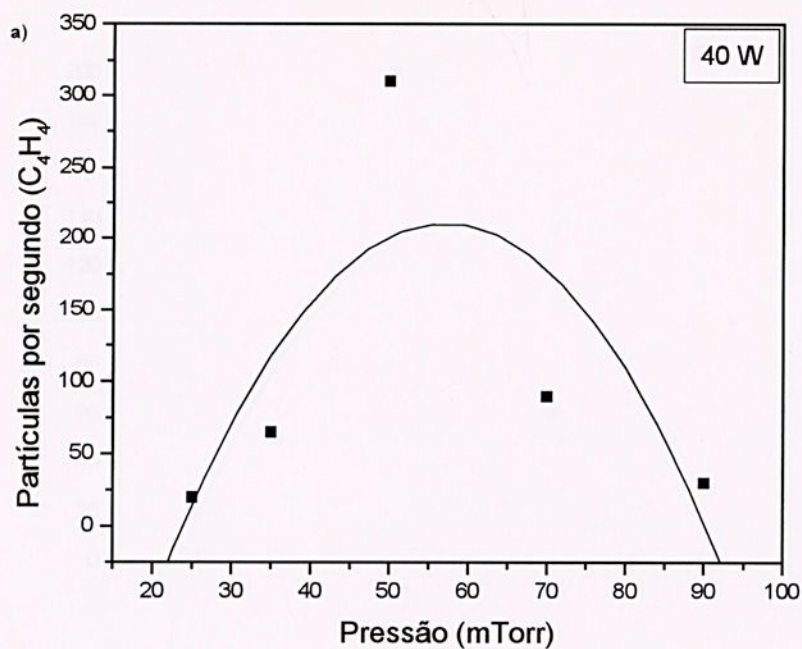


Figura 6.17: Espécies a) C_4H_4 e b) C_2H_2 em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

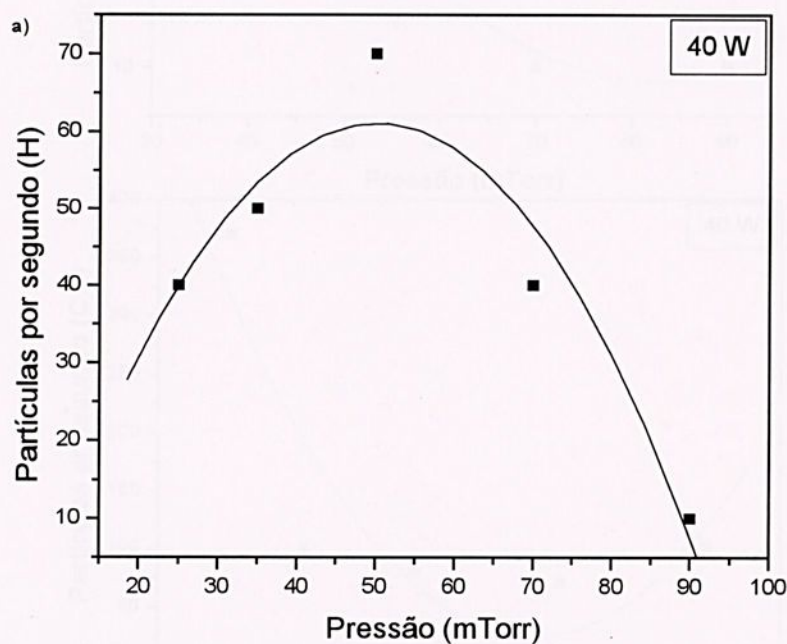
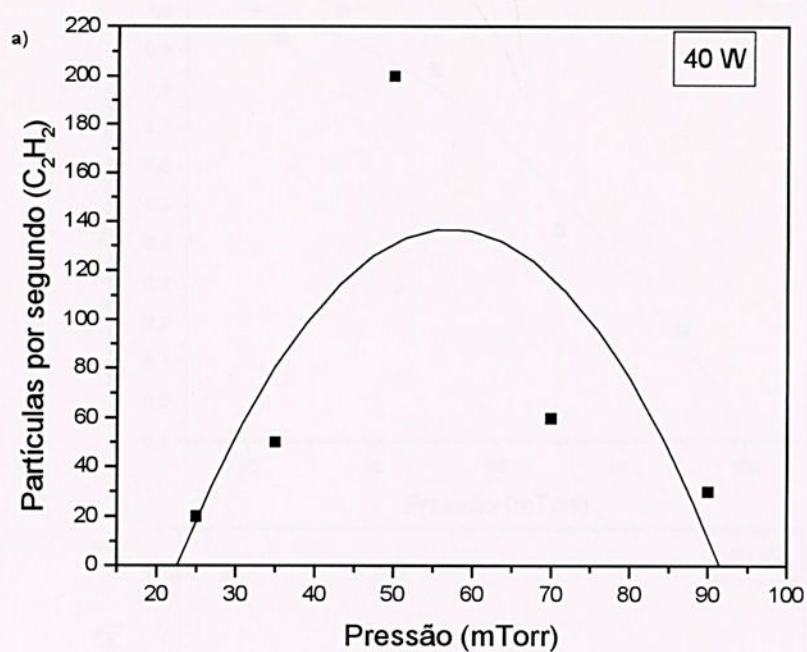


Figura 6.18: Espécies a) C_2H_2 e b) H em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

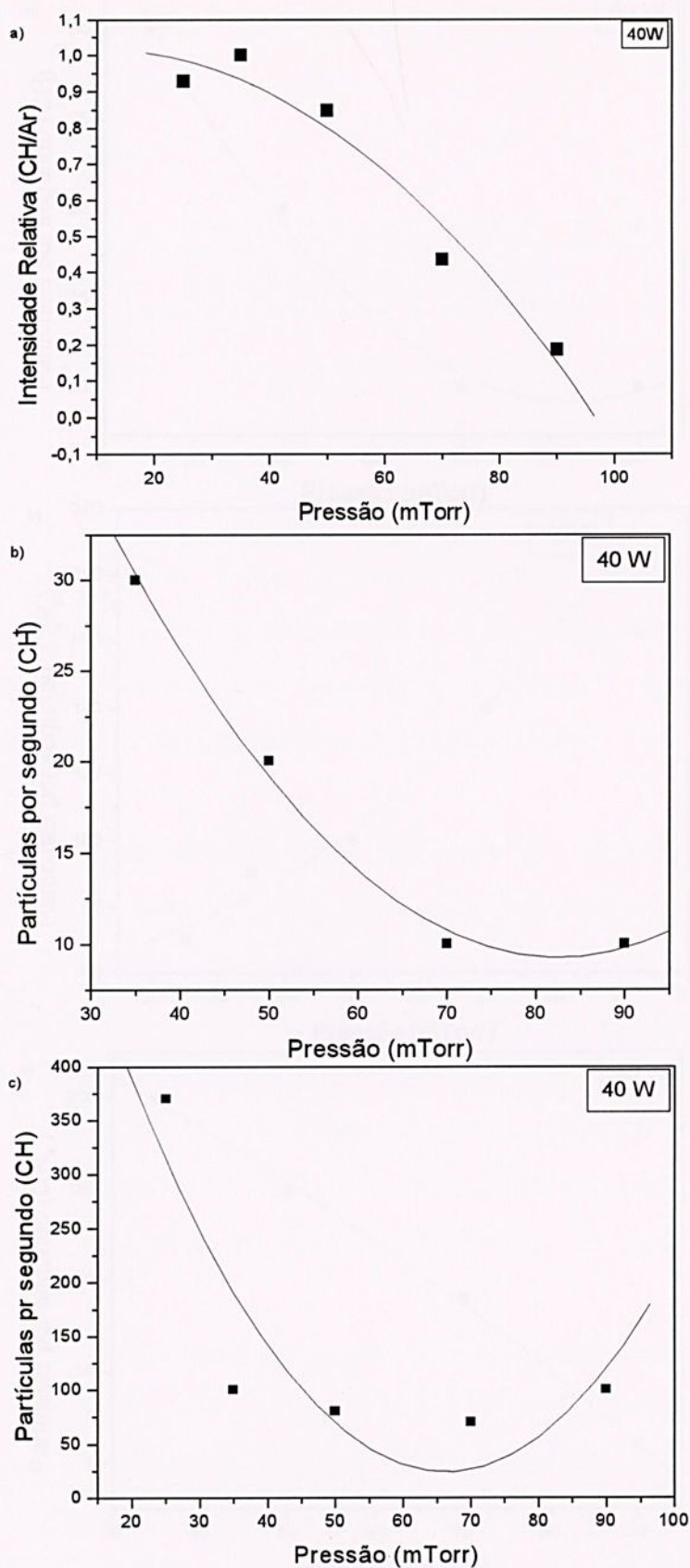


Figura 6.19: Espécies a) $(\text{CH})^*$, b) CH^+ e c) CH em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

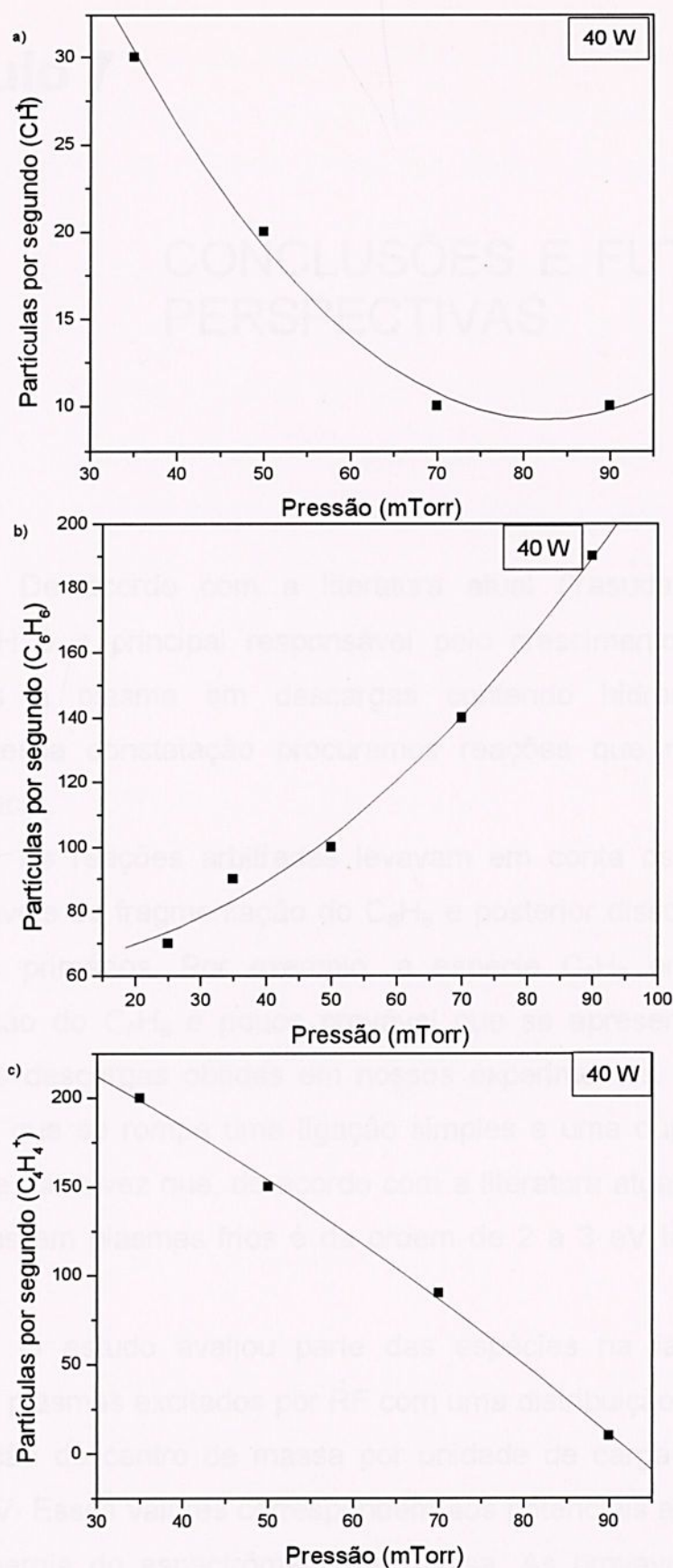


Figura 6.20: Espécies a) CH^+ , b) C_6H_6 e c) C_4H_4^+ em função da pressão, com 40 W e fluxo de Ar de 0,25 sccm e C_6H_6 de 4,75 sccm.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E FUTURAS PERSPECTIVAS

De acordo com a literatura atual (Yasuda, 1985), a espécie CH é a principal responsável pelo crescimento de filmes poliméricos a plasma em descargas contendo hidrocarbonetos. Partindo dessa constatação procuramos reações que resultassem nessa espécie.

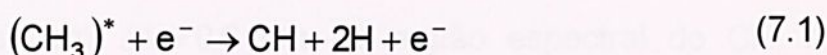
As reações arbitradas levavam em conta os processos mais prováveis de fragmentação do C_6H_6 e posterior dissociação dos fragmentos primários. Por exemplo, a espécie C_3H_3 originada da fragmentação do C_6H_6 é pouco provável que se apresente na fase gasosa das descargas obtidas em nossos experimentos. Para tal, é necessário que se rompa uma ligação simples e uma dupla do anel aromático e, uma vez que, de acordo com a literatura atual, a energia dos elétrons em plasmas frios é da ordem de 2 a 3 eV tal reação é improvável.

O estudo avaliou parte das espécies na fase gasosa obtidas em plasmas excitados por RF com uma distribuição da energia de translação do centro de massa por unidade de carga de largura igual a 10 V. Esses valores correspondem aos potenciais aplicados no filtro de energia do espectrômetro de massa. As prováveis reações não determinam em que proporção estão presentes os produtos e os

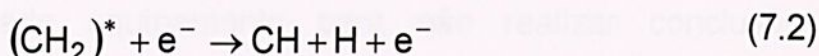


reagentes, uma vez que não realizamos a separação dos isômeros de cada linha levantada pelo espectrômetro de massa para estabelecer mais exatamente os valores absolutos das contagens de cada espécie.

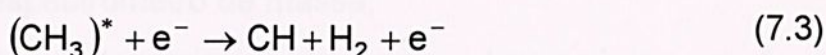
Os resultados mostraram que uma possível explicação, uma vez que a sensibilidade do fotocatodo da fotomultiplicadora utilizada não permitia o monitoramento da espécie $(\text{CH}_3)^*$, para a presença da espécie CH na fase gasosa na descarga a pressão constante de 50 mTorr e potência variando entre 10 a 40 W está na ocorrência das reações



e



a partir do rompimento da ligação C-H. Observando a figura 6.8 do capítulo 6 podemos concluir que apesar do aumento da energia média dos elétrons há uma diminuição na ocorrência da reação acima. Para a potência constante de 40 W e pressão variando entre 25 a 90 mTorr a provável reação que resulta no radical é



através do rompimento de duas ligações C-H e da posterior recombinação de dois átomos de hidrogênio resultando um hidrogênio molecular. Com a diminuição do livre caminho médio, devido ao aumento da pressão, é de se imaginar que a contagem das espécies CH e H_2 citadas na reação anterior tendessem somente a diminuir.

Mas aproximadamente entre 50 a 60 mTorr a presença dessas espécies tende a aumentar contrariando a previsão. Observando a figura 6.17 do capítulo 6 podemos obter uma explicação provável para tal fato. A espécie $(\text{CH}_3)^*$, reagente da reação anterior é provavelmente resultado de uma dissociação de algum fragmento primário do C_6H_6 , C_4H_4 ou C_2H_2 , que possui um comportamento contrário ao do CH.

Enfim, esse estudo mostrou que as técnicas de diagnóstico utilizadas são compatíveis ao objetivo de se estudar as reações da fase gasosa, uma vez que a resolução em massa permite diferenciar espécies com $\Delta M \approx 1$ uma e o espectro ótico obtido permite diferenciar linhas com $\Delta \lambda \approx 0,01\text{nm}$ na região espectral do CH. A análise dos resultados apontou para a necessidade de se conhecer as limitações de cada equipamento para não realizar conclusões errôneas sobre as medidas realizadas.

A melhor compreensão dos diagnósticos empregados permite prever a possibilidade da realização dos seguintes trabalhos futuros:

- Estabelecer em que proporções se apresentam os reagentes e produtos de uma provável reação na fase gasosa de um plasma a partir da determinação dos valores absolutos das contagens obtidas no espectrômetro de massa;
- Determinar potenciais de ionização de espécies na fase gasosa, desde que a linha estudada não apresente isômeros (ver item 3.1.2.2);
- Determinar o calor de formação de um íon originado a partir de reações diferentes (ver item 3.1.2.2);
- Modificando a geometria de entrada e saída de gases de maneira a produzir um fluxo preferencial entre os eletrodos,

podemos determinar as taxas de reação (mol/segundo) de uma espécie em um sistema de fluxo contínuo a partir dos valores absolutos das contagens obtidas no espectrômetro de massa e do tempo de residência da espécie no volume de reação;

- Realizado o auto-ajuste no espectrômetro de massa, estabelecer a distribuição de energia de uma determinada espécie presente na fase gasosa a partir do levantamento da função distribuição da mesma pelo espectrômetro de massa.
- As medidas da energia do centro de massa das partículas pesadas em relação a diferentes parâmetros operacionais da descarga permitirá externar a importância da mesma na formação de uma determinada espécie química.

Anexo A:

POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO

A seguir apresentamos valores típicos de potenciais de ionização de alguns radicais (Macdowell, 1963).

POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DE RADICAIS LIVRES MEDIDOS POR IMPACTO ELETRÔNICO	
Radical	Potencial de Ionização (Volts)
RADICAIS INORGÂNICOS	
OH	13,17±0,1
HO ₂	11,53±0,1
NH ₂	11,4±0,1
N ₂ H ₃	7,88±0,2
RADICAIS HIDROCARBONETOS	
CH ₂	11,9±0,2
	11,9±0,1
	11,82±0,05
CH ₃	10,07±0,1
	9,85±0,2
	10,11±0,1
	9,95±0,03
	9,85±0,1
	9,88±0,1
CD ₃	9,95±0,03
C ₂ H ₃	9,45±0,05
	9,35±0,15
C ₂ H ₅	8,67±0,1
	8,78±0,05
	8,80±0,05



RADICAIS HIDROCARBONETOS (continuação)	
$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2$	$8,25\pm 0,08$
$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2$	$8,16\pm 0,03$
	$8,15\pm 0,1$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	$8,69\pm 0,05$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$7,90\pm 0,05$
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_2$	$7,71\pm 0,05$
$\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	$8,03\pm 0,05$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$8,64\pm 0,05$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	$8,35\pm 0,05$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$	$7,93\pm 0,05$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$7,42\pm 0,07$
RADICAIS CÍCLICOS	
Cyclopropyl	$8,05\pm 0,1$
Cyclobutyl	$7,88\pm 0,05$
Cyclopentyl	$7,79\pm 0,03$
Cyclohexyl	$7,66\pm 0,05$
Cyclopentadienyl	$8,69\pm 0,1$
Cycloheptatrienyl	$6,60\pm 0,1$
m-Xylyl	$7,65\pm 0,03$
o-Xylyl	$7,61\pm 0,05$
p-Xylyl	$7,46\pm 0,03$
m-CN benzyl	$8,58\pm 0,1$
m-NO ₂ benzyl	$8,56\pm 0,1$
p-CN benzyl	$8,36\pm 0,1$
m-F benzyl	$8,18\pm 0,06$
p-Cl benzyl	$7,95\pm 0,1$
p-F benzyl	$7,78\pm 0,1$
β -Naphthymethyl	$7,56\pm 0,05$
p-iso-C ₃ H ₇ benzyl	$7,42\pm 0,1$
α -Naphthymethyl	$7,35\pm 0,1$
p-CH ₃ O benzyl	$6,82\pm 0,1$
Diphenylmethyl	$7,32\pm 0,1$
RADICAIS HALOGENADOS	
CF	$13,81\pm 0,12$
CCl	$12,9\pm 0,1$
CBr	$10,43\pm 0,02$

RADICAIS HALOGENADOS (continuação)	
CF ₂	13,30±0,12
CCl ₂	13,2±0,2
	13,10±0,12
CBr ₂	10,11±0,09
CF ₃	10,10±0,05
CCl ₃	8,78±0,05
RADICAIS EM GERAL	
CS	11,8±0,2
CHO	9,88±0,05
CH ₃ CO	8,05±0,17
CH ₂ CN	10,87±0,1
CH ₂ CH ₂ CN	9,85±0,1
CH ₃ CHCN	9,76±0,1
(CH ₃) ₂ CCN	9,15±0,1

Anexo B

ANÁLISE DAS EQUAÇÕES DO FILTRO QUADRUPOLAR

O objetivo desse anexo é permitir a compreensão da origem dos diagramas de estabilidade do filtro quadrupolar, citados no capítulo 3. A análise das equações foi realizada por um dos idealizadores do filtro quadrupolar, Raymond E. March (March & Hughes, 1989).

A utilização de barramentos circulares nos filtros de massa quadrupolar causa aberrações no campo gerado, mas de acordo com a literatura com boa aproximação em relação ao campo hiperbólico ideal (ver figura B.1) para quadrupolos

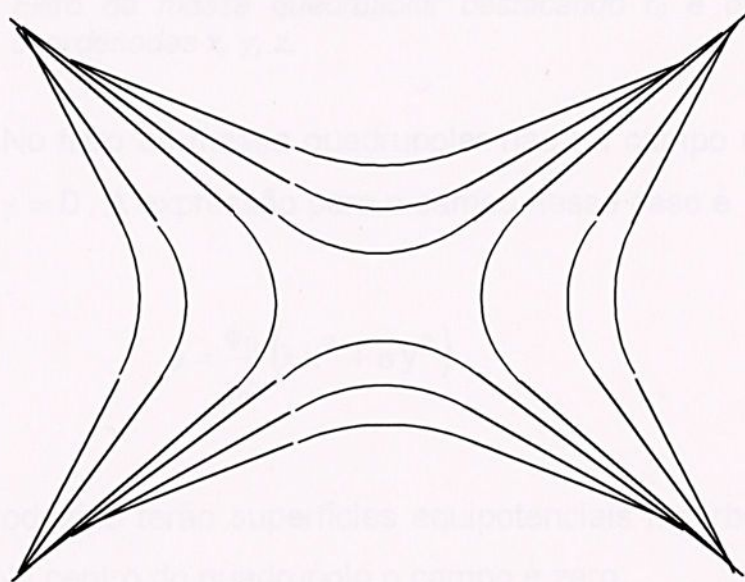


Figura B.1: Equipotencial hiperbólico bidimensional ideal em um Quadrupolo.

A expressão geral para o campo quadrupolar é dado por

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \quad (\text{B.1})$$

onde r_0 é definido na figura B.2.

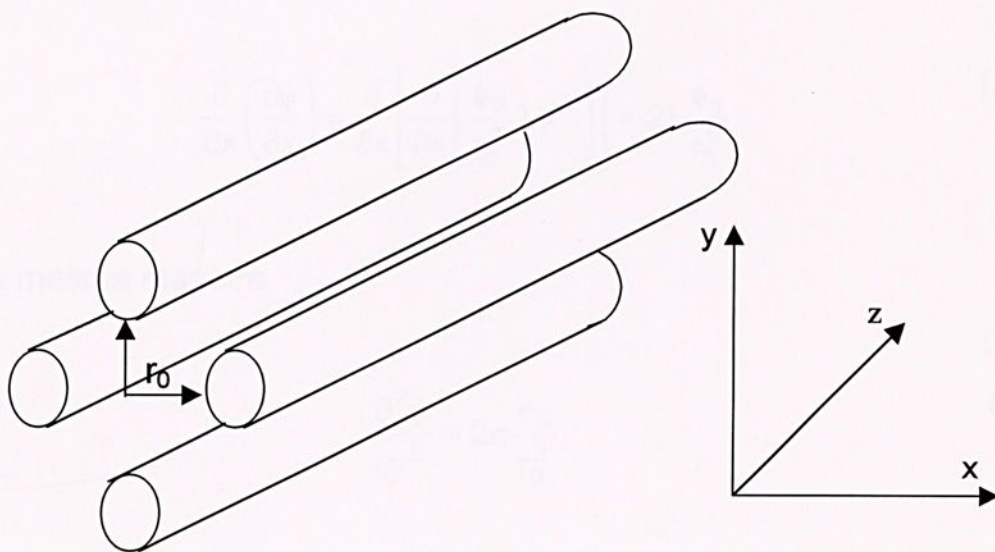


Figura B.2: Filtro de massa quadrupolar destacando r_0 e os eixos de coordenadas x , y , z .

No filtro de massa quadrupolar não há campo na direção z , portanto, $\gamma = 0$. A expressão para o campo nesse caso é

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2) \quad (\text{B.2})$$

O campo produzido terão superfícies equipotenciais hiperbólicas (ver figura B.1). No centro do quadrupolo o campo é zero.

A equação para o potencial produzido pelo quadrupolo deve satisfazer a equação de Laplace

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{B.3})$$

ou seja,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\phi_0}{r_0^2} \lambda x^2 \right) \right] = 2\lambda \frac{\phi_0}{r_0^2} \quad (\text{B.4})$$

da mesma maneira

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 2\sigma \frac{\phi_0}{r_0^2} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{B.6})$$

e então

$$\nabla^2 \phi = \frac{\phi_0}{r_0^2} (2\lambda + 2\sigma) = 0 \quad (\text{B.7})$$

onde

$$\lambda + \sigma = 0 \quad (\text{B.8})$$

portanto

$$\lambda = -\sigma. \quad (\text{B.9})$$

Ou no caso trivial

$$\phi_0 = 0 \quad (\text{B.10})$$

Essa condição deve ser satisfeita pelo quadrupolo e leva as componentes do campo serem independentes. A força na direção x , F_x , a que um ion de massa m e carga e é expressa por

$$F_x = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (\text{B.11})$$

Da mesma forma

$$F_y = ma = m \frac{d^2y}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (\text{B.12})$$

e

$$F_z = ma = m \frac{d^2z}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.13})$$

Substituindo nas expressões anteriores o valor de $\phi = U - V \cos \Omega t$, onde U é potencial DC, $V \cos \Omega t$ é o potencial fornecido pela fonte de RF do filtro de massa quadrupolar, Ω é a frequência angular em radianos por segundo, do campo de RF, e V é a amplitude máxima da RF medida em relação ao zero. Temos

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{2\lambda x}{r_0^2} (U - V \cos \Omega t) \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{2\sigma y}{r_0^2} (U - V \cos \Omega t) \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.16})$$

e

$$F_x = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2\lambda e x}{r_0^2} (U - V \cos \Omega t) \quad (\text{B.17})$$

$$F_y = m \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{2\lambda e y}{r_0^2} (U - V \cos \Omega t) \quad (\text{B.18})$$

$$F_z = m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (\text{B.19})$$

Reescrevendo as equações anteriores chegamos às expressões que definem o movimento dos íons sujeitos ao campo gerado pelo quadrupolo

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2\lambda e}{m r_0^2} (U - V \cos \Omega t) = 0 \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{2\sigma e}{m r_0^2} (U - V \cos \Omega t) = 0 \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (\text{B.22})$$

Introduzindo o parâmetro adimensional $\xi = \frac{\Omega t}{2}$ nas equações do movimento dos íons sujeitos ao quadrupolo, temos:

$$m \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2 x}{d\xi^2} = \frac{-2\lambda e x U}{r_0^2} + \frac{2\lambda e x V \cos 2\xi}{r_0^2} \quad (\text{B.23})$$

pois

$$\frac{d}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \frac{d}{d\xi} = \frac{\Omega}{2} \frac{d}{d\xi} \quad (\text{B.24})$$

e

$$\frac{d^2}{dt^2} = \frac{d\xi}{dt} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d}{dt} \right) = \frac{\Omega^2}{2} \frac{d^2}{d\xi^2}. \quad (\text{B.25})$$

Multiplicando a equação do movimento dos íons por $\frac{4}{m \Omega^2}$ e definindo os parâmetros

$$a_x = \frac{8\lambda e U}{m r_0^2 \Omega^2} \quad \text{e} \quad q_x = \frac{4\lambda e V}{m r_0^2 \Omega^2} \quad (\text{B.26})$$

obtemos

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_x - 2 q_x \cos 2\xi) x = 0 \quad (\text{B.27})$$

em qualquer direção u , onde u representa x , y ou z

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - q_u \cos 2\xi)u = 0. \quad (\text{B.28})$$

Essa equação tem a forma da equação diferencial linear de segunda ordem conhecida como equação de Mathieu, originalmente desenvolvida para estudos de cordas vibrantes.

Uma forma de analisar as soluções dessa equação é a utilização dos chamados diagramas de estabilidade, ou seja, gráficos que relacionam os parâmetros a_u e q_u . A estabilidade das soluções dependem da constante μ , ou seja,

$$\mu = \alpha + \beta i. \quad (\text{B.29})$$

Onde β é uma função complexa de a_u e q_u . As fronteiras (ver figura B.3) entre as regiões estáveis e não-estáveis do diagrama de estabilidade correspondem aos valores de a_u e q_u para os quais β é um número inteiro e positivo $(0, 1, 2, 3, \dots)$. As soluções nesse caso são periódicas, mas não limitadas e na prática representam o ponto em que a trajetória se torna instável. Correspondem a porção do diagrama onde $0 \leq \beta \leq 1$. Para visualizar melhor essas considerações devemos estabelecer as soluções completas da equação de Mathieu

$$u = \Gamma u_1(\xi) + \Gamma' u_2(\xi) \quad (\text{B.30})$$

onde $\xi = \frac{\Omega t}{2}$; e Γ e Γ' são constantes de integração que dependem das condições iniciais da posição u_0 , velocidade $\left(\frac{du}{dt}\right)_0$ e a fase de RF

ξ_0 . De acordo com o corolário do teorema de Floquet para a equação de Mathieu haverá sempre uma solução na forma

$$u(\xi) = e^{\mu \xi} \psi(\xi) \quad (\text{B.31})$$

onde μ é uma constante e ψ tem período π . As funções u_1 e u_2 podem ser par ou ímpar

$$u_1(\xi) = u_1(-\xi) \text{ e } u_2(\xi) = -u_2(-\xi). \quad (\text{B.32})$$

Então, podemos escrever a solução na forma

$$u(\xi) = \Gamma e^{\mu \xi} \psi(\xi) + \Gamma' e^{\mu \xi} \psi(-\xi) \quad (\text{B.33})$$

Do teorema de Fourier, as funções periódicas podem ser escritas como soma infinita de funções exponenciais complexas:

$$\psi(\xi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(i2n\xi) \quad (\text{B.34})$$

e

$$\psi(-\xi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(-i2n\xi) \quad (\text{B.35})$$

substituindo na solução geral

$$u(\xi) = \Gamma e^{\mu \xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(i2n\xi) + \Gamma' e^{\mu \xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(-i2n\xi) \quad (\text{B.36})$$



Os coeficientes C_{2n} são fatores que descrevem as amplitudes do movimento do íon e dependem somente de a_u e q_u . O termo μ é chamado de expoente característico e pode ser real, imaginário ou complexo. Seu valor determina o tipo de solução da equação de Mathieu e pode ser expressa como $\mu = \alpha + \beta i$.

As soluções são estáveis quando $u(\xi)$ é finito a medida que ξ aumenta; e instáveis caso $u(\xi)$ seja infinito quando ξ aumenta. Se $\alpha \neq 0$ as soluções são instáveis. Somente se $\alpha = 0$ haverá soluções estáveis. Resumindo:

1. μ é real e diferente de zero. Um dos termos $e^{\mu\xi}$ ou $e^{-\mu\xi}$ divergirá com o aumento de ξ , e a solução não é estável;
2. μ é complexo e as soluções não são estáveis;
3. $\mu = im$, onde m é um número inteiro. As soluções são periódicas mas instáveis. Essas soluções são denominadas funções de Mathieu de ordem inteira e constitui as fronteiras entre as regiões de trajetórias estáveis e instáveis no diagrama de estabilidade. Essas fronteiras são denominadas de curvas ou valores característicos;
4. $\mu = i\beta$, e β não é um número inteiro. Essas soluções são periódicas e estáveis.

Partindo do pressuposto que $\alpha = 0$, a equação de Mathieu torna-se:

$$u(\xi) = \Gamma \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp i(2n + \beta)\xi + \Gamma' \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp -i(2n + \beta)\xi \quad (\text{B.37})$$

e através da identidade trigonométrica:

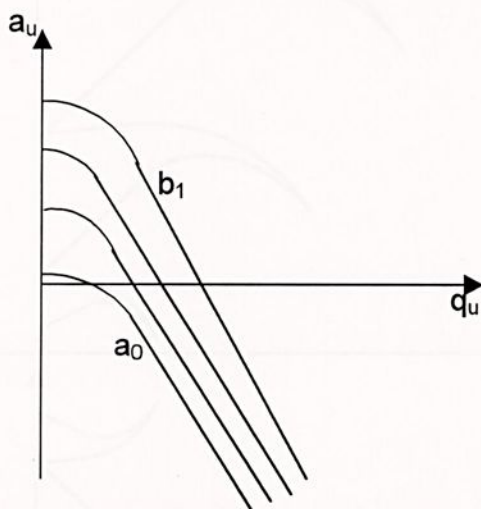
$$\exp i\theta = \cos \theta + i \sin \theta \quad (\text{B.38})$$

a expressão para trajetórias estáveis torna-se

$$u(\xi) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta)\xi + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta)\xi \quad (\text{B.39})$$

onde $A = (\Gamma + \Gamma')$ e $B = i(\Gamma - \Gamma')$. Pode-se determinar a equação para a velocidade dos íons derivando a expressão anterior em relação a ξ .

As soluções instáveis para a equação de Mathieu na direção x que geram as curvas características a_0 e b_1 próximas da



origem são determinadas para $\beta = 0$ e $\beta = 1$. Representam as fronteiras entre as regiões de trajetórias estáveis e instáveis.

Figura B.3: Diagrama de estabilidade das soluções da equação de Mathieu na direção x próximo da origem para o filtro de massa quadrupolar

Figura B.4: Regiões de estabilidade na direção a) x e b) y .

Os valores característicos esboçados no gráfico anterior são dados por

$$a_0 = -\frac{1}{2}q^2 + \frac{7}{128}q^4 - \frac{29}{2304}q^6 + \frac{68687}{18874368}q^8 + \dots \quad (\text{B.40})$$

$$b_1 = 1 - q - \frac{1}{8}q^2 + \frac{1}{64}q^3 + \frac{1}{1536}q^4 + \frac{11}{36864}q^5 + \frac{49}{589824}q^6 - \dots \quad (\text{B.41})$$

Os diagramas de região de estabilidade para as direções x e y são mostrados na figura B.4, note que são simétricos devido a $\lambda = -\sigma = 1$

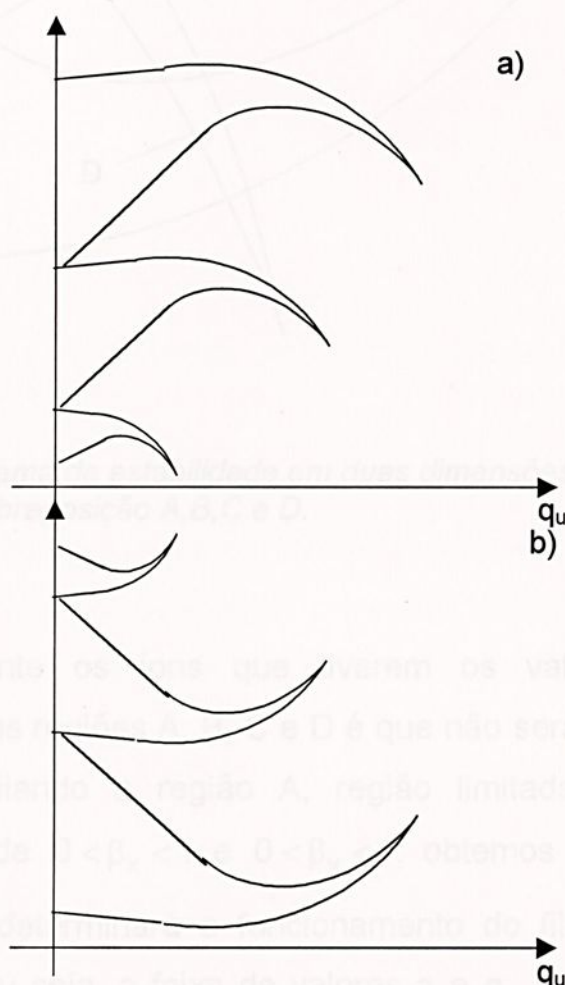


Figura B.4: Regiões de estabilidade na direção a) x e b) y .

O diagrama de estabilidade para o plano xy é montado a partir da sobreposição dos diagramas anteriores. A figura B.5 mostra essa sobreposição dos diagramas.

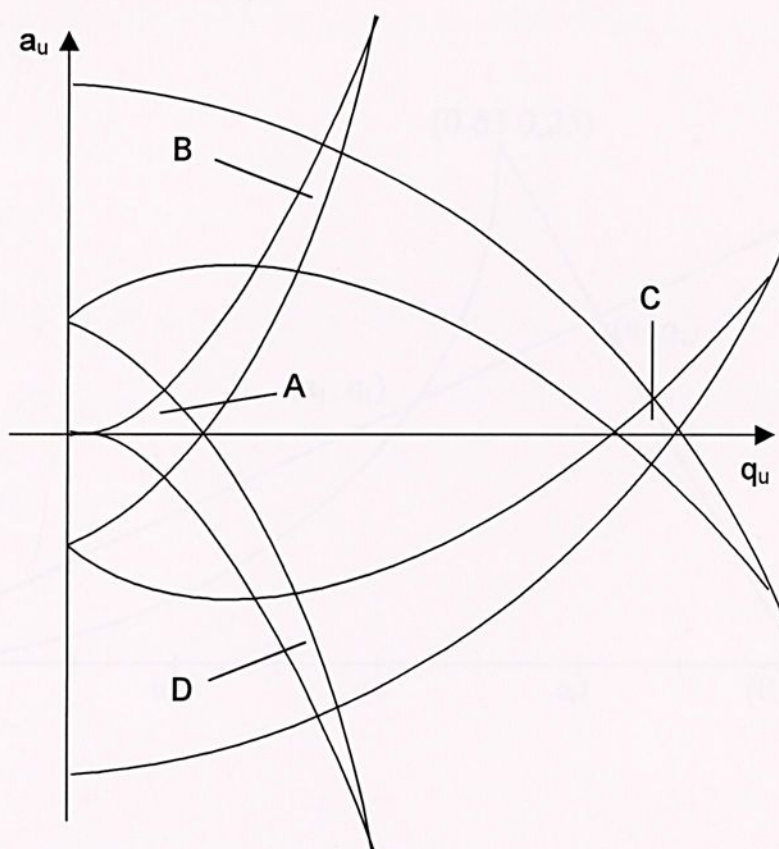


Figura B.5: Diagrama de estabilidade em duas dimensões (x e y). Regiões de sobreposição A, B, C e D.

Somente os íons que tiverem os valores a_u e q_u correspondentes as regiões A, B, C e D é que não serão filtrados pelo quadrupolo. Ampliando a região A, região limitada pelas curvas geradas a partir de $0 < \beta_x < 1$ e $0 < \beta_y < 1$, obtemos o diagrama de estabilidade que determinará o funcionamento do filtro quadrupolar (ver figura B.6), ou seja, a faixa de valores a e q que determinarão quais espécies com determinada massa/carga terão trajetórias

estáveis. Normalmente não se utiliza outras regiões pois os valores de potenciais das fontes de RF e DC são maiores que a utilizada na região A.

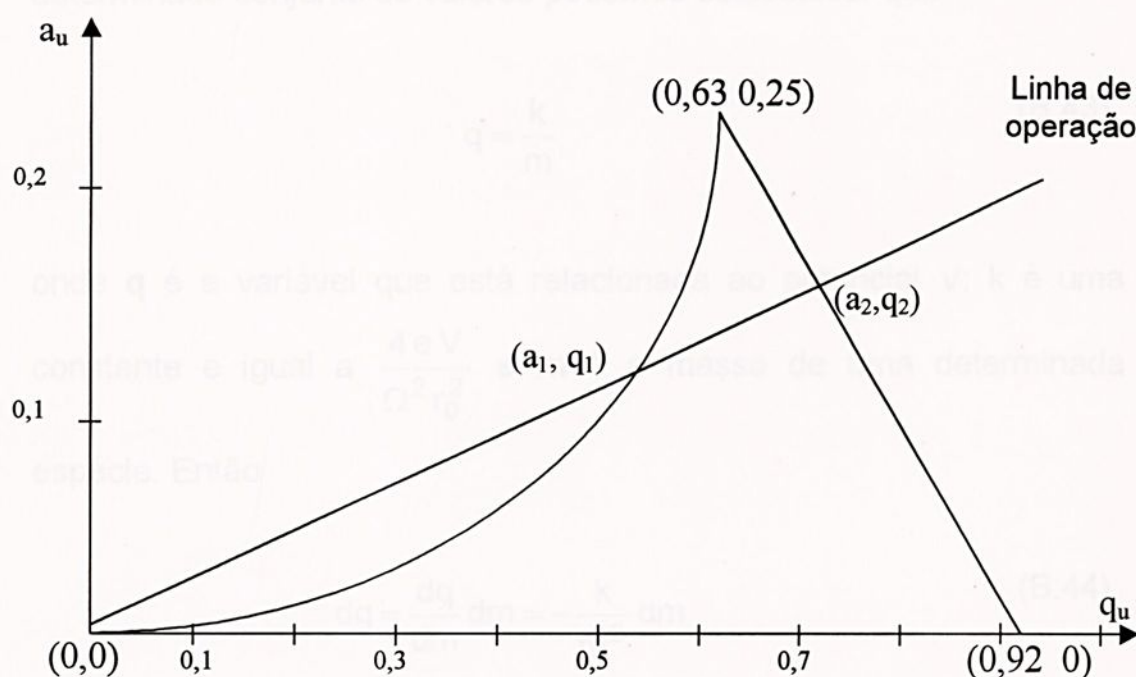


Figura B.6: Região A, ampliada, do diagrama de estabilidade para o plano xy.

No diagrama anterior, podemos representar a linha de operação. Ela representa os valores de a e q que determinaram os valores de U e V e conseqüentemente os valores de massa que terão trajetórias estáveis. Observe que

$$\frac{a_x}{q_x} = \frac{a_y}{q_y} = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2} \cdot \frac{mr_0^2\Omega^2}{4eV} = \frac{2U}{V} \quad (\text{B.42})$$

é a inclinação da linha de operação.

A resolução (capacidade de separar linhas adjacentes) do aparelho é determinado também pela razão $\frac{2U}{V}$. Para um determinado conjunto de valores podemos estabelecer que

$$q = \frac{k}{m} \quad (\text{B.43})$$

onde q é a variável que está relacionada ao potencial V ; k é uma constante e igual a $\frac{4eV}{\Omega^2 r_0^2}$ e m é a massa de uma determinada espécie. Então

$$dq = \frac{dq}{dm} dm = -\frac{k}{m^2} dm \quad (\text{B.44})$$

e

$$dq = \frac{q}{m} dm. \quad (\text{B.45})$$

A definição de resolução é dado por $m/\Delta m$ e considerando que

$$|-dm| \approx \Delta m \quad (\text{B.46})$$

podemos estabelecer que

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{q}{\Delta q} = \frac{a}{\Delta a} \quad (\text{B.47})$$

ou seja,

$$R = \frac{a}{q} = \frac{2U}{V} \quad (\text{B.48})$$

Na prática, O EQP, provavelmente, determina primeiro Δa e Δq , ou seja, os pontos de intersecção (a_1, q_1) e (a_2, q_2) com o diagrama de estabilidade a partir de um determinado valor arbitrado para a resolução. Com a resolução determinada pela necessidade do experimento — normalmente em trabalhos que envolvem estudos da fase gasosa de processos de polimerização é determinado a separação em massa, ou seja, $\Delta m = 1$ e a resolução é estabelecida para determinadas faixas do espectro total a ser estudado — o valor de a é definido como a metade entre a_1 e a_2 levando a

$$a = \frac{a_1 + a_2}{2}. \quad (\text{B.49})$$

Multiplicando o lado direito por $\frac{\Delta a}{\Delta a}$, temos

$$\frac{\Delta a}{\Delta a} a = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (\text{B.50})$$

onde $R = \frac{a}{\Delta a}$. Desta forma

$$(a_2 - a_1)R = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (\text{B.51})$$

Rearranjando os termos chegamos a

$$a_1 = \left(\frac{2R-1}{2R+1} \right) a_2 \quad (\text{B.52})$$

e da mesma maneira

$$q_1 = \left(\frac{2R-1}{2R+1} \right) q_2. \quad (\text{B.53})$$

Substituindo, respectivamente, (a_1, q_1) e (a_2, q_2) nas curvas que determinam os limites das regiões estáveis em uma dada direção, ou seja, (a_0, q) e (b_1, q) obtemos junto as duas equações anteriores, um sistema de quatro equações a quatro incógnitas (a_1, a_2, q_1, q_2) . Resolvendo esse sistema o EQP determina a inclinação da linha de operação com a qual trabalha.

Uma vez determinado as soluções desse sistema, para cada par (a, q) dentro dos intervalos $a_1 \leq a \leq a_2$ e $q_1 \leq q \leq q_2$ é estabelecido os valores correspondentes de **U** e **V** que, conseqüentemente, determinarão uma espécie com massa igual a **m** com trajetória estável ao passar quadrupolo.

Anexo C

CONSTRUÇÃO DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO

O projeto da câmara de deposição utilizada nesse trabalho foi elaborado levando em conta a rigidez mecânica, intercambialidade com dispositivos Conflat® e a necessidade de se obter pressões de trabalho da ordem de 10^{-6} Torr.

A conexão do espectrômetro é feita direto na câmara para análise de massa do fluxo de partículas provenientes da descarga o que produz um grande torque sobre o flange da câmara em que está adaptado. Daí a necessidade de grande rigidez mecânica da estrutura. Para se conseguir isso optou-se pela liga de aço inox 304 ou 316.

Do ponto de vista estrutural, essas ligas possuem ótima soldabilidade por soldas TIG (tungsten inert gas) (O'Hanlon, 1989). Com o uso da solda TIG podemos prevenir problemas com oxidação no ponto de união, pois esse processo faz a junção de peças pela fusão delas em meio inerte (argônio, por exemplo).

A alta resistência mecânica e o médio grau de dificuldade da usinagem das ligas de aço inox da série 300 permitem a construção de sistemas de vedação do vácuo por flanges Conflat® feitos a partir de materiais em bruto na forma cilíndrica devido ao problema de inclusões que surgem durante o processo de fabricação (O'Hanlon, 1989). Veja nos desenhos a posição dessas inclusões quando o material em bruto tem a forma cilíndrica e a forma de chapa.



No primeiro caso ao fazer o furo central do flange elimina-se essas inclusões que nesse caso tendem a ficar no centro. A figura C.1 apresenta a posição dessas inclusões em dois tipos de materiais em bruto.

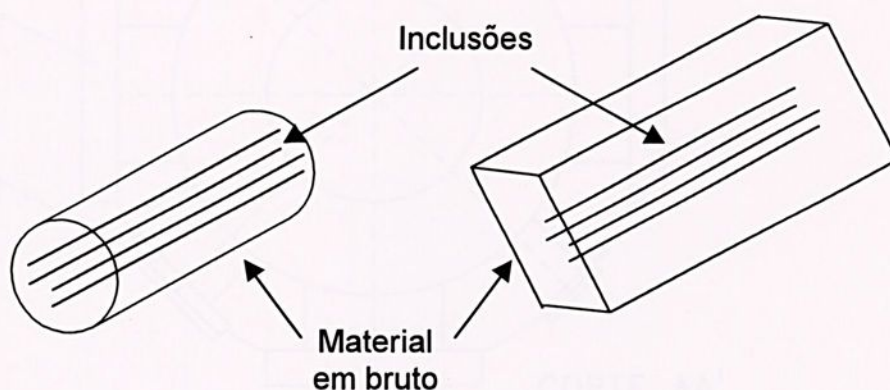


Figura C.1: *Desenho da posição das inclusões no material inox em bruto*

Nesses flanges há uma "faca" que rasga um outro material de dureza menor, alumínio ou cobre, que fará o papel de vedação e possui vantagens como baixo grau de desgaseificação e de permeabilidade a gases atmosféricos se comparados aos elastômeros (o'rings®) (O'Hanlon, 1989).

Ainda devido ao processo de fabricação as inclusões em tubos de aço inox são "mascarados" por camadas de graxas. Para diminuir o acúmulo de solventes nessas irregularidades, decidimos dar um grau de acabamento do tipo espelhado nas partes internas da câmara. Outra vantagem (O'Hanlon, 1989) na escolha das ligas de aço inox da série 300 é a adição de 13% de cromo na sua composição que permite diminuir a permeabilidade da estrutura da câmara a contaminantes tais como H_2 , O_2 , N_2 .

O projeto detalhado da câmara é apresentado da figura C.2 ao C.11.

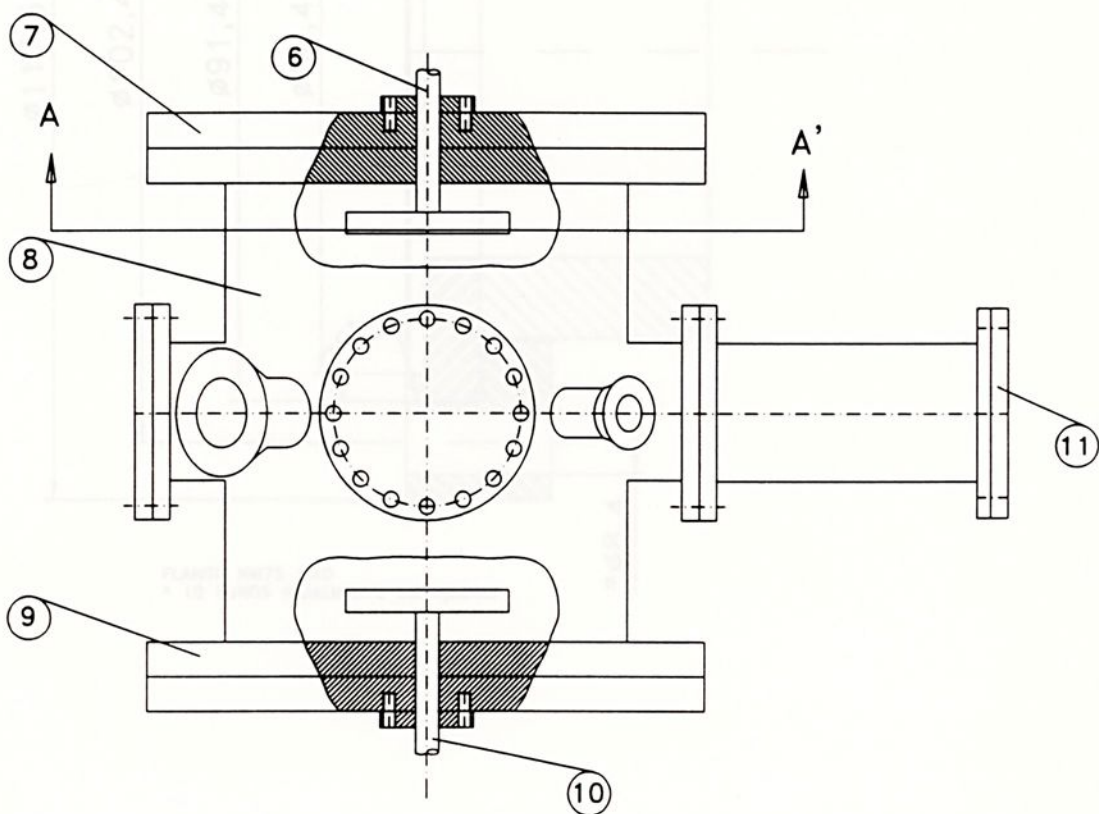
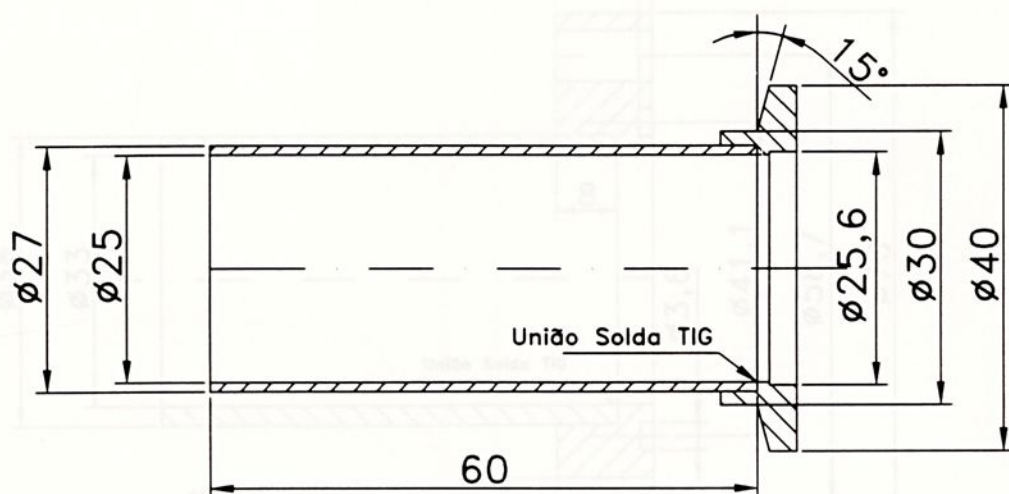


Figura C.2: Câmara de deposição.



Klamp padrão NW25 (ISO)

Figura C.5: Entrada lateral vedada por "klamp" NW25(ISO).

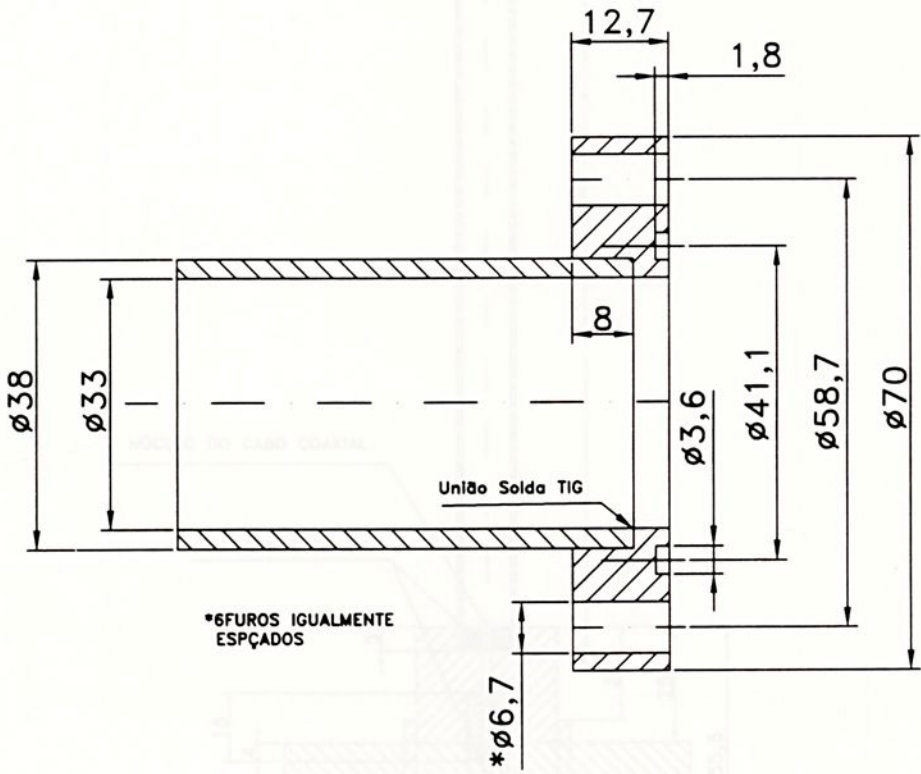


Figura C.6: Entrada lateral vedada por o'ring®.

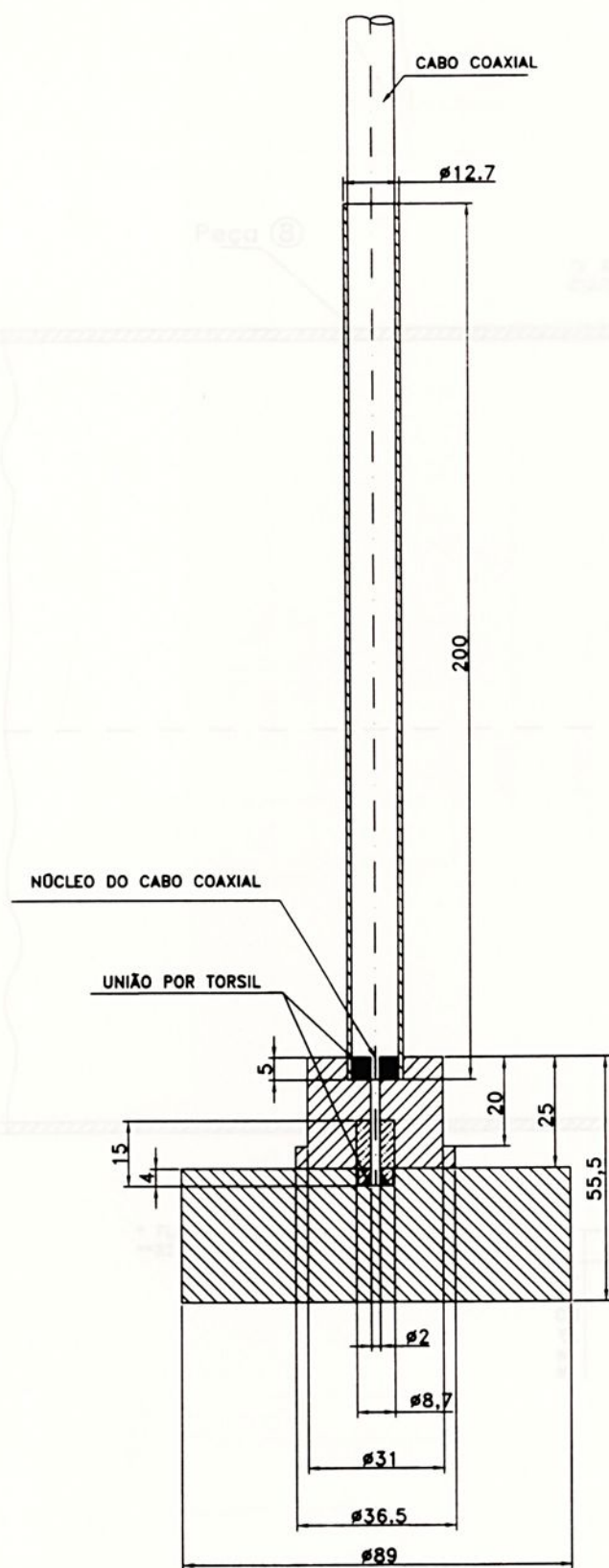


Figura C.7: Eletrodo superior.

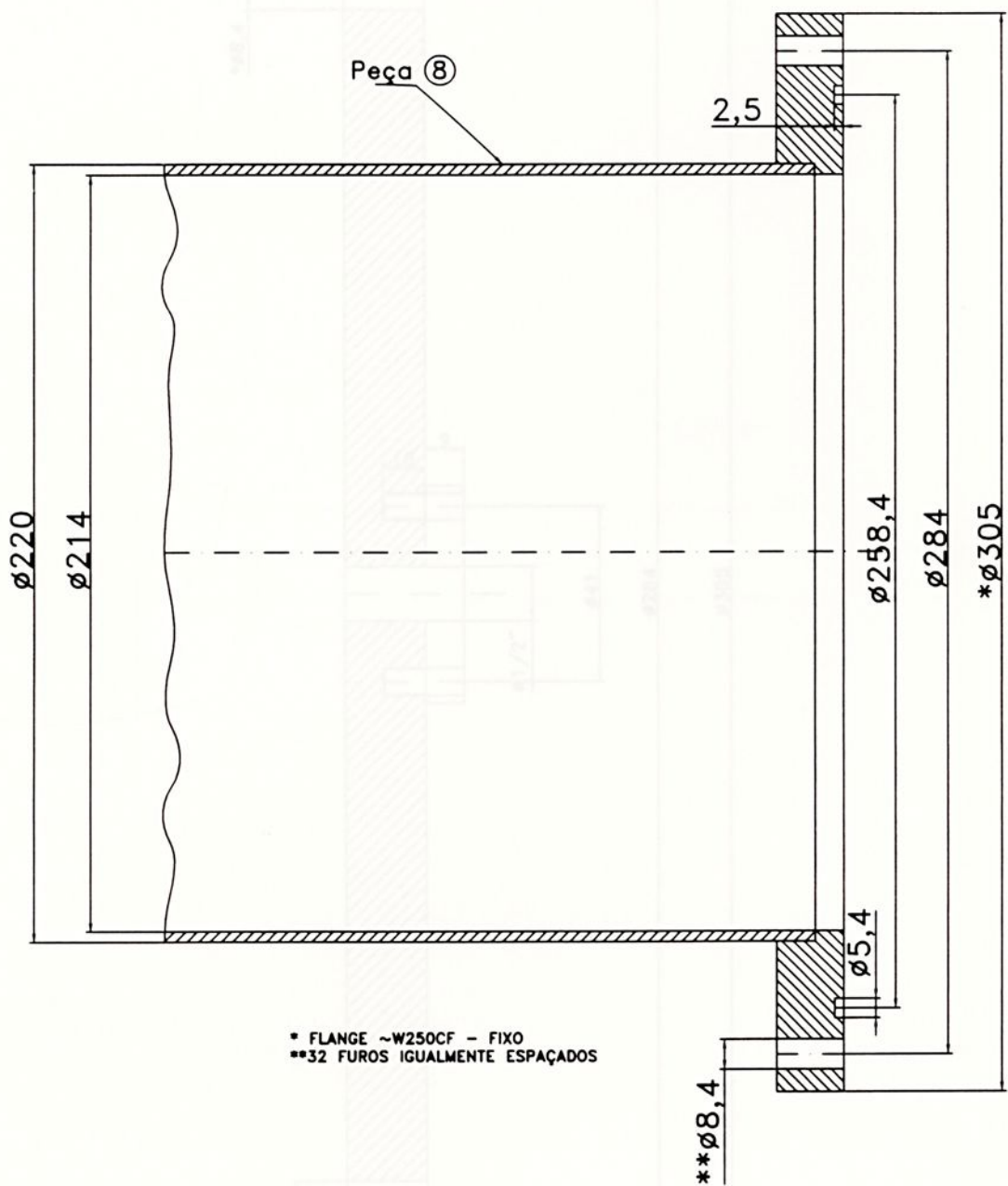


Figura C.8: Flanges superior e inferior internas a câmara.

Figura C.9: *Flanges superior e inferior externas a câmara.*

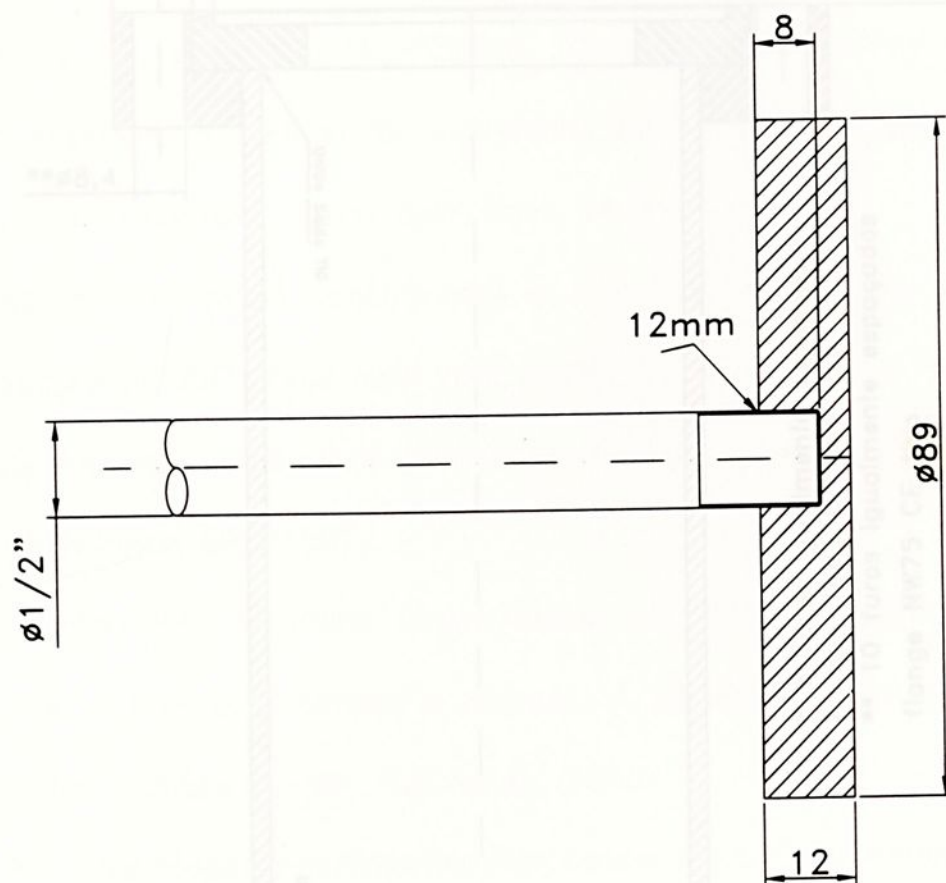


Figura C.10: Eletrodo inferior.

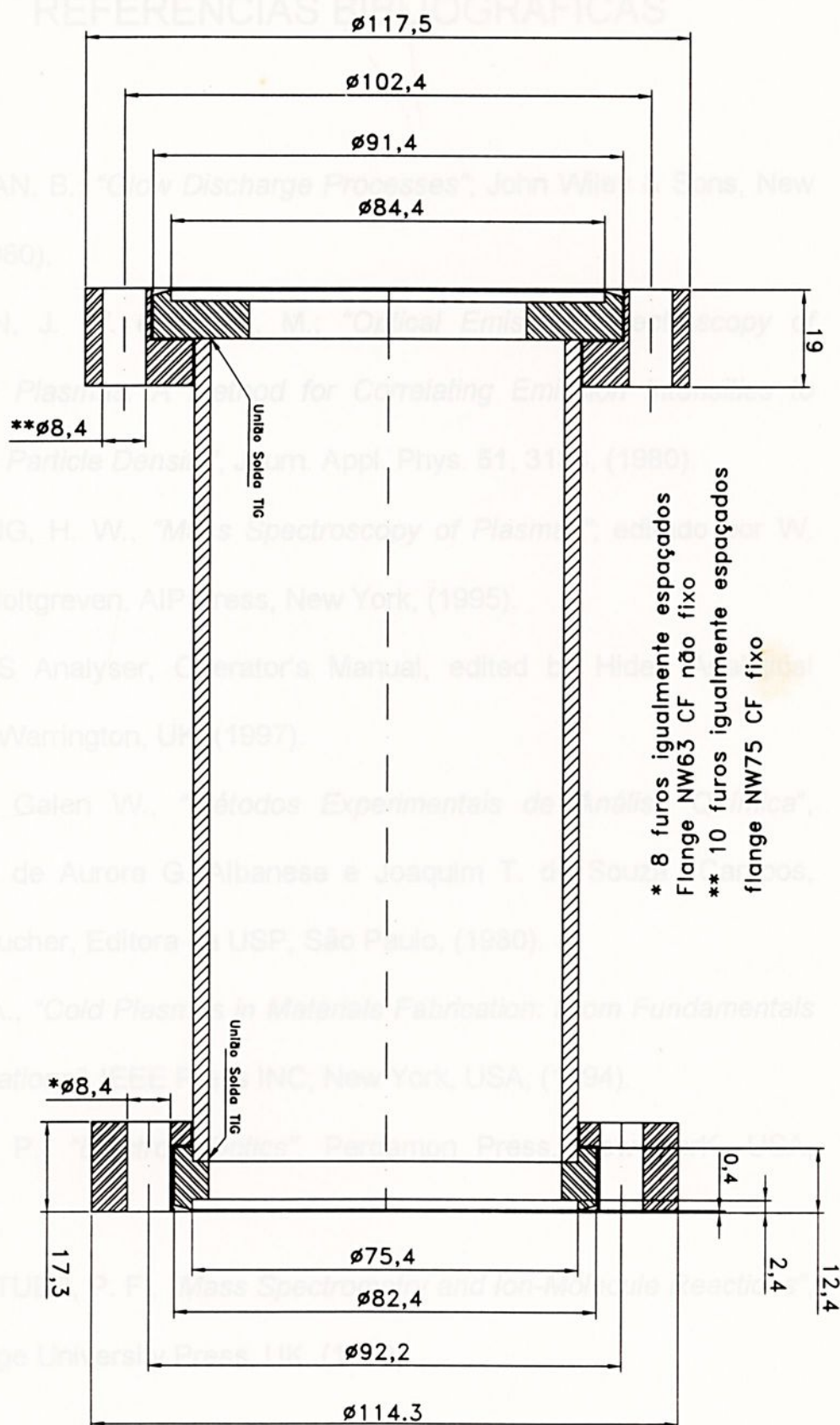


Figura C.11: Adaptador do espectrômetro de massa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHAPMAN, B.; *"Glow Discharge Processes"*; John Wiley & Sons, New York, (1980).

COBURN, J. W. e CHEN, M.; *"Optical Emission Spectroscopy of Reactive Plasmas: A Method for Correlating Emission Intensities to Reactive Particle Density"*, Journ. Appl. Phys. **51**, 3134, (1980).

DRAWING, H. W., *"Mass Spectroscopy of Plasmas"*; editado por W. Lochte-Holtgreven, AIP Press, New York, (1995).

EQP/EQS Analyser, Operator's Manual, edited by Hiden Analytical Limited, Warrington, UK, (1997).

EWING, Galen W., *"Métodos Experimentais de Análise Química"*, tradução de Aurora G. Albanese e Joaquim T. de Souza Campos, Edgar Blucher, Editora da USP, São Paulo, (1980).

GRILL, A., *"Cold Plasmas in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications"*, IEEE Press INC, New York, USA, (1994).

GRIVET P., *"Electron Optics"*, Pergamon Press, New York, USA, (1972).

KNEWSTUBB, P. F., *"Mass Spectrometry and Ion-Molecule Reactions"*, Cambridge University Press, UK, (1969).



LOSSING, F. P., *"Mass Spectrometry of Free Radicals"*, in *"Mass Spectrometry"*, edited by Charles A. Macdowell; McGrawHill Book Company, Inc, New York, (1979).

MANOS, D. M. e FLAMM, D. L.; *"Plasma Etching, an Introduction"*, Academic Press, New York, (1989).

MARCH, R. E. e HUGHES, R.J., *"Quadrupole Storage Mass Spectrometry"*, John Wiley & Sons, New York, (1989).

MASSOFT, Instruction Manual, edited by Hiden Analytical Limited, Warrington, UK, (1997).

MCDOWELL, C. A., *"Mass Spectrometry"*, McGraw-Hill Company, Inc, New York, (1963).

MOROSOFF, N.; *"An Introduction to Plasma Polimerization"*, in *"Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers"*, edited by Riccardo d'Agostino; Academic Press, New York, (1990).

MOTA, R. P.; *"Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais de Filmes Poliméricos Preparados em Plasmas de C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e Hexametildisiloxano"*, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1992).

O'HANLON, J. F., *"A User's Guide to Vacuum Tecnology"*, Wiley-Interscience Publication, New York, (1989).

PLANE-GRATING SPECTROGRAPH PGS 2, Instruction Manual; edited by Carl Zeiss Jena Company, Germany (1970).



SMITH, R.M. e KENNETH L.B., *"Understanding Mass Spectra-A Basic Approach"*, John Wiley & Sons, Inc, New York, (1999).

TEIXEIRA, J. C.; *"Estudo de Plasmas Polimerizantes por Espectroscopia Óptica de Emissão Actinométrica"*; Dissertação de Mestrado apresentada junto ao Curso de Pós-Graduação em Física de Plasmas, da UNESP, Campus de Guaratinguetá, (1997).

YASUDA, H.; *"Plasma Polymerization"*, Academic Press, New York, (1985)

Apêndice A

TRABALHOS PUBLICADOS E
SUBMETIDOS



Apêndice A

TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS



CONSTRUCTION AND CHARACTERIZATION OF A STAINLESS STEEL REACTOR FOR PLASMA PROCESSING OF BIOMATERIALS

Egerson Ferreira de Lucena, José Bernardo Galhardo, Flávio de Paula Santos,
José Carlos Teixeira, Luciano Clay Nogueira da Silva, Milton Eli Kayama,
Roberto Yamai Honda, Rogério Figueira Mota and Marcelo Antonio Algatti*

Laboratório de Plasmas e Aplicações - Departamento de Física e Química
UNESP-Campus de Guaratinguetá, 13506-900 Guaratinguetá, SP, Brazil

*Corresponding Author: e-mail: algatti@fex.unesp.br
phone: +55 12 3523200-109, fax: +55 12 3523200

ABSTRACT

Plasma materials processing is one of the most important sources of scientific technological issues concerning biomaterials synthesis. The plasma reactor was based on two parallel DC or RF shielded electrodes with a suitable gas discharge and a shielded heavy particles source. The reactor was designed to process biomaterials in a relative cold medium. A preliminary study was made to obtain the plasma characteristics by means of

“Construction and characterization of a stainless steel reactor for plasma processing of biomaterials” by

E. F. de Lucena, J. B. Galhardo, F. de P. Santos, J. C. Teixeira, C. C. P. Rita, M. E. Kayama, R. Y. Honda, R. P. Mota and M. A. Algatti.

Trabalho apresentado no 5º encontro Brasileiro de Física dos Plasmas, Águas de Lindóia, SP, (1998).

Plasma materials processing is one of the most important sources of scientific technological issues concerning biomaterials synthesis. The main reason is that within such kind of plasma discharges and in a range of energy of ions or electrons, with the heavy particles present in the discharge. The unusual thermal and chemical conditions are favorable for the molecular fragmentation by electron impact, giving rise to a high reactive chemistry in a relative cold environment. In fact, many chemical reactions that may occur in that region would be very difficult to be observed in a normal equilibrium medium. Another important feature that makes plasma reactor a very efficient tool for biomaterials synthesis is the low level of contamination and the inherent variety of the plasma environment which reduces the possibility of rejection of the plasma material produced by the organism [1,2]. In order to meet the research of plasma deposition and treatment of biomaterials it was proposed and constructed in our laboratory a stainless steel plasma chamber that allows us to perform several plasma diagnostics simultaneously, in order to get information about the plasma composition, the different chemical species, the main electrical parameters and density, as well as the energy of the heavy particles. All these parameters are fundamental for plasma characterization and the correlation of its properties with the plasma deposited film or plasma treated surface.

1. THE EXPERIMENTAL SET UP AND THE PLASMA DIAGNOSTICS

The block diagram of the experimental set up is shown in figure 1. The plasma chamber is composed by a 230 mm internal diameter and 225 mm length cylindrical stainless steel tube

CONSTRUCTION AND CHARACTERIZATION OF A STAINLESS STEEL REACTOR FOR PLASMA PROCESSING OF BIOMATERIALS

Emerson Ferreira de Lucena, José Benedito Calhardo, Flávio de Paula Santos,
José Carlos Teixeira, Cristian Cley Paterniani Rita, Milton Eiji Kayama,
Roberto Yzumi Honda, Rogério Pinto Mota and Mauricio Antonio Algatti*

Laboratório de Plasmas e Aplicações - Departamento de Física e Química
UNESP-Campus de Guaratinguetá, 12500-000 Guaratinguetá, SP, Brazil

(*) Corresponding Author: e-mail: algatti@feg.unesp.br
phone: (+55 12)5252800-101, Fax: (+55 12)5252466

abstract

Plasma materials processing is one of the most important subject in current technological issues concerning biomaterials synthesis. The plasma environment created in low pressure DC or RF excited discharges makes possible the attainment of a thermal non-equilibrium situation between electrons and heavy particles opening the possibility of an extremely reactive chemistry in a relative cold medium. A great care must be taken in order to avoid the plasma contamination by extraneous gases or vapours from leaking or from the vacuum pump system. Therefore a plasma chamber using Viton® o-rings or Conflat® flanges is of key importance for assuring a low level of contamination, reducing the possibility of rejection of a plasma treated or synthesized biomaterial by the organism. In this paper is described the construction and the characterization of a plasma chamber designed for plasma biomaterials processing, as well as the plasma diagnostics used in the study of the chemical kinetics developed within the plasma environment.

INTRODUCTION

Plasma materials processing by RF and DC excited glow discharges is of key importance in many current technological issues [1-6]. The main reason is that within such kind of plasmas electrons are in an energy excess of some eV in comparison with the heavy particles present in the discharge. This unusual thermal non-equilibrium situation is extremely profitable in molecular fragmentation by electronic impact, giving rise to a highly reactive chemistry in a relative cold environment. In fact, many chemical reactions that may occur in this regime would be very difficult to be obtained in a thermal equilibrium situation. Another important feature that makes plasma treatment and synthesis very attractive for biomaterials industry is the low level of contamination and the inherent sterility of the plasma environment which reduces the possibility of rejection of the plasma treated biomaterial by the organism [7,8]. In order to start the research of plasma deposition and treatment of biomaterials it was projected and constructed in our laboratory a stainless steel plasma chamber that allows one to perform several plasma diagnostics simultaneously in order to get information about the relative concentration of the different chemical species, the mean electronic temperature and density, as well as the energy of the heavy particles. All these parameters are fundamental for plasma characterization and the correlation of its properties with the plasma deposited film or plasma treated surface.

THE EXPERIMENTAL SET UP AND THE PLASMA DIAGNOSTICS

The block diagram of the experimental set up is show in figure 1. The plasma chamber is composed by a 210 mm internal diameter and 225 mm length cylindrical stainless steel tube



provided with eight lateral entrances used for optical, electrical and mass diagnostics as well as for monitoring the vacuum inside the chamber.

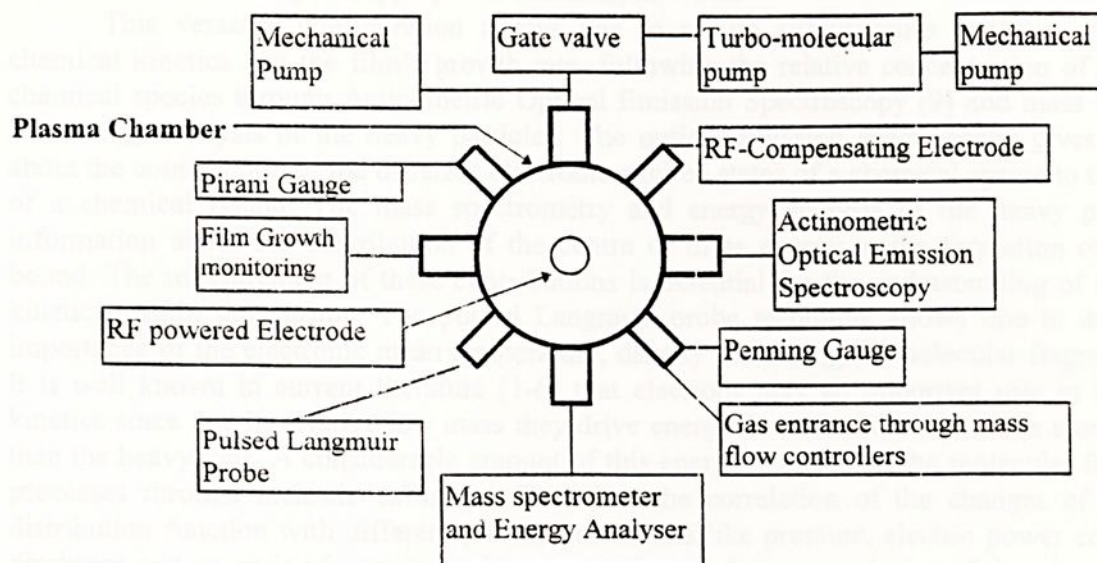


Figure 1- Block diagram of the experimental set up showing the plasma chamber, the vacuum system and the diagnostics used for plasma characterization.

The photograph of the assembled plasma chamber with the mass spectrometer is shown in figure 2.

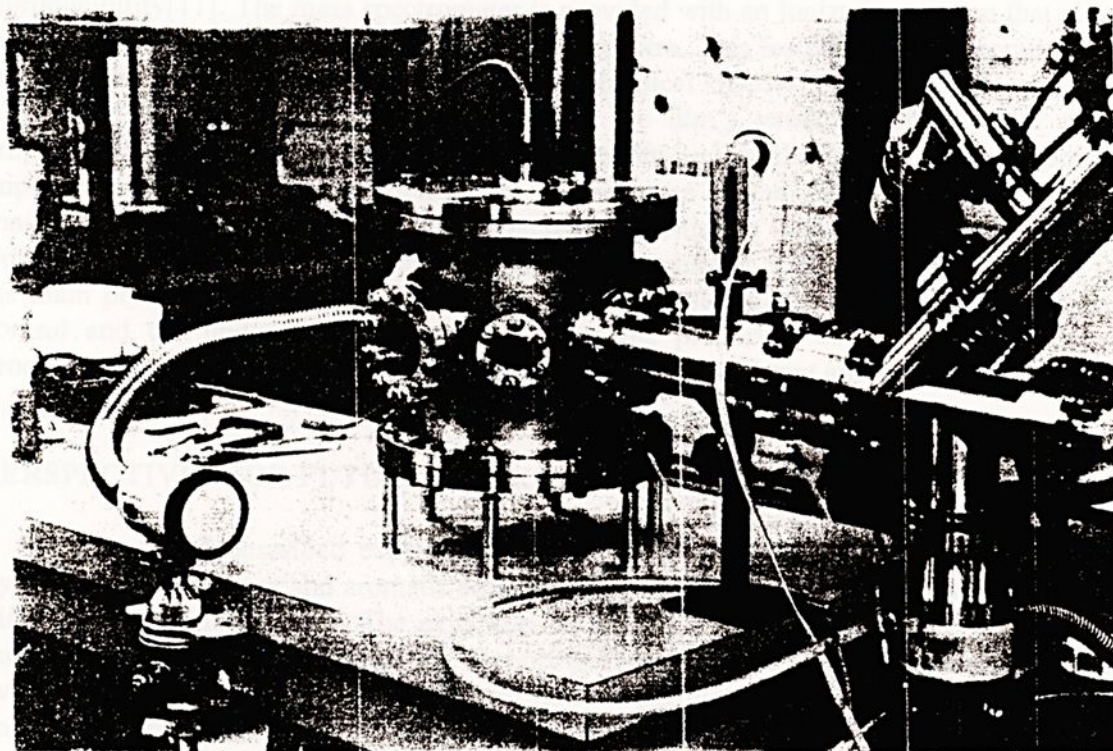


Figure 2- Photograph of the assembled plasma chamber with the mass spectrometer connected to it. The stainless steel chamber was designed for plasma processing of biomaterials.

The vacuum system is composed by two mechanical and one turbo-molecular pump that pumps down the chamber to 10^{-7} Torr for cleanness. Plasmas are excited by a RF power supply operating in 13,56 MHz with a variable output from 0 to 300 Watts. The RF power is coupled to the plasma chamber through an appropriate matching network.

This versatile configuration allows one to set up simultaneous analysis of the plasma chemical kinetics and the film's growth rate, following the relative concentration of the different chemical species through Actinometric Optical Emission Spectroscopy [9] and mass spectrometry and energy analysis of the heavy particles. The optical emission spectroscopy gives information about the contribution of the different electronic excited states of a chemical specie to the formation of a chemical bound. The mass spectrometry and energy analysis of the heavy particles give information about the contribution of the centre of mass energy to the formation of a chemical bound. The measurement of these contributions is essential for the understanding of the chemical kinetics within the plasma. The pulsed Langmuir probe technique allows one to determine the importance of the electronic mean temperature, density and energy in molecular fragmentation [9]. It is well known in current literature [1-6] that electrons play an important role in the chemical kinetics since due its relative low mass they drive energy from the RF field much more effectively than the heavy ions. A considerable amount of this energy is driven to the molecular fragmentation processes through inelastic collisions. Therefore the correlation of the changes of the electron distribution function with different plasma parameters like pressure, electric power coupled to the discharge and so on is of paramount importance for the future correlation of the plasma properties with the plasma treated or deposited material.

The EQP-300TM mass spectrometer and energy analyser allows one to measure the mass of the heavy particles from 1 amu to 300 amu and the energy from 1 eV to 100 eV [10]. These measurements are extremely important for choosing the set of chemical reactions that play an important role in the polymeric film's growth. The identification of the different chemical species within the discharge and its correlation with plasma parameter is of key importance for processes reproducibility[11]. The mass spectrometer is provided with an ionization system that allows one to separate the isomer's contributions for the mass spectra. This feature of the equipment is extremely important for the solution of a very complicated chemical kinetics.

The plasma parameters correlation with the film's structure and physical and chemical properties is essential for the use of plasma treatment and synthesis in a industrial scale. Another important issue that must be adressed is the influence of the geometrical shape of the plasma chamber and the electrodes on plasma characteristics. This is a fundamental parameter for migrating from a laboratory scale experiment to an industrial production scale. Most of the time it constitutes the main problem to be solved. In spite of all these difficulties related to the plasma parameter's control and the understanding how they affect the properties of a biomaterial, the empirical procedure have been adopted with great success in several different approaches [7,8].

PERSPECTIVES FOR FUTURE WORKS AND CONCLUDING REMARKS

The above described experimental set up will be used in the plasma polymerization of hydrocarbons, siloxanes and aromatic compounds for obtaining different kinds of barrier coatings in different polymeric surfaces. The experimental apparatus will also be used in plasma grafting of polymeric surfaces in order to get the anchoring of macro-molecules like heparin for instance, that avoids the thrombosis. This is an important issue in plasma treatment of catheter surfaces, that play an important role in biomedical industry of cardiovascular prosthesis.

The simultaneous use of several different plasma diagnostics will allow one to correlate the plasma parameters with the chemical kinetics developed within the discharge and how it affects the physical and chemical properties of plasma synthesized biomaterials. This approach is fundamental for comprehension of plasma processing phenomena from basic principles instead of the empirical one. This is essential for the establishment of the technique in an industrial scale plant.



ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FAPESP, (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and CAPES, (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), for the financial support.

REFERENCES

- [1]- "*Plasma Polymerization*", by H. Yasuda, Academic Press, INC, New York, USA, (1985).
- [2]- "*Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*", edited by Riccardo d'Agostino, Academic Press, INC, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, San Diego, USA, (1990).
- [3]- "*Plasma Polymerization Processes*" by Hynek Biederman and Yoshihito Osada. "*Plasma Technology*", vol. 3, Elsevier, Amsterdam, (1992).
- [4]- "*Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*" by N. Inagaki, Technomic Publishing Co. INC, Lancaster, USA, (1996).
- [5]- "*Plasma Processing of Polymers*", edited by Riccardo d'Agostino, Pietro Favia and Francesco Fracassi, NATO ASI series E: Applied Science, Kluwer Academic Publishers (1997).
- [6]- "*Film Deposition by Plasma Techniques*" by Mitsuharu Konuma, "*Springer Series on Atoms and Plasmas*", vol. 10, Springer Verlag, Berlin (1992).
- [7]- "*Surface Modification of Biomaterials*", edited by B. D. Ratner and D. G. Castner, Plenum Press, New York, USA, (1997).
- [8]- "*Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*", edited by Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Shoen and Jack E. Lemons, Academic Press, San Diego, USA, (1996).
- [9]- D. C. R. Santos, F. P. Santos, R. P. Mota, R. Y. Honda and M. A. Algatti; "*Optical and Electrical Diagnostics Measurements of Plasmas Generated in Aromatic Compounds*", *Surface & Coatings Technology*, **94-95**, 686, (1997).
- [10]- *Handbook of Plasma Diagnostics: Plasma Monitoring with Hidden Analytical Diagnostic Equipment* edited by Hidden Analytical Limited, Warrington, United Kingdom, (1996).
- [11]- H. W. Drawin. "*Mass Spectrometry of Plasmas*", in "*Plasmas Diagnostics*", edited by W. Lochte-Holtgreven, "*American Vacuum Society Classics*", American Institute of Physics Press, New York, USA, (1995).



“Chemical kinetics in RF excited low pressure discharges in benzene atmospheres probed by actinometric optical emission spectroscopy and mass spectrometry” by J.C. Teixeira, C. C. P. Rita, E. F. de Lucena, M. A. Algatti.

Trabalho apresentado no XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, MG, (1999).



by electric probes. The gas temperatures were obtained by emission spectroscopy ($490\text{ K} < T_g < 910\text{ K}$) from the rotational transitions of molecular bands systems. N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) and H_2 ($G^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$). The actinometry is performed using argon as actinometer gas and the measured concentrations of N and H atoms were compared with Laser Induced Fluorescence (LIF) results in order to validate the actinometry. A theoretical approach based on the solutions to the homogeneous Boltzmann equations for electrons (ELEN-DIF) is used to interpret the behavior of the emission lines and establish limits for the validity of actinometry. In nitrogen-hydrogen positive columns the actinometry method indicated a similar behavior of LIF measurements for N atoms in the $0 < x < 1$ range. For H atoms density measurements, LIF and actinometry presented similar behavior in the $0 < x < 0.2$ region. In the case of H atoms, the intensity of the $\text{H}\alpha$ line seems to be in good agreement with LIF measurements in the $0 < x < 0.9$ range. Nitrogen atoms presented a maximum density for a mixture of $0.99\text{ N}_2 - 0.01\text{ H}_2$ while H atoms presented a continuous density increase when hydrogen was added to the mixture, reaching a maximum for $0.1\text{ N}_2 - 0.9\text{ H}_2$ mixture. (Financial Support : Fapesp, proc. 96/10475-9).

[12/05/99 - Painel - 14:00]

**CHEMICAL KINETICS IN RF EXCITED
LOW PRESSURE DISCHARGES IN
BENZENE ATMOSPHERES PROBED BY
ACTINOMETRIC OPTICAL EMISSION
SPECTROSCOPY AND MASS
SPECTROMETRY**

JOSÉ CARLOS TEIXEIRA, CRISTIAN CLEY
PATERNIANI RITA, EMERSON FERREIRA DE LUCENA,
MAURICIO ANTONIO ALGATTI
UNESP-Campus de Guaratinguetá

This paper presents the results of actinometric optical emission spectroscopy and mass spectrometry of RF excited low pressure discharges in Benzene atmospheres used in plasma polymerization processes. The glow discharges were generated by a RF power supply operating in the range from 10 to 30 Watts for different gas pressures ranging from 100 to 500 mTorr. The actinometry allows one to follow the trends of the different chemical species generated within the discharge, resulting from the molecular fragmentation by inelastic electronic collisions. The relative concentrations of these chemical species were also measured using a mass spectrometer operating in the mass range of 1 to 300 amu. These measurements allow one to verify the validity of the actinometry for different chemical species using Argon and Nitrogen as actinometers. The results show that the population of CH increases with the increasing of the power coupled to the plasma chamber for a fixed pressure. These results are also in agreement with the

increasing of the light intensity emitted by the chemical species and the actinometers indicating that the data from actinometric optical emission spectroscopy are reliable in the description of the chemical kinetics developed within the plasma environment for different plasma parameters.

[12/05/99 - Painel - 14:00]

**Mistura de Quatro Ondas envolvendo níveis de
Rydberg em vapor de Rb : Medidas da razão
entre elementos de matriz de transição.**

RENATA BENEDICTO PRANDINI, PAULO ALBERTO
NUSSENZVEIG

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa
Postal 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil.

WICTOR CARLOS MAGNO, SANDRA SAMPAIO
VIANNA

Departamento de Física, Universidade Federal de
Pernambuco, 50670-901, Recife, PE

Neste trabalho, analisamos a intensidade do sinal gerado no processo de mistura de quatro ondas, quando a frequência dos lasers incidentes estão próximas ou sobre ressonâncias de um ou dois fótons. No experimento, dois feixes de lasers, com frequências ν_1 e ν_2 , copropagantes, interagem com átomos de rubídio, gerando um feixe na frequência $2\nu_1 - \nu_2$. Um aumento na intensidade do sinal é observado devido às ressonâncias de dois fótons com níveis de Rydberg, para $n = 14$ a 19 e $l = s$ e d . Outras duas ressonâncias são também observadas quando a frequência $2\nu_1 - \nu_2$ coincide com os níveis $6P_{3/2}$ e $6P_{1/2}$. Próximo destas duas ressonâncias, podemos verificar a interferência entre as amplitudes de probabilidade, devido a presença de dois níveis de Rydberg quase ressonantes [1]. Esta interferência, revelada pela razão entre as polarizações induzidas, é estudada em função da polarização dos feixes incidentes. Em particular, medidas das intensidades relativas para diferentes ângulos entre as polarizações lineares dos feixes incidentes, permite observar franjas de interferência. Utilizando o formalismo de matriz densidade, podemos modelar a razão experimental e, assim, obter novas informações sobre o sistema atômico. Neste caso, é possível estimar a razão entre os elementos de matriz envolvendo transições de dois fótons, entre estados $s-s$ e $s-d$, e transições de um fóton para os estados $6P_{3/2}$ e $6P_{1/2}$. As razões entre os elementos de matriz são comparadas com valores obtidos através de cálculo numérico baseado na diagonalização da matriz de energia [2].

APOIO: FINEP, CNPq e FACEPE

[1] S. S. Vianna et al., Phys. Rev. A 58, 3000 (1998).

[2] M. L. Zimmerman et al., Phys. Rev. A 20, 225 (1979).

A influência da adição de CH_4 nos processos foto-químicos da poluição do ar por óxidos de nitrogênio e ozônio é estudada.

Ref. 076 "CHEMICAL SPECIES GENERATION IN RF EXCITED LOW PRESSURE DISCHARGES IN C_2H_2 - N_2 AND C_2H_2 - Ar MIXTURES PROBED BY MASS SPECTROMETRY AND ACTINOMETRIC OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY" by J. C. Teixeira, C. C. P. Rita, E. F. de Lucena, M. A. Algatti, R. P. Mota, M. E. Kayama, R. Y. Honda and E. A. Aramaki, Departamento de Física e Química, Laboratório de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá-SP

The understanding of the chemical species generated when RF excited low pressure discharges in Acetylene mixtures used in plasma polymerization processes is of key importance for fundamental knowledge and for its use in a industrial scale plant. The most efficient system for the complete

"Chemical species generation in RF excited low pressure discharges in C_2H_2 - N_2 and C_2H_2 - Ar mixtures probed by mass spectrometry and actinometric optical emission spectroscopy" by J. C. Teixeira, C. C. P.

Rita, E. F. de Lucena, M. A. Algatti, R. P. Mota, M. E. Kayama, R. Y. Honda and E. A. Aramaki.

Trabalho apresentado no XX CBRAVIC, São Paulo, SP, (1999).

A influência da adição de CH_4 nos processos físico-químicos da pós-descarga de N_2 e na nitretação também é estudada.

Ref. 078 "CHEMICAL SPECIES GENERATION IN RF EXCITED LOW PRESSURE DISCHARGES IN $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2$ AND $\text{C}_2\text{H}_2\text{-Ar}$ MIXTURES PROBED BY MASS SPECTROMETRY AND ACTINOMETRIC OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY"; J. C. Teixeira, C. C. P. Rita, E. F. de Lucena, M. A. Algatti, R. P. Mota, M. E. Kayama, R. Y. Honda and E. A. Aramaki, Departamento de Física e Química, Laboratório de Plasmas e Aplicações, Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá-SP

The understanding of the chemical kinetics developed within RF excited low pressure discharges in Acetylene atmospheres used in plasma polymerization processes is of key importance for processes reproducibility and for its use in a industrial scale plant. The most difficult feature for the complete understanding of the processes developed within the glow discharges generated in low pressure plasmas is the thermal non-equilibrium between the electrons and the heavy particles resulting from the molecular fragmentation. Therefore the set up of different diagnostics is of paramount importance for processes control.

The glow discharges were generated by a RF power supply operating in the range from 10 to 40 watts for different gas pressures ranging from 25 mTorr to 90 mTorr. The actinometric optical emission spectroscopy allows one to follow the trends of the different chemical species generated within the discharge, resulting from the molecular fragmentation by inelastic electronic collisions. The technique consists in the insertion of an chemical inert gas within the discharge in a relative low concentration so that it does not perturb the plasma. The necessary condition for a chemical specie to be used as an actinometer is that the threshold for its excitation by electronic impact must be in the same range of energy as the chemical specie excitation, whose concentration within the discharge one want to probe. The relative concentrations of these chemical species were also measured using a mass spectrometer operating in the mass range of 1 to 300 AMU. These measurements allow one to verify the validity of the actinometry for different chemical species using Argon and Nitrogen as actinometers. The maximum value of the relative concentration of the actinometers N_2 and Ar was kept in 5 % of the total pressure of the mixture.

The results obtained from the mass spectrometry show that the population of CH increases with the increasing of the power coupled to the plasma chamber for a fixed pressure. These results are also in agreement with the increasing of the light intensity emitted by the chemical species and the actinometers indicating that the data from actinometric optical emission spectroscopy are reliable in the description of the CH behavior for the power and pressure range investigated in the experiment.

The experiment allowed one to conclude that the data from actinometric optical emission spectroscopy is reliable in the description of the CH behavior within the discharge and can be used as a accurate diagnostic for probing the chemical kinetics developed within the extremely reactive plasma environment. Therefore in spite of the fact of its inherent limitations, the low

cost of the actinometry in comparison with the mass spectrometry justify its use as a plasma diagnostic.

Ref. 079 "HYDROGEN PLASMAS GENERATED IN A THETA-PINCH DEVICE WITH 65 kHz OSCILLATORY CURRENT"; M.E.Kayama, M.S. Dobrowolsky, E.A. Aramaki, R.Y. Honda, M.A. Algatti and R.P. Mota, Depto. Física e Química, Laboratório de Plasmas e Aplicações, Faculdade de Engenharia, UNESP, Guaratinguetá, SP

Theta-pinch device is a versatile system to generate and confine hot plasmas. Allied to a relatively simple engineering this type of device have been used to produce different topological configuration of plasmas in the field of thermonuclear fusion. Its application can be extended to material processing and other technological process as well. In this work we present the major characteristics of hydrogen plasma in a theta-pinch built up for fusion and technological application studies. This device has a one turn coil 20 cm long with 9 cm i.d. and the plasma is produced in a 8.0 cm i.d. Pyrex tube placed inside the coil. The current is supplied by the discharge of a 50 μ F capacitor bank charged up to 10 kV and has a sinusoidal under-damped waveform with 15 μ s oscillation period. Operating with 190 kA maximum current the plasma dynamic was investigated using internal magnetic probe. Plasma parameters were estimated combining magnetic field measurements with fluid equilibrium equation. These measurements indicated that pinch occurs during every half-cycle after the second one, right after zero-crossing of external current. The azimuthal current sheath formed near wall moves toward axis at speed in the range of 2.5 - 5.0 cm/ μ s and is the dominant mechanism of plasma heating. After this implosion a confined plasma with reversed field was found in major axis region. The confinement lasts 0.2 - 0.5 μ s and due to external magnetic field diffusion a uniform plasma appears later on distributed inside discharge tube. In conclusion: the dynamic and equilibrium characteristics of a hydrogen plasma in a theta-pinch were investigated using internal magnetic probe. Temperature and density were estimated using equilibrium and conservation equations. The ion temperature in the range of 10 -100 eV and density $\sim 10^{16}$ cm⁻³. These values and the observed plasma dynamic suggest a wide application of such device in technological field.

Financial support: FAPESP e CAPES.

Ref. 080 "SISTEMA DE VÁCUO PARA A Sonda ELETROSTÁTICA DO TOKAMAK TCABR"; A. A. Ferreira, M. V. A. P. Heller, I. L. Caldas, F. T. Degasperi, Instituto de Física da Universidade de São Paulo - São Paulo, S.P., Brasil

Medir os parâmetros da borda do plasma é importante para podermos entender problemas como geração de impurezas, transporte de partículas e como relacionar estas medidas com parâmetros medidos no interior do plasma. Estes estudos são feitos com vários tipos de diagnósticos, um dos quais é a sonda eletrostática. O nosso sistema possui várias sondas eletrostáticas que permitem medir simultaneamente valores médios de densidade, potencial e temperatura, assim como suas flutuações. Este diagnóstico foi projetado de acordo com estas necessidades, obedecendo os

“Chemical species generation in RF excited low pressure discharges in $C_2H_2-N_2$ and C_2H_2-Ar mixtures probed by mass spectrometry and actinometric optical emission spectroscopy” by J. C. Teixeira, C. C. P. Rita, E. F. de Lucena, M. A. Algatti, R. P. Mota, M. E. Kayama, R. Y. Honda and E. A. Aramaki.

Trabalho aceito para publicação na Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, São Paulo, SP, (1999).

CHEMICAL SPECIES GENERATION IN RF EXCITED LOW PRESSURE DISCHARGES IN C_2H_2 - N_2 AND C_2H_2 -Ar MIXTURES PROBED BY MASS SPECTROMETRY AND ACTINOMETRIC OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

J. C. Teixeira, C. C. P. Rita, E. F. de Lucena, M. A. Algatti, R. P. Mota,
M. E. Kayama, R. Y. Honda and E. A. Aramaki,

Departamento de Física e Química, Laboratório de Plasmas e Aplicações, Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia, Câmpus de Guaratinguetá – Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, Pedregulho
12500-000 - Guaratinguetá, SP, Brazil - e-mail: algatti@feg.unesp.br

Keywords: Chemical Kinetics; Mass Spectrometry; Optical Spectroscopy; Plasma Polymerization

ABSTRACT

This paper describes the results from Actinometric Optical Emission Spectroscopy and Mass Spectrometry of RF excited Plasmas in low pressure C_2H_2 - N_2 and C_2H_2 -Ar atmospheres. The trends for CH species with pressure and power obtained for the same plasma parameters using both techniques are in closely agreement showing the effectiveness of the Actinometry for plasma monitoring in spite of its inherent limitation.

1. INTRODUCTION

Plasma materials processing by RF excited glow discharges is of key importance in many current technological issues encompassing microelectronics and biomaterials industry [1-8]. The main reason is that within such kind of plasmas electrons may attain an energy excess of some eV in comparison with the heavy particles present in the discharge. This unusual thermal non-equilibrium situation is extremely profitable in molecular fragmentation by electronic impact, giving rise to a highly reactive chemistry in a relative cold environment. In fact, many chemical reactions that may occur in this regime would be very difficult to be achieved in a thermal equilibrium situation. The understanding of the chemical kinetics developed within RF excited low pressure discharges in hydrocarbon atmospheres used in plasma polymerization processes is of key importance for processes reproducibility and for its use in a industrial scale plant. The main feature of the processes that makes its understanding very difficult is the above mentioned thermal non-equilibrium among electrons and different heavy particles resulting from the molecular fragmentation. Therefore the set up of different plasma diagnostics is of paramount importance for processes control.

In this paper was used Actinometric Optical Emission Spectroscopy and Mass Spectrometry to follow the trends of different chemical species resulting from the molecular fragmentation process in a RF-excited C_2H_2 plasmas. The main purpose was to show that the results obtained from

Actinometry may be useful for monitoring the plasma chemical kinetics and that the results obtained with such technique are reliable in spite of its inherent limitation.

2. EXPERIMENTAL SETUP AND PLASMA DIAGNOSTICS

The glow discharges were generated by a RF power supply operating in the range from 10 to 40 Watts in C_2H_2 - N_2 and C_2H_2 -Ar atmospheres with 5 % of N_2 and Ar respectively, for different gas pressures ranging from 70 mTorr to 190 mTorr (C_2H_2 -Ar) and from 110 mTorr to 210 mTorr (C_2H_2 - N_2) inside a two parallel plane electrodes plasma chamber composed by a 210 mm internal diameter and 225 mm length cylindrical stainless steel tube provided with eight lateral entrances used for optical, electrical and mass diagnostics as well as for monitoring the vacuum inside the chamber.

The vacuum system is composed by two mechanical and one turbo-molecular pumps that pump down the chamber to 10^{-7} Torr for cleanness. The gases were fed into the chamber through mass flow controllers and needle valves in a flow rate of 5 sccm. Plasmas were excited by a RF power supply operating in 13,56 MHz with a variable output from 0 to 300 Watts (Tokyo Hy-Power model RF-300). The RF power is coupled to the plasma chamber through an appropriate matching network (Tokyo Hy-Power model MB-300).

The trends of the CH species for different values of the power and gas pressure were followed using both, Actinometric Optical Emission Spectroscopy and Mass Spectrometry.

Actinometry consists in the insertion of an chemical inert gas (Ar) or an almost inert gas (N_2) within the discharge in a relative low concentration (no more than 5 %) so that it does not disturb the plasma. The necessary condition for a chemical species to be used as an actinometer is that the threshold for its excitation by electronic impact must be in the same range of energy as the chemical species excitation, whose concentration within the discharge one wants to probe.

The mass spectrometry was performed using a mass spectrometer and energy analyser Hiden Analytical model EQP-300™, operating in the mass and energy range from 1 to 300 AMU and from 0 to 100 eV respectively [9]. The mass spectrometer is provided with an ionization system that allows one to separate the isomer's contributions for the mass spectra. This feature of the equipment is extremely important for the solution of a very complicated chemical kinetics.

Such kind of measurements is very important if one intends to discover the set of chemical reactions that play an important role in the polymeric film's growth. The identification of the different chemical species within the discharge and the correlation of its chemical kinetics with different plasma parameters is of key importance for processes reproducibility[10].

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows the normalized relative concentration of the CH species for a C_2H_2 -Ar plasmas, as a function of the RF power coupled to the discharge for several different values of the gas pressure inside the plasma chamber. The results were obtained by Actinometric Optical Emission Spectroscopy. It can be appreciated that for all values of pressure within the range between 70 mTorr to 190 mTorr there is a value of power for that the relative concentration of the CH presents a maximum. This means that there is a optimum value of the RF power coupled to the plasma chamber for each pressure for that the electronic inelastic collisions are profitable in molecular fragmentation leading to the formation of the CH specie.

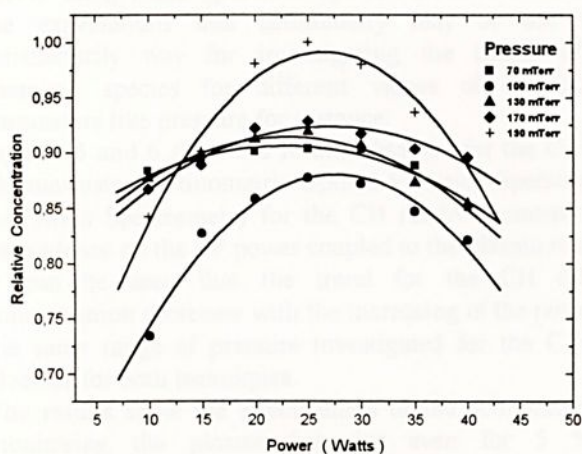


Figure 1- Relative concentration of CH specie in a C_2H_2 - Ar Plasma as a function of the RF power coupled to the plasma reactor obtained by actinometry

A quite similar result for the same plasma condition is obtained by mass spectrometry, as can be appreciated from figure 2. The trends are the same for all values of the pressure. However it can be seen that the peak value of the relative CH concentration occurs about 10 watts for 70

mTorr and it is shifted towards higher values of power for higher values of pressure. This can be understood if one considers that as the pressure increases the electronic mean free path decreases so that much more energy must be coupled to the plasma for obtaining the same efficiency for the molecular fragmentation process by inelastic electronic collisions resulting the formation of CH within the plasma environment.

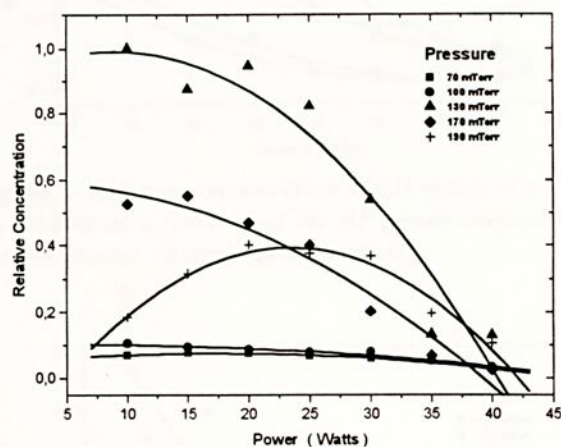


Figure 2- Relative concentration of CH specie in a C_2H_2 - Ar Plasma as a function of the RF power coupled to the plasma reactor, obtained by mass spectrometry.

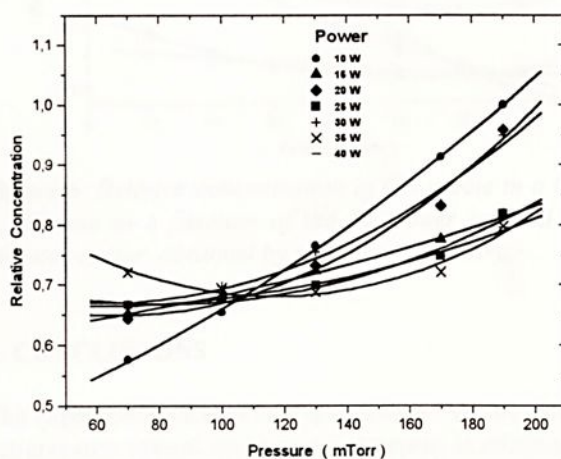


Figure 3- Relative concentration of CH specie in a C_2H_2 - Ar Plasma as a function of total gas pressure inside the plasma reactor, obtained by actinometry.

Figure 3 shows the normalized relative concentration of the CH specie for a C_2H_2 -Ar plasmas, as a function of the gas pressure inside the chamber for different values of the power coupled to the discharge. The results were obtained by Actinometric Optical Emission Spectroscopy. It can be appreciated that for all values of power within the range between 10 watts to 40 watts the relative concentration raises monotonically with pressure. This result is reasonable if one considers that for higher values of

pressure many channels contribute for CH formation resulting from the molecular recombination processes. It can also be seen that for 35 watts the curve shows a minimum about 130 mTorr. This behavior may be due the fact that for low pressures inelastic electronic collisions are responsible for molecular fragmentation resulting CH formation. As pressure increases the recombination rate increases too, leading the formation of massive radicals and molecules. The inelastic collisions among such kind of chemical species may contribute for the formation of CH specie within the discharge.

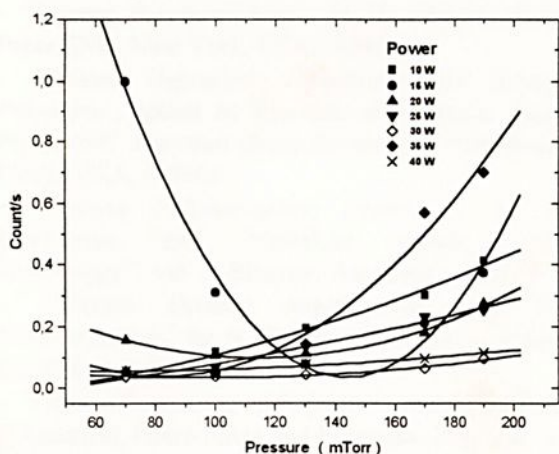


Figure 4- Relative concentration of CH specie in a C_2H_2 - Ar Plasma as a function of gas pressure inside the plasma reactor, obtained by mass spectrometry.

Figure 4 shows a quite similar results for the trends of CH specie using Mass Spectrometry. All the data corroborate the expectations that actinometry may be use in a satisfactorily way for investigating the trends of the chemical species for different values of the plasma parameters like pressure for instance.

Figures 5 and 6 show the results obtained for the C_2H_2 - N_2 plasmas using Actinometric Optical Emission Spectroscopy and Mass Spectrometry for the CH relative concentration dependence on the RF power coupled to the plasma reactor. It can be seen that the trend for the CH relative concentration decreases with the increasing of the power for the same range of pressure investigated for the C_2H_2 -Ar plasmas for both techniques.

The results show the effectiveness of the actinometry for monitoring the plasma behavior even for 5 % of actinometer's concentration. It should be pointed out that the assumption of chemical inertness of N_2 is not completely valid since many chemical species resulting from the chemical recombination of N_2 fragments with C and H appear in the residual gas analysis spectra as well as in the ion spectra. Nevertheless the concentrations of these chemical species present within the discharge in our experimental conditions are not enough to invalidate the use of N_2 as actinometer to follow the trend of the CH species.

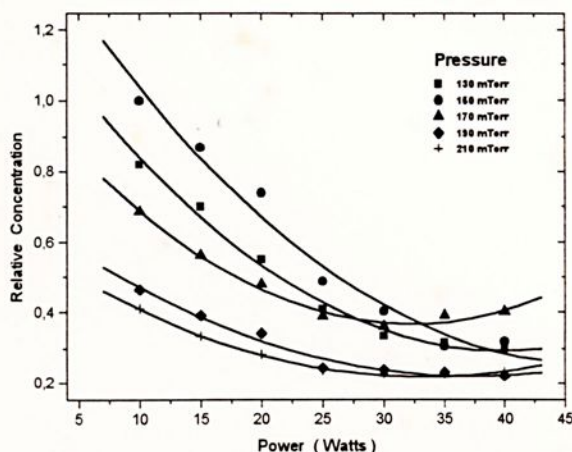


Figure 5- Relative concentration of CH specie in a C_2H_2 - N_2 Plasma as a function of the RF power coupled to the plasma reactor, obtained by actinometry.

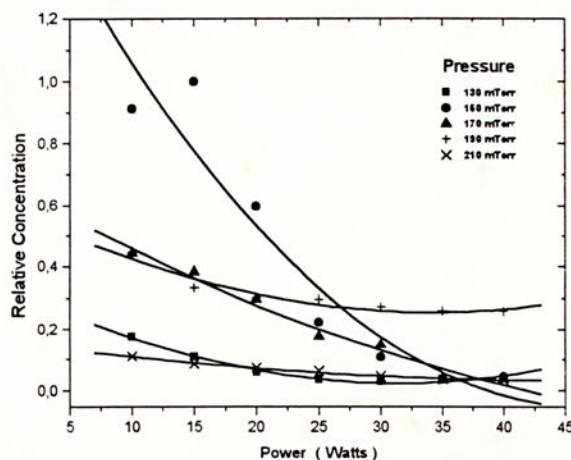


Figure 6- Relative concentration of CH specie in a C_2H_2 - N_2 Plasma as a function of the RF power coupled to the plasma reactor, obtained by mass spectrometry.

4. CONCLUSIONS

The experiment allowed one to conclude that the data from actinometric optical emission spectroscopy is reliable in the description of the CH behavior within the discharge and can be used as a diagnostic for probing the qualitative aspects of the chemical kinetics developed within the extremely reactive plasma environment. Therefore in spite of the fact of its inherent limitations, the low cost of the actinometry in comparison with the mass spectrometry justify its use as a plasma diagnostic when the subject of the experimental research is to follow the trend of a chemical specie within the plasma environment.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FAPESP, (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and CAPES, (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), for the financial support. José Benedito Galhardo is acknowledged for the technical assistance during the plasma chamber construction.

5. REFERENCES

- [1] - "*Plasma Polymerization*", by H. Yasuda, Academic Press, INC, New York, USA, (1985).
- [2] - "*Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*", edited by Riccardo d'Agostino, Academic Press, INC, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, San Diego, USA, (1990).
- [3] - "*Plasma Polymerization Processes*" by Hynek Biederman and Yoshihito Osada, "*Plasma Technology*", vol. 3, Elsevier, Amsterdam, (1992).
- [4] - "*Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*" by N. Inagaki, Technomic Publishing Co, INC, Lancaster, USA, (1996).
- [5] - "*Plasma Processing of Polymers*", edited by Riccardo d'Agostino, Pietro Favia and Francesco Fracassi, NATO ASI series E: Applied Science, Kluwer Academic Publishers (1997).
- [6] - "*Film Deposition by Plasma Techniques*" by Mitsuharu Konuma, "*Springer Series on Atoms and Plasmas*", vol. 10, Springer Verlag, Berlin (1992).
- [7] - "*Surface Modification of Biomaterials*", edited by B. D. Ratner and D. G. Castner, Plenum Press, New York, USA, (1997).
- [8] - "*Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*", edited by Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Shoen and Jack E. Lemons, Academic Press, San Diego, USA, (1996).
- [9] - "*Handbook of Plasma Diagnostics: Plasma Monitoring with Hiden Analytical Diagnostic Equipment*" edited by Hiden Analytical Limited, Warrington, United Kingdom, (1996).
- [10] - D. C. R. Santos, F. P. Santos, R. P. Mota, R. Y. Honda and M. A. Algatti, "*Optical and Electrical Diagnostics Measurements of Plasmas Generated in Aromatic Compounds*", *Surface & Coatings Technology*, **94-95**, 686, (1997).
- [11] - H. W. Drawin, "*Mass Spectrometry of Plasmas*", in "*Plasmas Diagnostics*", edited by W. Lochte-Holtgreven, "*American Vacuum Society Classics*", American Institute of Physics Press, New York, USA, (1995).

