

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

EST. DE PLASMAS POLIM. POR
ESPECT. ÓPTICA DE EMISSÃO
ACTINOMÉTRICA

Guaratinguetá
1996



JOSÉ CARLOS TEIXEIRA

"ESTUDO DE PLÁSMAS POLIMERIZANTES POR
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO
ACTINOMÉTRICA"

***"Estudos de Plasmas Polimerizantes
por Espectroscopia Óptica de Emissão
Actinométrica"***

Disertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

JOSÉ CARLOS TEIXEIRA

50

UNESP - Campus de Guaratinguetá

José Carlos Teixeira
1976

BIBLIOTECA



1110000299



"Estudos de Plasmas Polimerizantes
por Espectroscopia Óptica de Emissão
Actinométrica"

JOSE CARLOS TEIXEIRA

JOSÉ CARLOS TEIXEIRA

**“ESTUDO DE PLASMAS POLIMERIZANTES POR
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO
ACTINOMÉTRICA”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

T 533.9... (5/043)
T 266e

000299

299

UNESP - Campus de Guaratinguetá

Março de 1996



UNESP UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Campus de Guaratinguetá

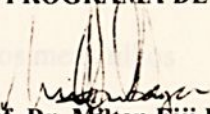
"ESTUDOS DE PLASMAS POLIMERIZANTES POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA
DE EMISSÃO ACTINOMÉTRICA"

JOSÉ CARLOS TEIXEIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

ESPECIALIDADE: FÍSICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA DE PLASMAS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Milton Eiji Kayama
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MAURÍCIO ANTÔNIO ALGATTI
Orientador


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA


Prof. Dr. MUNEMASSA MACHIDA

Março de 1996

Agradecimentos

Dedicatória

Ao meu orientador, Prof. Dr. Masao Hiroshi Nagai, pela confiança em mim depositada durante o desenvolvimento dos trabalhos, pelo incentivo, pela orientação conduzida com honestidade de propósitos e alto espírito de corpo, visando sempre o aprimoramento científico do Grupo de Plasma.

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, pela incansável cooperação, incentivo e dedicação na execução dos trabalhos.

À Maria Helena e aos meus filhos

pela compreensão nas ausências, incentivo e carinho.

Aos Profs. Drs. Milton Eiji Kayama e Roberto Yasumi Honda, pela pronta ajuda e discussões úteis.

Ao Prof. Dr. Munemasa Machida (UNICAMP), pelo empréstimo de equipamentos imprescindíveis.

Aos técnicos do DFG, Sr. Galhardo, Sr.^a Fabiana e Sr. Tiago, pelo apoio.

Aos alunos da Instituição Científica, Robinson, Bonifácio, Cristian e Mota, pela ajuda na execução dos trabalhos.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!



CONTEÚDO

Agradecimentos

1. ASPECTOS GERAIS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA	
1.1 Introdução	01
1.2 O Polímero e Plasma	03

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Antonio Algatti, pela confiança em mim depositada durante o desenvolvimento dos trabalhos, pelo incentivo, pela orientação conduzida com honestidade de propósitos e alto espírito de corpo, visando sempre o aprimoramento científico do Grupo de Plasma.

3. ARRANJO EXPERIMENTAL	
3.1 Descrição Experimental	14
3.2 O ESPECTRÓGRAFO	16

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, pela incansável cooperação, incentivo e dedicação na execução dos trabalhos.

4.1 Introdução	18
4.2 Adaptação de uma Penda no Alojamento da Fotomultiplicadora	20
4.3 Calibração do Espectrômetro e Ajuste da Fotomultiplicadora	22

Aos Profs. Drs. Milton Eiji Kayama e Roberto Ysumi Honda, pela pronta ajuda e discussões úteis.

4.3 Controle da Grade de Difração	23
4.4 Sequenciador Lógico	24
4.5 Alimentação	24

Ao Prof. Dr. Munemasa Machida (UNICAMP), pelo empréstimo de equipamentos imprescindíveis.

4.6 Acoplamento Mecânico do Motor de Passo e Grade de Difração	25
4.7 4.10.1 Conversor A/D Decimal	26
4.7 4.10.2 Controlador Binário	27

Aos técnicos do DFQ, Sr. Galhardo, Sr.^a Fátima e Sr. Tiago, pelo apoio.

4.8 Entrada e Saída de 24 bits	29
4.9 Interface	30

Aos alunos da Iniciação Científica, Robinson, Bortoleto, Cristian e Mota, pela ajuda na execução dos trabalhos.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!



CONTEÚDO

1. ASPECTOS GERAIS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

1.1 Introdução.....	01
1.2 O Polímero a Plasma.....	03
1.3 Mecanismo de Produção dos Polímeros.....	04

2. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO

2.1 Método actinométrico.....	09
-------------------------------	----

3. ARRANJO EXPERIMENTAL

3.1 Descrição Experimental.....	15
---------------------------------	----

4. AUTOMAÇÃO DO ESPECTRÓGRAFO

4.1 Introdução.....	18
4.2 Montagem da Fotomultiplicadora.....	18
4.3 Adaptação de uma Fenda no Alojamento da Fotomultiplicadora.....	20
4.4 Calibração do Espectrômetro e Ajuste da Fotomultiplicadora.....	22
4.5 Controle da Grade de Difração.....	23
4.6 Estágio de Potência (drive).....	23
4.7 Sequenciador Lógico.....	24
4.8 Fonte de Alimentação.....	24
4.9 Acoplamento Mecânico do Motor de Passo a Grade de Difração.....	25
4.10 Conversor Analógico/ Digital.....	25
4.10.1 Conversor A/D Decimal.....	26
4.10.2 Codificador Binário.....	27
4.10.3 Armazenagem A/D.....	28
4.11 Interface de Entrada e Saída de 24 Bits.....	29
4.11.1 Funcionamento da Interface.....	30
4.12 O "Software".....	31

5. COLETA DE DADOS E RESULTADOS	
5.1 Dados Coletados.....	34
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	40
APÊNDICE A.....	42
A.1 Descrição Geral.....	42
A.2 Descrição Específica.....	43
A.3 Cálculo do Divisor de Tensão.....	44
A.4 Descrição do Amplificador.....	49
APÊNDICE B	
- Características e Esquemas Elétricos Utilizados no Controle da Grade de Difração..	53
APÊNDICE C	
- Esquemas Elétricos Utilizados na Montagem do Conversor A/D e da Interface.....	57
APÊNDICE D	
- O "Software".....	63
BIBLIOGRAFIA.....	70



LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema básico de um reator tipo diodo de deposição.....	04
Figura 1.2 Principais mecanismos envolvidos na polimerização a plasma.....	06
Figura 2.1 Montagem utilizada na aquisição de dados.....	10
Figura 2.2 Linha espectral do Ar	13
Figura 2.3 Linha espectral do radical CH.....	14
Figura 2.4 Variação de conc. rel. e int. de CH e Ar / pressão, respectivamente	14
Figura 3.1 Diagrama da montagem experimental.....	17
Figura 4.1 Montagem experimental usando a difração de Fraunhofer.....	20
Figura 4.2 Valores obtidos utilizando-se calibrador de folga e dif. de Fraunhofer.....	21
Figura 4.3 Montagem utilizada no alinhamento óptico.....	22
Figura 4.4 Diagrama em bloco da automação.....	31
Figura 4.5 Diagrama simplificado do programa.....	32
Figura 5.1 Montagem utilizada no estudo de descargas excitadas por CC.....	34
Figura 5.2 Variação de intensidade relativa dos actinômetros Ar e N ₂	35
Figura 5.3 Temperatura eletrônica em função da pressão de Ar/C ₂ H ₂	36
Figura 5.4 Variação de conc. relativa de CH e H em função da pressão de C ₂ H ₂	37
Figura 5.5 Temperatura eletrônica para C ₂ H ₂ em função da potência.....	38
Figura 5.6 Variação de conc. rel. de CH e intensidade relativa de Ar em função da pot.....	38
Figura A.1 Pinagem da fotomultiplicadora.....	46
Figura A.2 Resposta espectral característica típica do fotocátodo.....	47
Figura A.3 Esquema do divisor de tensão da fotomultiplicadora.....	48
Figura A.4 Fonte de alimentação do amplificador.....	50
Figura A.5 Amplificador de sinal.....	51



Figura A.6 Característica do ganho em função da tensão de entrada.....	52
Figura A.7 Característica do ganho em função da frequência de entrada.....	52
Figura B.1 Esquema elétrico do motor.....	53
Figura B.2 “Driver” de potência do motor de passo.....	54
Figura B.3 Sequenciador lógico do motor de passo.....	55
Figura B.4 Fonte de alimentação do “driver” e sequenciador lógico.....	56
Figura C.1 Conversor A/D decimal.....	57
Figura C.2 Codificador binário	58
Figura C.3 A/D “buffer”.....	59
Figura C.4 Interface de entrada e saída de 24 Bits.....	60
Figura C.5 Vista superior da placa de circuito impresso da interface.....	61
Figura C.6 Vista inferior da placa de circuito impresso da interface.....	62



LISTA DE TABELAS

Resumo

Tabela 1.1 Energias típicas de dissociação.....	05
Tabela 1.2 Energias de ionização de algumas moléculas.....	05
Tabela A.1 Constantes de proporcionalidade.....	44
Tabela A.2 Valores de resistores usados na montagem.....	45
Tabela B.1 Sequência de funcionamento do motor de passo.....	53



Resumo

Abstract

Neste trabalho foi desenvolvida a completa automação de um espectrógrafo de placas ZEISS modelo PGS-2, mediante o acoplamento de uma fotomultiplicadora, de um motor de passo, ambos controlados por um PC-486, visando transformar o espectrógrafo em um monocromador.

Tal automação permite a obtenção de espectros nas regiões do visível e ultravioleta com velocidades típicas de varredura de $4\text{\AA}/\text{s}$, viabilizando completamente o uso da espectroscopia óptica de emissão actinométrica em plasmas reativos.

Foi também desenvolvida uma investigação óptica e elétrica em plasmas orgânicos, obtidos de descargas CC/RF em misturas de Ar - C_2H_2 em um pequeno reator cilíndrico, operando em pressões de 0,3 a 1,0 Torr. A Espectroscopia óptica de Emissão Actinométrica foi usada para investigar as tendências das espécies CH e H no plasma reativo, para diferentes pressões e potências acopladas ao reator. Os resultados mostram uma diminuição da concentração de CH com o aumento da pressão e potência; e um aumento da concentração de H com o aumento de pressão. A investigação elétrica foi realizada usando a técnica de sonda de Langmuir pulsada indicando temperaturas eletrônicas típicas em torno de 2,0 eV. Os efeitos da deposição do filme na ponta da sonda foram analisados usando Ar como gás de referência. Os resultados obtidos indicaram uma aplicação confiável da sonda durante alguns ciclos de rampa.



ASPECTOS GERAIS DE POLIMERIZAÇÃO
A PLASMA
Abstract

In this work was realized the complete automation of a plate spectrograph ZEISS model PGS-2 by coupling a photomultiplier and a step motor both controlled by a PC-486. This automation was performed in order to change the spectrograph to a monochromator. Such automation allowed one to get spectra in the visible and ultraviolet with a typical scanning speed of $4\text{\AA}/\text{s}$. This characteristic of operation made possible the use of Actinometric Optical Emission Spectroscopy to study the dynamic of a reactive DC- excited plasma.

It was carried out an optical and electrical investigation of organic plasmas obtained from DC and RF discharges in mixtures of $\text{Ar-C}_2\text{H}_2$ in a small cylindrical reactor operating in pressures ranging from 0.3 to 1.0 Torr. The Actinometric Optical Emission Spectroscopy was used to follow the trends of CH and H species in the reactive plasma, for different pressures and power coupled to the reactor. The results showed a decreasing of CH concentration with the increasing of pressure and DC power and an increasing of the H concentration with the increasing of the pressure. The electrical investigation was performed using pulsed Langmuir probe technique, indicating typical electronic temperature around 2 eV. The effects of film deposition on the probe tip surface was analyzed using Ar as reference gas. The results obtained indicated reliable application of the probe during few period of sweep cycle.



Capítulo 1

ASPECTOS GERAIS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

1.1 Introdução

A indústria de alta tecnologia no mundo todo tem aplicado recursos que totalizam dezenas de bilhões de dólares nos chamados processos avançados de síntese e processamento de materiais (Shohet, 1991). Dentre estes processos a manufatura assistida à plasma abrange uma vasta gama de aplicações, dentre as quais podemos citar:

- Fabricação de circuitos semicondutores integrados e outros componentes eletrônicos.
- Endurecimento de ferramentas, vίδeas e metais industriais.
- Produção de materiais bio-compatíveis (para próteses cirúrgicas) e materiais para embalar fármacos e alimentos.
- Revestimentos de superfícies com materiais anti-corrosivos.
- Cerâmicas de alta performance, incluindo as supercondutoras.
- Deposição de filmes poliméricos especiais.
- Processamento de materiais com propriedades magnéticas para gravação de informações.

Para se ter uma idéia da importância dos processos assistidos a plasma, podemos citar que os mesmos constituem aproximadamente 95% das técnicas empregadas na indústria de micro-eletrônica de ponta (D'Agostino, 1992). Neste particular devemos acrescentar ainda

que os processos assistidos a plasma permitem a obtenção de produtos com características completamente distintas daquelas obtidas por outras técnicas, ou mesmo impossíveis de serem obtidas de outra maneira. Desta feita os processos assistidos a plasma não constituem em muitos casos uma técnica alternativa, mas sim a única possível.

Tendo em vista que apesar do grande desenvolvimento atingido pela química dos plasmas (D'Agostino,1992; Manos & Flamm, 1989), pouco ainda se sabe dos mecanismos microscópicos fundamentais à compreensão da dinâmica dos processos que ocorrem no interior do plasma utilizado para o processamento de materiais (Bunshah, 1990). O Grupo de Plasmas e Aplicações do DFQ-FEG optou por investir parte considerável de seu esforço de pesquisa no estudo experimental e teórico de tais plasmas, em particular aqueles empregados nos processos de deposição de filmes especiais, no sentido de contribuir para uma melhor compreensão de tais processos, possibilitando a viabilização de várias técnicas de processamento que a médio e longo prazo poderão ser repassadas à indústria.

Dentre estes revestimentos especiais, os filmes polimerizados a plasma despertam especial interesse uma vez que os mesmos apresentam propriedades físicas notáveis (Yassuda, 1990), possibilitando inúmeras aplicações de grande valor tecnológico, dentre as quais podemos citar a confecção de membranas permo-seletivas (Osada & Takase, 1985; Gittleman et alii, 1975; Graighead et alii, 1979; Kashiwagi et alii, 1988; Mota, 1992), o revestimento de superfícies sujeitas à corrosão (Yamagishi et alii, 1981; Hollagan et alii, 1974; Schreiber & Wertheimer, 1980) a confecção de sensores de umidade (Inagaki et alii, 1983) e temperatura (Hsieh & Shimoda, 1969), de eletrodos de vidicons (Gittleman et alii, 1975), resistores elétricos (Gregor, 1968), litografia de circuitos integrados (Hori et alii, 1987; Hori et alii, 1988 ; Yamada, 1982), dispositivos de óptica integrada (Tien et alii, 1972), janelas e filtros ópticos (Cheremisinoff, 1990), etc...



1.2 O Polímero a Plasma

Os polímeros a plasma são formados a partir de compostos químicos (monômeros), que podem ser gases ou vapores orgânicos, expostos a uma descarga elétrica contínua ou alternada, a baixa pressão. Estes polímeros apresentam estruturas altamente entrelaçadas e ramificadas, as quais influenciam notavelmente as propriedades dos filmes. As características dos filmes dependem também dos parâmetros da descarga, tais como potência aplicada, pressão do monômero, geometria do reator, frequência da fonte de alimentação, etc..

Os mecanismos de polimerização a plasmas são diferentes dos mecanismos convencionais, envolvendo pelo menos 10 vezes mais energia que as envolvidas na formação de polímeros orgânicos por meios convencionais (Fracassi et alii, 1993; Ebihara et alii, 1993). São desta forma polímeros constituídos de cadeias altamente ramificadas e entrelaçadas, resultando em materiais com alta resistividade elétrica, constantes ópticas tais como índice de refração, variando entre 1,5 e 2,5, ausência de “pinholes”, além de apresentarem alta adesão a diversos tipos de substratos (Kita et alii, 1988). Tais características, fazem com que estes materiais sejam largamente empregados pelas indústrias, em filtros ópticos, revestimentos anti-corrosivos de superfícies, redução de permeabilidade de plásticos utilizados em embalagens fármacos e alimentos, confecção de implantes oftálmicos, na microeletrônica, etc. (Weichart & Muller, 1993; Inagaki, 1988; Schreiber, 1980).

A figura 1.1 esquematiza um sistema de polimerização a plasma, onde se tem um reator tipo diodo, possuindo dois eletrodos circulares dispostos paralelamente entre si, uma válvula para injeção do monômero na câmara e um sistema de vácuo. A excitação do sistema ocorre ao se aplicar uma diferença de potencial nas extremidades dos eletrodos, através de uma fonte de tensão contínua (CC) ou fonte de tensão alternada (CA/RF). Ainda deve-se considerar que



as excitações feitas através de rádio-freqüência (RF), microondas ou tensão contínua assistida por campo magnético (magnetron), apresentam um aumento significativo nas taxas de deposição, se comparadas com excitações feitas somente utilizando tensão contínua.

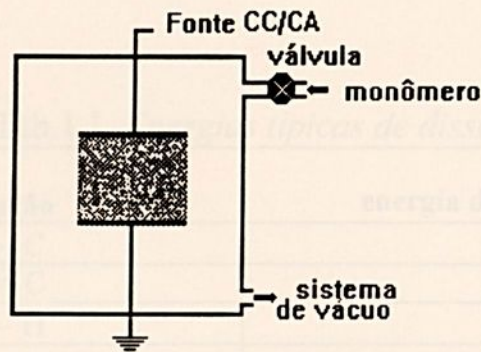


Fig.1.1 *Esquema básico de um reator, tipo diodo, de deposição a plasma.*

Os eletrons livres, acelerados pelo campo elétrico, irão colidir com as moléculas do monômero, gerando uma série de outras espécies tais como ions, radicais livres e partículas em estados excitados. Das recombinações dessas partículas altamente reativas resulta o polímero, que se deposita na região do plasma e no substrato, formando um filme fino.

1.3 Mecanismo de Produção dos Polímeros

Nos processos de polimerização a plasma, a cinética de deposição é muito complexa, em decorrência de inúmeras reações na fase gasosa e na superfície do filme, antes que o polímero seja formado (Yassuda, 1985).

Sendo a energia cinética média dos eletrons “livres”, em plasmas frios menor que 4eV, observa-se que a ruptura de ligações químicas deve ocorrer numa freqüência muito maior que a formação de ions em decorrência do impacto eletrônico com as diversas espécies químicas

presentes na descarga. Em conseqüência, estima-se uma concentração de radicais livres seis ordens de grandeza maior que a de ions, segundo Bell (Yassuda, 1985; Mort & Jansen, 1986). Pode-se verificar através das tabelas 1.1 e 1.2, que a quebra de uma ligação pode ocorrer com maior probabilidade que a ionização de moléculas.

Tab.1.1 *Energias típicas de dissociação*

ligação	energia de dissociação (eV)
C - C	3,16
C = C	6,36
C - H	4,30
C - N	3,17
C = N	9,26
C - O	3,74
C = O	7,78
C - F	5,35
C - Cl	3,52
N - H	4,04
O - H	4,83
O - O	1,52

Tab.1.2 - *Energias de ionização de algumas moléculas*

molécula	energia de ionização (eV)
H ₂	15,6
N ₂	15,5
O ₂	12,5
CH ₄	12,6
C ₂ H ₂	11,4
C ₂ H ₄	10,5
C ₃ H ₆	11,5

Durante a descarga, três mecanismos ocorrem simultaneamente: polimerização induzida a plasma, polimerização a plasma e ablação; todos esquematizados na figura 1.2.

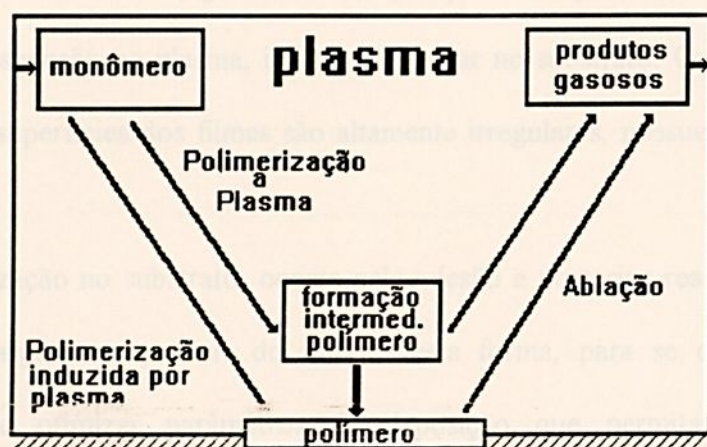


Fig.1.2 Principais mecanismos envolvidos na polimerização a plasma (adaptação de Yassuda)

A polimerização induzida a plasma é essencialmente a polimerização convencional, também conhecida por polimerização molecular, onde o polímero é formado a partir da união das unidades moleculares. Basicamente, ocorre uma transformação da fase gasosa (monômero) para o estado sólido (polímero), fazendo com que a estrutura do polímero obtido, numa deposição onde a polimerização induzida por plasma é o mecanismo dominante, seja semelhante à estrutura do monômero.

Na polimerização a plasma, ao ocorrer a descarga, espécies ionizadas, excitadas, neutras e radicais livres são geradas, recombina-se dando origem a novas moléculas chamadas polímeros intermediários, que apresentam características muito diferentes daquelas do polímero convencional. Essas novas espécies produzidas, podem ser ainda novamente fragmentadas ou depositadas no interior do reator. Neste regime de plasma, ocorre também a formação de subprodutos gasosos que são retirados através do sistema de vácuo ou são incorporados ao polímero.

Pode-se ter ainda a formação de filmes pela polimerização na fase gasosa e pela polimerização no próprio substrato. A polimerização na fase gasosa, ocorre em virtude da formação de macromoléculas (aglomerados), que possuem peso molecular elevado para permanecer em suspensão no plasma, indo se depositar no substrato. Quando tal processo é predominante, as superfícies dos filmes são altamente irregulares, possuem baixa aderência e são foscas.

A polimerização no substrato, ocorre pela adesão e posterior reação com as espécies químicas da descarga na superfície do filme. Desta forma, para se obter filmes de boa qualidade, deve-se otimizar parâmetros de deposição que permitam a polimerização preferencial ou exclusiva no substrato.

A ablação é o mecanismo que causa um efeito corrosivo no crescimento do polímero, se manifestando tanto por "sputtering" como por "etching". O processo "etching" acontece em função das reações químicas existentes entre as espécies do plasma e as espécies existentes na superfície do polímero, resultando na formação de materiais gasosos, que podem ser retirados através do sistema de vácuo ou depositados nas partes internas do reator e até mesmo serem depositados no próprio filme. No processo "sputtering" acontece a interação de íons com a superfície do polímero, resultando na ejeção de átomos ou fragmentos moleculares do filme para a fase gasosa. Tanto a ablação quanto a polimerização, ocorrem simultaneamente durante a formação do filme. Desta forma, a taxa de deposição do filme, será a diferença entre a taxa de polimerização e taxa de ablação (Mori et alii, 1988; Chapman,1980; Bell & Shen, 1974; Teixeira et alii, 1995).

No sentido de obter-se tais filmes poliméricos projetou-se e construiu-se um reator de processamento de materiais na configuração de placas paralelas, sendo o plasma gerado a partir de descargas excitadas por CC/RF (rádio-frequência) de 10 MHz. E ainda, projetou-se e construiu-se um sistema de automação para um espectrógrafo de placas Zeiss PGS-2 , com a



finalidade de se ter maior precisão, maior velocidade na coleta e análise de dados; fatores estes de grande importância quando se está fazendo Espectroscopia Óptica de Emissão Actinométrica.

O presente trabalho contempla o estudo sistemático dos plasmas polimerizantes gerados no interior do referido reator, a partir de descargas em misturas de Ar / C₂H₂, N₂ / C₂H₂, a fim de se obter o controle preciso dos parâmetros relevantes da descarga, para que o produto final da mesma, i.e., o filme, possa ser obtido sempre com as mesmas características para um mesmo conjunto de parâmetros de funcionamento do reator. Esta questão é crucial para a implementação da técnica nos processos industriais sendo o principal objeto do esforço de pesquisa atual (Kroesen & Hoog, 1993; Möller, 1993).

Esta dissertação se encontra dividida em seis capítulos, onde:

- O segundo capítulo descreve o Método Actinométrico em detalhes, bem como a Espectroscopia Óptica de Emissão.
- O terceiro capítulo descreve o arranjo experimental utilizado na confecção das medidas, destacando sua contribuição para a implementação da automação do espectrógrafo.
- O quarto capítulo descreve a montagem da fotomultiplicadora, seu acoplamento ao espectrógrafo, bem como os sistemas de controle da grade de difração e aquisição de dados.
- O quinto capítulo descreve os dados coletados e seus resultados.
- O sexto capítulo apresenta as discussões, conclusões e perspectivas futuras.



Capítulo 2

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO

2.1 Método Actinométrico

Espectroscopia óptica de emissão é uma técnica de análise importante que nos permite fazer o monitoramento da composição química do plasma, em tempo real, sem interferir ou perturbar o processo (Kroesen & Hoog, 1993; Mota, 1991). A determinação da composição de uma descarga reativa é uma das tarefas mais difíceis, em virtude da grande quantidade de espécies constituintes, tais como: partículas neutras estáveis e excitadas, ions positivos e negativos, fragmentos moleculares incluindo radicais livres e eletrons. Destas espécies constituintes, deve ser ressaltado o papel dos eletrons que em virtude de sua maior mobilidade, são os responsáveis pela condutividade elétrica do plasma e pelos processos de formação de radicais, importantes para a reatividade do plasma (Souza, 1991; Gotscho, 1988).

As espécies excitadas podem relaxar para um estado de menor energia, emitindo um fóton, cuja energia é igual a diferença entre as energias dos estados inicial e final. Através da espectroscopia óptica de emissão é possível se fazer o estudo dessas emissões, que podem ser separadas de acordo com seus comprimentos de ondas, através de um espectrômetro monocromador. Normalmente, acopla-se ao espectrômetro um detetor óptico (fotomultiplicadora), que transforma as emissões luminosas em sinais elétricos, que são amplificados e levados a um registrador gráfico ou a um sistema de aquisição otimizado, conforme figura 2.1.



A determinação das concentrações absolutas das várias espécies químicas do plasma é tarefa impraticável. Desta forma, normalmente, busca-se a determinação quantitativa ou qualitativa das espécies que se considera mais importantes e que podem trazer informações sobre sua reatividade. As técnicas normalmente mais empregadas são: espectroscopia de massa, de absorção, por fluorescência a laser, por optogalvanoscopia e actinometria (Kwo, 1988; Claude et alii, 1987; Coburn & Chen, 1980; Coburn, 1980; D'Agostino et alii, 1980).

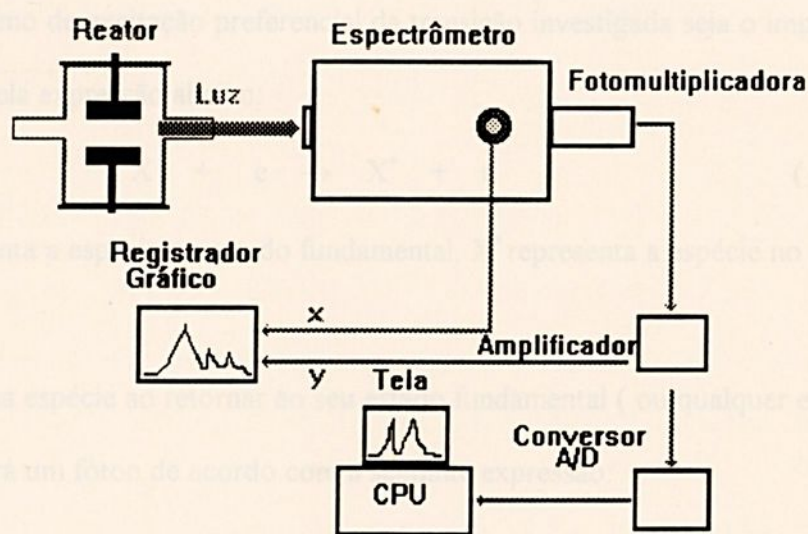


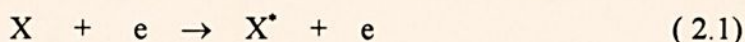
Fig 2.1 Montagem utilizada na aquisição de dados (espectros)

A actinometria tem demonstrado ser uma das mais poderosas, não intrusivas técnicas de diagnóstico para o entendimento do papel desempenhado pelas espécies estáveis e não estáveis presentes no plasma. Este método desenvolvido por Coburn e Chen, nos permite determinar por espectroscopia óptica de emissão, os valores das variações de concentrações relativas das espécies químicas de interesse no plasma. O método consiste em introduzir na descarga, pequenas proporções de um gás não-reativo (hélio, argônio e em alguns casos



nitrogênio), no máximo 5%, denominado de gás de prova ou actinômetro, que não perturbe significativamente a descarga (De Benedictes et alii, 1985).

Assume-se ainda que, o limiar de excitação das transições do actinômetro e das espécies químicas envolvidas estejam próximas, de forma a garantir que os mesmos eletrons sejam responsáveis pela excitação de ambos, isto é; as seções de choque para a espécie procurada e o actinômetro serão aproximadamente iguais. Com isso, as eficiências de excitações, tanto do nível correspondente ao actinômetro quanto da espécie em estudo, terão dependência similar nos parâmetros de plasma (D'Agostino et alii, 1985). Admite-se ainda que, o mecanismo de excitação preferencial da transição investigada seja o impacto eletrônico, representado pela expressão abaixo:



onde X representa a espécie no estado fundamental, X* representa a espécie no estado excitado e e o elétron.

A mesma espécie ao retornar ao seu estado fundamental (ou qualquer estado de menor energia), emitirá um fóton de acordo com a seguinte expressão:



onde $h\nu$ é a energia do fóton emitido.

As variações de intensidades das linhas espectrais de determinada espécie (x), num determinado comprimento de onda, é diretamente proporcional à variação de concentração das espécies excitadas $[N_x^*]$, ou ainda

$$I_x = K_x [N_x^*] \quad (2.3)$$

onde K_x é uma constante de proporcionalidade. Mas a variação de concentração das espécies excitadas depende da variação de concentração das espécies no estado fundamental $[N_x]$ e da eficiência de excitação η_x (a qual representa a probabilidade de levar a espécie do estado fundamental ao estado eletronicamente excitado responsável pela emissão), logo:

$$I_x = K_x [N_x] \eta_x \quad (2.4)$$

Mas,
$$\eta_x = \int_0^{\infty} f_e (E) E^{1/2} \sigma_x (E) dE \quad (2.5)$$

onde f_e é a função de distribuição de energia dos eletrons, E a energia dos eletrons e σ_x a seção de choque de excitação para o estado responsável pela emissão.

Substituindo-se a equação (2.5) na equação (2.4), obtém-se:

$$I_x = K_x [N_x] \int_0^{\infty} f_e (E) E^{1/2} \sigma_x (E) dE \quad (2.6)$$

Aplicando-se a equação (2.6) para o actinômetro, resultará:

$$I_a = K_a [N_a] \int_0^{\infty} f_e (E) E^{1/2} \sigma_a (E) dE \quad (2.7)$$

onde σ_a é a seção de choque para a excitação do actinômetro pela colisão com um eletron com energia E , e N_a a concentração do actinômetro no estado fundamental.

Fazendo-se a razão entre as equações acima e considerando que o limiar de excitação das transições do actinômetro e da espécie em questão estejam próximos, ou seja $\eta_x \cong \eta_a$, pode-se escrever:

$$\frac{I_x}{I_a} = K_0 \frac{N_x}{N_a} \quad (2.8)$$

Como N_a é constante, então:

$$N_x \propto \frac{I_x}{I_a} \quad (2.9)$$

As medidas das variações de concentrações relativas das espécies, são feitas a partir das variações de intensidades coletadas e analisadas de acordo com os exemplos apresentados nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4.

As linhas espectrais de interesse são ajustadas por gaussianas para se ter melhor precisão nas medidas de intensidade, suavizando as flutuações presentes (Coburn & Chen, 1980; Coburn, 1980; D'Agostino, 1985).

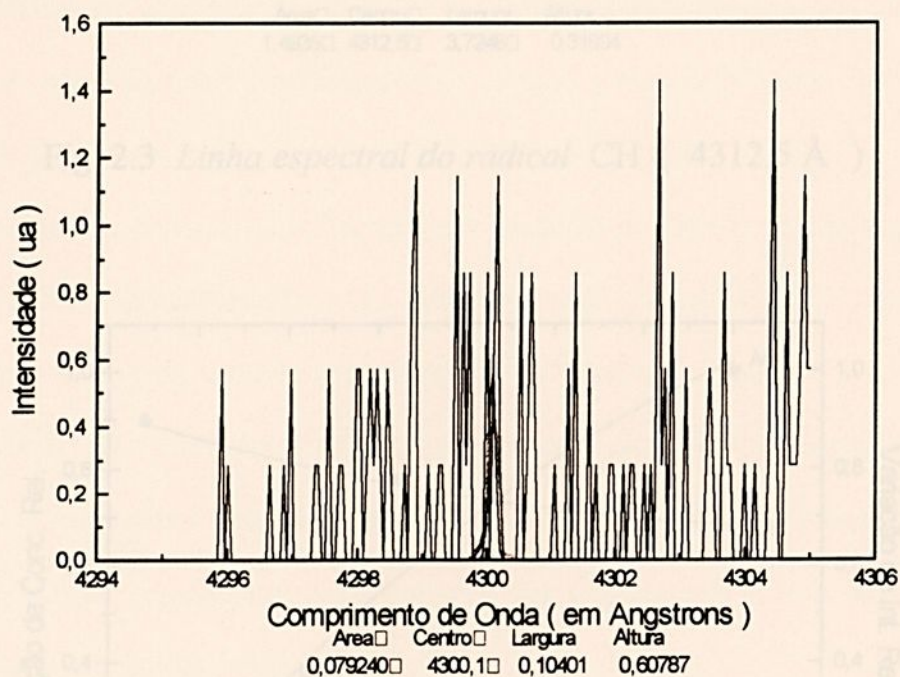


Fig. 2.2 Linha espectral do Ar (4300 Å)

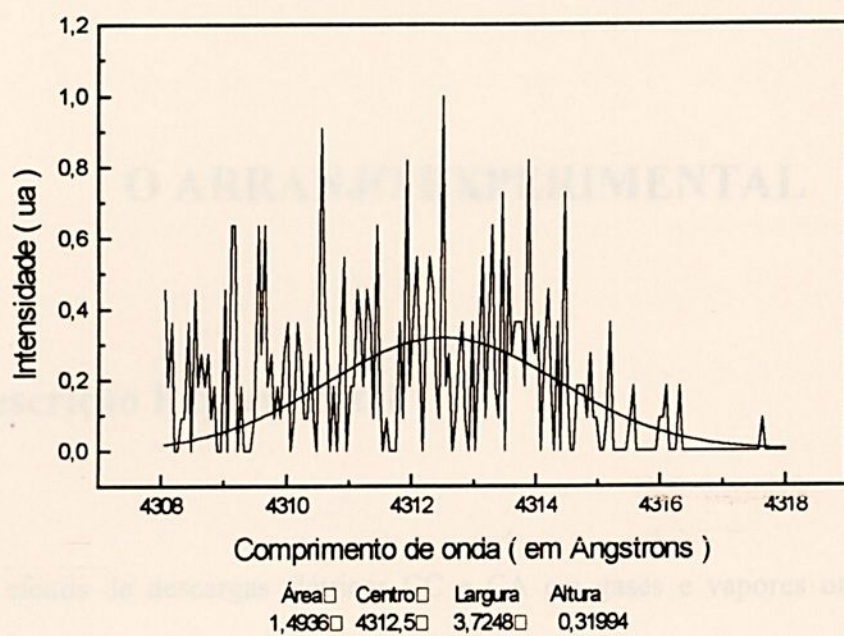


Fig. 2.3 Linha espectral do radical CH (4312,5 Å)

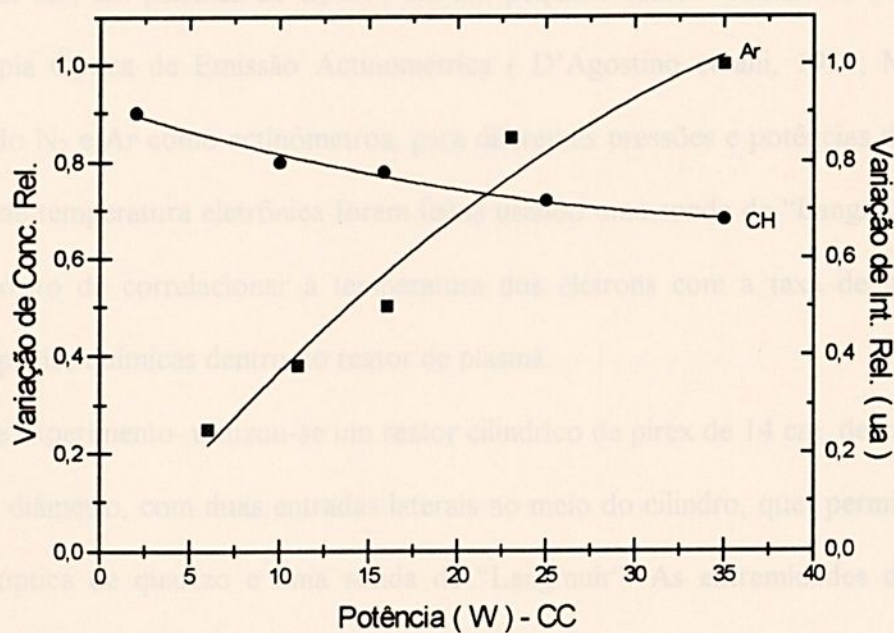


Fig. 2.4 Variação de intensidade relativa de Ar e variação de conc. rel. de CH em função da potência



Capítulo 3

O ARRANJO EXPERIMENTAL

3.1 Descrição Experimental

Os efeitos de descargas elétricas CC e CA em gases e vapores orgânicos a baixas pressões, tem sido investigados em laboratórios de todo o mundo há vários anos (Shoet, 1991) devido a sua extrema importância em aplicações tecnológicas.

Nos trabalhos desenvolvidos, estudamos a produção de CH e H em descargas excitadas por CC e por RF, em plasmas de C_2H_2 , em um pequeno reator cilíndrico, empregando a Espectroscopia Óptica de Emissão Actinométrica (D'Agostino et alii, 1981; Mota et alii, 1994), usando N_2 e Ar como actinômetros, para diferentes pressões e potências de excitação. As medidas de temperatura eletrônica foram feitas usando uma sonda de "Langmuir" pulsada, com o propósito de correlacionar a temperatura dos eletrons com a taxa de produção de diferentes espécies químicas dentro do reator de plasma.

Neste experimento utilizou-se um reator cilíndrico de pirex de 14 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro, com duas entradas laterais no meio do cilindro, que permitem instalar uma janela óptica de quartzo e uma sonda de "Langmuir". As extremidades do tubo são fechadas por duas peças de alumínio providas de entradas para gás, medidor de pressão e conexão para os eletrodos. Os eletrodos usados são dois discos de aço inox com 3cm de diâmetro, montados de forma que se possa ajustar as distâncias entre os mesmos. O sistema de



vácuo é composto por uma bomba mecânica de duplo estágio, podendo alcançar vácuo da ordem de 1 mTorr. Efetuou-se a limpeza do reator, purgando com argônio várias vezes, antes do início de operação. A descarga foi realizada em misturas de Ar-C₂H₂ e N₂-C₂H₂, para pressões variando entre 300 e 1000 mTorr. As concentrações de N₂ e Ar foram ajustadas para 5%, no máximo, da mistura. O fluxo e a pressão foram controlados por duas válvulas agulhas e monitorado por um medidor tipo "Pirani". A descarga foi excitada por uma fonte CC (de 0 a 3000V) e uma fonte de RF, operando em 10MHz e 10W. A fonte de RF foi acoplada ao reator através de dois anéis de alumínio moldados em torno do tubo pirex e posicionados de forma simétrica. Utilizou-se no acoplamento da fonte de RF com o reator um casador de impedância, para minimizar a potência refletida. As emissões de luz do plasma excitado, foram analisadas usando um espectrógrafo ZEISS modelo PGS-2, com 2 m de distância focal, com uma grade de difração de 651 linhas por milímetro, com uma dispersão ótica de 7,37Å/mm. Acoplou-se à saída do espectrógrafo a uma fotomultiplicadora HAMAMATSU modelo R-1246 com resposta espectral entre 300 e 650nm. Os sinais da fotomultiplicadora foram amplificados por um amplificador de três estágios, com ganho variável de 1 a 1000. As medidas elétricas foram feitas usando uma sonda de "Langmuir" pulsada, polarizada por um gerador cuja tensão varia de -300 a +300V em 2ms. A técnica de sonda pulsada foi utilizada para evitar a contaminação da sonda por polimerização. Os sinais da sonda e do gerador de rampa foram medidos por um osciloscópio digital TEKTRONIX modelo 310. A aquisição dos dados foi feita através de uma interface serial RS-232 e armazenados num PC-386. As medidas de intensidade das emissões das linhas espectrais e seus respectivos comprimentos de onda foram feitas através de um registrador X-Y ENDIM modelo 622.01. A movimentação da grade de difração foi feita através de um motor DC, que acoplado a uma caixa de redução executa a movimentação da mesma. Também, acoplado à caixa de redução está um potenciômetro de 10 voltas por 1 KOhm, que funciona como divisor de tensão ligado aos terminais da entrada horizontal (X) do



registrador, proporcionando o deslocamento no eixo X. As variações de tensão do divisor correspondem a um certo deslocamento da grade de difração em angstroms e a um determinado comprimento (λ) em no registrador. A entrada Y do registrador é conectada diretamente a saída do amplificador de sinais. O diagrama em bloco da montagem se encontra na figura 3.1.

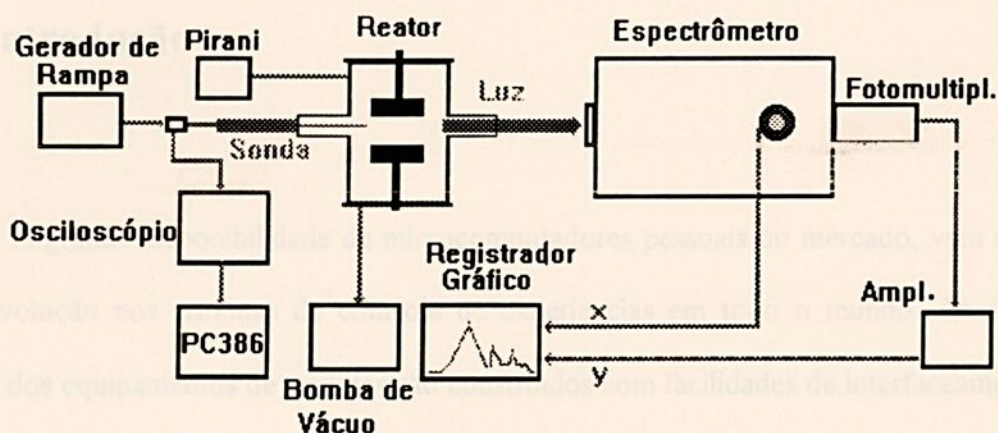


Fig.3.1 - Diagrama da montagem experimental

Ao se colocar a montagem acima em funcionamento, verificou-se que a coleta de dados (ópticos) através do registrador X-Y era lenta e de baixa resolução, em virtude da baixa velocidade de resposta do registrador e da falta de um controle preciso no movimento da grade de difração. Também verificou-se que a polimerização dos eletrodos ocorria muito rapidamente, logo, as varreduras das linhas espectrais de interesse deviam ser feitas de forma bastante rápida, para se ter as condições iniciais de plasma garantidas. Desta forma, optou-se por fazer a coleta de dados através do sistema automatizado, conforme está esquematizado na figura 3.1 e descrito em detalhes no capítulo 4.

Capítulo 4

AUTOMAÇÃO DO ESPECTRÓGRAFO

4.1 Introdução

A grande disponibilidade de microcomputadores pessoais no mercado, vem causando uma revolução nos sistemas de controle de experiências em todo o mundo. Atualmente a maioria dos equipamentos de medidas são construídos com facilidades de interfaceamento com microcomputadores, possibilitando maior facilidade nas montagens de automações. Após terem sido analisados vários projetos, concluiu-se que a solução mais versátil e menos onerosa, seria o desenvolvimento de um projeto que atendesse as necessidades específicas do nosso laboratório. Desta forma, desenvolveu-se um sistema com base num microcomputador PC-486 e em circuitos de interfaceamento, que nos permitiu controlar o experimento, armazenar dados, acessar dados, eliminando o trabalho cansativo e sujeito a erros causados pelo tratamento manual de dados (Brasil, 1989; Tonissi, 1990)



4.2 Montagem da Fotomultiplicadora

Utilizou-se na montagem uma fotomultiplicadora fabricada pela HAMAMATSU, tipo R1246.

Tendo em vista que a fotomultiplicadora, funciona acoplada ao espectrógrafo, fez-se necessário a construção de um sistema que possibilitasse tanto o acoplamento quanto o alojamento da mesma. O referido sistema consta de um tubo cilíndrico de latão, com 313mm de comprimento por 102mm de diâmetro, que é encaixado e aparafusado na parte central de uma placa retangular de 350mm por 122mm.

O soquete foi montado entre duas placas circulares de “celeron”, com 13mm de espessura por 62,5mm de diâmetro, que permite a centralização da fotomultiplicadora no tubo e os resistores do divisor de tensão, foram instalados entre duas placas de circuito impresso, onde procedem-se as ligações com o soquete e o amplificador de saída.

O fechamento do alojamento é feito por uma placa circular de “celeron”, com 13mm de espessura por 110mm de diâmetro, tendo um rebaixamento interno de 9mm, sendo que; a parte interna é revestida por uma fina película de cobre, propiciando uma melhor isolamento contra ruídos externos. Nesta placa também se encontram os terminais BNC, encarregados de fazer a alimentação (-HT) e saída do sinal, bem como; um terminal “DIN” que faz a alimentação do amplificador, montado também no interior do alojamento. O referido amplificador foi projetado para dar um ganho regulável de 0 a 1000 ao sinal vindo da fotomultiplicadora, que é da ordem de poucos milivolts. O esquema elétrico e suas características de funcionamento se encontram no apêndice A desta dissertação.



4.3 Adaptação de uma Fenda no Alojamento da Fotomultiplicadora

Adaptou-se uma fenda utilizada em um “kit” de experimentos ópticos da “Bender”, onde sua haste de comando foi conectada à extremidade móvel de um micrômetro “Mitutoyo”, com precisão de $10\mu\text{m}$, e tracionada no sentido de fechamento por uma mola.

A calibração da fenda foi feita utilizando-se um calibrador de folgas (tipo lâmina), onde para cada valor de lâmina inserida na fenda, obteve-se seu correspondente no micrômetro. Também utilizou-se a difração de Fraunhofer (Born & Wolf), para várias distâncias entre a fenda e a fonte, e a fenda e o anteparo. Os dados foram tirados tanto no sentido de abertura quanto no sentido de fechamento, usando-se a equação abaixo e a montagem da figura 4.1.

$$b \operatorname{sen}\theta = n \lambda \quad (4.1)$$

onde b é a largura da fenda, n são os mínimos de difração e λ é o comprimento de onda da fonte.

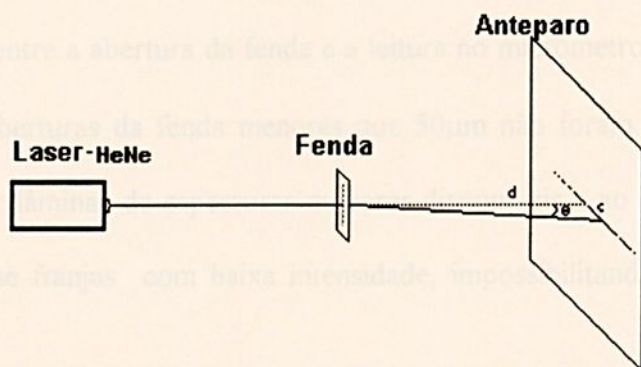


Fig. 4.1- Montagem experimental usando a difração de Fraunhofer

4.4 Após efetuar várias medidas, empregando-se os processos acima descritos, procedeu-se as médias das mesmas, obtendo-se o gráfico abaixo:

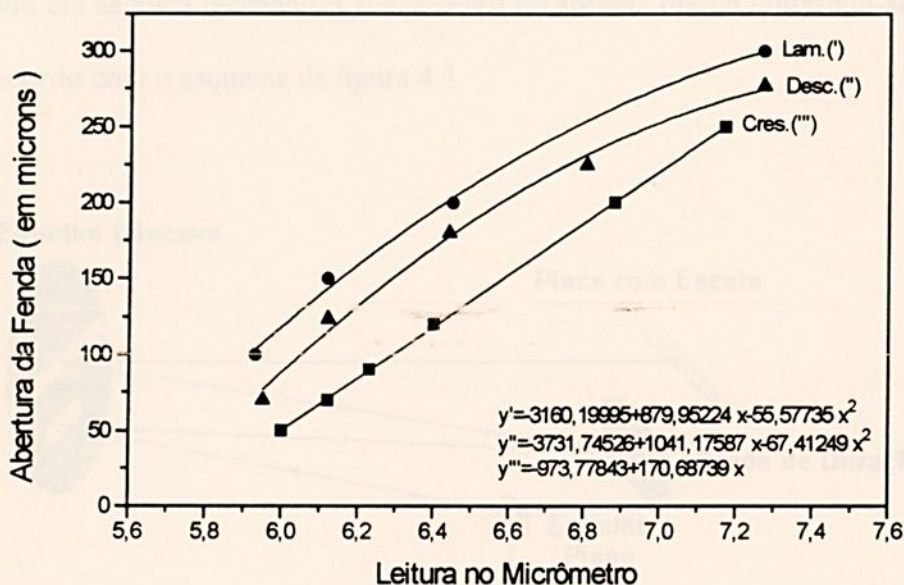


Fig. 4.2 - Valores obtidos utilizando-se o calibrador de folga e a difração de Fraunhofer

Observa-se no gráfico da figura 4.2, que as medidas feitas empregando-se a difração de Fraunhofer, no sentido crescente, são as mais lineares. Por esta razão, elaborou-se uma tabela de correspondência entre a abertura da fenda e a leitura no micrômetro a partir da equação da referida reta. Para aberturas da fenda menores que $50\mu\text{m}$ não foram efetuadas medidas, em virtude de não se ter lâminas de espessuras menores disponíveis e ao se aplicar a difração de Fraunhofer obtinha-se franjas com baixa intensidade, impossibilitando desta forma medidas com precisão.

4.4 Calibração do Espectrômetro e Ajuste da Fotomultiplicadora

O equipamento foi calibrado primeiramente efetuando-se o nivelamento com o trilho óptico, sendo em seguida realizado o alinhamento do sistema óptico utilizando-se um laser de HeNe, de acordo com o esquema da figura 4.3.

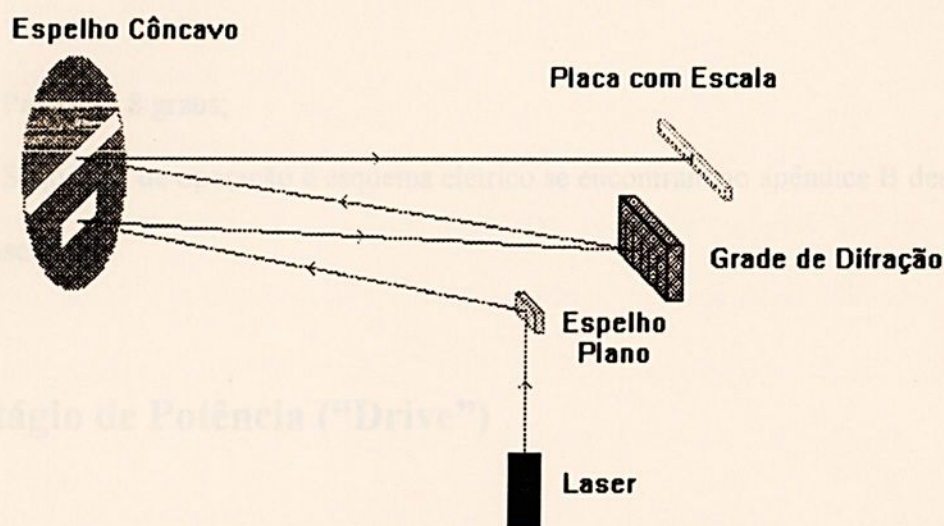


Fig. 4.3 - Montagem utilizada no alinhamento óptico do espectrógrafo

Após se fazer o acoplamento e alinhamento da fotomultiplicadora com o sistema, efetuou-se a calibração de λ com uma lâmpada de mercúrio, que faz parte do "kit" do espectrômetro para tal finalidade, e o laser de HeNe. Também conectou-se na saída da fotomultiplicadora um osciloscópio, buscando com isso, um melhor acompanhamento das linhas espectrais durante o processo de calibração. Toda a calibração foi feita, utilizando-se as linhas espectrais mais intensas, existentes na região da resposta espectral característica da fotomultiplicadora, ou seja, de 300nm a 650nm.

4.5 Controle da Grade de Difração

A necessidade de se ter movimentos precisos e sincronizados na grade de difração, levou-nos a optar pelo acoplamento de um motor de passo, fabricado pela SANYO, possuindo as seguintes características:

- a) Corrente por fase - 0,88 A;
- b) Tensão - 5,9 V;
- c) Passo - 1,8 graus;
- e) Seqüência de operação e esquema elétrico se encontram no apêndice B desta dissertação.

4.6 Estágio de Potência (“Drive”)

Para se colocar o motor de passo em operação, tornou-se necessário a construção de um sequenciador lógico, que produza os pulsos na seqüência de funcionamento e um estágio de potência (“DRIVE”) para alimentar o motor.

Foram utilizados transistores NPN de potência (2N3055) com pré-excitação a partir de um PNP (BD136), que tem sua base interligada com o sequenciador, através de um acoplador óptico (4N33P) conforme o esquema elétrico que se encontra na figura B.2 do apêndice B desta dissertação (Kenjo, 1984).



4.7 Sequenciador Lógico

O sequenciador é formado por dois flip-flops ligados na forma de contador síncrono que gera uma seqüência de contagem conhecida como seqüência Jhonsom, que na verdade é a seqüência lógica de acionamento do motor de passo.

A montagem é feita com um duplo flip-flop (7473), com o auxílio dos circuitos integrados 74LS04 (portas inversoras) e 7451 que possibilita dar duas direções para a movimentação do motor de passo.

Se colocado na entrada TP1 um sinal de nível lógico 1 (alto), o motor se movimentará no sentido horário, caso assuma nível lógico zero (baixo) o motor se movimentará em sentido anti-horário. Em TP2 entrarão pulsos, que são gerados pelo micro computador com total controle de freqüência. As saídas PH1, PH2, PH3, PH4, são ligadas nas entradas dos fotoacopladores, fazendo desta forma o acionamento do motor. O esquema elétrico do sequenciador lógico se encontra apresentado na figura B.3 do apêndice B desta dissertação (Kenjo, 1984).

4.8 Fonte de Alimentação

A fonte de alimentação foi construída a partir de um transformador de 110V/ 9V e 30W, usando-se um estágio retificador para cada circuito, sendo que para o sequenciador acrescentou-se um regulador de tensão (7805). O resistor R1/10W foi adicionado com a finalidade de ajustar a tensão nas bobinas do motor. O esquema elétrico se encontra apresentado na figura B.4 do apêndice B desta dissertação.

4.9 Acoplamento Mecânico do Motor de Passo a Grade de Difração

O acoplamento foi feito inicialmente através de engrenagens metálicas, porém não apresentando um resultado satisfatório, em virtude das vibrações do motor de passo serem transmitidas para a grade de difração. Desta forma, optou-se pela montagem de um sistema em que o motor de passo foi acoplado a uma engrenagem, de “celerom”, através de um eixo (parafuso de rosca sem fim). Também, instalou-se uma engrenagem idêntica no eixo de acionamento da grade de difração. Fez-se a conexão entre ambos, utilizando-se uma correia dentada, que melhorou o amortecimento das vibrações e propiciou um melhor ajuste ao sistema.

4.10 Conversor Analógico / Digital

A aquisição de dados envolve a leitura de sinais na forma analógica, produzidos pela fotomultiplicadora, que são transformados para uma forma digital afim de serem tratados pelo microcomputador. Desta forma, optou-se pelo projeto de um conversor analógico digital de baixo custo, cujos componentes fossem de fácil obtenção no mercado nacional. O projeto foi desenvolvido em três partes, que serão descritas a seguir (Malvino, 1980).



4.10.1 Conversor A/D Decimal

O Projeto, cujo esquema se encontra apresentado na figura C.1 do apêndice C, foi feito baseado no circuito integrado “LM 3914”, muito utilizado nas construções de medidores de unidades de volume (“VU meter”) e excitadores de “LEDs”, podendo operar de duas formas diferentes, barra ou ponto. Como o projeto do conversor constitui basicamente um voltímetro digital de 6 bits, optou-se pelo modo de operação barra, pois sendo assim, quando se tiver um certo nível de tensão na entrada dos circuitos integrados, tem-se um certo número de “leds” acesos, dando-nos desta forma uma contagem decimal de um certo nível de tensão.

Como os 6 bits exigem 64 níveis de tensão diferentes, foram utilizados 7 circuitos integrados “LM3914” ligados em cascata. Das 70 saídas disponíveis dos circuitos integrados, se utiliza apenas 65, deixando a 65ª saída para um “led” de sobrecarga (“overflow”), ou seja, que indicará o nível de tensão superior aos 6 bits disponíveis, ou ainda, que houve um excesso de tensão na entrada do conversor.

O sinal entra pelo “jack” RCA J1 e o seu nível é controlado por um potenciômetro de $1M\Omega$, reconhecido no esquema elétrico por P1. Neste ponto tem-se uma chave S1 que é um “bypass” para o capacitor C1 de 220nF. A função deste capacitor é isolar ou não os circuitos de níveis de tensão CC. Portanto quando se quiser medir níveis de tensão CC, S1 deverá estar fechada. O divisor de tensão constituído pelo conjunto P2 e R12 tem por finalidade deslocar o nível CC sobreposto ao sinal, de forma que possa centralizar a forma de onda na tela do microcomputador, funcionando basicamente como um posicionador vertical do sinal.

Após passar pelos ajustes realizados nos divisores de tensão, ou seja a regulagem da amplitude e ajuste do zero “offset”, o sinal é acoplado aos circuitos integrados através de R17, C2 e R16, entrando em paralelo com o pino 5 de cada um dos circuitos integrados de 1 a 7. A



sensibilidade para a excitação plena dos circuitos integrados é 1,25 V e a sensibilidade de um nível de tensão para outro é algo em torno de 20 mV (linear de um nível para outro).

Os pinos de saída para os “leds” dos circuitos integrados de 1 a 7 são numerados de 0 a 63. Esta identificação é que vai permitir a interligação física com o módulo conversor decimal/binário. O led D2 somente sinaliza que a alimentação está ligada e que os módulos estão alimentados. Esta alimentação é de 5 VCC e é única para todos os módulos (menos para a interface de entrada e saída), pois o consumo de todos os módulos juntos não ultrapassa 0,5 A.

4.10.2 Codificador Binário

A função do codificador binário, cujo esquema elétrico se encontra apresentado na figura C.2 do apêndice C, é converter a contagem decimal das 64 saídas do conversor A/D decimal em binária. Os 6 bits de saída deste codificador são uma expressão binária de tensão instantânea medida pelos circuitos integrados “LM3914”, configurados para um processo de conversão A/D, denominado conversão paralela ou “flash converter”.

A codificação é feita basicamente pelos circuitos integrados 74LS148. Estes codificadores de prioridade são ligados em cascata com o apoio das portas NAND 74LS30. Cada circuito integrado 74LS148 TTL recebe, em seqüência, 8 dados dos LM3914. O principal motivo de converter decimal para binário é facilitar o interfaceamento com o microcomputador.



4.10.3 Armazenagem A/D

Este módulo, cujo esquema elétrico se encontra apresentado na figura C.3 do apêndice C, tem a função de armazenar as informações geradas pelo codificador binário, podendo trabalhar de duas formas distintas, bastando para isso se implementar o “software” adequado a cada uma delas. Uma das formas é fazendo-se com que os dados sejam armazenados na memória antes de serem colocados nas portas da interface, e na outra os dados são colocados nas portas da interface diretamente através do “buffer”(74LS365). Utiliza-se a primeira configuração como osciloscópio (variações temporais) e a segunda como coletor de espectros (variações espaciais). O armazenador A/D é constituído por um oscilador, um contador e uma memória, que trabalham juntos para estocar os dados binários vindo do conversor A/D. Como estes dados são valores de no máximo 6 bits e variam muito rapidamente, é conveniente que exista uma memória para que estes possam ser armazenados. Desta maneira, optou-se por usar uma memória RAM (6116) que será comentada mais adiante. O oscilador é formado pelos circuitos integrados U3A, U3B e U3C que são portas NAND (74LS00), gerando um “clock” variável pela posição da chave S1 que seleciona 5 capacitores. Com isso podem-se visualizar eventos de baixas, médias e altas frequências na tela do microcomputador. Os circuitos integrados U3D, U4 e U5 são portas TTL que funcionam como chave de 2x1, afim de que seja selecionado o “clock” rápido do circuito integrado U3, algo entre 10 e 14 MHz no máximo, ou lento gerado pelo próprio microcomputador através de PC0. Os circuitos integrados U1A, U1B (74LS393) e U2 (74LS93) geram a seqüência de endereços para que a memória RAM (6116) possa armazenar 2048 valores de tensão instantânea na forma de palavras de 8 bits, porém seus 2 bits menos significativos assumem valor zero em virtude de se estarem escrevendo palavras de 6 bits. Como são valores de tensões instantâneas, quanto mais rápida for a memória RAM (tempo de gravação), maior a razão de amostragem possível. Como é

difícil conseguir memórias de 10 nano segundos no Brasil, optou-se por usar uma de 70 nano segundos a 6116 que permite cerca de 10^6 amostragens por segundo. O “buffer tri-state”, circuito integrado U7 (74LS365), é responsável pelo direcionamento dos dados de D0 a D5 do codificador binário, para que sejam escritos 2 Kbytes de dados na memória RAM (6116), usando os pinos PA0 como acesso do “buffer” (74LS365) e PA1 para o controle de leitura e escrita da memória RAM. Quando o “buffer” está cheio, o circuito integrado 74LS365 impede que estes dados cheguem à memória RAM, então o microcomputador irá ler os dados estocados na memória RAM e processá-los com auxílio do “software” (Malcome, 1983; Batista Junior, 1986; Malvino, 1980; Money, 1987).

4.11 Interface de Entrada e Saída de 24 bits

Para a comunicação de dados entre o microcomputador e os dispositivos de entrada e saída, os dados devem passar através de circuitos especiais que são as interfaces de entrada e saída. Nestes circuitos, um dado proveniente de um dispositivo de entrada e saída é armazenado para posterior leitura pelo microcomputador ou vice-versa. Certos dispositivos ou certas aplicações necessitam de interfaces de comunicação paralela, isto é, os dados de comunicação são formados por diversos bits e são transferidos todos os bits simultaneamente.

Com o propósito de controlar a grade de difração e fazer a aquisição de dados vindos da fotomultiplicadora via microcomputador, optou-se pelo uso de uma interface paralela, o circuito integrado 8255 da Intel, que é uma interface de propósito geral, programável, projetada para trabalhar com os microprocessadores Z80, 8080, 8085, 8088, 80286, 80386 e 80486 (Malcome, 1983; Silva, 1990; Krutz, 1983; Kant, 1987; Segal et alii, 1992; Brito, 1990; Visconti, 1981).



4.11.1 Funcionamento da Interface

O espaço de entrada e saída utilizado foi o espaço reservado a protótipos, que vai dos endereços 300 a 303 em hexadecimal, não prejudicando, desta forma, em nada o funcionamento normal do microcomputador. Foram utilizados os circuitos integrados 74LS04 e um 74LS30 para fazer a decodificação de endereço para a interface. Os pinos IOR e IOW, ficam especificamente para indicar à interface quando o microprocessador está escrevendo ou lendo e os pinos $A_0 - A_1$ são utilizados para selecionar uma das três portas, permitindo um perfeito sincronismo do microcomputador com a interface, cujo esquema elétrico se encontra apresentado na figura C.4 do apêndice C. Os sinais de D0 a D7 são inseridos diretamente no “bus” de dados bidirecionais do microcomputador permitindo coletar dados da fotomultiplicadora, e enviar dados para o controle do motor de passo que faz a movimentação da grade de difração. A referida interface foi montada em um dos “slots” vagos existentes no interior do microcomputador. (Money, 1987; Visconti,1981).

Toda a montagem da automação do espectrômetro foi feita de acordo com o diagrama em bloco da figura 4.4

Para todos os esquemas elétricos confeccionaram-se desenhos das placas de circuito impresso, fazendo-se a impressão com “fotoresiste”, a partir do fotolito, conforme está apresentado nas figuras C.5 e C.6 do apêndice C.



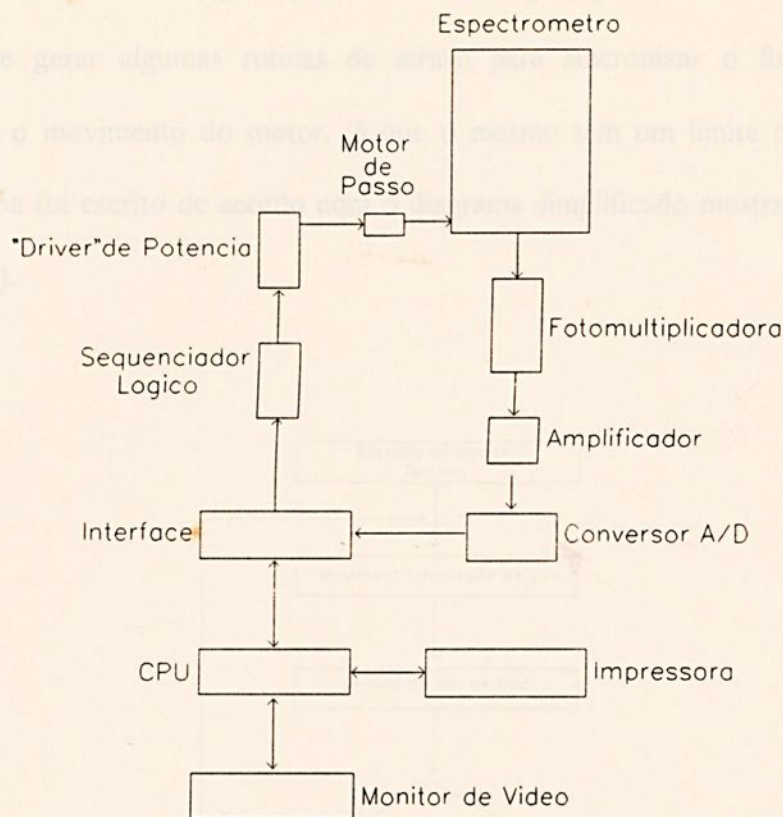


Fig. 4.4 - Diagrama em bloco da automação do espectrômetro

4.12 O "Software"

O programa que controla toda a automação foi escrito em "TURBO-BASIC" versão 1.0, uma linguagem de alto nível com comandos de fácil manipulação que possibilita acesso aos endereços do barramento de dados do microcomputador. O "software" desenvolvido em linguagem de alto nível dispõe de muita precisão e muita velocidade, pois o mesmo é compilado para código de máquina de forma que possa ser manipulado pelo DOS. Deve-se levar também em conta, que estamos utilizando um microcomputador 486 SX de 33 MHz,

com um “winchester” de 510 Mbytes de alta velocidade, que agiliza o uso do software, tendo-se inclusive que gerar algumas rotinas de atraso para sincronizar o funcionamento do “software” com o movimento do motor, já que o mesmo tem um limite de velocidade. O referido programa foi escrito de acordo com o diagrama simplificado mostrado na figura 4.5 (Hergert, 1989).

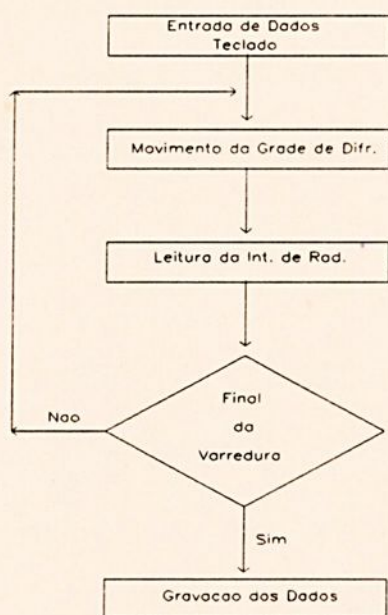


Fig. 4.5 - Diagrama simplificado do programa

O programa apresenta um menu que solicita ao operador uma série de informações tais como: comprimento de onda inicial (λ_0), comprimento de onda final (λ), velocidade de varredura, tipos de gases utilizados no reator, data, nome do operador, etc. Também, o programa calcula o comprimento de onda inicial (λ_0), final (λ) e números de passos que devem ser enviados para o sequenciador lógico afim de que o motor realize um deslocamento ($\Delta\lambda$), na grade de difração. Muitas vezes, o valor escolhido de ($\Delta\lambda$) não corresponde a um número inteiro de pulsos; então o programa calcula $\Delta\lambda$ mais próximo, devendo o operador

verificar se o intervalo é satisfatório para varrer o espectro em estudo. O programa cria ainda um arquivo de dados com extensão “.DAT”, que pode ser recuperado e analisado em qualquer “software” matemático ou gráfico. A listagem do referido programa (MTR . BAS) se encontra no apêndice D (Hergert, 1989).

O sistema experimental, com os seguintes detalhes, foi utilizado na coleta de dados em descargas excitadas por CC em amostras contendo misturas de Ar - C₂H₂ e N₂ - C₂H₂, no interior de um pequeno reator cilíndrico de grevas paralelas, descrito anteriormente no capítulo 3 (Algalá et al., 1994).

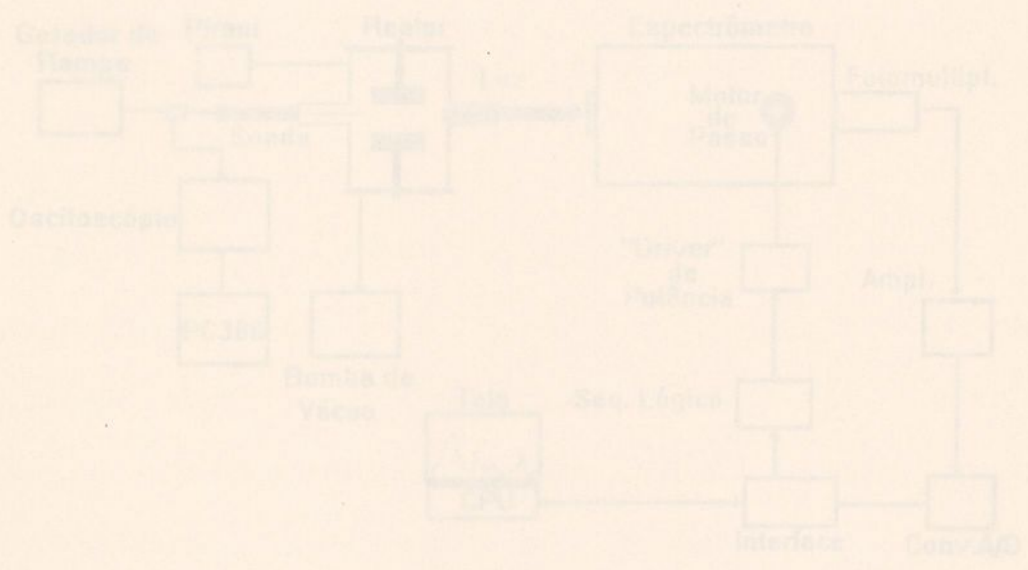


FIG. 5.1 - Montagem utilizada no estudo de descargas excitadas por CC



Capítulo 5

COLETA DE DADOS E RESULTADOS

O sistema automatizado, conforme figura abaixo, foi utilizado na coleta de dados em descargas excitadas por CC em atmosferas contendo misturas de Ar - C₂H₂ e N₂ - C₂H₂, no interior de um pequeno reator cilíndrico de placas paralelas, descrito anteriormente no capítulo 3 (Algatti et alii, 1995).

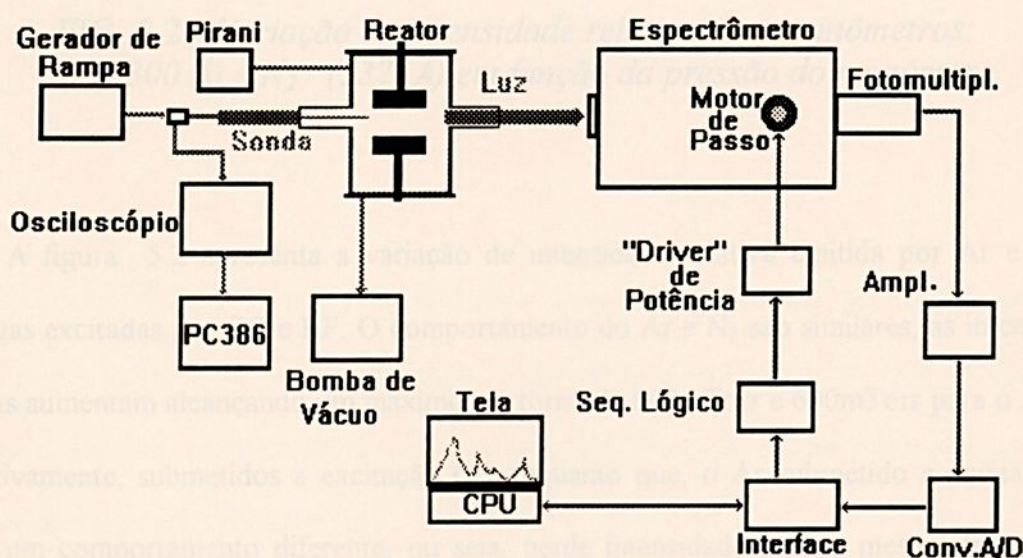


FIG. 5.1 - Montagem utilizada no estudo de descargas excitadas por CC

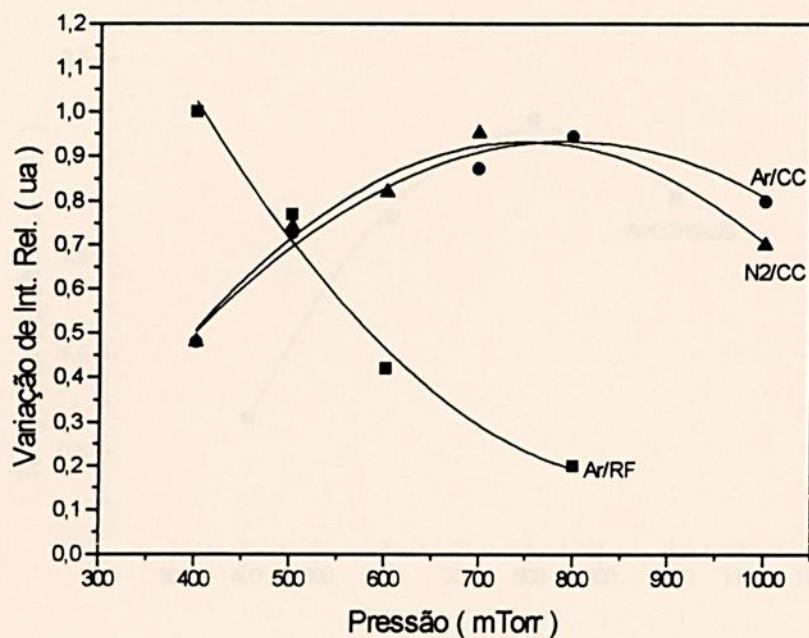


FIG. 5.2 - *Variação de intensidade relativa dos actinômetros: Ar (4300 Å) e N₂ (3371 Å) em função da pressão do monômero*

A figura 5.2 apresenta a variação de intensidade relativa emitida por Ar e N₂ em descargas excitadas por CC e RF. O comportamento do Ar e N₂ são similares, as intensidades relativas aumentam alcançando um máximo em torno de 800mTorr e 600mTorr para o Ar e N₂ respectivamente, submetidos a excitação CC enquanto que, o Ar submetido a excitação RF possui um comportamento diferente, ou seja, perde intensidade para o mesmo intervalo de pressão.

Sendo o limiar de excitação do Ar 13,5eV, pode-se atribuir o decréscimo da intensidade de emissão a uma possível redução na população eletrônica em torno desses valores de energia, com o aumento de pressão dos gases no interior do reator.



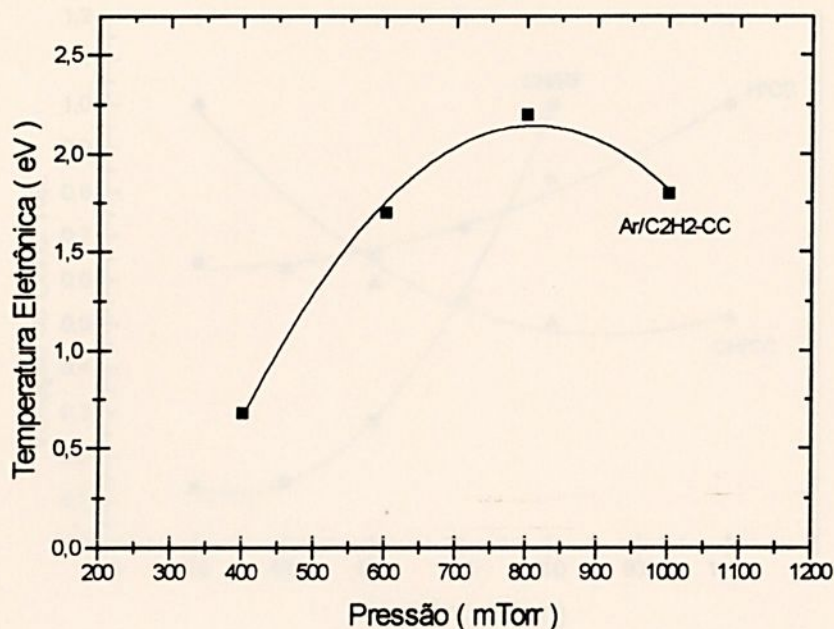


FIG. 5.3 - Temperatura eletrônica em função da pressão de Ar/C₂H₂

A figura 5.3 mostra que para baixas pressões o processo de colisão elástica é predominante sobre o processo de colisão inelástica, e ainda à medida que se aumenta a pressão do sistema, o livre caminho médio diminui resultando eletrons menos energéticos, logo um número menor de radicais livres.

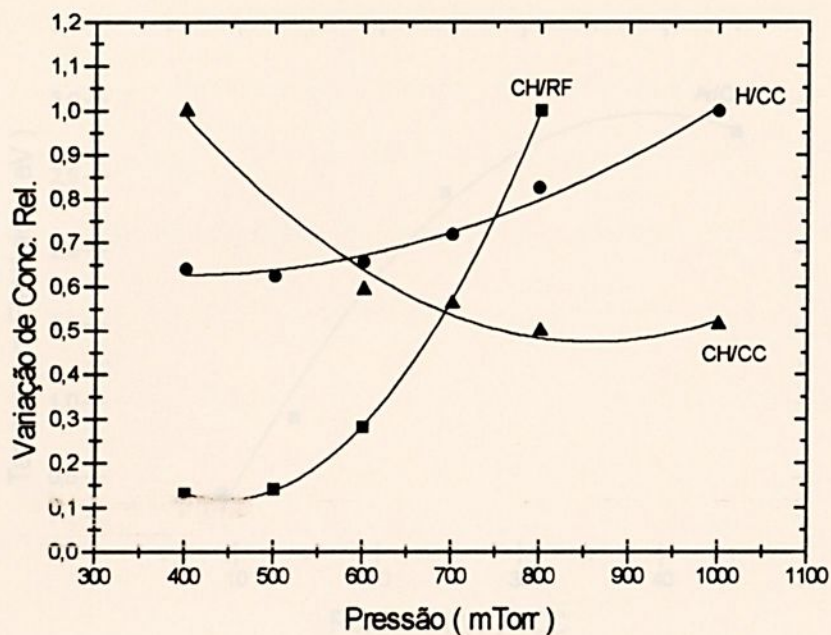


FIG. 5.4 - *Variação de concentração relativa de CH (4314Å) e H (4861Å) em função da da pressão de C₂H₂ em descargas CC e RF*

Na figura 5.4 a variação de concentração relativa da espécie H na descarga aumenta com a pressão, indicando que as condições experimentais são favoráveis à fragmentação de C₂H₂, produzindo espécie H e desta forma reduzindo a população de CH. O aumento da espécie CH em excitação RF, demonstra uma alta atividade do plasma para altas pressões.

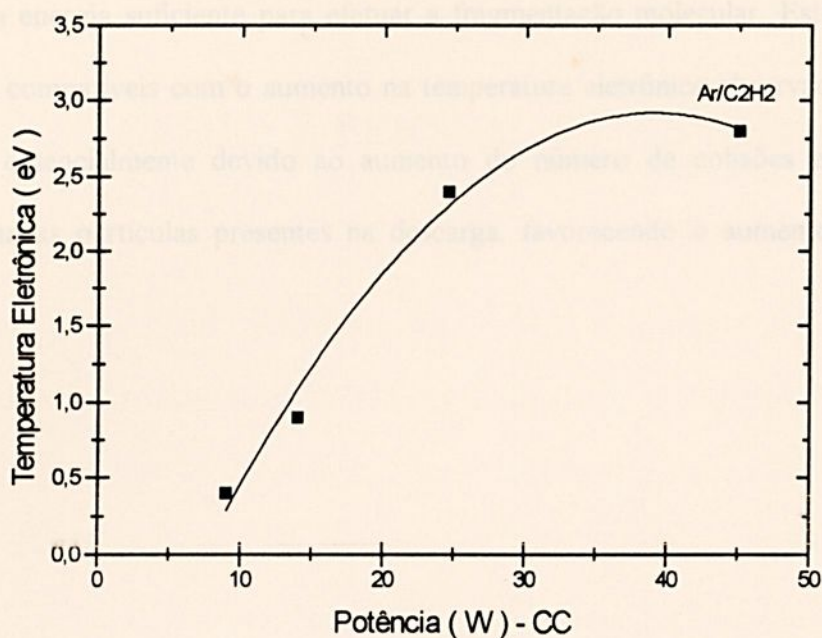


FIG. 5.5 - *Temperatura eletrônica para o C₂H₂ em função da potência de excitação - CC*

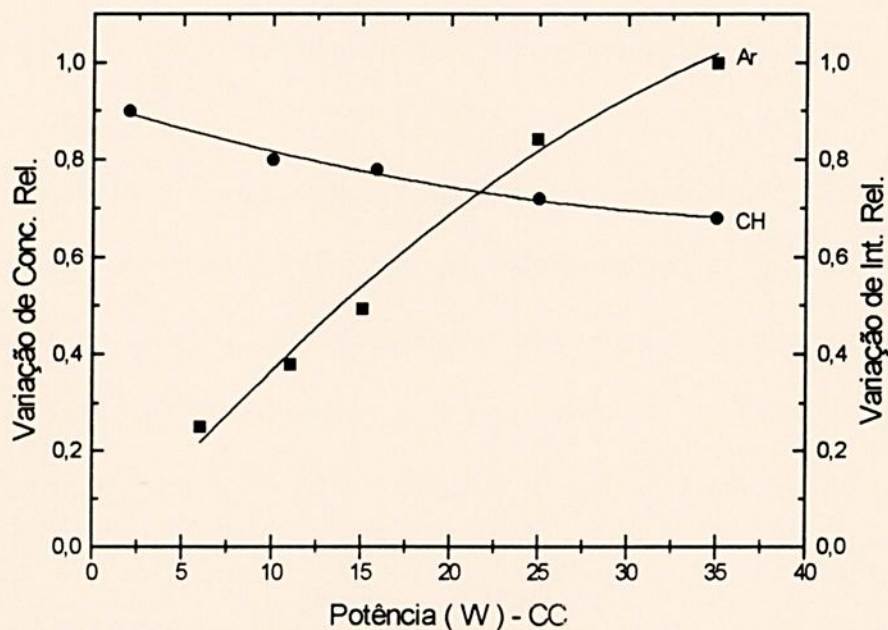


FIG.5.6 - *Varição de concentração relativa de CH (4314Å) e intensidade relativa de Ar (4300Å) em função da potência de excitação - CC*



Na figura 5.6 a diminuição de CH pode ser atribuída ao aumento do número de elétrons com energia suficiente para efetuar a fragmentação molecular. Estes resultados são inteiramente compatíveis com o aumento na temperatura eletrônica observado na figura 5.5. Isto ocorre essencialmente devido ao aumento do número de colisões elásticas entre os elétrons e outras partículas presentes na descarga, favorecendo o aumento da temperatura eletrônica.

Os estudos realizados permitiram concluir que, mantendo a potência constante e aumentando a pressão do plasma de Ar/C₂H₂, a temperatura eletrônica aumenta até um máximo, indicando a predominância do processo de colisão elástica, nos quais os elétrons não transferem energia ganha no deslocamento através da diferença de potencial existente na região entre os eletrodos. Este procedimento está de acordo com a intensidade relativa emitida pelo Ar e N₂ no mesmo intervalo de variação de pressão. Levamos salientado contudo que os processos inelásticos que ocorrem na descarga são suficientes para justificar a diminuição da espécie CH na descarga, atribuída principalmente à dissociação por impacto eletrônico. Finalmente o aumento de espécies CH com a pressão, no caso da excitação por RF, é um forte indicativo que sob estas condições experimentais a atividade do plasma aumenta favorecendo a produção destes radicais livres.

A automação do espectrógrafo nos possibilitou fazer varreduras de 20Å em um tempo de aproximadamente 5 segundos; velocidade esta, necessária nas investigações ópticas em plasmas altamente polimerizantes, tais como plasmas de C₂H₂. Caso a varredura seja feita em uma velocidade menor, haverá polimerização dos eletrodos, mudando consideravelmente as condições iniciais de plasma, podendo dificultar a espectroscopia óptica de emissão acionada.

Os resultados obtidos após a automação, foram seguramente melhores, dando muito mais confiança nas medidas actinométricas, contribuindo significativamente para o estudo da cinética do processo de polimerização em plasmas de C₂H₂.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os estudos realizados permitiram concluir que, mantendo a potência constante e aumentando a pressão do plasma de Ar/C₂H₂, a temperatura eletrônica aumenta até um máximo, indicando a predominância do processo de colisão elástica, nos quais os eletrons não transferem a energia ganha no deslocamento através da diferença de potencial existente na região entre os eletrodos. Este procedimento está de acordo com a intensidade relativa emitida pelo Ar e N₂ no mesmo intervalo de variação de pressão. Devemos salientar contudo que os processos inelásticos que ocorrem na descarga são suficientes para justificar a diminuição da espécie CH na descarga, atribuída principalmente à dissociação por impacto eletrônico. Finalmente o aumento de espécies CH com a pressão, no caso da excitação por RF, é um forte indicativo que sob estas condições experimentais a atividade de plasma aumenta favorecendo a produção destes radicais livres.

A automação do espectrógrafo nos possibilitou fazer varreduras de 20Å em um tempo de aproximadamente 5 segundos; velocidade esta, necessária nas investigações ópticas em plasmas altamente polimerizantes, tais como plasmas de C₂H₂. Caso a varredura seja feita em uma velocidade menor, haverá polimerização dos eletrodos, mudando consideravelmente as condições iniciais de plasma, podendo dificultar a espectroscopia óptica de emissão actinométrica.

Os resultados obtidos após a automação, foram seguramente melhores, dando muito mais confiança nas medidas actinométricas, contribuindo significativamente para o estudo da cinética do processo de polimerização em plasmas de C₂H₂.



O sistema de interface de comunicação possibilita ainda o controle futuro de outros parâmetros de plasma, tais como: pressão, fluxo de gás, corrente, tensão, etc. A interface projetada, quando em conjunto com o A/D "buffer", permitirá que o sistema funcione como um osciloscópio digital, desde que se implemente um "software" adequado para tal.

Esta automação permite a aquisição de uma grande quantidade de dados em um intervalo de tempo bastante curto, tornando a análise da cinética dos plasmas altamente reativos bastante fidedigna. Isto se deve basicamente ao fato de que toda a aquisição se processa antes da polimerização dos eletrodos.

Pretendemos ainda, dentro em breve, instalar um sistema multicanal, utilizando fotodiodos ou CCDs, tendo por objetivo acompanhar simultaneamente a emissão de várias linhas da espécie química em questão, ou de diversas espécies químicas, bem como várias linhas emitidas pelo(s) actinômetro(s). Tais medidas são fundamentais para se entender a dinâmica dos processos de excitação e relaxação que ocorrem no interior da descarga. A sua compreensão é fundamental para a determinação das melhores condições de operação do reator de plasma para um determinado processo.



Apêndice A

CARACTERÍSTICAS E DETALHES DA MONTAGEM DA FOTOMULTIPLICADORA

A.1 Descrição Geral

Fotomultiplicadoras são dispositivos fotossensíveis extremamente versáteis, que são comumente usados para detectar e medir energia radiante, desde o ultra violeta até a região do infra vermelho próximo, do espectro eletromagnético (PHILIPS, Handbook, 1987). É um tubo de vácuo não-termoiônico que converte luz em sinal elétrico e o amplifica internamente para níveis usuais.

As fotomultiplicadoras são constituídas normalmente de:

- a) uma janela para admitir luz;
- b) um fotocatodo que emite elétrons em resposta à luz;
- c) um sistema óptico-eletrônico que focaliza os elétrons emitidos;
- d) uma série de eletrodos, denominados dinodos, que multiplica os elétrons por emissão secundária; sendo o ganho dado por, δ^n , onde δ é o coeficiente de emissão secundária e n é o número de dinodos;
- e) um anodo que coleta os elétrons multiplicados.

Um divisor de voltagem externo supre o potencial que acelera os elétrons do fotocatodo para o primeiro dinodo, de dinodo para dinodo, e do último dinodo para o anodo.

Dependendo do número de dinodos e da voltagem aplicada, um elétron emitido do catodo ocasionará o aparecimento no anodo de δ^n eletrons.

O fotocatodo, consiste de uma camada de material fotoemissivo depositado sobre um substrato, que pode ser opaco ou semitransparente. Os catodos opacos são depositados sobre placas de metal e os semitransparentes são depositados na parte interna das janelas, tornando-os dispositivos mais versáteis.

Os materiais da janela e do fotocatodo, juntos, determinam a resposta espectral do tubo, indo desde o ultravioleta até o infravermelho próximo do espectro eletromagnético.

A velocidade de resposta e outras características temporais do tubo dependem principalmente do sistema óptico-eletrônico de entrada e da estrutura dos dinodos (RCA, Manual, 1980).

A.2 Descrição Específica

Utilizou-se na montagem uma fotomultiplicadora fabricada pela HAMAMATSU, tipo R1246, com as seguintes características:

- a) Voltagem entre catodo e anodo..... 2000Vcc.
- b) Resposta espectral.....300-650nm.
- c) Sensibilidade típica de luminosidade do anodo.....1000 A/Lm.
- d) Sensibilidade típica de radiância do anodo (resposta máxima).. $9,0 \times 10^5$ A/W.
- e) Capacitância do anodo para o último dinodo.....5,8pF.
- f) Capacitância do anodo para todos eletrodos.....7,5pF.
- g) Comprimento de onda de pico.....420nm.
- h) Corrente máxima de anodo.....0,1mA
- i) Número de estágios..... 14



- j) Janela.....vidro borossilicato
- l) Material dos dinodos.....antimônio alcalino
- m) Soquete (fig.A.1)..... tipo E678-20A

A.3 Cálculo do Divisor de Tensão

Os resistores do divisor de tensão foram calculados em função das constantes de proporcionalidade, dadas pelo fabricante, de acordo com a tabela abaixo:

Tabela A.1 - Constantes de proporcionalidade

K	DY ₁	DY ₂	DY ₃	DY ₄	DY ₅	DY ₆	DY ₇	DY ₈	DY ₉	DY ₁₀	DY ₁₁	DY ₁₂	DY ₁₃	DY ₁₄	P
4	1,2	1,8	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5	1,5	3	2,5	

Calcula-se a queda de tensão nos resistores aplicando-se a seguinte equação:

$$\frac{V_n}{\alpha_d} = \frac{V_t}{\alpha_t} \quad \text{ou} \quad V_n = \alpha_d \frac{V_t}{\alpha_t} \quad (\text{A.1})$$

onde V_n é a queda de tensão no resistor, α_d a constante de proporcionalidade em cada resistor, α_t a constante de proporcionalidade total i.e., $\alpha_t = \sum_d \alpha_d$, e V_t a tensão máxima aplicada.

Aplicando-se a eq.(A.1), obtém-se os seguintes resultados (em Volts):



$V_1 = 97,16$	$V_5 = 80,97$	$V_9 = 80,97$	$V_{13} = 121,45$
$V_2 = 323,88$	$V_6 = 80,97$	$V_{10} = 80,97$	$V_{14} = 121,45$
$V_3 = 97,16$	$V_7 = 80,97$	$V_{11} = 80,97$	$V_{15} = 242,91$
$V_4 = 145,74$	$V_8 = 80,97$	$V_{12} = 80,97$	$V_{16} = 202,42$

De posse dos valores de queda de tensão em cada resistor, calcula-se os valores dos resistores, empregando a lei de Ohm. Deve-se ainda levar em conta que o fabricante recomenda que não se exceda a corrente através do divisor de tensão em 50 vezes a corrente no anodo. Optou-se por uma corrente de 30 vezes, a qual permite trabalhar com boa margem de segurança, não acarretando riscos para a integridade física dos eletrodos da fotomultiplicadora.

Sendo a corrente no anodo igual a 0,1mA, logo a corrente através do divisor de tensão será 3mA, e aplicando-se a lei de Ohm obtém-se:

$$R_n = \frac{V_n}{3} \cdot 10^3 \Omega \quad \text{ou} \quad R_n = \frac{V_n}{3} \text{K}\Omega \quad (\text{A.2})$$

que proporcionará os seguintes valores de resistores em $\text{K}\Omega$, constantes na tabela A.2.

Tabela A.2 - *Valores de resistores usados na montagem*

Espécies	Valores calculados	Valores comerciais	Substituído por
R_1	32,38	33	
R_2	107,95	110	2 par./220K
R_3	32,38	33	
R_4	48,58	50	2 par./100K
R_5	26,99	27	
R_6	26,99	27	
R_7	26,99	27	
R_8	26,99	27	

Espécies	Valores calculados	Valores comerciais	Substituído por
R ₉	26,99	27	
R ₁₀	26,99	27	
R ₁₁	26,99	27	
R ₁₂	26,99	29	
R ₁₃	40,48	39	
R ₁₄	40,48	39	
R ₁₅	80,97	82	
R ₁₆	67,47	68	
R _{total}	666,61	670	

Utilizou-se os valores comerciais, os quais acarretaram num acréscimo de $3,39K\Omega$ na resistência total e um decréscimo de aproximadamente $0,02\text{ mA}$ na corrente através da mesma. Todos os resistores são de $3W$, em virtude da necessidade de uma melhor dissipação de calor e um melhor arranjo na montagem. O esquema do soquete, o gráfico da curva de resposta e o esquema elétrico da montagem se encontram nas figuras A.1, A.2 e A.3 respectivamente.

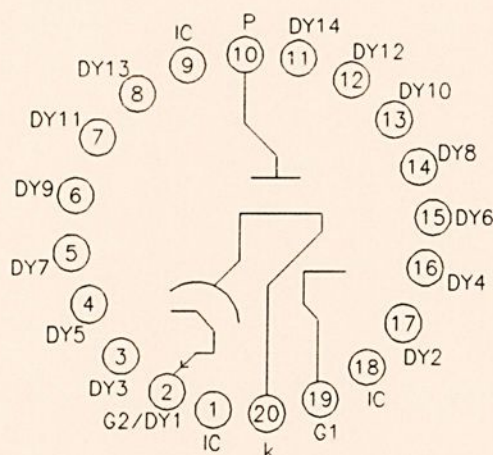


FIG A.1 - Pinagem da fotomultiplicadora

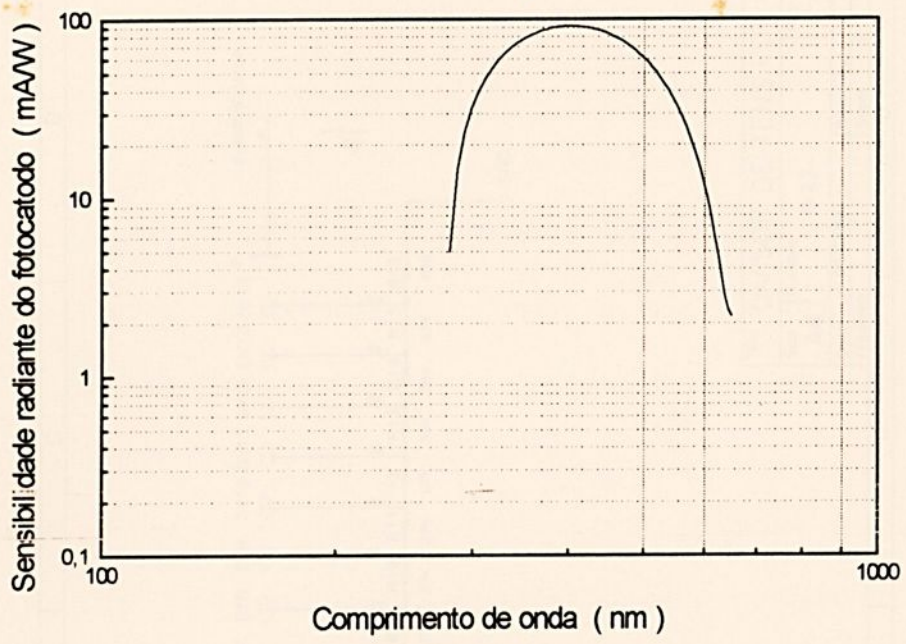


FIG A.2 - Resposta espectral característica típica do fotocatodo

FIG A.3 - Esquema do divisor de tensão da fotomultiplicadora



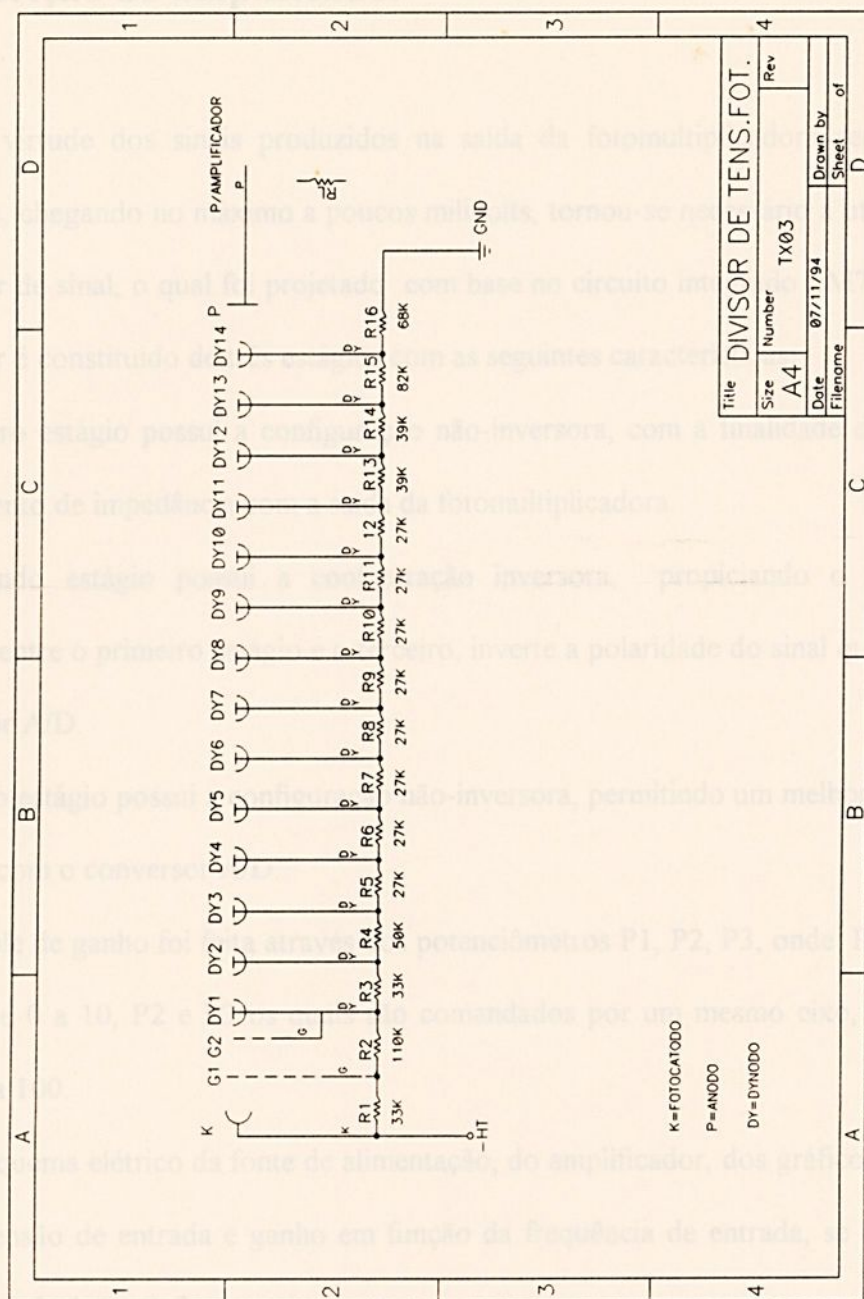


FIG A.3 - Esquema do divisor de tensão da fotomultiplicadora



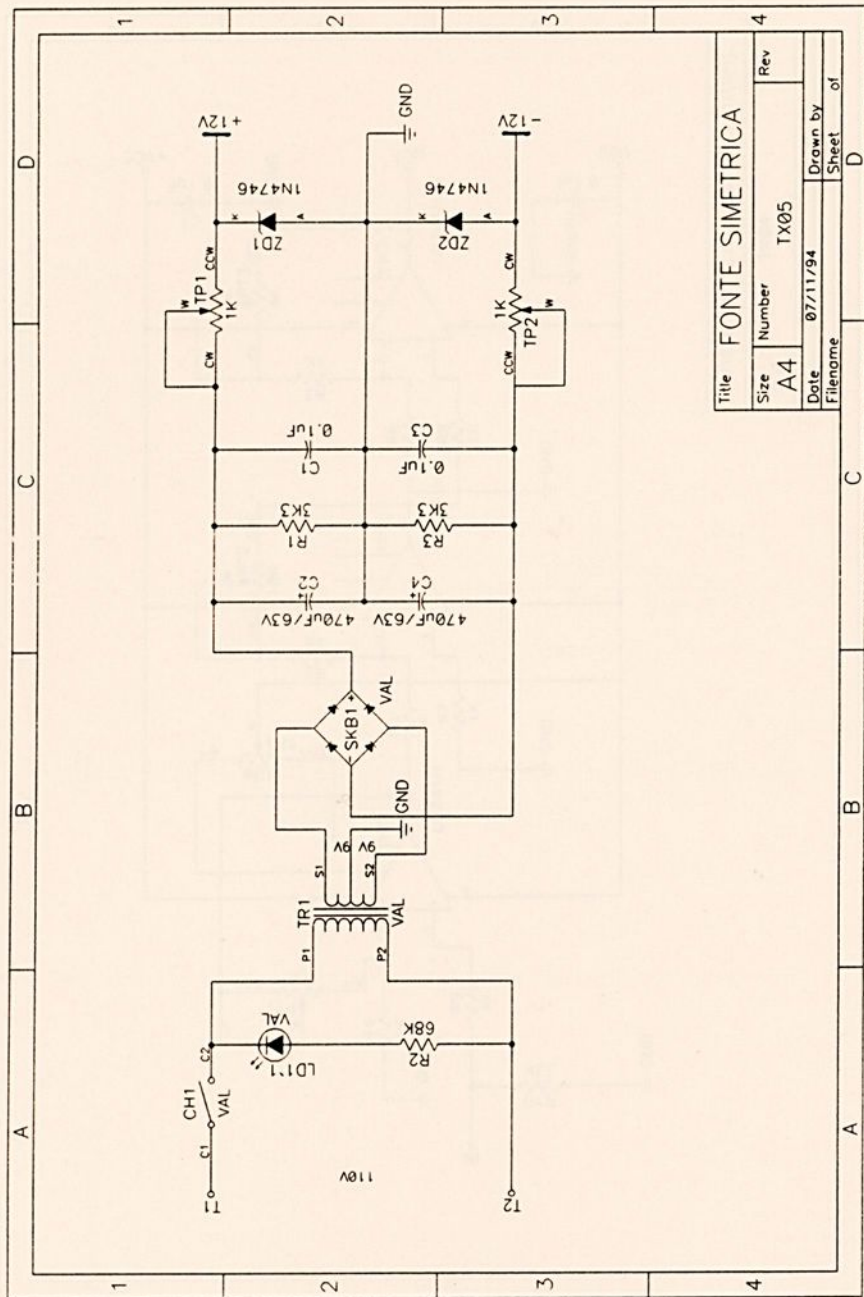
A.4 Descrição do amplificador

Em virtude dos sinais produzidos na saída da fotomultiplicadora serem de baixas intensidades, chegando no máximo a poucos milivolts, tornou-se necessário a utilização de um amplificador de sinal, o qual foi projetado com base no circuito integrado LM741. O referido amplificador é constituído de três estágios com as seguintes características:

- a) O primeiro estágio possui a configuração não-inversora, com a finalidade de se obter um bom casamento de impedância com a saída da fotomultiplicadora.
- b) O segundo estágio possui a configuração inversora, propiciando o casamento de impedância entre o primeiro estágio e o terceiro, inverte a polaridade do sinal que será inserido no conversor A/D.
- c) O terceiro estágio possui a configuração não-inversora, permitindo um melhor casamento de impedância com o conversor A/D.
- d) O controle de ganho foi feita através dos potenciômetros P1, P2, P3, onde: P1 proporciona um ganho de 0 a 10, P2 e P3 os quais são comandados por um mesmo eixo, produzem um ganho de 0 a 100.

O esquema elétrico da fonte de alimentação, do amplificador, dos gráficos de ganho em função da tensão de entrada e ganho em função da frequência de entrada, se encontram nas figuras A.4, A.5, A.6 e A.7 respectivamente

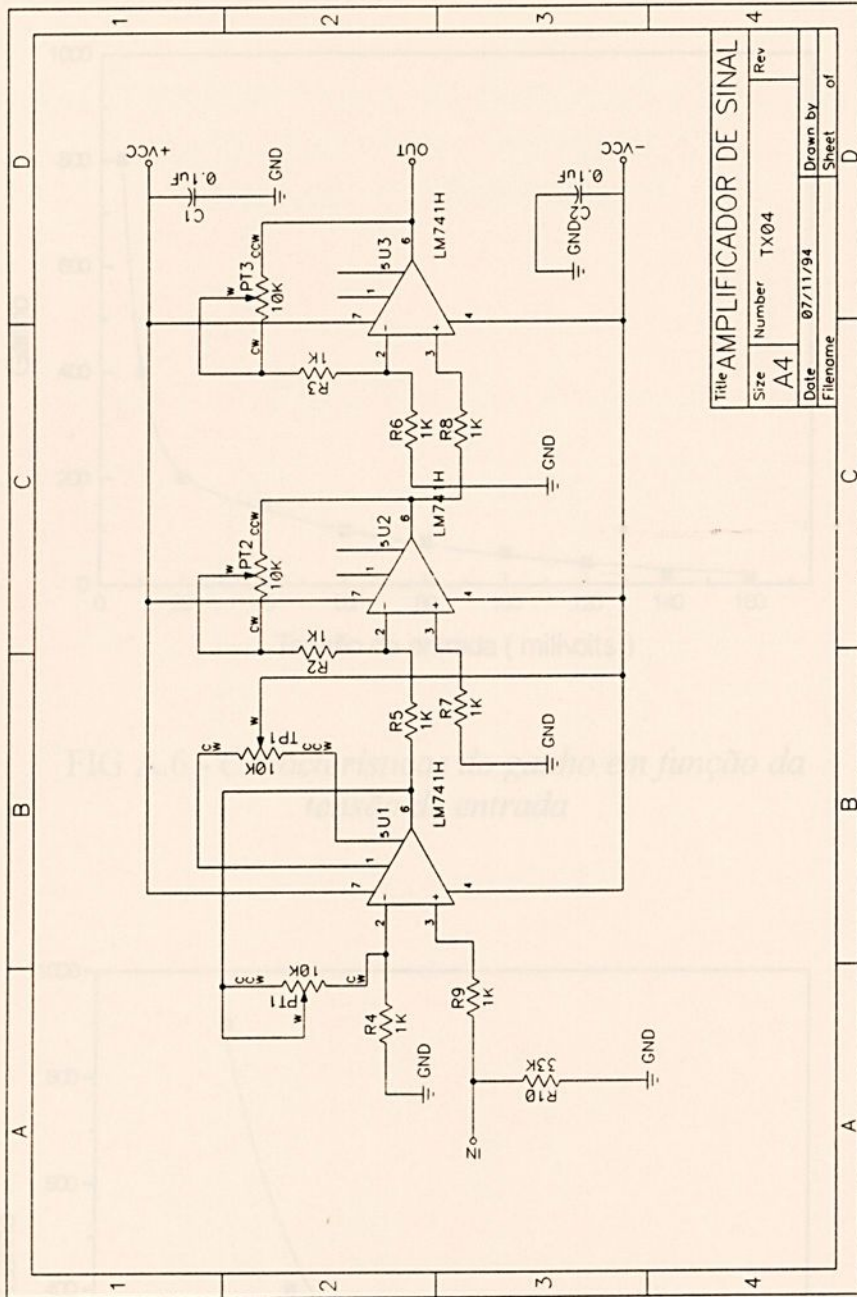
PIC. A.4 - Fonte de alimentação do amplificador



Title				FONTE SIMETRICA			
Size	Number	Rev					
A4	TX05						
Date		Drawn by		Sheet of			
07/11/94							
Filename							

FIG A.4 - Fonte de alimentação do amplificador





Title AMPLIFICADOR DE SINAL

Size Number TX04

Rev

Date 07/11/94

Drawn by

Sheet of

FIG A.5 - Amplificador de sinal



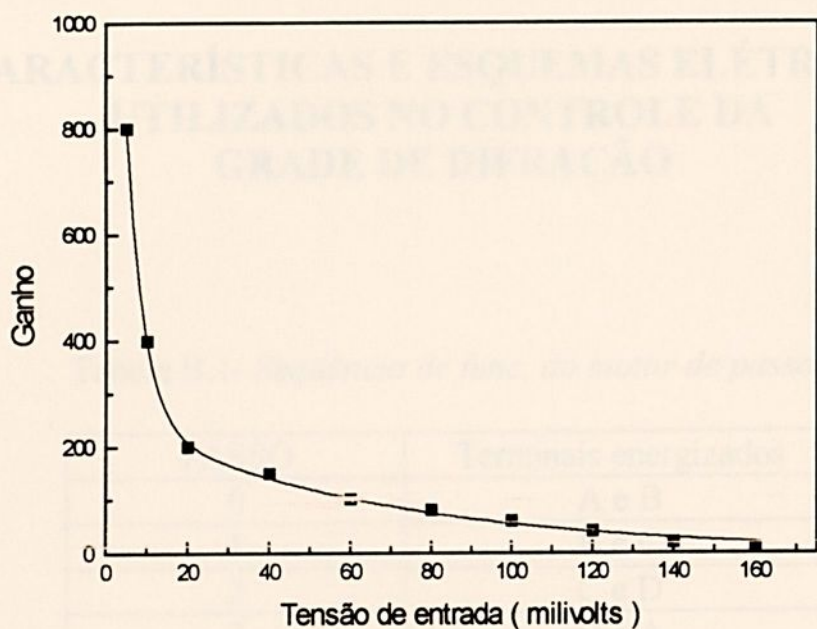


FIG A.6 - Características do ganho em função da tensão de entrada

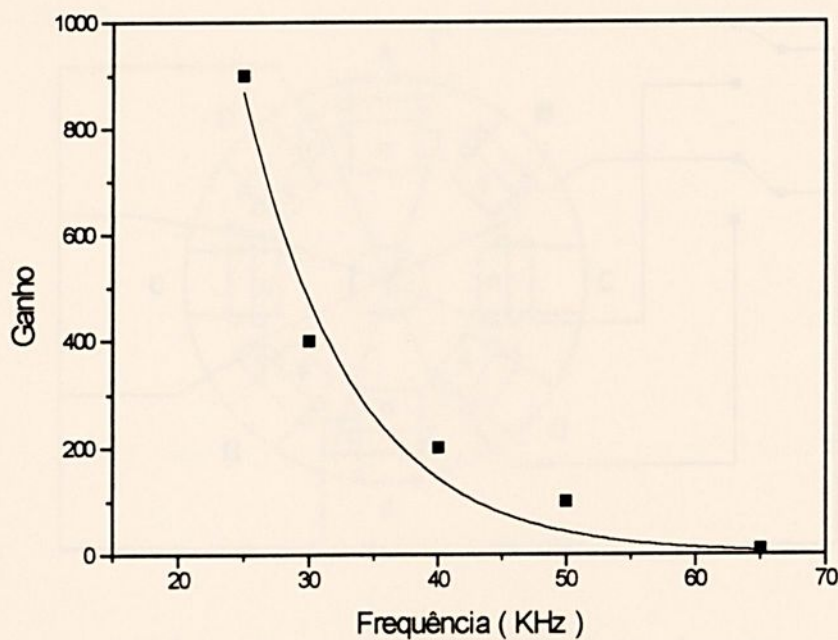


FIG A.7 - Características do ganho em função da frequência de entrada



Apêndice B

CARACTERÍSTICAS E ESQUEMAS ELÉTRICOS UTILIZADOS NO CONTROLE DA GRADE DE DIFRAÇÃO

Tabela B.1- *Seqüência de func. do motor de passo*

PASSO	Terminais energizados
0	A e B
1	B e C
2	C e D
3	D e A
4(0)	A e B
1	B e C

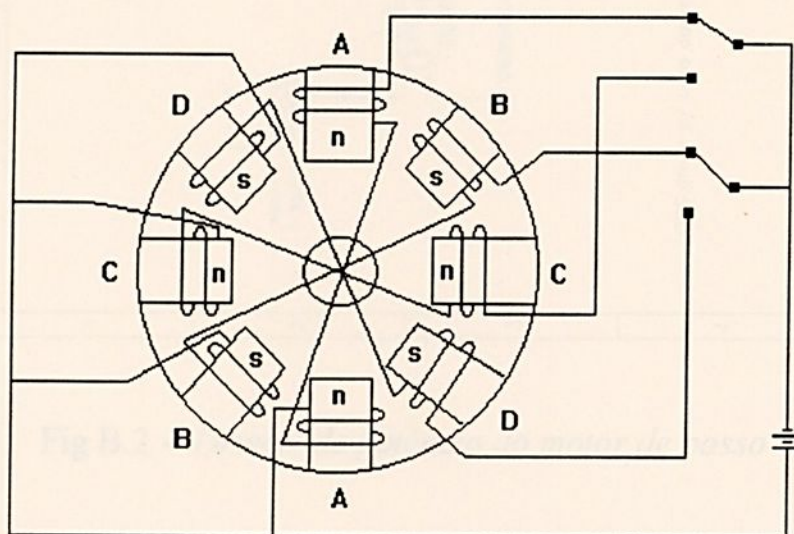


Fig B.1 - *Esquema elétrico do motor de passo*

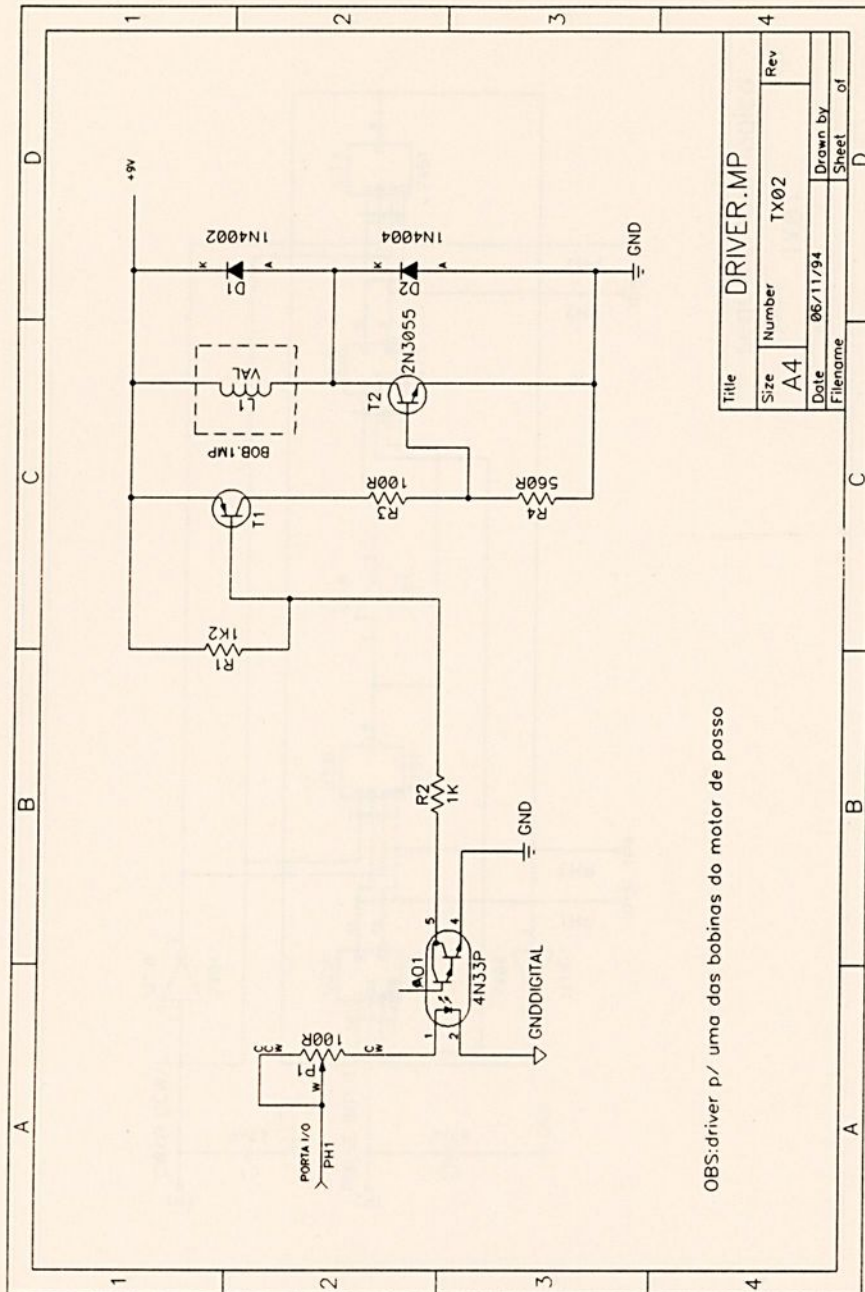
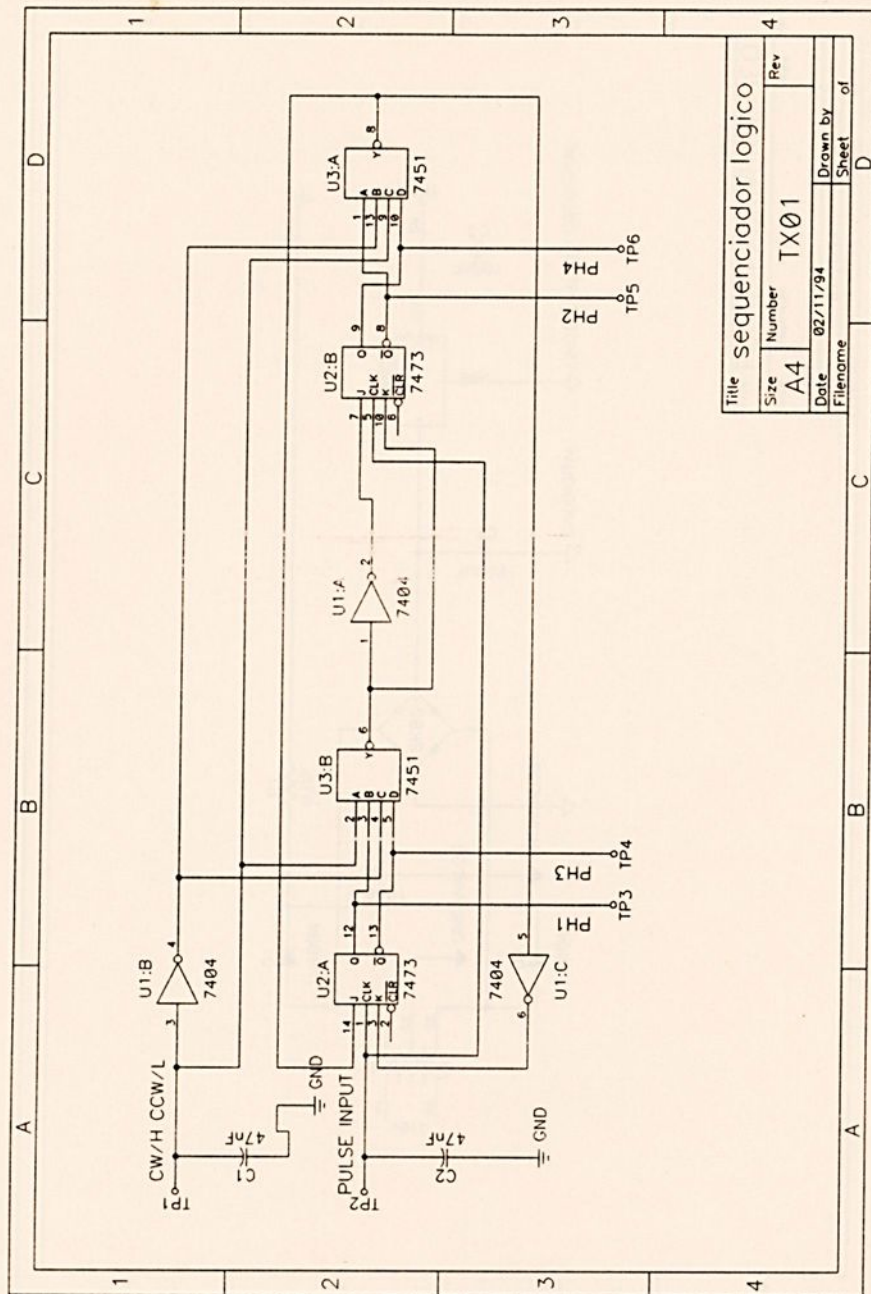


Fig B.2 - "Driver" de potência do motor de passo

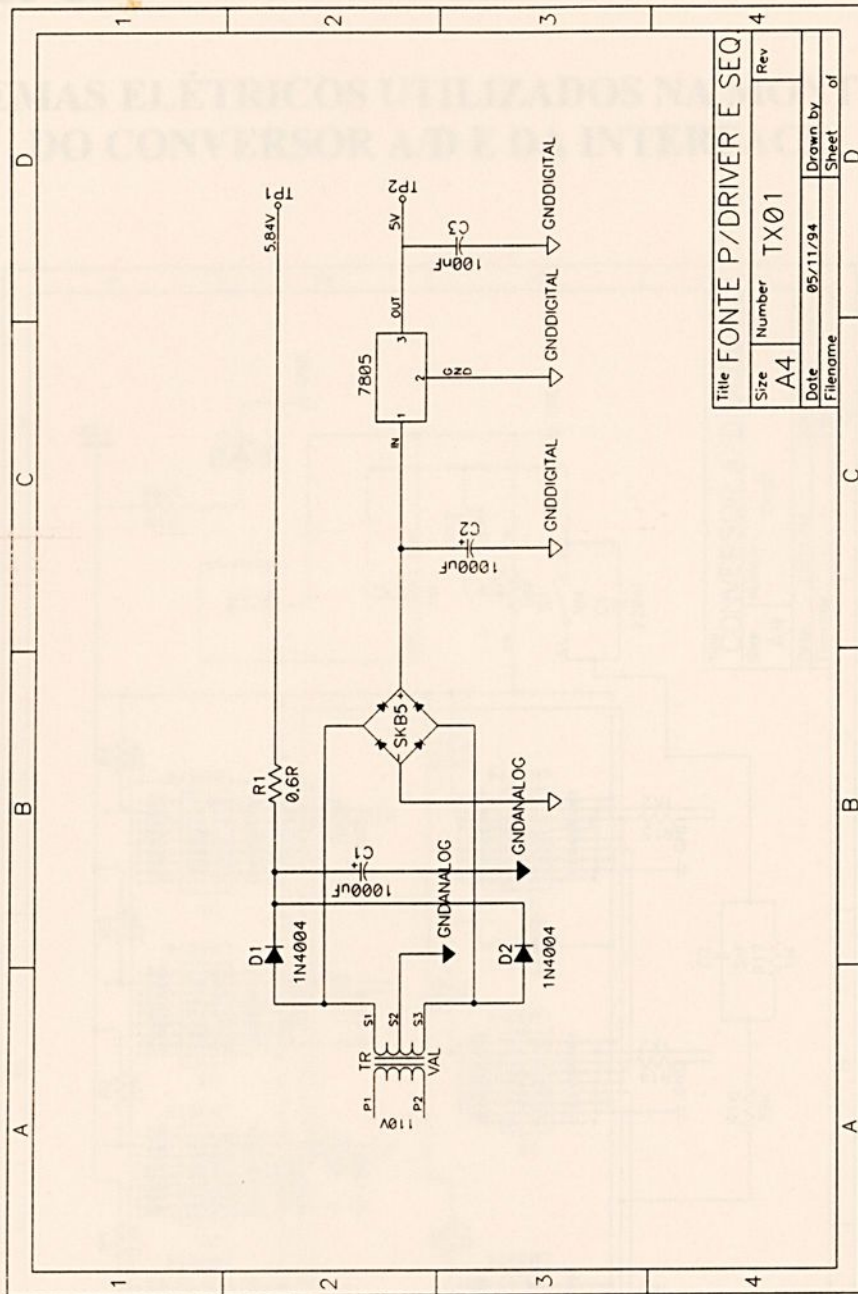




Title sequenciador logico			
Size	Number	Rev	
A4	TX01		
Date	02/11/94		Drawn by
Filename			Sheet of
			D

Fig B.3 - Seqüenciador lógico do motor de passo

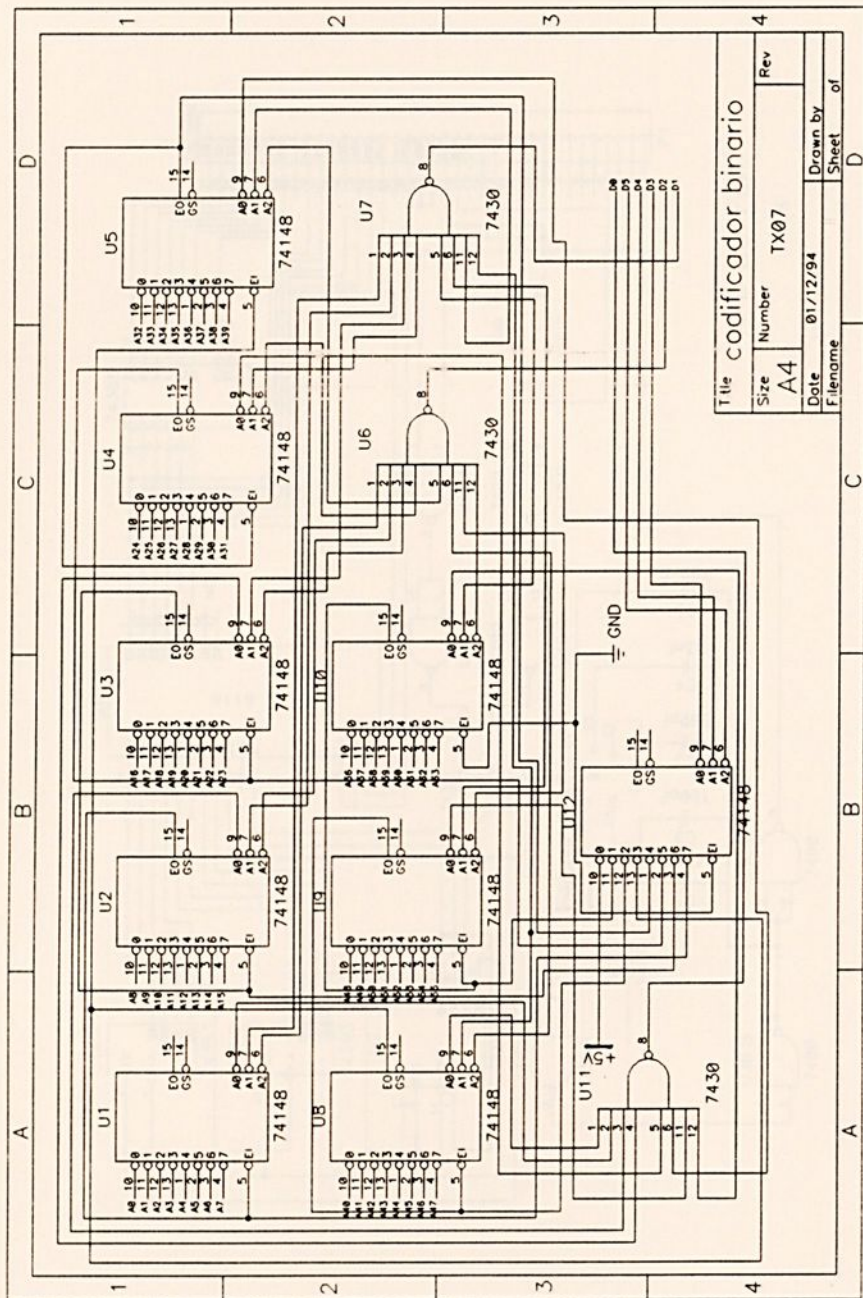




Title		FONTE P/DRIVER E SEQ	
Size	Number	Rev	
A4	TX01		
Date	Drawn by		Sheet
05/11/94			of
Filename	D		

Fig B.4 - Fonte de alimentação do "driver" e sequenciador lógico





Title codificador binario			
Size	Number	TX07	Rev
A4	Date	01/12/94	Drawn by
Filename			Sheet
			of
			D

Fig C.2 - Codificador binário



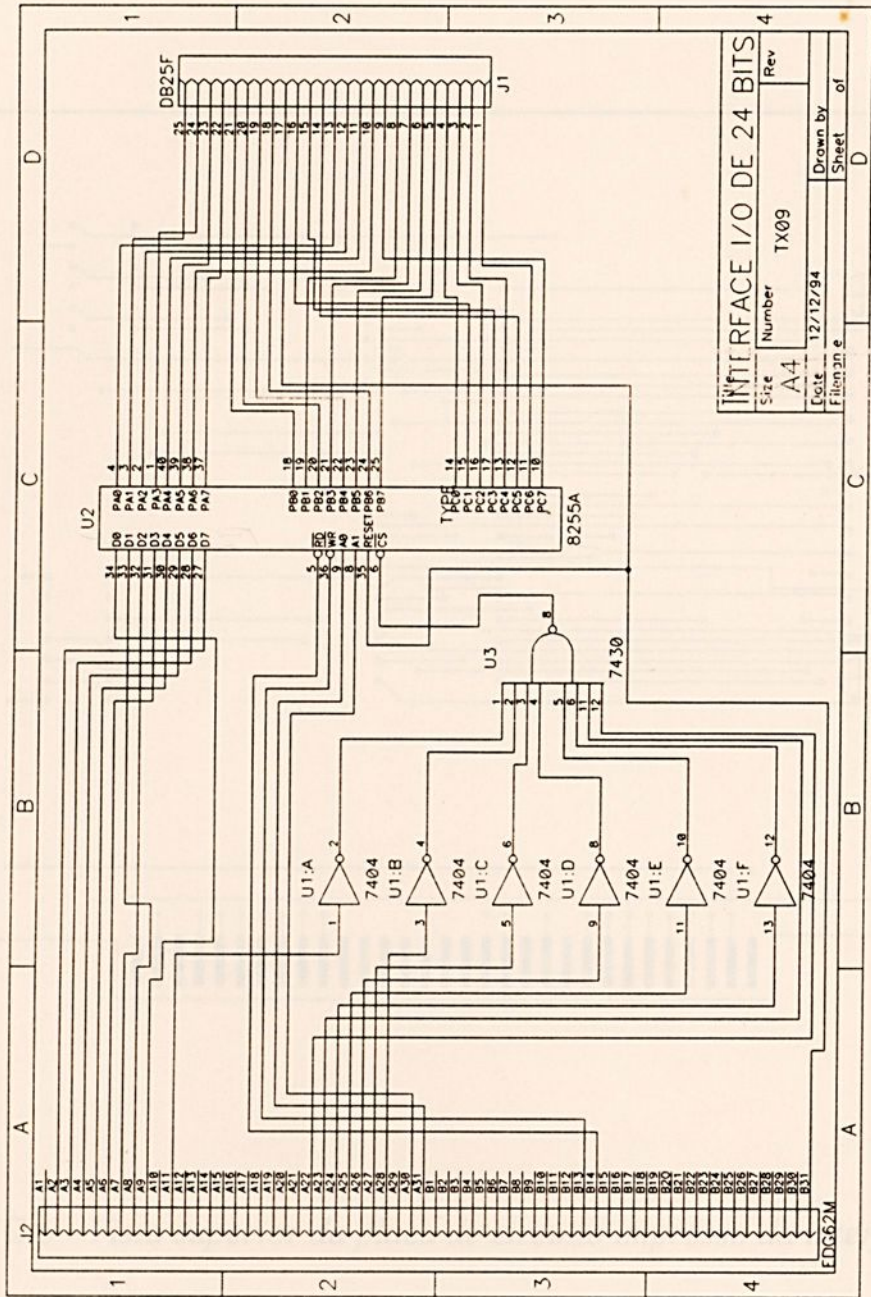


Fig C.4 - Interface de entrada e saída de 24 Bits



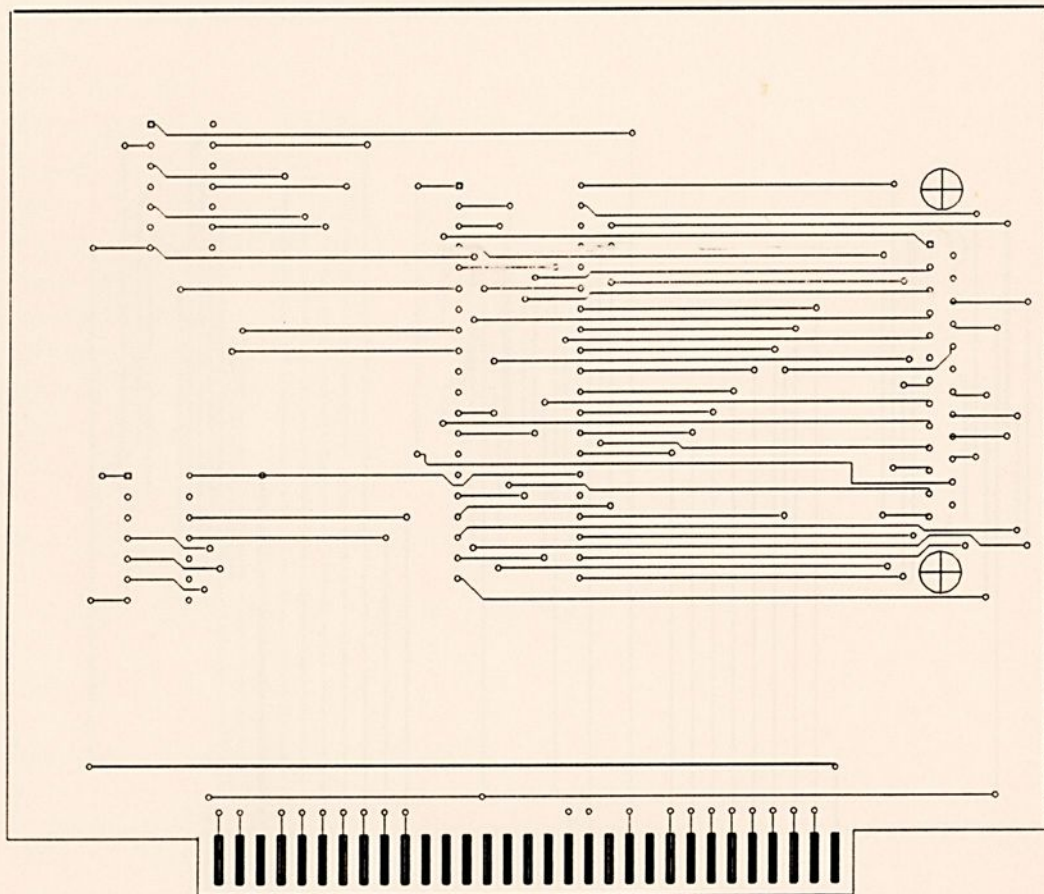


Fig C.5 - Vista superior da placa de circuito impresso da interface

Dimensões referidas para valores a grafar em 1983

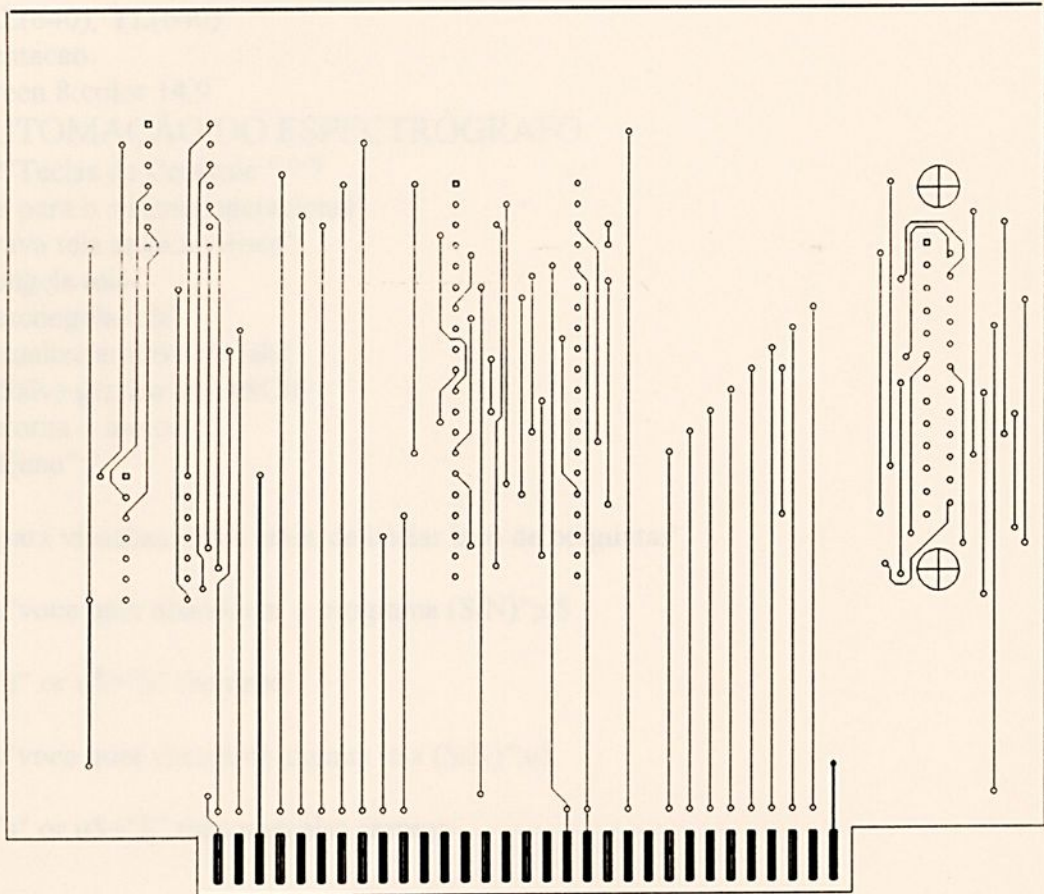


Fig C.6 - Vista inferior da placa de circuito impresso da interface



Apêndice D

O "SOFTWARE"

Dimensiona vetores para salvar o grafico em ASCII'

```
dim XL(640), YL(640)
```

```
apresentacao:
```

```
cls:screen 8:color 14,9
```

```
?" AUTOMAÇÃO DO ESPECTRÓGRAFO
```

```
?:?:?:?"Teclas de Controle":?:?
```

```
?"[S]ai para o sistema operacional"
```

```
?"[G]rava tela atual no disco"
```

```
?"[C]ongela tela "
```

```
?"[D]escongela tela"
```

```
?"[V]isualiza arquivo de tela"
```

```
?"[W]Salva grafico em ASCII"
```

```
?"[R]etorna o motor"
```

```
?:?"[M]enu":?
```

'Laco para visualizar telas antes de iniciar laco de perguntas'

```
?:input"voce quer abandonar o programa (S/N)";u$
```

```
if u$="s" or u$="S" then end
```

```
?:input"voce quer visualizar alguma tela (S/N)";u$
```

```
if u$="s" or u$="S" then men else carrega
```

```
men:
```

```
files:input "entre nome da tela";TELA$:goto recuperatela
```

'Carrega valor do comprimento de onda da experiencia anterior'

```
carrega:
```

```
open "dados.dat" for input as #1
```

```
input #1, f2
```

```
close #1
```

'Laco de perguntas'

```
perguntas:
```

```
print"o comprimento de onda em que se encontra o motor e";f2
```

```
input"entre comprimento de onda inicial";f1
```

```
input"entre comprimento de onda final";f2
```



```

if f1=f2 then print"estes comprimentos de onda nao sao possiveis":delay 5: goto apresentacao

input"voce quer unir com pontos ou linhas (P/L) ";uni$

t:
input"entre a frequencia do motor (Hz)";freq

if freq=0 then print "esta frequencia nao e possivel":goto t

'Calcula o periodo do ciclo de pulsos do motor'

tempo=1/freq

'Faz aquisicao de dados para ser impresso na tela grafica final'

input"entre data";dat$
input"entre hora";hora$
input"entre comentarios";gas$
input"esta correto todos os dados (S/N)";per$

if per$="n" or per$="N" then apresentacao
if per$="s" or per$="S" then cont else apresentacao

cont:

'Salva valor do comprimento de onda final do motor'

open "dados.dat" for output as #1
write #1, f2
close #1

'Calcula sentido de movimentacao do motor'

cal:
j=0:l=0:z=0
t=f2-f1
if t<0 then antihor
if t>0 then horario else parado

'Calcula o deslocamento em graus da grade a partir dos valores dos comprimentos de onda
inicial e final'

calculos:
f=f1
gosub lambda
ni=int((50*200*w))
f=f2
gosub lambda
nf=int((50*200*w))

```



'calcula grad e lambda novo para um numero inteiro de passos do motor'

```
l1=sin(((ni/10000)*3.14159)/180)/0.00003255  
l2=sin(((nf/10000)*3.14159)/180)/0.00003255  
goto fim
```

'calcula valor de grad a partir de lambda'

```
lambda:  
r=f*0.00003255  
w=((atn(r/sqr(1-r*r)))*180)/3.14159  
return
```

fim:

'Calcula o numero de passos a serem dados pelo motor'

```
passo=abs(nf-ni)
```

'Define a partir do numero de passos o tamanho ideal para a tela'

```
if passo>640 then v=ceil(passo/625) : x1=1 : goto a  
if passo<640 then x1=(620/passo) : v=1 : goto a
```

a:

```
goto tela
```

'Sentido do movimento do motor'

```
antihor:  
d=0  
goto calculos
```

```
horario:  
d=16  
goto calculos
```

```
parado:  
end
```

'Define ou nao um nome para a tela que esta sendo criada'

```
tela:  
input "Quer definir o nome do arquivo de tela (S/N)";r$  
if r$="s" or r$="S" then cls:files?:input "Qual o nome";tela$ else tela$="TELA.SCR"  
e=&B1111100001111111: f=&B111110111110111101
```

'Define parametros da tela grafica'

```
10:  
cls:screen 2
```



```
moldura:  
line(8,32)-(8,190):line(8,190)-(639,190):line(8,32)-(639,32):line(639,32)-(639,190)  
for q=32 to 190 step 10  
line(6,q)-(10,q)  
next q
```

'Atribui valores no BUS de endereco para configurar a 8255'

```
out &H303,&B10001011  
out &H300,&B100
```

'Faz posicionamento do ponto inicial para iniciar a varredura'

```
x=8  
a=inp(&H301)  
pset(8,199-(a*2.5))
```

'Arredonda valores de tela a fim de conseguir precisao no movimento do motor'

```
j=cint(passo/v)
```

'Inicializa laco com valores de pontos da tela'

```
for t=1 to j
```

'Faz incremento para salvar variavel indexada XL, YL'

```
l=l+1
```

'Le o teclado durante a execucao da varredura'

leteclado:

```
k$=inkey$  
if k$="s" or k$="S" then end  
if k$="m" or k$="M" then gosub apresentacao:goto 10  
if k$="g" or k$="G" then gosub salvatela  
if k$="v" or k$="V" then gosub recuperatela  
if K$="c" or K$="C" then gosub congela
```

'Laco de passos do motor por ponto na tela'

```
for r=1 to v  
for c=1 to 100:next c  
out &H300,d+10  
delay tempo  
out &H300,d+4  
delay tempo  
next r
```

'Compara para plotar grafico como ponto ou como linha'



```
if uni$="p" or uni$="P" then 20
```

```
'Imprime na tela valores dos dados do conversor'
```

```
a=0
```

```
a=inp(&H301)
```

```
x=x+x1
```

```
line- (x,199-(a*2.5))
```

```
delay .0025
```

```
5:
```

```
'Compara valor de passos para determinar escala grafica'
```

```
if passo>640 then z=((x+x1-10)*((f2-f1)/j)): goto r
```

```
z=z+((f2-f1)/j)
```

```
r:
```

```
YL(l)=(((982.5*a)-6877.5)/56)+17.5
```

```
XL(l)=f1+z
```

```
'finaliza laco principal'
```

```
next t
```

```
'Imprime os limites da varredura'
```

```
line(x,189)-(x,191)
```

```
locate 25,(x-48)/8:print using "####.##";12:locate 24,1: print using "####.##";11
```

```
locate 25,1:print dat$:locate 24,15:print hora$:locate 23,22:print gas$
```

```
'Faz leitura do teclado durante algum congelamento de tela e apos terminar a varredura'
```

```
congela:
```

```
K$=inkey$
```

```
if K$="d" or K$="D" then leteclado
```

```
if K$="g" or K$="G" then gosub salvatela
```

```
if K$="v" or K$="V" then recuperatela
```

```
if K$="s" or K$="S" then end
```

```
if K$="m" or K$="M" then apresentacao
```

```
if K$="w" or K$="W" then grava
```

```
if K$="r" or K$="R" then voltamotor else congela
```

```
'Salva variaveis indexadas'
```

```
grava:
```

```
gosub salvatela
```

```
input "entre nome do arquivo de variaveis";vari$
```

```
open vari$ for output as #2
```

```
for l=1 to j
```

```
write #2 , XL(l), YL(l)
```

```
next l
```



```
close #2
goto congela
```

```
'Salva a tela grafica'
```

```
salvatela:
def seg=&HB800
bsave TELAS,0,&H3FFF
return
```

```
'Recupera a tela grafica'
```

```
recuperatela:
def seg=&HB800
cls:screen 2
bload TELAS
goto congela
```

```
'Volta o motor de passo ao comprimento de onda inicial da experiencia atual'
```

```
voltamotor:
t=f1-f2
if t<0 then d=0
if t>0 then d=16
for r=1 to j
    for u=1 to v
        for c=1 to 100:next c
            out &H300,d+10
            delay .005
            out &H300,d+4
            delay .005
        next u
    next r
```

```
'Pergunta se quer repetir a varredura'
```

```
input"O motor ja retornou, deseja reiniciar (S/N)";GS
if G$="s" or G$="S" then cal else mudanca
```

```
'Se nao reiniciar a varredura salva valor do comprimento de onda atual'
```

```
mudanca:
f2=f1
open "dados.dat" for output as #1
write #1, f2
close #1
```

```
'Retorna ao inicio'
```

```
goto apresentacao
```



'Plota grafico com pontos'

20:

```
a=0
a=inp(&H301)
x=x+x1
pset (x,199-(a*2.5))
delay .0025
goto 5
□
```

Bibliografia

- ALGATTIL, M. A., MATTEUSO, J. M., TESSERA, J. C., MOTA, R. P., KAYAMA, M. E., HOMMA, R. Y.: *Control and Control Applications of DC-Insulated C₂H₄ Plasma Used in Polymers Processing in APC-ANOMALOUS GASES ELECTROLYTIC CONFINEMENT*. Berkeley, California, 1990.
- BELL, G. T. & WOOD, W.: *Microchimica*, 7: 277, (1974).
- BRUN, M. L.: *Control of Gas*. Prof. New York, Pergamon, (1970).
- FRATE, ALBERTO, DE, P., SERRA, PAOLO R. B., MOTSUKE, P.: *Automatização de um Laboratório de Caracterização de Polímeros com um Microcomputador PC-XT*. Anais do Simpósio de Automática, 1989.
- GILBERT, R. G.: *Control Systems*, 1: 4, (1970).
- KAWADA, M.: *Control of Plasma-Induced Vapor Deposition Processes*. *IEEE Trans. on Plasma Technol.*
- KAWADA, M.: *Control of Plasma-Induced Vapor Deposition Processes*. *IEEE Trans. on Plasma Technol.*
- CLAUDE, Y., KAWADA, M., & TAKAHASHI, Z.: *Plasma Chem Plasma Process*, 1: 2, (1981).
- CORLON, J. P.: *Control of Plasma-Induced Vapor Deposition Processes*. *IEEE Trans. on Plasma Technol.*
- CORLON, J. P.: *Control of Plasma-Induced Vapor Deposition Processes*. *IEEE Trans. on Plasma Technol.*



Bibliografia

- ALGATTI, M. A.; BARTELEGA, J.M.; TEIXEIRA, J. C.; MOTA, R. P.; KAYAMA, M. E.; HONDA, R. Y.; Optical and Eletrical Investigations on DC- Excited C₂ H₂ Plasmas Used in Polymerization Processes; in: 48th ANNUAL GASEUS ELECTRONICS CONFERENCE; Berkeley; California; (1995).
- BELL, A. T. & SHEN, M. ; *Macromoléculas*; 7, 277, (1974).
- BORN, M. & WOLF, E.; *Principles of Optics*; 4^a ed.; New York; Pergamon; (1970).
- BRASIL, MARIA JOSÉ S. P.; PEDREIRA, PAULO R. B. , MOTISUKE, P.; Automatização de um Laboratório de Caracterização de Semicondutores com um Microcomputador PC-XT; *Rev.Fis. Apli. e Inst.*; 4 (3); 222-236; (1989).
- BRITO, A. A. S.; *Manual do Programador*; S. P.; Érica ; (1990).
- BUNSHAH, ROINTAIN F., Critical Issues in Plasma-Assisted Vapor Deposition Processes; *Trans. Plasm. Sci.* 18, 846, (1990).
- CHAPMAN, BRIAN; *Glow Discharge Processes*; New York; John Wiley & Sons; (1990).
- CHEREMISINOFF ,N. P.; *JOM*, jan., 10, (1990).
- CLAUDE, R., MOISAN, M., WERTHEIMER, M. R., ZAKRZEWSKI, Z.; *Plasma Chem. Plasma Process.*, 7, 451, (1987).
- COBURN, J. W., CHEN, M.; Optical Emission Spectroscopy of Reactive Plasmas: A Method for Correlating Emission Intensities to Reactive Particle Density; *Journ. Appl. Phys.* 51, 3134, (1980).



- COBURN, J. W. , CHEN, M.; Optical Emission Espectroscopy of Reactive Plasmas; *J. Appl.Phys.*, **51**, 6, (1980).
- CRAIGHEAD, H. G., BARTYNSKI, R., BUHRMAN, R. A., WOJCIK, L., SIEVES, J.; *Solar Energy Materials*, **1**, 105, (1979).
- D'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., DE BENEDICTIS, S. FERRARO, G.; Espectroscopic Diagnostics of CF₄-O₂ Plasmas During Si and SiO₂ Etching Processes, *J. Appl. Phys.*, **52**, 3, (1980).
- D'AGOSTINO, R.; Processes of Deposition and Etching in Plasma; in: notas do curso apresentado pelo professor R. D'Agostino, da Universidade de Bari, Itália, no XIII CBRAVIC, I ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PLASMAS FRIOS, IFGW-UNICAMP, 1992.
- D'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., BENEDICTS, S., FERRRARO, G.; *J. Appl. Phys.* **52**(3), 1259, (1981).
- D'AGOSTINO, R.; *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*; New York; Academic Press; (1990).
- D'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA ,F., DE BENEDICTIS, S., FRACASSI, F., LASKA, L., MSEK; On The Use of Actinometric Emission Spectroscopy in SF₆-O₂ Radiofrequency Discharges: Theoretical and Experimental Analysis; *Plasma Chem. Plasma Processes*; **5**, 239-253, (1985).
- DA SILVA, VITAL PEREIRA; *Microcontrolador 8051*; S. P. ; Érica; (1990).
- DE BENEDICTES, S., CRAMAROSSA, F. E D'AGOSTINO, R.; Infrared and Visible Analysis of He-CO and He-CO-O₂ radiofrequency Discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **18**, 413-423, (1985).
- DE SOUZA, A. R.; Estudos e Aplicações de Descargas Elétricas em Gases, In: 1^o CONG. BRAS. FIS. DO PLASMA, **49**, (1991).



- EBIHARA, K.; FUJISHIMA, T.; KOJYO, D.; MURATA, M.; *Plasma Sources Sci. Technol.*; **2**, 14; (1993).
- FRACASSI, F.; d'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; VAN SAMBEK, M.; *Plasma Sources Sci. Technol.*; **2**, 106, (1993).
- GITTLEMAN, J. L., ABELES, B., ROSE, A.; *Phys. Rev. Lett.* **27**, 19, (1975).
- GOTTSCHO, R. A. MILLER, T. A.; *Pure & Appl. Chem.* **56**, 189, (1984).
- GOTTSCHO, R. A.; IX ESCAMPIG. INVITED LECTURES, Lisboa, (1988).
- GREGOR, L. V.; *IBM Journal*; march, (1968).
- HERGERT, DOUGLAS; *Introdução ao Turbo Basic*; New York; Sybex inc.; (1989).
- HOLLAGAN, J. R., WYDEVEN, T., JOHNSON, C. C.; *App. Opt.* **13**, 1844, (1974).
- HSIEH, E. J., SHIMODA, R. Y.; *Solid State Electron.* **12**, 493, (1969).
- HORI, M., YAMADA, H., YONEDA, T., MORITA, S., HATTORI, S.; *Journ. Electrochem. Soc.* **134**, 707, (1987).
- HORI, M., YAMADA, H., YONEDA, T., MORITA, S., HATTORI, S.; *Journ. Electrochem. Soc.* **135**, 2649, (1988).
- INAGAKI, N., SUZUKI, K., NEJIGAKI, K.; *Journ. Polym. Sci.: Polym. Lett.* **21**, 353, (1983).
- JUNIOR, J. B. AZEVEDO; *TTL/CMOS*; S. P. ; Érica; (1986).
- KANT, KRISHINA; *Microprocesser Based Data Aquisition System Design*; Delhi; Mcgraw-Hill; (1987).
- KASHIWAGI, T., OKABE, K., OKITA, K.; *Journ. Membr. Sci.* **36**, 353, (1988).
- KENJO, TAKASHI; *Stepping Motors and their Microprocessor Controls*; Oxford University Press; (1984).
- KITA, H.; SAKAMOTO, T.; TANAKA, K.; OKAMOTO; *Polym. Bull*; **20**, 349-354; (1988).



- KROESEN, G. M. W., DE HOOG, F. J.; In-Situ Diagnostics for Plasma Surface Processing, *Appl. Phys. A*, **56**, 479, (1993).
- KRUTZ, RONALD L.; *Interfacing techniques*; New York; John Wiley & Sons; (1983).
- KWO, J.; *Appl. Phys. Lett.* **53**, 26, (1988).
- MALCOME, DAVID J.; *Microcomputers and Laboratory Instrumentation*; New York ; (1983).
- MALVINO, ALBERT PAUL. *Microcomputadores e Microprocessadores*; S.P.; Mcgraw-Hill; (1980).
- MANOS, DENNIS M. & FLAMM, DANIEL L. *Plasma Etching, an Introduction*; Academic Press, New York, (1989).
- MONEY, S. A.; *Practical Microprocessors Interfacing*; New York; John wiley & Sons; (1987).
- MORI, J. & JANSEN, F.; *Plasma Deposited Thin Films*; CRC; (1986).
- MORT, J.; YAMADA, Y.; YONEDA, T.; MORITA, S.; HATTORI, S.; *J. Electrochem. Soc.*; **135**, 2649-2654; (1988).
- MÖLLER, W.; Plasma and Surface Modeling of the Deposition of Hydrogenated Carbon Films from Low-Pressure Methane Plasmas; *Appl. Phys. A*, **56**, 527, (1993).
- MOTA, ROGÉRIO PINTO; *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).
- MOTA R. P., KAYAMA, M. E., BARTELEGA, J. M., TEIXEIRA, J. C., ALGATTI, M. A., ARAMAKI, E. A.; In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE PLASMA, Foz do Iguaçu; Brasil; (1994).
- OSADA, Y. & TAKASE, M.; *Journ. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **23**, 2425, (1985).
- PHILIPS; *Data Handbook*; (1987).



- RCA; *Photomultiplier Manual; USA; (1970).*
- SEGAL, B., NAKAJUNE, C. K. , CELESTINO, S. A.; *Conhecendo a Família 80486; S. P.; Érica; (1992).*
- SCHREIBER, P., WERTHEIMER, M. R., WROBEL , A. M.; *Thin Solid Films, 72, 487, (1980).*
- SHOHET, J. LEON; Plasma-Aided Manufacturing; *Trans. Plasm. Sci. 19, 725, (1991).*
- TEIXEIRA, J. C.; MOTA, R. P.; ALGATTI, M. A.; KAYAMA, M. E.; HONDA, R. Y.; ARAMAKI, E. A.; Adhesion and Surface Profile of Plasma Polymers Deposited on Metallic and Pyrex Substrates; In: SIMPÓSIO NIPO - BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA; 1, 128, (1995).
- TEIXEIRA, J. C.; TEIXEIRA, R. C.; BORTOLETO, J. R. R.; MOTA, L. C. G.; MOTA, R. P.; ALGATTI, M. A.; KAYAMA, M. E.; The Automation of a Monocromator for Actinometric Optical Emission Spectroscopy of Plasma Used in Polymerization Processes; In: 3^o ENCONTRO BRASILEIRO DE FÍSICA DOS PLASMAS; Águas de Lindóia, S. P.; (1995).
- TIEN, P. K., SMOLINSKY, G. R., MARTIN, R. J.; *Appl. Opt. 11, 637, (1972).*
- TONISSI JUNIOR, S. A. , YASUOCA, F. M. M., NUNES, L. A. O. , CASTRO, J. C. ; Sistema de Aquisição de Dados Baseado em Microcomputador da Linha IBM-PC; *Rev. Fis. Apli. e Inst. ; v5; (4); (1990).*
- VISCONTI, ANTONIO C. J. F.; *Microprocessadores 8080 e 8085 ; S.P. ; Érica ; (1981).*
- WESLEY, M., MELO, J. A. T. , MORAES, A. C. ; *Tango uma Ferramenta Poderosa Para Projetos Eletrônicos; S.P.; Érica; (1993).*
- YAMAGISHI, F. G., GRANGER, D. D., SHMITZ, A. E., MILLER, L. J.; *Thin Solid Films, 24, 427, (1981).*



-YAMADA, H., TAMANO, J., YONEDA, T., MORITA, S., HATTORI, S.; *Jap. Journ. Appl. Phys.* **21**, 768, (1982)

-YASUDA H. "*Plasma Polimerization*"; Academic Press, New York, (1985) e "*Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*"; edited by Riccardo d'Agostino; Academic Press, New York, (1990).





unesp

